



TESIS DOCTORAL

2013

ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DE LAS FASES ORDENADAS FORMADAS POR
INTERACCIÓN DE MONÓMEROS Y SUS CORRESPONDIENTES POLÍMEROS CON
EL MEDIO LIOTRÓPICO AOT/AGUA.

ACRILAMIDA, *N*-ISOPROPILACRILAMIDA Y CLORURO DE DIALILDIMETILAMONIO.

Yahya Agzenai Ben Salem

Licenciado en Química

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

FACULTAD DE CIENCIAS

DPTO. DE CIENCIAS Y TÉCNICAS FÍSICOQUÍMICAS

Dra. Carmen Sánchez Renamayor

Dra. M^a Isabel Esteban Pacios

*En recuerdo a mi padre Mohamed,
que estará siempre presente.*

A mi madre Jemâ

A mi esposa Dina

Una vez terminada la Tesis, quisiera dar las gracias a todas las personas que me han ayudado de una u otra manera en el desarrollo de este proyecto.

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directoras de tesis, Dra. Carmen Sánchez Renamayor y Dra. M^a Isabel Esteban Pacios, no solo por ofrecerme sus valiosos conocimientos y experiencia profesional, sino también por animarme y alentarme en cada una de las fases de la investigación, sin lo cual no hubiera sido posible lograr este objetivo.

Quiero expresar mi más afectuoso agradecimiento al Dr. Arturo Horta, quien ha sido como un padre para mí y hace ya cuatro años me abrió las puertas de su maravilloso grupo, dándome la oportunidad de tener una visión más amplia del mundo de la investigación y de las ciencias.

Mi sincero agradecimiento a la Profesora Inés Fernández de Piérola, por su apoyo, ánimo y cariño desde el día en que me conoció.

Mi especial agradecimiento al Dr. Juan Freire y a la Dra. Alejandra Pastoriza, por facilitarme la integración dentro del grupo de investigación y por hacerme sentir como un miembro de la familia.

No puedo olvidar a mis amigos Amir, César y Enrique, muchas gracias por el cariño que me han brindado siempre y por su apoyo incondicional.

Quiero agradecer al Dr. Björn Lindman, la Dra. Viveca Alfredsson y al Dr. Daniel Topgaard por acogerme y permitirme el uso de sus instalaciones y equipos en el Departamento de Química-Física I de la universidad de Lund (Suecia).

También quiero agradecer a Ana Labrador y François Fauth por las facilidades brindadas para emplear las instalaciones de la línea BM16 del ESRF (sincrotrón de Grenoble).

A todos mi eterno agradecimiento.

ÍNDICE

I INTRODUCCIÓN	1
I.1 SURFACTANTES.....	3
I.2 CRISTALES LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS.....	7
I.3 LA MESOFASE LAMINAR.....	11
I.4 POLÍMEROS EN SISTEMAS LIOTRÓPICOS.....	12
I.4.1 EFECTO DE LA PRESENCIA DE POLÍMERO EN UNA DISOLUCIÓN DE SURFACTANTE A BAJA CONCENTRACIÓN.....	13
I.4.2 POLÍMEROS EN MESOFASES LAMINARES	14
I.4.3 POLÍMEROS EN MESOFASES NO LAMINARES.....	18
I.5 COMPLEJOS POLÍMERO-SURFACTANTE.....	19
I.5.1 POLIELECTROLITOS EN UNA DISOLUCIÓN DE SURFACTANTE A BAJA CONCENTRACIÓN	20
I.5.1.1 Estequiometría de los complejos	24
I.5.2 POLIELECTROLITOS EN MESOFASES LIOTRÓPICAS.....	25
I.6 EL SISTEMA LIOTRÓPICO AOT/AGUA	26
I.7 LOS POLÍMEROS EMPLEADOS.....	29
I.7.1 LA POLIACRILAMIDA (PA).....	29
I.7.2 LA POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA) (PNIPA).....	30
I.7.3 EL CLORURO DE POLIDIALILDIMETILAMONIO (PDADMAC).....	31
I.7.4 POLI[ACRILAMIDA -CO-CLORURO DE DIALILDIMETILAMONIO] (C)	31
I.8 OBJETIVOS.....	32
II PARTE EXPERIMENTAL	35
II.1 PRODUCTOS Y DISOLVENTES.....	37
II.1.1 PURIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS EMPLEADOS.....	38
II.1.2 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE DADMAC CON ACRILAMIDA.....	38
II.1.2.1 Síntesis convencional	39
II.1.2.2 Síntesis con alimentación	39
II.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	42
II.2.1 SISTEMA AOT/AGUA.....	43

II.2.2 SISTEMA AOT/ACRILAMIDA/AGUA	44
II.2.3 SISTEMA AOT/POLIACRILAMIDA/AGUA	45
II.2.4 SISTEMA AOT/ <i>N</i> -ISOPROPILACRILAMIDA/AGUA	52
II.2.5 SISTEMA AOT/POLI(<i>N</i> -ISOPROPILACRILAMIDA)/AGUA.....	52
II.2.6 SISTEMA AOT/ CLORURO DE DIALILDIMETILAMONIO /AGUA.....	54
II.2.7 SISTEMA AOT/CLORURO DE POLIDIALILDIMETILAMONIO /AGUA.....	56
II.2.8 SISTEMA AOT/POLI[ACRILAMIDA- <i>CO</i> -CLORURO DE DIALILDIMETILAMONIO]/AGUA	59
II.3 TÉCNICAS	64
II.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS EMPLEADOS	64
II.3.1.1 RMN de ¹ H y de ¹³ C	64
II.3.1.2 Viscosimetría capilar	65
II.3.1.3 Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC).....	69
II.3.1.4 Secuencia eco de spin con gradientes (PGSE)	71
II.3.1.5 Densitometría.....	73
II.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LAS MUESTRAS	74
II.3.2.1 Microscopía óptica.....	74
II.3.2.2 Difracción de rayos X de ángulo bajo	75
II.3.2.3 RMN de deuterio.....	78
III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
III.1 MESOFASES DEL SISTEMA AOT/AGUA	83
III.2 INCORPORACIÓN DE MOLÉCULAS NEUTRAS A LA MESOFASE LAMINAR DEL SISTEMA AOT/AGUA.....	90
III.2.1 EFECTO DE LA ACRILAMIDA.....	91
III.2.2 EFECTO DE LA POLIACRILAMIDA.....	98
III.2.2.1 Caracterización de las poliacrilamidas	98
III.2.2.2 Organización del sistema AOT/PA/agua	100
III.2.3 EFECTO DE LA <i>N</i> -ISOPROPILACRILAMIDA.....	138
III.2.3.1 Polimerización <i>in situ</i> de la <i>N</i> -isopropilacrilamida.....	145
III.2.4 EFECTO DE LA POLI(<i>N</i> -ISOPROPILACRILAMIDA)	150
III.2.4.1 Caracterización de la poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida)	150
III.2.4.2 Organización del sistema AOT/PNIPA/agua.....	153

III.3 INCORPORACIÓN DE MOLÉCULAS CARGADAS A LA MESOFASE LAMINAR DEL SISTEMA AOT/AGUA.....	186
III.3.1 EFECTO DEL CLORURO DE DIALILDIMETILAMONIO	186
III.3.2 EFECTO DEL CLORURO DE POLIDIALILDIMETILAMONIO	203
III.3.2.1 Caracterización de los PDADMAC.....	203
III.3.2.2 Organización del sistema AOT/PDADMAC/Agua	205
III.3.3 EFECTO DEL POLI[ACRILAMIDA-CO-CLORURO DE DIALILDIMETIL-AMONIO].....	227
III.3.3.1 Caracterización de los copolímeros.....	227
III.3.3.1.1 Composición de los copolímeros	227
III.3.3.1.2 Tamaño de los copolímeros	231
III.3.3.2 Organización del sistema AOT/C/agua.....	233
IV RESUMEN Y CONCLUSIONES	285
V REFERENCIAS.....	293
VI ANEXO	303
VI.1 LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	305
VI.2 NOMENCLATURA EMPLEADA PARA IDENTIFICAR LAS SERIES	309
VI.3 LISTA DE TABLAS.....	312
VI.4 LISTA DE FIGURAS.....	319



I INTRODUCCIÓN

I.1 SURFACTANTES

Los surfactantes, también denominados tensioactivos, son sustancias caracterizadas porque sus moléculas tienen dos partes de naturaleza opuesta: una parte polar o hidrófila que se denomina cabeza, y una parte apolar o hidrófoba conocida como cola. La cabeza puede ser de tipo iónico o no-iónico, y la cola generalmente suele ser una cadena hidrocarbonada. La Figura I.1 muestra un esquema de una molécula de agente tensioactivo típico.

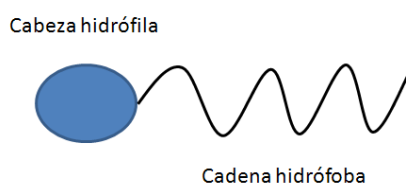


Figura I.1 Estructura típica de una molécula de agente tensioactivo.

Los tensioactivos se pueden clasificar según la naturaleza de la cadena hidrofílica en:

- *Aniónicos*: que presentan la cabeza hidrófila con carga negativa, como por ejemplo sulfatos, sulfonatos, carboxilatos etc., y contraiones positivos, como por ejemplo el Na^+ .
- *Catiónicos*: que presentan una cabeza hidrofílica con carga positiva, como por ejemplo el ion trimetil amonio ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) y contraiones negativos como el Br^- .
- *Zwitteriónicos*: Estos agentes tensioactivos contienen cargas positivas y negativas en la misma molécula. Aunque en muchas ocasiones se les denomina anfotéricos en realidad no son sinónimos. Los anfotéricos cambian su carga con el pH, existiendo un determinado valor del pH, denominado punto isoeléctrico, para el que no tienen carga y se comportan como no-iónicos. Son zwitteriónicos por ejemplo, los surfactantes que tienen como carga negativa grupos sulfonatos y como carga positiva un grupo amonio, ya que incluso a pH muy bajo conservan ambas cargas, debido al bajo valor del pK_a del ácido alquilsulfónico. Entre las estructuras típicas de los anfotéricos se pueden citar las betaínas $\text{R}-(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ que son catiónicas en solución ácida y zwitteriónicas en solución básica.

- *No-iónicos*: Los no-iónicos carecen de grupos polares cargados, pero poseen grupos como los etoxilatos, $-(O\text{CH}_2\text{-CH}_2)_m\text{OH}$, que muestran gran afinidad hacia las moléculas de agua, debido a las fuertes interacciones dipolo-dipolo en los enlaces de hidrógeno. La parte hidrófoba del agente tensioactivo generalmente es una cadena simple de hidrocarburo que contiene principalmente grupos olefínicos.

El término surfactante proviene del inglés “surfactant” que significa “superficialmente activo” y se usa para describir a aquellas sustancias que se localizan preferentemente en la superficie. Cuando se añade un surfactante en pequeña concentración al agua, las moléculas del surfactante migran hacia la superficie y se orientan en la interfase de forma que su cabeza polar se dirige hacia el agua y cola, altamente hidrofóbica, hacia el exterior. Como consecuencia de esta concentración de exceso en la superficie se produce una disminución de la tensión superficial. Por esta razón a los surfactantes también se les denomina tensioactivos y ambos términos se pueden emplear indistintamente.

Si elevamos la concentración de tensioactivo llegará un momento en que las moléculas ocupen toda la superficie de forma que, si seguimos incorporando más moléculas de surfactante deben dirigirse hacia el interior de la disolución. En el interior estas se asocian formando unos agregados denominados micelas, y la concentración a la cual aparecen se la conoce como concentración micelar crítica (CMC). El número de moléculas de tensioactivo que se incluye en cada micela se denomina “número de agregación”, N_{ag} , este depende del tipo de surfactante y de las características físicoquímicas del medio (fuerza iónica, temperatura, presencia de otras sustancias denominadas cosurfactantes, etc.).

En las micelas, la interacción entre las cadenas de hidrocarburo y el agua de la disolución se minimiza gracias a la formación de estas estructuras tridimensionales, que generalmente tienen geometría esférica, en las cuales las cadenas apolares se dirigen hacia el interior del agregado y las cabezas polares hacia el exterior, en contacto con el agua. La termodinámica de la formación de micelas ha sido ampliamente estudiada tanto experimental como teóricamente [Israelachvili 1992].

La CMC de un surfactante depende de varios factores, entre los que podemos citar:

- Naturaleza del grupo polar: cuanto más polar es este, menor es la tendencia a formar micelas y por lo tanto mayor la CMC. En general la CMC de los surfactantes, con el mismo grupo hidrofóbico, es mucho más baja para el caso de los surfactantes no iónicos que para los iónicos.
- Tipo del contra-ión: los surfactantes aniónicos de cationes divalentes tienen una CMC netamente más baja que los de cationes monovalentes, probablemente por el hecho de que tienen una menor ionización.
- Tamaño de la cabeza hidrofílica: cuando esta es demasiado grande las repulsiones de tipo electrostático son muy importantes y la formación de las micelas se ve desfavorecida.
- Longitud de las colas hidrofóbicas: cuanto más grande es la cadena alquílica mayor es la tendencia a formar micelas y por lo tanto la CMC disminuye.
- Ramificación de las colas hidrofóbicas: al aumentar el número de cadenas laterales se incrementa notablemente la CMC debido a factores de tipo estérico.
- Presencia de electrolitos: de manera general se puede decir que la adición de electrolitos tiende a disminuir la CMC, ya que ejercen dos tipos de efectos que favorecen la formación de micelas. Por una parte disminuye la solvatación de la parte hidrofílica del surfactante y por otra aumenta la concentración de iones en las cercanías a la superficie de las micelas, lo cual da como resultado un efecto de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas.
- Presencia de alcoholes: su influencia depende del tipo de alcohol (peso molecular y ramificaciones) y de su concentración. En la mayoría de los casos reducen la CMC.
- Temperatura: la dependencia de la CMC con la temperatura en los surfactantes iónicos es compleja. La concentración pasa por un mínimo y luego aumenta gradualmente [Singh 1979]. Para surfactantes no iónicos, se observa un fenómeno semejante, con el mínimo cerca de 50 °C [Crook 1963]. La existencia de este mínimo se debe esencialmente a dos efectos opuestos. Por un lado, un aumento de la temperatura disminuye la hidratación de grupo hidrofílico favoreciendo la formación de micelas y por otro se desarregla la organización del agua sobre la

cadena hidrofóbica (aumento de la entropía) lo que desfavorece la micelización [Rosen 2004], [Clint 1992]. Como se ilustra en la Figura I.2, se define la temperatura o punto de Krafft, para cada tensioactivo como el punto de intersección entre las curvas de solubilidad y la de CMC [Demarcq 1946], [Ogino 1976], [Spinolo 1977] y [Ohta 2003]. Por lo tanto es dependiente de cualquier efecto susceptible de afectar a la CMC.

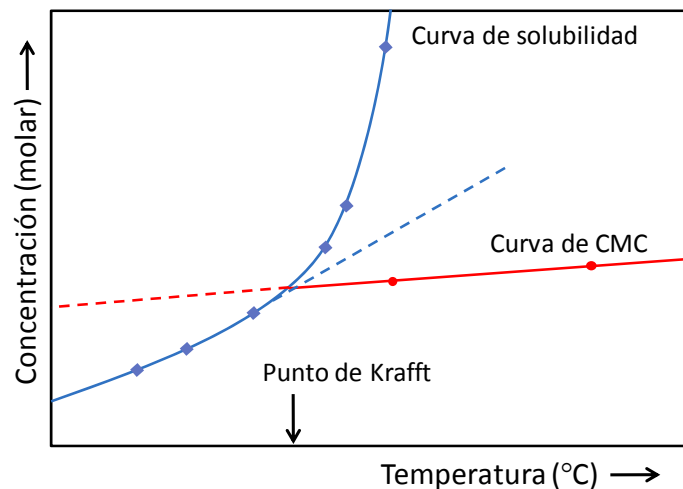


Figura I.2 Dependencia con la temperatura de la solubilidad del surfactante y de la CMC en la región del punto de Krafft [Shinoda 1963].

La concentración micelar crítica, puede detectarse mediante numerosos métodos, ya que diversas propiedades presentan en esta zona una discontinuidad en su variación (Figura I.3). Por ejemplo se puede detectar mediante medidas de tensión superficial, conductividad electrolítica (solo en el caso de surfactantes iónicos), solubilidad, osmometría, RMN de difusión, fluorescencia, turbidez o transmitancia de luz visible.

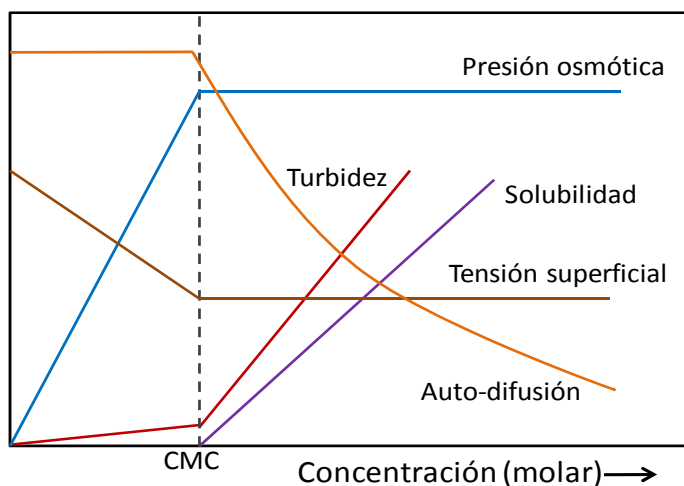


Figura 1.3 Esquema de la variación de algunas propiedades físicas de una disolución de surfactante en función de la concentración [Lindman 1980].

1.2 CRISTALES LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

A altas concentraciones de surfactante se forman otros tipos de agregados con propiedades de cristal líquido (mesofases). Los cristales líquidos comparten con los líquidos su fluidez y con los sólidos cristalinos el orden de largo alcance.

Este tipo de fases líquido cristalinas tienen una enorme importancia ya que se encuentran en formulaciones farmacéuticas y cosméticas, así como en sistemas biológicos, en los que las sustancias dispersas son fosfolípidos, colesterol y sales biliares [Fontell 1978].

En estos sistemas se produce polimorfismo liotrópico, es decir, se pueden observar diferentes mesofases dependiendo de la concentración y de la temperatura y, como consecuencia, los diagramas de fases son muy complejos. Así, se pueden formar organizaciones de tipo hexagonal, cúbico, laminar (Figura 1.4). Además, a concentraciones muy altas de tensioactivo, pueden aparecer estructuras inversas en las que la parte hidrófoba se sitúa hacia el exterior. El tipo de agregación determina las propiedades macroscópicas de sus disoluciones.

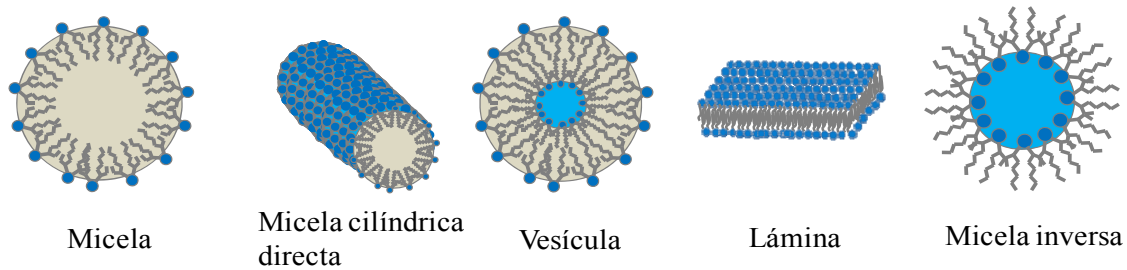


Figura I.4 Algunos ejemplos de agregados de agentes tensioactivos.

La formación de estas estructuras depende del balance entre la parte hidrófila y lipófila (HLB) en la molécula del surfactante. Una forma de cuantificarlo es a través de la teoría del parámetro de empaquetamiento o de forma (α) que es útil para ayudar a la comprensión de la forma en la que los tensioactivos se auto-agregan. El parámetro α fue introducido por Israelachvili y Ninham [Israelachvili 1994] y [Ninham 1976] y se define como la relación entre el volumen de la cadena hidrofóbica del tensioactivo, V , y el producto entre el área ocupada por la cabeza polar, A_p , y la longitud de la cadena hidrofóbica del tensioactivo, l :

$$\alpha = \frac{V}{A_p \times l} \quad (I.1)$$

El valor de α es un indicador del tipo de estructura que las moléculas de tensioactivo tienden a formar en el proceso de agregación. Así, si la forma de la molécula es cónica tendrá valores de α próximos a 0,33, y tenderá a formar micelas esféricas. Si la forma es parecida a la de un cono truncado, el valor de α estará entre 0,33 y 0,5 y se formarán preferentemente micelas cilíndricas. Cuando los valores de α se encuentran entre 0,5 y 1 se forman estructuras en forma de disco y de vesícula. Si la molécula es cilíndrica, el valor de α es próximo a 1, y el agregado más favorable es una bicapa. Por último, si la molécula de tensioactivo tiene forma de cono truncado con la parte hidrofóbica más voluminosa que la hidrófila, el valor de α es superior a 1 y podrían formarse micelas o estructuras inversas. (Figura I.5). El parámetro de empaquetamiento no solo depende de la naturaleza del surfactante. El balance hidrófilo-lipófilo puede ser modificado por factores externos como la temperatura, o la presencia de aditivos (sales, alcoholes etc.).

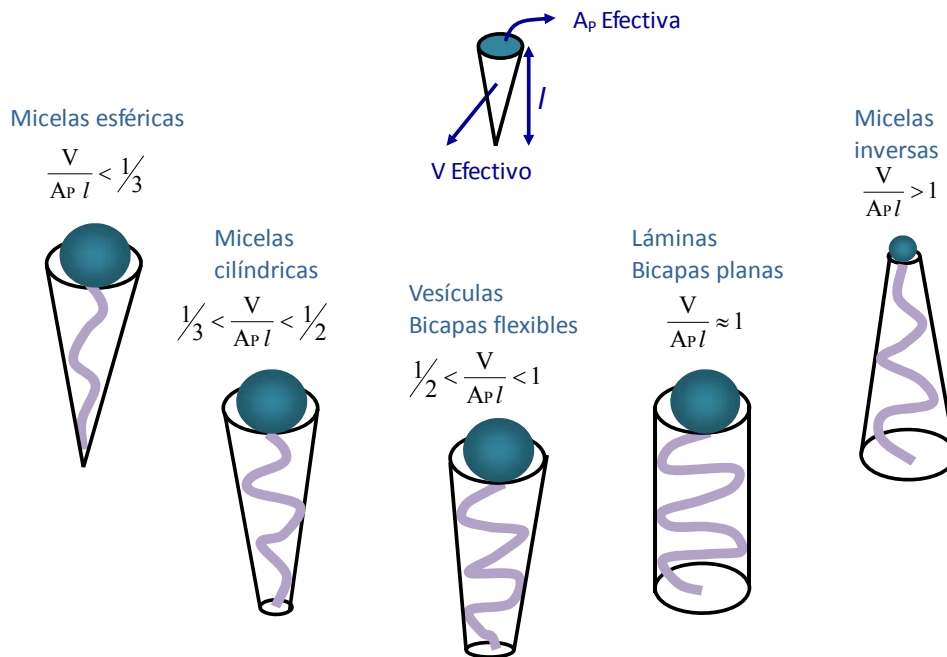


Figura I.5 Correlación entre la geometría de la molécula de tensioactivo y la estructura de agregación.

Las estructuras representadas en la Figura I.4 constituyen los ladrillos con los que se construyen estructuras autoensambladas con un alto grado de orden: los cristales líquidos liotrópicos. Veamos a continuación algunos de ellos.

Cuando las micelas se disponen en los vértices de un cubo tenemos una estructura cúbica. Se trata de una fase muy viscosa y ópticamente isotrópica. También existe la mesofase cúbica inversa formada a partir de micelas inversas, que se obtiene a muy altas concentraciones de surfactante y podríamos visualizarla como gotas de agua de 20-100 ángstrom rodeadas de surfactante, e igualmente ordenadas en los vértices de un cubo. Son mesofases isotrópicas muy viscosas y transparentes [Annika 2003], [Forgiarini 2001].

En el caso de que se formen micelas alargadas de longitud “infinita”, estas se pueden organizar de forma que cada micela se rodee de otras seis formando hexágonos. Tenemos entonces un sistema hexagonal, que también podría ser inverso si las micelas alargadas de partida lo fueran. Macroscópicamente su aspecto es de tipo gel.

Las bicapas son muy comunes y constituyen la base de las estructuras de membrana que delimitan la interfase celular o separan algunos compartimentos intracelulares. Una bicapa está formada por dos monocapas superpuestas, unidas por sus zonas hidrofóbicas. La parte hidrofílica de la bicapa flanquea por ambos lados a la zona hidrofóbica, y evita su contacto con el medio acuoso. La mesofase laminar está formada por apilamiento de bicapas de surfactante separadas por láminas de agua. Dado que es la mesofase que se va a estudiar en este trabajo, veremos con más detalle su estructura en el epígrafe siguiente.

Son muchos los símbolos utilizados para representar las diferentes estructuras de fases presentes en los sistemas con tensioactivos. En la Tabla I.1 se reproduce la terminología más común con la que se representan las fases encontradas en estos sistemas. Esta terminología ha sido propuesta fundamentalmente por tres grupos de investigación en el área de los tensioactivos: Ekwall y col. de Suecia [Ekwall 1969 y 1971], Winsor del Reino Unido [Winsor 1954 y 1968] y Luzzati y col. de Francia [Luzzati 1968 y 1973]. Esta última es la más frecuentemente usada y emplea letras mayúsculas para designar las diferentes organizaciones: L - laminar, H - hexagonal, Q - cúbica, y los subíndices 1 y 2 para indicar si las estructuras son directas o inversas respectivamente.

Tabla I.1 Notaciones empleadas para las diferentes mesofases.

<i>Simbología</i>	<i>Significado</i>
L_{α} , D, G, neta	Laminar
H_1 , E, M_1 , media	Hexagonal
H_2 , F, M_2	Hexagonal inversa
Q, I_1 , S_{1C}	Cúbica
I_2	Cúbica inversa
I_1 , V_1	Cúbica bicontinua
I_2 , V_2	Cúbica inversa bicontinua
L_1 , S, W_m	Micelar
L_2 , S, O_m	Micelar inversa

I.3 LA MESOFASE LAMINAR

Dentro de los cristales líquidos se encuentra la fase laminar (L). Vamos a profundizar en su estructura porque es la que aparece en las muestras que estudiamos en este trabajo. Consiste en bicapas de moléculas de la sustancia anfílica de espesor d_0 , separadas entre sí por capas de agua, o disolución acuosa, con un espesor d_w (ver Figura I.6).

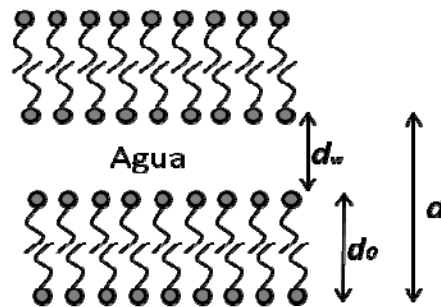


Figura I.6 Representación esquemática de la estructura laminar.

Por lo tanto, el periodo de repetición característico de la estructura laminar, d , es la suma de ambos espaciados:

$$d = d_0 + d_w \quad (I.2)$$

Por razones geométricas sencillas, para una muestra homogénea, el espaciado de la fase laminar está relacionado con la fracción en volumen del tensioactivo que conforma la bicapa, Φ_s , a través de la expresión [Helfrich 1984]:

$$\Phi_s = d_0/d \quad (I.3)$$

Esta mesofase se caracteriza por su relativa fluidez, a pesar de poseer una elevada proporción de tensioactivo, lo que permite su bombeo en instalaciones industriales [Rosevear 1968]. Posee un único eje óptico (dirección en la cual no presenta birrefringencia), que es perpendicular a las capas [Rosevear 1954], [Winsor 1968].

No obstante, aunque las bicapas son estructuras flexibles, a baja temperatura pueden dar lugar a una fase gel en la que el agua está en estado líquido pero las moléculas de surfactante están muy empaquetadas. A menor temperatura pueden incluso formar cristales con estructura laminar.

I.4 POLÍMEROS EN SISTEMAS LIOTRÓPICOS

La importancia de los sistemas formados por un polímero y un surfactante en diferentes procesos de la industria química, farmacéutica, médica, es un hecho perfectamente conocido. Se emplean para llevar a cabo diferentes procesos como la estabilidad coloidal, la emulsificación, la floculación, la estructuración y el control de la reología. Por todo ello, la presencia combinada de polímeros y surfactantes se encuentra en diversos productos como cosméticos, pinturas, detergentes, alimentos, polímeros sintéticos y las formaciones de medicamentos y plaguicidas [*Lindman 2002*].

Las interacciones entre los surfactantes y los polímeros, naturales o sintéticos, han sido estudiadas desde hace varios años, pero aunque los mecanismos básicos que rigen estas interacciones están definidos correctamente, todavía existen numerosas controversias sobre las interacciones a nivel molecular.

Las fuerzas que controlan las interacciones de los surfactantes con los polímeros son: las fuerzas electrostáticas, las interacciones dipolares (incluyendo las fuerzas de Van der Waals y las ácido-base), las fuerzas de dispersión y el efecto hidrofóbico. La importancia de cada una de ellas depende del tipo de polímero y de surfactante utilizado, por lo que las características de los sistemas que se forman son casi tan variadas como tipos de polímeros y surfactantes puedan existir [*Lindman 2002*].

Un caso especial lo constituyen los sistemas formados por polielectrolitos y surfactantes con carga opuesta, que serán tratados aparte, debido a las propiedades específicas que presentan (ver apartado I.5).

I.4.1 EFECTO DE LA PRESENCIA DE POLÍMERO EN UNA DISOLUCIÓN DE SURFACTANTE A BAJA CONCENTRACIÓN

Existen muchos estudios que abordan el efecto de la presencia de un polímero en un sistema de surfactante a baja concentración. Se ha comprobado que la presencia de un polímero que interacciona con el surfactante puede cambiar las propiedades fisicoquímicas de las disoluciones del surfactante debido a la agregación del polímero con el surfactante. A modo de ejemplo en la Figura I.7 se esquematiza la variación de la tensión superficial en presencia de un polímero. Se pueden apreciar cuatro regiones diferentes:

- (i) A concentraciones bajas de surfactante se puede apreciar, en algunos casos, una disminución de la tensión superficial.
- (ii) A partir de una determinada concentración, sensiblemente inferior a la CMC, se ve un cambio en la tendencia de la gráfica ya que la tensión superficial alcanza un valor aproximadamente constante. Este punto se denomina concentración de agregación crítica, CAC, por analogía con la CMC, y se caracteriza porque las moléculas de surfactante empiezan a agregarse con el polímero. Dado que el surfactante forma agregados micelares sobre el polímero, su concentración de exceso superficial no aumenta y, por lo tanto, la tensión superficial permanece aproximadamente constante.
- (iii) Si se sigue aumentando la concentración de surfactante, se alcanza una concentración en la cual el polímero está saturado con micelas de surfactante. A partir de este punto la posterior adición de surfactante incrementa la cantidad libre de este y se produce una disminución de la tensión superficial porque las moléculas de tensioactivo libres se sitúan sobre la superficie.
- (iv) Cuando toda la superficie está ocupada por moléculas de surfactante, empiezan a formarse micelas libres, y del mismo modo que ocurre en un sistema tensioactivo/agua, al no aumentar la concentración de exceso superficial, la tensión superficial permanece constante. En este punto las curvas que representan la variación de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante en ausencia o presencia de polímero se unen [Holmberg 2002].

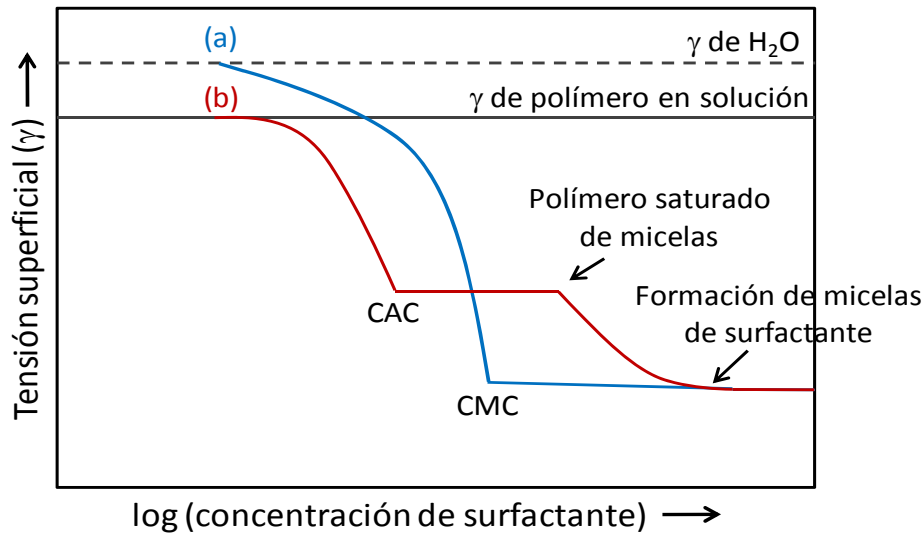


Figura I.7 Curva comparativa de la variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante, para dos sistemas: (a) Surfactante y agua en color azul. (b) Surfactante y agua en presencia de polímero en color rojo.

Como veremos en el apartado I.5, un caso de especial consideración es cuando se trata de polímero cargado, especialmente si tiene carga opuesta a la del surfactante, ya que en este caso se forman complejos que generalmente conducen a una separación de fases.

I.4.2 POLÍMEROS EN MESOFASES LAMINARES

Los trabajos realizados hasta el momento sobre polímeros en mesofases laminares demuestran que no se puede proponer un modelo general de comportamiento de este tipo de sistemas debido a que existen muchos parámetros que pueden afectar a la organización final del medio como por ejemplo: la naturaleza del polímero, la naturaleza del surfactante, la concentración y el peso molecular del polímero. También puede influir la presencia de otras sustancias, como pueden ser sales o alcoholes. Vamos analizar a continuación algunos de los trabajos que se han realizado en estos sistemas.

Entre los primeros trabajos de este tipo de sistemas destaca el realizado por Cabane y col., en el que se analiza el comportamiento de mezclas de polióxido de etilo en la fase laminar del sistema formado por dodecil sulfato sódico y agua. Mediante rayos X

observan que el espaciado entre láminas prácticamente no varía y además no encuentran separación de fases. Por lo que proponen que el polímero se sitúa en las capas de agua preferentemente, aunque sugieren que dependiendo del peso molecular, algunos segmentos de la cadena atraviesan periódicamente las bicapas del tensioactivo formando “puentes”, de forma que, en los lugares donde estos existen, el espaciado de la bicapa disminuye (ver Figura I.8 (a)) [Cabane 1984].

Cuando posteriormente, Ficheux y col. estudian el efecto de la presencia de polietilenglicol (PEG) de peso molecular $2,2 \times 10^4$ en la mesofase laminar formada por dodecil sulfato sódico, octanol y agua, encuentran que la presencia de polímero reduce el espaciado interlaminar, lo que atribuyen a una reducción del espesor de la bicapa o a una penetración parcial del polímero en ella [Ficheux 1995]. Este mismo sistema fue posteriormente estudiado por Freyssingeas y col., quienes proponen que el polímero se adsorbe sobre las bicapas produciendo una disminución de la repulsión entre estas, por lo que sugieren que el PEG puede simultáneamente: formar puentes entre las bicapas y disminuir las interacciones repulsivas entre ellas [Freyssingeas 1999].

Ligoure y col. añaden polivinilpirrolidona a la mesofase laminar formada por cloruro de cetilpiridinio/hexanol/cloruro sódico y observan que la distancia interlaminar es siempre menor que el radio de giro de las cadenas libres. Para explicar esto, proponen un modelo en el que el polímero permanece confinado entre las bicapas contribuyendo a la interacción efectiva entre estas [Ligoure 1993].

Singh y col. también preparan muestras con cloruro de cetilpiridinio, hexanol y cloruro sódico en agua y añaden poliacrilamida de peso molecular $2,2 \times 10^5$. Comprueban que el espaciado interlaminar disminuye con respecto al sistema sin polímero, por lo que proponen que el polímero se sitúa en las capas de agua deformando las bicapas y produciendo “baches” a intervalos regulares, de forma que la periodicidad con que estos aparecen depende de la concentración de polímero (ver Figura I.8 (b)) [Singh 1993].

También se han hecho estudios para analizar el efecto del peso molecular y de la concentración del polímero. Así, se ha estudiado el CLORURO DE POLIDIALILDIMETILAMONIO mezclado en la fase laminar que forma un surfactante no

iónico, el monodecil éter de trietilenglicol en agua [Berlepsch 1998]. En este caso se detecta una disminución del espaciado interlaminar que depende del peso molecular del polímero. Además para un peso molecular dado el espaciado disminuye al aumentar la concentración de polímero. Para explicar estos resultados concluyen que el polímero produce un apantallamiento electrostático que induce una reducción en la interacción entre bicapas.

En los sistemas anteriores se ha considerado, en todos los casos, que el polímero se encuentra confinado en la mesofase laminar (probablemente debido a que no existe separación macroscópica de fases), y se han propuesto diferentes modelos para explicar los resultados obtenidos. Como veremos a continuación, otros estudios demuestran que aunque no exista separación macroscópica de fases, el polímero puede estar excluido de la mesofase laminar formando una microfase, y que el hecho de que no se separe macroscópicamente es debido a la elevada viscosidad de este tipo de sistemas. Existen técnicas, como la resonancia magnética de deuterio que permiten detectar la coexistencia de varias fases en ausencia de separación macroscópica de fases.

Se ha comprobado que el confinamiento de un polímero hidrosoluble que no interacciona con el surfactante en un sistema laminar depende del tamaño relativo de las láminas de agua y del volumen hidrodinámico del polímero [Demé 1997]. Así, para un determinado espaciado de la lámina de agua (d_w), podrían incorporarse los polímeros con radio de giro, $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, que cumpla la condición: $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} \leq d_w/2$. Es decir, los polímeros pequeños pueden ser confinados en la estructura laminar, y el espaciado, d , no se ve afectado por su presencia. Por el contrario los grandes se excluyen dando lugar a un sistema microheterogéneo. En este caso d disminuye cuando se adiciona polímero y esta disminución es mayor cuando el peso molecular del polímero aumenta. El polímero se segrega con parte del agua para formar una fase isotrópica, por lo que la fase laminar se ve comprimida por efecto de la separación de fases, lo que explica la reducción del espaciado. Dado que los polímeros tienen una distribución de pesos moleculares, la estructura laminar actúa como una tamiz molecular de forma que las moléculas más pequeñas quedan dentro de las láminas y las más grandes se sitúan fuera de ellas [Pacios 2005b].

En términos termodinámicos se han propuesto modelos para explicar en qué condiciones el polímero puede ser segregado de las estructuras laminares formando una fase isotrópica. Para realizar estos cálculos se considera que el resultado final corresponde a un balance entre distintas contribuciones energéticas: la entropía asociada a las conformaciones de la cadena, la energía electrostática de las cabezas cargadas de surfactante, las fuerzas de hidratación y las interacciones de van der Waals [Zhang 1995], [Pacios 2002]. Otro enfoque consiste en hacer un balance de las diferentes contribuciones a la presión osmótica en las fases que coexisten en el sistema [Demé 1997].

También existen varios trabajos en los que se analiza el efecto de polímeros modificados hidrofóbicamente. Por ejemplo, Iliopoulos y Olsson estudian las mezclas de poliacrilato sódico modificado con grupos laterales octadecilo en fases laminares de pentaetilenglicol dodecil éter u octaetilenglicol dodecil éter en agua. Encuentran indicios de que el polímero se asocia al tensioactivo y que se adsorbe sobre las bicapas, siendo despreciables dichas interacciones cuando el poliacrilato está sin modificar [Iliopoulos 1994].

Cuando se adiciona un polímero no hidrosoluble este intentará localizarse en un microentorno diferente al acuoso. Por ejemplo, Radlinska y col. mezclan poli(estireno-co-estirensulfonato), con varios grados de sulfonación, en un sistema laminar formado por un surfactante no iónico (C₁₅E₅) y agua y observan un incremento del espaciado de la bicapa (d_0), por lo que concluyen que las moléculas de polímero están confinadas en el interior de las membranas (ver Figura I.8 (c)) [Radlinska 1995]. Para grados de sulfonación bajos, la adición de 2% en peso de polímero induce la separación de fases [Radlinska 1997].

A modo de resumen en la Figura I.8 se muestran algunos de los modelos que se han propuesto para explicar el confinamiento de polímeros en sistemas laminares.

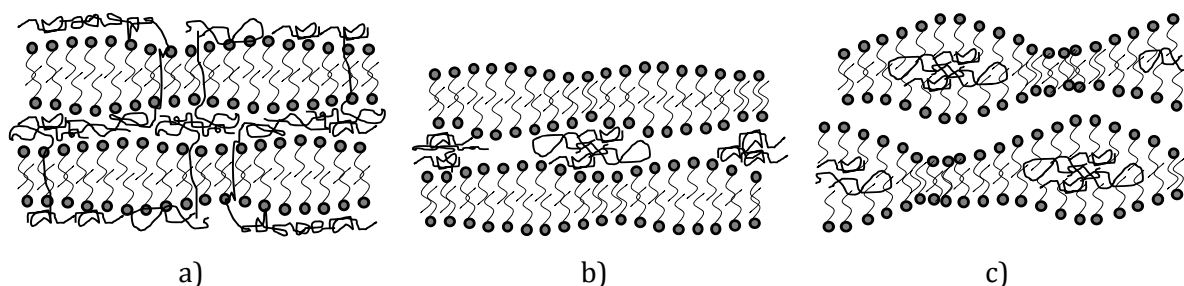


Figura 1.8 Esquemas de diferentes modelos propuestos por a) [Cabane 1984], b) [Singh 1993] y c) [Radlinska 1997].

I.4.3 POLÍMEROS EN MESOFASES NO LAMINARES

Como hemos visto anteriormente, además de la laminar existen otros tipos de mesofases liotrópicas que exhiben propiedades semifluidas y que tienen una gran variedad de aplicaciones y usos, como por ejemplo en las formulaciones farmacéuticas y cosméticas.

Por otra parte, el uso de mesofases hexagonales como templados o medios de reacción es uno de los enfoques más prometedores para el control de la estructura y las características físico-químicas de las macromoléculas, [Hentz 2003], [Mueller 2002].

La presencia de un polímero en la mesofase hexagonal formada por un surfactante en medio acuoso puede influir en la estabilidad de dicha fase. Jijo y col. han estudiado el efecto de la adición de 5% de PNIPA al sistema ordenado $C_{12}E_9$ /agua y han encontrado que, mientras que en el sistema binario la transición Isotrópico-Hexagonal ocurre a partir del 36% de $C_{12}E_9$, la adición de PNIPA impide la formación de la fase hexagonal por debajo de 43% de surfactante [Jijo 2010]. La presencia del sistema liotrópico también afecta a las características del polímeros, así han comprobado que cuando el medio es isotrópico, la temperatura de transición característica de este polímero (LCST) no varía, incluso con una concentración de 42% de surfactante, mientras que en la mesofase hexagonal H_1 la temperatura de transición de la PNIPA disminuye drásticamente, desde 28°C cuando la concentración de surfactante es 44%, hasta cerca de 0°C cuando la concentración es del 54%. Esto ocurre como resultado de la competición entre la hidratación de la PNIPA y el hinchamiento del mesofase hexagonal.

El pH puede ser una variable a tener en cuenta si alguno de los componentes presenta cambios con él. Así, en un trabajo de Sharma y col. se realizó un estudio de la mesofase hexagonal H_1 formada por el sistema $C_{12}E_9/H_2O$ (1:1) en presencia y en ausencia de polietilenimina PEI (un polímero sensible al pH), y analizaron el efecto de la variación del pH sobre la temperatura de transición isotrópica-hexagonal [Sharma 2011]. A pH=12,8 esta disminuye desde 50°C en ausencia del polímero hasta 13°C en presencia de 5% de PEI, y a valores más bajos de pH, registraron temperaturas de transición más altas para el sistema terciario, mientras que en ausencia del polímero el sistema es independiente de este factor. Para explicarlo han propuesto que la disminución del pH del medio aumenta la protonación de las cadenas del polímero y como consecuencia, estas se extienden debilitando las interacciones surfactante-polímero, lo que lleva a temperaturas de transición más altas.

1.5 COMPLEJOS POLÍMERO-SURFACTANTE

Los polielectrolitos, PE, tienen propiedades específicas que los distingue de los polímeros neutros: la fuerte atracción entre los PE y los contraiones en solución resulta en la condensación de estos últimos sobre la cadena polimérica. Debido a la repulsión de las cargas existentes a lo largo de la cadena, el polímero no puede replegarse sobre sí mismo. Por lo tanto la cadena se extiende dando lugar a disoluciones más viscosas.

En general, la interacción entre polielectrolitos y surfactantes de carga opuesta en disolución acuosa conduce a la formación espontánea de complejos iónicos estables. Estos se producen debido a la atracción electrostática entre los iones de la cadena polimérica y los grupos polares del surfactante y también como consecuencia de las interacciones hidrofóbicas de las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas del surfactante. Los complejos polielectrolito-surfactante (CPS) así formados, combinan las propiedades de los polímeros de partida con la capacidad de formar fases ordenadas por parte de los surfactantes.

Generalmente los CPS poseen internamente un orden de largo alcance y se ordenan en estructuras laminares, cúbicas o hexagonales. Existen muchos trabajos experimentales con respecto a la incorporación de polielectrolitos en sistemas de

surfactantes que podemos dividir en dos categorías que vamos a ver con más detalle a continuación: (i) disoluciones diluidas [Ilekti 1999] [Fechner 2010], (ii) sistemas cristales líquidos [Kötz 2001]. También se han realizado estudios de estos sistemas en estado sólido [Antonietti 1994], [Kharas 2006], [Thünemann 2000] pero no profundizaremos en ellos por estar más alejados del objetivo de nuestro estudio

I.5.1 POLIELECTROLITOS EN UNA DISOLUCIÓN DE SURFACTANTE A BAJA CONCENTRACIÓN

Cuando a una disolución diluida de tensioactivo iónico se le añade un polielectrolito de carga opuesta, normalmente se produce separación de fases: una de ellas concentrada, rica en polímero y surfactante, y otra diluida con una pequeña cantidad de surfactante [Thalberg 1993]. El estudio de la estructura del complejo formado es un área de gran interés, tanto desde el punto de vista académico como en el sector industrial, habiéndose comprobado que los principales factores que influyen la formación del complejo y su estructura son:

- a) La longitud de las cadenas del surfactante

Cuando aumenta la longitud de las cadenas del surfactante, se incrementa la diferencia entre CMC y CAC. Esto significa que las fuerzas de interacción entre el polímero y el surfactante son mayores al aumentar la longitud de la cadena del surfactante. Así, en una serie de trabajos, Thalberg et al. han demostrado que la introducción de surfactante a una solución de polímero de carga opuesta, o viceversa, induce separación de fases, incluso a concentraciones muy bajas de la especie añadida, y cuanto más larga sea la cadena alquílica del surfactante más baja es la concentración en la que se ve separación de fases [Thalberg 1990 y 1991a-e].

La longitud de la cadena puede afectar al tipo de ordenamiento que se forma, por ejemplo, el polimetacrilato de sodio, PMAA, forma una estructura micelar con el bromuro de octil trimetil amonio C_8TAB , mientras que con un surfactante C_nTAB de cadenas más largas ($n \geq 10$) forma una estructura cúbica ($Pm3n$) [Zhou 1999]. Otro ejemplo de este efecto se ha comprobado para la poli(L-lisina), que forma complejos

insolubles en agua con los alquil sulfatos. Cuando estos tienen cadenas largas (octadecil sulfato) se forma una estructura hexagonal, mientras que se aprecia una estructura bidimensional de tipo alcano en los complejos con surfactantes de cadenas cortas (octil sulfato) [Ponomarenko 1998].

b) El peso molecular

Normalmente un complejo de surfactante formado con un polímero flexible de alto peso molecular se adapta a la misma estructura y tamaño que forman los agregados de surfactante iónico con su contra-ión monomérico. No obstante al ser sustituidos los contra-iones por una cadena polimérica disminuye la miscibilidad de los agregados del surfactante, y esta disminución es mayor a medida que aumenta el grado de polimerización. Así, Piculell y col. han estudiado el complejo que forma el bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{16}TAB$) con oligómeros de ácidos carboxílicos formados 2, 3 o 4 unidades cargadas, y con polímeros de grado de polimerización 30 o 6000. Al aumentar la cantidad de agua en el sistema se aprecia la siguiente secuencia de fases: hexagonal-cúbica-micelar, y esta última se convierte en una estructura cúbica cristalina a partir de un grado de polimerización igual a 4. Dicha estructura se presenta también para el polímero de bajo peso molecular, pero en el caso del polímero de alto peso molecular solo se aprecia una fase hexagonal dispersa en agua [Piculell 2009]. Estos resultados están de acuerdo con los trabajos teóricos que realizaron Linse y col. empleando la simulación de Monte Carlo [Linse 1999] y [Rescic 2000].

c) La densidad de carga

Uno de los parámetros de mayor importancia en la formación de CPS es la densidad de carga del polielectrolito. Cuando esta aumenta, las interacciones polielectrolito/surfactante son más fuertes lo que lleva normalmente a separación de fases a concentraciones más bajas, además se producen conformaciones más abiertas para el complejo formado debido a las fuertes repulsiones entre los segmentos del polímero [Merta 2001].

Leonard y col. han estudiado los complejos formados por el poli[acrilato-co-

acrilamida] con el surfactante cetiltrimetilamonio en medio acuoso. Los resultados muestran una secuencia de cambios en la estructura, pasando de cúbica, $Pm3n$, a hexagonal, $hcpc$, y por último a laminar, a medida que aumenta la densidad de carga. Se puede explicar este cambio por la liberación de contraiones y la competencia entre las limitaciones de empaquetamiento y la curvatura de la interfase [Leonard 2003].

Es posible modificar tanto el tamaño como la organización espacial de los CPS mediante la introducción de comonómeros neutros en la cadena polimérica. Esto se traduce en una disminución del número de agregación. Además, eventualmente se destruye la organización ordenada liquidocristalina que forman los agregados si la proporción de unidades neutras aumenta lo suficiente. Ambos efectos son consecuencias esperadas del aumento de las unidades neutras alrededor de los agregados de surfactante [Norrman 2007].

d) La hidrofobicidad y rigidez del polielectrolito

Estas propiedades de las cadenas poliméricas, pueden afectar a la estructura del complejo formado. Por ejemplo Zhou y col. [Zhou 1999] han realizado un estudio comparativo de la estructura que forman el poli[metacrilato de sodio-*co*-*N*-isopropilacrilamida] [MAA-*co*-NIPA] y el polimetacrilato de sodio (PMAA) con el bromuro de dodeciltrimetilamonio (C_{12} TAB). En dicho estudio se encontró que la estructura formada por el surfactante, en presencia del polímero, es cúbica ($Pm3n$) mientras que con el copolímero se forma una estructura hexagonal compacta. El poli[MAA-*co*-NIPA] es más hidrofóbico que el PMAA, lo cual tiene un efecto claro sobre la estructura de los complejos polielectrolito/surfactante.

En el mismo estudio emplearon otro polímero, el poliestirensulfonato (PSS), que tiene una cadena más rígida que el PMAA. Los complejos PSS/ C_{14-18} TAB forman un empaquetamiento hexagonal compacto. Se supone que la diferencia de estructuras que presentan los sistemas con PSS y PMAA, se debe a la rigidez de las cadenas de PSS que le impide envolverse alrededor de las micelas esféricas.

e) La fuerza iónica

En general el efecto de las sales es más difícil de interpretar, ya que por una parte reducen las interacciones polielectrolito/surfactante, y por otra parte estabilizan los agregados del surfactante. A bajas concentraciones el primer mecanismo domina mientras que a altas concentraciones el segundo mecanismo cobra mayor importancia. Para elevadas concentraciones de sal, se espera una disminución de CAC de forma semejante a lo que ocurre con la CMC, en estas condiciones el complejo tiende a disolverse dando lugar a estructuras menos ordenadas [Merta 2001], [Nause 2008].

f) La adición de alcohol

La presencia de alcoholes es otro factor que puede afectar fuertemente a la estructura de los complejos formados. Con el fin de investigar este efecto, Bernardes y col. han estudiado la diagrama de fases terciario del sistema CTAPAc/agua/*n*-alcohol, donde CTAPAc es un complejo formado por el surfactante catiónico hexadeciltrimetilamonio (CTA⁺) y poliacrilato con grado de polimerización 30 o 6000 como contra-ion [Bernardes 2011]. Los resultados muestran que la adición de alcohol favorece la formación de estructuras con menor curvatura, como la fase laminar. Además, a medida que disminuye la longitud de la cadena alcohólica, la proporción de la fase isotrópica inversa (I₂) aumenta y la proporción de la fase (L) disminuye; lo que se atribuye a una mejor miscibilidad de las cadenas más cortas de alcoholes con las cadenas de surfactante en el capa externa de las micelas inversas.

g) La temperatura

La temperatura es un factor determinante en la formación y la estabilidad de las estructuras ordenadas. A temperaturas altas se forman estructuras ordenadas con baja estabilidad, y por encima de un valor determinado se impide totalmente su formación. Por ejemplo, los complejos que forma el PDADMAC con el octil sulfato sódico no tienen orden a temperatura ambiente mientras que a -5 °C muestran una estructura cúbica [Sokolov 1996].

I.5.1.1 Estequiometría de los complejos

En la mayoría de los sistemas estudiados se asume que los CPS son estequiométricos, con estequiometría 1:1, es decir igual proporción de unidades aniónicas y catiónicas, a pesar de ello en esos trabajos la estequiometría no ha sido caracterizada [Faul 2003], [Lochhaas 1999], [Vincekovic 2010], [Yu 2004], [Macdonald 1998]. No obstante, existen algunos trabajos en los que se ha analizado este aspecto y se ha comprobado que en determinadas condiciones se forman complejos no-estequiométricos, es decir con estequiometría diferente a 1:1 [Mironov 1998], [Carnali 2008].

Se han propuesto tres categorías para la formación de complejos CPS: (i) cooperativa y estequiométrica, (ii) no-cooperativa y estequiométrica, y (iii) cooperativa y no-estequiométrica. Los factores que determinan estas categorías son: la estructura estereoquímica del surfactante, su hidrofobicidad y la densidad de carga del polielectrolito.

Por ejemplo, la complejación entre cloruro de *N*-alquilpiridinio ($C_n\text{PyCl}$) ($n=4-18$) y poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico) (PAMPS) es cooperativa y estequiométrica, dominada por las interacciones hidrofóbicas entre los grupos *N*-alquílicos y por lo tanto la unión cooperativa aumenta con la longitud de la cadena [Okuzaki 1994 y 1995], [Gong 1995].

Por el contrario, el cloruro de tetrafenilfosfonio (TPPC), tiene una estructura voluminosa que le evita formar uniones cooperativas con el PAMPS a pesar de la presencia de grupos hidrofóbicos largos. Este hecho indica que, para que exista una unión cooperativa, el surfactante debe tener una estructura estereoregular que le permita formar estructuras organizadas [Isogai 1996].

Por último, la formación de complejos no-estequiométricos se ha observado entre $C_n\text{PyCl}$ y polímeros anfífilos, como los bromuros de x,y -ionenos, que son copolímeros de ácido acrílico y acrilato que llevan grupos alquílicos muy largos ($x=6,12$ e $y=4,6,12$) [Chen 1998]. También se observa en los polímeros que exhiben temperatura de solución

crítica inferior (LCST) Estos polímeros tienen densidad de carga baja y forman el complejo en dos pasos; el paso de iniciación que se debe a las interacciones electrostáticas entre las cargas opuestas del surfactante y del polímero y el paso de propagación (llamado proceso cooperativo) que se debe a las interacciones hidrofóbicas [Yu 1996].

1.5.2 POLIELECTROLITOS EN MESOFASES LIOTRÓPICAS

La incorporación de polielectrólitos de carga opuesta en cristales líquidos liotrópicos con estructura laminar tiene interés por su similitud con la membrana celular biológica, que puede ser considerada un complejo entre surfactantes de tipo fosfolípido y polímeros particulares, las proteínas [Marsh 2002].

Uno de los grupos que más estudios ha realizado en estos sistemas es el de Kosmella y col. En un trabajo [Kosmella 1996] añaden diferentes cantidades de poli(cloruro de dialildimetilamonio) al sistema dodecilsulfato sódico/decanol/agua, y obtienen comportamientos diferentes en función de la concentración de polímero: para un 1% no observan diferencias con respecto al medio sin polímero, mientras que para un 2% proponen la coexistencia de dos fases: una laminar y otra estructura "congelada", ya que su espaciado no cambia con la cantidad de agua en el medio. Para concentraciones entre 5-10% predomina la estructura "congelada". En esta, el polímero se sitúa próximo a las cabezas polares debido a las fuertes interacciones coulombianas existentes entre el polielectrolito y las bicapas de SDS, dando lugar a la formación de estructuras "quasi-congeladas" en las que el agua no penetra. Por esta razón el espaciado de estas estructuras es prácticamente igual al de las bicapas (ver Figura I.9) [Kötz 1999]. En un trabajo complementario estudian el efecto de un copolímero de cloruro de dialildimetilamonio y *N*-metil-*N*-vinilacetamida, poli[DADMAC-*co*-NMVA], en el que varían la densidad de carga positiva [Bechthold 1999]. También observan la presencia de una estructura laminar "colapsada" y otra "hinchada". La relación entre las dos estructuras depende de la concentración en polímero y de la fuerza de las interacciones polímero-surfactante, en contraste con las interacciones polímero-polímero. Por otra parte comprueban que la densidad de carga influye sobre la estructura de la mesofase laminar colapsada. Así, en los poli[DADMAC-*co*-VAA] (3:1) que

llevan una densidad de carga muy alta se aprecia una estructura compacta Figura I.9(a), en los poli[DADMAC-co-VAA] (1:1) se forma una estructura menos compacta con espaciados mas grandes, y con los poli[DADMAC-co-VAA] (1:3), que tienen menos carga, se forma una estructura “loop”, en la que se aprecia una adsorción selectiva de las unidades de DADMAC sobre las cabezas polares del SDS, mientras que las unidades VAA se mantienen disueltas en el medio hidrofílico Figura I.9(b).

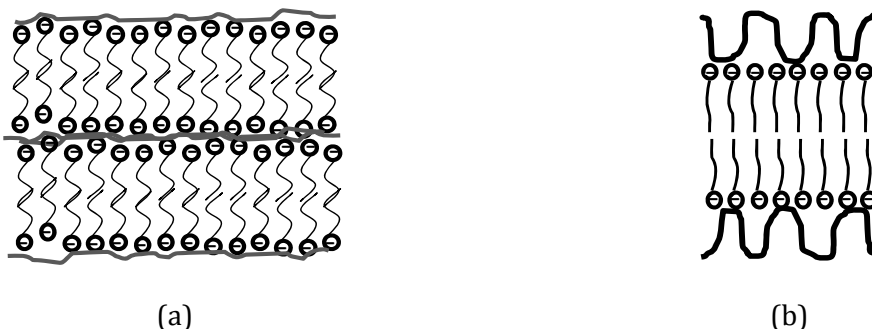


Figura I.9 (a) adsorción tipo “laminar” del PDADMAC y (b) adsorción tipo “loop” del poli[DADMAC-co-VAA] sobre las bicapas de SDS/agua.

Kotz y col. estudian la influencia de un polianión semiflexible, la carboximetilcelulosa, en ausencia y en presencia de un polication, el cloruro de polidialildimetilamonio, en la mesofase líquido-cristalina del sistema SDS/decanol/agua [Kotz 2000]. Los resultados indican la adsorción del polication sobre el surfactante formando estructuras colapsadas con un espaciado constante, en concreto se forman vesículas multilaminares. Por el contrario el polianión se incorpora en el cristal líquido sin separación de fase macroscópica y a nivel supramolecular se ve la formación de vesículas. Además no se detecta influencia significativa del peso molecular de los polielectrolitos. Solo el tamaño de las estructuras multivesiculares parece estar influenciado por el peso molecular del polianión.

I.6 EL SISTEMA LIOTRÓPICO AOT/AGUA

El 2-etilhexilsulfosuccinato sódico (AOT), conocido con frecuencia con el nombre de Aerosol-OT, es un tensioactivo muy utilizado, tanto desde el punto de vista de la investigación como de las aplicaciones en la industria. Dentro de estas aplicaciones se

puede citar el uso en la polimerización en emulsión y suspensión, las formulaciones de pintura, la limpieza en seco, la dispersión de colores y tintes en plásticos, lubricantes, refrigerantes e inhibidores de la oxidación. Así que no es raro que las propiedades físicas de este surfactante y sus características de solubilidad con aceites o sistemas acuosos hayan sido ampliamente estudiadas. Anualmente aparecen cientos de publicaciones con este compuesto químico y gran parte de ellas se centran en el estudio de las emulsiones y microemulsiones.

El AOT es un tensioactivo iónico de doble cadena hidrófoba y con una cabeza polar formada por el grupo sulfosuccinato (ver Figura I.10).

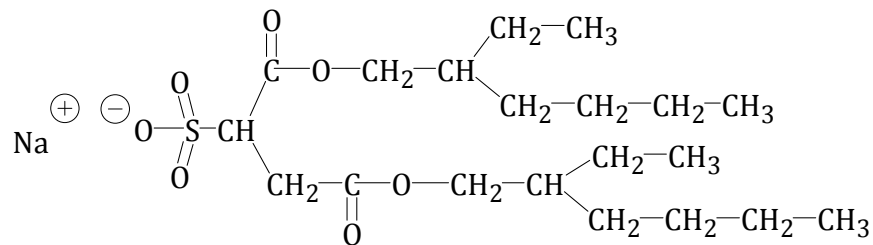


Figura I.10 Estructura del AOT.

Una de las razones por las que se trata de un atractivo sistema de estudio es que sus propiedades hidrofílicas y lipofílicas están casi equilibradas. La doble cadena hidrófoba de su esqueleto hace que, para contenidos intermedios de agua el parámetro de empaquetamiento, α , sea prácticamente la unidad, lo que le permite formar, en presencia de agua, estructuras laminares con facilidad. Al aumentar la concentración de tensioactivo, disminuye la hidratación de la cabeza polar por lo que $\alpha > 1$, y en estas condiciones se forman fases inversas.

En la Figura I.11 está representado el diagrama de fases del sistema AOT/agua. Vamos a analizar lo que ocurre cuando aumenta la concentración a una temperatura fija de 25 °C. La aparición de micelas, S_1 , ocurre a partir de la concentración micelar crítica, CMC, que para el AOT es del orden de $2,5 \times 10^{-3} \text{M}$ [Thomas 1997]. La presencia de aditivos hidrocarbonados favorece la formación de microemulsiones que han sido muy empleadas como medio de síntesis de multitud de polímeros o para el diseño de sistemas para la liberación controlada [Robinson 1990], [Solans 1997] y [Diat 1993].

En el intervalo de concentraciones aproximadamente 5-15% de AOT en peso, aparecen dos fases con distinta composición: una isotrópica con micelas, S_1 , y otra laminar más densa, L, que como hemos visto consiste en bicapas de moléculas de AOT alternadas con capas de agua [Gray 1974].

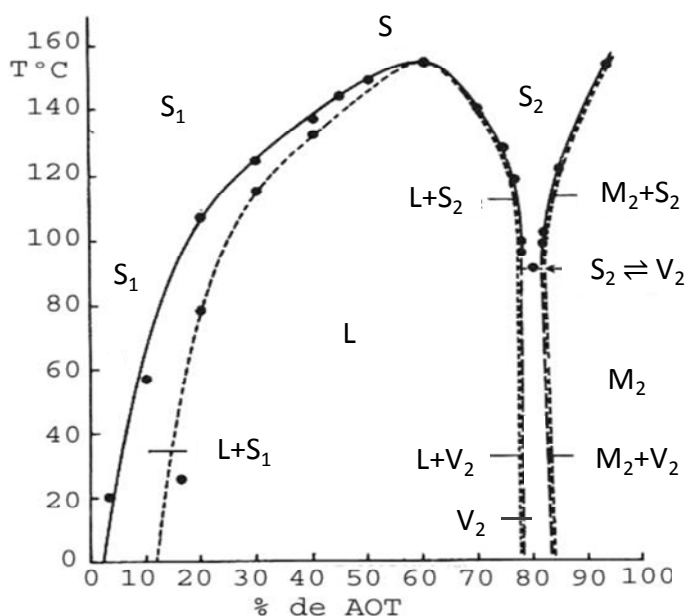


Figura I.11 Diagrama de fases del AOT [Rogers 1969].

Para concentraciones entre 15-76% en peso de AOT, se forma una única fase laminar [Gray 1974] que presenta un comportamiento antitixotrópico con histéresis [Soltero 1995]. Su conductividad varía entre 10^{-5} y 10^{-4} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, lo que indica que la cantidad de iones Na^+ procedente del AOT que hay libres en el agua es bastante pequeña [Ekwall 1970]. Para un 44% de AOT se observa un cambio de signo óptico y al aumentar la temperatura este tiene lugar a concentraciones menores [Rogers 1969]. En torno a esta concentración se han detectado diferentes anomalías en las propiedades físicas del sistema, como son:

- (i) Cambio del signo de la birrefringencia [Roogers 1967].
- (ii) La conductividad alcanza un máximo [Fontell 1973].
- (iii) No se detecta agua libre [Casillas 1989].
- (iv) En el espectro de RMN de ^1H el pico correspondiente a los protones de agua es más amplio [Franses 1983].

- (v) La viscosidad alcanza un mínimo, lo que resulta en una disminución de la conectividad entre los microdominios y aumenta los defectos estructurales [Robles 1993].
- (vi) Desaparece el pico correspondiente a la difracción de primer orden en el digractograma de bajo ángulo [Fontell 1973], [Nallet 1993].

Aunque el modelo más simplificado para las mesofases laminares considera que las láminas son planas, en realidad estas no son rígidas y se curvan. En este caso la longitud de persistencia de la bicapa es del orden de 10^6Å [Skouri 1991]. Por otra parte, las láminas no tienen dimensiones infinitas, el tamaño de los dominios laminares depende del estado de perturbación de las muestras y en este sistema puede variar entre 17 y 50 μm [Muzzalupo 1995].

Cuando la concentración de tensioactivo está en el intervalo de 78-83%, aparece otra fase de estructura cúbica inversa, V_2 , que consiste en un empaquetamiento complejo de micelas esféricas inversas [Ekwall 1970].

Por último, cuando la concentración de AOT es superior a 84% aparece una fase hexagonal inversa, M_2 , que consiste en cilindros muy largos, en los que las cabezas polares se dirigen hacia el interior. El tránsito de laminar a cúbica y de cúbica a hexagonal se produce a través de una región de coexistencia de dos fases, pero en estos casos la zona bifásica es muy estrecha, a diferencia de lo que ocurre en el tránsito de micelar a laminar.

I.7 LOS POLÍMEROS EMPLEADOS

I.7.1 LA POLIACRILAMIDA (PA)

La poliacrilamida o poli(2-propenamida) es un polímero no iónico, soluble en agua cuya estructura se representa en la Figura I.12. Una ventaja importante de la poliacrilamida es que es químicamente inerte, transparente y estable en un amplio intervalo de pH, temperatura y fuerza iónica.

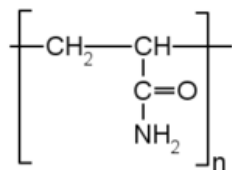


Figura I.12 Estructura química de la poliacrilamida (PA).

Su uso más común es como material para lentillas blandas, y en biología para electroforesis en gel. Además la poliacrilamida es utilizada en la industria para la producción de plásticos y en el tratamiento de agua potable y aguas residuales, donde cumple la función de eliminar partículas y otras impurezas. También es utilizada en la fabricación de adhesivos, papel y cosméticos [Nwankwo 2001], [Ash 2004].

I.7.2 LA POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA) (PNIPA)

La PNIPA es un homopolímero neutro, hidrosoluble y termosensible. La presencia del grupo isopropil apolar le convierte a un polímero particular. Se caracteriza por presentar un característico balance hidrofílico-hidrofóbico en su estructura. Pequeños cambios en la temperatura del medio cercanos 32 °C provocan el colapso o expansión de las cadenas macromoleculares. Se trata de una temperatura de disolución crítica inferior (LCST), donde por debajo de esta temperatura las moléculas están en forma de ovillo porque interaccionan mediante enlaces de hidrógeno con el agua y por encima adquieren una estructura globular, ya que se producen enlaces de hidrógeno intracadena; estos glóbulos comienzan a agregarse dando lugar a una dispersión coloidal o incluso a una separación de fases [Fujishige 1989], [Kubota 1990]. Esta temperatura crítica, cercana de la temperatura fisiológica, hace que sea un polímero ideal para muchas aplicaciones, por ejemplo en la fabricación de medicamentos, medicina, biotecnología y biología.

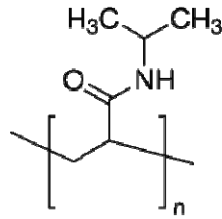


Figura I.13 Estructura química de la poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPA).

I.7.3 EL CLORURO DE POLIDIALILDIMETILAMONIO (PDADMAC)

Es un polication que contiene un grupo de amonio cuaternario cuya estructura se representa en la Figura I.14. Se caracteriza por su alta solubilidad, alta densidad catiónica, ser no tóxico y tener un bajo coste. Se utiliza ampliamente en la fabricación de papel, la industria petrolífera, el refinamiento de textiles, la minería, la industria química cotidiana y el tratamiento de aguas [Liu 2003].

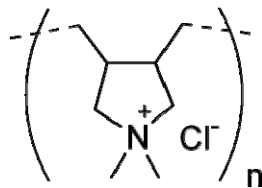


Figura I.14 Estructura química del cloruro de polidialildimetilamonio (PDADMAC).

Además el PDADMAC es a menudo usado como modelo de estudio en diferentes áreas de investigación sobre polielectrolitos. Se puede citar como ejemplo las interacciones con polímeros de carga opuesta solubles en agua y con coloides.

I.7.4 POLI[ACRILAMIDA -CO-CLORURO DE DIALILDIMETILAMONIO] (C)

Los copolímeros de DADMAC con acrilamida tienen propiedades intermedias a sus homopolímeros. Dado que la acrilamida es neutra y el DADMAC es catiónico, se puede conseguir variar la densidad de carga, modificando la proporción de comonómeros en el copolímero.

Entre los copolímeros DADMAC y acrilamida se encuentra el poliquaternium-7 que se ha desarrollado para mejorar la compatibilidad en sistemas aniónicos de surfactantes. Este copolímero se emplea para mejorar las propiedades en húmedo y seco de los productos para el cuidado del cabello, eliminar la electricidad estática y mejorar la sensación de los productos del cuidado de la piel [Anja 2008], [Stephan 2008].

1.8 OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto que produce la incorporación de un tercer componente en la mesofase laminar del sistema AOT/Agua, con el fin de establecer cuáles son las condiciones necesarias para que dicho componente pueda ser incorporado en la estructura liotrópica. En concreto nos interesa comparar el comportamiento de moléculas con una capacidad variable para interactuar con el AOT, desde moléculas neutras a moléculas cargadas. También pretendemos analizar el efecto del tamaño molecular, para lo cual se emplearan monómeros y sus correspondientes polímeros con diferente peso molecular.

En primer lugar investigaremos el comportamiento de moléculas neutras. Comenzaremos estudiando el efecto de un monómero hidrosoluble que no interactúa con el surfactante, la acrilamida, para posteriormente analizar el efecto que producen macromoléculas de la misma naturaleza. Para ello emplearemos tres poliacrilamidas de diferente peso molecular.

A continuación estudiaremos el efecto de la incorporación de moléculas neutras que interactúan con el surfactante. Se ha elegido la *N*-isopropilacrilamida y su homopolímero (PNIPA), que interactúan con el surfactante formando enlaces de hidrógeno. En el caso de la PNIPA, analizaremos el efecto del peso molecular estudiando tres muestras con diferente peso molecular. Además, puesto que es un polímero termosensible, analizaremos el efecto de la temperatura, estudiando el sistema por debajo y por encima de la LCST.

Finalmente abordaremos el estudio de la incorporación de moléculas cargadas, con carga opuesta al surfactante. Siguiendo el mismo procedimiento comenzaremos

analizando el efecto de un monómero cargado, el cloruro de dialildimetilamonio, para a continuación estudiar lo que ocurre en presencia de polímeros de esta misma naturaleza, efectuando el estudio con dos muestras de cloruro de polidialildimetilamonio de diferente peso molecular. En esta línea también se incluye el análisis del efecto de la variación de la densidad de carga, para ello hemos sintetizado cinco copolímeros lineales de acrilamida con DADMAC, en los que varía la distribución de carga.

Para cumplir estos objetivos se va a realizar un estudio sistemático preparando mezclas de composición conocida y analizando estas muestras con el fin de caracterizar los cambios estructurales que se producen en el medio AOT/agua debido a la presencia de estas sustancias y proponiendo modelos que permitan explicar los resultados obtenidos.



II PARTE EXPERIMENTAL

II.1 PRODUCTOS Y DISOLVENTES

Los materiales de partida empleados para la preparación de las muestras utilizadas en este trabajo se encuentran en la Tabla II.1 junto con el nombre del proveedor y su calidad.

Tabla II.1 Procedencia y calidad de los reactivos comerciales empleados en este trabajo

Sustancia	Abreviatura	Procedencia	Calidad
Acrilamida	A	Sigma	99%
Agua	H ₂ O	Milli-Q	Reactiva
Agua deuterada	D ₂ O	Merck	≥99.96%
Cloruro de dialildimetilamonio	DADMAC	Aldrich	65%
Cloruro sódico	NaCl	Sigma	99,5%
Dicloridrato de 2,2 -azobis(2-metilpropionamida)	V-50	Wako Chemicals	-
Dimetilsulfóxido	DMSO	Aldrich	99.96%
Dioctil sulfosuccinato sódico	AOT	Aldrich	>99%
Etanol	-	Panreac	99.5%
N-isopropilacrilamida	NIPA, N	Aldrich	97%
Nitrato sódico	NaNO ₃	Aldrich	99.99%
Poliacrilamida	PA1	Aldrich	50%
Poliacrilamida	PA2	Aldrich	50%
Poliacrilamida	PA3	Fluka	-
Cloruro de polidialildimetilamonio	PDADMAC, PD1	Aldrich	35%
Cloruro de polidialildimetilamonio	PDADMAC, PD2	Aldrich	20%
Poli(N-isopropilacrilamida)	PNIPA, PN1	Aldrich	-
Poli(N-isopropilacrilamida)	PNIPA, PN2	Polysciences, Inc.	-
Poli(N-isopropilacrilamida)	PNIPA, PN3	Aldrich	-
Tetrahidrofurano	THF	Sigma-Aldrich	99,9%

Como vemos en la tabla anterior, se han empleado tres muestras comerciales de poli(acrilamida). Los datos proporcionados para los pesos moleculares de las mismas facilitados por el proveedor son: $\bar{M}_w = 1500$ para la PA1, $\bar{M}_w = 10^4$ para la PA2 y $\bar{M}_w = 5 \times 10^6$ para la PA3. También se han empleado dos muestras de cloruro de

polidialildimetilamonio, pero en este caso el proveedor no facilita los pesos moleculares, se refiere a ellas como: “muy bajo peso molecular” para la PD1, y “bajo peso molecular” en el caso de la PD2. Además se han empleado tres muestras de poli(*N*-isopropilacrilamida), los datos del comerciante son $\bar{M}_n=5500$ para PN1, $\bar{M}_w=40000$ para PN2 y $\bar{M}_n=20000-25000$ para PN3. Como veremos a continuación, las muestras de polímero han sido purificadas, y posteriormente han sido caracterizadas con el fin de determinar la distribución de pesos moleculares.

II.1.1 PURIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS EMPLEADOS

Antes de la preparación de las muestras, el AOT se liofiliza durante cuatro días para eliminar los restos de agua.

Los polímeros PA1, PA2, PD1 y PD2 se comercializan en disolución acuosa por lo que antes de ser empleados deben ser tratados para obtener el producto puro. El procedimiento consiste en precipitarlos en etanol frío (0°C) utilizando una relación entre precipitante y disolución de nueve a uno. El precipitado se separa por decantación y el proceso de precipitación se repite tres veces, para asegurar que el producto está puro. Después, se disuelve en agua, se congela y se liofiliza durante cuatro días para garantizar que el producto esté seco y listo para ser empleado. El DADMAC también se comercializa en disolución por lo que ha sido liofilizado antes de usarse. La muestra de poli(acrilamida) PA3, la acrilamida, A, y las PNIPA se han adquirido en estado sólido y se han empleado directamente.

II.1.2 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE DADMAC CON ACRILAMIDA

Para la realización de este trabajo se han utilizado copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio con acrilamida que han sido obtenidos mediante polimerización radical, empleando dos procedimientos que se describen a continuación.

II.1.2.1 Síntesis convencional

Deseamos que el primer copolímero, C1, tenga una fracción muy baja de DADMAC, y para sus síntesis hemos empleado un procedimiento de polimerización radical convencional [Duygy 2002]. En un matraz de 250 ml se pone DADMAC, A y el iniciador (V-50). La fracción de monómeros (A:D) en este caso es (95:5) y se añade a esta mezcla agua suficiente para que la fracción en peso de los monómeros sea del 50% y la concentración del iniciador será $10^{-3}M$. Se burbujea gas argón dentro del matraz durante 30 min. Posteriormente se mantiene durante 24 horas a $50^{\circ}C$.

El copolímero así obtenido se precipita en etanol a temperatura ambiente y se disuelve en agua, repitiendo este proceso tres veces para asegurar que el polímero está puro. Después se disuelve en agua, se congela y se liofiliza durante cuatro días para garantizar que el polímero está seco y listo para ser empleado.

II.1.2.2 Síntesis con alimentación

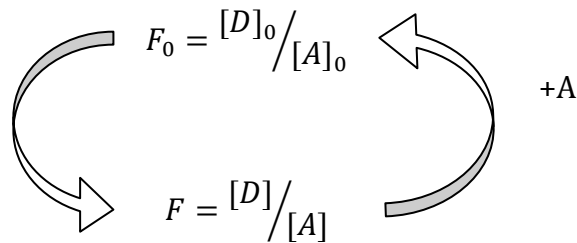
Debido a la alta reactividad de la Acrilamida (r_2) frente a la del DADMAC (r_1), ($r_2=5 \gg r_1=0,04$) [Brand 1997], si se emplea un proceso convencional de síntesis, cuando la conversión sea elevada se tendrá un polímero formado por cadenas con una distribución muy heterogénea de ambos comonómeros. Así, las cadenas que se formen al principio tendrán una concentración en acrilamida más elevada que las que se produzcan al final de la conversión. Incluso, cuando toda la acrilamida haya reaccionado quedarán cantidades significativas de DADMAC que permanecerán en la mezcla reactiva y reaccionarán entre sí para formar un homopolímero. Por lo tanto, los compuestos aislados a alta conversión mediante un proceso de síntesis convencional, en teoría, contienen copolímeros con una amplia distribución de la acrilamida y homopolímeros de DADMAC. Para evitar este problema se ha utilizado el método descrito por Brand y col. [Brand 1997].

En este trabajo, la polimerización se ha realizado en agua a $50^{\circ}C$, empleando como iniciador V-50, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

La reacción se inicia con una fracción molar F_0 y una concentración C_0 de los comonómeros. Se divide el tiempo global de la polimerización en $i + 1$ pasos. Después del primer paso se tiene una conversión X , una fracción molar F y una concentración C_1 .

En el segundo paso, se agrega una cantidad de acrilamida suficiente para restaurar la fracción molar inicial de monómero F_0 . Sin embargo, después de añadir el monómero, su concentración, C_1 , debe ser inferior a la inicial, C_0 , puesto que una parte de los monómeros ya ha reaccionado.

Para realizar los cálculos se supone que la mezcla es ideal durante la adición de la acrilamida, se desprecia la contracción de volumen producida durante la polimerización, y se supone que el grado de polimerización no está influenciado por la presencia de copolímero, y que solo depende de la fracción de monómeros. Como hemos restaurado la fracción inicial de monómeros, después del segundo período se obtiene la misma fracción de monómeros F y conversión periódica X , pero una concentración más baja, C_2 . De nuevo se añade acrilamida hasta restaurar la fracción molar inicial F_0 , y se repite el mismo proceso.



Para conocer la cantidad exacta de acrilamida que debe añadirse después de cada paso i , N_i y la concentración teórica de los monómeros C_i al final del período i , se usan las siguientes ecuaciones [Brand 1997]:

$$N_i = C_0 V_0 (1 + \alpha)^{i-1} (1 - X)^i \alpha \quad (\text{II. 1})$$

$$C_i = C_0 V_0 (1 + \alpha)^{i-1} (1 - X)^i V_i^{-1} \quad (\text{II. 2})$$

donde V_i es el volumen de la mezcla de reacción antes la i -ésima alimentación y se calcula como:

$$V_i = V_0 + \frac{\sum_1^{i-1} N_i}{C_A} \quad (\text{II. 3})$$

siendo C_A la concentración de la disolución de acrilamida que debe añadirse.

La alimentación total de acrilamida viene dada por:

$$\sum_1^{i-1} N_i = C_0 V_0 \alpha (1 - X) \frac{1 - (1 - X)^{i-1} (1 + \alpha)^{i-1}}{1 - (1 - X)(1 + \alpha)} \quad (\text{II. 4})$$

donde α es:

$$\alpha = \frac{F - F_0}{1 + F} \frac{1}{F_0} \quad (\text{II. 5})$$

Vamos a explicar como ejemplo el procedimiento experimental empleado para obtener el copolímero C2. Se pone en un matraz de 1L el DADMAC, la acrilamida y el V-50. Se añade agua suficiente hasta que la concentración del iniciador y de los monómeros sea 10^{-3} M y 3 M respectivamente. Para este copolímero la fracción molar de DADMAC en la mezcla inicial de monómeros es 0,77. Es importante eliminar el oxígeno de la disolución antes de proceder a la polimerización. Para ello, se burbujea argón durante 20 min en la mezcla reaccionante. Después se introduce el matraz en un baño de agua a 50°C . Cada 15 min se alimenta la reacción con una cantidad determinada de acrilamida (10^{-2} M) calculada mediante la expresión II.1. Después de 15 minutos de la última alimentación se retira el matraz del baño y se enfría bajo grifo rápidamente para detener la reacción.

Se repite el mismo procedimiento de síntesis para obtener otros copolímeros copolímeros con composiciones diferentes, C3, C4 y C5. Los únicos cambios, con respecto al procedimiento descrito para el C2 son: la fracción molar de DADMAC en la mezcla de monómeros de partida, F_0 -(D), la conversión periódica, X y el periodo de alimentación, Δt . En la Tabla II.2 se encuentran las condiciones de síntesis de los copolímeros.

Tabla II.2 Condiciones de síntesis de los copolímeros

Copolímero	$F_0(D)$	C_0 (mol/L)	[In] (mol/L)	X (%)	Δt (min)	p
C2	0,77	3	10^{-3}	3	15	12
C3	0,86	3	10^{-3}	4	21	14
C4	0,92	3	10^{-3}	3	25	14
C5	0,98	3	10^{-3}	3	19	14

$F_0(D)$, fracción molar de DADMAC en la mezcla inicial de monómeros, C_0 es la concentración inicial de los monómeros, [In] la concentración del iniciador V-50, X la conversión periódica calculada, Δt el tiempo de cada periodo y p el número de periodos de alimentación.

Los copolímeros C2 y C3 se purifican para eliminar los restos de monómeros y de iniciador, mediante precipitación de la mezcla final de síntesis sobre etanol frío (0°C) utilizando 9 partes de etanol por cada volumen de la mezcla final. El copolímero precipitado se separa por decantación y se seca en una estufa a vacío, a unos 50°C. Este proceso se repite tres veces, para asegurar que el polímero está puro. Después el polímero se disuelve en agua, se congela y se liofiliza durante cuatro días.

Para recuperar y purificar los copolímeros C4 y C5 se usa la técnica de diálisis, empleando una membrana Spectra/Por MWCO: 10000. El agua exterior se cambia y se controla la variación de su conductividad repitiendo este proceso hasta conseguir que no la conductividad no varíe significativamente. Después se liofiliza durante cuatro días.

II.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

En este apartado se exponen los métodos de preparación de las muestras utilizadas en este trabajo. Se trata de muestras que contienen AOT y agua, y un tercer componente. Este puede ser un monómero, como la acrilamida, el cloruro de dialildimetilamonio, o la N-isopropilacrilamida. También hemos estudiado la incorporación de los polímeros correspondientes: poliacrilamida, cloruro de polidialildimetilamonio, los copolímeros de ambos monómeros y la poli(N-isopropilacrilamida).

II.2.1 SISTEMA AOT/AGUA

Con el fin de garantizar el procedimiento experimental que se seguirá a lo largo de este trabajo para la preparación de las muestras, hemos reproducido algunos puntos del diagrama de fases del sistema AOT/agua. Para ello se ha preparado una serie de mezclas de agua y AOT (Tabla II.3) con diferente composición. El procedimiento consiste en poner en unos tubos de ensayo las cantidades adecuadas de AOT y agua para conseguir la concentración final deseada. Los tubos, convenientemente cerrados, se sitúan en un agitador de balanceo durante toda la noche con el fin de mezclar los componentes. Debido a la alta viscosidad de las muestras, este proceso no es suficiente para garantizar la homogenización de las mismas; por lo que los tubos se centrifugan a baja velocidad, invirtiendo la posición del tubo cada tres minutos y repitiendo este proceso un mínimo de 300 veces. En la preparación de las muestras es importante centrifugar a bajas revoluciones por minuto durante el proceso de mezcla debido a su comportamiento antitixotrópico [Soltero 1995]. Este proceso de mezcla se ha empleado para todas las muestras preparadas en este trabajo. La nomenclatura utilizada para estas muestras es AOT-#, donde el numeral hace referencia a la concentración de AOT, expresada en tanto por ciento en peso.

Tabla II.3 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de la serie AOT-#.

Muestra	AOT(g) ±0,0001(g)	H₂O(g) ±0,0001(g)	W_{AOT}±0,003	W_{H₂O}±0,005
AOT-20	1,0009	4,0033	20,001	79,999
AOT-25	1,2501	3,7510	24,997	75,003
AOT-30	1,5002	3,5015	29,994	70,006
AOT-35	1,7506	3,2506	35,004	64,996
AOT-40	2,0003	3,0003	40,001	59,999
AOT-45	2,2518	2,7509	45,012	54,988

Adicionalmente se han preparado algunas muestras con composiciones semejantes a las anteriores, empleando agua deuterada, con el fin de analizarlas mediante RMN de ²H. Esta técnica nos permite establecer la existencia de diferentes fases, incluso en ausencia de separación macroscópica de fases. Las siguientes tablas recogen las

cantidades empleadas de cada componente. La nomenclatura elegida para estas muestras sería similar a la anterior pero anteponiendo la letra H (de *heavy water*), es decir HAOT-#.

Tabla II.4 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de la serie HAOT-#.

<i>Muestra</i>	<i>AOT(g)</i> <i>±0,0001(g)</i>	<i>D₂O(g)</i> <i>±0,0001(g)</i>	<i>W_{AOT±0,02}</i>	<i>W_{D₂O±0,02}</i>
HAOT-20	0,1004	0,4005	20,04	79,96
HAOT-30	0,1506	0,3547	29,80	70,20
HAOT-35	0,1758	0,3255	35,07	64,93
HAOT-45	0,2255	0,2759	44,97	55,03

II.2.2 SISTEMA AOT/ACRILAMIDA/AGUA

Con el fin de estudiar cómo cambia la estructura del sistema AOT/agua cuando se añade el monómero acrilamida, hemos preparado dos series de muestras.

En una serie se mantiene constante la cantidad de surfactante, fijando su concentración en un 25% en peso, y hemos variado la concentración del monómero. Esta serie se denomina de forma general S_A-#, donde S se refiere al AOT que permanece constante, A se refiere a la acrilamida y # hace referencia al porcentaje en peso de monómero empleado. (Tabla II.5).

En la segunda serie, hemos estudiado el cambio de la estructura cuando aumenta la cantidad del AOT, manteniendo constante la concentración del monómero en 1,25 % en peso. Para este objetivo hemos preparado la serie de muestras A_S-#, donde, al igual que en la serie anterior, A se refiere al monómero que en esta serie se mantiene constante, S al AOT y # es el porcentaje en peso de la especie que hacemos variar, en este caso el tensioactivo. (Tabla II.5). En ambas series se ha seguido el mismo procedimiento de homogeneización descrito en el apartado II.2.1.

Como podemos observar en la Tabla II.5, la muestra A_S-25 y S_A-1,25 es la misma. Se trata de una estrategia para tener un punto común a la hora de analizar el efecto de la

variación del monómero y del surfactante. Esta misma estrategia se ha empleado para todas las series que se han preparado para realizar el presente estudio. En todas existe una muestra con un 25% de AOT y un 1,25% de monómero o polímero que pertenece a las dos series que se analizan.

Tabla II.5 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S_A-# y A_S-#.

Muestra	AOT(g) ±0,0001(g)	A(g) ±0,0001(g)	H₂O(g) ±0,0001(g)	W_{AOT}±0,002	W_A±0,02	W_{H₂O}±0,003
S _A -0,5	2,5080	0,0532	7,4470	25,059	0,53	74,409
S _A -1,25	2,5010	0,1256	7,3870	24,976	1,24	73,770
S _A -2	2,5040	0,2033	7,2930	25,039	2,01	72,928
S _A -3	2,5000	0,3043	7,1990	24,992	3,01	71,966
S _A -4	2,5170	0,4057	7,0960	25,123	4,01	70,828
S _A -5	2,5140	0,5085	7,0290	25,011	5,01	69,930
A _S -20	2,0070	0,1250	7,8760	20,054	1,24	78,697
A _S -25	2,5010	0,1256	7,3870	24,976	1,24	73,770
A _S -30	3,0080	0,1258	6,8730	30,060	1,24	68,683
A _S -35	3,5050	0,1270	6,3730	35,032	1,26	63,698
A _S -40	4,0090	0,1254	5,8790	40,024	1,24	58,723
A _S -45	5,0080	0,1260	5,3740	45,071	1,25	53,670

II.2.3 SISTEMA AOT/POLIACRILAMIDA/AGUA

Como hemos indicado anteriormente nos interesa conocer el efecto que ejerce la adición de macromoléculas en el sistema liotrópico AOT/agua. Para ello añadimos los polímeros correspondientes a los monómeros que se estudian. En el caso de la poliacrilamida se han empleado tres polímeros (PA1, PA2, y PA3) con diferentes pesos moleculares, con el fin de estudiar cómo afecta el peso molecular del polímero a las estructuras laminares.

El procedimiento seguido en la preparación de las mezclas de polímero, AOT y agua consiste en disolver el AOT y el polímero en agua, en las proporciones adecuadas, y obtener mezclas homogéneas siguiendo el proceso indicado anteriormente.

Siguiendo la misma estrategia que hemos empleado con la acrilamida, para cada polímero hemos preparado dos series: una en la que se mantiene constante la proporción de surfactante (25% en peso) y se varía la proporción de polímero ($S_{PA1-#}$, $S_{PA2-#}$ y $S_{PA3-#}$), y otra en la que se mantiene constante la proporción de polímero (1,25% en peso) y se varía el de surfactante ($PA1s-#$, $PA2s-#$ y $PA3s-#$).

Las Tabla II.6 a Tabla II.8 recogen la información correspondiente a la composición de estas muestras.

Tabla II.6 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{PA1-#}$ y $PA1s-#$.

Muestra	AOT(g) ±0,0001(g)	PA1(g) ±0,0001(g)	H₂O(g) ±0,0001(g)	$W_{AOT} \pm 0,003$	$W_{PA1} \pm 0,002$	$W_{H_2O} \pm 0,006$
$S_{PA1-0,5}$	1,2509	0,0250	3,7802	24,740	0,494	74,765
$S_{PA1-0,75}$	1,2508	0,0376	3,7140	25,004	0,752	74,244
$S_{PA1-1,25}$	1,2501	0,0626	3,6877	25,000	1,252	73,748
S_{PA1-2}	1,2506	0,1000	3,6505	25,006	2,000	72,994
S_{PA1-3}	1,2501	0,1508	3,6001	24,997	3,015	71,988
S_{PA1-4}	1,2504	0,2005	3,5509	24,999	4,009	70,992
S_{PA1-5}	1,2509	0,2504	3,4994	25,014	5,007	69,978
$PA1s-20$	1,0006	0,0625	3,9375	20,010	1,250	78,741
$PA1s-25$	1,2501	0,0626	3,6877	25,000	1,252	73,748
$PA1s-30$	1,5007	0,0625	3,4442	29,970	1,248	68,782
$PA1s-35$	1,7509	0,0625	3,1860	35,022	1,250	63,728
$PA1s-40$	2,0001	0,0628	2,9400	39,979	1,255	58,766
$PA1s-45$	2,2505	0,0628	2,6881	44,997	1,256	53,747

Tabla II.7 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{PA2-\#}$ y $PA2_S-\#$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PA2(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT \pm 0,004}$	$W_{PA2 \pm 0,002}$	$W_{H_2O \pm 0,006}$
$S_{PA2-0,5}$	1,2506	0,0252	3,7244	25,011	0,504	74,485
$S_{PA2-0,75}$	1,2501	0,0373	3,7132	24,999	0,746	74,255
$S_{PA2-1,25}$	1,2508	0,0626	3,6865	25,017	1,252	73,731
S_{PA2-2}	1,2500	0,1002	3,6505	24,997	2,004	73,000
S_{PA2-3}	1,2507	0,1507	3,6014	25,000	3,012	71,988
S_{PA2-4}	1,2500	0,2001	3,5494	25,003	4,002	70,995
S_{PA2-5}	1,2501	0,2505	3,4998	25,000	5,010	69,990
$PA2_S-20$	1,0003	0,0625	3,9391	19,998	1,250	78,752
$PA2_S-25$	1,2508	0,0626	3,6865	25,017	1,252	73,731
$PA2_S-30$	1,5008	0,0627	3,4366	30,015	1,254	68,731
$PA2_S-35$	1,7506	0,0627	3,1866	35,013	1,254	63,733
$PA2_S-40$	2,0005	0,0627	2,9371	40,008	1,254	58,738
$PA2_S-45$	2,2501	0,0625	2,6873	45,003	1,250	53,747

Tabla II.8 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{PA3-\#}$ y $PA3_S-\#$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PA3(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT \pm 0,003}$	$W_{PA3 \pm 0,002}$	$W_{H_2O \pm 0,006}$
$S_{PA3-0,5}$	1,2502	0,0250	3,7461	24,898	0,498	74,604
$S_{PA3-0,75}$	1,2507	0,0378	3,7715	24,717	0,747	74,536
$S_{PA3-1,25}$	1,2500	0,0629	3,7403	24,737	1,245	74,018
S_{PA3-2}	1,2505	0,1002	3,6507	25,003	2,003	72,994
S_{PA3-3}	1,2508	0,1502	3,6004	25,009	3,003	71,988
S_{PA3-4}	1,2502	0,2007	3,5504	24,998	4,013	70,990
S_{PA3-5}	1,2509	0,2509	3,5005	25,006	5,016	69,978
$PA3_S-20$	1,0007	0,0625	3,9408	19,998	1,249	78,753
$PA3_S-25$	1,2500	0,0629	3,7403	24,737	1,245	74,018
$PA3_S-30$	1,5007	0,0624	3,4340	30,031	1,249	68,720
$PA3_S-35$	1,7500	0,0625	3,1916	34,971	1,249	63,780
$PA3_S-40$	2,0006	0,0626	2,9387	39,997	1,252	58,752
$PA3_S-45$	2,2506	0,0624	2,6884	44,999	1,248	53,753

Con el fin de estudiar el efecto de la variación de la cantidad de polímero a distintas concentraciones de surfactante, hemos preparado otras series en las que se varía la proporción de polímero y se mantiene constante la proporción de surfactante en el 30%

en peso, denominadas $S'_{PA1-\#}$, $S'_{PA2-\#}$ y $S'_{PA3-\#}$ (Tabla II.9), y con el 35% en peso, denominadas $S''_{PA1-\#}$ y $S''_{PA2-\#}$ (Tabla II.10).

Tabla II.9 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S'_{PA1-\#}$, $S'_{PA2-\#}$ y $S'_{PA3-\#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PA (g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT \pm 0,004}$	$W_{PA \pm 0,002}$	$W_{H_2O \pm 0,006}$
$S'_{PA1-0,5}$	1,5003	0,0252	3,4747	30,005	0,504	69,491
$S'_{PA1-0,75}$	1,4991	0,0376	3,4632	29,983	0,752	69,265
$S'_{PA1-1,25}$	1,5007	0,0625	3,4442	29,970	1,248	68,782
S'_{PA1-2}	1,5000	0,1006	3,4014	29,988	2,011	68,001
S'_{PA1-3}	1,5002	0,1502	3,3526	29,986	3,002	67,012
S'_{PA1-4}	1,5005	0,2013	3,3033	29,979	4,022	65,999
S'_{PA1-5}	1,5009	0,2532	3,2535	29,972	5,056	64,971
$S'_{PA2-0,5}$	1,5000	0,0249	3,4487	30,159	0,501	69,340
$S'_{PA2-0,75}$	1,5004	0,0374	3,4644	29,995	0,748	69,258
$S'_{PA2-1,25}$	1,5008	0,0627	3,4366	30,015	1,254	68,731
S'_{PA2-2}	1,5013	0,1017	3,4051	29,977	2,031	67,992
S'_{PA2-3}	1,5009	0,1500	3,3494	30,016	3,000	66,984
S'_{PA2-4}	1,5006	0,2034	3,3000	29,988	4,065	65,947
S'_{PA2-5}	1,5007	0,2506	3,2471	30,024	5,014	64,963
$S'_{PA3-0,5}$	1,5013	0,0255	3,4743	30,019	0,510	69,471
$S'_{PA3-0,75}$	1,5000	0,0375	3,4635	29,994	0,750	69,256
$S'_{PA3-1,25}$	1,5007	0,0624	3,4340	30,031	1,249	68,720
S'_{PA3-2}	1,5008	0,1007	3,3963	30,029	2,015	67,956
S'_{PA3-3}	1,5018	0,1508	3,3585	29,969	3,009	67,021
S'_{PA3-4}	1,4997	0,2006	3,2962	30,015	4,015	65,970
S'_{PA3-5}	1,5007	0,2524	3,2568	29,955	5,038	65,007

Tabla II.10 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S''_{PA1-\#}$ y $S''_{PA2-\#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PA (g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT\pm 0,004}$	$W_{PA\pm 0,002}$	$W_{H_2O\pm 0,006}$
$S''_{PA1-0,5}$	1,7508	0,028	3,2267	34,978	0,559	64,463
$S''_{PA1-0,75}$	1,7501	0,0373	3,2128	35,001	0,746	64,253
$S''_{PA1-1,25}$	1,7509	0,0625	3,1860	35,022	1,250	63,728
S''_{PA1-2}	1,7500	0,0997	3,1505	34,999	1,994	63,007
S''_{PA1-3}	1,7505	0,1506	3,1006	34,998	3,011	61,991
S''_{PA1-4}	1,7505	0,2000	3,0700	34,867	3,984	61,149
S''_{PA1-5}	1,7502	0,2506	3,0038	34,972	5,007	60,021
$S''_{PA2-0,5}$	1,7504	0,0253	3,2265	34,993	0,506	64,502
$S''_{PA2-0,75}$	1,7509	0,0376	3,2132	35,006	0,752	64,242
$S''_{PA2-1,25}$	1,7506	0,0627	3,1866	35,013	1,254	63,733
S''_{PA2-2}	1,7500	0,1000	3,1483	35,012	2,001	62,987
S''_{A2-3}	1,7501	0,1499	3,0997	35,004	2,998	61,998
S''_{PA2-4}	1,7506	0,2002	3,0508	35,001	4,003	60,996
S''_{PA2-5}	1,7504	0,2500	3,0013	34,996	4,998	60,006

También se han preparado algunas muestras empleando agua deuterada, con el fin de analizarlas mediante RMN de 2H , ya que esta técnica permite establecer la existencia de diferentes fases, incluso en ausencia de separación macroscópica de fases (series $HS_{PA-\#}$ y $HPA_{S-\#}$). Las siguientes tablas recogen las cantidades empleadas de cada componente.

Tabla II.11 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{PA1-#}$ y $HPA1_S-#$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PA1(g) $\pm 0,0001(g)$	D₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT\pm 0,02}$	$W_{PA1\pm 0,02}$	$W_{D_2O\pm 0,02}$
HS _{PA1} -0,5	0,1258	0,0026	0,3736	25,06	0,52	74,42
HS _{PA1} -0,75	0,1258	0,0038	0,3685	25,26	0,76	73,98
HS _{PA1} -1,25	0,1255	0,0063	0,3713	24,95	1,25	73,81
HS _{PA1} -2	0,1253	0,0102	0,3678	24,90	2,04	73,07
HS _{PA1} -3	0,1258	0,0150	0,3695	24,65	2,93	72,41
HS _{PA1} -4	0,1259	0,0198	0,3532	25,24	3,96	70,80
HS _{PA1} -5	0,1257	0,0253	0,3537	24,91	5,01	70,08
HPA1 _S -25	0,1255	0,0063	0,3713	24,95	1,25	73,81
HPA1 _S -30	0,1504	0,0063	0,3445	30,01	1,25	68,74
HPA1 _S -35	0,1753	0,0063	0,3198	34,96	1,25	63,79
HPA1 _S -40	0,2004	0,0062	0,2919	40,20	1,25	58,55
HPA1 _S -45	0,2255	0,0063	0,2694	44,99	1,25	53,76

Tabla II.12 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{PA2-#}$ y $HPA2_S-#$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PA2(g) $\pm 0,0001(g)$	D₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT\pm 0,02}$	$W_{PA2\pm 0,02}$	$W_{D_2O\pm 0,02}$
HS _{PA2} -0,5	0,1259	0,0025	0,3728	25,12	0,49	74,39
HS _{PA2} -0,75	0,1253	0,0038	0,3704	25,08	0,77	74,15
HS _{PA2} -1,25	0,1252	0,0061	0,3690	25,02	1,23	73,75
HS _{PA2} -2	0,1260	0,0098	0,3660	25,11	1,96	72,93
HS _{PA2} -3	0,1251	0,0148	0,3566	25,20	2,98	71,82
HS _{PA2} -4	0,1260	0,0198	0,3528	25,27	3,97	70,76
HS _{PA2} -5	0,1251	0,0246	0,3510	24,99	4,92	70,09
HPA2 _S -20	0,1003	0,0061	0,3946	20,02	1,22	78,76
HPA2 _S -25	0,1252	0,0061	0,3690	25,02	1,23	73,75
HPA2 _S -30	0,1500	0,0062	0,3456	29,89	1,24	68,86
HPA2 _S -35	0,1759	0,0062	0,3209	34,97	1,24	63,79
HPA2 _S -40	0,2003	0,0063	0,2962	39,84	1,25	58,91
HPA2 _S -45	0,2253	0,0061	0,2683	45,09	1,22	53,69

Tabla II.13 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{PA3-\#}$ y $HPA3_S-\#$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PA3(g) $\pm 0,0001(g)$	D₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT\pm 0,02}$	$W_{PA3\pm 0,02}$	$W_{D_2O\pm 0,02}$
HS _{PA3} -0,5	0,1255	0,0026	0,3721	25,09	0,52	74,39
HS _{PA3} -0,75	0,1256	0,0038	0,3713	25,08	0,76	74,16
HS _{PA3} -1,25	0,1260	0,0063	0,3683	25,17	1,26	73,57
HS _{PA3} -3	0,1254	0,0150	0,3602	25,05	3,00	71,96
HS _{PA3} -4	0,1255	0,0200	0,3554	25,05	4,00	70,95
HS _{PA3} -5	0,1253	0,0252	0,3508	25,00	5,03	69,98
HPA3 _S -25	0,1260	0,0063	0,3683	25,17	1,26	73,57
HPA3 _S -30	0,1499	0,0063	0,3444	29,95	1,25	68,80
HPA3 _S -35	0,1761	0,0063	0,3177	35,21	1,27	63,52
HPA3 _S -40	0,1998	0,0062	0,2938	39,98	1,25	58,77
HPA3 _S -45	0,2253	0,0063	0,2686	45,05	1,26	53,69

II.2.4 SISTEMA AOT/*N*-ISOPROPILACRILAMIDA/AGUA

Se ha analizado también cómo afecta al sistema AOT/agua la presencia de un monómero menos hidrofílico que la acrilamida, para lo cual se ha empleado la *N*-isopropilacrilamidas. Siguiendo el mismo procedimiento empleado hasta ahora se han preparado dos series S_N -# y N_S -#. Adicionalmente, para estas muestras se va a realizar una polimerización *in situ*, con el fin de averiguar cómo afecta el proceso de polimerización a la estructura laminar.

Tabla II.14 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S_N -# y N_S -#.

Muestra	AOT(g) ±0,0001(g)	N(g) ±0,0001(g)	H₂O(g) ±0,0001(g)	W_{AOT}±0,002	W_N±0,002	W_{H₂O}±0,002
S_N -0,5	1,2509	0,0265	3,7262	25,000	0,529	74,471
S_N -0,75	1,2499	0,0372	3,7128	24,998	0,745	74,257
S_N -1,25	1,2507	0,0622	3,6861	25,019	1,244	73,737
S_N -2	1,2508	0,1006	3,6574	24,972	2,008	73,020
S_N -3	1,2501	0,1505	3,5963	25,017	3,013	71,970
S_N -4	1,2502	0,2004	3,5453	25,025	4,011	70,964
S_N -5	1,2505	0,2494	3,4952	25,035	4,993	69,973
N_S -20	1,0009	0,0629	3,9359	20,019	1,257	78,723
N_S -25	1,2507	0,0622	3,6861	25,019	1,244	73,737
N_S -30	1,5002	0,0626	3,4386	29,996	1,251	68,753
N_S -35	1,7504	0,0626	3,1890	34,994	1,251	63,755
N_S -40	2,0000	0,0626	2,9349	40,020	1,252	58,728
N_S -45	2,2503	0,0625	2,6851	45,025	1,250	53,725

II.2.5 SISTEMA AOT/POLI(*N*-ISOPROPILACRILAMIDA)/AGUA

Hemos preparado dos series S_{PN} -# y PN_S -#, para estudiar el efecto de la PNIPA en el sistema binario AOT/Agua. En concreto, vamos a estudiar el efecto de dos factores: el peso molecular y la temperatura, por tratarse de un polímero termosensible. Para ello hemos empleado tres polímeros de diferentes pesos moleculares: PN1, PN2 y PN3 y las medidas se realizarán a cuatro temperaturas: 15, 25, 37 y 45 °C, es decir dos por debajo y otras dos por encima de la LCST.

Tabla II.15 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{PN1-\#}$ y $PN1_S-\#$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PN1(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT\pm 0,002}$	$W_{PN1\pm 0,002}$	$W_{H_2O\pm 0,002}$
$S_{PN1-0,5}$	1,2500	0,0254	3,7270	24,988	0,508	74,504
$S_{PN1-0,75}$	1,2499	0,0435	3,7110	24,976	0,869	74,155
$S_{PN1-1,25}$	1,2497	0,0628	3,6975	24,944	1,253	73,802
S_{PN1-2}	1,2504	0,1005	3,6510	24,999	2,009	72,992
S_{PN1-3}	1,2506	0,1500	3,5990	25,014	3,000	71,986
S_{PN1-4}	1,2508	0,2003	3,5579	24,971	3,999	71,030
S_{PN1-5}	1,2506	0,2509	3,5008	25,000	5,016	69,984
$PN1_S-20$	1,0011	0,0666	3,9373	20,002	1,331	78,667
$PN1_S-25$	1,2497	0,0628	3,6975	24,944	1,253	73,802
$PN1_S-30$	1,5005	0,0652	3,4377	29,990	1,303	68,707
$PN1_S-35$	1,7504	0,0626	3,1833	35,034	1,253	63,713
$PN1_S-40$	2,0009	0,0645	2,9368	40,000	1,289	58,710
$PN1_S-45$	2,2510	0,0647	2,6877	44,989	1,293	53,717

Tabla II.16 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{PN2-\#}$ y $PN2_S-\#$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PN2(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT\pm 0,002}$	$W_{PN2\pm 0,002}$	$W_{H_2O\pm 0,002}$
$S_{PN2-0,5}$	1,2508	0,0251	3,7254	25,009	0,502	74,488
$S_{PN2-0,75}$	1,2494	0,0375	3,7128	24,989	0,750	74,260
$S_{PN2-1,25}$	1,2501	0,0629	3,6928	24,973	1,256	73,771
S_{PN2-2}	1,2499	0,0996	3,6449	25,026	1,995	72,979
S_{PN2-3}	1,2502	0,1496	3,5939	25,036	2,995	71,969
S_{PN2-4}	1,2509	0,1998	3,5449	25,040	3,999	70,961
S_{PN2-5}	1,2509	0,2494	3,4889	25,072	4,998	69,930
$PN2_S-20$	0,9999	0,0625	3,9385	19,994	1,251	78,755
$PN2_S-25$	1,2501	0,0629	3,6928	24,973	1,256	73,771
$PN2_S-30$	1,4994	0,0624	3,4359	30,002	1,249	68,749
$PN2_S-35$	1,7509	0,0628	3,1920	34,978	1,254	63,767
$PN2_S-40$	2,0009	0,0624	2,9364	40,020	1,248	58,731
$PN2_S-45$	2,2506	0,0625	2,6880	45,002	1,249	53,748

Tabla II.17 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{PN3-\#}$ y $PN3_S-\#$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PN3(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT \pm 0,002}$	$W_{PN3 \pm 0,002}$	$W_{H_2O \pm 0,002}$
$S_{PN3-0,5}$	1,2496	0,0248	3,7258	24,991	0,495	74,514
$S_{PN3-0,75}$	1,2507	0,0377	3,7150	24,997	0,754	74,249
$S_{PN3-1,25}$	1,2505	0,0629	3,6932	24,977	1,257	73,766
S_{PN3-2}	1,2504	0,1013	3,6665	24,917	2,018	73,065
S_{PN3-3}	1,2507	0,1502	3,6060	24,980	3,000	72,021
S_{PN3-4}	1,2498	0,1997	3,5546	24,976	3,990	71,035
S_{PN3-5}	1,2503	0,2495	3,4918	25,048	4,999	69,953
$PN3_S-20$	1,0004	0,0626	3,9457	19,973	1,250	78,777
$PN3_S-25$	1,2505	0,0629	3,6932	24,977	1,257	73,766
$PN3_S-30$	1,5009	0,0624	3,4347	30,030	1,249	68,721
$PN3_S-35$	1,7509	0,0628	3,1997	34,924	1,252	63,824
$PN3_S-40$	2,0006	0,0626	2,9428	39,964	1,251	58,785
$PN3_S-45$	2,2503	0,0627	2,6989	44,899	1,251	53,850

II.2.6 SISTEMA AOT/ CLORURO DE DIALILDIMETILAMONIO /AGUA

Con el fin de establecer cómo afecta la presencia de un monómero cargado que puede interaccionar con el surfactante, se han preparado dos series con el cloruro de dialildimetilamonio, DADMAC, denominadas $S_D-\#$ y $D_S-\#$, donde el significado de esta nomenclatura es similar al de las anteriores.

Para preparar las muestras se han añadido las cantidades adecuadas de AOT, agua y de monómero en tubos de ensayo (Tabla II.18), y posteriormente se han homogeneizado siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. En este caso el monómero se añade a partir de una disolución acuosa con una concentración 0,0800 g/g lo que permite un control mayor de la composición del monómero.

Tabla II.18 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S_D -# y D_S -#.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	DADMAC(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0009(g)$	$W_{AOT} \pm 0,004$	$W_D \pm 0,02$	$W_{H_2O} \pm 0,02$
S_D -0,5	1,2505	0,2555	3,7300	24,979	0,51	74,51
S_D -0,75	1,2500	0,0381	3,7178	24,971	0,76	74,27
S_D -1,25	1,2507	0,0627	3,6886	25,004	1,25	73,74
S_D -2	1,2504	0,1004	3,6553	24,978	2,01	73,02
S_D -3	1,2508	0,1500	3,6020	25,002	3,00	72,00
S_D -4	1,2505	0,2001	3,5516	24,999	4,00	71,00
S_D -5	1,2501	0,2501	3,5022	24,990	5,00	70,01
D_S -20	1,0008	0,0626	3,9408	19,999	1,25	78,75
D_S -25	1,2507	0,0627	3,6886	25,004	1,25	73,74
D_S -30	1,5002	0,0626	3,4397	29,989	1,25	68,76
D_S -35	1,7503	0,0634	3,1992	34,916	1,27	63,82
D_S -40	2,0003	0,0639	2,9550	39,853	1,27	58,87
D_S -45	2,2506	0,0626	2,6901	44,982	1,25	53,77

Adicionalmente se han preparado algunas muestras empleando agua deuterada con el fin de analizarlas mediante RMN de 2H (ver Tabla II.19).

Tabla II.19 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series HS_D -# y HD_S -#.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	D(g) $\pm 0,0001(g)$	D₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT} \pm 0,02$	$W_D \pm 0,02$	$W_{D_2O} \pm 0,02$
HS_D -0,5	0,1251	0,0024	0,3726	25,01	0,49	74,50
HS_D -1,25	0,1258	0,0063	0,3699	25,06	1,26	73,68
HS_D -2	0,1254	0,0101	0,3642	25,10	2,02	72,89
HS_D -3	0,1251	0,0152	0,3604	24,99	3,04	71,98
HS_D -5	0,1256	0,026	0,3491	25,08	5,20	69,72
HD_S -20	0,1005	0,0066	0,3448	22,24	1,46	76,30
HD_S -25	0,1258	0,0063	0,3699	25,06	1,26	73,68
HD_S -30	0,1502	0,0066	0,3932	27,31	1,20	71,49
HD_S -35	0,1754	0,0063	0,3195	35,00	1,26	63,74
HD_S -40	0,2008	0,0063	0,2944	40,04	1,26	58,70
HD_S -45	0,2254	0,0063	0,2687	45,04	1,26	53,70

II.2.7 SISTEMA AOT/CLORURO DE POLIDIALILDIMETILAMONIO /AGUA

Hemos analizado el efecto de la adición de un polielectrolito de carga opuesta, el cloruro de polidialildimetilamonio en el sistema AOT/agua. Para ello hemos preparado muestras con dos homopolímeros que tienen pesos moleculares diferentes (PD1 y PD2). De esta forma se puede analizar de forma combinada el efecto polielectrolito y el del peso molecular.

Siguiendo el mismo procedimiento experimental, se han preparado con cada polímero dos series: Una manteniendo el porcentaje del tensioactivo constante, en la que se varía la proporción de polímero ($S_{PD1-#}$ y $S_{PD2-#}$) y otra donde se varía el porcentaje de tensioactivo manteniendo la concentración de polímero constante en 1,25 % ($PD1_{S-#}$ y $PD2_{S-#}$), (ver Tabla II.20 y Tabla II.21).

En el método preparativo, la única diferencia con respecto a la preparación de las muestras anteriores es que el polímero de muy bajo peso molecular PD1 se añade a partir de una disolución acuosa con una concentración 0,0663 g/g, mientras que, para el PD2 se añade directamente al AOT y el agua. El procedimiento de homogeneización es similar a las muestras anteriores, es decir mediante sucesivos ciclos en los que se hace desplazar la masa desde la parte inferior a la parte superior del recipiente y viceversa, 300 veces con una centrífuga a velocidad mínima.

Tabla II.20 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{PD1-\#}$ y $PD1_{S-\#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PD1(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0008(g)$	$W_{AOT\pm 0,004}$	$W_{PD1\pm 0,02}$	$W_{H_2O\pm 0,01}$
$S_{PD1-0,5}$	1,2502	0,0250	3,7220	25,016	0,50	74,48
$S_{PD1-0,75}$	1,2510	0,0367	3,6990	25,087	0,74	74,18
$S_{PD1-1,25}$	1,2511	0,0625	3,6861	25,024	1,25	73,73
S_{PD1-2}	1,2500	0,1000	3,6492	25,004	2,00	73,00
S_{PD1-3}	1,2512	0,1504	3,6069	24,982	3,00	72,01
S_{PD1-4}	1,2512	0,1999	3,5494	25,021	4,00	70,98
S_{PD1-5}	1,2504	0,2498	3,5210	24,902	4,98	70,12
$PD1_{S-20}$	1,0003	0,0627	3,9402	19,993	1,25	78,75
$PD1_{S-25}$	1,2511	0,0625	3,6861	25,024	1,25	73,73
$PD1_{S-30}$	1,5004	0,0624	3,4396	29,994	1,25	68,76
$PD1_{S-35}$	1,7500	0,0624	3,1882	34,996	1,25	63,76
$PD1_{S-40}$	2,0007	0,0626	2,9380	40,004	1,25	58,74
$PD1_{S-45}$	2,2501	0,0625	2,6894	44,983	1,25	53,77

Tabla II.21 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{PD2-\#}$ y $PD2_{S-\#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	PD2(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT\pm 0,004}$	$W_{PD2\pm 0,002}$	$W_{H_2O\pm 0,006}$
$S_{PD2-0,5}$	1,2513	0,0247	3,7250	25,021	0,494	74,485
$S_{PD2-0,75}$	1,2504	0,0380	3,7125	25,003	0,760	74,237
$S_{PD2-1,25}$	1,2523	0,0631	3,6875	25,031	1,261	73,707
S_{PD2-2}	1,2512	0,1010	3,6551	24,988	2,017	72,995
S_{PD2-3}	1,2518	0,1520	3,5998	25,018	3,038	71,944
S_{PD2-4}	1,2511	0,2019	3,5493	25,010	4,036	70,953
S_{PD2-5}	1,2547	0,2507	3,5000	25,067	5,009	69,924
$PD2_{S-20}$	1,0017	0,0636	3,9363	20,028	1,272	78,701
$PD2_{S-25}$	1,2523	0,0631	3,6875	25,031	1,261	73,707
$PD2_{S-30}$	1,5005	0,0624	3,4369	30,011	1,248	68,741
$PD2_{S-35}$	1,7508	0,0633	3,1895	34,991	1,265	63,744
$PD2_{S-40}$	2,0002	0,0633	2,9365	40,004	1,266	58,730
$PD2_{S-45}$	2,2524	0,0623	2,6879	45,025	1,245	53,730

Adicionalmente se han preparado muestras empleando agua deuterada como disolvente con el fin de ser analizadas mediante RMN de ^2H (Tabla II.22 y Tabla II.23).

Tabla II.22 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $\text{HS}_{\text{PD1}}\text{-\#}$ y $\text{HPD1}_{\text{S}}\text{-\#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	PD1(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	D₂O(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	$W_{\text{AOT}} \pm 0,02$	$W_{\text{PD1}} \pm 0,02$	$W_{\text{D}_2\text{O}} \pm 0,02$
HS _{PD1} -0,5	0,1252	0,0025	0,3716	25,08	0,50	74,42
HS _{PD1} -0,75	0,1258	0,0038	0,3715	25,10	0,77	74,13
HS _{PD1} -1,25	0,1257	0,0063	0,3706	25,01	1,26	73,73
HS _{PD1} -2	0,1250	0,0103	0,3687	24,81	2,05	73,14
HS _{PD1} -3	0,1258	0,0154	0,3622	25,00	3,07	71,94
HS _{PD1} -4	0,1253	0,0200	0,3550	25,04	3,99	70,96
HS _{PD1} -5	0,1259	0,0250	0,3507	25,10	4,99	69,91
HPD1 _S -20	0,1008	0,0066	0,3957	20,04	1,30	78,66
HPD1 _S -25	0,1257	0,0063	0,3706	25,01	1,26	73,73
HPD1 _S -30	0,1506	0,0063	0,3431	30,12	1,27	68,61
HPD1 _S -35	0,1758	0,0063	0,3202	35,00	1,26	63,74
HPD1 _S -40	0,2001	0,0063	0,2948	39,92	1,26	58,81
HPD1 _S -45	0,2253	0,0063	0,2704	44,88	1,26	53,86

Tabla II.23 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $\text{HS}_{\text{PD2}}\text{-\#}$ y $\text{HPD2}_{\text{S}}\text{-\#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	PD2(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	D₂O(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	$W_{\text{AOT}} \pm 0,02$	$W_{\text{PD2}} \pm 0,02$	$W_{\text{D}_2\text{O}} \pm 0,02$
HS _{PD2} -0,5	0,1251	0,0024	0,3735	24,97	0,49	74,54
HS _{PD2} -0,75	0,1257	0,0038	0,3717	25,08	0,75	74,17
HS _{PD2} -1,25	0,1255	0,0062	0,3694	25,04	1,24	73,71
HS _{PD2} -2	0,1255	0,01000	0,3651	25,07	1,99	72,94
HS _{PD2} -3	0,1253	0,0148	0,3605	25,03	2,96	72,01
HS _{PD2} -4	0,1255	0,0198	0,3577	24,95	3,93	71,12
HS _{PD2} -5	0,1253	0,0247	0,3507	25,02	4,94	70,04
HPD2 _S -20	0,1007	0,0063	0,3944	20,08	1,25	78,67
HPD2 _S -25	0,1255	0,0062	0,3694	25,04	1,24	73,71
HPD2 _S -30	0,1506	0,0062	0,3435	30,10	1,23	68,66
HPD2 _S -35	0,1752	0,0061	0,3180	35,09	1,23	63,68
HPD2 _S -40	0,2008	0,0063	0,2948	40,01	1,25	58,74
HPD2 _S -45	0,2258	0,0062	0,2691	45,06	1,24	53,70

II.2.8 SISTEMA AOT/POLI[ACRILAMIDA-CO-CLORURO DE DIALILDIMETIL-AMONIO]/AGUA

Para analizar el efecto de la densidad de carga en la cadena polimérica se han sintetizado cinco copolímeros de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio con diferentes composiciones (C1, C2, C3, C4 y C5).

Tal y como hemos hecho en los casos anteriores hemos preparado dos series por cada copolímero: una manteniendo el contenido de AOT en 25% y variando la concentración del copolímero ($S_{C1-#}$, $S_{C2-#}$, $S_{C3-#}$, $S_{C4-#}$ y $S_{C5-#}$), y otra en la que cambia la concentración de surfactante manteniendo la concentración de copolímero en 1,25% ($C1s-#$, $C2s-#$, $C3s-#$, $C4s-#$ y $C5s-#$), (ver Tabla II.24-Tabla II.28).

Tabla II.24 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{C1-#}$ y $C1s-#$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	C1(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT \pm 0,004}$	$W_{C1 \pm 0,002}$	$W_{H_2O \pm 0,006}$
$S_{C1-0,25}$	1,2506	0,0120	3,7374	25,010	0,248	74,742
$S_{C1-0,5}$	1,2505	0,0250	3,7255	25,005	0,500	74,495
$S_{C1-0,75}$	1,2552	0,0380	3,7142	25,068	0,755	74,177
S_{C1-1}	1,2512	0,0500	3,6989	25,024	0,998	73,978
$S_{C1-1,25}$	1,2501	0,0630	3,6876	25,001	1,250	73,749
$S_{C1-1,5}$	1,2527	0,0760	3,6748	25,038	1,513	73,449
$S_{C1-1,75}$	1,4375	0,1000	4,2137	24,995	1,739	73,266
S_{C1-2}	0,5549	0,0403	1,5145	26,301	1,910	71,789
S_{C1-3}	0,5100	0,0602	1,4498	25,248	2,980	71,772
$C1s-20$	1,0002	0,0630	3,9371	20,004	1,256	78,740
$C1s-25$	1,2501	0,0630	3,6876	25,001	1,250	73,749
$C1s-30$	1,5008	0,0620	3,4368	30,017	1,246	68,737
$C1s-35$	1,7510	0,0620	3,1884	35,007	1,248	63,745
$C1s-40$	2,0007	0,0630	2,9359	40,020	1,252	58,727
$C1s-45$	2,2512	0,0630	2,6886	45,002	1,251	53,746

Tabla II.25 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{C2-\#}$ y $C2_S-\#$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	C2(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT \pm 0,003}$	$W_{C2 \pm 0,003}$	$W_{H_2O \pm 0,003}$
$S_{C2-0,5}$	1,0405	0,0208	3,0958	25,029	0,500	74,470
$S_{C2-0,75}$	1,1408	0,0342	3,3888	24,997	0,750	74,253
$S_{C2-1,25}$	1,2610	0,0630	3,7240	24,980	1,248	73,771
S_{C2-2}	1,2074	0,0965	3,5211	25,024	1,999	72,977
S_{C2-3}	0,9749	0,1170	2,8108	24,980	2,997	72,023
S_{C2-4}	0,9260	0,1479	2,6262	25,026	3,998	70,976
S_{C2-5}	0,9675	0,1938	2,7119	24,979	5,004	70,017
$C2_S-20$	0,8029	0,0503	3,1763	19,926	1,249	78,825
$C2_S-25$	1,2610	0,0630	3,7240	24,980	1,248	73,771
$C2_S-30$	1,2888	0,0537	2,9589	29,962	1,248	68,790
$C2_S-35$	1,4673	0,0525	2,6942	34,820	1,245	63,935
$C2_S-40$	1,6584	0,0518	2,4321	40,036	1,250	58,715
$C2_S-45$	1,9131	0,0531	2,2839	45,013	1,249	53,738

Tabla II.26 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{C3-\#}$ y $C3_S-\#$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	C3(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT \pm 0,004}$	$W_{C3 \pm 0,002}$	$W_{H_2O \pm 0,006}$
$S_{C3-0,5}$	1,2500	0,0257	3,7240	25,002	0,514	74,484
$S_{C3-0,75}$	1,2503	0,0379	3,7128	25,001	0,758	74,241
$S_{C3-1,25}$	1,2507	0,0623	3,6859	25,020	1,246	73,734
S_{C3-2}	1,2502	0,1004	3,6505	24,999	2,008	72,994
S_{C3-3}	1,2515	0,1504	3,6006	25,017	3,006	71,976
S_{C3-4}	1,2508	0,2008	3,5486	25,015	4,016	70,969
S_{C3-5}	1,2500	0,2556	3,4992	24,976	5,107	69,917
$C3_S-20$	1,0019	0,0622	3,9354	20,040	1,244	78,716
$C3_S-25$	1,2507	0,0623	3,6859	25,020	1,246	73,734
$C3_S-30$	1,5010	0,0621	3,4354	30,029	1,242	68,729
$C3_S-35$	1,7504	0,0622	3,1874	35,008	1,244	63,748
$C3_S-40$	2,0000	0,0628	2,9362	40,008	1,256	58,736
$C3_S-45$	2,2515	0,0625	2,6870	45,021	1,250	53,729

Tabla II.27 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{C4-\#}$ y $C4_{S-\#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	C4(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT \pm 0,005}$	$W_{C4 \pm 0,003}$	$W_{H_2O \pm 0,008}$
$S_{C4-0,5}$	1,0629	0,0213	3,1702	24,984	0,500	74,516
$S_{C4-0,75}$	1,0740	0,0323	3,1985	24,949	0,751	74,301
$S_{C4-1,25}$	1,0588	0,0530	3,1223	25,006	1,251	73,742
S_{C4-2}	1,0130	0,0813	2,9749	24,894	1,998	73,107
S_{C4-3}	0,9663	0,1162	2,7849	24,986	3,004	72,010
S_{C4-4}	0,9315	0,1417	2,5089	26,004	3,954	70,041
S_{C4-5}	0,9626	0,1907	2,6736	25,154	4,982	69,864
$C4_{S-20}$	0,8700	0,0542	3,4152	20,049	1,249	78,702
$C4_{S-25}$	1,0588	0,0530	3,1223	25,006	1,251	73,742
$C4_{S-30}$	1,3395	0,0558	3,0718	29,986	1,250	68,765
$C4_{S-35}$	1,5029	0,0535	2,7319	35,047	1,248	63,705
$C4_{S-40}$	1,7426	0,0543	2,5675	39,928	1,244	58,828
$C4_{S-45}$	1,9984	0,0554	2,3805	45,067	1,249	53,684

Tabla II.28 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{C5-\#}$ y $C5_{S-\#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	C5(g) $\pm 0,0001(g)$	H₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT \pm 0,004}$	$W_{C5 \pm 0,002}$	$W_{H_2O \pm 0,006}$
$S_{C5-0,5}$	1,2511	0,0250	3,7279	25,002	0,500	74,498
$S_{C5-0,75}$	1,2509	0,0373	3,7121	25,016	0,746	74,238
$S_{C5-1,25}$	1,2499	0,0627	3,6866	25,002	1,254	73,744
S_{C5-2}	1,2506	0,1007	3,5643	25,441	2,049	72,510
S_{C5-3}	1,2516	0,1509	3,5985	25,027	3,017	71,956
S_{C5-4}	1,2514	0,2002	3,5494	25,023	4,003	70,974
S_{C5-5}	1,2525	0,2510	3,4996	25,034	5,017	69,949
$C5_{S-20}$	1,0009	0,0625	3,9361	20,020	1,250	78,730
$C5_{S-25}$	1,2499	0,0627	3,6866	25,002	1,254	73,744
$C5_{S-30}$	1,5013	0,0628	3,6865	28,593	1,196	70,211
$C5_{S-35}$	1,7501	0,0625	3,1879	34,999	1,250	63,752
$C5_{S-40}$	2,0029	0,0623	2,938	40,032	1,245	58,722
$C5_{S-45}$	2,2516	0,0625	2,6869	45,023	1,250	53,727

También se han preparado algunas muestras adicionales con composiciones similares a las anteriores pero empleando como disolvente agua deuterada, con el fin de realizar un estudio mediante RMN de ^2H (Tabla II.29 a Tabla II.33).

Tabla II.29 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $\text{HS}_{\text{C}1-\#}$ y $\text{HC}_{1\text{S}-\#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	C1(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	D₂O(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	$W_{\text{AOT}} \pm 0,02$	$W_{\text{C}1} \pm 0,02$	$W_{\text{D}_2\text{O}} \pm 0,02$
HS _{C1} -0,5	0,1264	0,0026	0,3725	25,20	0,51	74,28
HS _{C1} -0,75	0,1255	0,0039	0,3724	25,00	0,78	74,22
HS _{C1} -1,25	0,1251	0,0064	0,3685	25,02	1,28	73,69
HC _{1S} -20	0,1007	0,0065	0,3984	19,92	1,28	78,80
HC _{1S} -25	0,1251	0,0064	0,3685	25,02	1,28	73,69
HC _{1S} -30	0,1501	0,0063	0,3457	29,90	1,25	68,84
HC _{1S} -35	0,1756	0,0066	0,3212	34,88	1,31	63,81
HC _{1S} -45	0,2251	0,0065	0,2690	44,97	1,29	53,74

Tabla II.30 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $\text{HS}_{\text{C}2-\#}$ y $\text{HC}_{2\text{S}-\#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	C₂(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	D₂O(g) $\pm 0,0001(\text{g})$	$W_{\text{AOT}} \pm 0,02$	$W_{\text{C}2} \pm 0,02$	$W_{\text{D}_2\text{O}} \pm 0,02$
HS _{C2} -0,5	0,1256	0,0028	0,3789	24,76	0,54	74,70
HS _{C2} -0,75	0,1259	0,0037	0,3772	24,85	0,74	74,42
HS _{C2} -1,25	0,1255	0,0065	0,3684	25,07	1,30	73,63
HS _{C2} -2	0,1255	0,0106	0,3644	25,08	2,11	72,81
HS _{C2} -3	0,1254	0,0156	0,3601	25,02	3,12	71,86
HS _{C2} -4	0,1252	0,0202	0,3565	24,95	4,03	71,02
HS _{C2} -5	0,1253	0,0259	0,3496	25,01	5,18	69,81
HC _{2S} -20	0,1006	0,0064	0,395	20,05	1,28	78,67
HC _{2S} -25	0,1255	0,0065	0,3684	25,07	1,30	73,63
HC _{2S} -35	0,1752	0,0066	0,3232	34,70	1,31	63,99
HC _{2S} -40	0,2001	0,0066	0,2939	39,97	1,31	58,72
HC _{2S} -45	0,2256	0,0063	0,2681	45,11	1,26	53,63

Tabla II.31 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{C3-#}$ y $HC3_{S-#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	C₃(g) $\pm 0,0001(g)$	D₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT \pm 0,02}$	$W_{C3 \pm 0,02}$	$W_{D_2O \pm 0,02}$
HS _{C3} -0,5	0,1264	0,0027	0,372	25,23	0,53	74,24
HS _{C3} -0,75	0,1257	0,0037	0,3708	25,13	0,74	74,13
HS _{C3} -1,25	0,1255	0,0064	0,3682	25,10	1,28	73,63
HS _{C3} -2	0,1250	0,0101	0,3659	24,95	2,01	73,04
HS _{C3} -3	0,1257	0,0152	0,3640	24,90	3,01	72,09
HS _{C3} -4	0,1253	0,0209	0,3582	24,84	4,14	71,02
HS _{C3} -5	0,1252	0,0253	0,3502	25,00	5,05	69,94
HC3 _S -20	0,1007	0,0065	0,3939	20,10	1,29	78,61
HC3 _S -25	0,1255	0,0064	0,3682	25,10	1,28	73,63
HC3 _S -30	0,1502	0,0062	0,3444	29,99	1,24	68,77
HC3 _S -35	0,1756	0,0063	0,3190	35,06	1,26	63,68
HC3 _S -40	0,2003	0,0067	0,2929	40,07	1,33	58,60
HC3 _S -45	0,2253	0,0063	0,2684	45,06	1,27	53,68

Tabla II.32 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{C4-#}$ y $HC4_{S-#}$.

Muestra	AOT(g) $\pm 0,0001(g)$	C₄(g) $\pm 0,0001(g)$	D₂O(g) $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT \pm 0,02}$	$W_{C4 \pm 0,02}$	$W_{D_2O \pm 0,02}$
HS _{C4} -0,5	0,1254	0,0026	0,374	24,98	0,51	74,51
HS _{C4} -0,75	0,1252	0,0037	0,3762	24,79	0,72	74,49
HS _{C4} -1,25	0,1257	0,0064	0,3714	24,96	1,28	73,77
HS _{C4} -2	0,1259	0,0101	0,3703	24,86	2,00	73,15
HS _{C4} -4	0,1259	0,0199	0,3605	24,86	3,93	71,21
HS _{C4} -5	0,1254	0,0251	0,3496	25,07	5,01	69,92
HC4 _S -20	0,1000	0,0064	0,4006	19,73	1,27	79,00
HC4 _S -25	0,1257	0,0064	0,3714	24,96	1,28	73,77
HC4 _S -30	0,1500	0,0065	0,3441	29,97	1,29	68,74
HC4 _S -35	0,1753	0,0062	0,3244	34,65	1,23	64,12
HC4 _S -40	0,2001	0,0065	0,2988	39,59	1,29	59,12
HC4 _S -45	0,2256	0,0063	0,2725	44,73	1,25	54,02

Tabla II.33 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{C5-\#}$ y $HC5_{S-\#}$.

Muestra	$AOT(g)$ $\pm 0,0001(g)$	$C_5(g)$ $\pm 0,0001(g)$	$D_2O(g)$ $\pm 0,0001(g)$	$W_{AOT\pm 0,02}$	$W_{C5\pm 0,02}$	$W_{D_2O\pm 0,02}$
HS _{C5} -0,5	0,1250	0,0026	0,3736	24,94	0,51	74,55
HS _{C5} -0,75	0,1252	0,004	0,3749	24,84	0,80	74,36
HS _{C5} -1,25	0,1256	0,0065	0,3719	24,92	1,28	73,80
HS _{C5} -2	0,1257	0,0100	0,3652	25,10	2,00	72,91
HS _{C5} -4	0,1251	0,0200	0,3561	24,96	3,99	71,05
HS _{C5} -5	0,1251	0,0252	0,3524	24,88	5,02	70,09
HC5 _S -20	0,1000	0,0063	0,3935	20,01	1,25	78,74
HC5 _S -25	0,1256	0,0065	0,3719	24,92	1,28	73,80
HC5 _S -30	0,1500	0,0063	0,3441	29,98	1,26	68,77
HC5 _S -35	0,1757	0,0062	0,3188	35,09	1,25	63,66
HC5 _S -40	0,2005	0,0064	0,2961	39,86	1,28	58,87
HC5 _S -45	0,2250	0,0064	0,2710	44,78	1,27	53,94

II.3 TÉCNICAS

En este apartado se describen las técnicas experimentales empleadas en este trabajo. Dentro de ellas podemos distinguir dos grupos: las que se han empleado para realizar la caracterización de los polímeros empleados (densidad, distribución de pesos moleculares, viscosidad intrínseca etc.) y las empleadas para caracterizar la estructura de las muestras empleadas (SAXS, microscopía etc.).

II.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS EMPLEADOS

II.3.1.1 RMN de 1H y de ^{13}C

Se han empleado para caracterizar la estructura de los copolímeros de acrilamida y DADMAC sintetizados. Los espectros de RMN han permitido determinar el tipo de secuencias y la proporción de cada comonomero en los copolímeros. Las medidas se han realizado en un equipo Bruker Avance DRY de 400 MHz a temperatura 27°C, empleando

D₂O como disolvente. Para las medidas de protón se ha tomado la señal de HOD como referencia interna. Las medidas de ¹³C se han realizado con el enlace C-H desacoplado y empleando dimetilsulfóxido (DMSO) como referencia externa.

II.3.1.2 Viscosimetría capilar

La viscosidad intrínseca es una de las propiedades de las disoluciones de polímeros. La viscosidad intrínseca depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular. Normalmente, una molécula de alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico y la viscosidad de la solución aumenta.

Para las medidas de viscosimetría se utilizó un equipo automatizado Lauda Viscometer, que permite conocer con precisión y gran reproducibilidad el tiempo de caída del disolvente, y un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde, equipado con un baño termostático controlado por un recirculador de agua marca Lauda CD 15, con capacidad de regular la temperatura en $\pm 0,01$ °C.

La relación entre la viscosidad, η , de un líquido de densidad ρ y su tiempo de caída (t) viene dada por la expresión [Champertier 1973]:

$$\eta = A\rho t - \frac{\rho B}{t} \quad (\text{II. 6})$$

donde A y B son las constantes de calibrado, características de cada viscosímetro y de la temperatura a la que se hacen las medidas. Los valores de estas constantes para los viscosímetros utilizados en este trabajo están reflejados en la Tabla II.34.

Tabla II.34 Constantes de calibrado de los viscosímetros utilizados en las medidas.

Viscosímetro	T (°C)	A (cm ² s ⁻²)	B (cm ²)
53110	30	$1,027 \times 10^{-4}$	$1,99 \times 10^{-2}$
53103	30	$3,32 \times 10^{-5}$	$0,39 \times 10^{-2}$

El proceso operativo que se ha seguido en las medidas es el siguiente:

- Se prepara una disolución madre cuya concentración sea alrededor de 1% obtenida directamente por pesada del polímero y posterior disolución en el disolvente elegido.
- Se filtran las disoluciones a través de un filtro de nylon con un poro de 0,45 μm de diámetro.
- Se determina el tiempo de caída del disolvente puro (t_0) a la temperatura de medida y se repite varias veces hasta conseguir un valor reproducible.
- Se introduce un volumen conocido de disolución en el viscosímetro, se deja termostatar y se determina su tiempo de caída (t), repitiendo el proceso varias veces para comprobar que se obtiene un valor reproducible.
- Se preparan sucesivas disoluciones por adición de volúmenes conocidos del disolvente puro, determinándose el tiempo de caída de cada una de ellas.

La densidad de la disolución madre se mide con un densímetro. La densidad de las disoluciones preparadas a partir de la disolución madre, se calcula suponiendo que no existe volumen de exceso, a partir de los datos de las densidades del disolvente y de la disolución madre. El error cometido es muy pequeño dado que las disoluciones son muy diluidas.

Las ecuaciones más comunes para evaluar la viscosidad intrínseca son las ecuaciones de Huggins [Huggins 1942] y Kraemer [Kraemer 1938], dadas por las ecuaciones II.7 y II.8, respectivamente.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]_H + k_H [\eta]_H^2 c \quad (\text{II. 7})$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta]_K - k_K [\eta]_K^2 c \quad (\text{II. 8})$$

donde k_H y k_K son las constantes de Huggins y Kraemer respectivamente, η_{sp} es la viscosidad específica y η_r es la viscosidad relativa para cada concentración (c), que se puede obtener a partir de la viscosidad de la disolución, η y de la viscosidad del disolvente, η_0 , mediante las expresiones:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{II. 9})$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (\text{II. 10})$$

El procedimiento más usual para determinar la viscosidad intrínseca es determinar la viscosidad relativa para diferentes concentraciones de polímero y representar los datos utilizando estas ecuaciones. Finalmente, la viscosidad intrínseca se obtiene mediante la extrapolación conjunta de ambas ecuaciones a concentración cero.

El inverso de $[\eta]$ es la concentración crítica de solapamiento (c^*), que indica la concentración por debajo de la que debe estar el polímero para que sus ovillos no se encuentren solapados; es por tanto, una medida del tamaño del ovillo macromolecular.

El peso molecular promedio viscoso del polímero \bar{M}_v se determina con la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = k\bar{M}_v^a \quad (\text{II. 11})$$

donde k y a son dos constantes que dependen de la naturaleza del disolvente, del polímero y de la temperatura, pudiendo considerarse independientes de la concentración y del peso molecular del polímero.

La constante a depende de las interacciones hidrodinámicas dentro del ovillo macromolecular, es decir de su permeabilidad hidrodinámica. Para polímeros lineales flexibles, (ovillo estadístico), el valor de a aumenta con la calidad termodinámica del disolvente, pudiendo tomar valores desde 0,5 hasta 1 [Yamakawa 1971]. Para esferas rígidas su valor es cero, para elipsoides rígidos y varillas, de 1,7 a 2 y para polímeros no flexibles y ácidos nucleicos su valor está comprendido entre 1,8 y 2 [Yang 1961].

La constante k toma valores decrecientes a medida que aumentan los del parámetro a [Elias 1977] y además es proporcional a las dimensiones no perturbadas del polímero, $\langle R_g^2 \rangle_0/M$.

En el caso de los polielectrolitos, el volumen hidrodinámico depende, no solo del peso molecular, sino también del número y distribución de grupos iónicos en la cadena del polímero. Los grupos iónicos pueden causar repulsión entre las cadenas, lo cual da lugar a una expansión de la molécula y, en consecuencia, un incremento de la viscosidad de la solución. Adicionalmente se produce una condensación de contracciones en la cadena polimérica.

Como consecuencia, cuando se determina la viscosidad reducida de un polielectrolito en agua desionizada su valor aumenta abruptamente al disminuir la concentración del polielectrolito. El incremento en viscosidad se observa solo a bajas concentraciones de polielectrolito; a altas concentraciones el comportamiento es similar al observado para soluciones de no-polielectrolitos.

Estos efectos se hacen más débiles con la adición de sales. Por esta razón se suele utilizar como disolvente una disolución salina que apantalla las cargas del polímero, de forma que los polielectrolitos se comportan de manera similar a los polímeros neutros. En este caso se tiene un disolvente mixto, por lo que el procedimiento más correcto consiste en dializar las muestras.

El proceso de diálisis seguido en este trabajo consiste en preparar una disolución acuosa salina de la concentración deseada y con ella preparar una disolución de polímero de 1% en peso. Esta disolución salina de polímero se pone en una membrana de diálisis Spectra/Por con "cut-off" de 10,000D, cerrándola bien por ambos extremos. La membrana conteniendo la disolución de polímero se introduce en un recipiente que contiene la misma disolución salina que hemos empleado para disolver el polímero. Las muestras se dejan dializando durante toda una noche para conseguir que el sistema llegue a su estado de equilibrio. Para realizar las medidas de viscosidad se emplea la disolución de polímero dializada, y como disolvente la disolución salina exterior a la membrana [Rivas 2004].

La Tabla II.35 recoge las condiciones de cada medida empleadas para los diferentes polímeros (disolvente y temperatura), así como las constantes de Mark-Houwink empleadas para calcular el peso molecular viscoso \bar{M}_w .

Tabla II.35 Disolvente, temperatura y constantes de Mark-Houwink empleadas para cada polímero en las medidas de viscosimetría.

Polímero	disolvente	T °C	K (mL/g)	a	Ref.	Nº
PA1	agua	30	$6,8 \times 10^{-2}$	0,66	[Collinson 1957]	(II. 12)
PA2, PA3	agua	30	$6,31 \times 10^{-3}$	0,8	[Scholtan 1954]	(II. 13)
PN1, PN2, PN3	agua	15	0,145	0,5	[Fujishige 1987]	(II. 14)
	agua	25	$2,26 \times 10^{-4}$	0,97	[Chiantore 1979]	(II. 15)
PD1, PD2	NaCl (1M)	30	$4,7 \times 10^{-3}$	0,83	[Dautzenberg 1998]	(II. 16)
C1*	NaCl (10 ⁻² M)	30	$6,31 \times 10^{-3}$	0,8	[Scholtan 1954]	(II. 13)
C2, C3, C4, C5	NaCl (0,5M)	30	0,638	0,47	[Brand 1997]	(II. 17)

Para el copolímero C1, que contiene una concentración muy baja de DADMAC, se ha empleado la ecuación viscosimétrica de la PA.

II.3.1.3 Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)

Para realizar una completa caracterización del tamaño de los polímeros no solo es necesario conocer el valor del peso molecular, sino también la distribución de tamaños moleculares, y la polidispersidad de esta distribución, definida como:

$$r = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (\text{II. 18})$$

La cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) es la única técnica que nos permite conocer la distribución de pesos moleculares. En este tipo de cromatografía, la fase estacionaria es un gel hinchado donde las moléculas más pequeñas penetran en los poros del relleno mientras que las que tienen un mayor tamaño superior al poro son excluidas y eluyen más rápidamente. A la salida de la columna se registra la concentración de polímero que eluye empleando un detector de concentración. Se trata de una técnica relativa, de forma que para conocer los valores de los pesos moleculares se requiere un calibrado empleando patrones de peso molecular conocido.

En el presente trabajo, las medidas están hechas con un sistema modular formado

por una bomba HP 1100, un inyector Rheodyne de 20 μL y un detector de índice de refracción Waters 2414. Hemos empleado varias columnas y disolventes dependiendo de la muestra a medir.

Para los PDADMAC, los copolímeros y las poliacrilamidas hemos usado tres columnas Waters Ultrahydrogel de 250, 1000 y 2000, la velocidad de flujo ha sido 0,5 mL/min y como eluyente hemos empleado una disolución de cloruro sódico (0,5 M) para los copolímeros y los PDADMAC, que es una concentración óptima para realizar estas medidas [Marcelo 2005 y 2009], y una disolución de nitrato sódico (1 M) para PA.

Para realizar las muestras de PNIPA se ha empleado una columna Waters styragel HR4 empleando como eluyente THF y una velocidad de flujo de 1 mL/min.

Para estimar el peso molecular por SEC es necesario realizar un calibrado universal previo que permita estimar la distribución de pesos moleculares y posteriormente el peso molecular promedio de los polímeros mediante SEC. Dicho calibrado universal, se ha realizado con empleando patrones de polímero de peso molecular conocido y baja polidispersidad que permiten obtener la relación entre el volumen hidrodinámico y el volumen de elución. El volumen hidrodinámico está relacionado con el producto de la viscosidad intrínseca y el peso molecular. Por tanto la determinación de las ecuaciones viscosimétricas de los polímeros patrón así como los polímeros para medir es de vital importancia para la puesta a punto del método.

Como patrones se han empleado muestras de Polióxido de etileno (POE) para las medidas realizadas en disolución acuosa, y de poliestireno (PS) para las realizadas en THF. La Tabla II.36 recoge los valores de las constantes de Mark-Houwink empleados para este calibrado universal.

Tabla II.36 Disolvente, temperatura y constantes de Mark-Houwink de los polímeros empleados en las medidas de SEC.

Polímero	disolvente	T °C	k (mL/g)	a	Ref.	Nº
POE	NaCl (0,5M)	30	$2,25 \times 10^{-2}$	0,72	Este trabajo	(II. 19)
	NaNO ₃ (1M)	30	$1,66 \times 10^{-2}$	0,74	Este trabajo	(II. 20)
PS	THF	25	0,011	0,725	[Sparatorico 1973]	(II. 21)
PA	NaNO ₃ (1M)	30	$3,73 \times 10^{-2}$	0,66	[Munk 1980]	(II. 22)
PN	THF	27	$9,59 \times 10^{-3}$	0,65	[Fujishige 1987]	(II. 23)
PD	NaCl (0,5M)	30	$6,1 \times 10^{-3}$	0,82	[Dautzenberg 1998]	(II. 24)
C	NaCl (0,5M)	30	0,638	0,47	[Brand 1997]	(II. 25)

II.3.1.4 Secuencia eco de spin con gradientes (PGSE)

La difusión es el movimiento de las partículas debido al movimiento browniano. La Secuencia eco de spin con gradientes (PGSE) es el método más simple y más utilizado para medir el coeficiente de difusión. En teoría es capaz de medir los coeficientes de difusión rotacional y traslacional, pero se utiliza principalmente para el estudio de difusión traslacional.

La secuencia es muy similar a la empleada en eco de spin la diferencia es que en la PGSE se aplican dos pulsos de gradiente. Primero se aplica un pulso de radio frecuencia (RF) de 90° grados seguido de un pulso de gradiente de intensidad G_1 y de duración δ que conduce a un desfase progresivo de diferente intensidad dependiendo de la posición de los espines en el tubo.

A continuación se aplica un pulso RF de 180° grados con el fin de cambiar el signo del desfase, es decir, invertir el sentido de rotación de los espines después del gradiente G_1 , por lo que luego aplicando un gradiente $G_2=G_1$ es suficiente para reenfoque la señal deseada (Figura II.1). Este nuevo enfoque solo será posible si los espines no se difundieron durante el periodo comprendido entre los dos pulsos de gradiente (Δ). En el caso contrario, el reenfoque no será perfecto y la señal del eco será atenuada.

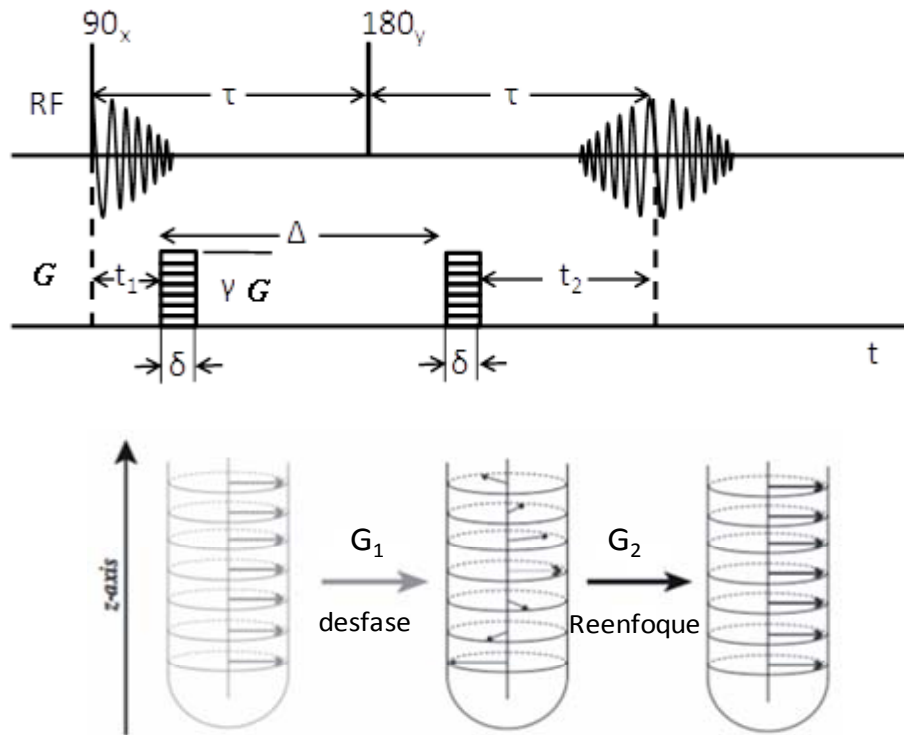


Figura II.1 Esquema general de secuencia eco de spín con gradientes.

La relación entre la señal (B) obtenida en presencia de un gradiente de amplitud G_i en la dirección i y el coeficiente de difusión en la misma dirección viene dada por la siguiente ecuación donde (B_0) es la señal en gradiente nulo.

$$B/B_0 = \exp [-(G\gamma\delta)^2 D_f \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)] \tag{II. 26}$$

El coeficiente de difusión se calcula típicamente a partir de la presentación del $\ln \left(\frac{B}{B_0}\right)$ vs $(G\gamma\delta)^2 D_f \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)$.

Las medidas se han realizado en un equipo Bruker DMX-200 a 25 °C, el gradiente está generado por una sonda Bruker DIFF-25 capaz de proporcionar un máximo de 9,6 T/m en la dirección z. La Tabla II.37 recoge los parámetros de medida.

Tabla II.37 Parámetros empleados en las medidas de PGSE.

Parámetros	Valor
Duración del pulso (δ)	0,5 ms
Tiempo de espera entre pulsos (Δ)	23,02 ms
Radio giromagnético (γ)	425,8 MHz/T
Tamaño del primer paso	29,69 mT/m
Máxima intensidad	9,5 T/m
Numero de pasos	32

II.3.1.5 Densitometría

Se ha determinado la densidad de los monómeros y de los polímeros con el fin de poder expresar la composición de las muestras preparadas como fracción en volumen. Esta técnica también se ha empleado para determinar la densidad de las disoluciones de partida empleadas en las medidas de viscosimetría, ya que este es un parámetro que debe ser empleado en los cálculos de viscosidad.

Las medidas se han realizado con un densitómetro Anton Paar modelo DMA4500. Se trata de un densímetro de tubo vibrante, donde el tubo es de borosilicato en forma de U. Este aparato tiene un rango de medida entre 0 y 3 g/cm³ y una precisión de 0,00005 g/cm³, en condiciones de presión atmosférica y a temperatura de 25°C.

Para llevar a cabo cada medida es necesario limpiar la celda de medida (tubo en U) con agua y alcohol y posteriormente secarla. A continuación, se introduce la muestra con una jeringuilla de 2 ml. El proceso de llenado se debe realizar lentamente, para evitar la formación de burbujas en el interior de la celda.

El calibrado del equipo se hace con agua y con aire. Una vez que el equipo está calibrado, la densidad de un líquido cualquiera se obtiene directamente, introduciendo dicha muestra en el tubo como se ha indicado anteriormente.

Para determinar la densidad de los sólidos, por ejemplo los polímeros, se han preparado cuatro disoluciones a diferentes concentraciones y se ha medido la densidad

de las mismas, empezando por la más concentrada hasta la menos concentrada.

La densidad se ha calculado suponiendo que los volúmenes son aditivos empleando la siguiente expresión:

$$\rho \cdot m_s = \rho_s \left(m_a + m_s - \left(\frac{m_a \cdot \rho}{\rho_a} \right) \right) \quad (\text{II. 27})$$

donde ρ es la densidad de la disolución, m_a y ρ_a son la masa y la densidad del agua empleada para preparar cada disolución, y m_s y ρ_s son la masa y la densidad del soluto. Representando $\rho \cdot m_s$ frente a $m_a + m_s - \left(\frac{m_a \cdot \rho}{\rho_a} \right)$ se obtiene una recta de pendiente ρ_s , que es el valor que queremos determinar.

II.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LAS MUESTRAS

II.3.2.1 Microscopía óptica

Una de las técnicas más antiguas para caracterizar mesofases de cristales líquidos es la microscopía óptica. Las imágenes que estos producen cuando se observan a través de polarizadores cruzados están asociadas a texturas características cuyo origen se debe a los defectos que existen en el orden que presentan. No obstante, debemos tener en cuenta que su aspecto puede variar con la orientación respecto de los polarizadores, con la cantidad de muestra observada e incluso con la composición para los cristales líquidos liotrópicos. En el caso de mesofases laminares los defectos estructurales más típicos se denominan “oily streaks” y consisten en bandas de estructura compleja cuya característica principal es que están formadas por cadenas de elipses y aunque se conocen desde 1904 aún se debate sobre su origen [Boltenhagen 1991].

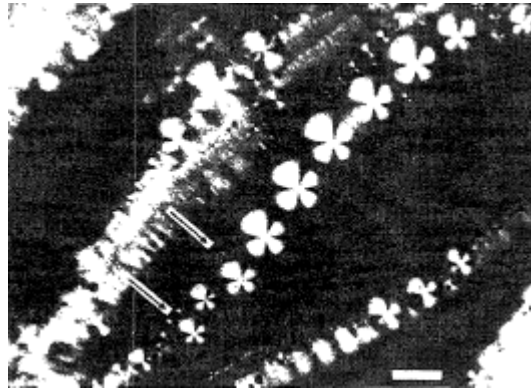


Figura II.2 "Oily streaks" en la fase L_α , barra= 50 μm [Boltenhagen 1991].

La caracterización mediante microscopía óptica de las muestras se lleva a cabo mediante un microscopio Nikon modelo Labophot. Se emplean dos objetivos de diferente distancia focal que permiten obtener 10 y 40 aumentos. Para estas medidas las muestras se colocan entre un cubre y un portamuestras. Las imágenes se han obtenido con una cámara de fotomicrografía DS-5M conectada a una unidad de control y monitorización DS-L1.

II.3.2.2 Difracción de rayos X de ángulo bajo

La difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXS) es debida a la heterogeneidad de la densidad eléctrica a distancias que son grandes en comparación con la longitud de onda de los rayos X. Las medidas de SAXS pueden distinguir organizaciones entre 5 y 500 Å. Se emplea para determinar, a escala microscópica, la estructura y el tamaño de agrupaciones en muestras con orden intermolecular.

Se define el vector de dispersión q mediante la siguiente ecuación:

$$q = k_d - k_0 \quad (\text{II. 28})$$

donde k_0 es el vector de onda incidente y k_d es el vector de onda dispersada.

Como la dispersión es elástica, las magnitudes de k_d y k_0 son ambas iguales a $\frac{2\pi}{\lambda}$, donde λ es la longitud de onda y se obtiene:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen } 2\theta \quad (\text{II. 29})$$

donde 2θ es el ángulo de dispersión.

Para identificar los diferentes planos y direcciones en un cristal o un cristal líquido se usan los índices de Miller (hkl), que determinan la orientación de los planos en relación a los ejes de la celda unidad. Si alguno de los índices de Miller es cero, significa que los planos son paralelos a ese eje.

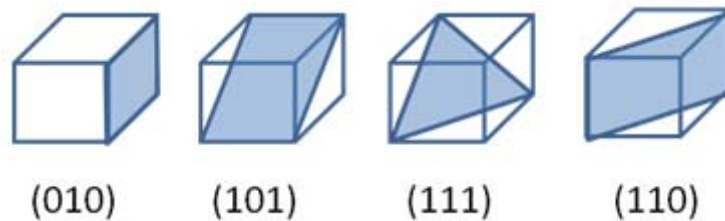


Figura II.3 Ejemplos de planos de dispersión e índices de Miller de la celda unidad cúbica.

En una estructura laminar todos los planos de dispersión son paralelos entre ellos, por lo que dos de los índices de Miller son nulos y solo es necesario l para caracterizar su ordenamiento.

La distancia entre dos láminas es igual a d que se puede obtener aplicando la relación:

$$d = d_l l \quad (\text{II. 30})$$

donde el índice de Miller l puede ser cualquier número entero, y es 1 para el pico de difracción de primer orden.

Las medidas que aquí se presentan se han realizado en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en Grenoble (Francia), en la línea BM16. Las muestras se han irradiado con una longitud de onda $\lambda=0.979 \text{ \AA}$, y las imágenes bi-dimensionales se han registrado con un detector CCD (MARCCD 165), con una resolución de 1024×1024 píxeles y un tamaño de píxel de $159 \mu\text{m}$. Las muestras se han introducido en capilares de vidrio y la distancia de la muestra al detector ha sido de 1381 mm.

Las imágenes obtenidas se procesan para obtener la intensidad de dispersión (I) en función del módulo del vector de dispersión q y se normalizan para compensar las fluctuaciones de la intensidad de la fuente de Sincrotrón. Para todo ello se ha utilizado el programa fit2D. Cada muestra se ha medido en tres posiciones diferentes del portamuestras, además en cada posición se han efectuado tres medidas. Todo ello con el objetivo de detectar posibles inhomogeneidades, descartar degradación de la muestra y obtener la barra de error en la determinación de las posiciones de los picos. En la mayoría de los casos el tiempo de irradiación ha sido de 40s, pero este es un parámetro que varía de una medida a otras.

Una vez obtenidos los difractogramas, la posición de los picos es uno de los datos más importantes que se debe analizar, ya que está asociada a la distancia entre dos planos de difracción. Estos espaciados se calculan a partir de la expresión:

$$d_l = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{II. 31})$$

A partir del pico de difracción de primer orden, que corresponde al mayor espaciado (menor valor de q), se puede obtener el factor de red que está relacionado con la distancia fundamental de la celda unidad y con la posición relativa de los picos de difracción se puede determinar la estructura de la muestra, así por ejemplo cuando esta relación entre las posiciones de los picos es:

- 1, 2, 3, 4 indica que se tiene una estructura laminar.
- 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$ y $\sqrt{9}$ corresponde a una estructura hexagonal.
- $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{10}$, $\sqrt{11}$, $\sqrt{11}$, $\sqrt{12}$ y $\sqrt{13}$ revela que se trata de una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

Como vemos, cuanto mayor sea el número de picos observados, mayor es la fiabilidad con la que se puede asignar la estructura de una muestra a partir de su difractograma, su insuficiencia hace que con frecuencia sea preciso recurrir a datos adicionales, proporcionados por otras técnicas, para confirmar los resultados.

Los rayos X también se han empleado para iniciar la polimerización *in situ*, esta técnica permite de controlar el diseño del producto deseado, partiendo de una estructura bien definida. En nuestro caso se parte de una estructura laminar en la que, los monómeros se encontraron disueltos en la capa de agua entre las bicapas del surfactante. Se introduce la muestra en un capilar de vidrio de 1 mm. El procedimiento empleado en la polimerización *in situ* consiste en irradiar la muestra 150 veces sucesivas mediante rayos X de ángulo bajo (SAXS) con radiación sincrotrón. El tiempo de irradiación ha sido de 1s, y el tiempo entre los pulsos de irradiación ha sido prácticamente despreciable.

La variación de los difractogramas a lo largo del tiempo permite determinar el efecto de la polimerización *in situ* en la estructura de la mesofase laminar.

II.3.2.3 RMN de deuterio

La RMN de ^2H es una técnica muy útil para el estudio de los diagramas de fases, dado que permite mostrar la existencia de fases anisotrópicas en las muestras, así como la coexistencia de varias fases, incluso cuando no hay separación de fases macroscópica.

En un medio isotrópico (disolución), donde las moléculas presentan una elevada movilidad (rotacional y traslacional), solo se observa en el espectro de RMN el desplazamiento químico y el acoplamiento escalar. Esto es debido a que los acoplamientos dipolares y cuadrupolares son dependientes de la orientación de la molécula con respecto al campo magnético aplicado (B_0) y se anulan al promediar los movimientos erráticos en el volumen total de la muestra, así los espectros obtenidos presentan señales muy estrechas y bien resueltas. Por el contrario, en un medio anisotrópico, la movilidad molecular está restringida por lo que las moléculas presentan una orientación relativa fija respecto a (B_0) y esto permite observar las interacciones espectroscópicas obteniendo así una mayor información estructural.

El deuterio posee un número cuántico de spin $I=1$ y por tanto presenta un momento cuadrupolar magnético que puede acoplarse con gradientes de un campo eléctrico. Según el efecto Zeeman, cuando una fase anisotrópica está sometida a un

campo magnético el nivel excitado del núcleo se desdobra en dos niveles cuya separación (Δ) depende de la orientación del medio local de la molécula.

$$\Delta = \sum |P_i \partial_{Q_i} S_i| \quad (\text{II. 32})$$

donde P_i es la fracción de núcleos de ^2H en la posición i y $\partial_{Q_i} S_i$ es la interacción cuadrupolar promedio en la posición i , ya que S_i representa el parámetro de orden, que está asociado a la orientación promedio de las moléculas y se calcula como el promedio $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ en el que θ , es el ángulo que forma el campo magnético con la dirección del componente principal del gradiente del campo eléctrico y ∂_{Q_i} es la constante de acoplamiento cuadrupolar efectiva.

Las medidas se han realizado en un equipo Bruker DMX-200 a 25°C y una frecuencia de 30,72 MHz. La Tabla II.38 recoge los parámetros de medida.

Tabla II.38 Parámetros empleados en las medidas de RMN de ^2H .

Parámetros	valor
Longitud de pulso a 90°	8,12 μs
Tiempo muerto	50 μs
Anchura espectral	6-15,5 kHz
Número de barridos	256



III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1 MESOFASES DEL SISTEMA AOT/AGUA

La mezcla de AOT y agua constituye un sistema liotrópico muy conocido, que nos permitirá optimizar el proceso de preparación de muestras, así como contrastar los datos obtenidos experimentalmente con respecto a lo reportado en la bibliografía. También vamos a utilizar estos datos como patrones, para comparar las propiedades de estas muestras con las que contienen un tercer componente: monómero o polímero.

Atendiendo al diagrama de fases del sistema AOT/agua (ver Figura I.11), se han seleccionado una serie de mezclas cuyo contenido en AOT varía entre el 20 y el 45 % en peso (Tabla II.3), que en el diagrama de fases corresponden a la región donde existe la mesofase laminar.

Todas las muestras preparadas presentan una única fase macroscópica de aspecto transparente. Se han observado las muestras preparadas utilizando microscopía con polarizadores cruzados y se ha comprobado que todas son anisotrópicas y exhiben una textura característica de una estructura laminar. A modo de ejemplo, en la Figura III.1 se observa una micrografía obtenida entre polarizadores cruzados en la que se puede apreciar una textura donde se observan los “oily streaks” característicos de la estructura laminar.

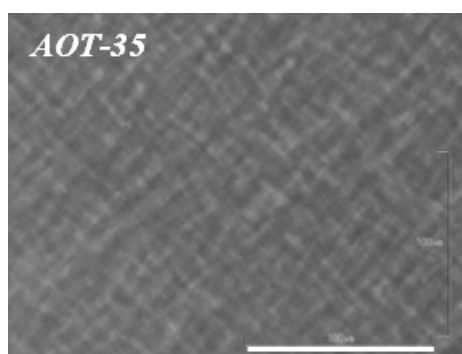


Figura III.1 Textura de la muestra con 35% de AOT, barra = 100 μ m.

Como técnica complementaria hemos empleado la RMN-²H que permite determinar el número de fases que hay en las muestras, incluso en ausencia de separación macroscópica de fases. Con este fin hemos preparado muestras de

composición parecida a las interiores pero con agua deuterada, esta serie se denomina HAOT-# (donde H indica que el disolvente ha sido agua deuterada, del inglés *heavy*). La (Tabla II.4) recoge la composición de dichas muestras.

Las muestras preparadas tienen una elevada viscosidad y las densidades de los componentes son muy parecidas, por lo tanto es preciso conocer el tiempo de equilibrado que es necesario esperar para que los resultados de RMN de ^2H proporcionen datos cuantitativos. Hasta el momento no se conoce ningún método que pueda garantizar el equilibrado de forma sistemática, y tampoco hay una norma, ni siquiera para un mismo sistema. Por esta razón hemos considerado conveniente hacer un estudio en el tiempo para establecer un criterio de estabilidad.

El estudio de la evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H permite determinar si existen cambios en su organización o, en el caso de sistemas que tienen más de una fase, indicios de un avance en el proceso de la separación macroscópica de fases. En la Figura III.2 se encuentran los espectros obtenidos a lo largo del tiempo para dos de las muestra del sistema AOT/ D_2O ; las que tienen mayor y menor concentración de AOT. Para facilitar su comparación se han normalizado en el máximo.

Se han hecho tres medidas para cada muestra, la primera un mes después de su preparación, la segunda a los ocho meses y la última después de dieciséis meses. La muestra con mayor cantidad de surfactante presenta un desdoblamiento cuadrupolar lateral bien definido y dos hombros, pero con el transcurso del tiempo no se aprecian cambios significativos; solo se observa que el valle entre los dos picos se hace más profundo. Esto puede interpretarse como que en esta muestra se ha alcanzado una situación, en la práctica, estacionaria. En cambio, la muestra con menor cantidad de surfactante presenta inicialmente un solo pico central, pero con el transcurso del tiempo este se hace más ancho y se van definiendo dos hombros. Finalmente, en la medida que se realizó a los dieciséis meses, se observa claramente desdoblamiento lateral y otros dos puntos de inflexión, el resto de las medidas de esta serie presentan una evolución temporal intermedia a la de estas muestras. Por lo tanto, aunque algunas muestras no requieren tanto tiempo de equilibrado, parece necesario esperar más de un año antes de realizar medidas cuantitativas, con el fin de garantizar que todas las muestras están en

condiciones próximas al equilibrio.

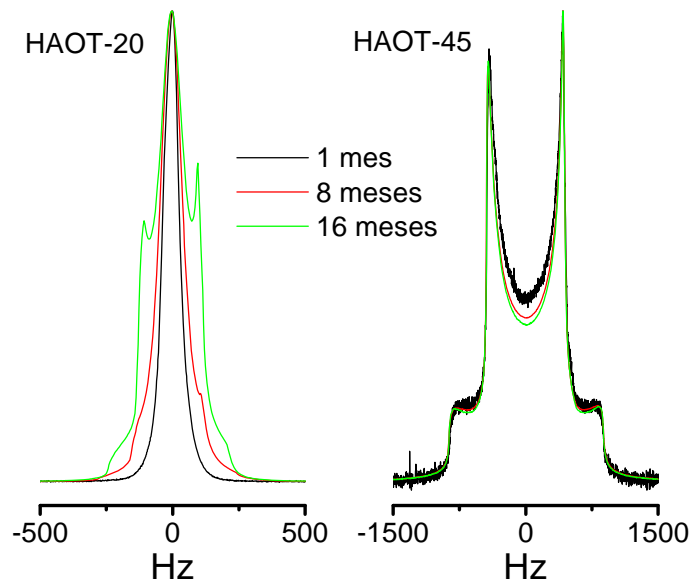


Figura III.2 Evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H correspondientes a dos de las muestras de la serie HAOT-#. Los espectros han sido normalizados y centrados.

En la Figura III.3 se superponen los espectros de RMN de ^2H obtenidos a los dieciséis meses de equilibrado. En todas las muestras, excepto en la de mayor concentración de AOT, aparece un pico central junto con el doblete y otros dos hombros a mayor distancia de la posición central. La intensidad del pico disminuye, en relación al doblete, cuando aumenta la concentración de AOT.

El pico central que aparece, en las muestras con concentraciones bajas de surfactante, puede asociarse a que una parte de la fase anisotrópica está formada por dominios ordenados de pequeñas dimensiones (microcristalitos) que en promedio están ordenados al azar [Chidichimo 1987], [Muzzalupo 1995].

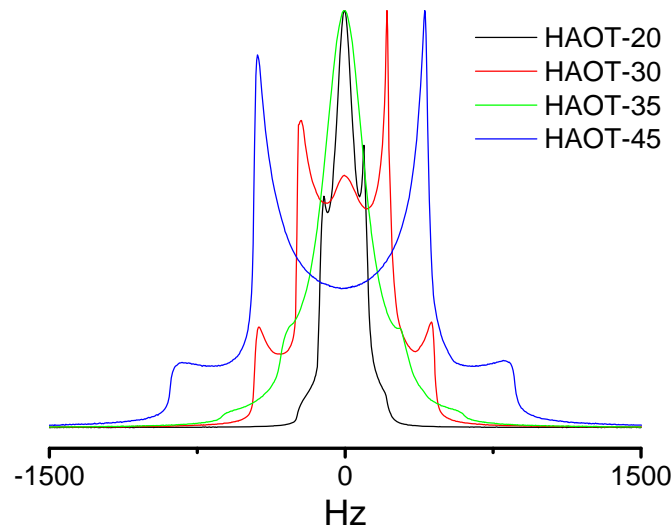


Figura III.3 Espectros de RMN de ^2H , normalizados y centrados, correspondientes a la serie HAOT-# obtenidos dieciséis meses después de la preparación de las muestras.

La Tabla III.1 recoge los valores de la distancia en Hz entre los dos picos del doblete Δ y de la distancia entre los dos hombros 2Δ . Se aprecia que la distancia entre los hombros es el doble de la distancia entre los picos, lo que confirma la existencia de una estructura laminar.

Tabla III.1 Desdoblamiento cuadrupolar de las muestras de la serie HAOT-#.

Muestra	Δ (Hz)	2Δ (Hz)
HAOT-20	200 ± 40	430
HAOT-30	440 ± 40	870
HAOT-35	580 ± 70	1200
HAOT-45	850 ± 50	1720

En la Figura III.4 se observa como el desdoblamiento cuadrupolar, Δ , aumenta linealmente con la concentración de AOT. De hecho se puede relacionar el desdoblamiento cuadrupolar con la concentración de agua en la fase anisotrópica (X_{D_2O}) a través de la ecuación (III. 1) [Zhang1995].

$$\Delta = n\vartheta_Q s(1 - X_{D_2O})/X_{D_2O} \tag{III. 1}$$

donde ϑ_Q es la constante de desdoblamiento cuadrupolar efectiva (220 Hz para el

deuterio en la molécula de agua), n es el número de hidratación promedio en las moléculas anfifílicas de la bicapa, s es el parámetro de orden y X_{D_2O} es la fracción molar de agua en la fase, de forma que podemos considerar que todos los parámetros son constantes excepto el último. De acuerdo con esta expresión, el desdoblamiento cuadrupolar aumenta a medida que disminuye la concentración de agua en la fase ordenada, es decir cuando aumenta la concentración de surfactante.

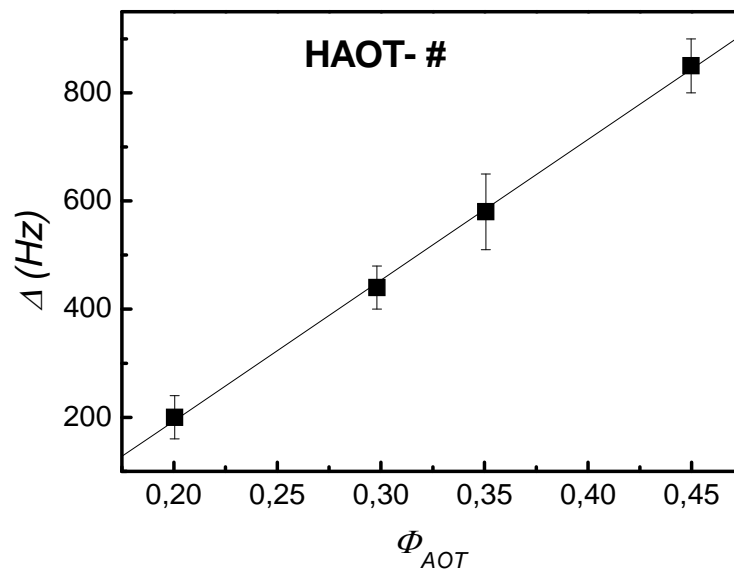


Figura III.4 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ , de las muestras de la serie HAOT-# en función de la fracción en volumen de AOT.

Para analizar la estructura de estas fases ordenadas se recurre a los difractogramas de rayos X de bajo ángulo. En la Figura III.5 se muestra los de la serie AOT-#, donde se observa una línea de base formada por una banda ancha situada entre $q=1,3 \text{ nm}^{-1}$ y $q=4,3 \text{ nm}^{-1}$, que es característica del sistema AOT/agua con estructura laminar [Nallet 1993] y tres picos cuya intensidad se ve afectada por la línea de base. En la Tabla III.2 podemos ver los valores del vector de posición asociados a las posiciones de los picos que aparecen para cada una de las muestras. La posición relativa de estos picos es 1:2:3, que está de acuerdo con una estructura laminar.

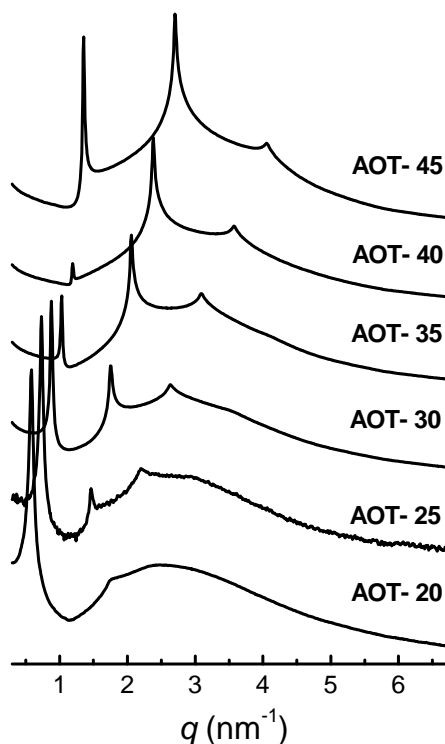


Figura III.5 Diffractogramas correspondientes a la serie de muestras AOT-#. Intensidad en escala logarítmica.

La intensidad del primer pico de difracción exhibe un comportamiento anómalo con la variación de la concentración de AOT, ya que disminuye hasta casi desaparecer (muestra AOT-40), y posteriormente aumenta su intensidad con la concentración de tensioactivo. Dicho comportamiento ha sido reportado previamente encontrándose que el pico de difracción de primer orden desaparece para una concentración de 41 % [Fontell 1973], [Callaghan 1983], [Nallet 1993].

La causa concreta de la desaparición de este pico no es bien conocida, aunque ha sido muy estudiada. Así, diversos estudios realizados, sobre la estructura del agua confinada en el sistema laminar AOT/agua, indican que se puede distinguir entre al menos dos tipos de agua: el agua libre, y el agua de red. Dichos estudios demuestran que para espaciados de la lámina de agua, d_w , comprendidos entre 19 y 4 nm, la estructura del agua no varía, pero que por debajo de 4 nm el agua de red o agua ligada es la dominante [Boissière 2002], [Prouzet 2010]. Este valor crítico de d_w se produce en el sistema binario para una concentración del 40%. De acuerdo con esto, también se ha encontrado que la difusión del agua aumenta con la concentración de AOT, llegando a un

máximo en torno al 40% de AOT, a partir del cual disminuye [Callaghan 1983]. Todo ello indica que a partir de esta concentración existe menos agua libre y este cambio en la estructura del agua produce un cambio en la flexibilidad de las bicapas de forma que en torno a esta concentración el sistema evolucionaría de bicapas flexibles, en las que se podrían producir diferentes tipos de defectos [Chidichimo 1987], a bicapas densas [Zhuang 2005].

El espaciado, d , se determina a partir de la posición del primer pico de difracción en los difractogramas. Utilizando la siguiente expresión:

$$d = 2\pi/q \quad (\text{III. 2})$$

Los valores de d así obtenidos se muestran en la Tabla III.2.

Tabla III.2 Posición de los picos (q), relación entre la posición de dichos picos y espaciado experimental (d) de la serie AOT-#.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_1:q_2:q_3$	$d \pm 0,08$ (nm)
AOT-20	0,584	1,339	1,757	1:2:3	10,76
AOT-25	0,723	1,464	2,197	1:2:3	8,69
AOT-30	0,877	1,750	2,637	1:2:3	7,16
AOT-35	1,031	2,060	3,090	1:2:3	6,10
AOT-40	1,192	2,381	3,569	1:2:3	5,27
AOT-45	1,351	2,700	4,050	1:2:3	4,65

A partir del espaciado es posible determinar el espesor de la bicapa, d_{AOT} , utilizando la siguiente regla de dilución [Hyde 1995]:

$$d_{AOT} = d \Phi_{AOT} \quad (\text{III. 3})$$

Para los cálculos que desarrollaremos es necesario emplear la concentración expresada como fracción en volumen, Φ_{AOT} . Para calcular estas fracciones se han empleado las densidades bibliográficas del AOT y del agua (1,14 g/L para el AOT [Ekwall, 1970] y 0,99704 g/L para el agua).

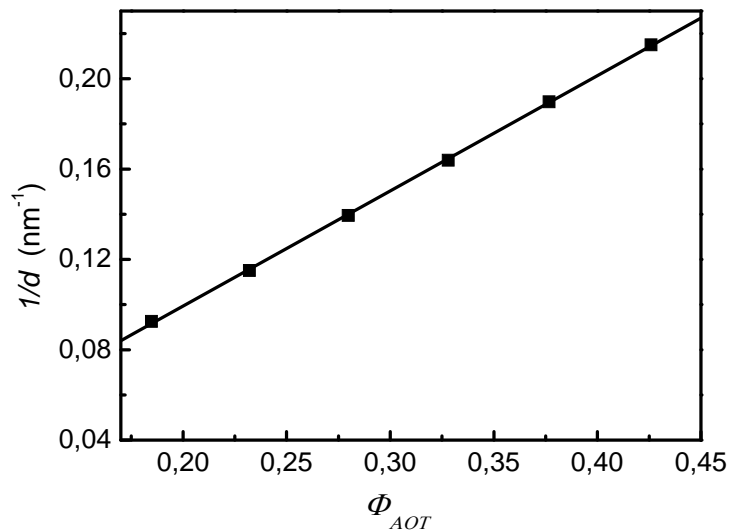


Figura III.6 Inverso del espaciado frente a la fracción en volumen de AOT para las muestras de AOT/agua.

De acuerdo con la expresión anterior, la representación inverso del espaciado frente a la fracción en volumen de AOT debe ser una línea recta, y la pendiente corresponde al inverso del espesor de la bicapa, d_{AOT} . La Figura III.6 muestra que los datos experimentales de las muestras preparadas se ajustan a dicha regla de dilución. De la pendiente obtenemos, $d_{AOT} = 1,95$ nm, que está en consonancia con los datos de la bibliografía que oscilan entre 1,9 y 2,1 nm [Ekwall 1970], [Fontell 1973] y [Nallet 1993].

III.2 INCORPORACIÓN DE MOLÉCULAS NEUTRAS A LA MESOFASE LAMINAR DEL SISTEMA AOT/AGUA

En este apartado vamos a estudiar la incorporación de moléculas neutras al sistema liotrópico AOT/agua. Trabajaremos en la región de concentraciones de AOT donde existe una sola fase laminar para el sistema binario AOT/agua, y hemos analizado cómo afecta la existencia de una tercera sustancia a la estructura de la mesofase.

Comenzaremos con el estudio del efecto de la acrilamida y, a continuación, analizaremos el del homopolímero correspondiente, la poliacrilamida. Ambas son moléculas muy hidrofílicas, por lo que se situarán preferentemente en las láminas de agua. Por otra parte, estudios previos indican que, ni la acrilamida [Pacios 2006] ni la

poliacrilamida [Ficheux 1997], interaccionan de forma específica con el surfactante.

A continuación estudiaremos el efecto de la *N*-isopropilacrilamida y su homopolímero, la poli-*N*-isopropilacrilamida en el mismo sistema laminar AOT/agua. Un trabajo previo realizado con el monómero indica que existe una interacción específica entre este y el surfactante [Pacios 2006], por lo que se prevé el mismo tipo de interacción en el caso del polímero. Por otra parte, como es bien conocido, la PNIPA tiene una con una LCST en torno a los 32 °C y por esta razón resulta conveniente hacer un estudio con la temperatura, analizando el efecto del polímero en la mesofase laminar por debajo y por encima de dicha temperatura crítica.

III.2.1 EFECTO DE LA ACRILAMIDA

Con el objetivo de determinar la influencia de la presencia de la acrilamida (A) en la formación de la fase laminar del sistema AOT/agua, se han preparado dos series: en la serie A_S-# el porcentaje de tensioactivo varía entre el 20 y el 45% y se mantiene constante la cantidad de acrilamida en un 1,25%. En la S_A-#, el porcentaje de acrilamida varía entre el 0,5 y el 5% y se mantiene constante la cantidad de AOT en un 25% (ver Tabla II. 5).

Para algunos cálculos expresaremos la concentración como fracción en volumen. Para lo cual se han empleado, además de las densidades del AOT y del agua ya mencionadas, la de la acrilamida, que ha sido determinada experimentalmente con el densímetro obteniendo un valor de 1,082 g/L.

En la Figura III.7 se observa que todas las muestras con acrilamida presentan una sola fase transparente. Además, hemos observado que su viscosidad no varía apreciablemente, ni con el porcentaje de AOT ni con el porcentaje de A. En la parte inferior de la figura se aprecia que las muestras exhiben anisotropía cuando son observadas entre polarizadores cruzados, indicando que deben tener al menos una fase ordenada.

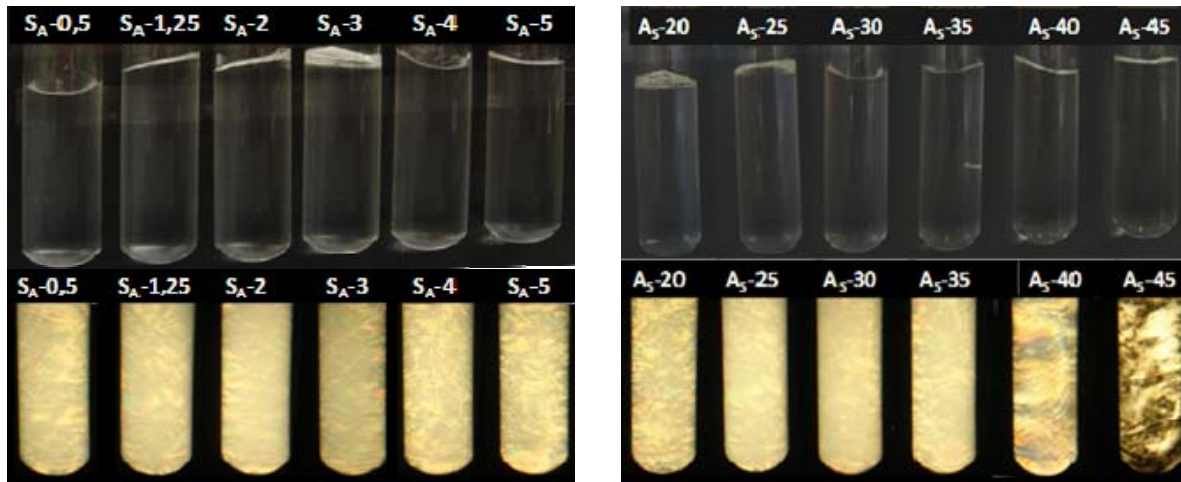


Figura III.7 Aspecto macroscópico de las muestras de la serie S_A -# y A_S -#. Arriba sin polarizadores cruzados, y abajo con polarizadores. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente

En las micrograffías de la serie S_A -#, realizadas sin polarizadores cruzados, no se observa un patrón de separación de fases, mientras que en las micrograffías con polarizadores cruzados se detectan los “oily streaks” característicos de la existencia de una fase laminar (Figura III.8).

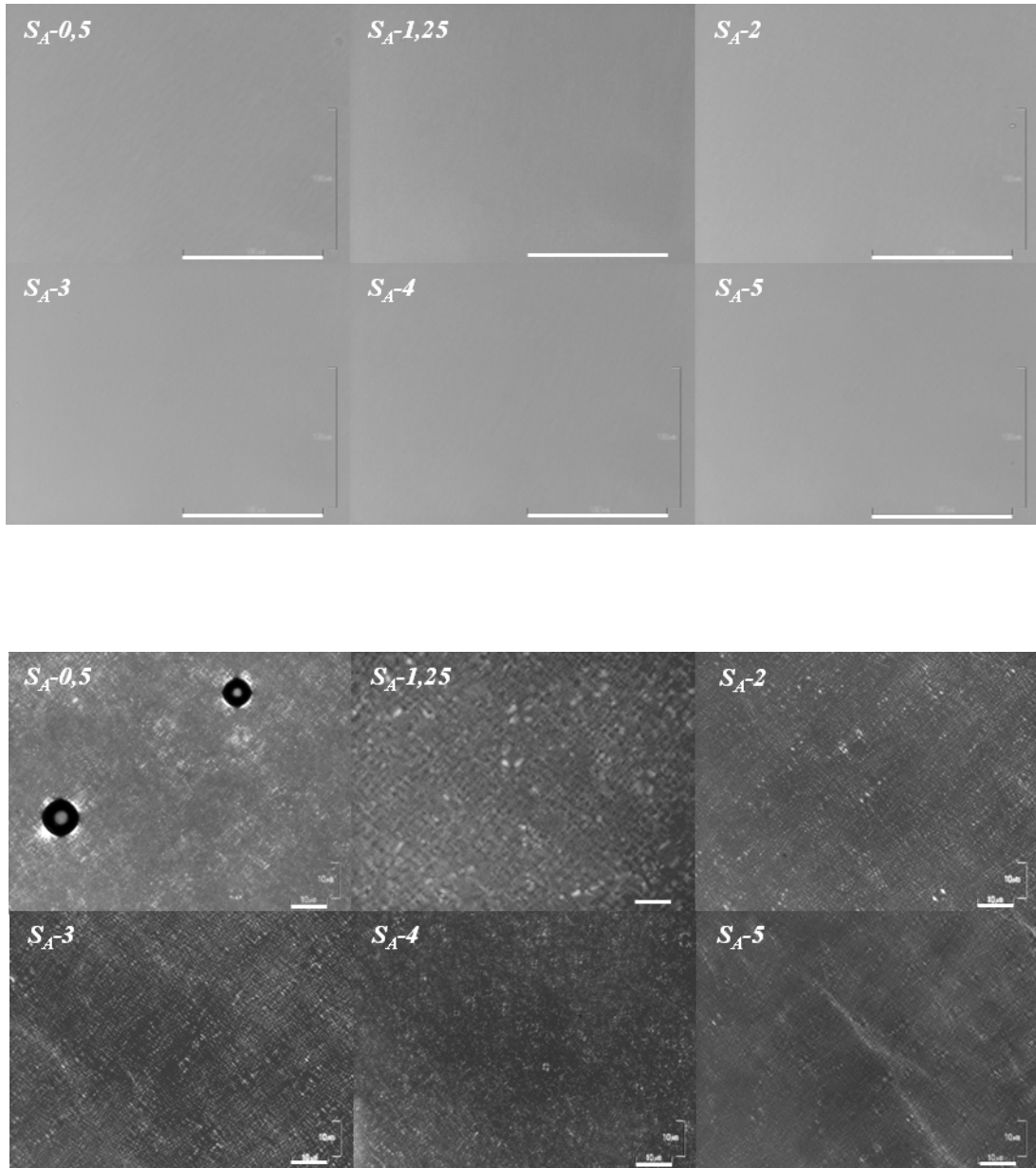


Figura III.8 Micrografías de las muestras de la serie S_A -#. Arriba sin polarizadores (Barra=100 μm) y abajo con polarizadores cruzados (Barra = 10 μm).

De la misma manera, las micrografías sin polarizadores cruzados de la serie A_S -# (Figura III.9) no muestran evidencia de separación de fases, mientras que en las micrografías realizadas con polarizadores cruzados se observan los “oily streaks” indicativos de la existencia una fase laminar.

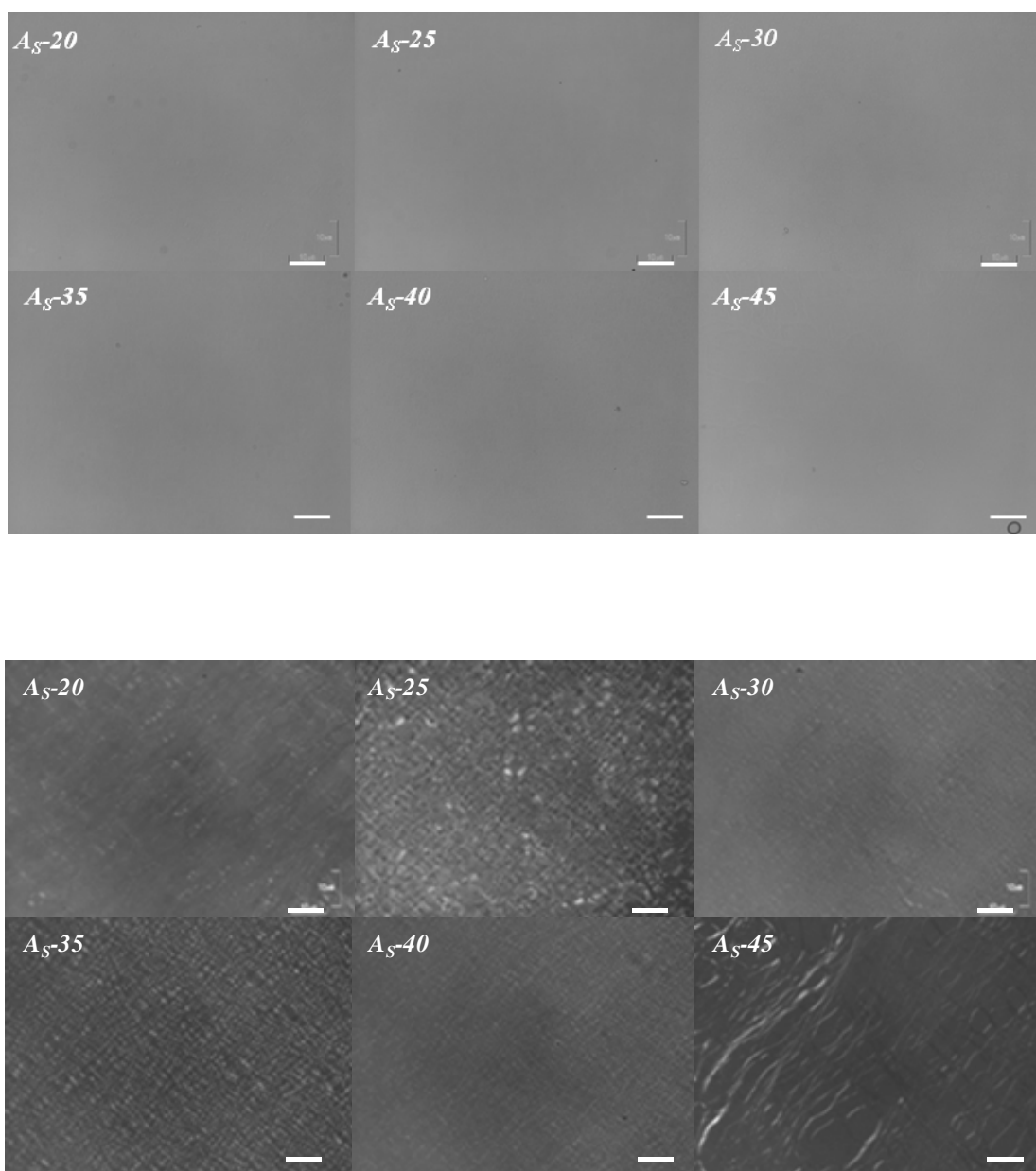


Figura III.9 Micrografías de las muestras de la serie A_S-#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 10 μm.

Los difractogramas de rayos X a bajo ángulo de las muestras con acrilamida presentan una línea de base similar a la que se encuentra en el sistema AOT/H₂O (ver epígrafe III.1), consistente en una banda ancha situada a valores de q comprendidos entre 1 y 4,35 nm⁻¹ y tres picos a posiciones relativas 1:2:3 que indican la existencia de una mesofase laminar (ver Figura III.10). En la serie A_S-# se observa que la intensidad

del primer pico de difracción disminuye hasta alcanzar un mínimo para un valor del 35% de AOT y posteriormente aumenta. Como fue explicado anteriormente, este comportamiento es característico del sistema AOT/agua, pero para el sistema bicomponente el pico desaparece cuando la concentración de AOT es del 41% [Nallet 1993]. Este resultado sugiere que el monómero modifica de alguna manera la estructura de las láminas. Tal y como hemos visto para el sistema binario podría deberse a una modificación de la estructura del agua que afectaría a la flexibilidad de las láminas.

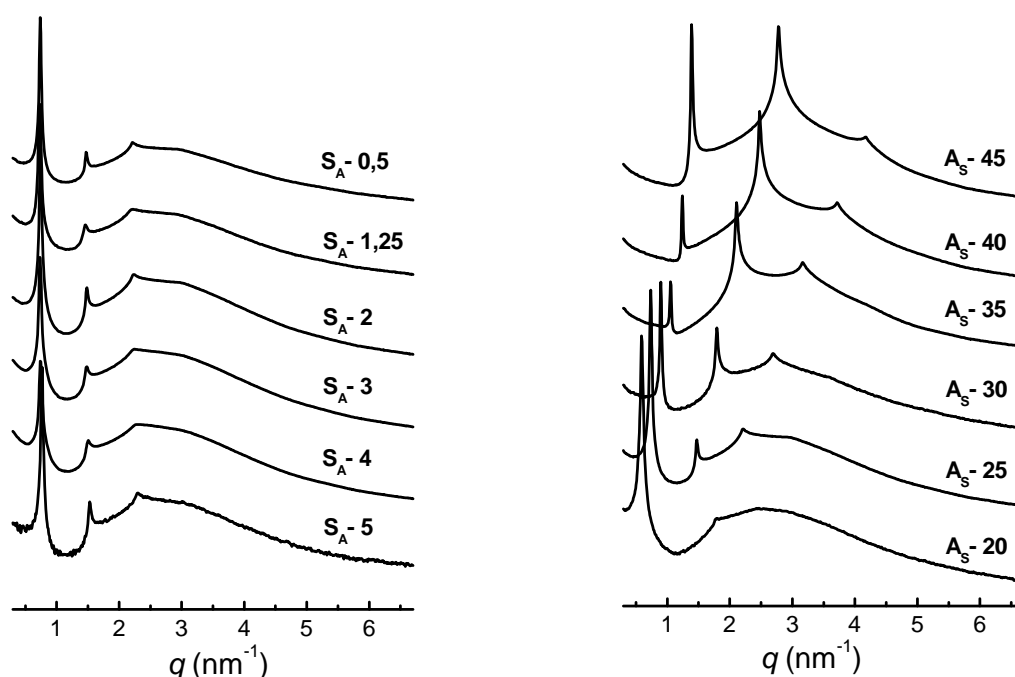


Figura III.10 Difractogramas de las muestras correspondientes a las series $A_S\text{-}\#$ y $S_A\text{-}\#$. La intensidad esta en escala logarítmica.

La Tabla III.3 recoge las posiciones de los picos de Bragg correspondientes a las dos series con acrilamida, la relación entre la posición de los picos y el espaciado característico de la estructura laminar.

Tabla III.3 Posiciones de los picos de difracción, relación entre las posiciones de dichos picos y espaciados (d) correspondientes a las muestras con acrilamida.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_1:q_2:q_3$	$d \pm 0,08$ (nm)
S _A -0,5	0,738	1,471	2,212	1:2:3	8,51
S _A -1,25	0,728	1,471	2,212	1:2:3	8,63
S _A -2	0,738	1,481	2,234	1:2:3	8,51
S _A -3	0,730	1,479	2,241	1:2:3	8,61
S _A -4	0,738	1,508	2,278	1:2:3	8,51
S _A -5	0,760	1,530	2,300	1:2:3	8,27
A _S -20	0,591	1,259	1,780	1:2:3	10,63
A _S -25	0,728	1,471	2,212	1:2:3	8,63
A _S -30	0,899	1,794	2,690	1:2:3	6,99
A _S -35	1,053	2,109	3,165	1:2:3	5,97
A _S -40	1,244	2,476	3,720	1:2:3	5,05
A _S -45	1,390	2,781	4,170	1:2:3	4,52

El espaciado es prácticamente constante en la serie S_A-#. Solo para la muestra con mayor concentración de monómero se observa una disminución. En la serie A_S-# el espaciado disminuye con la concentración de AOT, de acuerdo con lo esperado por comparación con el sistema binario AOT/agua.

Para analizar estos resultados debemos considerar que, cuando se añade una nueva sustancia a la mesofase laminar de un cristal líquido liotrópico, dependiendo de su naturaleza, se puede situar en cualquiera de los tres diferentes entornos:

- (i) En la región hidrófoba formada por las cadenas alifáticas del tensioactivo. En este caso el espaciado de la bicapa aumenta. Este comportamiento se ha observado en diversos sistemas, por ejemplo en el medio laminar formado por dodecil sulfato sódico/agua/pentanol cuando se añade dodecano [Safinya1986].
- (ii) En la región hidrófila formada por las capas de agua. Cuando la sustancia añadida es muy polar se disuelve en las láminas de agua sin que se modifique el espaciado de la estructura laminar [Pacios 2006].
- (iii) En la interfase de separación en la que se encuentra la parte polar hidratada del tensioactivo. Cuando esto ocurre, se induce un aumento del área por grupo polar

(A_P) correspondiente al tensioactivo. Esto se ha observado, por ejemplo, cuando se adiciona butanol en el medio formado por el copolímero tribloque poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) y agua [Alexandridis 1997].

Para el medio laminar formado por AOT y agua, el área de la cabeza polar, A_P , puede calcularse a partir de la ecuación:

$$A_P = \frac{2v_{AOT}}{d \Phi_{AOT}} \quad (\text{III. 4})$$

donde el denominador, corresponde al espesor de la bicapa (d_{AOT}) obtenido como el producto del espaciado mayor (d) por la fracción en volumen de AOT (Φ_{AOT}). En el numerador v_{AOT} es el volumen de una molécula de AOT, cuyo valor estimado es 639 \AA^3 [Magalhaes 1998].

A partir de los resultados obtenidos, hemos calculado el espesor de la bicapa y el área del grupo polar (ver Tabla III.4). Los resultados indican que la presencia de acrilamida no afecta significativamente al espaciado de la bicapa y, por tanto, tampoco al área del grupo polar. El valor encontrado para A_P está de acuerdo con el encontrado previamente para el sistema AOT/agua [Ekwall 1970] y [Fontell 1973], solo para las muestras S_A -5, A_S -40 y A_S -45 encontramos valores que son ligeramente diferentes.

Tabla III.4 Espesor de la bicapa de AOT y área de la cabeza polar en las muestras con acrilamida.

Muestra	$d_{AOT} \pm 0,03$ (nm)	$A_P \pm 0,009$ (nm²)	Muestra	$d_{AOT} \pm 0,03$ (nm)	$A_P \pm 0,009$ (nm²)
S_A -0,5	1,93	0,663	A_S -20	1,91	0,667
S_A -1,25	1,95	0,656	A_S -25	1,95	0,656
S_A -2	1,93	0,663	A_S -30	1,91	0,669
S_A -3	1,95	0,656	A_S -35	1,91	0,668
S_A -4	1,94	0,659	A_S -40	1,86	0,686
S_A -5	1,87	0,681	A_S -45	1,89	0,676

En un estudio realizado sobre incorporación de acrilamidas *N*-alquilsustituidas en el sistema laminar AOT/agua, se ha encontrado que estas interaccionan con las bicapas de AOT, de forma que: cuanto más hidrofóbica es la molécula, mayor es su efecto sobre la mesofase laminar [Pacios 2006]. De acuerdo con este estudio, una molécula muy hidrofílica, como es la acrilamida, debe tener un efecto prácticamente despreciable. Estas moléculas interaccionan poco con las bicapas, por lo que deben situarse preferentemente en las láminas de agua actuando como simples diluyentes.

III.2.2 EFECTO DE LA POLIACRILAMIDA

Una vez que hemos analizado el efecto de la adición de acrilamida al sistema AOT/agua, vamos a averiguar el efecto que produce la concatenación de unidades de acrilamida. Se trata de comparar el efecto del monómero con el del polímero correspondiente, la poliacrilamida (PA). Uno de los factores determinantes será el tamaño de las cadenas de polímero por lo que vamos a realizar ese estudio empleando tres polímeros con diferente peso molecular.

III.2.2.1 Caracterización de las poliacrilamidas

Para cada una de las tres poliacrilamidas empleadas, en la Tabla III.5 se recoge: la densidad, ρ , obtenida mediante densitometría; la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, obtenida por extrapolación de Huggins y Kraemer; el peso molecular promedio viscoso, \overline{M}_v , determinado con la ecuación de Mark-Houwink (ver epígrafe II.3.4.); el peso molecular promedio en peso, \overline{M}_w y el índice de polidispersidad, r , determinados ambos mediante SEC; el coeficiente de difusión, D_f , determinado experimentalmente usando la técnica PGSE y el radio hidrodinámico, R_h , que se calcula a partir de este. Para estimar R_h se ha utilizado la ecuación de Stokes-Einstein que establece la siguiente relación entre el coeficiente de difusión y la viscosidad, η :

$$D_f = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{III. 5})$$

donde: k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

Tabla III.5 Densidad, viscosidad intrínseca y concentración de solapamiento en agua a 25 °C, peso molecular promedio viscoso, peso molecular promedio en peso, polidispersidad, coeficiente de difusión y radio hidrodinámico de las poliacrilamidas empleadas.

Polímero	ρ (g/mL)	$[\eta]$ (dL/g)	c^* (g/dL)	\bar{M}_v (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	r	D_f (m ² /s)	R_h (nm)
PA1	1,340	0,039	25,37	500	563	3,6	$1,39 \times 10^{-10}$	1,3
PA2	1,195	0,09	11,11	$8,7 \times 10^3$	$4,5 \times 10^3$	7,0	$5,92 \times 10^{-11}$	3,1
PA3	1,270	6	0,17	$1,69 \times 10^6$	$5,7 \times 10^6$	1,2	$2,81 \times 10^{-12}$	64,8

Los pesos moleculares de los polímeros empleados son muy diferentes: La PA1 es un oligómero que está formado por cadenas muy cortas, del orden de 7 unidades monoméricas. La PA2 es una muestra polimérica de bajo peso molecular, pero las cadenas están formadas por algo más de una centena de unidades. Finalmente, la PA3 tiene un elevado peso molecular. Los resultados de las medidas de RMN de difusión son coherentes con los resultados obtenidos a partir de las medidas de viscosidad y con los de SEC (Figura III.11).

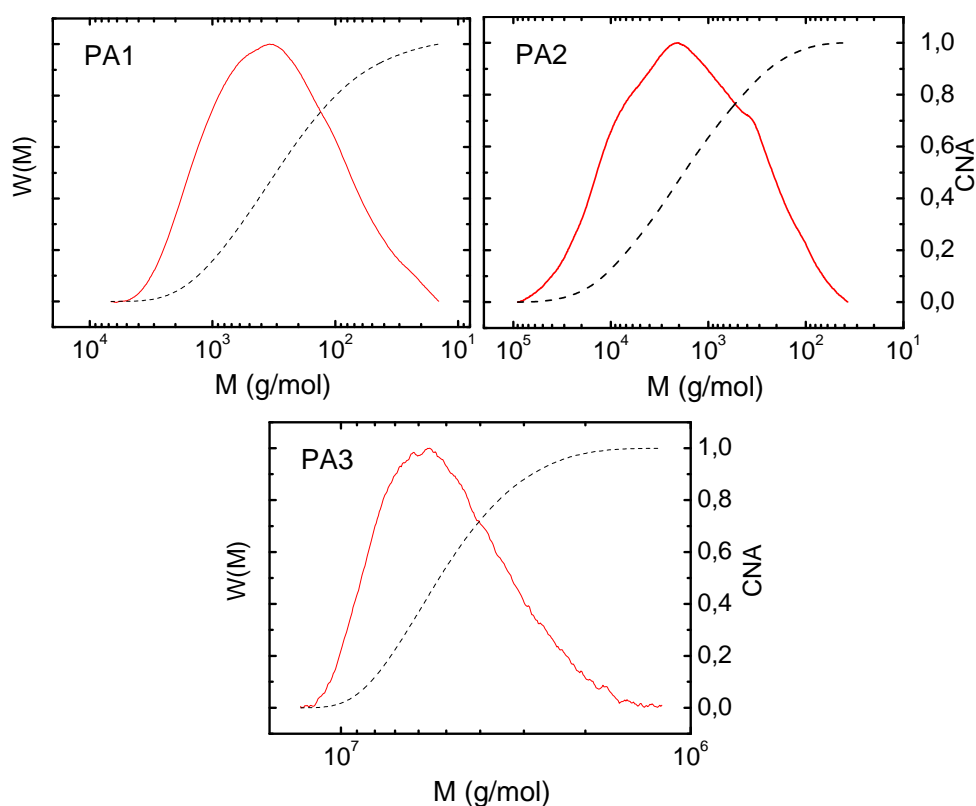


Figura III.11 Distribución de pesos moleculares de las muestras PA1, PA2 y PA3 obtenidas de las medidas de SEC en NaNO₃ (1M) (líneas continuas) y área acumulada normalizada CNA (líneas discontinuas), en función del peso molecular.

La concentración crítica de solapamiento es el inverso de la viscosidad intrínseca del polímero. Para concentraciones superiores a c^* las macromoléculas no forman ovillos aislados sino que forman una maraña distribuida homogéneamente en todo el volumen. Las concentraciones empleadas en este trabajo para los polímeros PA1 y PA2 son inferiores a la concentración crítica de solapamiento mientras que las empleadas para el polímero PA3 son superiores.

Para el análisis de los resultados obtenidos es necesario emplear con frecuencia las concentraciones expresadas como fracción en volumen y para su cálculo se han utilizado las densidades que aparecen en la Tabla III.5.

III.2.2.2 Organización del sistema AOT/PA/agua

Se han preparado varias series del sistema AOT/PA/agua empleando tres muestras de poliácridamida para estudiar el efecto de la variación del peso molecular. En unas se varía la concentración de surfactante manteniendo la de polímero en 1.25% ($PA_S\text{-}\#$) y en otras se varía la concentración del polímero manteniendo constante la de AOT en un 25% ($S_{PA}\text{-}\#$), un 30% ($S'_{PA}\text{-}\#$) o un 35% ($S''_{PA}\text{-}\#$). Las Tablas II.6 a II.10 resumen su composición.

Adicionalmente, con el fin de realizar el estudio de RMN de 2H , se han preparado muestras de composiciones similares a las series $S_{PA}\text{-}\#$ y $PA_S\text{-}\#$, empleando agua deuterada como disolvente (series $HPA_S\text{-}\#$ y $HS_{PA}\text{-}\#$). Las Tablas II.11 a II.13 recogen la composición de esas muestras.

Las mezclas estudiadas no presentan separación macroscópica de fases. En todas las muestras de las series $PA_S\text{-}\#$ se aprecia una turbidez que disminuye con el contenido de AOT y aumenta con el de polímero. En la Figura III.12 se presentan a modo de ejemplo las fotografías correspondientes a las series realizadas con PA3. Las muestras PA1 y PA2 se comportan de forma similar.

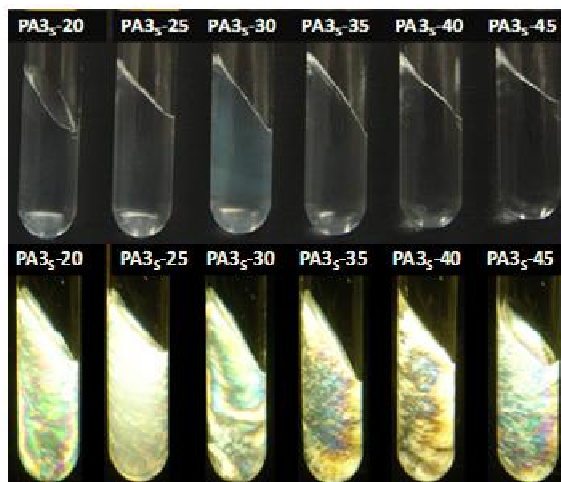


Figura III.12 Aspecto macroscópico de las muestras de las series $PA3_s\text{-}\#$ (izquierda Superior sin polarizadores cruzados, e inferior con polarizadores. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

En las series en las que varía la concentración de polímero ($S_{PA\text{-}\#}$, $S'_{PA\text{-}\#}$ y $S''_{PA\text{-}\#}$), las muestras con el polímero de menor peso molecular, PA1, son transparentes, independientemente de la concentración de AOT, lo que sugiere que no hay separación de fases a nivel microscópico (ver serie $S''_{PA1\text{-}\#}$ en la Figura III.13).

En las muestras con PA2 se aprecia una turbidez que aumenta con el contenido de surfactante y, dentro de cada serie, con el de polímero, lo que sugiere que existe una separación de fases a nivel microscópico (ver serie $S''_{PA2\text{-}\#}$ en la Figura III.13).

Las muestras con PA3 siguen este mismo comportamiento cuando la concentración de surfactante es del 25% (serie $S_{PA3\text{-}\#}$), pero cuando la concentración de surfactante aumenta al 30% ($S'_{PA3\text{-}\#}$), las dos primeras muestras exhiben turbidez, mientras que a concentraciones más altas se observa una sola fase transparente. La disminución de la turbidez puede estar relacionada con la semejanza del índice de refracción de las fases que se forman (ver Figura III.13). Además podemos apreciar que todas las muestras exhiben anisotropía cuando se observan a través de polarizadores cruzados, lo que indica que al menos una de las fases microscópicas es ordenada.

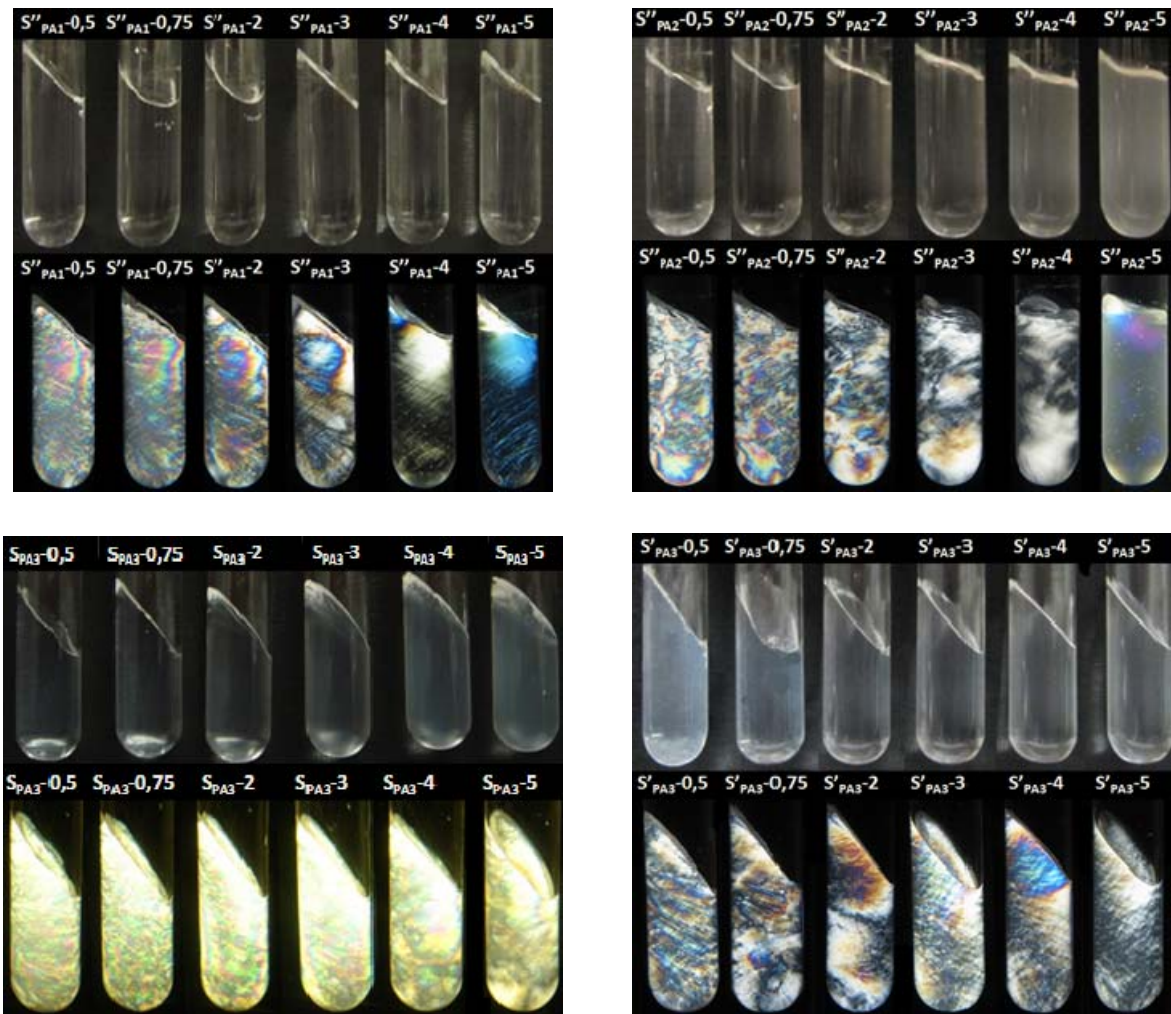


Figura III.13 Aspecto macroscópico de las muestras de las series $S''_{PA1-#}$ y $S''_{PA2-#}$, $S_{PA3-#}$ y $S'_{PA3-#}$. Superior sin polarizadores cruzados e inferior con polarizadores. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

Las microfografías de las series en las que varía la concentración de polímero, revelan diferentes condiciones de confinamiento dependiendo del peso molecular del polímero empleado. Así, en las microfografías sin polarizadores cruzados de las series $S_{PA1-#}$, $S'_{PA1-#}$ y $S''_{PA1-#}$ no se aprecia separación de fases (Figura III.14 - Figura III.16).

Por el contrario, para la serie $S_{PA2-#}$ se observa separación de fases a partir de la muestra con un 4% de polímero (Figura III.17). En contra de lo esperado, las series $S'_{PA2-#}$ y $S''_{PA2-#}$ no revelan un patrón característico de separación de fases (Figura III.18 y Figura III.19). No obstante, hay que tener en cuenta que la microscopía es una técnica con una sensibilidad limitada. En este sentido podemos afirmar que; cuando se observa separación de fases significa que existe, pero cuando no se detecta, no significa que no se

produzca dicha separación de fases. Para la serie $S_{PA3-#}$ la separación de fases se detecta antes, a partir de un 2% de polímero (Figura III.20), para serie S'_{PA3} se observa separación de fases a partir de la muestra con un 3% de polímero (Figura III.21).

Los resultados, son coherentes con los pesos moleculares de las muestras empleadas ya que: la muestra PA1 es oligomérica, por lo que podrá permanecer confinada en las láminas de agua; la PA2 tiene un peso molecular intermedio y la muestra PA3 tiene un elevado peso molecular, por lo que se favorece la separación de fases en las dos últimas. En las fotos con polarizadores cruzados de estas series se detectan los “oily streaks” que confirman la presencia de una fase laminar.

Del mismo modo, se han obtenido las micrografías sin y con polarizadores cruzados de las series en las que se varía la concentración de surfactante (Figura III.22-Figura III.24). Debido a la baja concentración de polímero empleada en estas series (1,25%), no se observa un patrón claro de separación de fases en las micrografías sin polarizadores cruzados, a excepción de las muestra $PA3_S-40$ y $PA3_S-45$ (Figura III.24). En las micrografías con polarizadores cruzados se observa la textura característica del ordenamiento laminar.

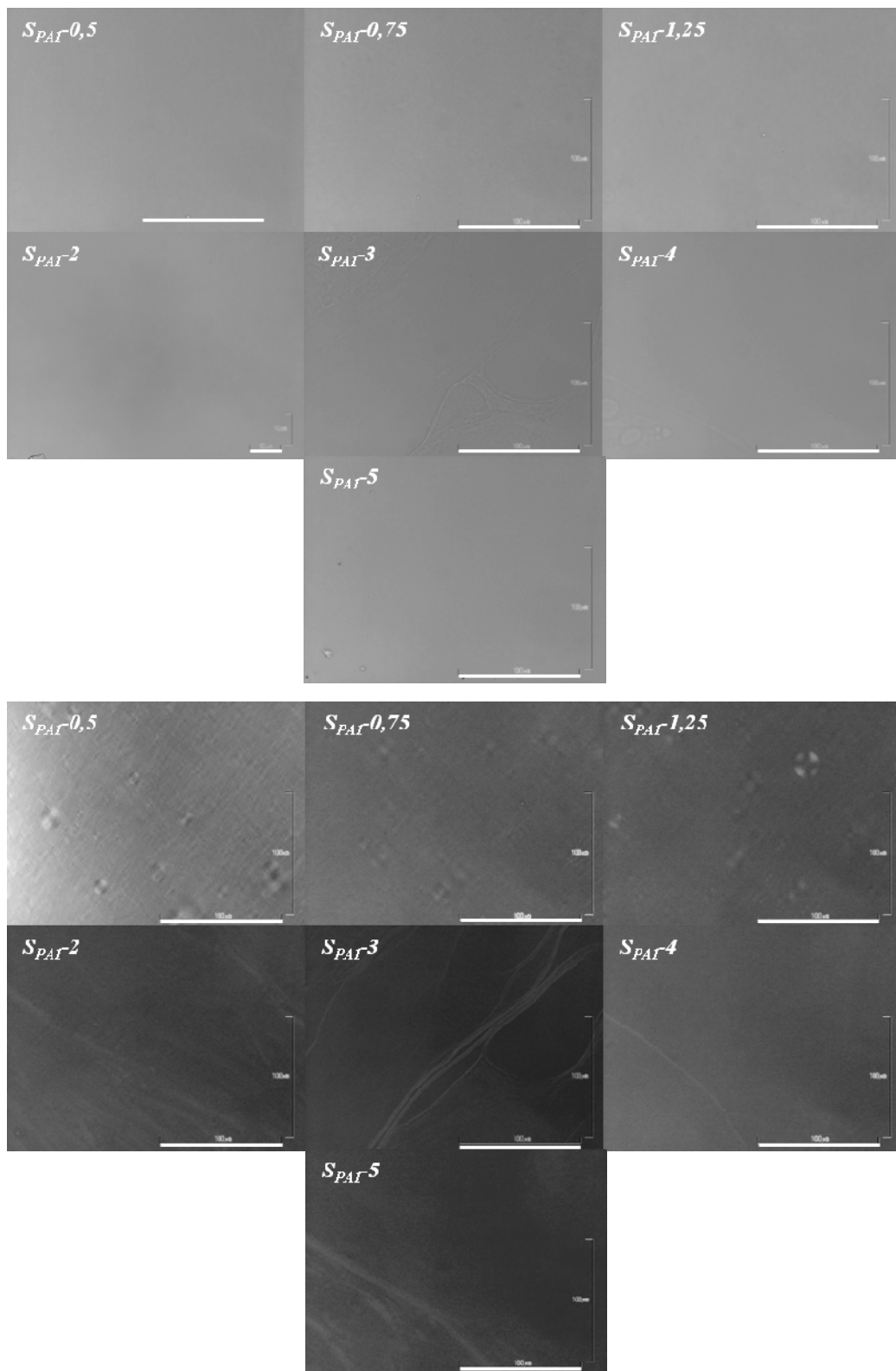


Figura III.14 Micrografías de las muestras de la serie $S_{PAI-#}$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm para todas salvo la muestra S_{PAI-2} sin polarizadores, donde la barra = 10 μm .

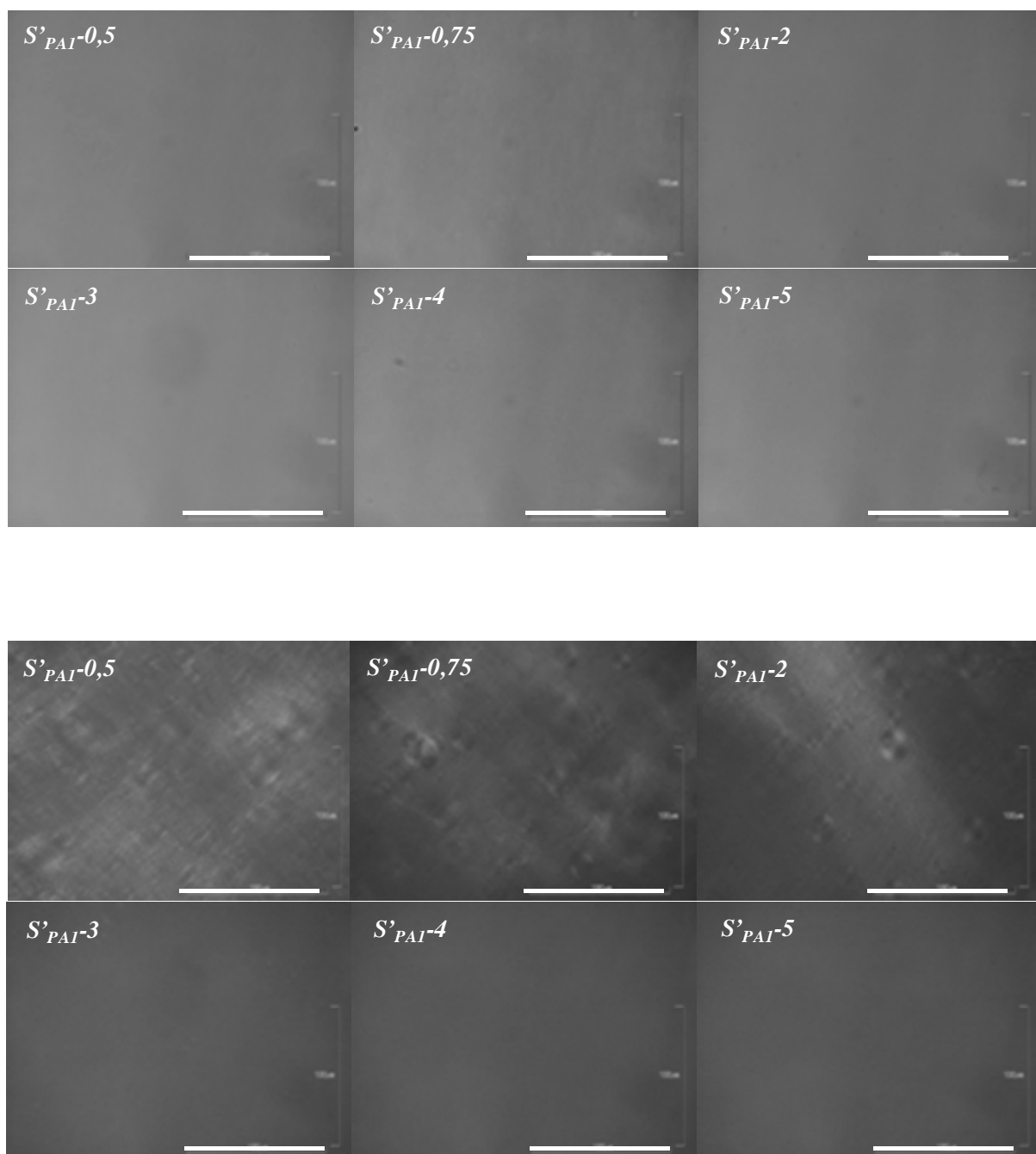


Figura III.15 Micrografías de las muestras de la serie $S'_{PAI-#}$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

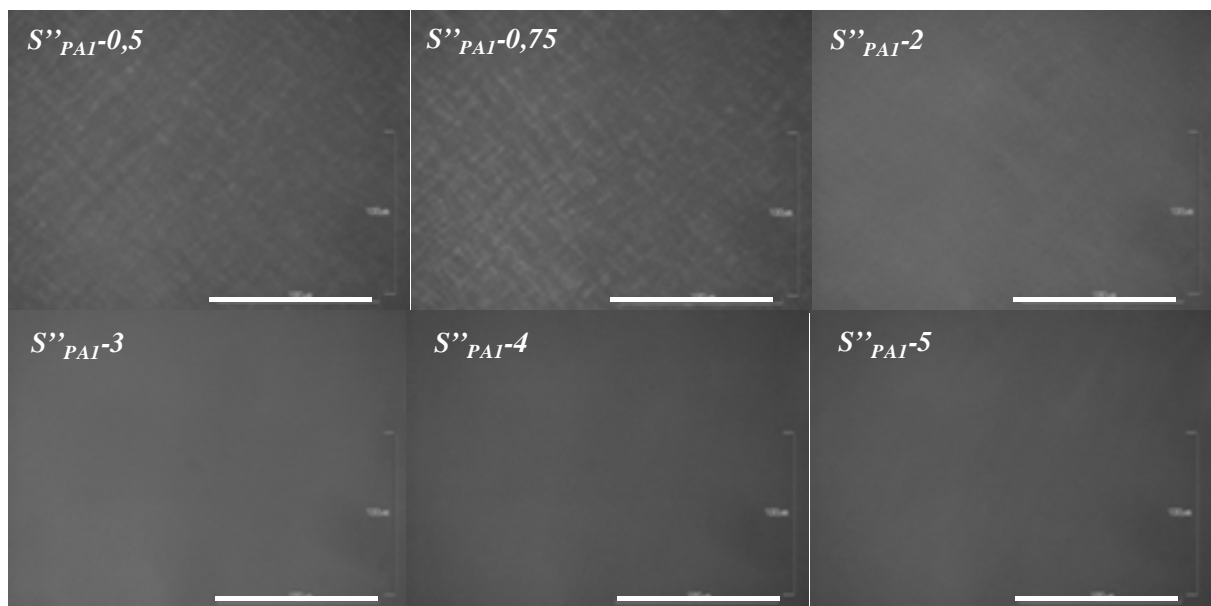
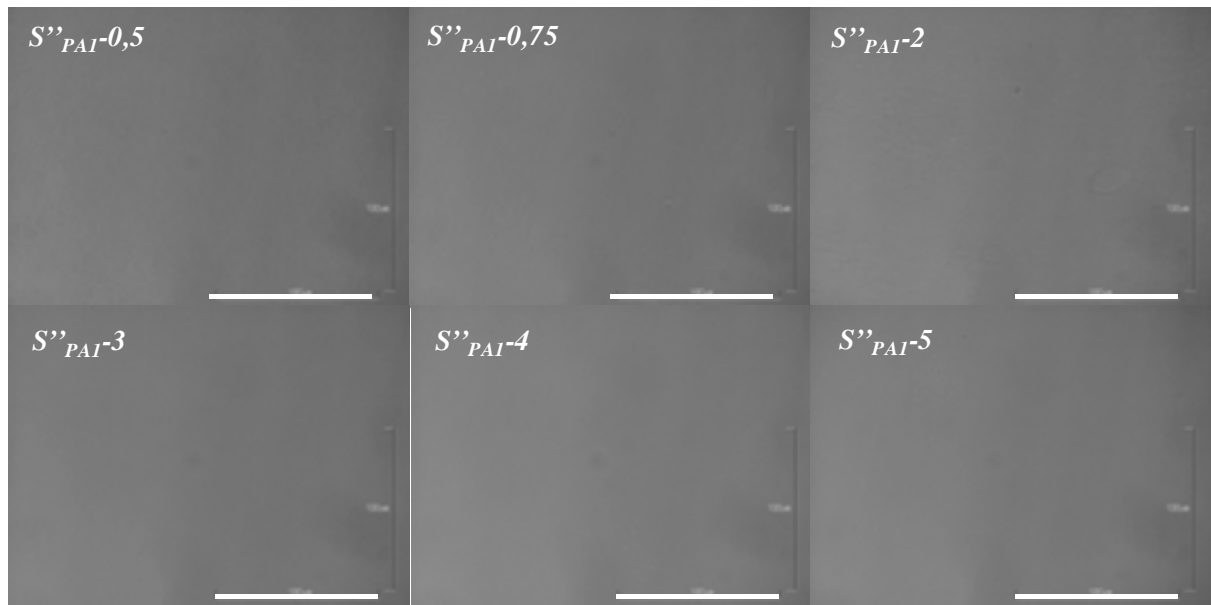


Figura III.16 Micrografías de las muestras de la serie $S''_{PAI-#}$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

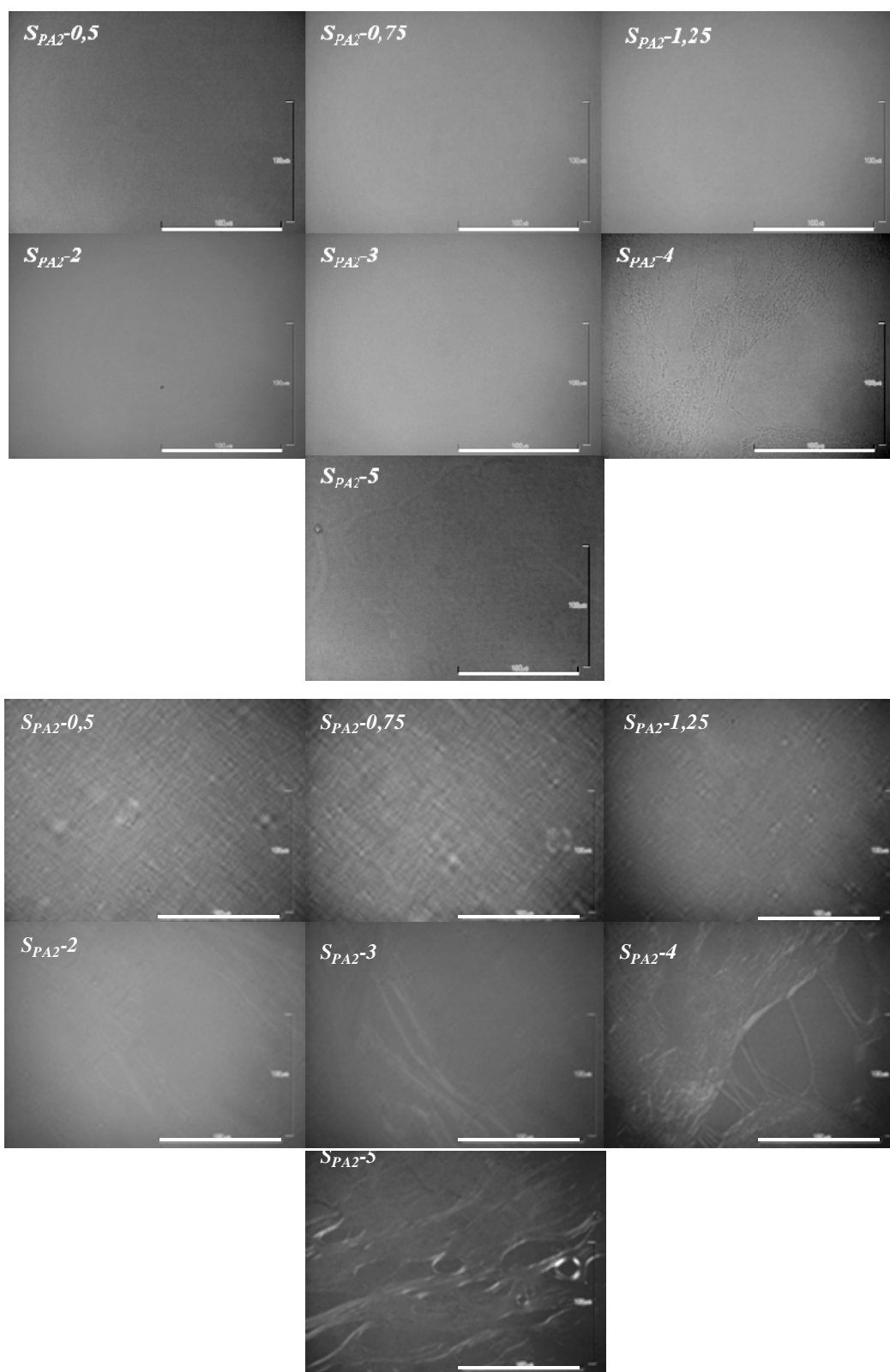


Figura III.17 Micrografías de las muestras de la serie $S_{PA2-#}$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

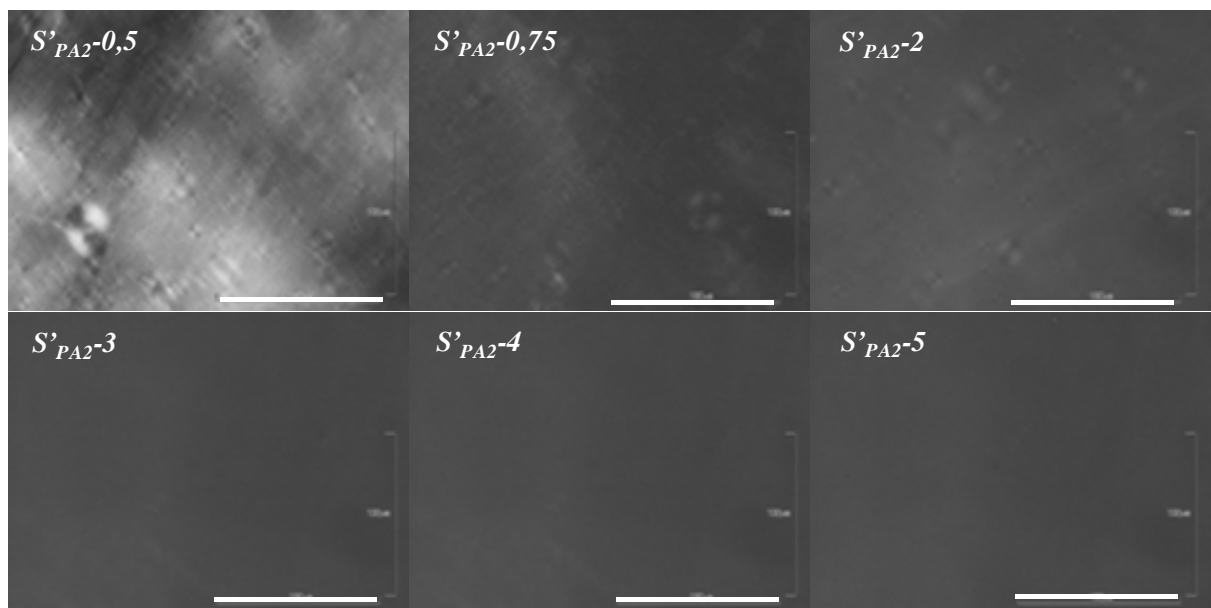
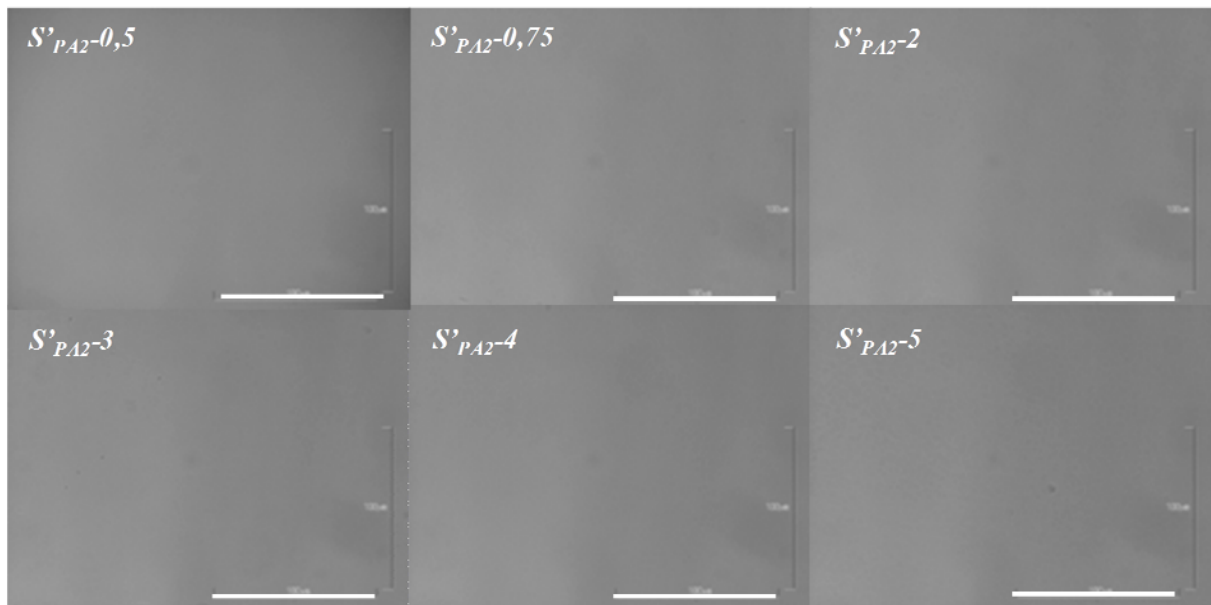


Figura III.18 Micrografías de las muestras de la serie $S'_{PA2-#}$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

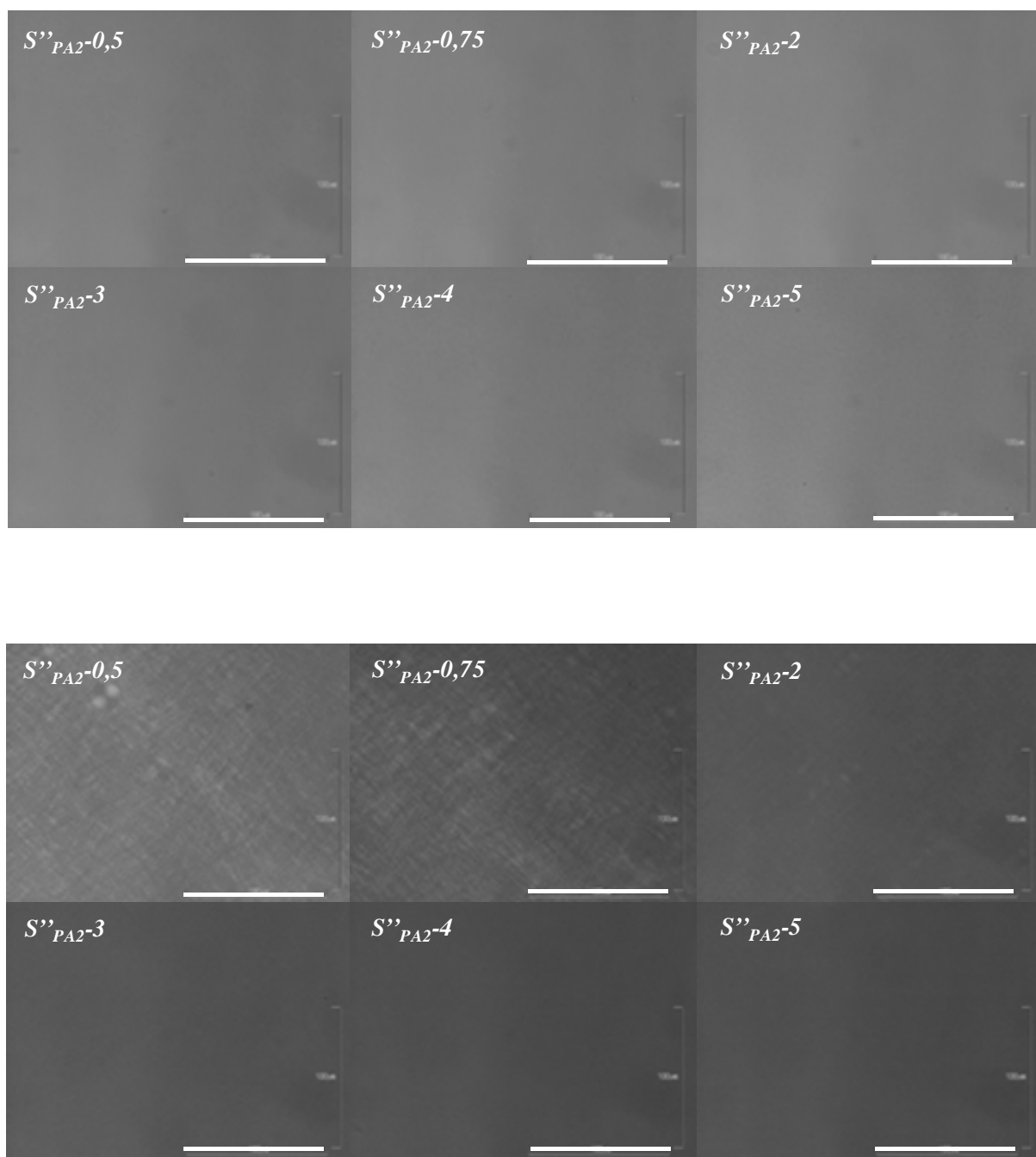


Figura III.19 Micrografías de las muestras de la serie $S''_{PA2-#}$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

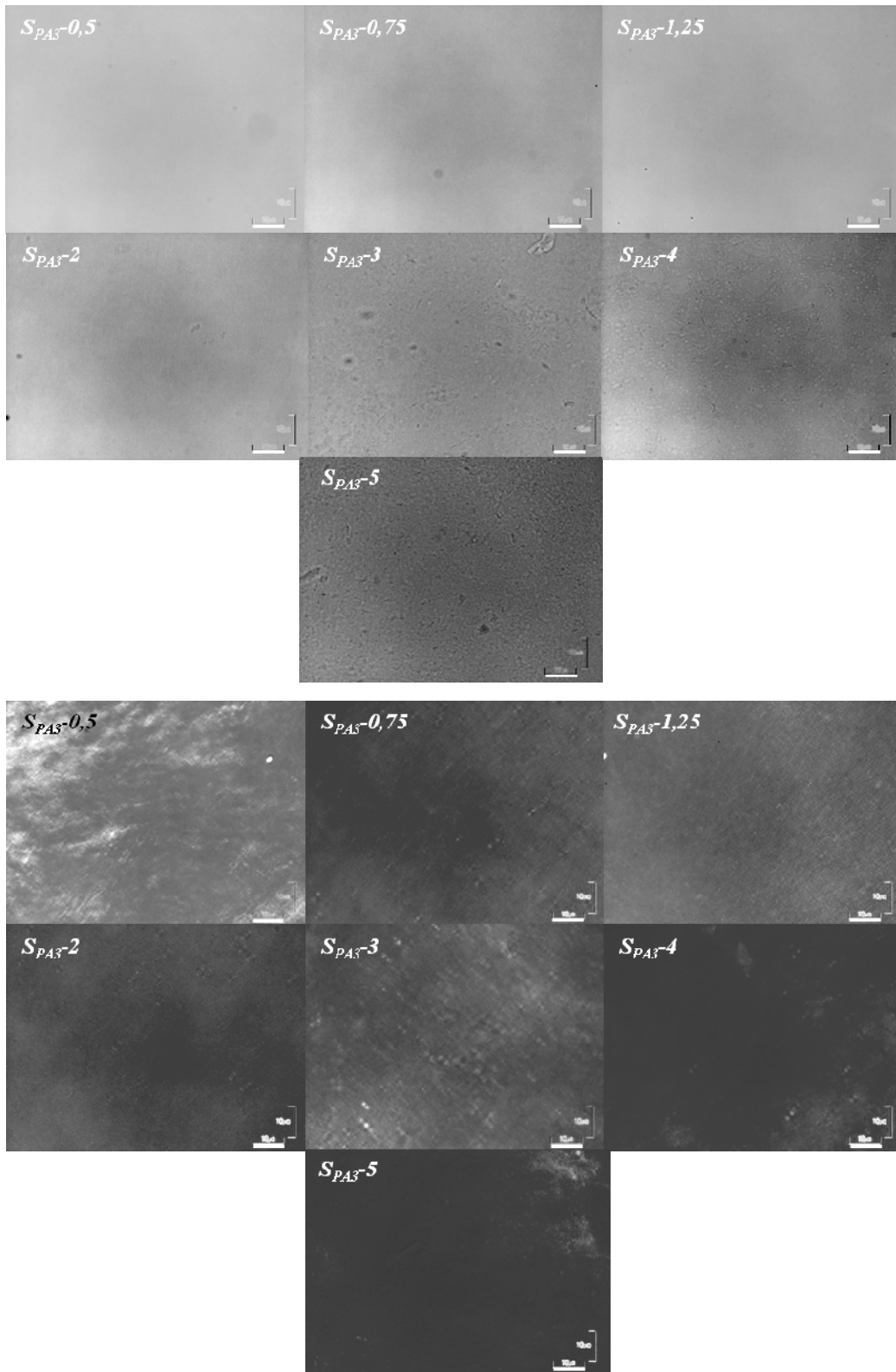


Figura III.20 Micrografías de las muestras de la serie $S_{PA3\#}$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = $10\ \mu\text{m}$.

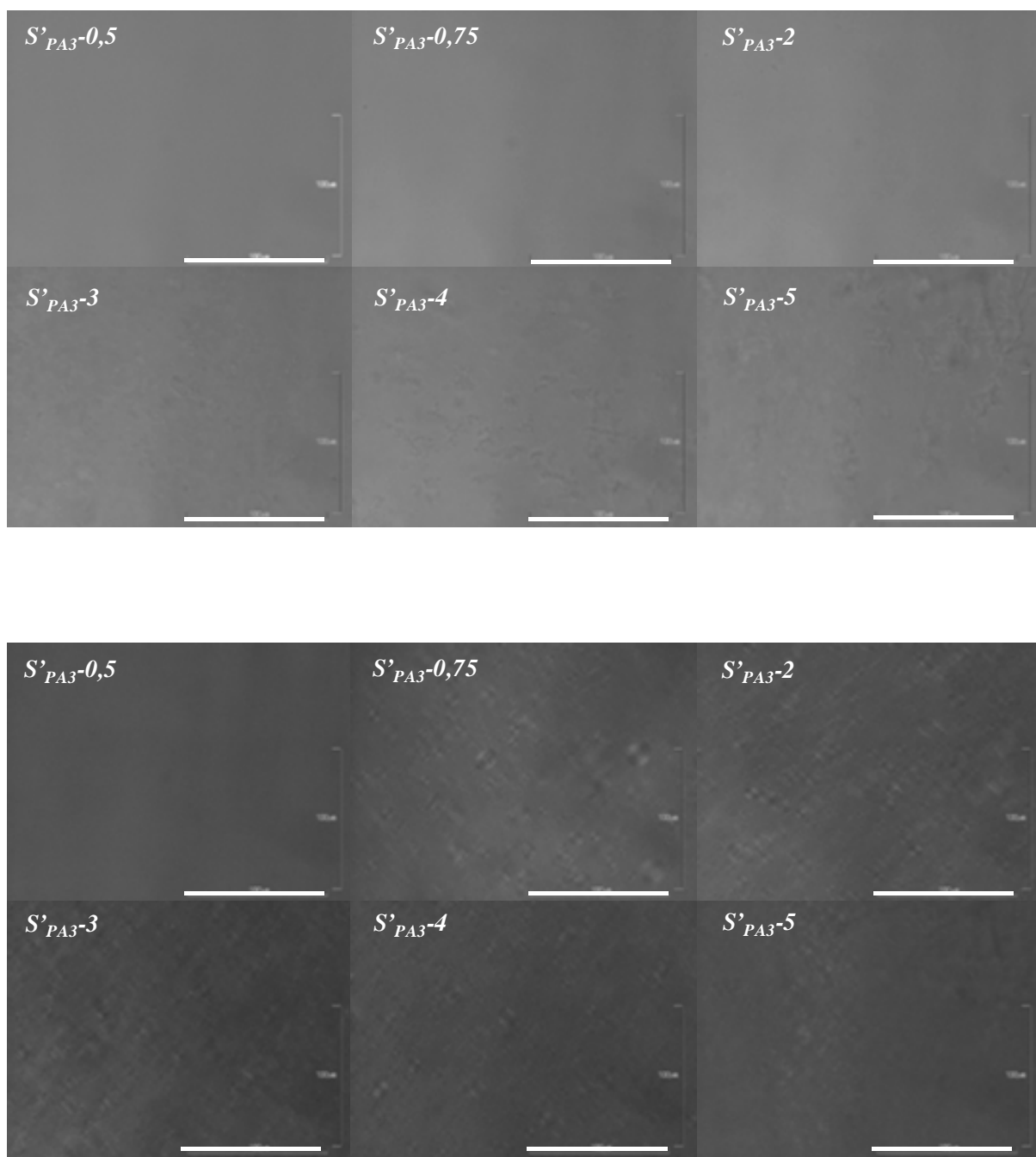


Figura III.21 Micrografías de las muestras de la serie $S'_{PA3-#}$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

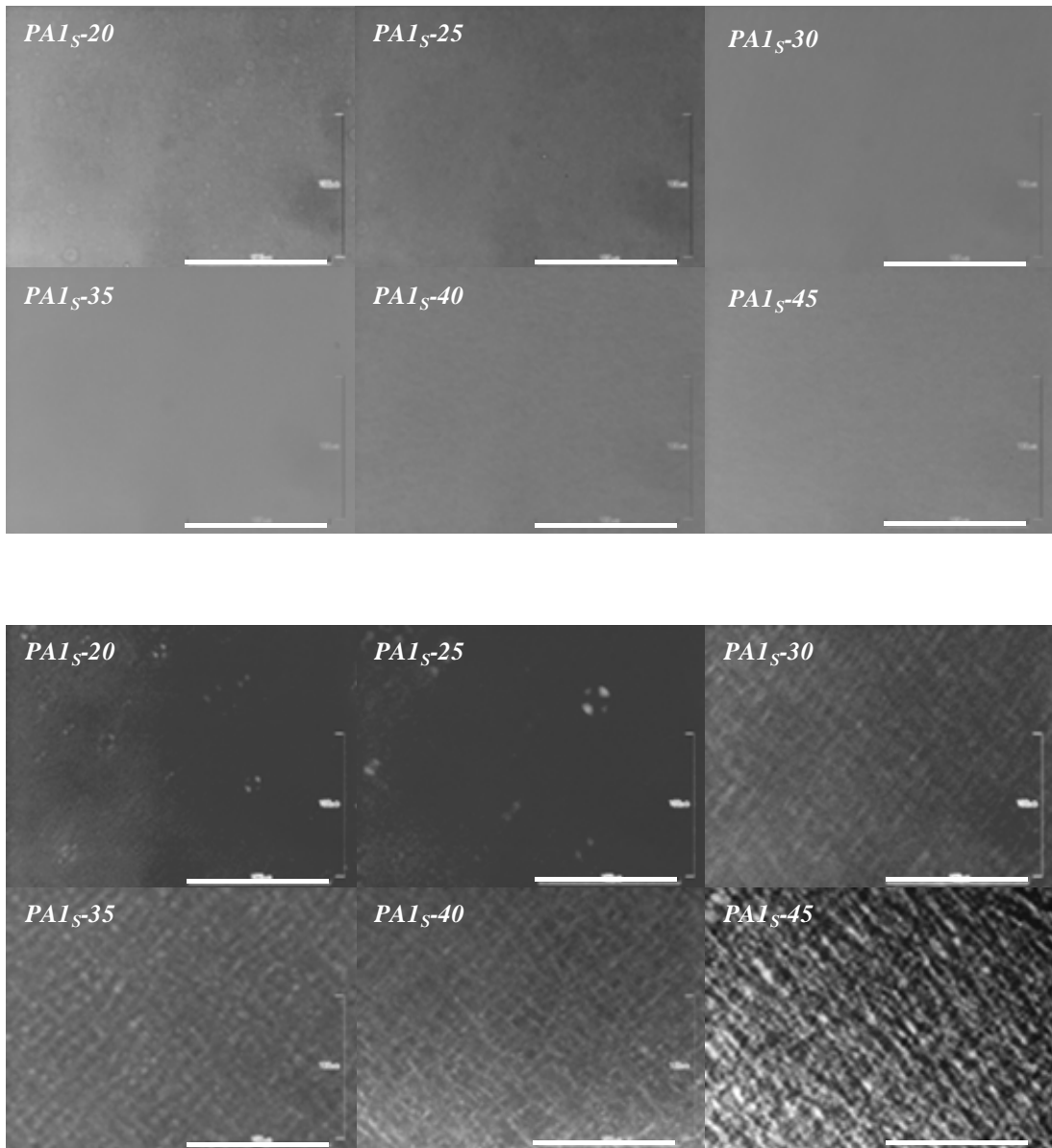


Figura III.22 Micrografías de las muestras de la serie PA1_s-#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm.

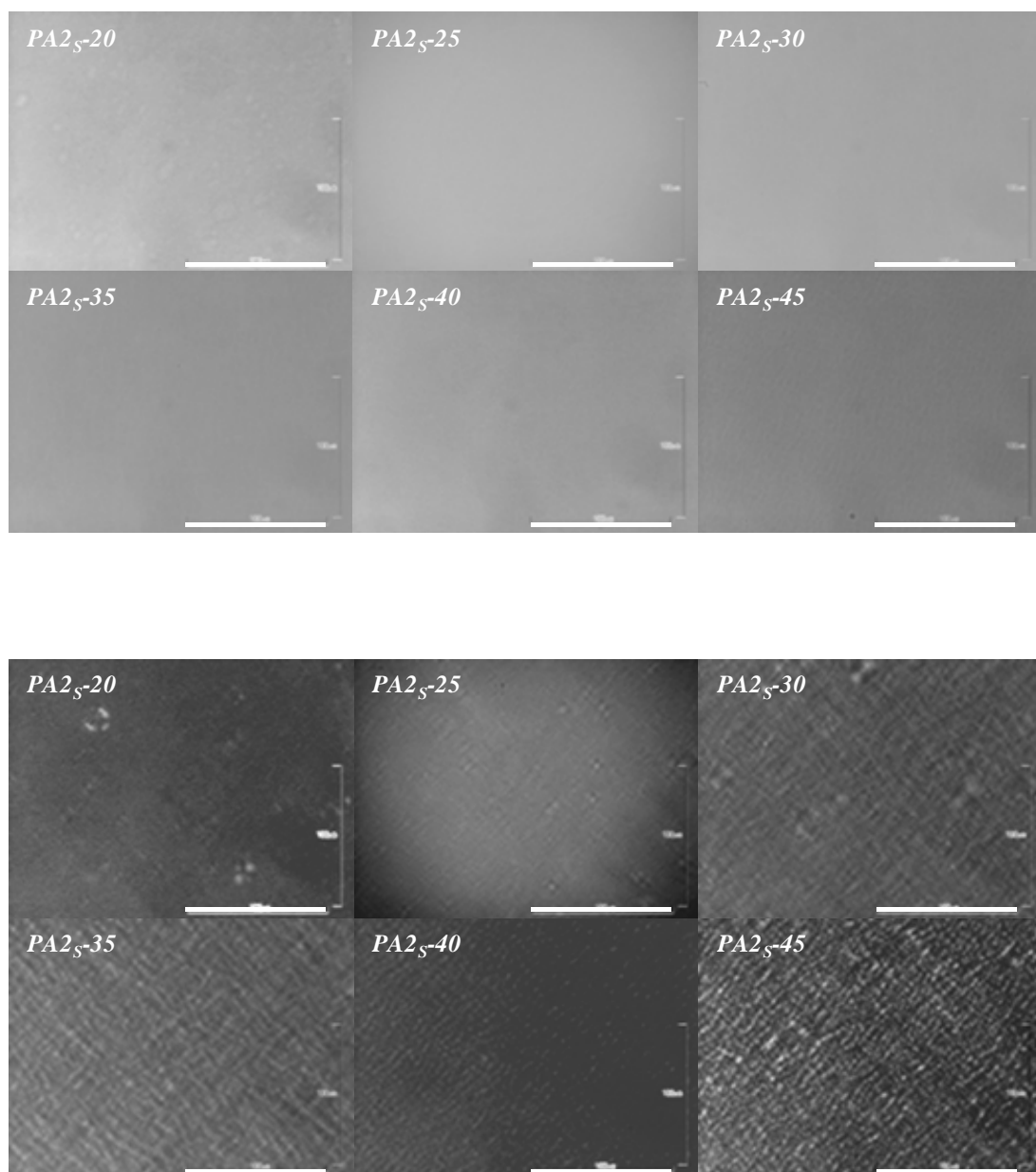


Figura III.23 Micrografías de las muestras de la serie PA2_s-#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm.

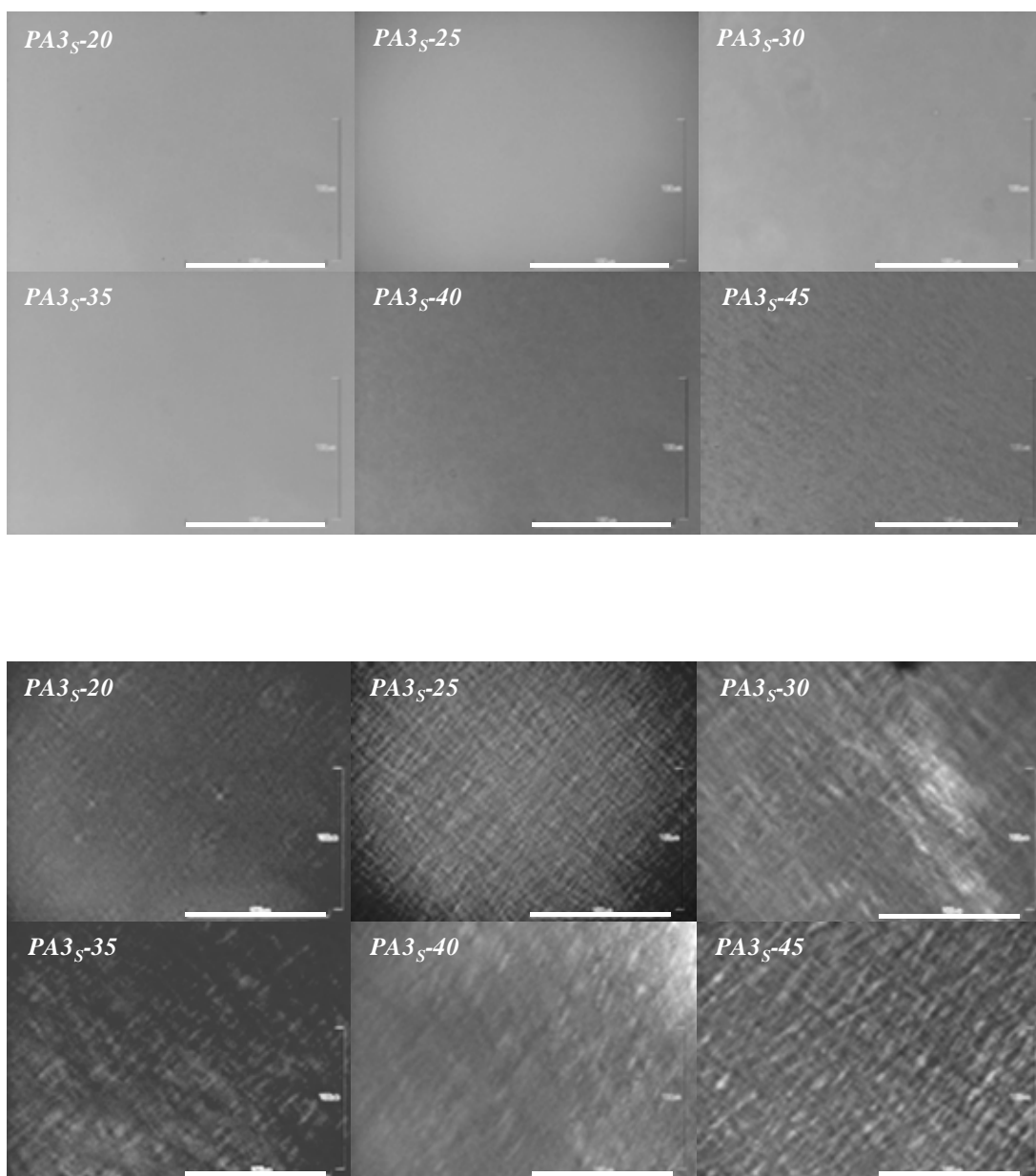


Figura III.24 Micrografías de las muestras de la serie PA3_s-#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm.

Las micrografías y la turbidez que presentan algunas muestras sugieren la existencia de una separación de fases a nivel microscópico. Una técnica más precisa para determinar el número de fases que se forman, en ausencia de separación macroscópica de dichas fases, es la RMN de ²H. Para lo cual hemos preparado muestras con D₂O, y hemos hecho un estudio de su evolución a lo largo de 16 meses, con el fin de detectar si existen cambios o avances en el proceso de separación de fases.

En la Figura III.25 se muestra la evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H para los extremos las series $\text{HSP}_A\text{-\#}$, es decir los correspondientes a las muestras con una concentración de polímero del 0,5% y del 5%. Con el fin de facilitar su comparación, se han normalizado en el máximo y se han centrado respecto del mismo punto. En las medidas realizadas un mes después de la preparación de las muestras, solo se observa el pico central, pero los espectros evolucionan con el tiempo. Así, para las muestras con 0,5% de polímero, aparece un desdoblamiento cuadrupolar y la intensidad de los picos desdoblados aumenta en relación a la del pico central, indicando que se está produciendo un aumento del tamaño de los dominios ordenados. Adicionalmente, después de dieciséis meses, se aprecia la existencia de unos pequeños hombros a ambos lados de los picos desdoblados. En cuanto a las muestras con un 5% de polímero, para la PA1 y PA2 se observa la misma evolución, aunque el pico central llega a desaparecer en los espectros registrados a los dieciséis meses. La muestra $\text{HSP}_{A3}\text{-5}$ tiene un comportamiento peculiar; no se aprecian cambios con el tiempo, solo aparecen dos puntos de inflexión muy débiles. Esto sugiere que se necesitaría esperar mucho más tiempo para ver cambios, pero no es posible hacer medidas a tiempos más largos con el fin de prevenir la degradación de las muestras que impide que el tamaño de los deferentes dominios crezca limitando su detección por esta técnica. Posiblemente esto se deba a la elevada viscosidad de estas muestras. Aunque solo se han mostrado las medidas correspondientes a las muestras con menor y mayor cantidad de polímero, el resto presentan un aspecto intermedio.

De la misma forma, en la Figura III.26 se puede observar la evolución temporal de los espectros de las muestras con menor y mayor cantidad de surfactante de las series $\text{HPA}_S\text{-\#}$. Para las que tienen mayor cantidad de surfactante se aprecia, al mes de su preparación, un pico central y un hombro a cada lado del mismo. Con el tiempo estos hombros evolucionan dando lugar a un desdoblamiento bien definido y adicionalmente aparecen otros dos hombros a cada lado del doblete. La intensidad del pico central va disminuyendo en relación a la de los picos desdoblados. En la muestra $\text{HPA}_{1S}\text{-45}$ el pico central casi llega a desaparecer, pero para los otros polímeros se mantiene. En las muestras con menor contenido de AOT la evolución es similar (el doblete se intensifica, aparecen hombros a cada lado del doblete y la intensidad relativa del pico central disminuye), pero el proceso es mucho más lento. El resto de las medidas de estas series,

correspondientes a composiciones de AOT intermedias, tienen un aspecto intermedio al de los extremos mostrados.

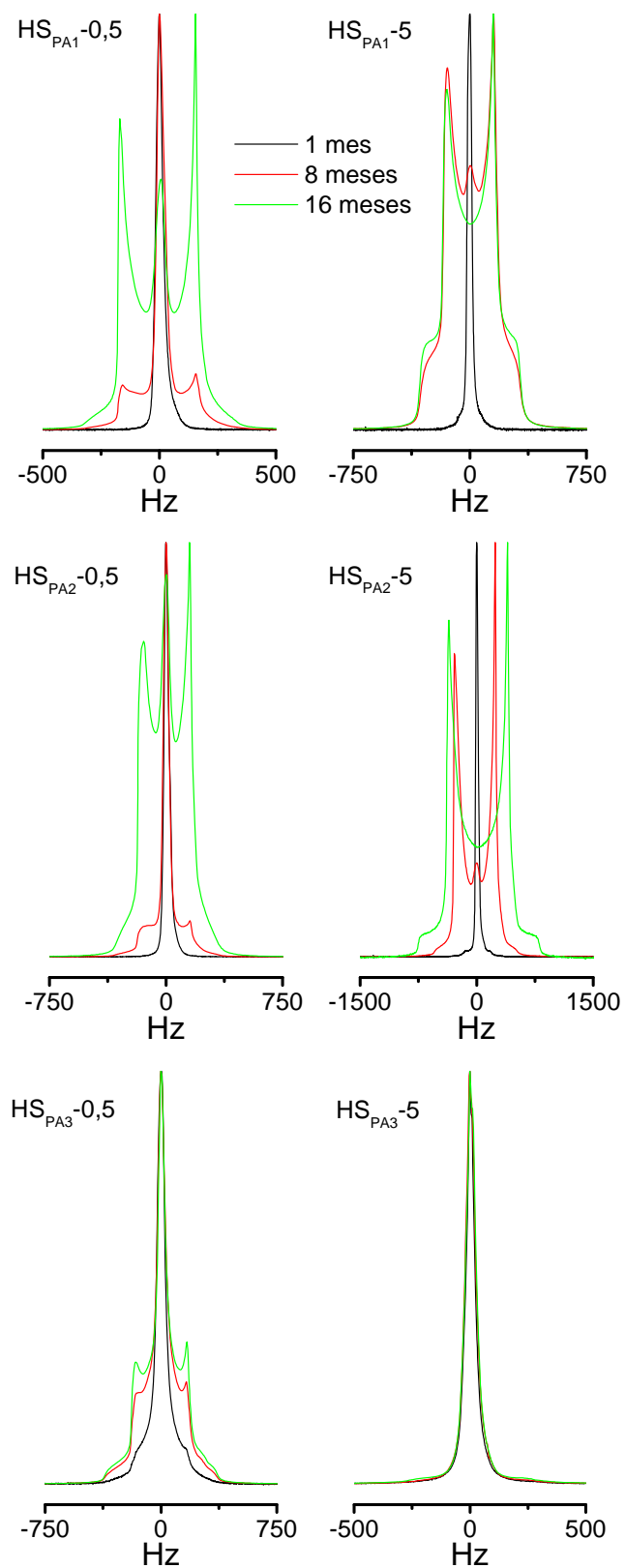


Figura III.25 Evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras con menor y mayor concentración de polímero de las series $\text{HS}_{\text{PA}}-\#$.

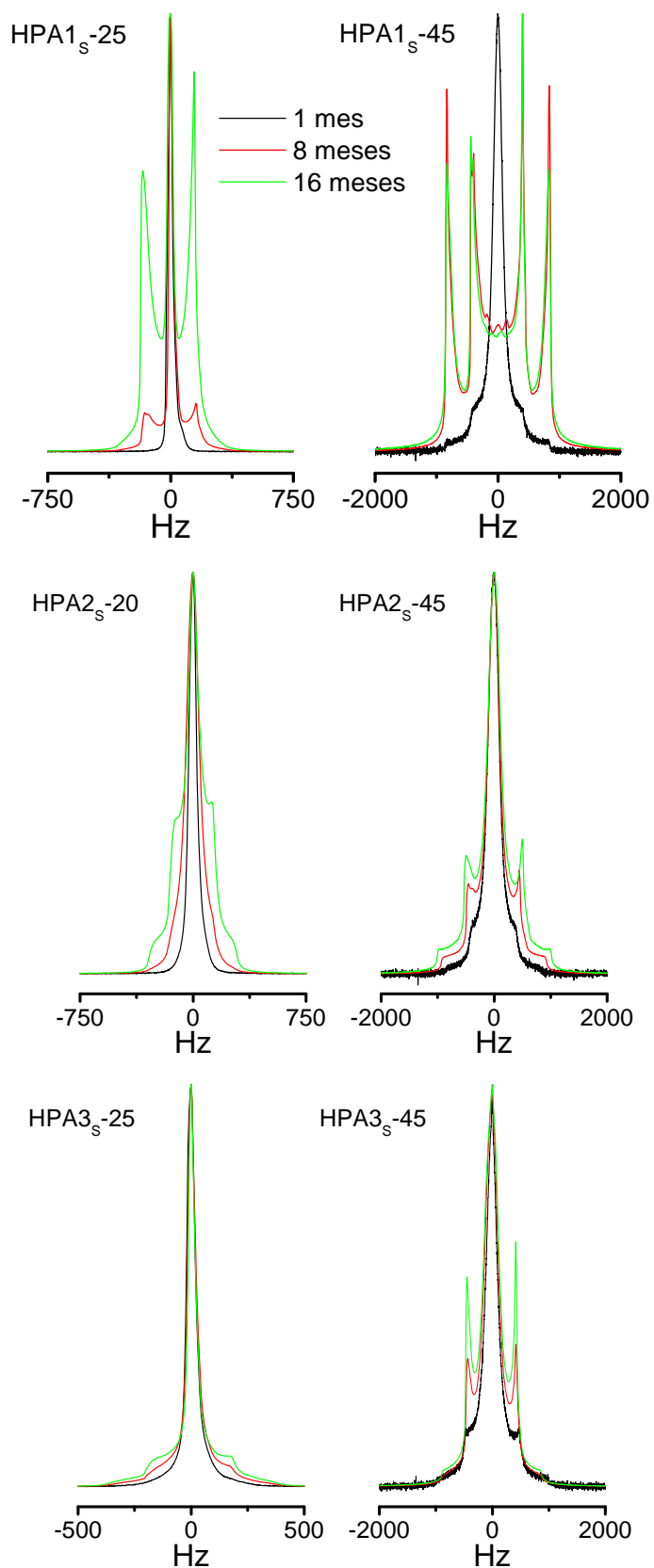


Figura III.26 Evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras con menor y mayor concentración de AOT de las series HPA_s-#.

En la Figura III.27 y la Figura III.28 se encuentran superpuestos los espectros de RMN de ^2H de las muestras de las series $\text{HS}_{\text{PA}^{\#}}$ y $\text{HPA}_{\text{S}^{\#}}$, obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras. Se aprecia claramente el patrón característico de una fase laminar: un desdoblamiento cuadrupolar formado por dos picos y dos hombros, siendo la distancia entre los picos, Δ , y entre los hombros, 2Δ (Tabla III.6). Se ve además un pico central que puede estar relacionado con la existencia de una fase isotrópica [Alexandridis 1996], pero también puede deberse a una fase anisotrópica en la que los dominios ordenados tienen dimensiones pequeñas y están ordenados al azar, es decir a la existencia de microcristalitos [Chidichimo 1987]. En algunos casos es posible diferenciar entre ambas posibilidades, ya que el pico generado por una fase isotrópica tiene una anchura mucho menor que el asociado a los microcristalitos, que están formados por agrupaciones de moléculas. Además en el caso de que se deba a una fase isotrópica no desaparece cuando la muestra se relaja, mientras que si está causado por microcristalitos, va desapareciendo a medida que la muestra se relaja y el tamaño de estos aumenta. Así, en la mayor parte de las muestras correspondientes a la PA1 y PA2 el pico central es ancho y disminuye con el tiempo, lo que sugiere que, al menos en parte, está originado por microcristalitos [Muzzalupo 1995], por el contrario en la PA3 no varía significativamente con el tiempo pero tiene una anchura suficiente para considerar que está formado en parte por microcristalitos.

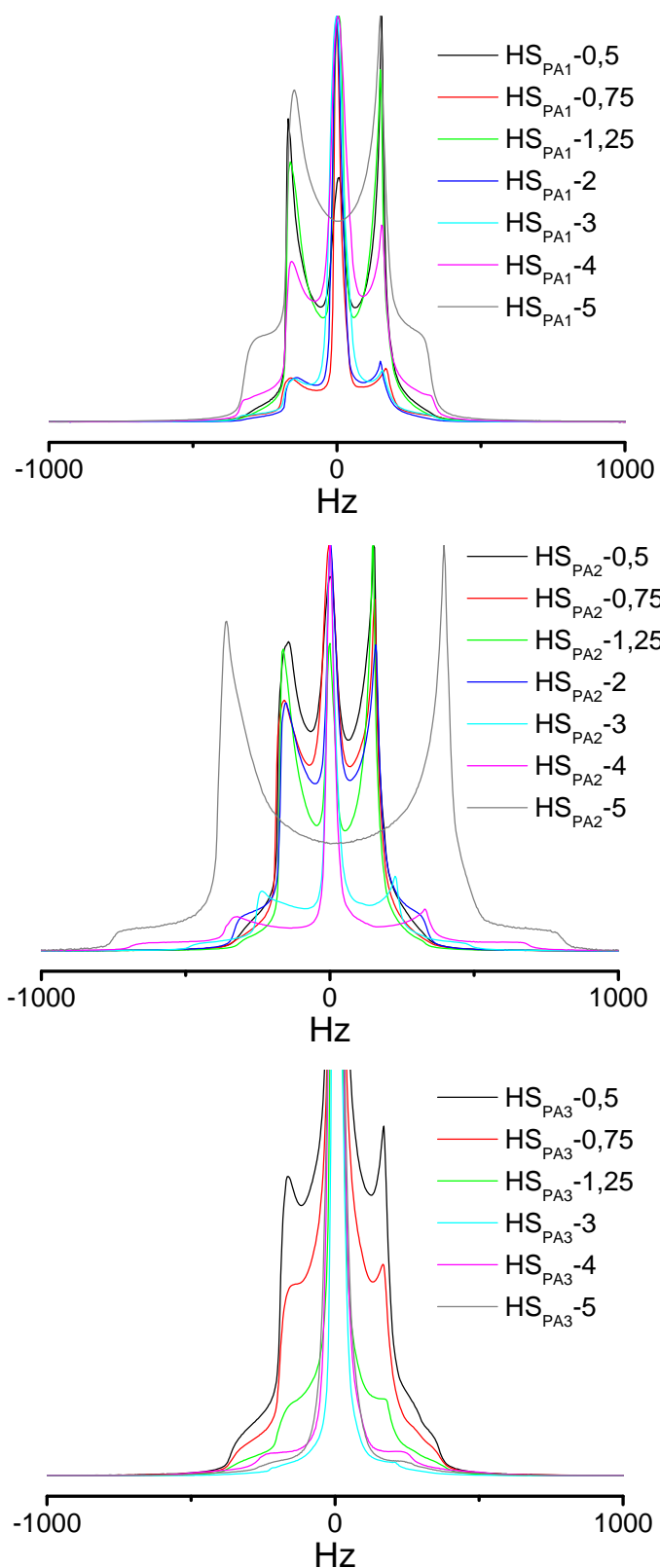


Figura III.27 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras de las series HS_{PA}-#, obtenidos dieciséis meses después de la preparación de las muestras.

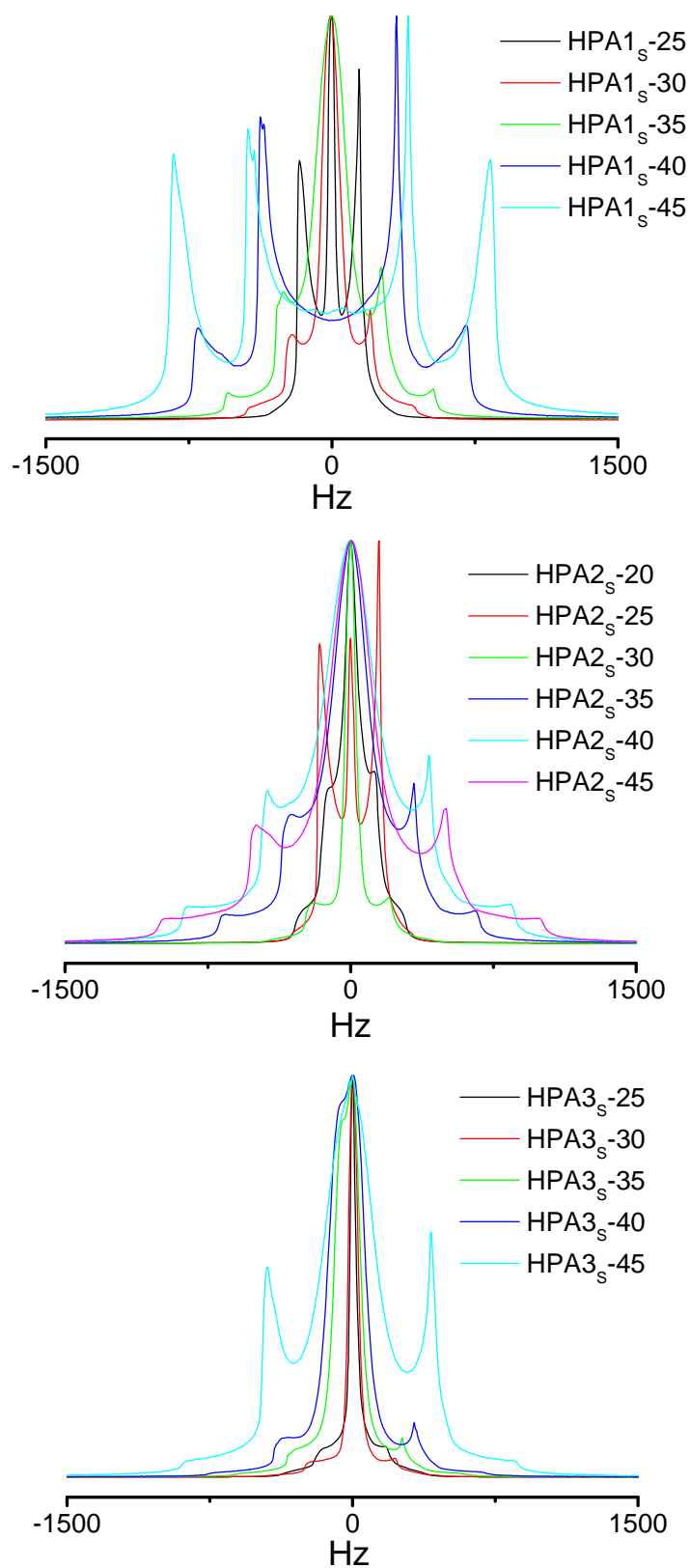


Figura III.28 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras de las series HPA_s-, obtenidos dieciséis meses después de la preparación de las muestras.

La siguiente tabla recoge los valores del desdoblamiento cuadrupolar, Δ , y la distancia entre los dos hombros, 2Δ , obtenidos a partir de las medidas realizadas a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras.

Tabla III.6 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ , y distancia entre los dos hombros, 2Δ obtenidos mediante RMN de ^2H para las muestras de las series $\text{HS}_{\text{PA}}\text{-\#}$ y $\text{HPA}_{\text{S}}\text{-\#}$.

Muestra	PA1		PA2		PA3	
	Δ (Hz)	2Δ (Hz)	Δ (Hz)	2Δ (Hz)	Δ (Hz)	2Δ (Hz)
$\text{HS}_{\text{PA}}\text{-0,5}$	320 ± 30	600	300 ± 70	620	330 ± 40	680
$\text{HS}_{\text{PA}}\text{-0,75}$	330 ± 60	720	310 ± 40	610	330 ± 60	700
$\text{HS}_{\text{PA}}\text{-1,25}$	310 ± 60	550	320 ± 30	610	340 ± 40	690
$\text{HS}_{\text{PA}}\text{-2}$	290 ± 70	610	310 ± 40	640	-	-
$\text{HS}_{\text{PA}}\text{-3}$	300 ± 50	660	460 ± 50	940	420 ± 40	760
$\text{HS}_{\text{PA}}\text{-4}$	320 ± 30	660	650 ± 70	1330	450 ± 70	980
$\text{HS}_{\text{PA}}\text{-5}$	300 ± 50	610	750 ± 60	1530	490 ± 60	960
$\text{HPA}_{\text{S}}\text{-20}$	-	-	260 ± 50	550	-	-
$\text{HPA}_{\text{S}}\text{-25}$	310 ± 60	550	320 ± 30	610	340 ± 40	690
$\text{HPA}_{\text{S}}\text{-30}$	410 ± 50	870	400 ± 70	840	460 ± 40	890
$\text{HPA}_{\text{S}}\text{-35}$	520 ± 70	1080	650 ± 70	1340	600 ± 70	1170
$\text{HPA}_{\text{S}}\text{-40}$	710 ± 50	1420	850 ± 70	1720	700 ± 80	1430
$\text{HPA}_{\text{S}}\text{-45}$	840 ± 60	1660	1000 ± 80	1990	870 ± 90	1750

En la Figura III.29 se muestra la variación del desdoblamiento cuadrupolar frente a la concentración de polímero y de surfactante. Se observa que Δ aumenta linealmente con la concentración de AOT en las series $\text{HPA}_{\text{S}}\text{-\#}$. Esta variación es análoga a la que se detectó para el sistema binario, e indica que al aumentar la concentración de AOT disminuye la proporción de agua en la fase laminar. Adicionalmente se observa que la pendiente es mayor para la serie $\text{HPA}_{\text{S}}\text{-35}$, lo que está de acuerdo con un régimen de exclusión para este polímero. Es decir, el polímero se segregaría de la mesofase laminar llevándose consigo parte del agua dando lugar a la formación de una fase isotrópica, y produciendo, de esta forma, una disminución adicional del agua en la fase laminar.

El efecto del peso molecular se aprecia más en las series en la que cambia la concentración de polímero. Para la PA1, no se detecta cambio en el desdoblamiento,

mientras que para las PA2 y PA3 aumenta considerablemente, cuando la concentración de polímero es superior al 2% (en mayor medida para la PA3). Esto señala que la proporción de agua en la fase laminar no cambia para la PA1, lo que sugiere que el polímero más pequeño se encuentra confinado. Para la PA3 disminuye considerablemente y esto indica que el polímero se segrega en buena parte, disminuyendo la proporción de agua en la mesofase laminar. Finalmente, el desdoblamiento aumenta de forma más moderada para la PA2, sugiriendo un régimen de confinamiento parcial.

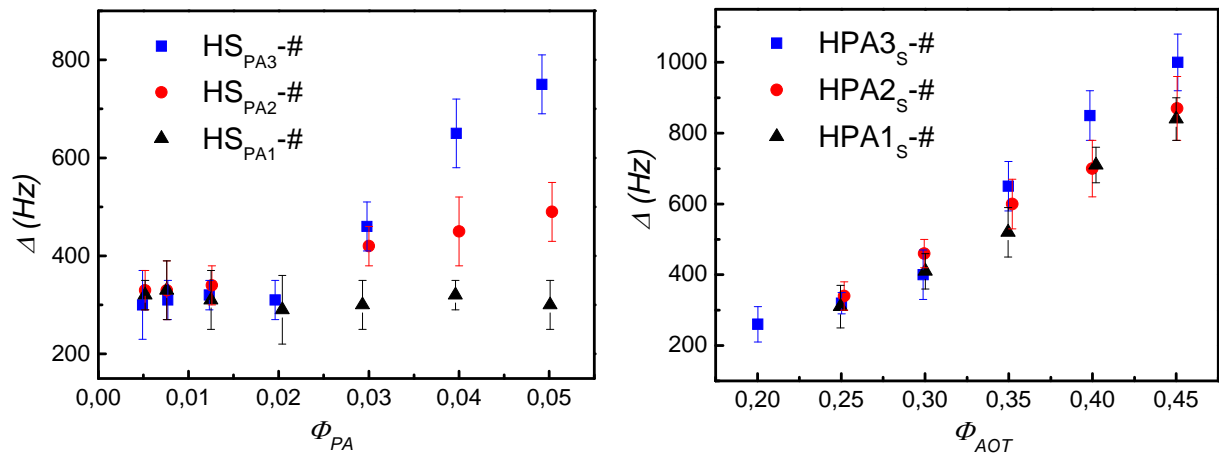


Figura III.29 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ , que presentan las muestras de las series $HS_{PA\#}$ y $HPA_{S\#}$ en función de la fracción en volumen de polímero y de surfactante respectivamente.

La difracción de rayos X proporciona información sobre la estructura de las fases anisotrópicas. En la Figura III.30 se observan los difractogramas correspondientes a las series $PA_{S\#}$. Se aprecia claramente que, cuando aumenta el contenido de tensioactivo, la intensidad del primer pico de difracción disminuye hasta casi desaparecer para la muestra con un 35% de surfactante y posteriormente aumenta. Es decir, la desaparición se produce a en torno a la misma concentración que para el sistema con acrilamida, y a una concentración inferior de la que ocurre para el sistema bicomponente (41%), lo que sugiere que la presencia del polímero afecta a la flexibilidad de las láminas.

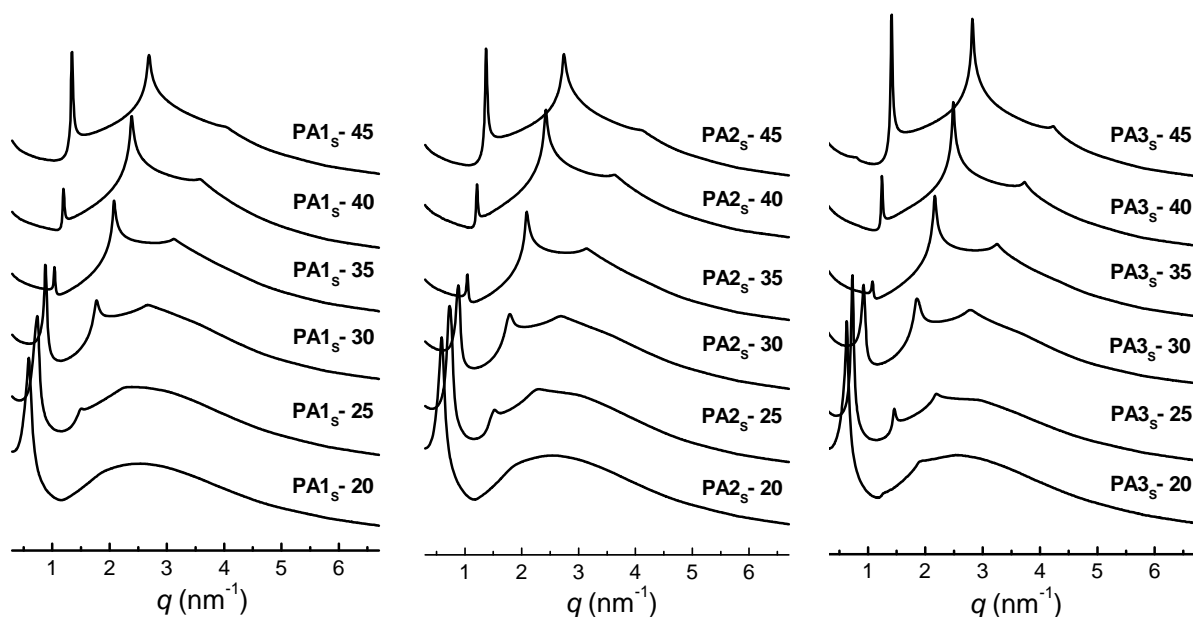


Figura III.30 Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de las series PA1_s-#, PA2_s-# y PA3_s-#. Intensidad en escala logarítmica.

Para el sistema polidimetilacrilamida/AOT/agua también se ha verificado que la desaparición del primer pico se produce a una concentración de AOT inferior con respecto a la del sistema bicomponente [Pacios 2002], y adicionalmente se observado que para polímeros de peso molecular elevado, varía con la concentración de polímero. Para explicar este efecto debemos considerar que, cuando el polímero se excluye de la fase laminar, se lleva consigo parte del agua, induciendo una disminución del espacio de la lámina de agua en la fase anisotrópica. Consecuentemente, la adición en la proporción adecuada de un polímero que se segregue, puede reducir el espaciado de la lámina de agua hasta alcanzar la distancia crítica (en torno a los 4 nm), a la que se produce el cambio en la flexibilidad de las bicapas.

La segregación del polímero se produce cuando no puede ser confinado dentro de las láminas de agua, por lo que depende del peso molecular de la muestra y de su distribución [Pacios 2005b]. Así, si observamos los difractogramas de las series S_{PA}-# (Figura III.31) vemos que la intensidad de los picos disminuye con la concentración de polímero, pero en las series con PA1 y PA2, la intensidad del primer pico siempre es superior a la del segundo. Por el contrario, en la serie PA3 el segundo pico de difracción se va haciendo más intenso a medida que aumenta la concentración de polímero, de forma que para la muestra con 5% de polímero la intensidad del segundo pico es similar

a la del primero. Esto indica que nos acercamos a la región en la que desaparece el primer pico y que, por lo tanto, la concentración de AOT en la fase laminar es superior a la global (25 %). Esto refuerza la idea antes mencionada de que la PA3 no está confinada en la mesofase laminar.

Además, para las series con PA3, los picos de difracción se desplazan a valores más altos del vector q con la concentración de polímero, lo que apoya la idea de que la fase laminar se va concentrando en surfactante, mientras que en las series con PA1 y PA2 los cambios en el espaciado son mucho menos importantes. Los difractogramas de las series $S'_{PA-\#}$ y $S''_{PA-\#}$, muestran una variación similar a la que acabamos de explicar. Las series $S''_{PA-\#}$ se diferencian de las $S_{PA-\#}$ y $S'_{PA-\#}$ en que la intensidad de su primer pico es menor que la del segundo.

En la Tabla III.7 se muestran los valores que corresponden a las posiciones de los picos de Bragg y su cociente para la series $PA_s-\#$. La relación entre la posición de los picos es siempre 1:2:3, lo que confirma que una de las fases tiene la estructura laminar. Como comentamos anteriormente, las medidas de microscopía y de RMN de 2H indican que en algunas de estas muestras coexisten dos fases microscópicas; pero por difracción de rayos X solo apreciamos la existencia de una fase anisotrópica laminar. Esto indica que la otra fase es isotrópica formada por el polímero y parte del agua.

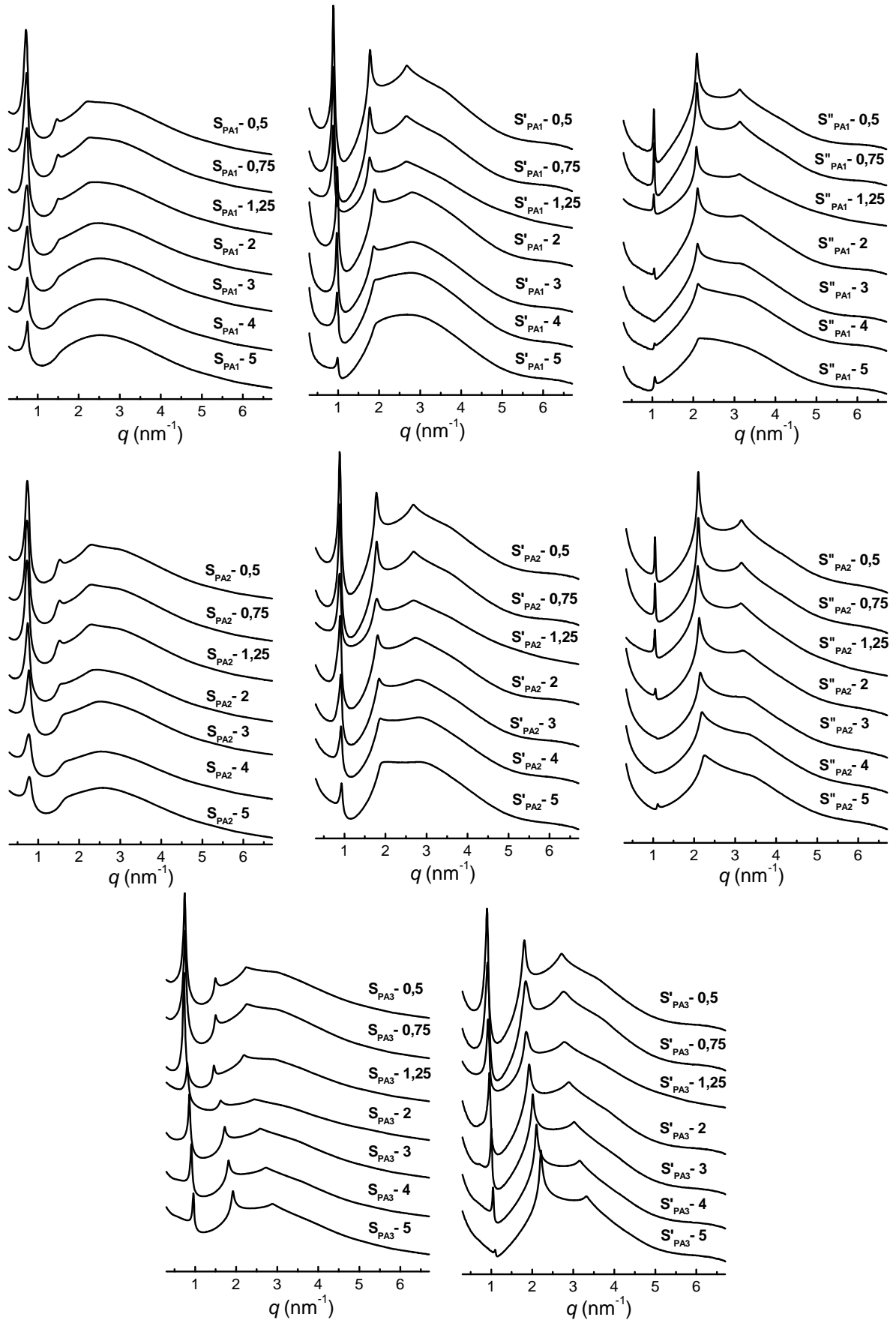


Figura III.31 Difractogramas de rayos X de las series $S_{PA-\#}$, $S'_{PA-\#}$ y $S''_{PA-\#}$. Intensidad en escala logarítmica.

Tabla III.7 Posiciones de los picos de difracción, relación entre ellos y espaciados (d) correspondientes a las muestras de las series PA1_S-#, PA2_S-# y PA3_S-#.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,01$ (nm^{-1})	$q_1: q_2: q_3$	$d \pm 0,08$ (nm)
PA1 _S -20	0,591	-	-	-	10,63
PA1 _S -25	0,738	1,500	2,25	1:2:3	8,51
PA1 _S -30	0,877	1,764	2,66	1:2:3	7,16
PA1 _S -35	1,038	2,080	3,12	1:2:3	6,05
PA1 _S -40	1,192	2,388	3,58	1:2:3	5,27
PA1 _S -45	1,346	2,689	4,03	1:2:3	4,67
PA2 _S -20	0,591	-	-	-	10,63
PA2 _S -25	0,735	1,530	2,35	1:2:3	8,54
PA2 _S -30	0,884	1,792	2,69	1:2:3	7,11
PA2 _S -35	1,046	2,087	3,14	1:2:3	6,01
PA2 _S -40	1,207	2,417	3,62	1:2:3	5,21
PA2 _S -45	1,371	2,742	4,11	1:2:3	4,58
PA3 _S -20	0,628	1,274	1,90	1:2:3	10,00
PA3 _S -25*	0,730	1,456	2,19	1:2:3	8,61
PA3 _S -30	0,919	1,852	2,78	1:2:3	6,84
PA3 _S -35	1,082	2,168	3,25	1:2:3	5,81
PA3 _S -40	1,244	2,483	3,73	1:2:3	5,05
PA3 _S -45	1,413	2,821	4,23	1:2:3	4,45

*Esta muestra exhibe también el pico de difracción de cuarto orden situado a $2,93 \pm 0,02 \text{ nm}^{-1}$

En las Tabla III.8 a Tabla III.10 se recogen las posiciones de los picos de Bragg, la relación entre ellos y el espaciado laminar para las series en las que se varía la cantidad de polímero. En casi todas las muestras se aprecian tres picos en posiciones relativa 1:2:3, lo que confirma la existencia de una estructura laminar. Se observa que las láminas se van deshinchando cuando aumenta la concentración de polímero.

Tabla III.8 Posiciones de los picos de difracción, relación entre ellos y espaciados (d) correspondientes a las muestras de las series $S_{PA1-\#}$, $S'_{PA1-\#}$ y $S''_{PA1-\#}$.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,01$ (nm^{-1})	$q_1: q_2: q_3$	$d \pm 0,08$ (nm)
$S_{PA1-0,5}$	0,716	1,471	2,21	1:2:3	8,78
$S_{PA1-0,75}$	0,738	1,493	2,25	1:2:3	8,51
$S_{PA1-1,25}$	0,738	1,500	2,25	1:2:3	8,51
S_{PA1-2}	0,743	1,530		1:2	8,46
S_{PA1-3}	0,745	1,515		1:2	8,43
S_{PA1-4}	0,752	1,515		1:2	8,36
S_{PA1-5}	0,750	-	-	-	8,38
$S'_{PA1-0,5^*}$	0,885	1,780	2,676	1:2:3	7,10
$S'_{PA1-0,75^*}$	0,885	1,773	-	1:2	7,10
$S'_{PA1-1,25}$	0,877	1,764	2,660	1:2:3	7,16
S'_{PA1-2}	0,892	1,802	2,705	1:2:3	7,04
S'_{PA1-3}	0,885	1,787	2,705	1:2:3	7,10
S'_{PA1-4}	0,885	1,824	2,683	1:2:3	7,10
S'_{PA1-5}	0,9	1,824	2,698	1:2:3	6,98
$S''_{PA1-0,5}$	1,039	2,089	3,130	1:2:3	6,05
$S''_{PA1-0,75}$	1,046	2,089	3,130	1:2:3	6,01
$S''_{PA1-1,25}$	1,038	2,080	3,120	1:2:3	6,05
S''_{PA1-2}	1,046	2,103	3,160	1:2:3	6,01
S''_{PA1-3}	-	2,103	3,106	1:2:3	5,98
S''_{PA1-4}	1,061	2,118	3,175	1:2:3	5,92
S''_{PA1-5}	1,061	2,147	-	1:2	5,92

*Estas muestras exhiben también un pico de cuarto orden situado a $3,55 \pm 0,02 \text{ nm}^{-1}$ y $3,56 \pm 0,02 \text{ nm}^{-1}$ respectivamente.

Tabla III.9 Posiciones de los picos de difracción, relación entre ellos y espaciados (*d*) correspondientes a las muestras de las series $S_{PA2-\#}$, $S'_{PA2-\#}$ y $S''_{PA2-\#}$.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,01$ (nm^{-1})	$q_1: q_2: q_3$	$d \pm 0,08$ (<i>nm</i>)
$S_{PA2-0,5}$	0,733	1,523	2,30	1:2:3	8,58
$S_{PA2-0,75}$	0,730	1,523	2,29	1:2:3	8,61
$S_{PA2-1,25}$	0,735	1,530	2,30	1:2:3	8,54
S_{PA2-2}	0,745	1,537	2,35	1:2:3	8,43
S_{PA2-3}	0,774	1,611	-	1:2	8,12
S_{PA2-4}	0,769	1,650	-	1:2	8,17
S_{PA2-5}	0,782	1,693	-	1:2	8,03
$S'_{PA2-0,5^*}$	0,885	1,78	2,676	1:2:3	7,10
$S'_{PA2-0,75^*}$	0,885	1,787	2,69	1:2:3	7,10
$S'_{PA2-1,25}$	0,884	1,792	2,690	1:2:3	7,11
S'_{PA2-2}	0,899	1,809	2,719	1:2:3	6,99
S'_{PA2-3}	0,914	1,846	2,786	1:2:3	6,87
S'_{PA2-4}	0,914	1,883	2,83	1:2:3	6,87
S'_{PA2-5}	0,929	2,074	2,837	1:2:3	6,76
$S''_{PA2-0,5}$	1,046	2,103	3,153	1:2:3	6,01
$S''_{PA2-0,75}$	1,046	2,103	3,153	1:2:3	6,01
$S''_{PA2-1,25}$	1,046	2,087	3,140	1:2:3	6,01
S''_{PA2-2}	1,054	2,125	3,182	1:2:3	5,96
S''_{PA2-3}	-	2,154	3,233	1:2:3	5,96
S''_{PA2-4}	1,098	2,191	3,343	1:2:3	5,72
S''_{PA2-5}	1,112	2,25	3,424	1:2:3	5,65

*Estas muestras exhiben también un pico de cuarto orden situado a $3,59 \pm 0,02 \text{ nm}^{-1}$ y $3,57 \pm 0,02 \text{ nm}^{-1}$ respectivamente.

Tabla III.10 Posiciones de los picos de difracción, relación entre ellos y espaciados (d) correspondientes a las muestras de las series $S_{PA3-\#}$ y $S'_{PA3-\#}$.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_4 \pm 0,02$ (nm^{-1})	$q_1:q_2:q_3$	$d \pm 0,06$ (nm)
$S_{PA3-0,5}$	0,745	1,493	2,25	3,00	1:2:3:4	8,43
$S_{PA3-0,75}$	0,745	1,500	2,26	2,99	1:2:3:4	8,43
$S_{PA3-1,25}$	0,730	1,456	2,19	2,93	1:2:3:4	8,61
S_{PA3-2}	0,811	1,625	2,44	-	1:2:3	7,75
S_{PA3-3}	0,862	1,723	2,59	-	1:2:3	7,29
S_{PA3-4}	0,906	1,816	2,73	-	1:2:3	6,94
S_{PA3-5}	0,960	1,926	2,55	-	1:2:2,7	6,54
$S'_{PA3-0,5^*}$	0,900	1,810	2,712	3,593	1:2:3:4	6,98
$S'_{PA3-0,75^*}$	0,907	1,839	2,756	3,659	1:2:3:4	6,93
$S'_{PA3-1,25}$	0,919	1,852	2,780	-	1:2:3	6,84
S'_{PA3-2^*}	0,958	1,92	2,896	3,850	1:2:3:4	6,56
S'_{PA3-3}	1,002	2,015	3,013	-	1:2:3	6,27
S'_{PA3-4}	1,046	2,103	3,153	-	1:2:3	6,01
S'_{PA3-5}	1,098	2,213	3,314	-	1:2:3	5,72

Cuando un polímero se añade a una mesofase laminar puede situarse en diferentes localizaciones. Así, dependiendo de la naturaleza del tensioactivo y del polímero este puede: i) establecer puentes entre las capas de tensioactivo [Bagger 1997], ii) situarse en las capas de agua [Singh 1993], iii) atravesar la bicapa modificando localmente el espesor de esta [Cabane 1984] y iv) segregarse de la mesofase comprimiendo las estructuras laminares [Demé 1996].

En el caso que nos ocupa, por tratarse de un polímero muy hidrofílico, tenderá a localizarse en un entorno acuoso. Por otra parte, debemos considerar que un polímero tiene una distribución de pesos moleculares, es decir la muestra está compuesta por ovillos de diferentes tamaños. Atendiendo a esto se pueden proponer tres regímenes de confinamiento cuya representación esquemática se encuentra en la Figura III.32 [Pacios 2005b].

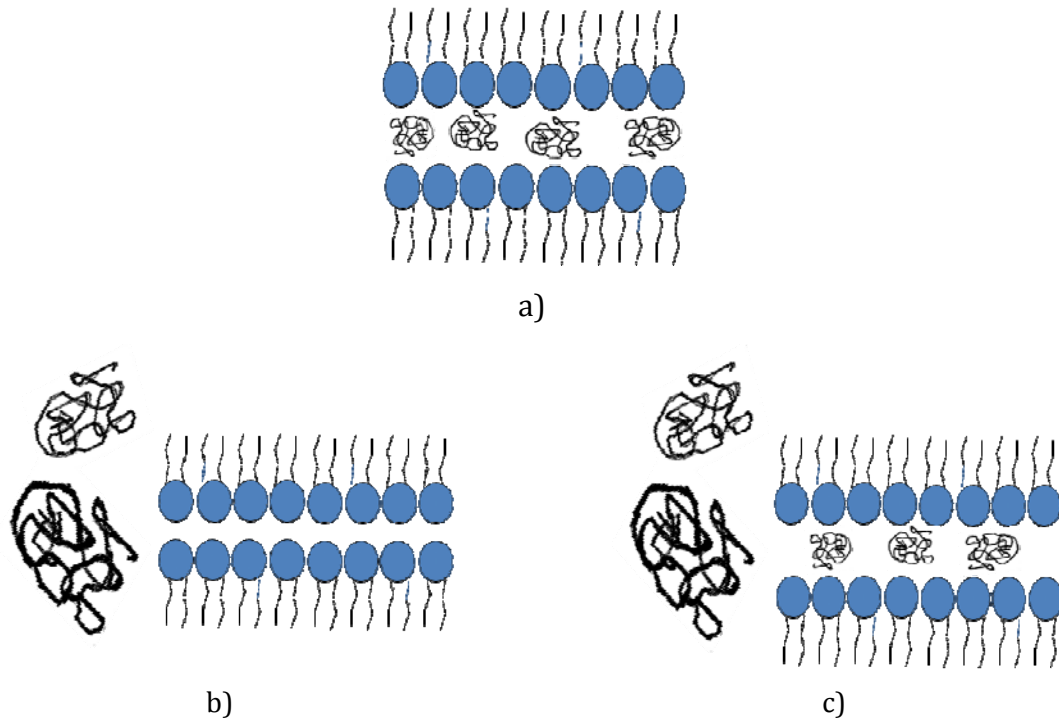


Figura III.32 Representación esquemática de los tres modelos propuestos para explicar el confinamiento de macromoléculas en mesofases laminares.

El régimen (a) corresponde al *confinamiento total* y ocurre cuando las ovillos macromoleculares son suficientemente pequeños y pueden situarse en las láminas de agua.

El régimen (b) corresponde a la situación de *segregación total*, y se produce cuando el tamaño de los ovillos es muy grande comparado con el de las láminas de agua. Cuando esto ocurre se produce una separación de fases. Una de estas fases está formada por el polímero hinchado con parte del agua y es por tanto isotrópica. La otra es una fase anisotrópica en la que se concentra el AOT con el resto del agua. Cuando esto ocurre, d disminuye debido a la disminución del espesor de la capa de agua a causa de la compresión osmótica de la fase rica en polímero. Incluso puede suceder que el polímero le reste tanto agua a la fase anisotrópica que se formen estructuras altamente concentradas en surfactante, dando lugar a organizaciones diferentes a la laminar [Pacios 2009], [Renamayor 2010].

Por último el régimen (c) corresponde a la *segregación parcial*. En este caso el espaciado entre las bicapas actúa como tamiz molecular, de forma que las moléculas que

son más pequeñas que el espesor de la capa de agua entran y las otras se quedan fuera, dando lugar a la aparición de una fase isotrópica.

El modelo de segregación parcial es el más realista, y los otros dos son, simplemente, casos extremos de este para pesos moleculares muy bajos o muy altos. De acuerdo con este modelo, la fase laminar (L) está formada por todo el AOT, la fracción de polímero correspondiente a las moléculas con un tamaño suficientemente pequeño como para situarse en las láminas de agua, y parte del agua. Podemos definir las fracciones en volumen de los componentes en la fase laminar con las siguientes expresiones:

$$\varphi_{AOT}^L = \frac{V_{AOT}^L}{V_{AOT}^L + V_w^L + V_{pol}^L} \quad (III. 6)$$

$$\varphi_w^L = \frac{V_w^L}{V_{AOT}^L + V_w^L + V_{pol}^L} \quad (III. 7)$$

$$\varphi_{pol}^L = \frac{V_{pol}^L}{V_{AOT}^L + V_w^L + V_{pol}^L} \quad (III. 8)$$

donde V_{AOT}^L , V_w^L y V_{pol}^L son los volúmenes del AOT, agua y polímero en la fase L.

La fase isotrópica (I) está formada por la fracción del polímero que ha sido excluido de las láminas, y la fracción de agua que se lleva consigo. Expresaremos la composición de esta fase a partir de las fracciones en volumen sus componentes, de la siguiente forma:

$$\varphi_w^I = \frac{V_w^I}{V_w^I + V_{pol}^I} \quad (III. 9)$$

$$\varphi_{pol}^I = \frac{V_{pol}^I}{V_w^I + V_{pol}^I} \quad (III. 10)$$

donde V_w^I y V_{pol}^I son los volúmenes del agua y del polímero en la fase I.

Se ha demostrado previamente que para este modelo, el espaciado varía con la composición de la siguiente manera [Pacios 2005a]:

$$\frac{1}{d} = \frac{1}{d_{AOT}} (\Phi_{AOT} + K_{\infty} f \Phi_{PA}) \quad (\text{III. 11})$$

donde Φ_{PA} es la fracción global del polímero en volumen, f es la fracción de polímero que no penetra dentro de las estructuras laminares y se define como:

$$f = \frac{V_{Pol}^I}{V_{Pol}^I + V_{Pol}^L} \quad (\text{III. 12})$$

y K_{∞} es una constante que se define como:

$$K_{\infty} = \frac{\varphi_{AOT}^I}{(\varphi_{Pol}^I)_{\infty}} \quad (\text{III. 13})$$

siendo $(\varphi_{Pol}^I)_{\infty}$ la fracción en volumen de polímero en la fase isotrópica cuando está totalmente segregado a dicha fase, es decir cuando el polímero tiene un elevado peso molecular. Lógicamente para un determinado espaciado, f depende de la distribución de pesos moleculares. Cuanto mayor sea el tamaño de las macromoléculas mayor será la fracción de polímero que no penetra en las estructuras laminares.

La Figura III.33 presenta la variación del inverso del espaciado para todas las series estudiadas. En las series $PA_{S\#}$ el espaciado disminuye al aumentar la concentración de surfactante, como cabía esperar. No obstante, a pesar de la pequeña concentración de polímero (1,25%), se detectan diferencias entre los tres polímeros empleados, en la ordenada en el origen que, de acuerdo con la expresión (III. 11), es la magnitud relacionada con la proporción de polímero excluida (f), lo que indica que existe un efecto adicional producido por la presencia del polímero. El efecto del peso molecular se hace más evidente al analizar las series en las que varía la concentración de polímero. Donde la pendiente es muy pequeña para la PA1, un poco mayor para la PA2, y muy grande para la PA3. Todo ello está de acuerdo con un escenario en el que se produce una segregación del polímero, que es más importante a medida que aumenta el peso molecular.

De acuerdo con la ecuación (III. 11), a partir de los ajustes de los datos representados en la Figura III.33, podemos estimar $K_{\infty}f$ y d_{AOT} . En teoría podríamos utilizar cualquiera de las series, no obstante, parece más razonable extraer dichos parámetros del ajuste de las rectas correspondientes a las series en las que la concentración de surfactante es constante ($S_{PA-\#}$, $S'_{PA-\#}$ y $S''_{PA-\#}$), ya que en ellas la variación del espaciado se debe exclusivamente a la presencia del polímero. En estas series, el inverso de la ordenada en el origen proporciona una estimación de d_{AOT} y el producto $K_{\infty}f$ se obtiene a partir de la pendiente.

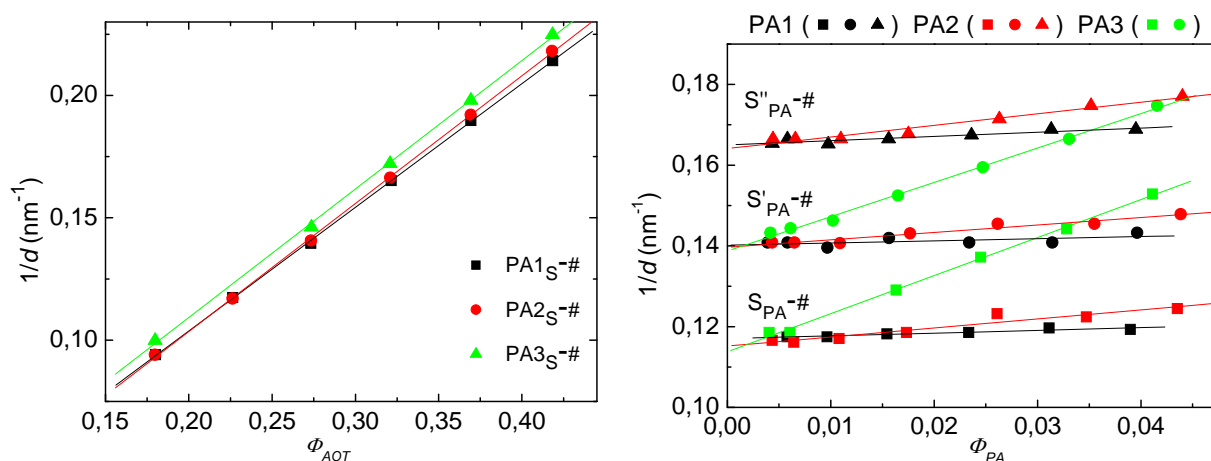


Figura III.33 Inverso del espaciado en función de la fracción en volumen de polímero para las series $PA_S-\#$, $S_{PA-\#}$, $S'_{PA-\#}$ y $S''_{PA-\#}$.

En la Tabla III.11 se resumen los valores obtenidos para d_{AOT} y $K_{\infty}f$. Podemos apreciar que d_{AOT} no depende ni del polímero empleado ni de la cantidad de surfactante y se obtienen valores similares al del sistema AOT/agua. Por el contrario los valores de $K_{\infty}f$ son muy diferentes en los tres polímeros. Puesto que K_{∞} solo depende de la naturaleza del polímero, resulta evidente que es f el que está variando de unas muestras a otras.

Tabla III.11 Valores obtenidos para $K_{\infty}f$ y d_{AOT} a partir de los ajustes de $1/d$ vs Φ_{PA} . También se incluye el coeficiente de correlación, r y una estimación de la fracción del polímero excluida, f .

<i>Serie</i>	$K_{\infty}f$	$d_{AOT} (nm)$	r	f
$S_{PA1-\#}$	$0,13 \pm 0,03$	$1,94 \pm 0,02$	0,94	$0,07 \pm 0,02$
$S'_{PA1-\#}$	$0,10 \pm 0,06$	$1,96 \pm 0,02$	0,6	$0,06 \pm 0,04$
$S''_{PA1-\#}$	$0,20 \pm 0,04$	$1,95 \pm 0,01$	0,93	$0,11 \pm 0,03$
$S_{PA2-\#}$	$0,44 \pm 0,06$	$1,97 \pm 0,02$	0,96	$0,25 \pm 0,05$
$S'_{PA2-\#}$	$0,36 \pm 0,04$	$1,96 \pm 0,01$	0,97	$0,20 \pm 0,04$
$S''_{PA2-\#}$	$0,56 \pm 0,05$	$1,96 \pm 0,01$	0,98	$0,31 \pm 0,05$
$S_{PA3-\#}$	$1,87 \pm 0,07$	$1,99 \pm 0,03$	0,999	$1,1 \pm 0,1$
$S'_{PA3-\#}$	$1,68 \pm 0,02$	$1,98 \pm 0,01$	0,998	$0,95 \pm 0,08$

El método que acabamos de describir tiene dos inconvenientes. El primero consiste en que obtenemos el producto $K_{\infty}f$, pero en realidad se trata de un valor promedio, ya que en cada serie el espaciado varía con la concentración de polímero, por lo que la proporción de polímero excluido, f , será diferente para cada muestra. Por otra parte, necesitaríamos conocer el valor de K_{∞} para calcular f . Una aproximación para calcular K_{∞} consiste en suponer que, para la muestra PA3, que tiene un peso molecular elevado, todo el polímero está excluido formando una fase isotrópica, y por tanto $f=1$. Los datos de f que aparecen en la Tabla III.11 han sido calculados considerando $K_{\infty}=1,78$, es decir el promedio de las pendientes obtenidas para las dos series con la PA3. Los datos así calculados indican que la PA1 se encuentra prácticamente incluida dentro de las láminas, mientras que las PA2 se encuentra en un régimen de segregación parcial.

Un método más directo, consiste en determinar la fracción de polímero que queda excluida de la mesofase laminar, para cada muestra, a partir del espaciado de las láminas de agua y de la distribución del tamaño de las cadenas que forman el polímero, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

Las medidas de SAXS proporcionan el espaciado de la lámina de agua, que es el que determina el peso molecular límite M_c que separa las cadenas que pueden penetrar en la mesofase laminar de las que se quedan fuera. Por otra parte, las medidas de

cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) permiten conocer la distribución de pesos moleculares $W(M)$. La fracción de polímero excluido, f , se puede calcular a partir de la distribución de pesos moleculares usando la siguiente expresión:

$$f = \int_{M_C}^{\infty} W(M) dM \quad (\text{III. 14})$$

Para establecer una conexión entre M_C y el espaciado d , suponemos que el polímero entra en la estructura laminar cuando el radio hidrodinámico es inferior o igual a la mitad del espesor de la capa de agua d_w :

$$R_h \leq \frac{d - d_{AOT}}{2} \quad (\text{III. 15})$$

El volumen hidrodinámico se define como:

$$V_h = [\eta]M \quad (\text{III. 16})$$

donde M es el peso molecular y $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, que está a su vez relacionada con el peso molecular mediante la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = kM^a \quad (\text{III. 17})$$

siendo k y a dos constantes definidas para cada polímero en un disolvente dado y a una temperatura determinada. A partir de las ecuaciones III.16 y III.17, se obtiene:

$$V_h = KM^{(a+1)} \quad (\text{III. 18})$$

Además, si suponemos que el ovillo polimérico tiene una forma esférica, el volumen hidrodinámico correspondiente a las cadenas cuyo peso molecular es M_C viene dado por:

$$V_C = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d - d_{AOT}}{2} \right)^3 \quad (\text{III. 19})$$

La combinación de las ecuaciones precedentes permite estimar el peso molecular límite, M_C :

$$M_C = \left[\frac{4\pi}{3K} \left(\frac{d - d_{AOT}}{2} \right)^3 \right]^{\frac{1}{(a+1)}} \quad (III. 20)$$

Los valores de K y a para la poliacrilamida en agua a 30°C vienen dados en la parte experimental, ecuaciones II.12 y II.13. Una vez determinado el valor límite del peso molecular, M_C , podemos estimar el valor de f para el polímero en cada muestra a partir de la ecuación (III. 14). Es decir, empleando la curva del área acumulada y normalizada de la distribución de pesos moleculares (CNA), que ha sido obtenida a partir del cromatograma correspondiente, siguiendo el método que se ilustra en la Figura III.34.

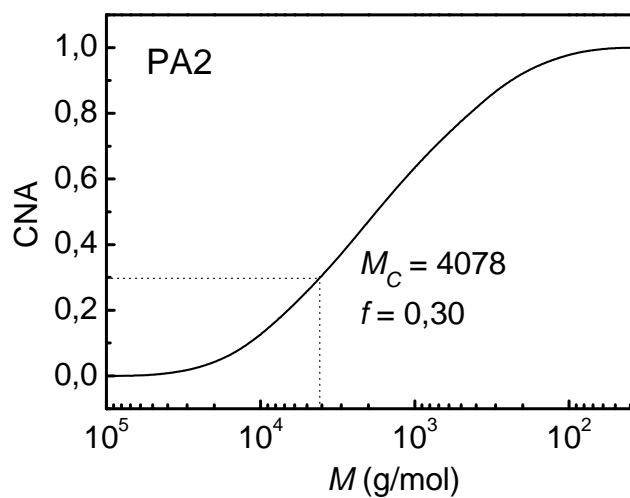


Figura III.34 Esquema de la obtención del valor de f a partir de la curva del área acumulada y normalizada de la distribución de pesos moleculares determinada por SEC para el polímero PA2.

La Figura III.35 recoge los valores de f obtenidos para las muestras estudiadas. En ella se observa que la PA1 tiene valores de f muy pequeños en la mayoría de los casos, indicando que se encuentra totalmente, o en su mayor parte, localizada entre las capas de agua de la fase laminar. No obstante, los valores obtenidos por este método son inferiores a los que se reflejan en la Tabla III.11. Esto puede deberse a que en el cálculo del M_C mediante la expresión (III. 20) se asume que el polímero tiene una conformación de ovillo, asimilada a una esfera, pero este modelo no es del todo correcto cuando el peso molecular es pequeño. En el caso de La PA3 tiene $f=1$, indicando que está completamente segregada, de acuerdo con la suposición realizada para los cálculos de la la Tabla III.11. Finalmente, la PA2 tiene valores de f intermedios, que corresponden a un

régimen de segregación parcial y se correlacionan bien con los reflejados en la Tabla III.11. Adicionalmente, se comprueba que al aumentar la concentración de AOT se produce una mayor segregación de los polímeros (mayores valores de f), debido a la disminución del espesor de la capa de agua.

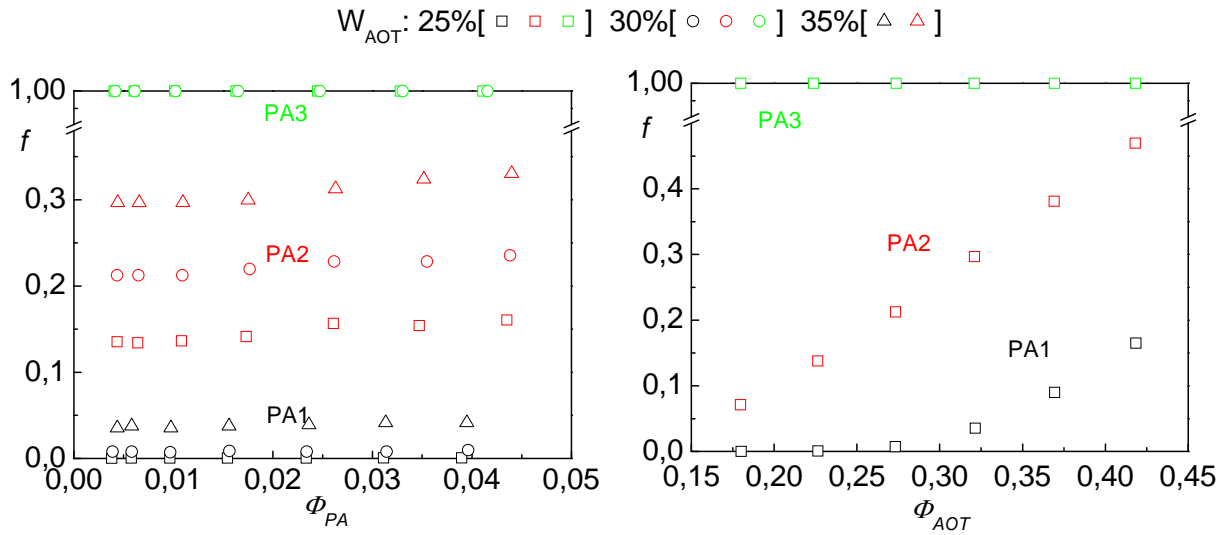


Figura III.35 Valores de f para cada muestra, obtenidos a partir del M_c y la CNA para las muestras de las series $S_{PA-\#}$, $S'_{PA-\#}$, $S''_{PA-\#}$ (izquierda) y $PA_S-\#$ (derecha), negro PA1, rojo PA2 y verde PA3.

III.2.3 EFECTO DE LA N-ISOPROPILACRILAMIDA

La *N*-isopropilacrilamida (NIPA) es una molécula más hidrofóbica que la acrilamida, debido al sustituyente isopropilo del grupo amida. Por esta razón, en la mesofase laminar del sistema AOT/NIPA/Agua, el monómero está en la capa del agua, pero se localiza preferentemente en la interfase agua-surfactante. Esto ocurre porque el hidrógeno del grupo amida interacciona con el AOT mediante enlaces de hidrógeno [Pacios 2006].

Hemos comprobado que en las mezclas AOT/NIPA/agua se puede inducir la polimerización a temperatura ambiente cuando se irradia el sistema con una fuente de rayos X con radiación sincrotrón. Analizaremos este proceso ya que el crecimiento del polímero dentro de un dominio muy limitado debe provocar cambios importantes en la organización del sistema. Por lo que vamos a caracterizar las diferentes fases encontradas después de la polimerización.

Siguiendo la metodología de este trabajo, se preparan dos series: en la primera se mantiene la concentración del surfactante constante y se varía la del monómero, S_N -#, mientras que en la segunda se mantiene la concentración del monómero constante y se varía la del surfactante N_S -#. La composición global de las muestras preparadas se encuentra en la parte experimental Tabla II.14.

La Figura III.36 muestra las fotografías de ambas series a 25°C. Se observa que todas las muestras son translúcidas, la transparencia aumenta con el contenido de AOT y con el contenido de monómero. Cuando se observan a través de polarizadores cruzados se aprecia anisotropía, indicando que al menos existe una fase ordenada. En las muestras S_N -4 y S_N -5 existe una separación de fases macroscópica, que se hace más evidente en la última, siendo la fase superior ópticamente isotrópica.

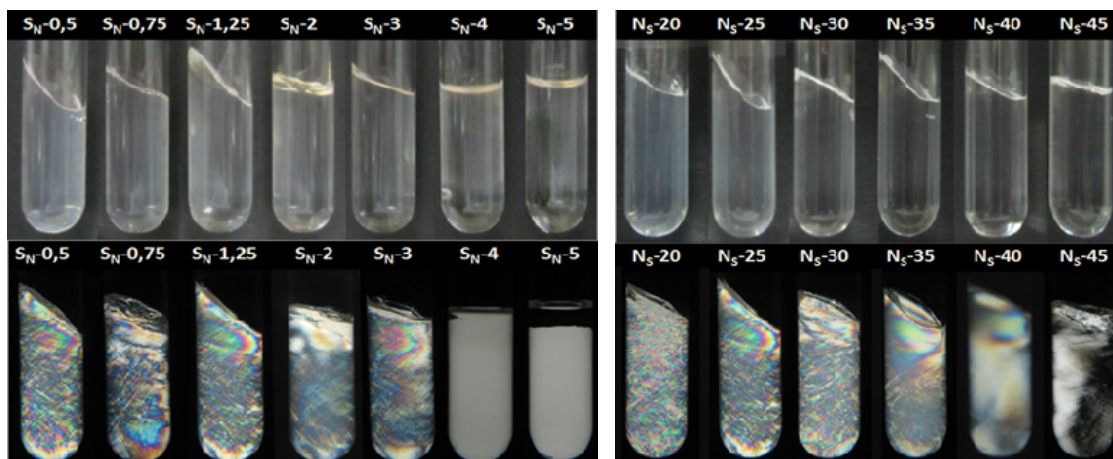


Figura III.36 Aspecto macroscópico de las muestras de las series $S_N\text{-}\#$ y $N_S\text{-}\#$. Superior sin polarizadores e inferior con polarizadores cruzados. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

En las micrográficas sin polarizadores cruzados de ambas series ($S_N\text{-}\#$ y $N_S\text{-}\#$) no se detecta un patrón característico de separación de fases aunque la turbidez de las muestras sugiere la existencia de al menos dos fases. Para las muestras $S_N\text{-}4$ y $S_N\text{-}5$ se presentan las micrográficas correspondientes a la fase inferior, ya que la superior es isotrópica. En las fotos con polarizadores cruzados se ven los “oily streaks” característicos de una estructura laminar (Figura III.37 y Figura III.38).

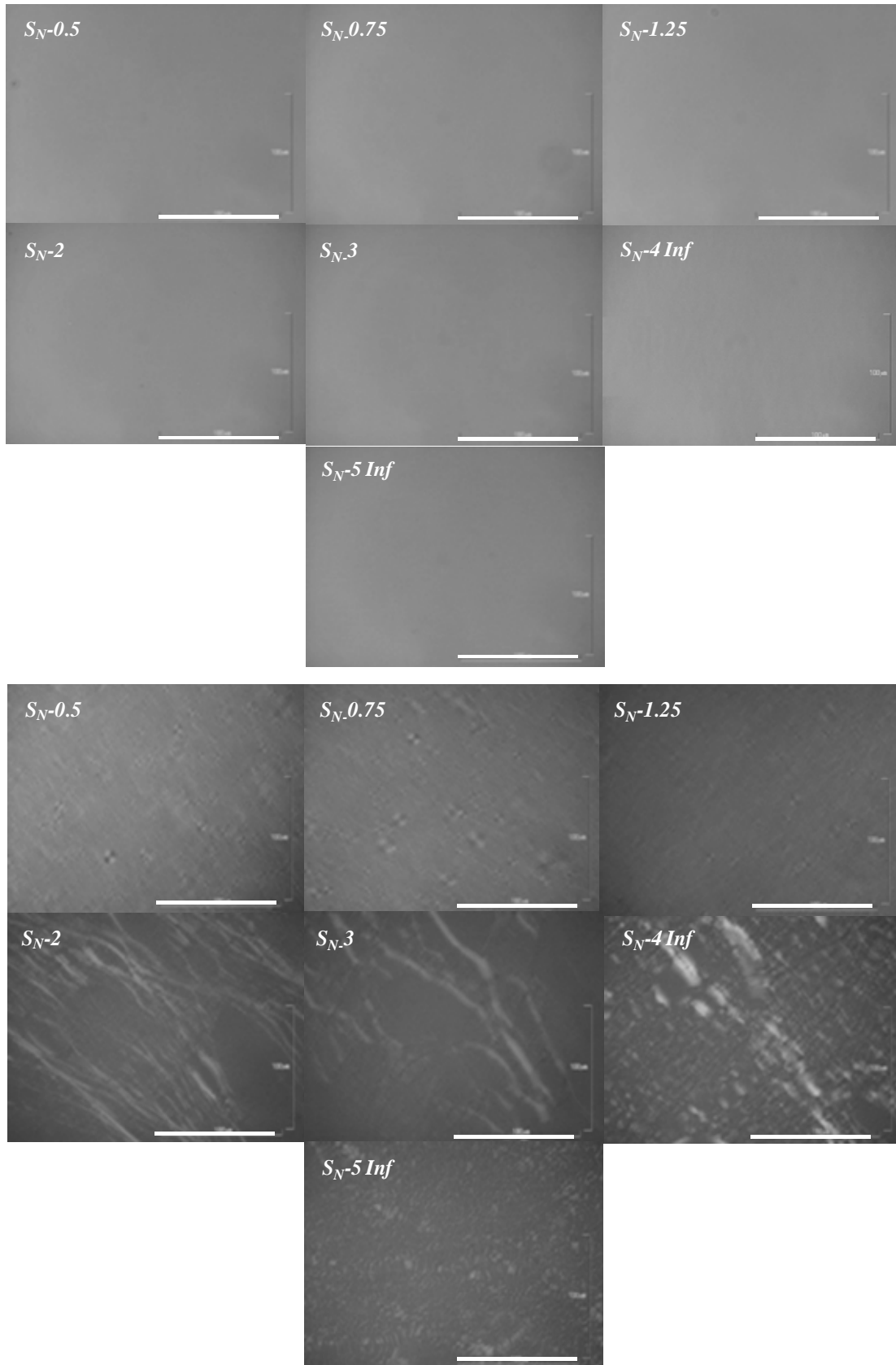


Figura III.37 Micrografías de las muestras de la serie S_N -. Arriba sin polarizadores cruzados, abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μm.

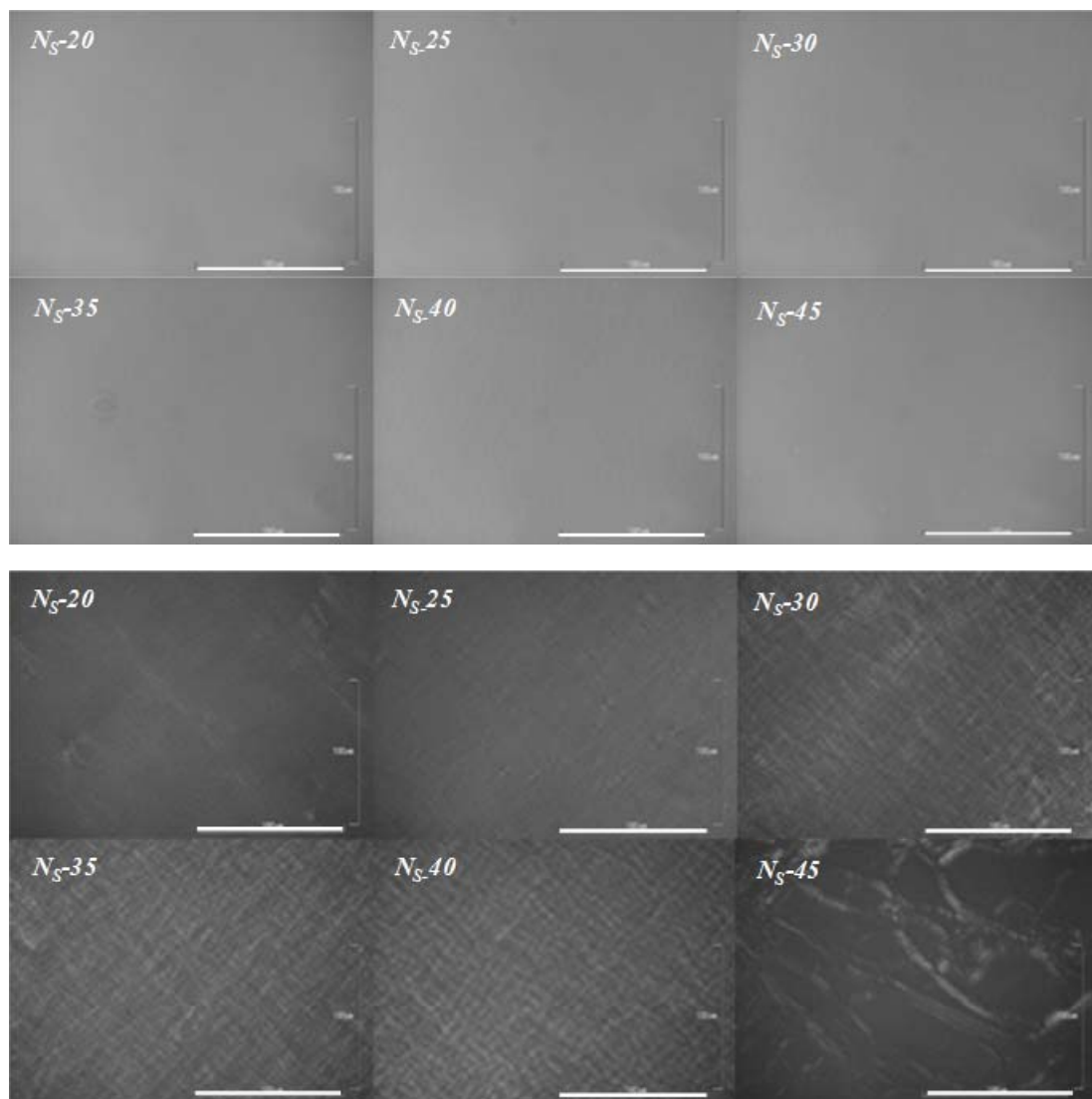


Figura III.38 Micrografías de las muestras de la serie N_S -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μm .

Hemos recurrido a la difracción de rayos X de ángulo bajo, SAXS, para identificar la estructura de las fases anisotrópicas. La Figura III.39 muestra los difractogramas de las dos series. En todos se aprecian tres picos, cuyas posiciones están en relación 1:2:3, indicando la presencia de una estructura laminar, que denominaremos L. La posición de estos picos varía con la concentración de surfactante o de NIPA hacia valores mayores de q . La intensidad del primer pico de difracción disminuye cuando aumenta la concentración de AOT, y a partir de 35% de tensioactivo aumenta, mientras que el segundo pico se hace más intenso a medida que aumenta la cantidad de AOT. Como mencionamos anteriormente, esta anomalía es característica del sistema AOT/agua, pero los datos sugieren que en este sistema la desaparición del primer pico de difracción

se produce a menor concentración que para el sistema binario AOT, y la explicación puede ser similar a la que se propuso para el sistema con acrilamida o con poliacrilamida; es decir, podría deberse a una modificación de la estructura del agua que afectaría a la flexibilidad de las láminas.

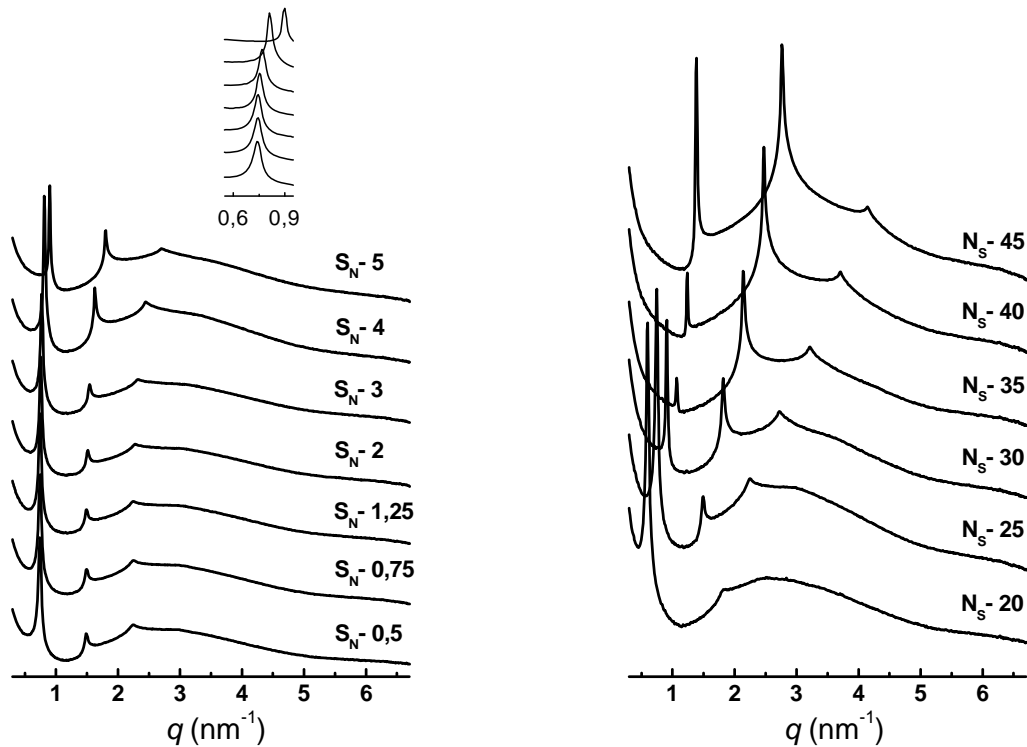


Figura III.39 Difractogramas de SAXS de las series S_N -# (izquierda) y N_S -# (derecha). La inserción superior es una ampliación del primer pico de difracción. La intensidad está en escala logarítmica.

En la serie S_N -# (Tabla III.12) se aprecia que el espaciado característico de la fase laminar, d , varía entre 8,51 y 6,98 nm. Si el monómero se comportara como un simple diluyente, no debería detectarse un cambio tan importante del espaciado para esta serie, ya que la concentración de surfactante permanece constante. Así, en las muestras que se prepararon con acrilamida se observó que para la serie equivalente el espaciado cambiaba desde 8,51 nm hasta 8,27. Esto indica que la *N*-isopropilacrilamida interacciona con el AOT afectando a la estructura laminar del mesofase. De hecho por encima del 3% de monómero se produce la separación macroscópica de fases, dando lugar a una disminución mucho más importante del espaciado. Del mismo modo, en la Tabla III., también podemos observar que, para la serie N_S -#, el espaciado disminuye con la concentración de surfactante, desde 10,49 nm hasta 4,54 nm. El comportamiento

cualitativo de esta fase laminar L es semejante al del sistema binario AOT/agua, ya que se trata de bicapas separadas por laminas de agua, por lo que su espaciado disminuye cuando disminuye la concentración de agua. A modo de resumen en la Figura III.40 se muestra la variación de d para ambas series.

Tabla III.12 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en las series S_N -# y N_S -#.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_1:q_2:q_3$	$d \pm 0,08$ (nm)
S_N -0,5	0,738	1,487	2,25	1:2:3	8,51
S_N -0,75	0,746	1,494	2,243	1:2:3	8,42
S_N -1,25	0,746	1,494	2,25	1:2:3	8,42
S_N -2	0,753	1,516	2,272	1:2:3	8,34
S_N -3	0,768	1,546	2,316	1:2:3	8,18
S_N -4*	0,812	1,626	2,441	1:2:3	7,74
S_N -5*	0,9	1,802	2,705	1:2:3	6,98
N_S -20	0,599	1,171	1,817	1:2:3	10,49
N_S -25	0,746	1,494	2,25	1:2:3	8,42
N_S -30	0,907	1,817	2,742	1:2:3	6,93
N_S -35	1,068	2,14	3,211	1:2:3	5,88
N_S -40	1,237	2,47	3,703	1:2:3	5,08
N_S -45	1,384	2,764	4,144	1:2:3	4,54

*Estas dos muestras presentan separación de fases macroscópica y los datos que figuran en la tabla se refieren a la fase inferior, ya que la fase superior es isotrópica.

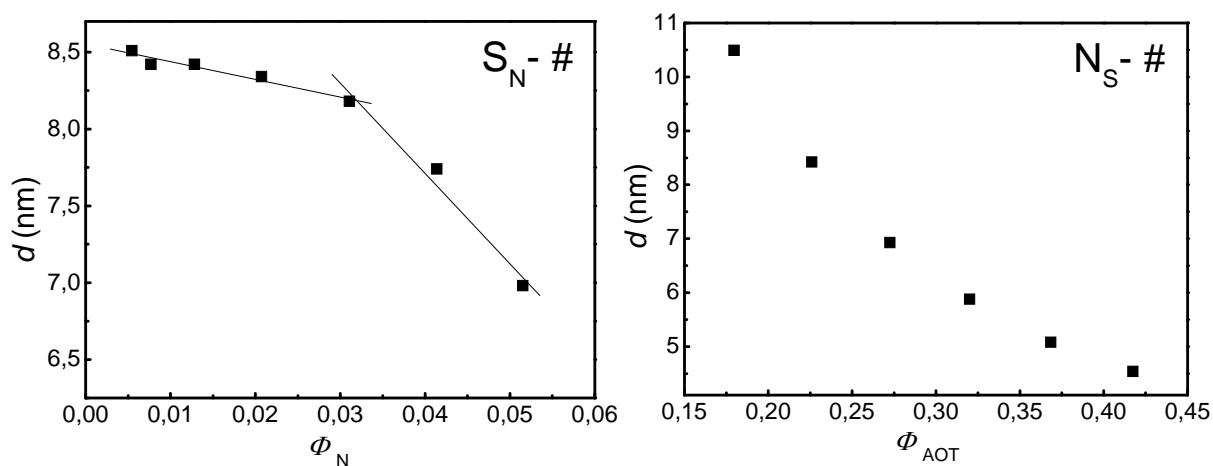


Figura III.40 Variación del espaciado en las muestras de las series S_N -# y N_S -# en función de la fracción en volumen de monómero y de surfactante respectivamente.

Con el fin de determinar en qué entorno se sitúa la *N*-isopropilacrilamida, hemos calculado el espaciado de la bicapa, d_{AOT} , y el área del grupo polar, A_P , para las muestras en las que no se observa una separación de fases macroscópica (Tabla III.13). Los valores encontrados en la bibliografía para el sistema AOT/Agua indican que el espesor de la bicapa d_{AOT} oscila entre 1,9 y 2,1 nm y por lo tanto el área interfacial por grupo polar oscila entre 0,608 y 0,655 nm² [Ekwall 1970][Fontell 1973].

Tabla III.13 Espaciado de la bicapa de AOT y área interfacial por grupo polar para las muestras con NIPA en las que no existe separación macroscópica de fases.

<i>Muestra</i>	$d_{AOT} \pm 0,03$ (nm)	$A_P \pm 0,01$ (nm ²)	<i>Muestra</i>	$d_{AOT} \pm 0,03$ (nm)	$A_P \pm 0,01$ (nm ²)
S _N -0,5	1,92	0,67	N _S -20	1,88	0,68
S _N -0,75	1,90	0,67	N _S -25	1,90	0,67
S _N -1,25	1,90	0,67	N _S -30	1,89	0,68
S _N -2	1,88	0,68	N _S -35	1,88	0,68
S _N -3	1,85	0,69	N _S -40	1,87	0,68
			N _S -45	1,89	0,67

Los resultados obtenidos para la serie S_N-# indican que el espaciado de la bicapa disminuye y, por tanto, que se modifica el área del grupo polar del AOT, aunque de forma débil. Esto está de acuerdo con un trabajo realizado sobre la incorporación de acrilamidas *N*-alquil sustituidas en el sistema laminar AOT/AGUA [Pacios 2006], donde se demuestra que la *N*-isopropilacrilamida tiene una interacción adicional formando enlaces de hidrógeno entre los hidrógenos del grupo amida con las cabezas polares. Según esto podemos concluir que el monómero se sitúa preferentemente en la interfase de separación en la que se encuentra la parte polar hidratada del tensioactivo. La NIPA interacciona con las cabezas polares del AOT y por encima del 3% de monómero la interacción conduce a una desestabilización de la mesofase laminar, dando lugar a separación en dos fases macroscópica: una fase laminar que además de AOT y agua tendrá una proporción del monómero y otra parte isotrópica formada por el resto de la NIPA disuelto in agua. En la serie N_S-# no se ha detectado este efecto, pero hay que tener en cuenta que en esta serie la concentración de NIPA es pequeña (1,25%) y que,

adicionalmente, la proporción de monómero surfactante disminuye a lo largo de la serie. Por todo ello, el efecto de la interacción no es tan importante.

III.2.3.1 Polimerización *in situ* de la *N*-isopropilacrilamida

Algunas acrilamidas, como la *N,N*-dimetilacrilamida, pueden polimerizar por irradiación con rayos X o rayos γ [Tirumala, 2006], en el caso de que la polimerización se lleve a cabo en el seno de una mesofase liotrópica, la reacción de polimerización puede inducir cambios en la estructura de dicha mesofase y este proceso puede ser seguido *in situ* mediante los cambios en la curvas de difracción [Pacios 2009], [Renamayor 2010] y [Tseng 2012].

En este trabajo hemos comprobado que la NIPA también puede polimerizar a temperatura ambiente mediante una fotoiniciación por rayos X, en ausencia de iniciador químico; pudiendo ser seguido este proceso mediante la evolución de los patrones de difracción a lo largo del tiempo de la irradiación. Posteriormente compararemos estos resultados con los obtenidos para las mezclas de PNIPA y AOT en medio acuoso.

Como hemos comentado anteriormente las muestras con monómero son translúcidas (Figura III.). No obstante, al final del proceso de irradiación se observa que la muestra se vuelve blanca y opaca en la posición del capilar, por la que ha pasado el haz incidente de radiación sincrotrón. Esto sugiere que la polimerización da lugar a un proceso de separación de fases, ya que la opacidad indica que existen, al menos, dos tipos de microentornos con diferente índice de refracción y que el tamaño de los mismos es del orden de la longitud de onda de la radiación visible.

La Figura III.41 y la Figura III.42 muestran la evolución en el tiempo de los difractogramas de SAXS durante la polimerización de la *N*-isopropilacrilamida. Se han obtenido 150 difractogramas consecutivos con un tiempo de irradiación de 1 segundo, pero para simplificar la figura solo se muestran algunos de ellos. Después de unos segundos, se aprecia un desdoblamiento de cada pico, y al aumentar el tiempo de irradiación los nuevos picos que aparecen se desplazan hacia valores mayores de q , siendo más intensos y anchos que los picos iniciales, que van desapareciendo. Esto

sugiere que ocurren dos procesos simultáneos: la polimerización y la segregación del polímero de la fase laminar.

En todas las muestras, excepto en la N_S-20, se llega a la posición máxima, q_{\max} , dentro de los primeros 30 segundos de irradiación (80s en el caso de N_S-20). Posteriormente, la intensidad de los picos va disminuyendo y los picos se desplazan hacia valores menores pero no alcanzan el valor de partida. Esto sugiere que la polimerización total ocurre en menos de 30s, la posterior disminución de q se podría asociar a la degradación, por efecto de la radiación, del polímero sintetizado o a su dispersión en el entorno. Para entender esto último hay que tener en cuenta que el polímero se sintetiza exclusivamente donde se irradia la muestra, como lo demuestra el hecho de que la muestra se haga opaca en dicho punto, la zona circundante sigue conteniendo monómero por lo que ocurrirá un proceso de difusión que será observable a tiempos más largos, dada la elevada viscosidad de las muestras. Finalmente, los picos iniciales desaparecen completamente a partir de un tiempo de irradiación que no supera los 129 s, en el caso del experimento más largo.

En la Tabla III.14 se recogen, para las muestras de las series N_S-# y S_N-#, las posiciones de los picos de difracción correspondientes al valor máximo de q , la relación entre dichos picos y el espaciado asociado a la fase laminar después del proceso de polimerización *in situ*. En las muestras así polimerizadas se aprecian tres picos en posiciones relativa 1:2:3, indicando la conservación de la estructura laminar tras la polimerización. A partir de los espaciados obtenidos resulta evidente que las láminas se van deshinchando cuando aumenta la concentración inicial de surfactante o de monómero.

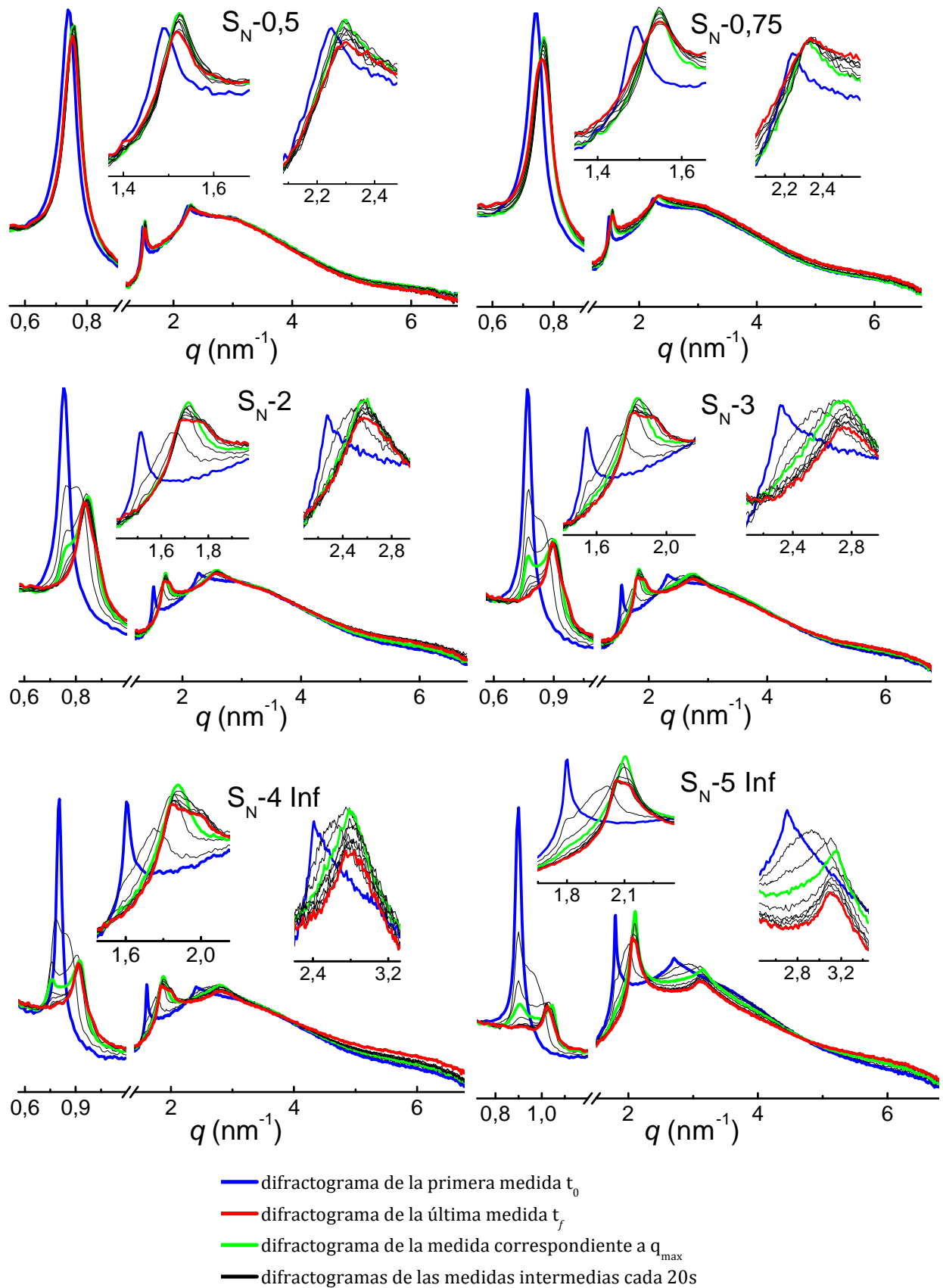


Figura III.41 Evolución en el tiempo de los difractogramas de rayos X de la serie $S_N\text{-}\#$ durante la polimerización in situ. La intensidad está en escala logarítmica.

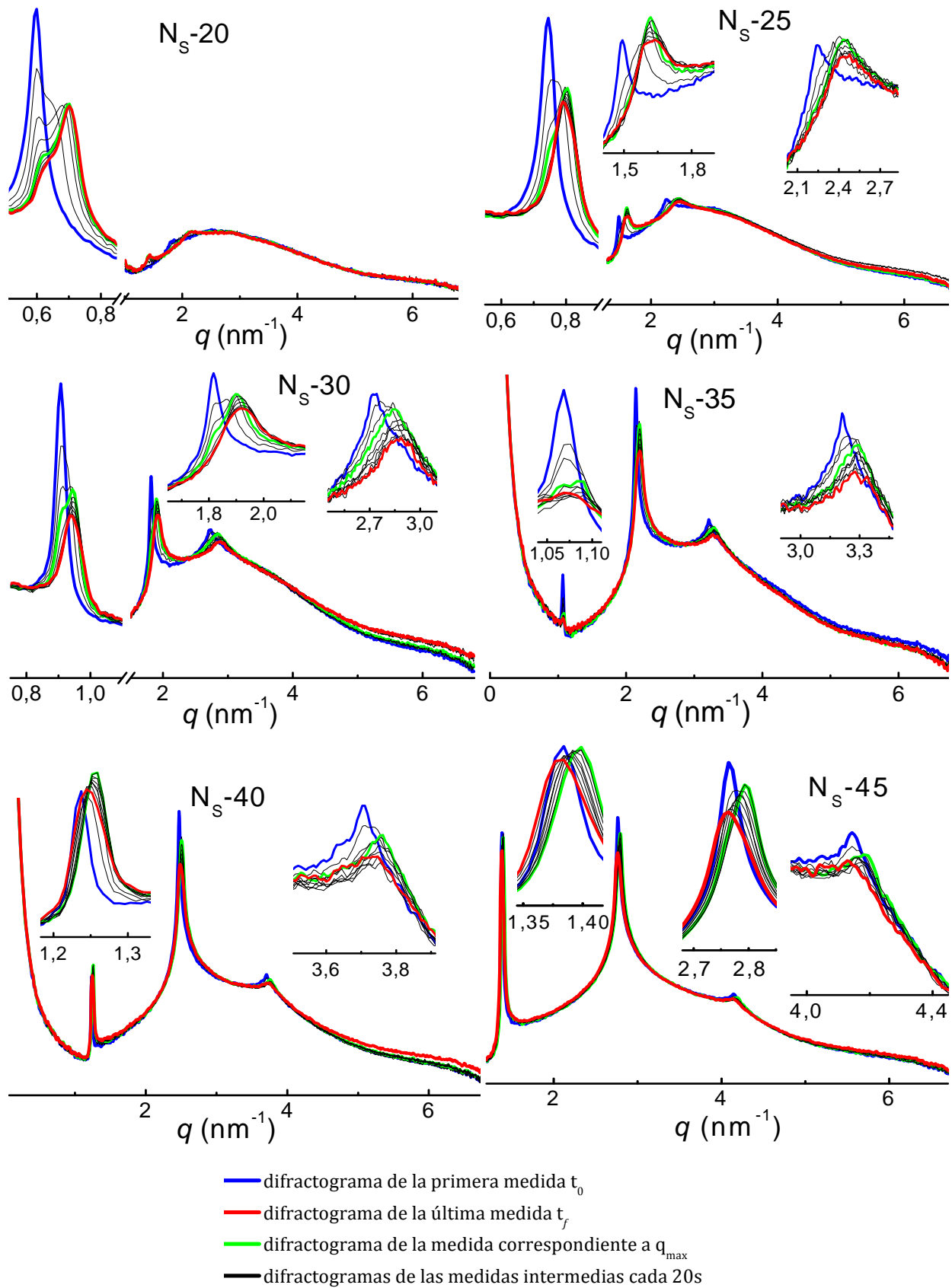


Figura III.42 Evolución en el tiempo de los difractogramas de rayos X de la serie $N_s\text{-}\#$ durante la polimerización in situ. La intensidad está en escala logarítmica.

Tabla III.14 Posiciones máximas de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en las series S_N -# y N_S -# tras la polimerización *in situ*.

<i>Muestra</i>	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_1:q_2:q_3$	$d \pm 0,08$ (nm)
S_N -0,5	0,76	1,523	2,287	1:2:3	8,27
S_N -0,75	0,768	1,545	2,323	1:2:3	8,18
S_N -1,25	0,804	1,619	2,434	1:2:3	7,81
S_N -2	0,848	1,714	2,602	1:2:3	7,41
S_N -3	0,907	1,839	2,749	1:2:3	6,93
S_N -4*	0,951	1,920	2,889	1:2:3	6,61
S_N -5*	1,046	2,103	3,16	1:2:3	6,01
N_S -20	0,702	1,435	2,177	1:2:3	8,95
N_S -25	0,804	1,619	2,434	1:2:3	7,81
N_S -30	0,943	1,920	2,852	1:2:3	6,66
N_S -35	1,068	2,199	3,285	1:2:3	5,88
N_S -40	1,259	2,507	3,762	1:2:3	4,99
N_S -45	1,399	2,793	4,195	1:2:3	4,49

*La fase superior de las muestras S_N -4 y S_N -5 no tienen orden, aunque para la S_N -4 se ve un pico muy pequeño que podría deberse a una contaminación de la fase inferior.

En la Figura III.43 se aprecia claramente que el efecto sobre la estructura laminar del polímero sintetizado *in situ* es mucho mayor que el del monómero correspondiente. Los resultados indican que, a medida que se forma el polímero, este se segrega de la estructura laminar llevándose consigo una determinada cantidad de agua, por lo tanto aumenta la concentración de AOT en la mesofase laminar, detectándose una disminución del espaciado laminar. Posteriormente se explicarán con más detalle los cambios debidos a la síntesis de la PNIPA *in situ* y se compararán con las mezclas de otras tres muestras comerciales de PNIPA con diferentes pesos moleculares, en el medio AOT/agua.

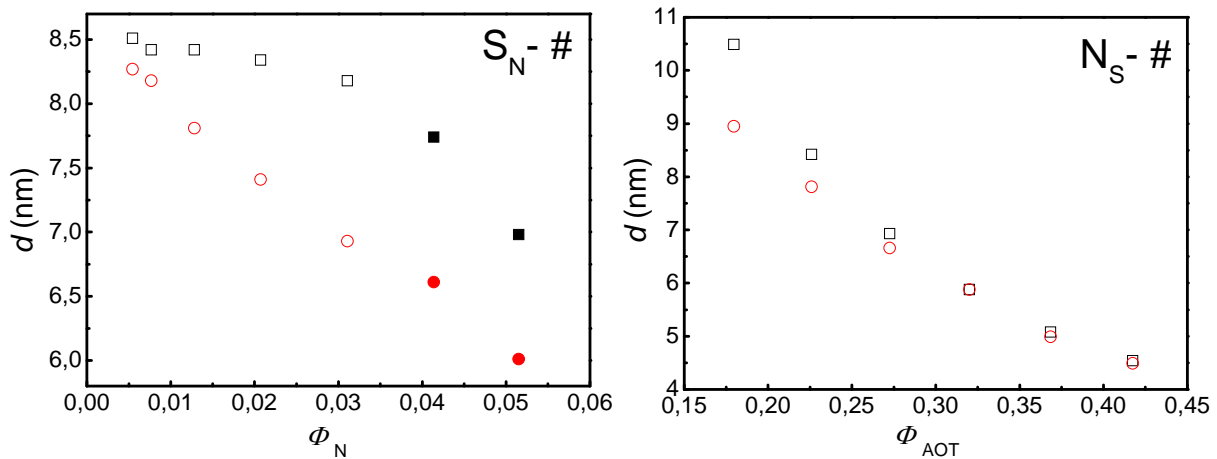


Figura III.43 Variación del espaciado en función de la fracción en volumen de AOT y de NIPA para las series S_N -# y N_S -#, antes (cuadrados negros) y después (círculos rojos) de la polimerización. Los símbolos rellenos se refieren a la fase inferior de las muestras que tienen separación de fases macroscópica.

III.2.4 EFECTO DE LA POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA)

La PNIPA es un homopolímero neutro, hidrosoluble y termosensible. La presencia del grupo apolar isopropilo le convierte a un polímero particular. Se caracteriza por presentar una temperatura crítica situada en torno a 32°C [Hirokawa 1984], [Hirotzu 1987]. La proximidad de esta temperatura crítica a la fisiológica, confiere una gran importancia a este polímero por sus potenciales aplicaciones, principalmente en el área de la medicina o la biotecnología.

Se han preparado mezclas de AOT/PNIPA/agua y, con el fin de estudiar el efecto de la temperatura, se han medido a cuatro temperaturas deferentes: dos por debajo de la LCST y dos por encima. Adicionalmente, hemos estudiado el efecto que causa la variación del peso molecular, empleando para ello, tres muestras de PNIPA diferentes. Por último compararemos estos resultados con los obtenidos para el polímero sintetizado *in situ*.

III.2.4.1 Caracterización de la poli(N-isopropilacrilamida)

En la Tabla III.15 se recogen los datos correspondientes a la caracterización de los tres polímeros empleados: las densidades, ρ , que se emplean para determinar las

fracciones en volumen de polímero. La viscosidad intrínseca, $[\eta]$, que se ha determinado en agua a 15 y a 25 °C. El peso molecular promedio viscoso, \bar{M}_v , determinado a partir de la ecuación viscosimétrica en agua a 25°C. El peso molecular promedio en peso, \bar{M}_w , y el índice de polidispersidad, r , determinados mediante GPC en THF a 30 °C, cuyos cromatogramas se muestran en la Figura III.44. También se incluye la concentración de solapamiento c^* (estimada como el inverso de $[\eta]$).

Tabla III.15 Densidad, viscosidad intrínseca y concentración de solapamiento determinadas en agua a 25 y 15 °C, peso molecular promedio viscoso, peso molecular promedio en peso, polidispersidad, radio de giro para las muestras de PNIPA estudiadas.

Polímero	ρ (g/mL)	$[\eta]_{25}$ (dL/g)	c_{25}^* (g/dL)	$[\eta]_{15}$ (dL/g)	c_{15}^* (g/dL)	$\bar{M}_v \times 10^{-4}$ (g/mol)	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$ (g/mol)	r
PN1	1,139	0,137	7,8	0,149	6,7	8,4	2,2	2,76
PN2	1,135	0,251	4,0	0,357	2,8	15,6	6,9	2,30
PN3	1,144	0,370	2,7	0,485	2,1	23,3	13	2,00

Comparando los datos de la viscosidad intrínseca a 15 y 25 °C se aprecia que esta aumenta al disminuir la temperatura, indicando que el volumen hidrodinámico de los ovillos de polímero disminuye, de acuerdo con lo esperado [Wu 1997]. Las diferencias entre los tres polímeros se aprecian más a 15°C. Por encima de 32°C, no se puede medir la viscosidad intrínseca debido a que los polímeros colapsan formando agregados y se produce la precipitación del polímero.

En la Tabla III.16 se encuentra el coeficiente de difusión y el radio hidrodinámico de las tres muestras de PNIPA a diferentes temperaturas. El radio hidrodinámico disminuye a medida que aumenta la temperatura, en concordancia con lo observado en las medidas de viscosidad intrínseca, siendo este comportamiento común en las tres muestras. Además, entre 25 y 37 °C, se aprecia una drástica disminución del radio hidrodinámico, especialmente para los dos polímeros con mayor peso molecular. Esto se debe a la transición del polímero desde una estructura hinchada a otra colapsada, que en el caso de la PNIPA lineal ocurre a 32 °C [Hirokawa 1984], [Hirotzu 1987]. Este mismo comportamiento lo han observado Kubota y col. para el sistema binario PNIPA/Agua, el radio hidrodinámico disminuye drásticamente por encima de la temperatura de

transición, siendo la disminución más pronunciada para polímeros de pesos moleculares grandes, y ocurriendo en un intervalo muy estrecho, de 1 a 2 °C [Kubota 1990].

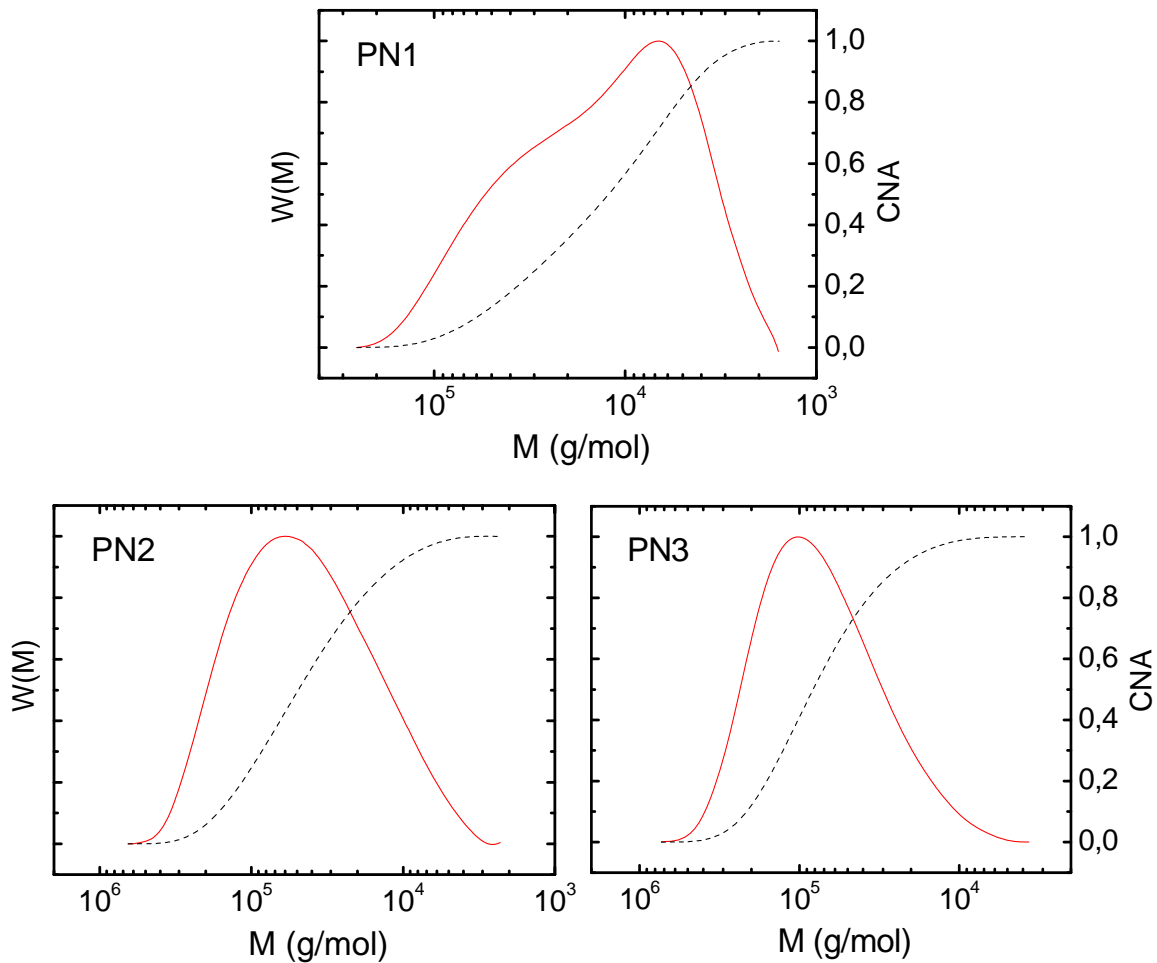


Figura III.44 Distribución de pesos moleculares de las muestras de PNIPA obtenidas a partir de las medidas de GPC en THF (líneas continuas) y área acumulada normalizada CNA (líneas discontinuas), en función del peso molecular.

Tabla III.16 Coeficiente de difusión y radio hidrodinámico.

	15 °C		25 °C		37 °C		45 °C	
	$D_f \times 10^{11}$ (m^2/s)	R_h (nm)	$D_f \times 10^{11}$ (m^2/s)	R_h (nm)	$D_f \times 10^{10}$ (m^2/s)	R_h (nm)	$D_f \times 10^{10}$ (m^2/s)	R_h (nm)
PN1	4,05	4,5	5,54	3,3	1,57	1,2	3,97	0,5
PN2	2,59	7,0	3,49	5,2	2,49	0,7	2,80	0,1
PN3	1,20	15,2	1,76	10,3	1,48	1,2	7,34	0,2

III.2.4.2 Organización del sistema AOT/PNIPA/agua

Siguiendo el mismo procedimiento empleado para los otros sistemas estudiados, hemos preparado mezclas AOT/PNIPA/agua, empleando los tres muestras de PNIPA (PN1, PN2 y PN3) con el fin de estudiar el efecto de la variación del peso molecular. Se han preparado dos series con cada polímero. En una se varía la concentración de surfactante, $PN_S\text{-}\#$ y en la otra se varía la concentración de polímero, $S_{PN}\text{-}\#$. (Ver parte experimental tablas II.15 a II.17). Abordamos el análisis comenzando con la descripción del aspecto macroscópico de las series $S_{PN}\text{-}\#$ (Figura III.45).

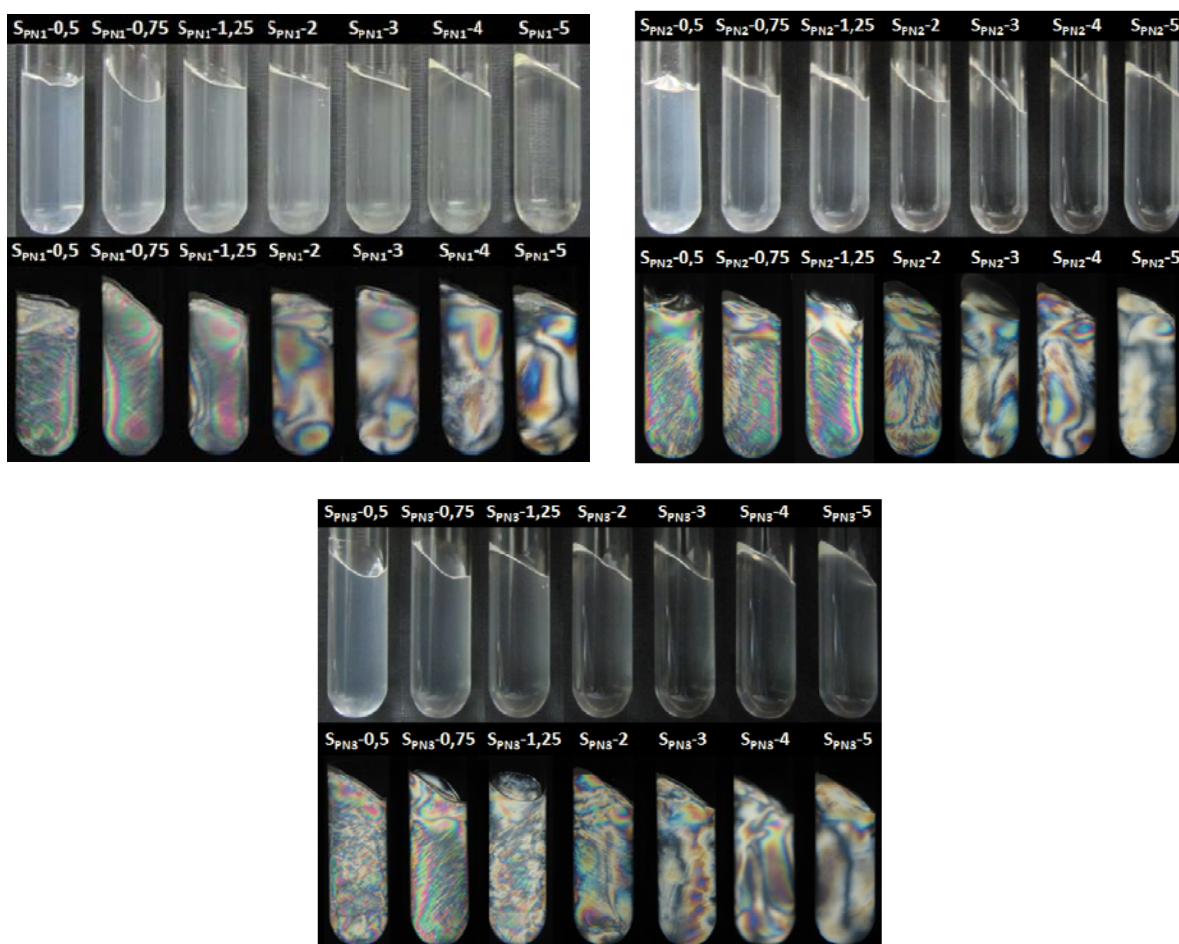


Figura III.45 Serie $S_{PN}\text{-}\#$, Superior sin polarizadores cruzados e inferior con polarizadores cruzados. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

Se aprecia una tendencia de variación común para los tres polímeros: una turbidez que va disminuyendo al aumentar la cantidad de polímero. Como hemos comentado anteriormente, la turbidez es un signo de separación de fases a nivel microscópico, la disminución de la turbidez podría indicar que disminuye la separación de fases, pero como veremos más adelante esto no ocurre. Otra posibilidad es que los diferentes dominios vayan adquiriendo un índice de refracción similar o que su tamaño varíe y se aleje de la longitud de onda visible. Por otra parte, cuando se observan las muestras con polarizadores cruzados se observa un patrón de anisotropía en todas ellas, de donde se deduce que al menos una de esas fases microscópicas es ordenada.

Del mismo modo, en las series donde varía la concentración de surfactante (Figura III.46) se aprecia que la muestra con menor concentración de surfactante es turbia mientras que las otras tienen un mayor grado de transparencia. Un análisis más detallado indica que en las otras muestras el aspecto no es homogéneo, se producen cúmulos que sugieren la existencia de al menos dos fases.

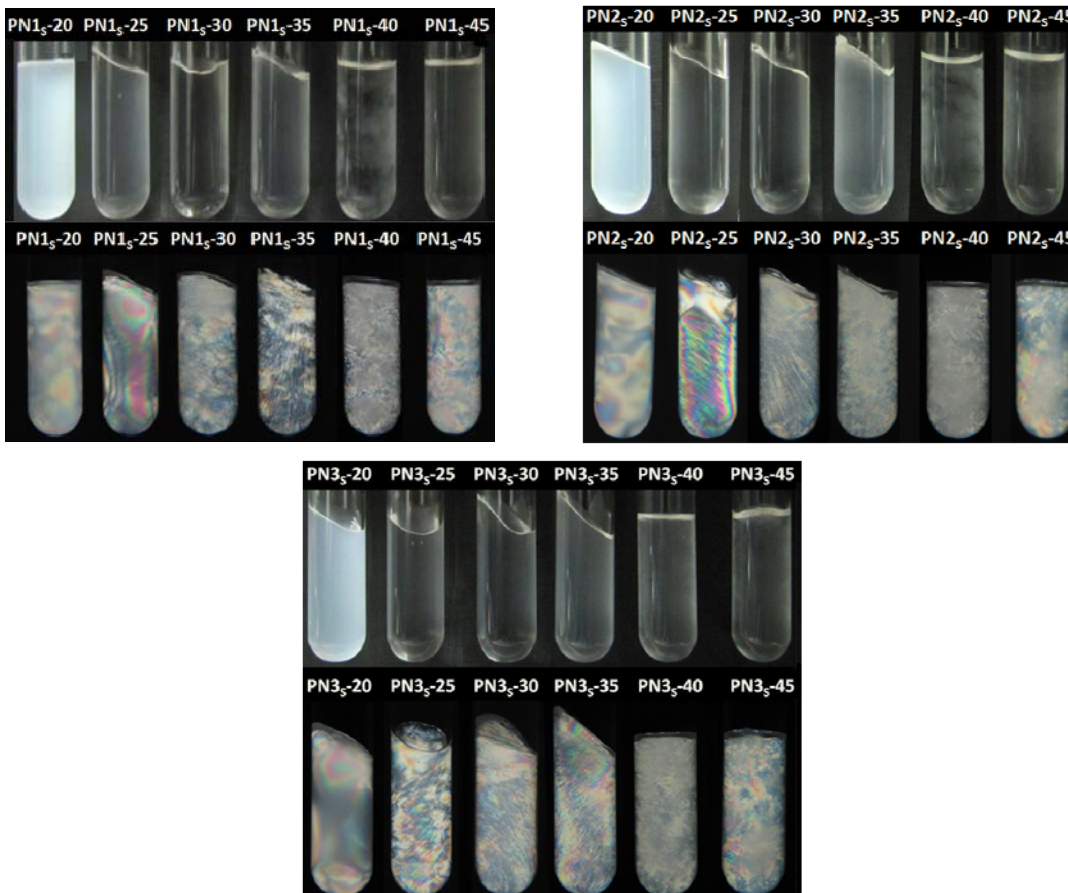


Figura III.46 Serie $PN_s\text{-}\#$, Superior sin polarizadores cruzados e inferior con polarizadores cruzados. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

A continuación vamos a comentar la información que se obtiene a partir de las micrográficas correspondientes a la serie $S_{PN-\#}$ (Figura III.47 a Figura III.49). En las muestras con el polímero más pequeño, PN1, no se aprecia un patrón característico de separación de fases. Para los otros polímeros, con la excepción de las muestras con menor concentración de polímero ($S_{PN2-0,5}$ y $S_{PN3-0,5}$), las micrográficas revelan un patrón de separación de fases, que se hace más evidente a medida que aumenta la concentración del polímero o su peso molecular. Además, en las fotografías con polarizadores cruzados de estas series se detectan los “oily streaks” que confirman la presencia de, al menos, una fase laminar.

En cuanto a las series en las que se varía la cantidad de AOT manteniendo la de polímero constante, $PN_S-\#$, se aprecian agregados inmersos dentro de otra fase. En líneas generales al aumentar la cantidad de AOT estos agregados se van agrupando y excluyendo de la otra fase (Figura III.50 a Figura III.52). Es decir, se observan la formación de “cúmulos”, al igual que en las fotografías en las que se observa el aspecto macroscópico de las muestras, indicando que se encuentra cerca de la separación macroscópica de fases. Las fotos con polarizadores cruzados muestran “oily streaks” característicos de la fase laminar.

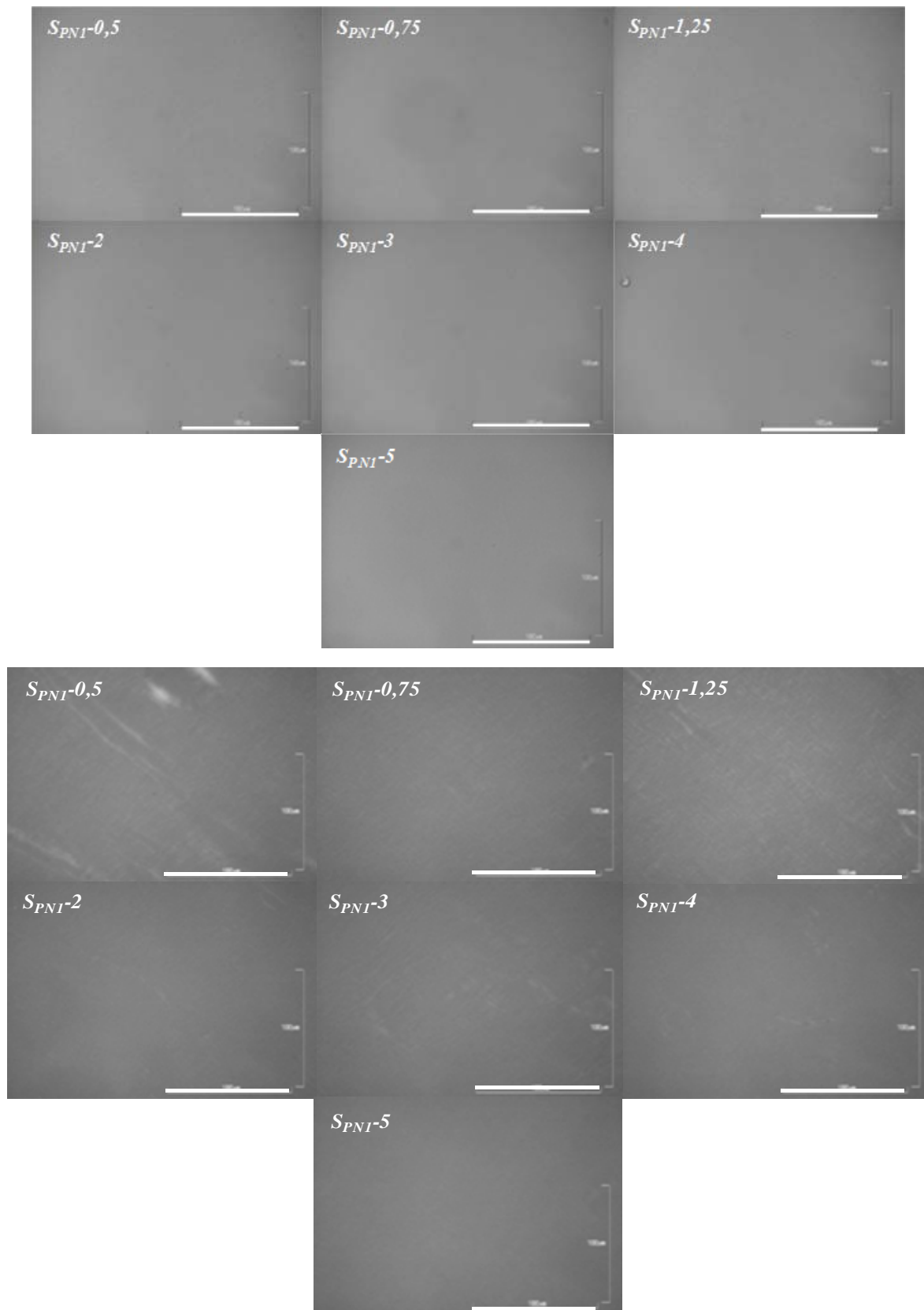


Figura III.47 Micrografías a temperatura ambiente de la serie $S_{PN1-\#}$. Arriba sin polarizadores cruzados, abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

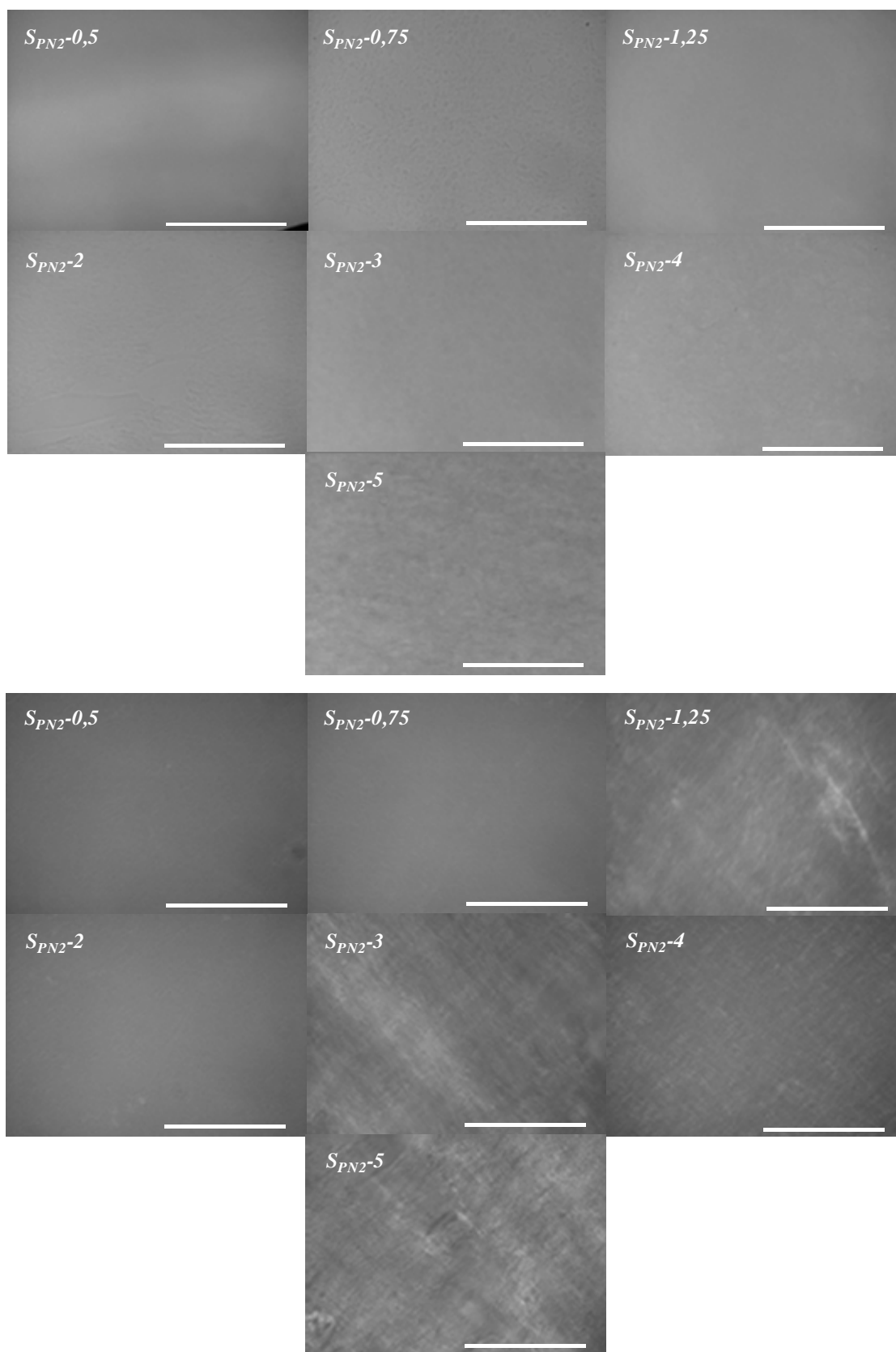


Figura III.48 Micrografías a temperatura ambiente de la serie $S_{PN2-\#}$. Arriba sin polarizadores cruzados, abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

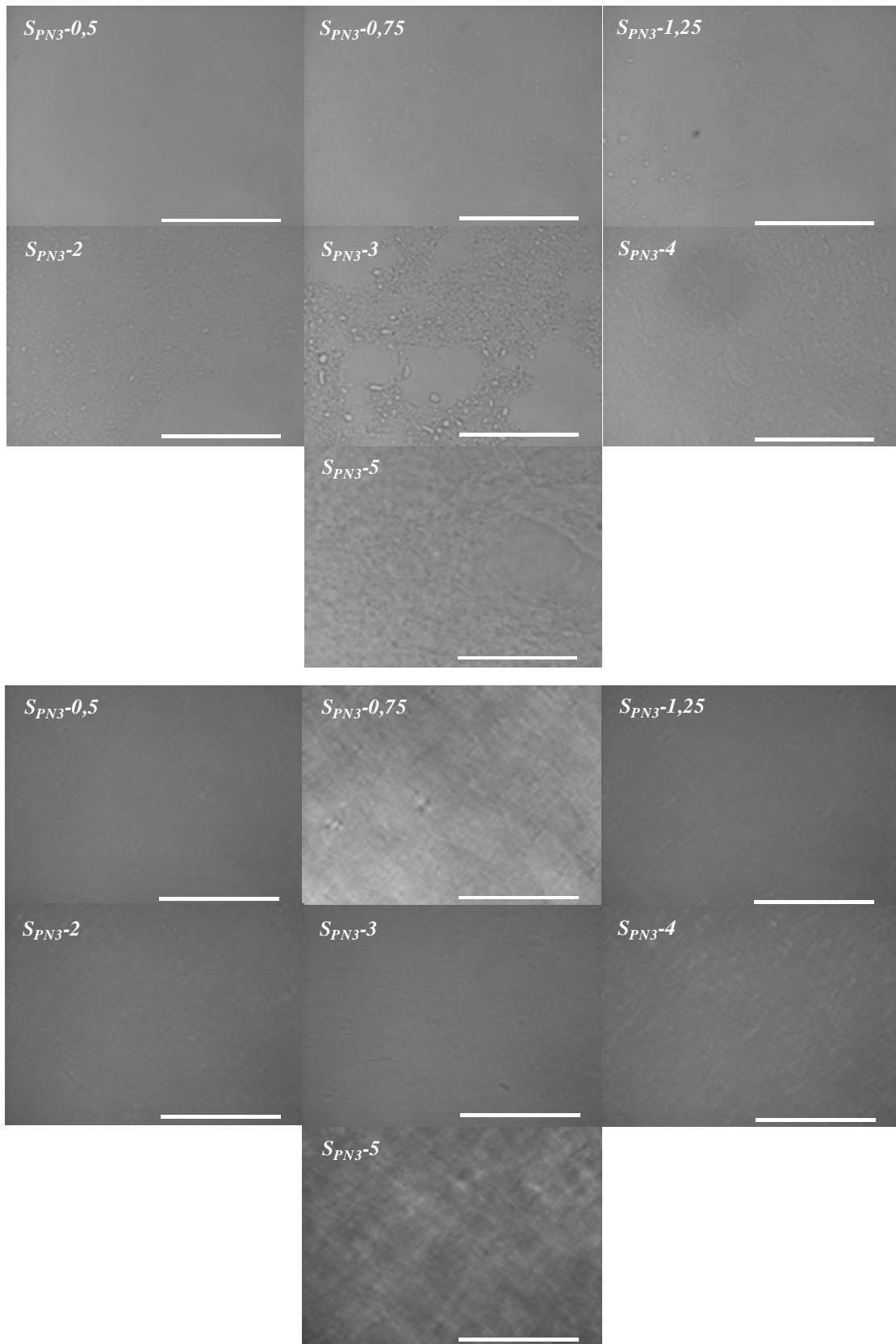


Figura III.49 Micrografías a temperatura ambiente de la serie $S_{PN3-\#}$. Arriba sin polarizadores cruzados, abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μm .

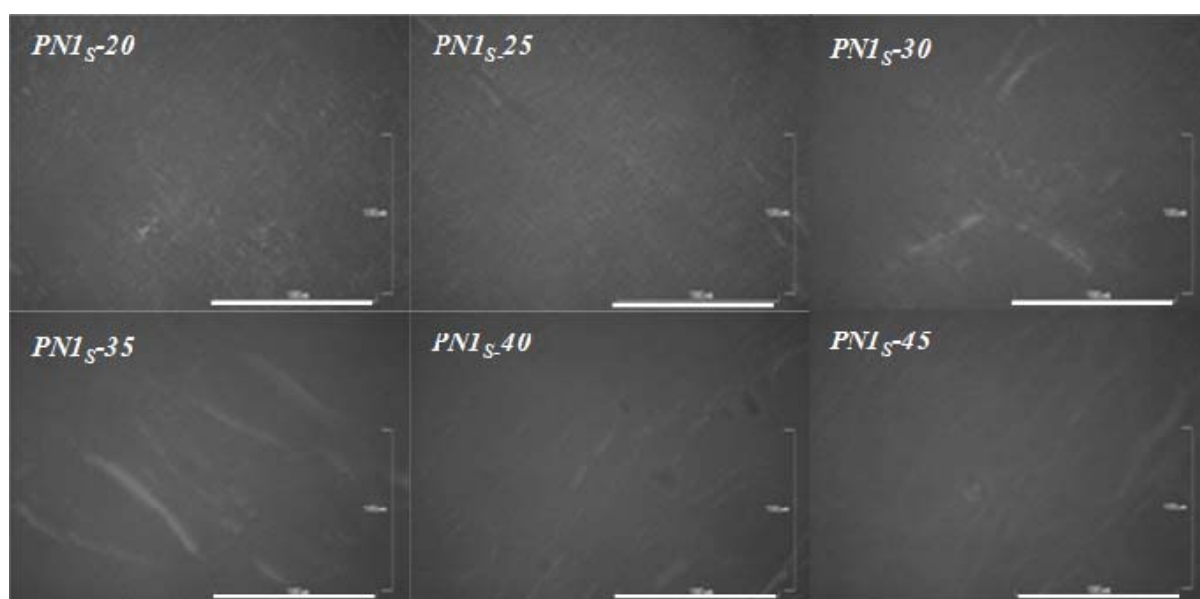
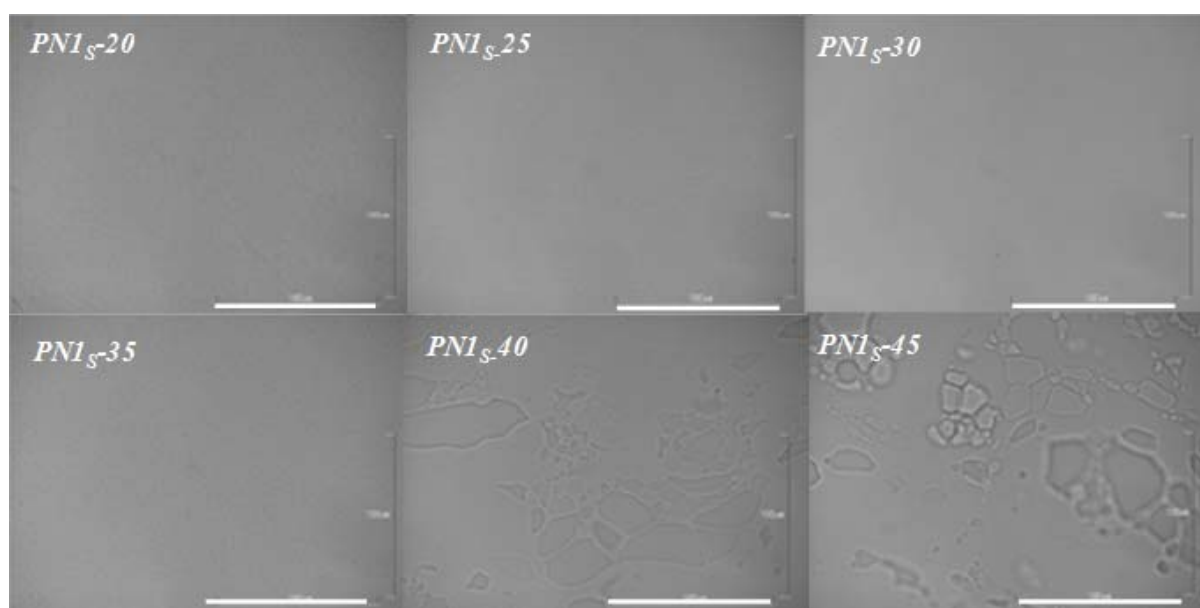


Figura III.50 Micrografías a temperatura ambiente de la serie PN1_s-#. Arriba sin polarizadores cruzados y abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

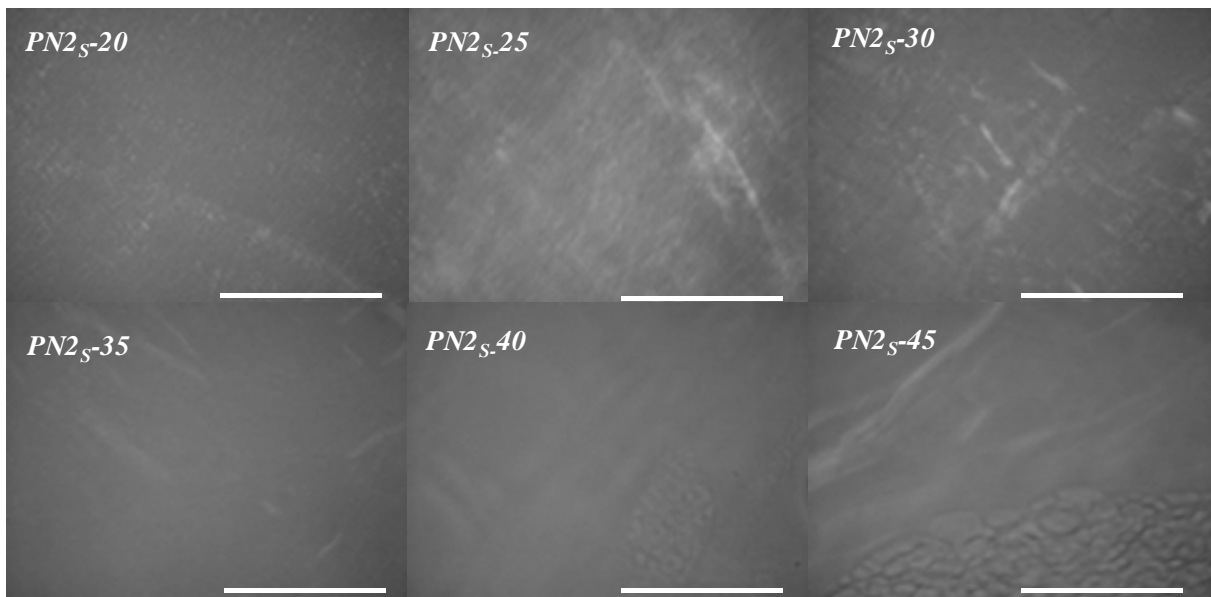
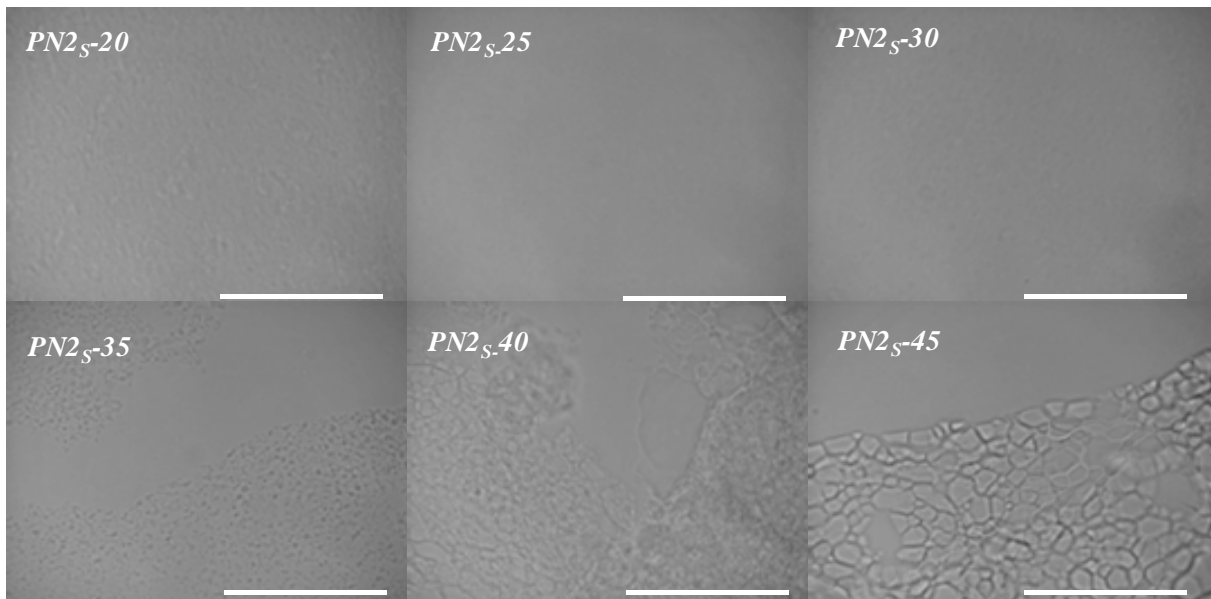


Figura III.51 Micrografías a temperatura ambiente de la serie PN2_s-#. Arriba sin polarizadores cruzado y abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

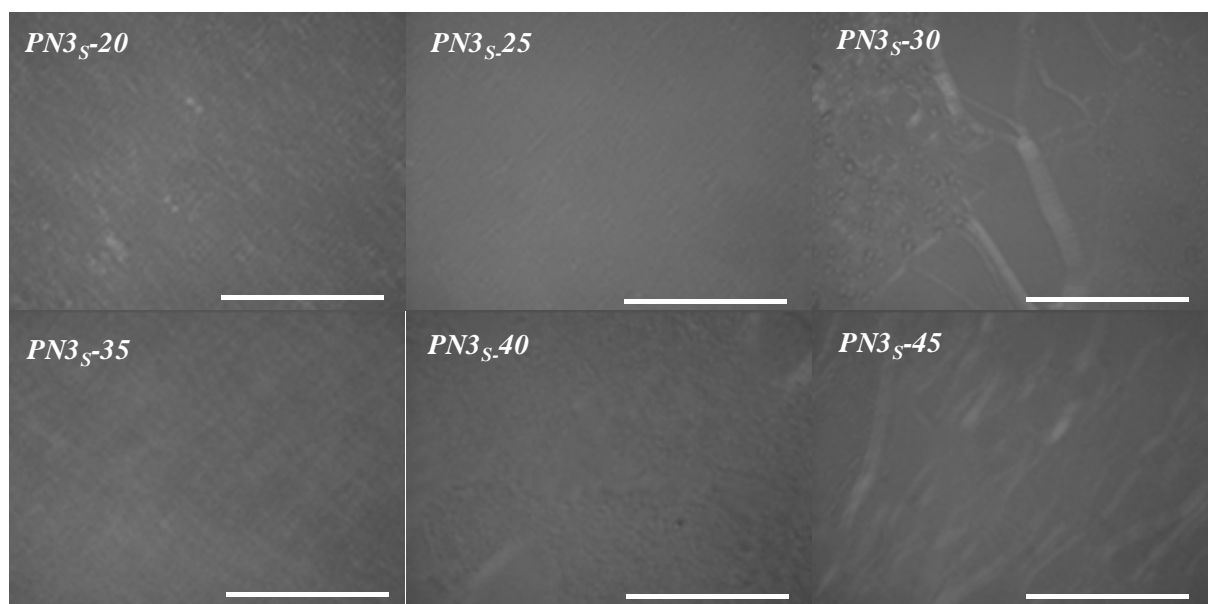
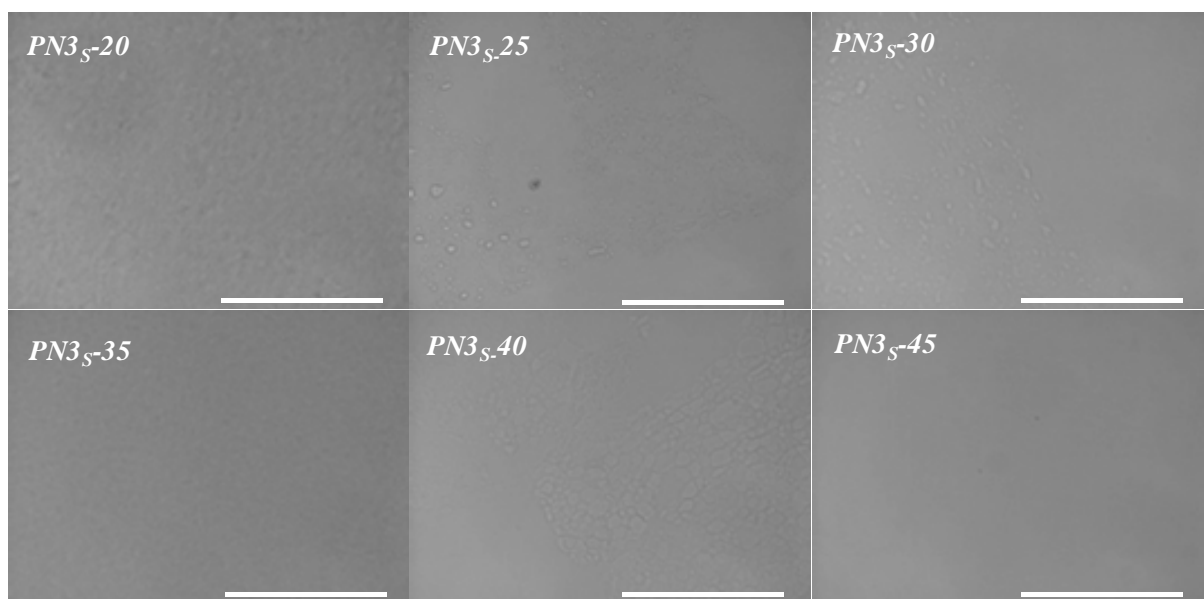


Figura III.52 Micrografías a temperatura ambiente de la serie $PN3_{s-#}$. Arriba sin polarizadores cruzados y abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

Para un análisis más profundo de la estructura de las fases anisotrópicas existentes en las muestras con PNIPA hemos recurrido a los rayos X de ángulo bajo con radiación sincrotrón (SAXS). Estas medidas se han realizado a diferentes temperaturas, con el fin de analizar el efecto de la temperatura sobre las estructuras formadas en el sistema de estudio, para ello se han efectuado medidas a dos temperaturas por debajo de la LCST, 15 y 25 °C, y a dos por encima de esta: 37 y 45 °C.

En los difractogramas del SAXS de la serie $S_{PN-#}$ se detectan tres o cuatro picos con posiciones relativas 1:2:3:4, que confirma la existencia de una estructura laminar. Se observa que la intensidad de los picos va disminuyendo con la concentración de polímero.

En las muestras de la serie $S_{PN1-#}$ se aprecia que la concentración 1,25 % de polímero es un punto intermedio entre dos comportamientos diferentes. Para valores inferiores a esta concentración la posición de los picos se mantiene constante mientras que para valores superiores, su posición se desplaza a mayores valores de q a medida que aumenta la concentración de polímero, indicando que el espaciado disminuye.

Las series $S_{PN2-#}$ y $S_{PN3-#}$ muestran un desplazamiento progresivo de las posiciones de los picos hacia valores mayores de q , con la concentración de polímero. Cuando se comparan los difractogramas realizados a diferentes temperaturas, se conserva el mismo aspecto general (Figura III.53, Figura III.54 y Figura III.55).

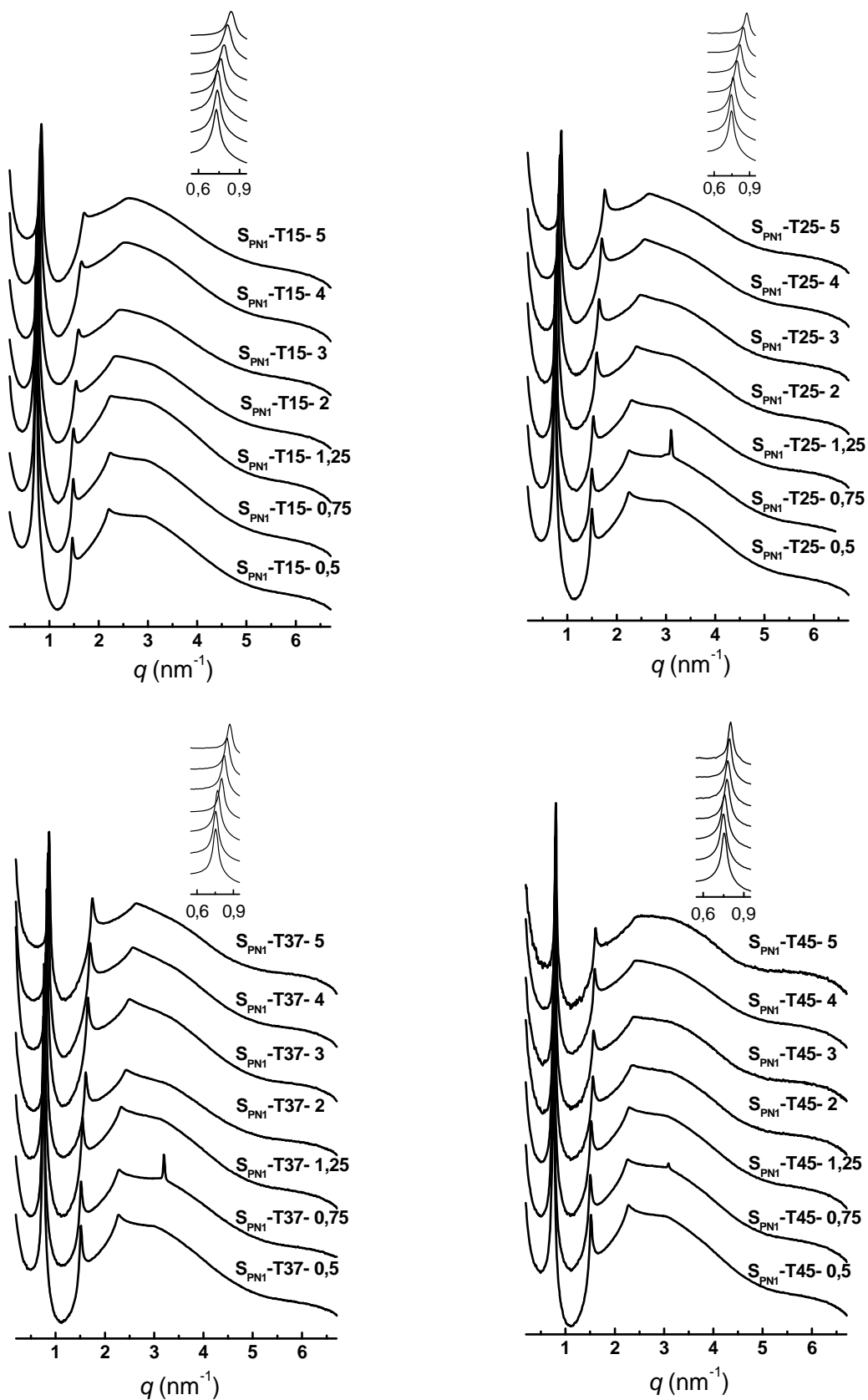


Figura III.53 Difractogramas de rayos X de la serie S_{PN1} -# a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C. La intensidad, en unidades arbitrarias, está representada en escala logarítmica.

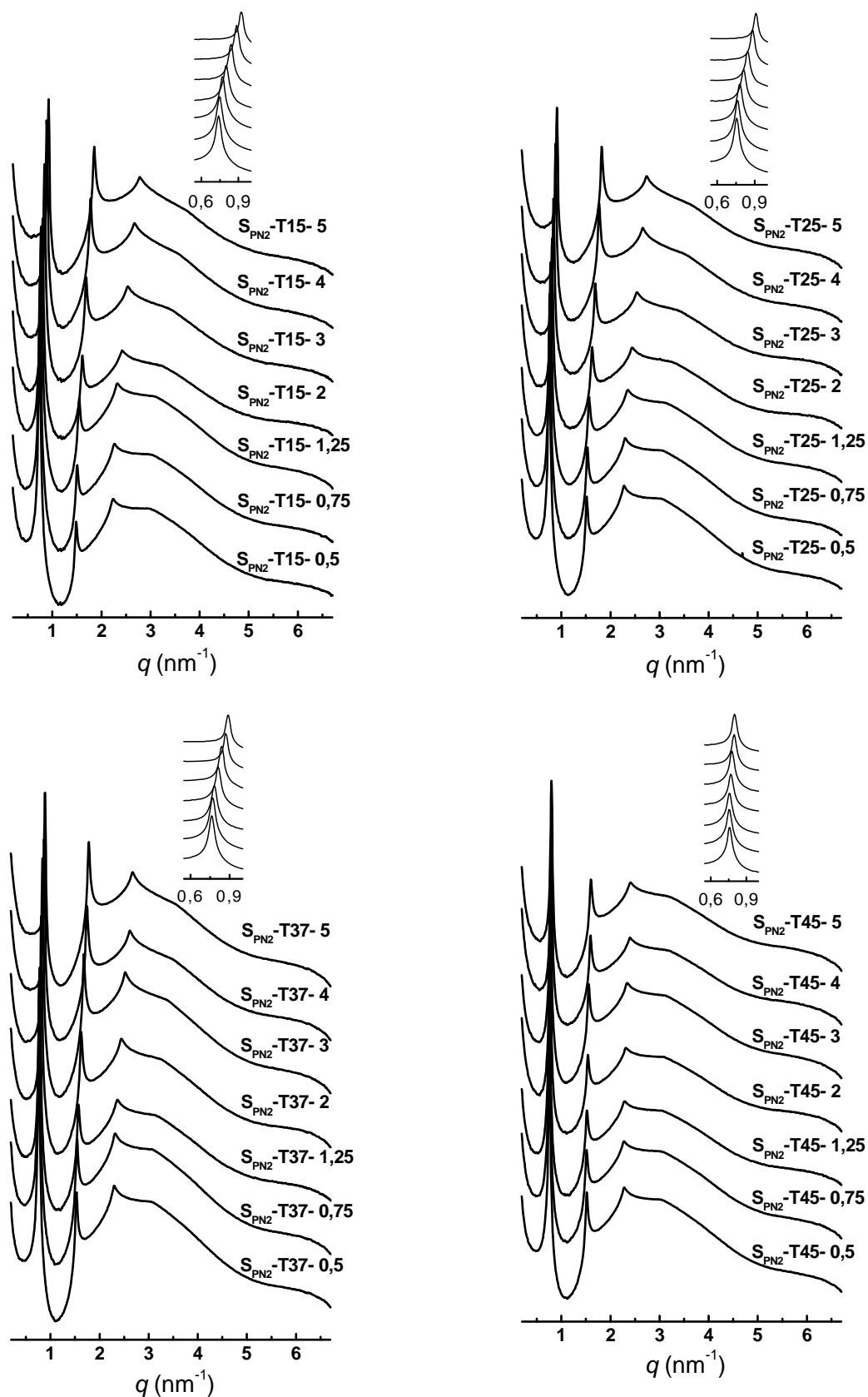


Figura III.54 Difractogramas de rayos X de la serie SPN2-# a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C. La intensidad, en unidades arbitrarias, está representada en escala logarítmica.

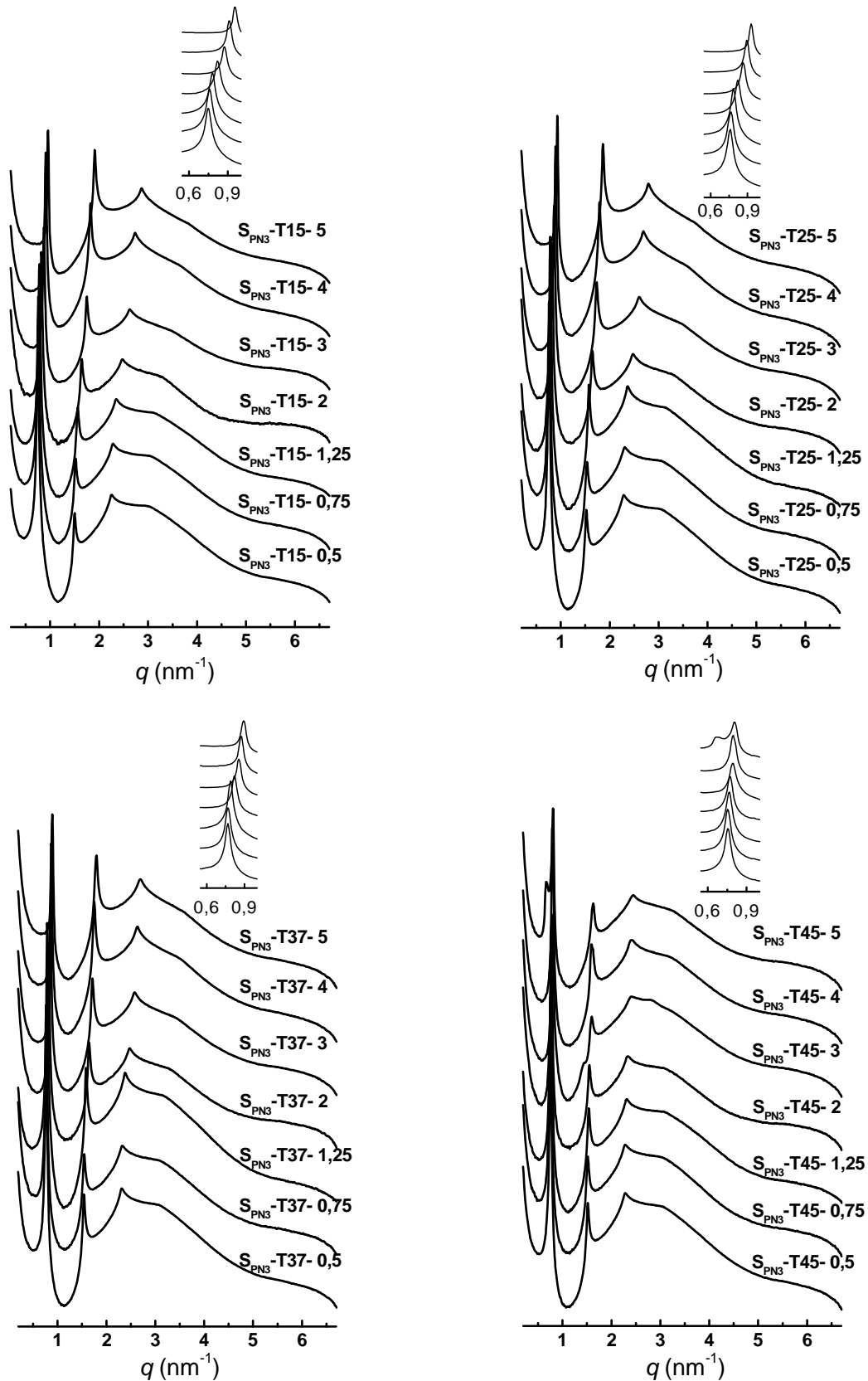


Figura III.55 Difractogramas de rayos X de la serie S_{PN3} -# a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C. La intensidad, en unidades arbitrarias, está representada en escala logarítmica.

En las Tabla III.17 a Tabla III.19 se muestran los valores que corresponden a las posiciones de los picos de Bragg, la relación entre dichas posiciones y el espaciado característico de la estructura laminar (d).

Tabla III.17 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie $S_{PN1-\#}$ a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_1:q_2:q_3$	$d \pm 0,08$ (nm)
$S_{PN1-T15-0,5^*}$	0,731	1,465	2,206	1:2:3	8,59
$S_{PN1-T15-0,75^*}$	0,738	1,487	2,235	1:2:3	8,51
$S_{PN1-T15-1,25}$	0,738	1,487	2,243	1:2:3	8,51
$S_{PN1-T15-2}$	0,76	1,545	2,36	1:2:3	8,27
$S_{PN1-T15-3}$	0,789	1,594	2,418	1:2:3	7,96
$S_{PN1-T15-4}$	0,812	1,656	2,514	1:2:3	7,74
$S_{PN1-T15-5}$	0,841	1,707	2,609	1:2:3	7,47
$S_{PN1-T25-0,5}$	0,745	1,494	2,257	1:2:3	8,43
$S_{PN1-T25-0,75^*}$	0,745	1,494	2,257	1:2:3	8,43
$S_{PN1-T25-1,25}$	0,76	1,523	2,301	1:2:3	8,27
$S_{PN1-T25-2}$	0,797	1,597	2,397	1:2:3	7,88
$S_{PN1-T25-3}$	0,819	1,641	2,478	1:2:3	7,67
$S_{PN1-T25-4}$	0,848	1,699	2,573	1:2:3	7,41
$S_{PN1-T25-5}$	0,878	1,758	2,654	1:2:3	7,16
$S_{PN1-T37-0,5}$	0,753	1,516	2,279	1:2:3	8,34
$S_{PN1-T37-0,75^*}$	0,753	1,516	2,279	1:2:3	8,34
$S_{PN1-T37-1,25}$	0,767	1,545	2,331	1:2:3	8,19
$S_{PN1-T37-2}$	0,804	1,612	2,441	1:2:3	7,81
$S_{PN1-T37-3}$	0,826	1,656	2,5	1:2:3	7,61
$S_{PN1-T37-4}$	0,848	1,7	2,573	1:2:3	7,41
$S_{PN1-T37-5}$	0,87	1,744	2,639	1:2:3	7,22
$S_{PN1-T45-0,5}$	0,753	1,516	2,279	1:2:3	8,34
$S_{PN1-T45-0,75^*}$	0,753	1,501	2,265	1:2:3	8,34
$S_{PN1-T45-1,25}$	0,760	1,523	2,287	1:2:3	8,27
$S_{PN1-T45-2}$	0,775	1,560	2,353	1:2:3	8,11
$S_{PN1-T45-3}$	0,782	1,567	2,367	1:2:3	8,03
$S_{PN1-T45-4}$	0,797	1,597	2,404	1:2:3	7,88
$S_{PN1-T45-5}$	0,804	1,612	2,529	1:2:3	7,81

*En estas muestras se observa para la fase laminar el cuarto pico de difracción.

Tabla III.18 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie $S_{PN2-\#}$ a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_4 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_1:q_2:q_3:q_4$	$d \pm 0,08$ (nm)
$S_{PN2-T15-0,5}$	0,738	1,487	2,235	2,977	1:2:3:4	8,51
$S_{PN2-T15-0,75}$	0,746	1,509	2,265	3,035	1:2:3:4	8,42
$S_{PN2-T15-1,25}$	0,775	1,545	2,323	3,109	1:2:3:4	8,11
$S_{PN2-T15-2}$	0,804	1,612	2,426	3,219	1:2:3:4	7,81
$S_{PN2-T15-3}$	0,841	1,685	2,536	3,432	1:2:3:4	7,47
$S_{PN2-T15-4}$	0,885	1,78	2,676	3,53	1:2:3:4	7,10
$S_{PN2-T15-5}$	0,922	1,854	2,786	3,769	1:2:3:4	6,81
$S_{PN2-T25-0,5}$	0,753	1,516	2,272	3,05	1:2:3:4	8,34
$S_{PN2-T25-0,75}$	0,76	1,531	2,301	3,079	1:2:3:4	8,27
$S_{PN2-T25-1,25}$	0,782	1,567	2,353	3,094	1:2:3:4	8,03
$S_{PN2-T25-2}$	0,811	1,626	2,441	3,299	1:2:3:4	7,75
$S_{PN2-T25-3}$	0,841	1,692	2,544	3,395	1:2:3:4	7,47
$S_{PN2-T25-4}$	0,885	1,773	2,654	3,527	1:2:3:4	7,10
$S_{PN2-T25-5}$	0,907	1,824	2,734	3,688	1:2:3:4	6,93
$S_{PN2-T37-0,5}$	0,760	1,531	2,301	3,065	1:2:3:4	8,27
$S_{PN2-T37-0,75}$	0,767	1,545	2,316	3,065	1:2:3:4	8,19
$S_{PN2-T37-1,25}$	0,782	1,567	2,36	3,71	1:2:3:4	8,03
$S_{PN2-T37-2}$	0,812	1,626	2,448	3,255	1:2:3:4	7,74
$S_{PN2-T37-3}$	0,841	1,678	2,522	3,365	1:2:3:4	7,47
$S_{PN2-T37-4}$	0,870	1,744	2,617	3,52	1:2:3:4	7,22
$S_{PN2-T37-5}$	0,892	1,78	2,676	3,549	1:2:3:4	7,04
$S_{PN2-T45-0,5}$	0,760	1,516	2,279	3,043	1:2:3:4	8,27
$S_{PN2-T45-0,75}$	0,760	1,516	2,272	3,05	1:2:3:4	8,27
$S_{PN2-T45-1,25}$	0,753	1,516	2,294	3,057	1:2:3:4	8,34
$S_{PN2-T45-2}$	0,767	1,538	2,309	3,086	1:2:3:4	8,19
$S_{PN2-T45-3}$	0,775	1,56	2,338	3,116	1:2:3:4	8,11
$S_{PN2-T45-4}$	0,797	1,597	2,397	3,197	1:2:3:4	7,88
$S_{PN2-T45-5}$	0,797	1,604	2,411	3,197	1:2:3:4	7,88

Tabla III.19 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie SPN_3 -# a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_4 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_1:q_2:q_3:q_4$	$d \pm 0,08$ (nm)
SPN_3 -T15-0,5	0,746	1,501	2,257	3,006	1:2:3:4	8,42
SPN_3 -T15-0,75	0,76	1,523	2,286	3,035	1:2:3:4	8,27
SPN_3 -T15-1,25	0,782	1,567	2,352	3,101	1:2:3:4	8,03
SPN_3 -T15-2	0,819	1,648	2,477	3,307	1:2:3:4	7,67
SPN_3 -T15-3	0,87	1,751	2,624	3,475	1:2:3:4	7,22
SPN_3 -T15-4	0,914	1,824	2,734	3,616	1:2:3:4	6,87
SPN_3 -T15-5	0,958	1,912	2,866	3,798	1:2:3:4	6,56
SPN_3 -T25-0,5	0,76	1,523	2,287	3,042	1:2:3:4	8,27
SPN_3 -T25-0,75	0,767	1,538	2,309	3,087	1:2:3:4	8,19
SPN_3 -T25-1,25	0,782	1,575	2,367	3,153	1:2:3:4	8,03
SPN_3 -T25-2	0,819	1,648	2,477	3,277	1:2:3:4	7,67
SPN_3 -T25-3	0,863	1,736	2,602	3,468	1:2:3:4	7,28
SPN_3 -T25-4	0,892	1,795	2,69	3,571	1:2:3:4	7,04
SPN_3 -T25-5	0,929	1,861	2,793	3,725	1:2:3:4	6,76
SPN_3 -T37-0,5	0,768	1,538	2,309	3,109	1:2:3:4	8,18
SPN_3 -T37-0,75	0,768	1,545	2,323	3,079	1:2:3:4	8,18
SPN_3 -T37-1,25	0,789	1,582	2,382	3,16	1:2:3:4	7,96
SPN_3 -T37-2	0,819	1,648	2,47	3,277	1:2:3:4	7,67
SPN_3 -T37-3	0,856	1,714	2,58	3,432	1:2:3:4	7,34
SPN_3 -T37-4	0,87	1,751	2,631	3,505	1:2:3:4	7,22
SPN_3 -T37-5	0,892	1,751	2,69	3,6	1:2:3:4	7,04
SPN_3 -T45-0,5	0,753	1,516	2,279	3,057	1:2:3:4	8,34
SPN_3 -T45-0,75	0,753	1,516	2,279	3,087	1:2:3:4	8,34
SPN_3 -T45-1,25	0,768	1,538	2,316	3,072	1:2:3:4	8,18
SPN_3 -T45-2	0,775	1,553	2,331	3,079	1:2:3:4	8,11
SPN_3 -T45-3	0,79	1,597	2,411	3,17	1:2:3:4	7,95
SPN_3 -T45-4	0,797	1,59	2,411	3,241	1:2:3:4	7,88
SPN_3 -T45-5	0,804	1,626	2,441	3,255	1:2:3:4	7,81

Vamos a analizar a continuación las características de los difractogramas de las series PN_S-# (Figura III.56 a Figura III.58). Se aprecian 3 o 4 picos, cuyas posiciones se recogen en la Tabla III.20 a Tabla III.22, donde se puede apreciar que sus posiciones relativas siguen la relación 1:2:3 o 1:2:3:4, que confirma la existencia de una estructura laminar.

En las figuras se puede apreciar que el primer pico de difracción se desplaza a mayores valores de q con la concentración de AOT, indicando que el espaciado disminuye; de acuerdo con lo esperado por comparación con el sistema binario. Además se observa que, cuando aumenta el contenido de surfactante, la intensidad del primer pico de difracción disminuye hasta casi desaparecer y posteriormente aumenta. Como hemos mencionado anteriormente, esta es una característica del sistema AOT/agua, pero aquí esta variación se observa entre 30 y 40 % de AOT global, mientras que para el sistema binario AOT/agua a 25 °C, el primer pico desaparece cuando la concentración de tensioactivo es 41% [Fontell 1973], [Callaghan 1983] y [Nallet 1993]. Esto es un indicativo de que se produce una separación de fases en las mezclas con polímero. Ocurre porque algunas macromoléculas de PNIPA, debido a su tamaño, se excluyen de la fase laminar llevándose una parte del agua, de forma que la fase laminar tiene una concentración local de AOT mayor.

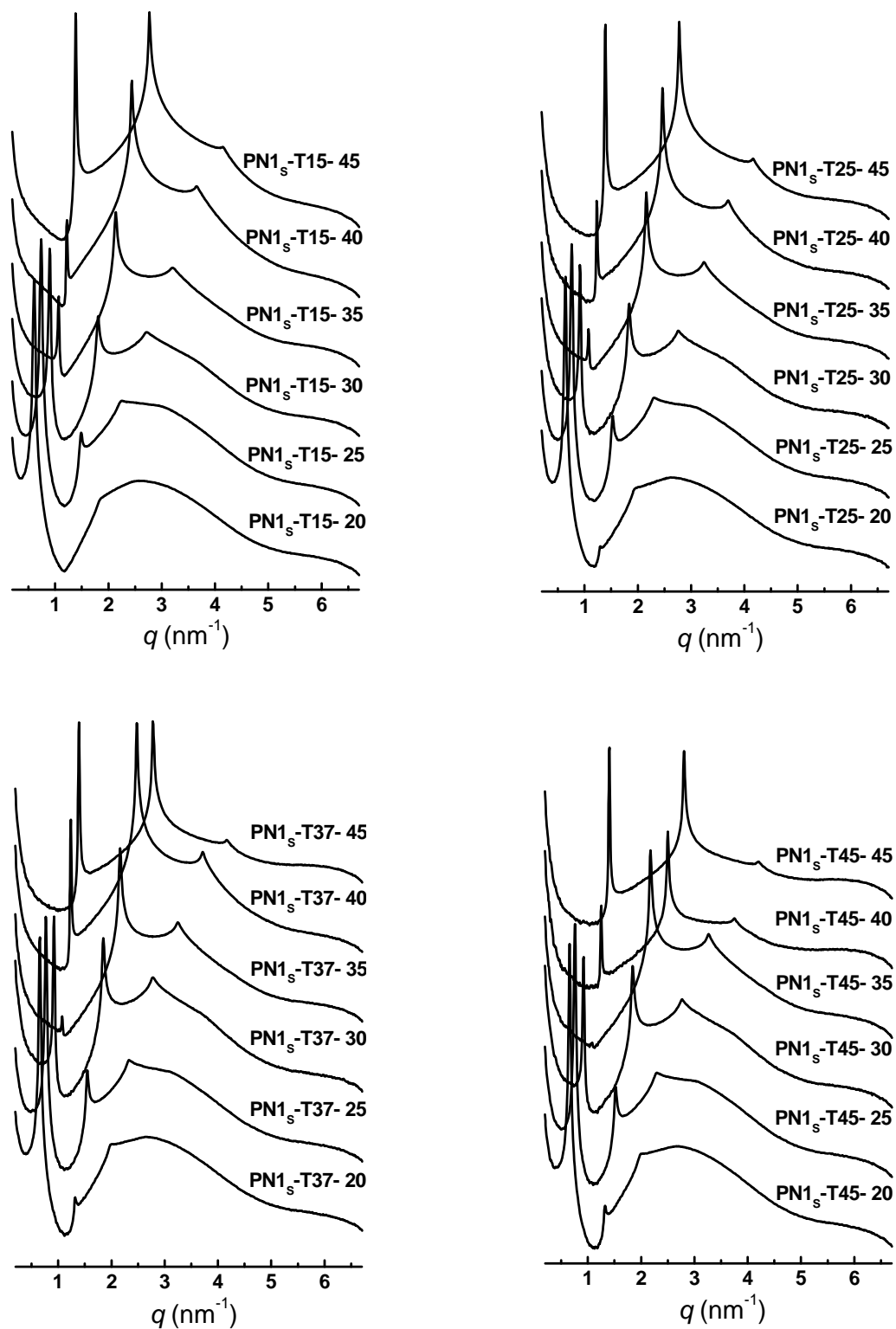


Figura III.56 Difractogramas de rayos X de la serie PN1_s-# a las temperaturas estudiadas. La intensidad, en unidades arbitrarias, se representa escala logarítmica.

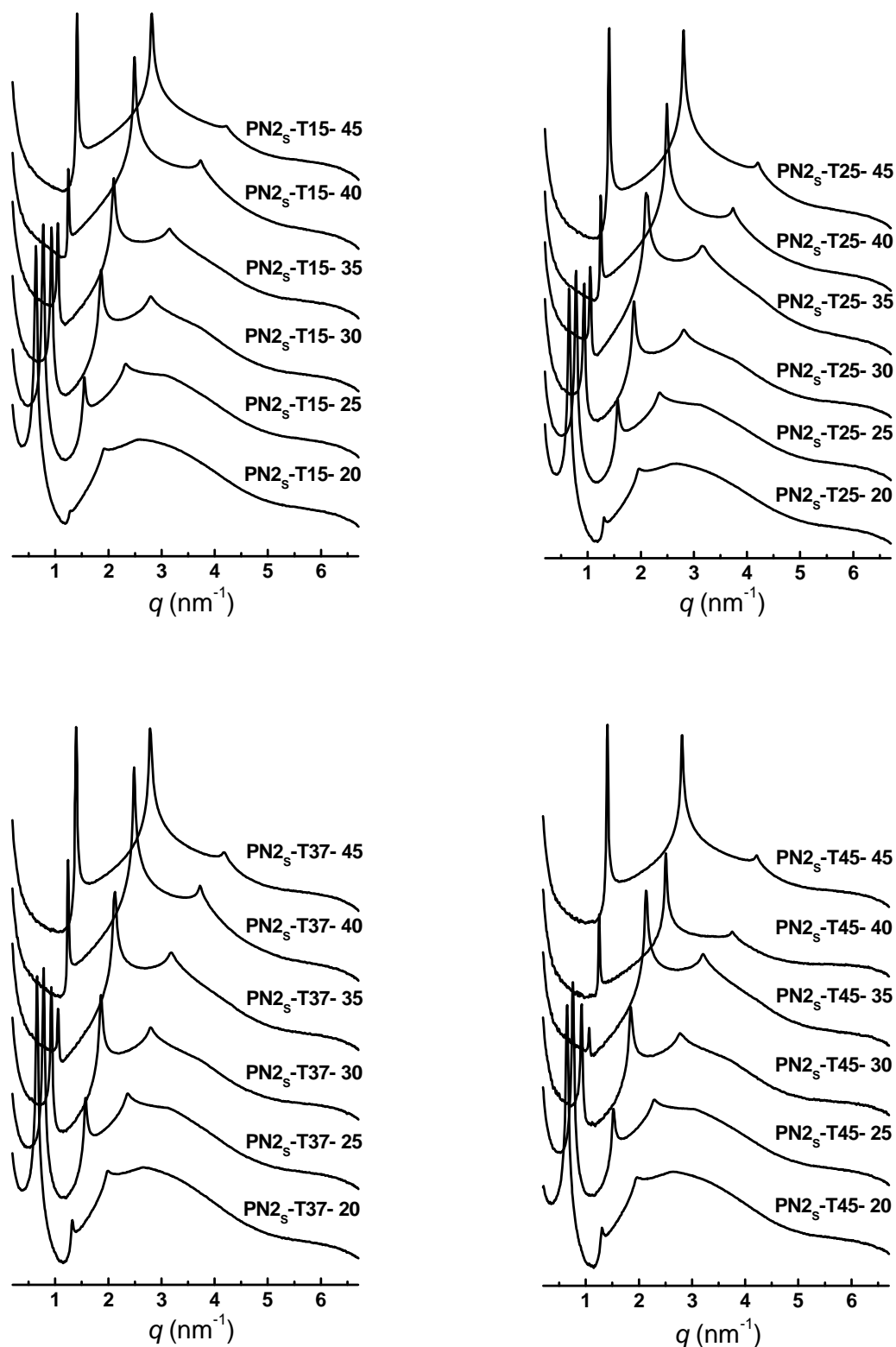


Figura III.57 Difractogramas de rayos X de la serie PN2_s-# a las temperaturas estudiadas. La intensidad, en unidades arbitrarias, está representada en escala logarítmica.

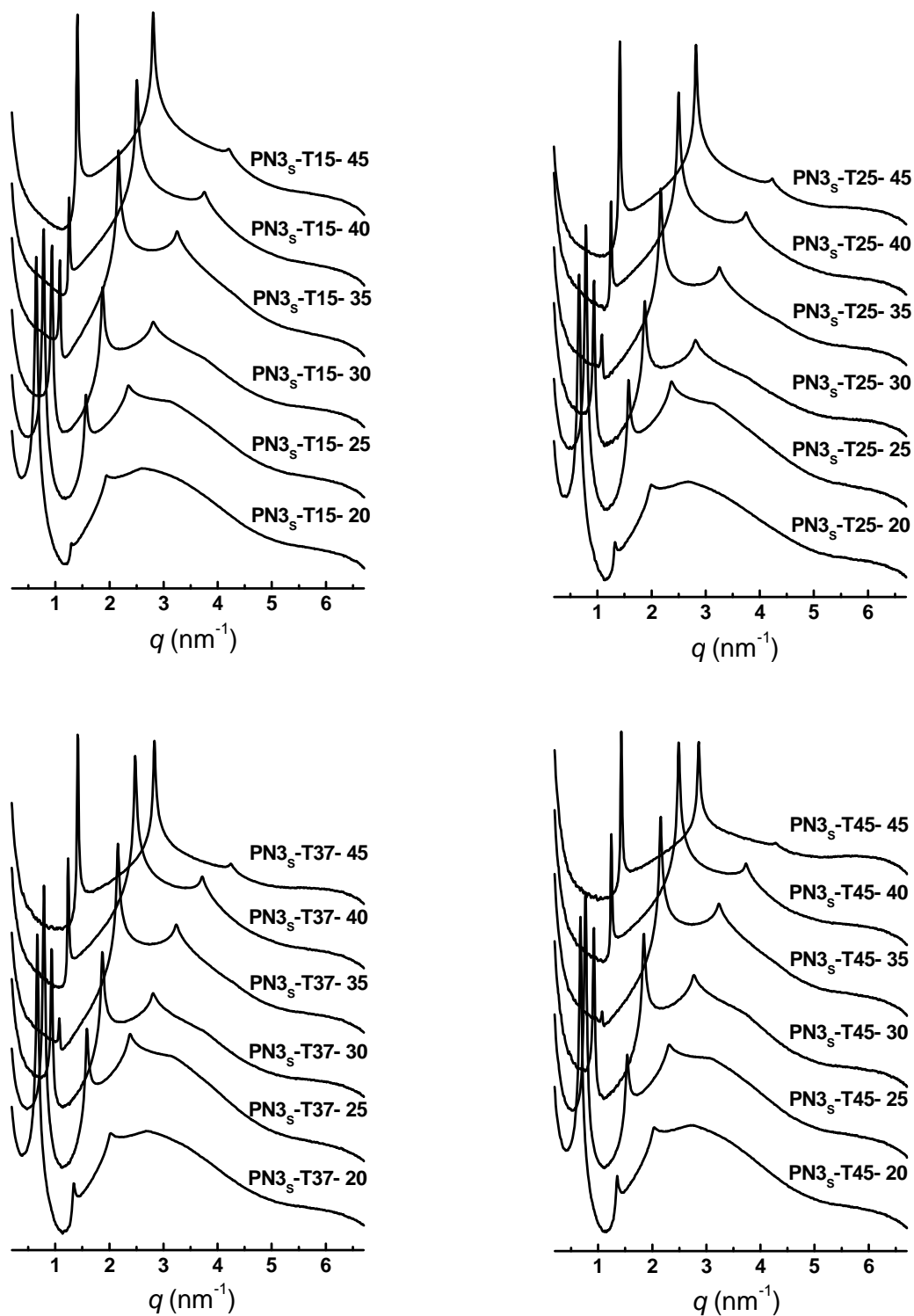


Figura III.58 Difractogramas de rayos X de la serie PN3_s-# a las temperaturas estudiadas. La intensidad, en unidades arbitrarias, se representa escala logarítmica.

Tabla III.20 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie PN1_S-# a las temperaturas estudiadas.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_1:q_2:q_3$	$d \pm 0,08$ (nm)
PN1 _S -T15-20	0,606	1,164	1,861	1:2:3	10,37
PN1 _S -T15-25	0,738	1,487	2,243	1:2:3	8,51
PN1 _S -T15-30	0,89	1,81	2,712	1:2:3	7,06
PN1 _S -T15-35	1,068	2,14	3,211	1:2:3	5,88
PN1 _S -T15-40	1,222	2,441	3,659	1:2:3	5,14
PN1 _S -T15-45	1,384	2,771	4,143	1:2:3	4,54
PN1 _S -T25-20	0,643	1,289	1,949	1:2:3	9,77
PN1 _S -T25-25*	0,76	1,523	2,301	1:2:3	8,27
PN1 _S -T25-30	0,914	1,839	2,756	1:2:3	6,87
PN1 _S -T25-35	1,076	2,162	3,241	1:2:3	5,84
PN1 _S -T25-40	1,23	2,463	3,695	1:2:3	5,11
PN1 _S -T25-45	1,391	2,778	4,165	1:2:3	4,51
PN1 _S -T37-20	0,657	1,318	1,986	1:2:3	9,56
PN1 _S -T37-25*	0,767	1,545	2,331	1:2:3	8,19
PN1 _S -T37-30*	0,921	1,846	2,771	1:2:3	6,82
PN1 _S -T37-35	1,076	2,162	3,248	1:2:3	5,84
PN1 _S -T37-40	1,237	2,478	3,71	1:2:3	5,08
PN1 _S -T37-45	1,391	2,778	4,165	1:2:3	4,52
PN1 _S -T45-20	0,657	1,325	1,986	1:2:3	9,56
PN1 _S -T45-25*	0,76	1,523	2,287	1:2:3	8,27
PN1 _S -T45-30*	0,921	1,839	2,764	1:2:3	6,82
PN1 _S -T45-35	1,083	2,177	3,263	1:2:3	5,80
PN1 _S -T45-40	1,252	2,499	3,747	1:2:3	5,02
PN1 _S -T45-45	1,406	2,808	4,202	1:2:3	4,47

*En estas muestras se observa para la fase laminar el cuarto pico de difracción.

Tabla III.21 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie PN2_S-# a las temperaturas estudiadas.

<i>Muestra</i>	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_4 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_1:q_2:q_3:q_4$	$d \pm 0,08$ (nm)
PN2 _S -T15-20	0,635	1,274	1,92	2,566	1:2:3:4	9,89
PN2 _S -T15-25	0,775	1,545	2,323	3,109	1:2:3:4	8,11
PN2 _S -T15-30	0,929	1,861	2,8	3,725	1:2:3:4	6,76
PN2 _S -T15-35	1,046	2,103	3,145	-	1:2:3	6,01
PN2 _S -T15-40	1,245	2,492	3,732	-	1:2:3	5,05
PN2 _S -T15-45	1,406	2,815	4,217	-	1:2:3	4,47
PN2 _S -T25-20	0,65	1,31	1,964	2,676	1:2:3:4	9,67
PN2 _S -T25-25	0,782	1,567	2,353	3,094	1:2:3:4	8,03
PN2 _S -T25-30	0,936	1,868	2,808	3,769	1:2:3:4	6,71
PN2 _S -T25-35	1,046	2,103	3,145	-	1:2:3	6,01
PN2 _S -T25-40	1,244	2,492	3,732	-	1:2:3	5,05
PN2 _S -T25-45	1,406	2,808	4,202	-	1:2:3	4,47
PN2 _S -T37-20	0,657	1,325	1,986	2,661	1:2:3:4	9,56
PN2 _S -T37-25	0,782	1,567	2,36	3,71	1:2:3:4	8,03
PN2 _S -T37-30	0,929	1,861	2,8	3,71	1:2:3:4	6,76
PN2 _S -T37-35	1,053	2,125	3,182	-	1:2:3	5,97
PN2 _S -T37-40	1,245	2,485	3,725	-	1:2:3	5,05
PN2 _S -T37-45	1,391	2,785	4,173	-	1:2:3	4,42
PN2 _S -T45-20	0,65	1,303	1,963	2,646	1:2:3:4	9,67
PN2 _S -T45-25	0,753	1,516	2,294	3,057	1:2:3:4	8,34
PN2 _S -T45-30	0,922	1,846	2,771	-	1:2:3	6,81
PN2 _S -T45-35	1,061	2,132	3,204	-	1:2:3	5,92
PN2 _S -T45-40	1,252	2,507	3,754	-	1:2:3	5,02
PN2 _S -T45-45	1,406	2,808	4,217	-	1:2:3	4,47

Tabla III.22 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie PN3_S-# a las temperaturas estudiadas.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_4 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_1:q_2:q_3:q_4$	$d \pm 0,08$ (nm)
PN3 _S -T15-20	0,643	1,296	1,949	2,602	1:2:3:4	9,77
PN3 _S -T15-25	0,782	1,567	2,352	3,101	1:2:3:4	8,03
PN3 _S -T15-30	0,936	1,868	2,807	3,725	1:2:3:4	6,71
PN3 _S -T15-35	1,083	2,169	3,248	-	1:2:3	5,80
PN3 _S -T15-40	1,252	2,507	3,754	-	1:2:3	5,02
PN3 _S -T15-45	1,406	2,808	4,202	-	1:2:3	4,47
PN3 _S -T25-20	0,657	1,325	1,993	2,668	1:2:3:4	9,56
PN3 _S -T25-25	0,782	1,575	2,367	3,153	1:2:3:4	8,03
PN3 _S -T25-30	0,936	1,868	2,807	3,784	1:2:3:4	6,71
PN3 _S -T25-35	1,083	2,169	3,248	-	1:2:3	5,80
PN3 _S -T25-40	1,245	2,5	3,747	-	1:2:3	5,05
PN3 _S -T25-45	1,413	2,822	4,224	-	1:2:3	4,45
PN3 _S -T37-20	0,665	1,34	2,022	2,705	1:2:3:4	9,45
PN3 _S -T37-25	0,789	1,582	2,382	3,16	1:2:3:4	7,96
PN3 _S -T37-30	0,929	1,868	2,808	3,74	1:2:3:4	6,76
PN3 _S -T37-35	1,076	2,154	3,233	-	1:2:3	5,84
PN3 _S -T37-40	1,237	2,478	3,718	-	1:2:3	5,08
PN3 _S -T37-45	1,413	2,83	4,246	-	1:2:3	4,45
PN3 _S -T45-20	0,672	1,355	2,03	2,734	1:2:3:4	9,35
PN3 _S -T45-25	0,768	1,538	2,316	3,072	1:2:3:4	8,18
PN3 _S -T45-30	0,922	1,839	2,764	3,688	1:2:3:4	6,81
PN3 _S -T45-35	1,076	2,155	3,233	-	1:2:3	5,84
PN3 _S -T45-40	1,245	2,485	3,732	-	1:2:3	5,05
PN3 _S -T45-45	1,428	2,859	4,276	-	1:2:3	4,40

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura III.59 donde se representa el espaciado de las mezclas de las series S_{PN}-# en función de la temperatura.

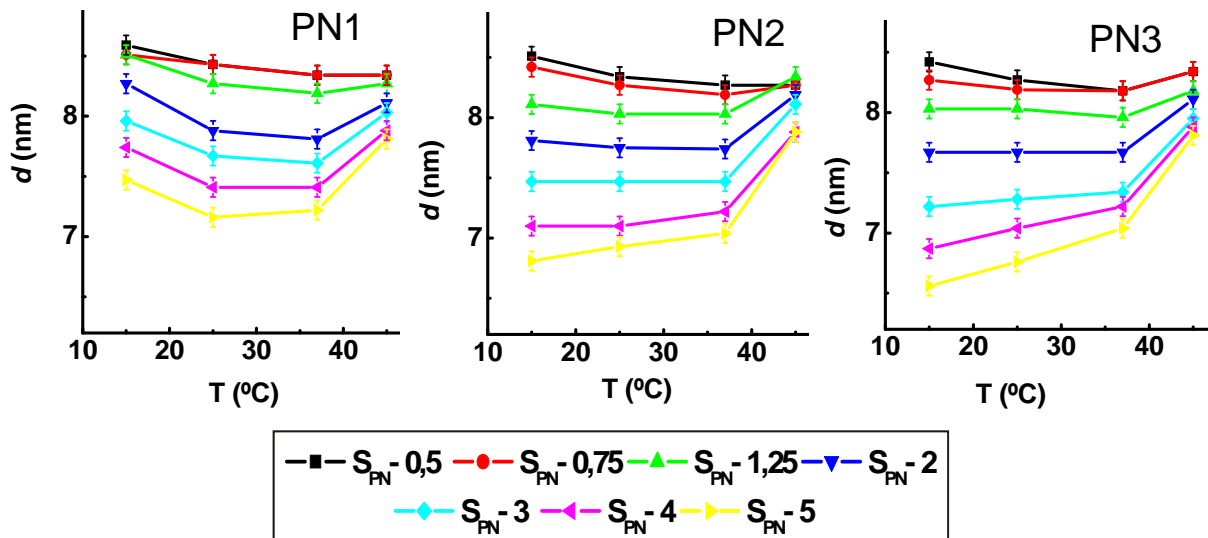


Figura III.59 Variación del espaciado en función de la temperatura para las series $S_{PN}\text{-}\#$.

Para las muestras con PN1 se aprecian tres regiones características: (i) Entre 15 y 25 °C, se produce una disminución del espaciado al aumentar la temperatura. (ii) Entre 25 y 37 °C, existe una variación moderada del espaciado, que es dependiente de la concentración de polímero. Así, para bajas concentraciones de polímero d disminuye con la temperatura, mientras que para altas concentraciones el hábito se revierte y el espaciado aumenta con la temperatura. (iii) Por encima de 37°C, el espaciado aumenta drásticamente con la temperatura, tanto más cuanto mayor sea la concentración de polímero. Este comportamiento se puede explicar considerando que:

- El polímero PN1 es el que tiene peso molecular más pequeño pero, como veremos más adelante se encuentra en un régimen de exclusión parcial, de forma que la fracción de moléculas con pesos moleculares más grandes quedará excluida de las láminas de agua formando una fase isotrópica con parte del agua.
- Los grupos amida de la PNIPA interaccionan con las cabezas polares del surfactante mediante enlaces de hidrógeno [Pacios 2006], por lo que las moléculas localizadas en el interior de las láminas de agua no se encontrarán en una conformación ovillada, sino en una conformación extendida, para maximizar dichas interacciones. Por esta razón, macromoléculas con un tamaño tal que no cabrían dentro de las láminas de agua en una conformación ovillada, pueden introducirse al adquirir una conformación más estirada. Este efecto hace que la

fracción de PNIPA incorporada en las láminas sea superior a la esperada en ausencia de interacción.

- Los enlaces de hidrógeno son muy sensibles a la temperatura. Al aumentar esta disminuyen dichas interacciones, de forma que el polímero tiende a adquirir su conformación ovillada de equilibrio. Cuando esto ocurre, solo quedarán dentro de las láminas las moléculas más pequeñas, ya que aquellas que tienen un diámetro hidrodinámico superior al espaciado de las láminas de agua tenderán a salir de ellas, llevándose consigo parte del agua, y dando lugar a una disminución del espaciado.
- Si seguimos aumentando la temperatura, comienzan a formarse enlaces de hidrógeno intracadena, y en consecuencia disminuirá el tamaño del ovillo macromolecular y se liberará agua de las moléculas que quedan fuera de la estructura laminar, pudiendo ser captada por la mesofase laminar. Este segundo efecto tiene como consecuencia un aumento del espaciado.
- En la PN1 entre 25 y 37 °C la disminución del espaciado debida a los enlaces de hidrógeno y el aumento del espaciado por el agua que se libera al contraerse el polímero excluido se compensan y en consecuencia el espaciado prácticamente no cambia. El segundo efecto es más detectable cuando la fracción de polímero fuera de las láminas es significativa. Por esta razón se observa mejor cuando la concentración de polímero es mayor.

En definitiva podemos decir que, entre 15 y 37 °C el espaciado final resulta del balance entre dos efectos contrapuestos: (i) La disminución con la temperatura de la interacción entre los grupos polares de AOT y los grupos amida de las moléculas de PNIPA en la mesofase laminar, que produce una disminución del espaciado. (ii) La contracción del ovillo polimérico con la temperatura, que incrementa el espaciado. En el caso de las PN2 y PN3, que tienen mayor peso molecular, la fracción de polímero que está dentro de las láminas es menor, y por lo tanto el primer efecto tiene menos importancia. Por esta razón solo se observa en las muestras con menor concentración de polímero, que son las que tienen un espaciado mayor y por lo tanto incorporan una fracción de polímero mayor dentro de ellas. En las muestras con mayor concentración de polímero, la fracción de polímero excluido es muy importante, por lo que a partir del 2% de polímero el segundo efecto será el dominante, detectándose un aumento de d . De

hecho, para concentraciones de polímero mayores que la concentración crítica de solapamiento no tiene sentido hablar de tamaño de ovillos ya que estos están interpenetrados, por lo tanto es esperable que todo el polímero se encuentre excluido de las láminas de agua. Para la PN2, las muestras con una concentración de polímero superior a 3% se encuentran por encima de la concentración crítica de solapamiento, por lo que al aumentar la temperatura solo se produce el segundo efecto. Para la PN3 esto ocurre cuando la concentración del polímero es del 2%.

Finalmente, en todos los casos, independientemente del peso molecular, se aprecia entre 37 y 45 °C un aumento del espaciado. Esto podría deberse a que la temperatura de transición de la PNIPA en presencia de AOT en medio acuoso está situada entre ambas. Muchos trabajos han demostrado que la adición de una cantidad de surfactante aumenta la temperatura de transición para la PNIPA [Freitag 2002], [Ricka 1990], [Makhaeva 1998]. Como hemos mencionado, por encima de la LCST los ovillos de PNIPA se colapsan, porque se producen fuertes interacciones intracadena, debido a la formación de enlaces de hidrogeno entre los grupos amidas y carboxílicos del polímero. Esto produce una liberación de una cantidad importante de agua que es captada por el AOT. El polímero, una vez precipitado, no interviene en la presión osmótica. De hecho se comprueba que el espaciado de las muestras a 45 °C es prácticamente independiente del peso molecular del polímero. A modo de resumen, en la Figura III.60 se ilustra la variación de las interacciones surfactante/PNIPA con la Temperatura.

Siguiendo el mismo procedimiento, en la Figura III.61 se representa el espaciado característico de las muestras de las tres series PN₅-# en función de la temperatura. En estas series el efecto más importante es el de la variación de la concentración del surfactante. A medida que aumenta la concentración de AOT la interacción entre las láminas aumenta, y la influencia del polímero en el espaciado pierde importancia. Por otra parte, es importante precisar que en todas las muestras la concentración de polímero es inferior a la concentración crítica de solapamiento.

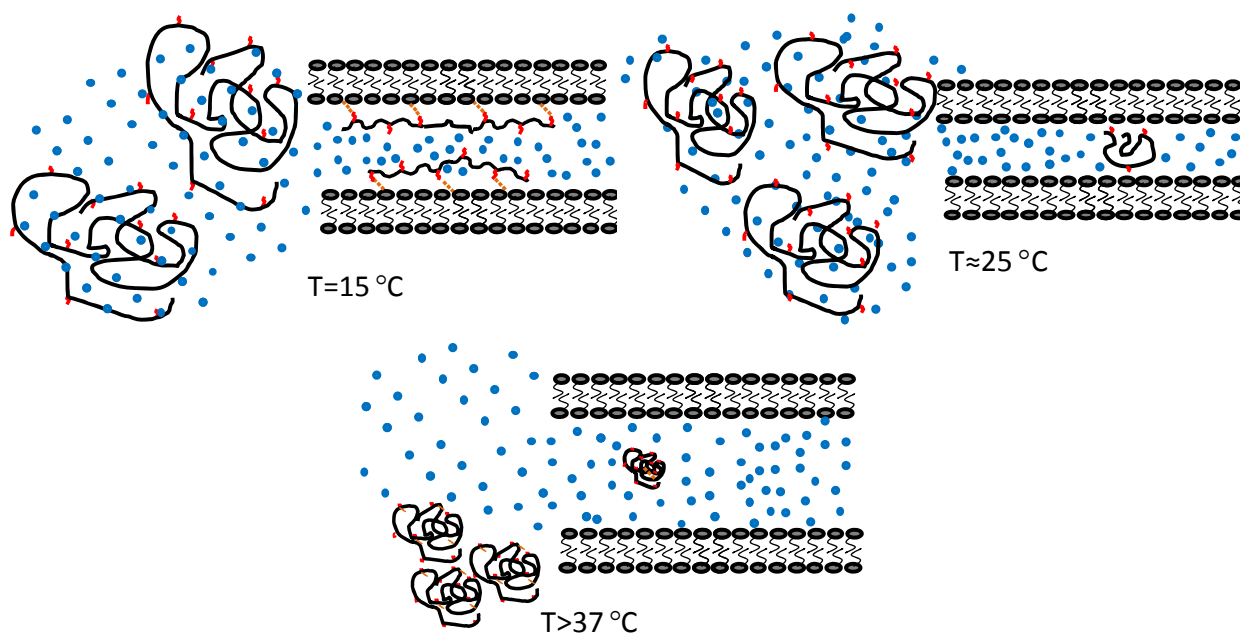


Figura III.60 Esquema ilustrando las variaciones de las interacciones AOT/PNIPAA con la temperatura.

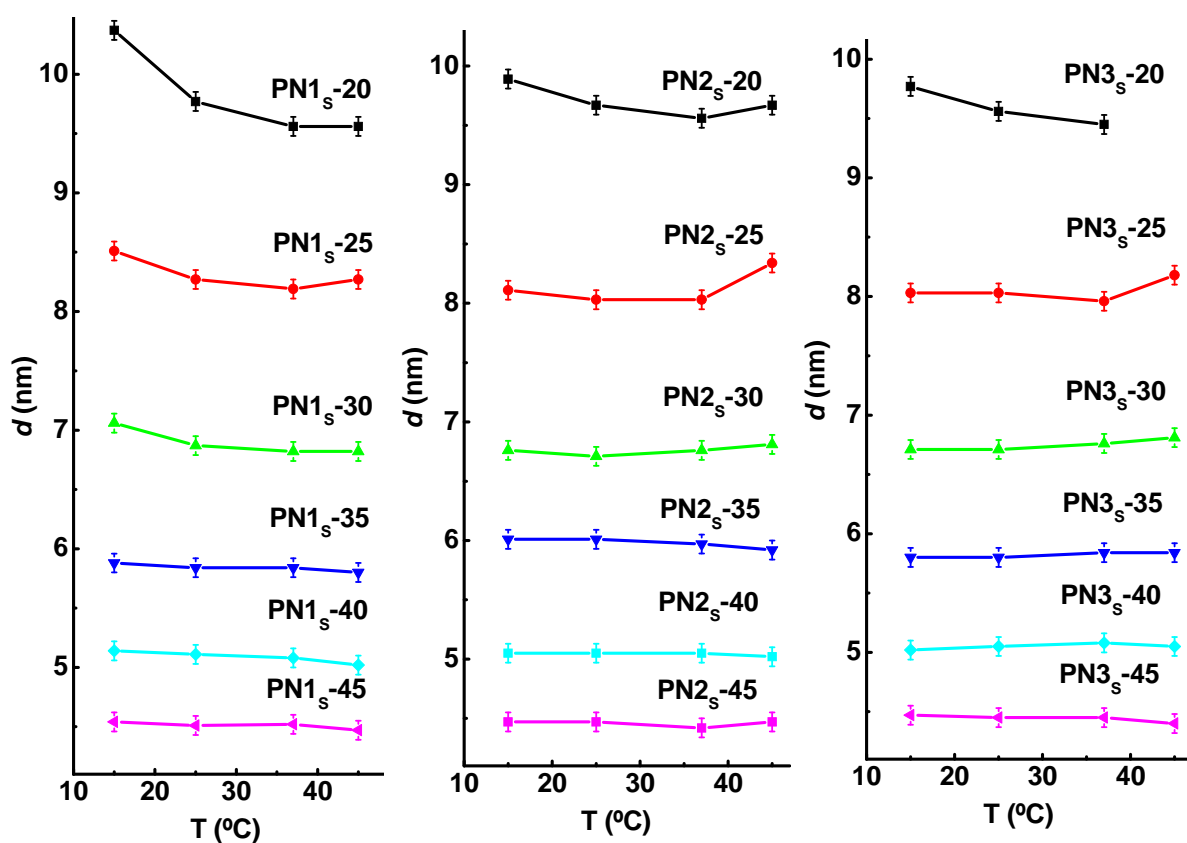


Figura III.61 Variación del espaciado de las series PN_s-# en función de la temperatura.

La variación del espaciado con la temperatura que se observa en las muestras con concentraciones bajas de AOT, puede ser explicado también, atendiendo al balance entre: (i) la interacción del surfactante con las moléculas de PNIPA incorporadas en la mesofase laminar y (ii) la contracción del ovillo polimérico de las cadenas excluidas. Así, para las tres series, la muestra con un 20% de AOT, es en la que la estructura laminar tiene un mayor espaciado, por lo tanto existe una mayor cantidad de polímero incorporado a la estructura laminar y el primer efecto es el dominante. Al aumentar la temperatura disminuye la interacción entre el surfactante y el polímero observándose una disminución del espaciado. En el caso de PN1, este es el efecto predominante y conduce a una disminución continua de d . Las muestras PN_S-25 y PN_S-30 también muestran un balance entre los dos factores que controlan la variación de la estructura, aunque la liberación de agua es predominante al pasar de 37 a 45 °C. Para concentraciones superiores a 30% de AOT, d se mantiene prácticamente invariable con la temperatura ya que, como acabamos de explicar, la cantidad de polímero es pequeña en relación a la de AOT y la interacción entre las láminas es muy fuerte. Esto hace que no se pueda apreciar el efecto producido por la presencia del polímero.

En la Figura III.62 se relaciona el inverso del espaciado en función de la fracción en volumen de polímero en las mezclas de las series S_{PN}-#. Debido a que la PNIPA interacciona con el AOT no se puede aplicar el modelo propuesto para la poliacrilamida. No obstante, la gráfica permite aportar información adicional sobre el sistema. Para la PN1 la recta correspondiente a 15 °C tiene una pendiente pequeña, con respecto a la que se observa para los otros polímeros a la misma temperatura. Esto ocurre debido a su menor tamaño y a su interacción con el AOT, que favorece la inclusión de las cadenas en las láminas de agua, a esa temperatura debe ser muy pequeña la fracción de polímero PN1 que queda excluida de las láminas de agua. Como vimos anteriormente a 25 y 37 °C las interacciones con el surfactante se amortiguan por lo que el polímero se excluye de las láminas, y en consecuencia se aprecian mayores diferencias en el espaciado al aumentar la concentración de polímero.

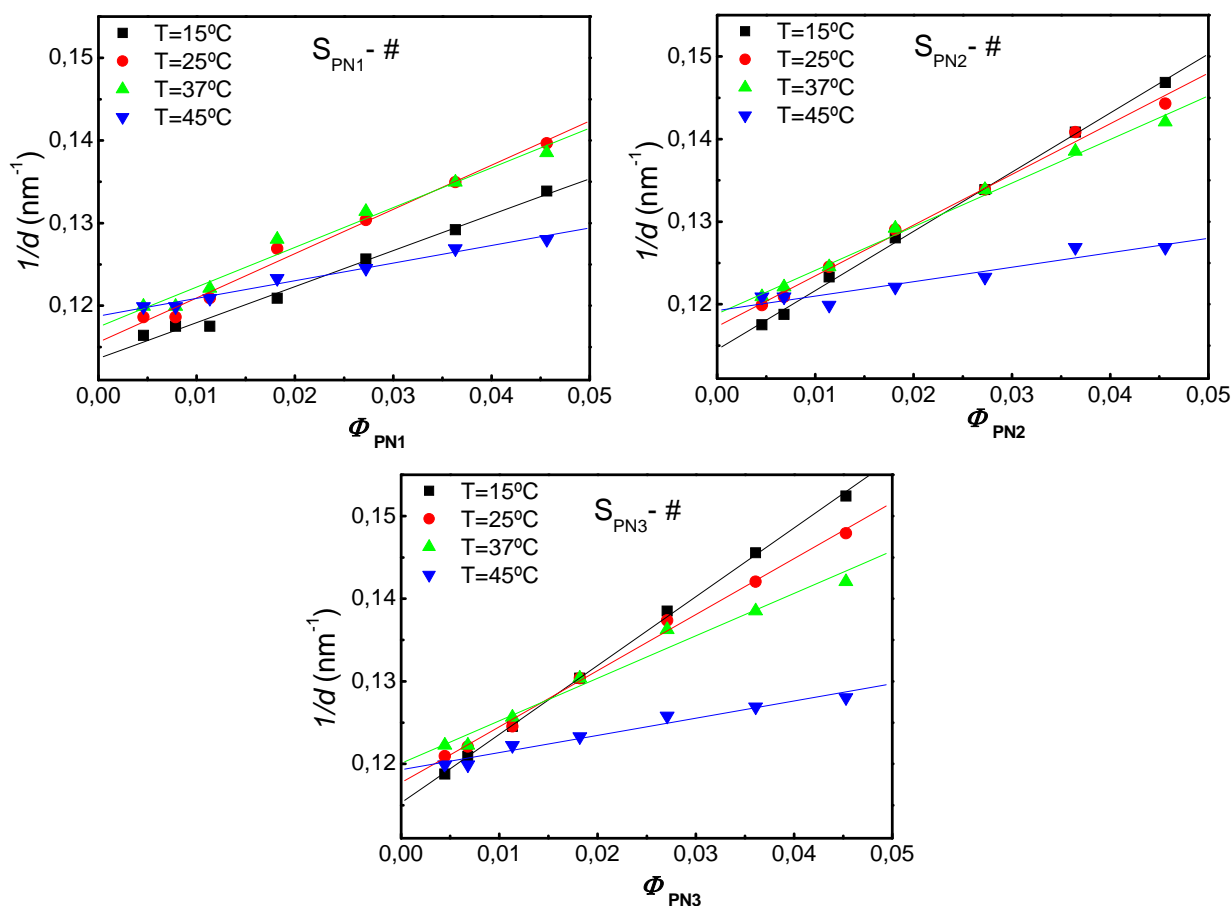


Figura III.62 Variación del inverso del espaciado en las muestras de las series $S_{PN-#}$ en función de la fracción en volumen de surfactante a las temperaturas estudiadas.

Para la PN2 y PN3 se observa que la pendiente disminuye con la temperatura de forma progresiva hasta 37°C , siendo esta variación más importante a medida que aumenta el peso molecular. Existe un punto común a todas las rectas que define el cambio entre dos tendencias. Por debajo de esta concentración el espaciado disminuye cuando aumenta la temperatura, como se ha visto, esto es debido al efecto de la interacción de los enlaces de hidrógeno. Por encima de esta concentración, el espaciado aumenta con la temperatura debido a la contracción de los ovillos de polímero que están excluidos de las láminas. Adicionalmente a 45°C se produce en los tres polímeros una disminución brusca de la pendiente que, como vimos anteriormente, ocurre porque se supera la LCST.

De forma análoga, la Figura III.63 muestra los cambios del inverso del espaciado en función de la fracción en volumen de AOT para las series $PNs-#$. En estas series el

espaciado varía mucho con la concentración de surfactante, y este es el efecto predominante debido a la pequeña proporción de polímero.

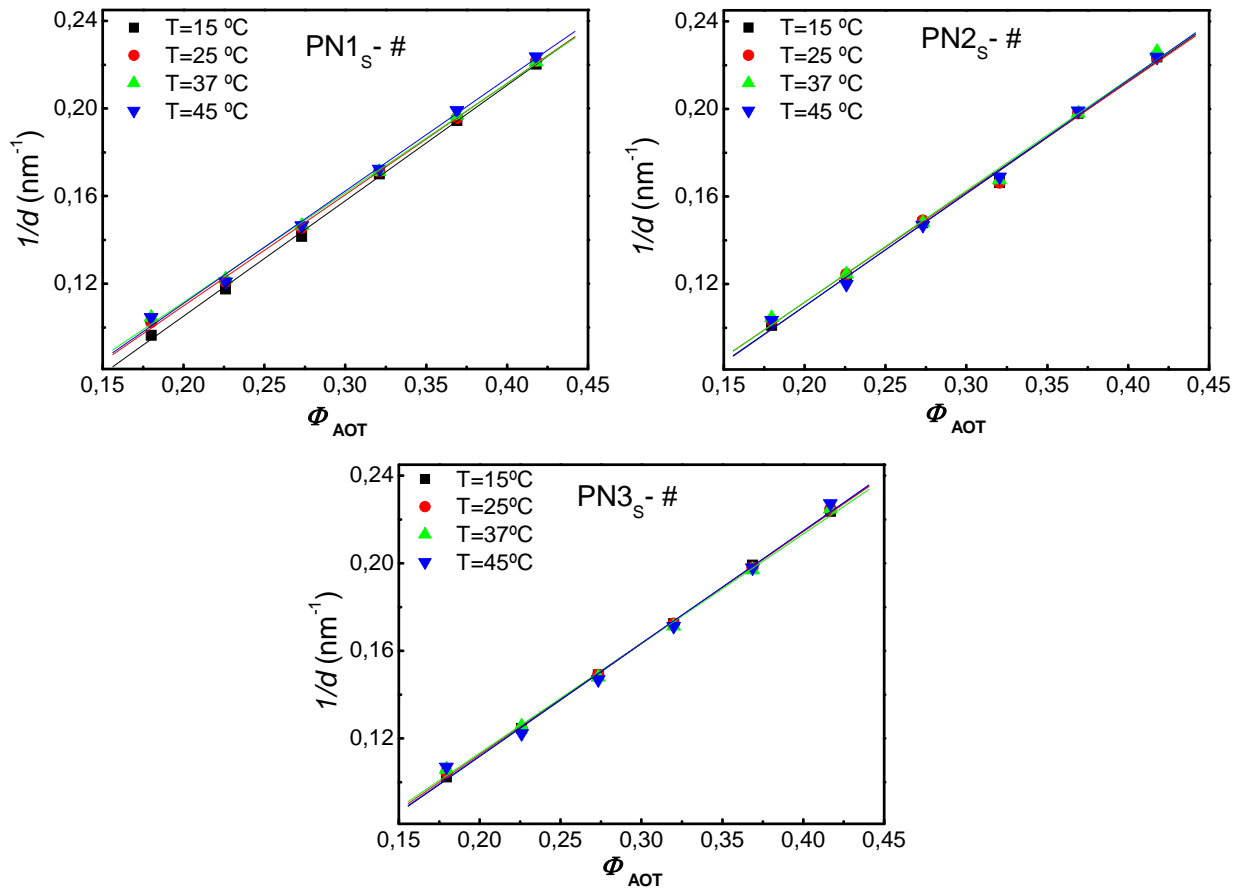


Figura III.63 inverso del espaciado en función de la fracción en volumen de AOT para las series PN_S-# a las temperaturas estudiadas.

Para terminar vamos a comparar estos resultados con los obtenidos cuando la NIPA se polimeriza *in situ* mediante radiación sincrotrón. Los datos presentados son los correspondientes al punto final de la polimerización, después de 180 s de irradiación. La Figura III.64 muestra la variación del inverso del espaciado en función de la fracción en volumen de polímero y de surfactante de las series S_{PN}-# y PN_S-# junto con los datos de las dos series del polímero sintetizado *in situ* PNis a 25 °C.

En la serie S_{PN}-# se aprecia que la pendiente aumenta con el peso molecular para las PN1, PN2 y PN3 y que los datos correspondientes a la serie del polímero obtenido *in*

situ dan lugar a una pendiente mayor, indicando que el polímero sintetizado *in situ* debe tener un elevado peso molecular.

En la serie $PN_S\text{-}\#$ no se observan diferencias significativas debido a que el efecto predominante es el de la variación de la concentración de surfactante.

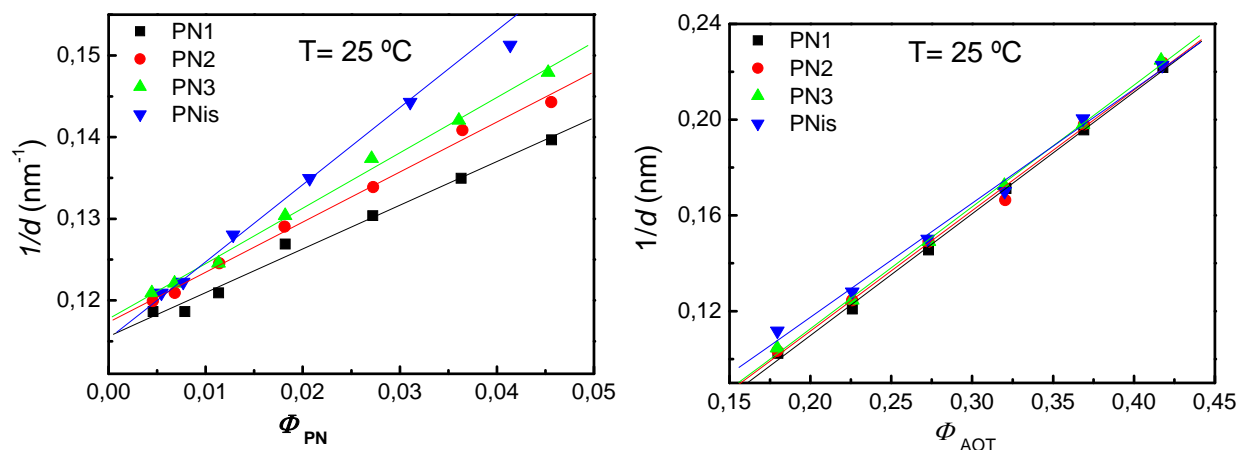


Figura III.64 Variación del inverso del espaciado en las muestras de las series $S_{PNi}\text{-}\#$ y $PNi_S\text{-}\#$ (comparación con el polímero sintetizado *in situ*, $PNis$) en función de la fracción en volumen de polímero y de surfactante respectivamente a 25°C .

Siguiendo el mismo procedimiento que para las poliacrilamidas, vamos a determinar la fracción de polímero que queda excluida de la mesofase laminar comparando, para cada muestra, el espaciado de las láminas de agua con el tamaño de los ovillos macromoleculares. Así determinaremos el peso molecular de corte, M_C , que delimita la frontera entre las moléculas que pueden ser incorporadas dentro de las láminas de agua y las que son excluidas. El modelo que vamos a aplicar es similar al propuesto para la PA (III.2.2.2), no obstante hay que tener en cuenta que, en el caso de la PNIPA, existen unas interacciones específicas con el surfactante que hacen que la conformación de las macromoléculas incorporadas en las láminas sea más estirada con respecto a la que adquieren en disolución acuosa, en ausencia de surfactante. En cualquier caso podemos emplear el modelo descrito en la PA, despreciando el efecto de la interacción con el surfactante. Los valores de f así obtenidos proporcionarán un límite superior de la fracción de polímero excluida. También hay que considerar que en algunas muestras la concentración de polímero es superior a la concentración crítica de solapamiento y, en estos casos, el método no es adecuado porque los ovillos no están

aislados, sino que forman una maraña, por lo que el polímero previsiblemente se encontrará totalmente excluido de las láminas.

Se han estimado los valores de f a 15 y a 25 °C. Para realizar estos cálculos es necesario conocer los valores de la ecuación viscosimétrica a dichas temperaturas y, puesto que no se han encontrado en la literatura los valores de K y a de la PNIPA a 15°C, se han utilizado los correspondientes a 20 °C que son $1,45 \times 10^{-3}$ dL/g y 0,5 respectivamente [Fujishige 1987]. Para 25 °C los valores empleados han sido $K = 0,226 \times 10^{-5}$ dL/g y $a = 0,97$ [Chiantore 1979]. Una vez determinado el valor límite del peso molecular, M_c , podemos estimar el valor de f para cada polímero en cada muestra a partir de la ecuación (III.14), empleando para ello la distribución del peso molecular del polímero, derivada de los cromatogramas de GPC correspondientes (Figura III.44).

La Figura III.65 muestra los valores estimados de la fracción máxima de polímero segregada de la mesofase laminar a 15 y 25°C, en función de la fracción en volumen del polímero o de surfactante para las series $S_{PN-\#}$ y $PN_S-\#$ respectivamente.

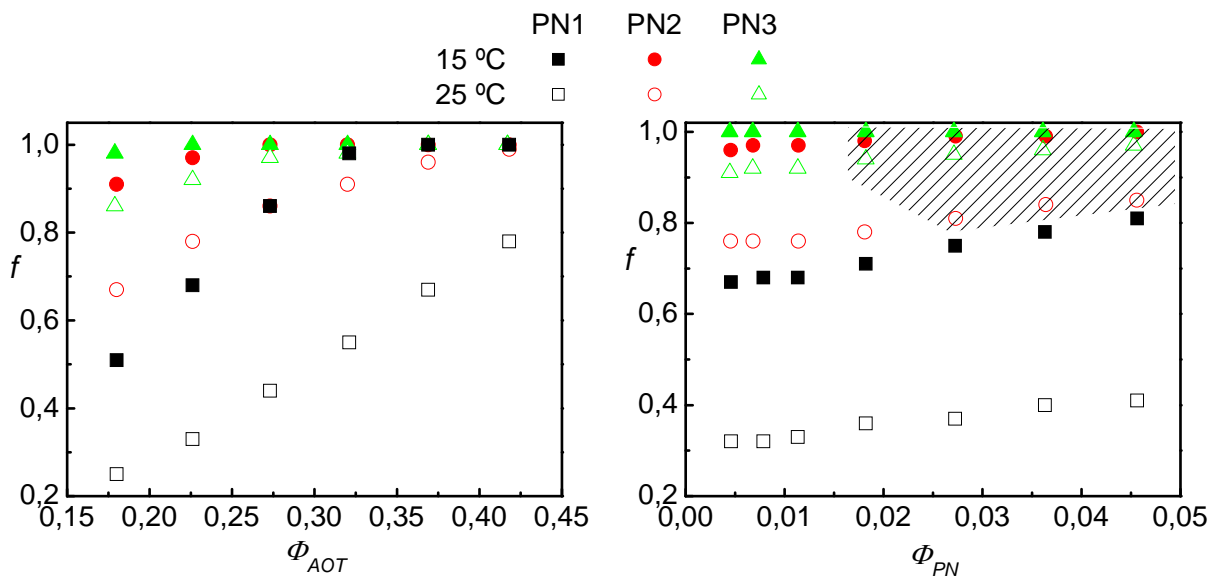


Figura III.65 fracción del polímero excluido de la mesofase laminar, f , en función de la fracción en volumen de AOT (series $PN_S-\#$, izquierda) y de polímero (series $S_{PN-\#}$ derecha). La zona sombreada corresponde a las muestras en las que la concentración de polímero está por encima de la concentración crítica de solapamiento.

De forma general se produce una mayor variación en el grado de segregación al cambiar la fracción de surfactante que al variar la de polímero. De acuerdo con lo esperado, se aprecia que al subir la temperatura y al disminuir el peso molecular del polímero se incorpora más polímero dentro de las estructuras laminares. Además, en el análisis de los datos hay que tener en cuenta que la interacción entre el surfactante y el polímero disminuye con la temperatura, por lo que los valores de f más próximos a los reales serán los correspondientes a 25 °C.

III.3 INCORPORACIÓN DE MOLÉCULAS CARGADAS A LA MESOFASE LAMINAR DEL SISTEMA AOT/AGUA

III.3.1 EFECTO DEL CLORURO DE DIALILDIMETILAMONIO

En este apartado vamos a analizar el efecto de la adición de una sal orgánica, el cloruro de dialildimetilamonio, DADMAC, al sistema laminar formado por AOT/agua. El grupo dialildimetilamonio tiene una carga positiva, por lo que previsiblemente interaccionará con las cabezas polares del surfactante que tienen carga negativa. Pretendemos averiguar el efecto de esta fuerte interacción electrostática, establecer cómo afecta al diagrama de fases y elucidar qué tipo de estructuras se forman.

De forma similar a como se ha hecho para los otros monómeros, se han preparado dos series: La serie S_D -#, en la que se mantiene la concentración de AOT en un 25 % en peso y se varía el porcentaje de DADMAC y la serie D_S -#, en la que el porcentaje de tensioactivo varía y se mantiene constante la cantidad de monómero en un 1,25%(ver Tabla II.18). Adicionalmente, hemos preparado muestras de composiciones similares, con agua deuterada como disolvente, para realizar medidas de RMN de 2H (series HS_D -# y HD_S -#). La Tabla II.19 recoge la composición de estas muestras.

Para el análisis de los resultados de SAXS emplearemos los datos expresados como porcentaje en volumen y para su cálculo es necesario conocer la densidad del cloruro de dialildimetilamonio cuyo valor, determinado mediante densitometría, es 1,017 g/L.

Las muestras (Figura III.66) presentan una sola fase macroscópica y turbia. La viscosidad no varía apreciablemente con la concentración de DADMAC, pero aumenta con el porcentaje de AOT, de acuerdo a lo esperado. La turbidez disminuye con la concentración del tensioactivo (serie D_S -#) y aumenta con la concentración de DADMAC (serie S_D -#); es decir, aumenta con la relación DADMAC/AOT. Por analogía con los sistemas anteriormente estudiados, podemos suponer que esta turbidez está provocada por la coexistencia de dos fases microscópicas que no se separan a simple vista.

Al observar macroscópicamente estas muestras con polarizadores cruzados se observa que en todas ellas existe anisotropía, de donde se deduce que al menos una de esas fases microscópicas es ordenada.

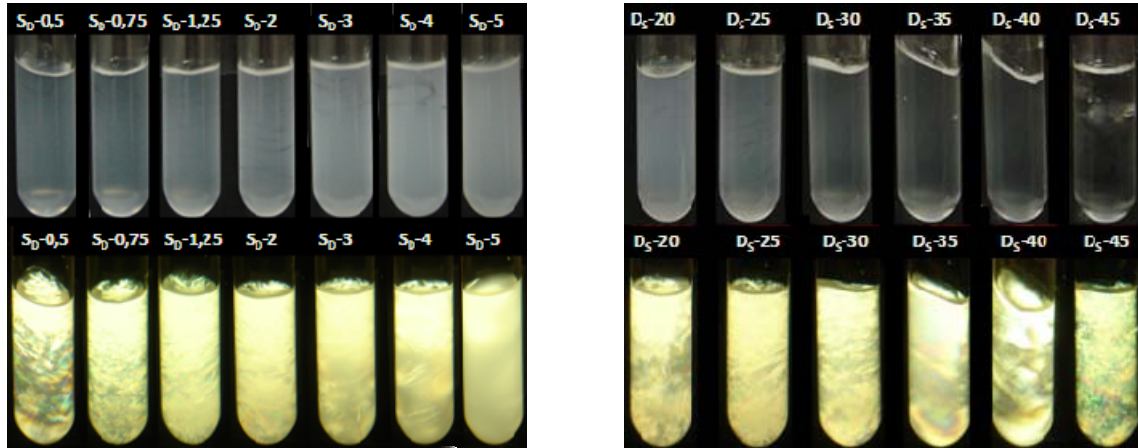


Figura III.66 Aspecto macroscópico de las muestras de las series S_D -# y D_S -#. Arriba sin polarizadores cruzados y abajo con polarizadores cruzados. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

En las micrografías sin polarizadores cruzados de la serie S_D -# no se detecta un patrón característico de separación de fases (Figura III.67), aunque la turbidez de las muestras sí sugiere la existencia de al menos dos fases.

En las fotos de microscopía óptica sin polarizadores cruzados de la serie D_S -# (Figura III.68), no se ve un patrón claro de separación de fases para las muestras con menos de un 35% de surfactante, pero a partir de esta concentración se ven estructuras esféricas que colapsan formando agregados, lo que está de acuerdo con la existencia de un sistema con separación de fases.

Para ambas series, S_D -# y D_S -#, las fotografías con polarizadores cruzados muestran los “oily streaks” que son característicos de un sistema laminar.

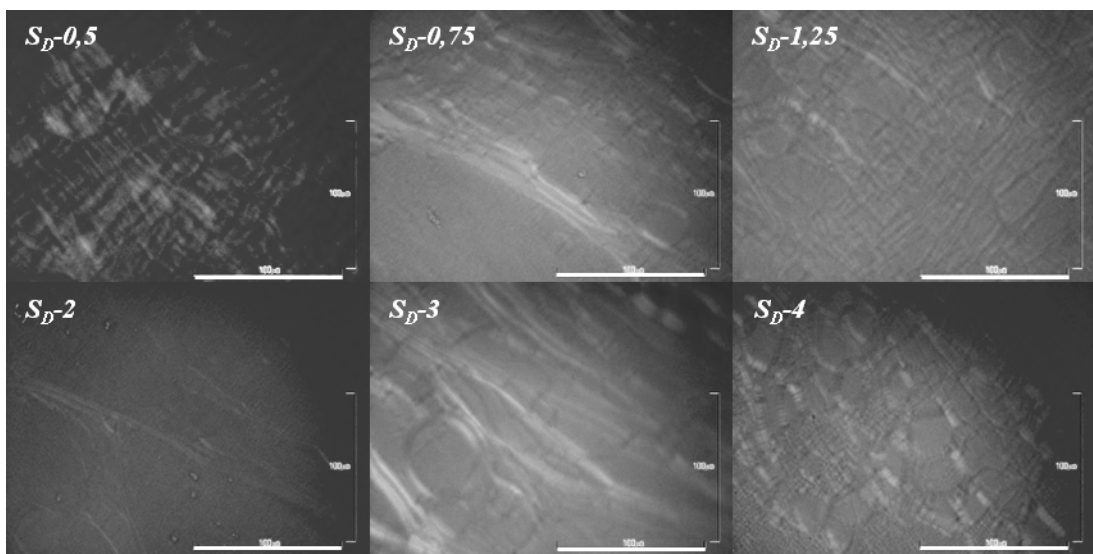
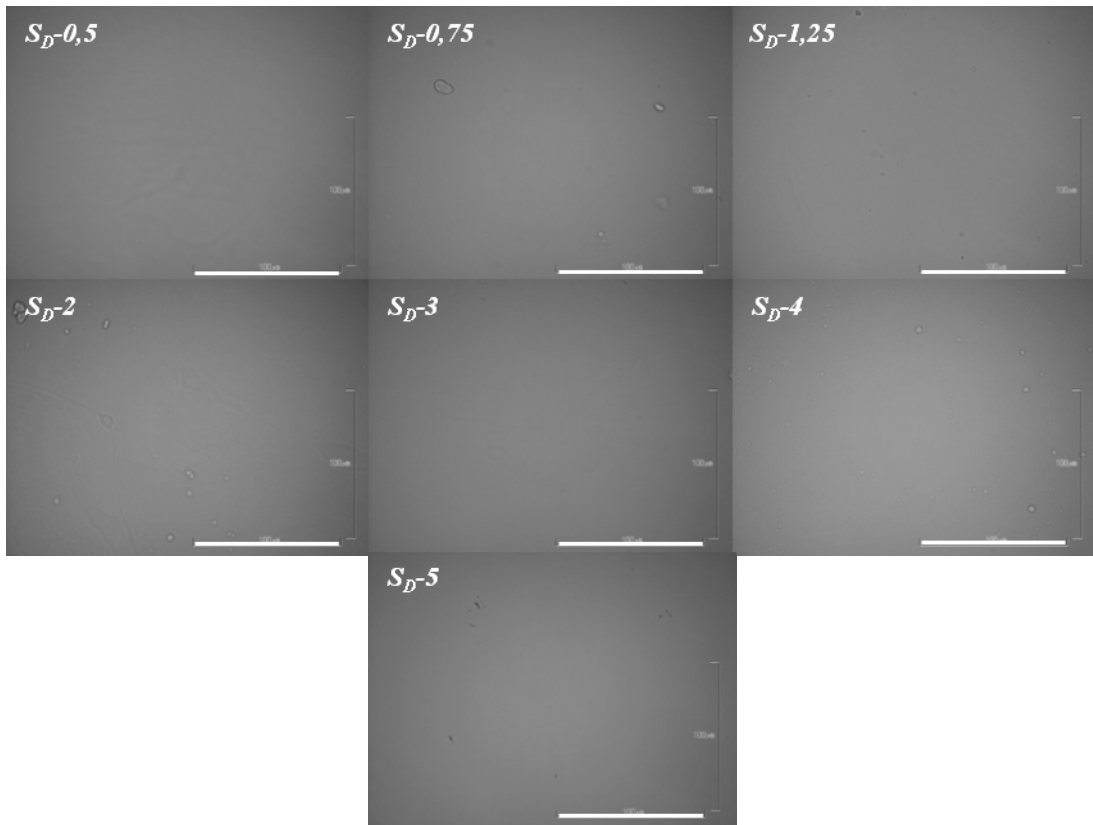


Figura III.67 Micrografías con polarizadores cruzados de las muestras de la serie S_D -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

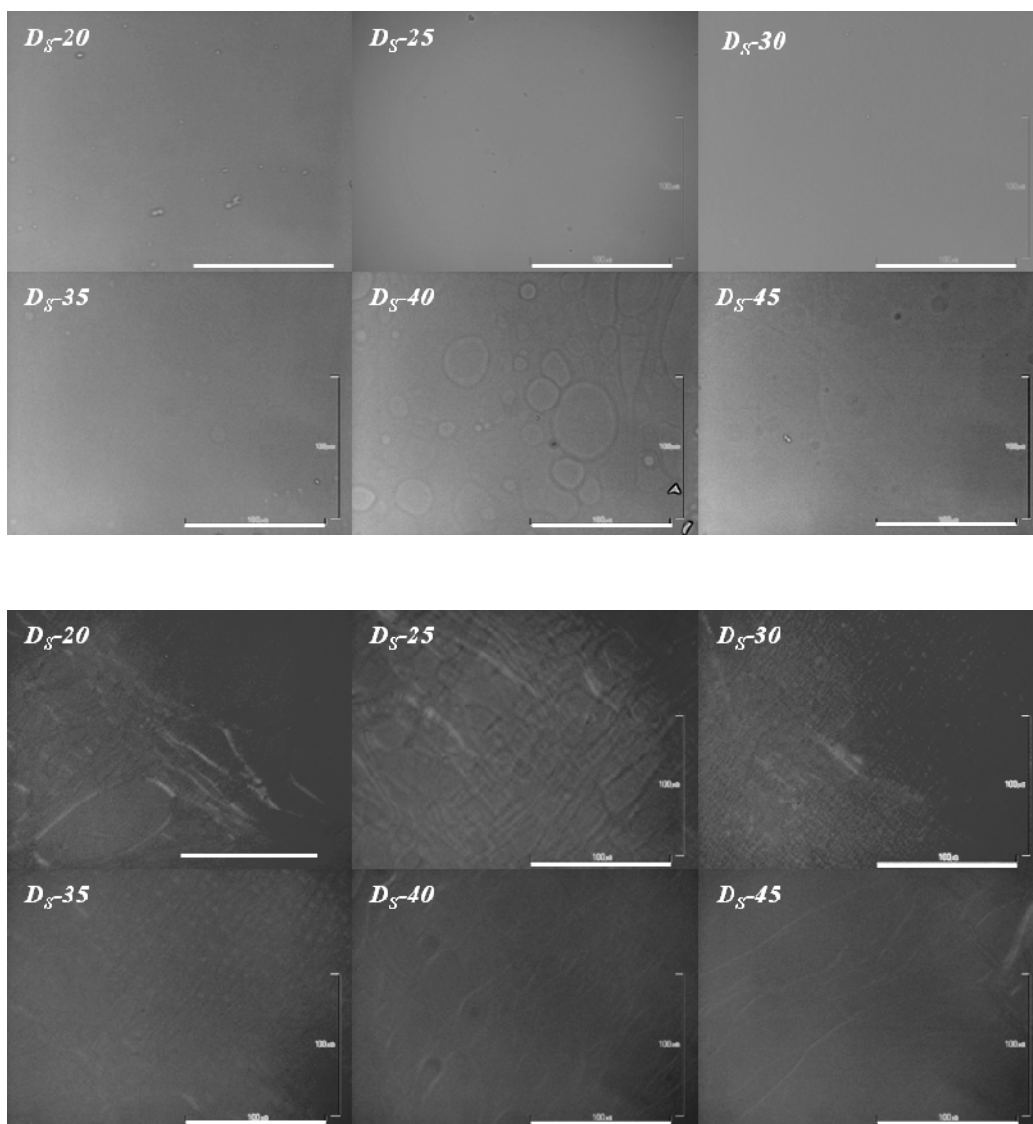


Figura III.68 Micrografías con polarizadores cruzados de las muestras de la serie D_S -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Con las series HS_D -# y HD_S -# se ha realizado un estudio de RMN de ^2H a lo largo de dieciséis meses con el fin de detectar si existen cambios o avances en el proceso de la separación de fases macroscópica. A modo de resumen en la Figura III.69 se muestra la evolución temporal de los espectros correspondientes a las muestras con menor y mayor cantidad de DADMAC o de surfactante en las series HS_D -# y HD_S -# respectivamente. Todos están normalizados en el máximo y han sido centrados respecto del mismo punto con el fin de facilitar su comparación.

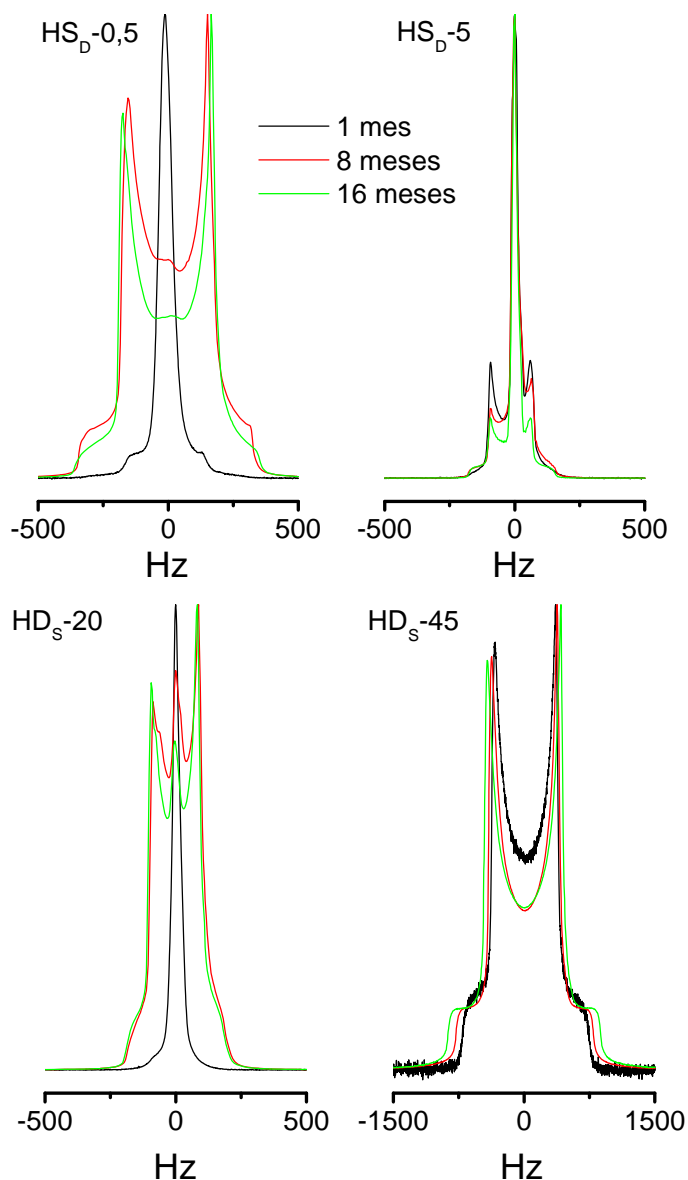


Figura III.69 Evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras con menor y mayor cantidad de DADMAC de la serie $\text{HS}_D-\#$ (arriba) y mayor y menor cantidad de AOT en las serie $\text{HD}_S-\#$ (abajo).

En la serie $\text{HS}_D-\#$ se ve un pico central y dos hombros. Con el tiempo estos últimos pasan a ser dos picos bien definidos y aparecen dos nuevos hombros a una frecuencia doble de la correspondiente a los picos. La intensidad del doblete aumenta en relación a la del pico central, de manera que este último prácticamente desaparece a los dieciséis meses en las muestras con menor cantidad de monómero, lo que sugiere que está originado por dominios ordenados de dimensiones pequeñas que no han alcanzado su estabilidad [Chidichimo 1987]. En cambio, en la muestra con mayor concentración de monómero, no se observa esta tendencia.

En la serie $HD_s\text{-}\#$ se aprecia inicialmente un pico central y un doblete bien definido. Con el transcurso del tiempo la intensidad del doblete aumenta frente a la del pico central, que desaparece en las muestras con mayor cantidad de surfactante; además, en estas se aprecia la formación de dos hombros a frecuencia doble de la correspondiente a los picos. Las medidas correspondientes a las muestras con una concentración intermedia de surfactante muestran un aspecto intermedio al de estas dos.

La Figura III.70 contiene los espectros de RMN de 2H obtenidos a los dieciséis meses para todas las muestras de las series $HS_D\text{-}\#$ y $HD_s\text{-}\#$. Se aprecia desdoblamiento lateral bien definido y dos hombros. Como hemos comentado, la distancia entre estos últimos es prácticamente el doble de la de los primeros (Tabla III.), lo que es una característica de la estructura laminar, que denominaremos L.

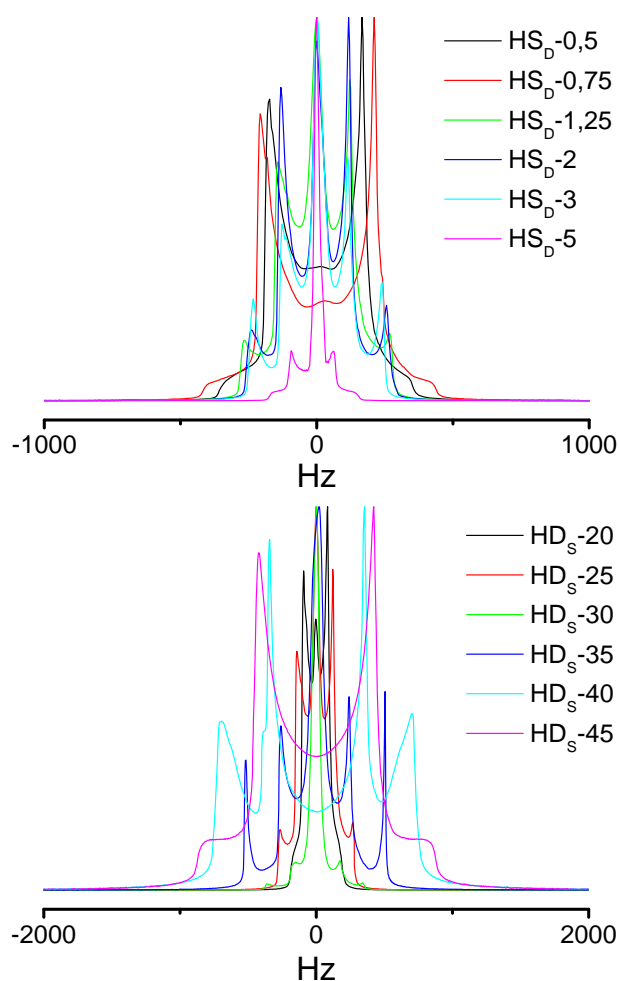


Figura III.70 Espectros de RMN de 2H normalizados y centrados de las muestras de las series $HS_D\text{-}\#$ y $HD_s\text{-}\#$, obtenidos dieciséis meses después de su preparación de las muestras.

La siguiente tabla recoge los valores del desdoblamiento cuadrupolar, Δ_L y la distancia entre los dos hombros $2\Delta_L$, de los espectros medidos dieciséis meses después de la preparación de las muestras.

Tabla III.23 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y distancia entre los dos hombros $2\Delta_L$ de las muestras de las series HS_D -# y HD_S -#.

Muestra	Δ_L (Hz)	$2\Delta_L$ (Hz)
HS_D -0.5	340 ± 40	660
HS_D -1,25	250 ± 40	520
HS_D -2	240 ± 30	490
HS_D -3	230 ± 30	470
HS_D -5	150 ± 20	310
HD_S -20	170 ± 40	340
HD_S -25	250 ± 40	520
HD_S -30	340 ± 60	710
HD_S -35	500 ± 40	1030
HD_S -40	700 ± 50	1380
HD_S -45	850 ± 70	1710

La Figura III.71 representa la variación del desdoblamiento cuadrupolar en función de la fracción en volumen de DADMAC y de AOT para las series HS_D -# y HD_S -# respectivamente. Se aprecia que Δ_L disminuye con la concentración de monómero, esto significa que aumenta la proporción de agua en la fase L, lo que se puede explicar si el monómero forma otra fase llevándose consigo una cantidad de surfactante total, de forma que la concentración local de AOT en esta fase sea menor.

Por otra parte, el desdoblamiento cuadrupolar aumenta linealmente con la cantidad de surfactante lo que es un comportamiento análogo al observado en el sistema binario AOT/D₂O [Chidichimo 1987].

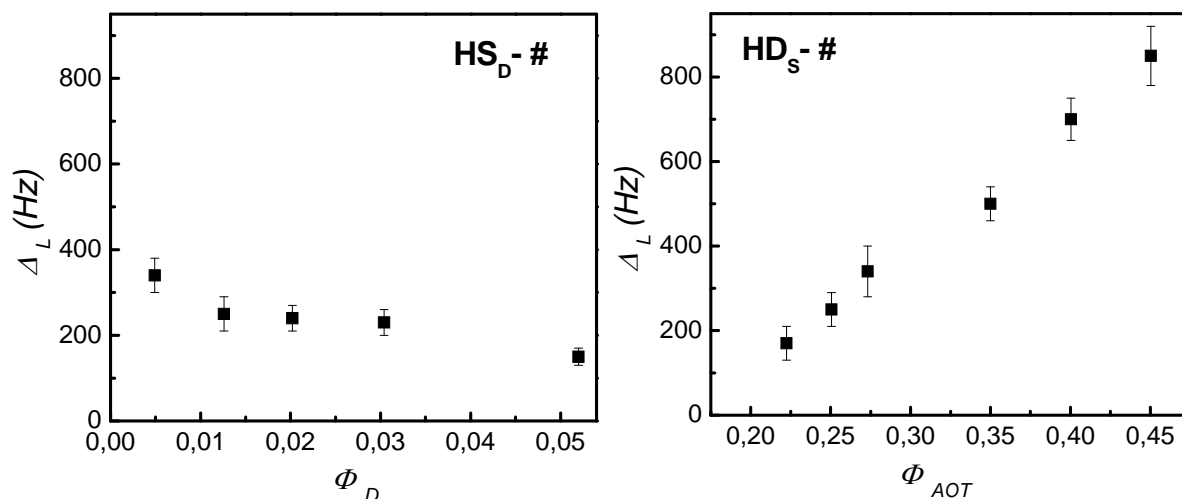


Figura III.71 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L , en función de la fracción en volumen de monómero (izquierda) y de AOT (derecha) para las muestras de las series HS_D-# y HD_S-# respectivamente.

La Figura III.72 muestra los difractogramas de las dos series estudiadas (S_D-# y D_S-#). En todos se aprecia una línea de base formada por una banda ancha situada a valores de q comprendidos entre 1 y 4,5 nm⁻¹, similar a la que se encuentra en el sistema AOT/agua. Además se observan varios picos, algunos de ellos con intensidad muy pequeña, indicativos de la existencia de dos fases laminares, como veremos a continuación.

En los difractogramas de la serie S_D-# se observan dos pares de picos. Dos de ellos, q_1 y q_2 , con posiciones relativas 1:2, son característicos de una mesofase laminar hinchada, L; mientras que los otros dos picos, q_1^C y q_2^C , también con posiciones relativas 1:2, son característicos de otra fase laminar, C, que coexiste con la anterior. En la Tabla III.24 se aprecia que el espaciado característico de la fase L, d^L , varía entre 8,51–8,41 nm, y para la fase C, d^C es mucho más pequeño, del orden de 2,9 nm, por lo que podemos decir que se trata de una fase colapsada; además se aprecia que este espaciado aumenta ligeramente con la concentración de D, desde 2,86 hasta 2,94 nm. Podemos interpretar estos resultados suponiendo que la fase C está formada por un complejo que se forma debido a la fuerte interacción electrostática entre el monómero catiónico y el surfactante aniónico. Estos complejos tienen una organización laminar pero, en este caso, se trata de estructuras con muy poca agua. Al aumentar la concentración de DADMAC, la intensidad de los picos de la fase L disminuye, mientras que la de los picos de la fase C aumenta.

Pudiendo indicar que aumenta la proporción de la fase C.

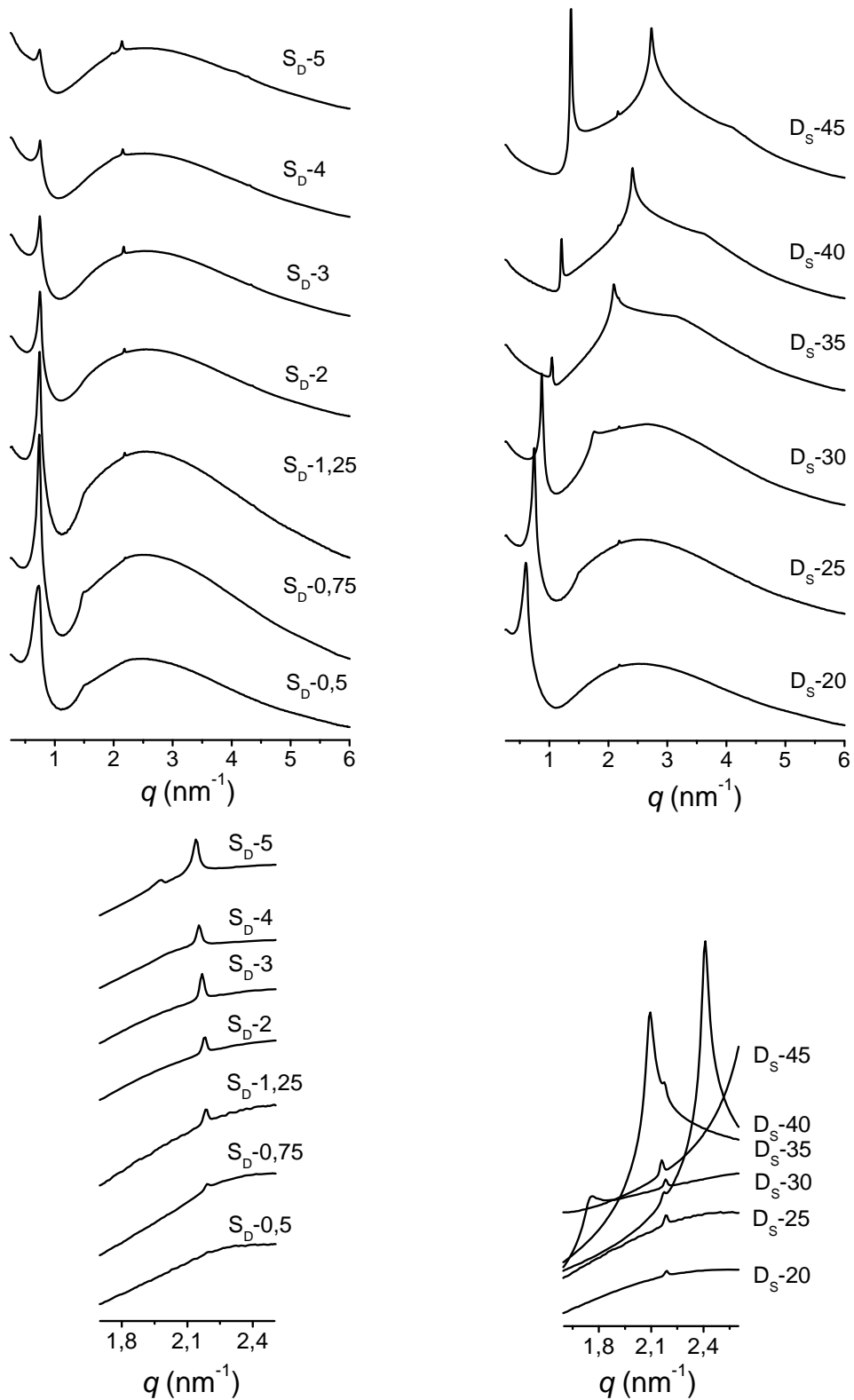


Figura III.72 Difractogramas de SAXS de las series S_D -# (izquierda) y D_S -# (derecha). Debajo de ellas encontramos ampliaciones para mostrar el primer pico de difracción correspondiente a la fase C (q_1^C).

De forma análoga, los difractogramas de la serie $D_S\text{-}\#$, muestran dos o tres picos (q_1 , q_2 y q_3) que se desplazan a valores mayores de q con la concentración de surfactante (Tabla III.24). La posición relativa de estos picos es 1:2:3, indicando que se trata de una fase laminar. La intensidad del primer pico de difracción disminuye hasta casi desaparecer y posteriormente aumenta. Este es un comportamiento característico del sistema laminar AOT/agua, como fue explicado anteriormente. En la Tabla III.24 podemos apreciar que el espaciado característico, d^L , disminuye desde 10,4 nm hasta 4,6 nm con la concentración de AOT. El comportamiento cualitativo de esta fase laminar (L) es semejante al del sistema AOT/Agua, indicando que se trata de bicapas separadas por láminas de agua, por lo que su espaciado disminuye cuando aumenta la concentración de AOT, es decir cuando disminuye la concentración de agua. Además de estos aparecen otros dos picos (q_1^C , q_2^C) cuya posición disminuye ligerísimamente, con el contenido de AOT. Comparando con los resultados de la serie $S_D\text{-}\#$ (ver Tabla III.24), vemos que se trata de la fase laminar colapsada, C, que coexiste con la anterior. El espaciado asociado a este pico, d^C , varía entre 2,87 y 2,91 nm.

Tabla III.24 Posiciones de los picos de difracción encontrados y espaciados (d^L y d^C) en las series $S_D\text{-}\#$ $D_S\text{-}\#$.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,01$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,01$ (nm^{-1})	$d^L \pm 0,08$ (nm)	$q_1^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^C \pm 0,01$ (nm^{-1})	$d^C \pm 0,009$ (nm)
$S_D\text{-}0,5$	0,738	1,49	-	8,51	2,198	-	2,859
$S_D\text{-}0,75$	0,738	1,48	-	8,51	2,192	4,38	2,866
$S_D\text{-}1,25$	0,741	1,50	-	8,49	2,185	4,37	2,875
$S_D\text{-}2$	0,747	1,50	-	8,41	2,183	4,35	2,878
$S_D\text{-}3$	0,745	-	-	8,43	2,168	4,33	2,898
$S_D\text{-}4$	0,750	-	-	8,38	2,153	4,30	2,918
$S_D\text{-}5^*$	0,745	-	-	8,43	2,139	4,28	2,937
$D_S\text{-}20$	0,606	-	-	10,37	2,190	4,38	2,869
$D_S\text{-}25$	0,741	1,50	-	8,49	2,185	4,37	2,875
$D_S\text{-}30$	0,880	1,77	-	7,15	2,183	4,37	2,878
$D_S\text{-}35$	1,047	2,09	3,14	6,01	2,176	4,36	2,887
$D_S\text{-}40$	1,203	2,41	3,61	5,23	2,175	4,35	2,889
$D_S\text{-}45$	1,367	2,73	4,10	4,60	2,161	4,32	2,910

* Esta muestra tiene un cuarto pico situado en $1,977 \text{ nm}^{-1}$ que corresponde a un espaciado de 3,18 nm. Podría deberse a una incorrecta homogeneización

A modo de resumen en la Figura III.73 se muestra la variación de d^L y d^C para las dos series estudiadas.

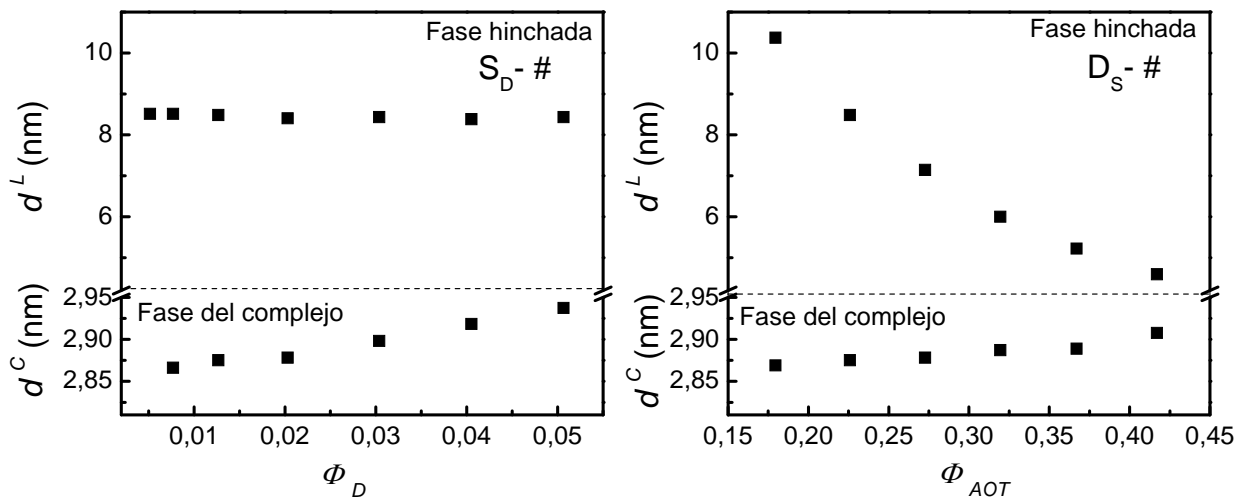


Figura III.73 Variación del espaciado en las muestras de las series S_D -# y D_S -# en función de la fracción en volumen de monómero y de surfactante respectivamente.

En muchos trabajos realizados sobre complejos de polímero y surfactante (PSC) se asume que los complejos son estequiométricos [Faul 2003], [Vincekovic 2010]; es decir, que están formados por cantidades estequiométricas de unidades cargadas (igual número de unidades catiónicas y aniónicas), debido a que se producen eminentemente por las interacciones electrostáticas. No obstante, también se ha comprobado la existencia de complejos no estequiométricos [Mironov 1998], [Carnali 2008]. En muchos casos, como el que nos ocupa, es imposible comprobar la estequiometría de los complejos por medidas directas, dado que se forman varias microfases que no se separan macroscópicamente. En este trabajo, con el objetivo de resolver este problema, utilizaremos un modelo basado en que las unidades de DADMAC forman un complejo con el AOT de estequiometría n_D/n_{AOT} , donde n_D y n_{AOT} son, respectivamente, el número de moles de DADMAC y AOT que forman el complejo. En el modelo se considera que, tanto la estequiometría como la cantidad de agua, pueden ser variables y que dependen de la composición de la muestra. Partiendo de esta hipótesis y a partir de los datos experimentales podemos no solo obtener la estequiometría del complejo, sino también la composición de las dos fases (L y C), siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

Por tratarse de una estructura laminar se puede suponer para la fase C una ley de hinchamiento similar a la del sistema binario AOT/agua de forma que:

$$d^C = d^* + d_w^C \quad (\text{III. 21})$$

donde d^C es el espaciado característico de la fase laminar, d^* representa al espaciado del complejo AOT/D en su estado deshidratado y d_w^C corresponde al espaciado de la lámina de agua.

Igualmente se considera que el complejo deshidratado está formado por bicapas de AOT ($d_{AOT} = 1,95$ nm) y unidades de D absorbido sobre ellas con un espaciado característico d_D , de forma que:

$$d^* = d_{AOT} + d_D \quad (\text{III. 22})$$

Puesto que se trata de un sistema laminar, el cociente entre los espaciados d_D y d_{AOT} será equivalente al cociente entre los volúmenes de D y AOT en el complejo (V_D^C y V_{AOT}^C).

$$\frac{d_D}{d_{AOT}} = \frac{V_D^C}{V_{AOT}^C} \quad (\text{III. 23})$$

Por otra parte, resulta evidente que este cociente es proporcional a la relación molar entre las dos unidades que forman el complejo (n_D/n_{AOT}):

$$\frac{V_D^C}{V_{AOT}^C} = \frac{\rho_{AOT} M_D}{\rho_D M_{AOT}} \frac{n_D}{n_{AOT}} \quad (\text{III. 24})$$

donde $\rho_{AOT} = 1,14$ g/mL [Ekwall 1970], $\rho_D = 1,017$ g/mL, $M_{AOT} = 444,56$ g/mol y $M_D = 165,5$ g/mol, son las densidades y los pesos moleculares del AOT y de DADMAC. En este momento no se conoce la estequiometría del complejo (n_D/n_{AOT}), por lo que se ha de asumir un valor cualquiera. Como veremos más adelante se ha diseñado un procedimiento para comprobar si el valor supuesto es correcto. En caso de que no lo sea

se debe cambiar dicho valor siguiendo un procedimiento iterativo hasta conseguir uno que proporcione resultados adecuados.

El volumen total de esta fase C (V^C) será la suma del volumen de todos los componentes:

$$V^C = V_D^C + V_{AOT}^C + V_w^C \quad (\text{III. 25})$$

donde V_w^C es el volumen del agua en la fase formada por el complejo. Sin más que dividir, el numerador y el denominador en la expresión (III. 24) por V^C , tenemos que:

$$\frac{\varphi_D^C}{\varphi_{AOT}^C} = \frac{V_D^C}{V_{AOT}^C} \quad (\text{III. 26})$$

donde φ_D^C y φ_{AOT}^C son las fracciones en volumen de las unidades de DADMAC y AOT en la fase del complejo.

A partir de las expresiones (III. 22), (III. 23) y (III. 26) se puede deducir fácilmente que:

$$d^* = d_{AOT} \left(1 + \frac{\varphi_D^C}{\varphi_{AOT}^C} \right) \quad (\text{III. 27})$$

Una vez que se conoce d^* podemos emplear la expresión (III. 21) para estimar d_w^C . Posteriormente se determina la fracción en volumen de agua en esta fase, φ_w^C , a partir de la siguiente relación:

$$\varphi_w^C = \frac{d_w^C}{d^C} \quad (\text{III. 28})$$

Por otra parte, se debe cumplir que:

$$\varphi_D^C + \varphi_{AOT}^C + \varphi_w^C = 1 \quad (\text{III. 29})$$

y esta expresión se puede transformar fácilmente en:

$$\varphi_{AOT}^C = \frac{1 - \varphi_w^C}{1 + \frac{\varphi_D^C}{\varphi_{AOT}^C}} \quad (\text{III. 30})$$

que permite determinar φ_{AOT}^C , puesto que φ_w^C y $\varphi_D^C / \varphi_{AOT}^C$ fueron determinados previamente.

Por último el valor de φ_D^C se calcula como:

$$\varphi_D^C = 1 - \varphi_{AOT}^C - \varphi_w^C \quad (\text{III. 31})$$

Por lo tanto, con este modelo podemos estimar la composición de la fase del complejo en función de la relación n_D/n_{AOT} en dicha fase. Podemos calcular también la proporción de cada fase (L y C). Para ello partimos de la siguiente expresión que relaciona la fracción en volumen global de agua con la correspondiente en cada fase:

$$\varphi_w^C \frac{V^C}{V_T} + \varphi_w^L \frac{V^L}{V_T} = \Phi_w \quad (\text{III. 32})$$

y puesto que el volumen total es la suma de los volúmenes de las dos fases

$$V_T = V^L + V^C \quad (\text{III. 33})$$

se llega a que:

$$\frac{V^L}{V_T} = \frac{\Phi_w - \varphi_w^C}{\varphi_w^L - \varphi_w^C} \quad (\text{III. 34})$$

donde para el cálculo se puede considerar que $\varphi_w^L \approx 1 - d_{AOT}/d$, dado que la concentración de monómero es pequeña en comparación con el contenido de agua.

Una vez conocida la composición de la fase C y V^L/V_T podemos determinar la

composición de la fase L. La fracción en volumen de AOT en esta fase se puede calcular como:

$$\varphi_{AOT}^L = \frac{d_{AOT}}{d} \quad (\text{III. 35})$$

La fracción en volumen de DADMAC en esta fase φ_D^L viene dada por:

$$\varphi_D^C \frac{V^C}{V_T} + \varphi_D^L \frac{V^L}{V_T} = \Phi_D \quad (\text{III. 36})$$

y el valor de φ_W^L se calcula como:

$$\varphi_W^L = 1 - \varphi_{AOT}^L - \varphi_D^L \quad (\text{III. 37})$$

La fracción en volumen global de AOT en las muestras, obtenidas utilizando este modelo Φ_{AOT}^T pueden estimarse a partir de:

$$\varphi_{AOT}^C \frac{V^C}{V_T} + \varphi_{AOT}^L \frac{V^L}{V_T} = \Phi_{AOT}^T \quad (\text{III. 38})$$

Como hemos visto, empleando el modelo es posible determinar la composición de las dos fases a partir del parámetro n_D/n_{AOT} . La forma de estimar este parámetro consiste en ajustarlo para cada muestra, de forma que se minimice la diferencia entre Φ_{AOT}^T , calculada a partir de las composiciones de las dos fases y sus volúmenes obtenidos con el modelo, y el valor experimental (Φ_{AOT}). De esta forma para cada muestra se consigue obtener: la estequiometría de los complejos, la composición de las fases L y C y la proporción del volumen de ambas fases.

Aplicando el modelo explicado anteriormente, hemos obtenido valores para la estequiometría del complejo que se forma entre el DADMAC y el AOT comprendidos entre 1,1 y 1,2, lo que sugiere la formación de un complejo con estequiometría prácticamente constante, (ver mas adelante en la Figura III.89).

En cuanto a la composición de cada fase, los valores estimados se encuentran representados en forma gráfica en la Figura III.74. En ambas series la fase C está formada mayoritariamente por AOT y DADMAC aunque tienen una pequeña fracción de agua. La fase L está formada mayoritariamente por AOT y agua y tiene una fracción de DADMAC prácticamente despreciable. No obstante, esta aumenta ligeramente con la concentración global de DADMAC. La mayor variación en la composición se encuentra para la serie $D_S\text{-}\#$, para la que se observa un aumento en la φ_{AOT}^L de acuerdo a lo esperado.

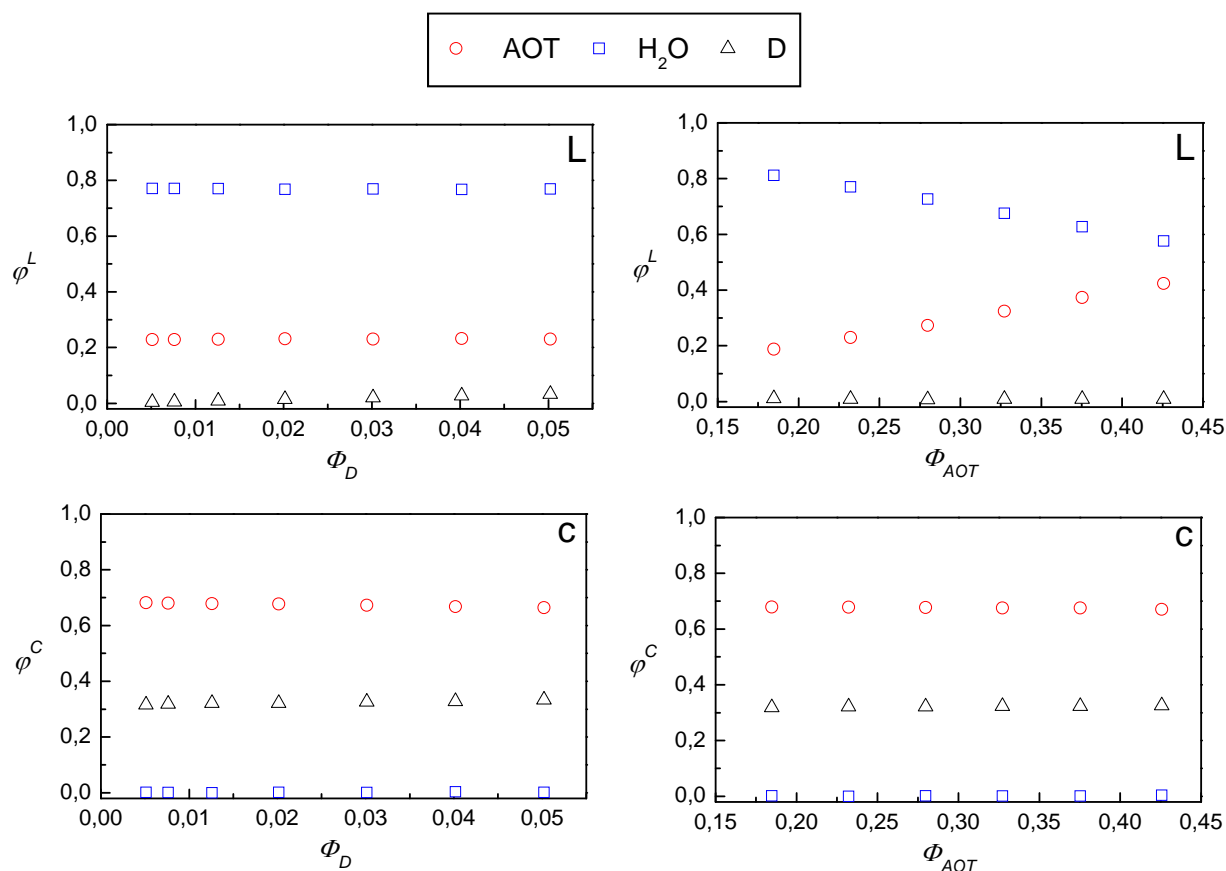


Figura III.74 Composición de la fase hinchada (arriba) y de la fase del complejo (abajo) obtenida a partir del modelo propuesto para las muestras de las series $S_D\text{-}\#$ (izquierda) y $S_S\text{-}\#$ (derecha).

La Figura III.75 muestra la variación de la proporción de la fase hinchada (V^L/V_T) en las dos series estudiadas. En la serie $S_D\text{-}\#$ la proporción de la fase laminar disminuye con la concentración de DADMAC, mientras que en la serie $S_S\text{-}\#$ la variación es menor cuando aumenta la concentración de AOT.

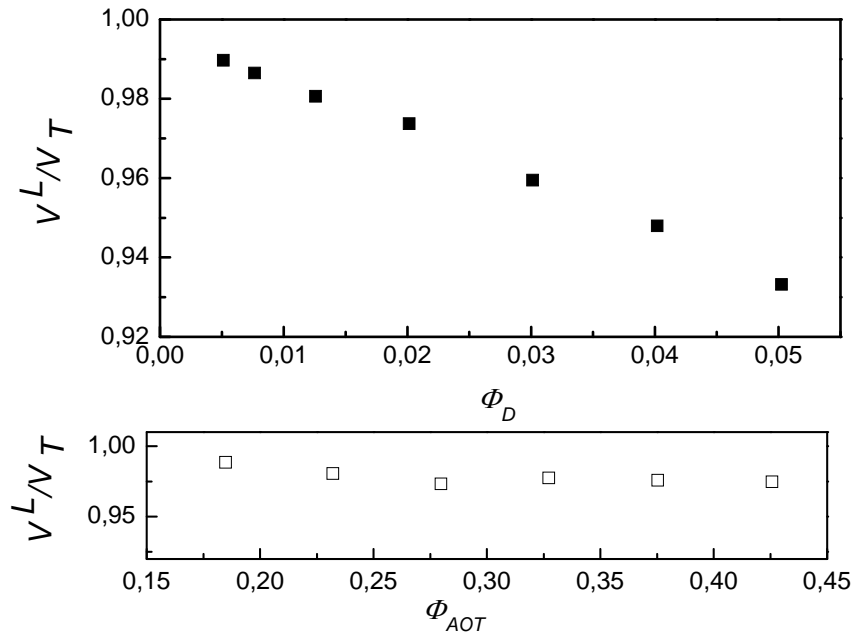


Figura III.75 fracción en volumen de la fase L, para las series S_D-# (arriba) y D_S-# (abajo) en función de la concentración en DADMAC y AOT respectivamente.

La representación de $1/d^c$ frente a Φ_D o Φ_{AOT} para las series D_S-# ó S_D-# respectivamente proporcionan el mismo valor para la ordenada en el origen. Por otra parte, cuando representamos $1/d^c$, de las dos series, frente a $\Phi_D\Phi_{AOT}$ se obtiene una recta cuya ordenada en el origen vuelve a ser la misma (0,35) (ver Tabla III.25). Esto sugiere que se produce una variación del tipo:

$$\frac{1}{d^c} = \frac{1}{d^*} - A\Phi_D\Phi_{AOT} \tag{III. 39}$$

Tabla III.25 Ajustes lineales (ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación, r) de las representaciones de $1/d^c$ en función de la Φ_{AOT} (Serie D_S-#), Φ_D (Serie S_D-#) y $\Phi_D\Phi_{AOT}$ (ambas series).

Variación	OO	Pte	r
Φ _{AOT}	0,3519±0,0008	-0,018±0,003	-0,96
Φ _D	0,3507±0,0004	-0,20±0,01	-0,991
Φ _D Φ _{AOT}	0,3503 ±0,0002	-0,85±0,03	-0,996

De donde se deduce que el espaciado de la fase C aumenta con la concentración global de AOT o DADMAC. Además, el inverso de la ordenada en el origen de esta representación parece proporcionar el valor de d^* , es decir, el espaciado

correspondiente al complejo formado en su estado menos hinchado que sería de 2,85 nm aproximadamente.

Como el complejo monómero-surfactante totalmente deshidratado está formado por bicapas de AOT y monómero adsorbido sobre ellas, se puede estimar la relación molar entre las dos unidades que forman el complejo, n_D/n_{AOT} , a partir de la expresión:

$$\frac{d^* - d_{AOT}}{d_{AOT}} = \frac{\rho_{AOT} M_D}{\rho_D M_{AOT}} \frac{n_D}{n_{AOT}} \quad (\text{III. 40})$$

El cálculo muestra que $n_D/n_{AOT}=1,14$, de acuerdo con los resultados anteriores.

III.3.2 EFECTO DEL CLORURO DE POLIDIALILDIMETILAMONIO

La adición de un polímero a un sistema cristal líquido liotrópico puede modificar su diagrama de fases. Como hemos visto en los estudios de la PA o la PNIPA, el peso molecular puede ser un factor determinante a la hora de analizar cómo afecta la presencia de polímero a la estructura laminar. Otro factor es la naturaleza química del polímero y su interacción con el surfactante. En este apartado estudiamos el efecto de la adición de un polímero de carga opuesta, el cloruro de polidialildimetilamonio (PDADMAC), al sistema cristal líquido liotrópico AOT/Agua. Nuestro objetivo inicial es evaluar si el polímero se incorpora en esta fase y analizar si se induce la formación nuevas mesofases y su estructura.

III.3.2.1 Caracterización de los PDADMAC

En la Tabla III.26 se encuentra resumida la caracterización realizada para las dos muestras de PDADMAC: la densidad, ρ ; la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, y el peso molecular promedio viscoso \bar{M}_v , que se deduce a partir de esta empleando la ecuación de Mark Houwink (ver epígrafe II.3.1.2); la constante crítica de solapamiento, c^* ; el peso molecular promedio en peso, \bar{M}_w y el índice de polidispersidad, r , determinados ambos mediante GPC en NaCl (0,5M) a 30 °C; el coeficiente de difusión, D_f , determinado experimentalmente usando la técnica PGSE, y el radio hidrodinámico, R_h , que se calcula a

partir de la ecuación de Stokes-Einstein.

Tabla III.26 Densidad, viscosidad intrínseca y concentración de solapamiento determinadas en agua a 25 °C, peso molecular promedio viscoso, peso molecular promedio en peso, polidispersidad, coeficiente de difusión y radio hidrodinámico para los polímeros empleados.

Polímero	ρ (g/mL)	$[\eta]$ (dL/g)	c^* (g/dL)	\bar{M}_v (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	r	D_f (m ² /s)	R_h (nm)
PD1	1,225	0,218	4,59	$2,62 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	1,93	$3,69 \times 10^{-11}$	4,9
PD2	1,230	0,556	1,8	$8,07 \times 10^4$	$7,3 \times 10^4$	1,84	$1,40 \times 10^{-11}$	13,0

Los resultados obtenidos de las medidas de viscosimetría, GPC y RMN de difusión son coherentes y están de acuerdo con los valores que proporciona el suministrador de los productos (Figura III.76).

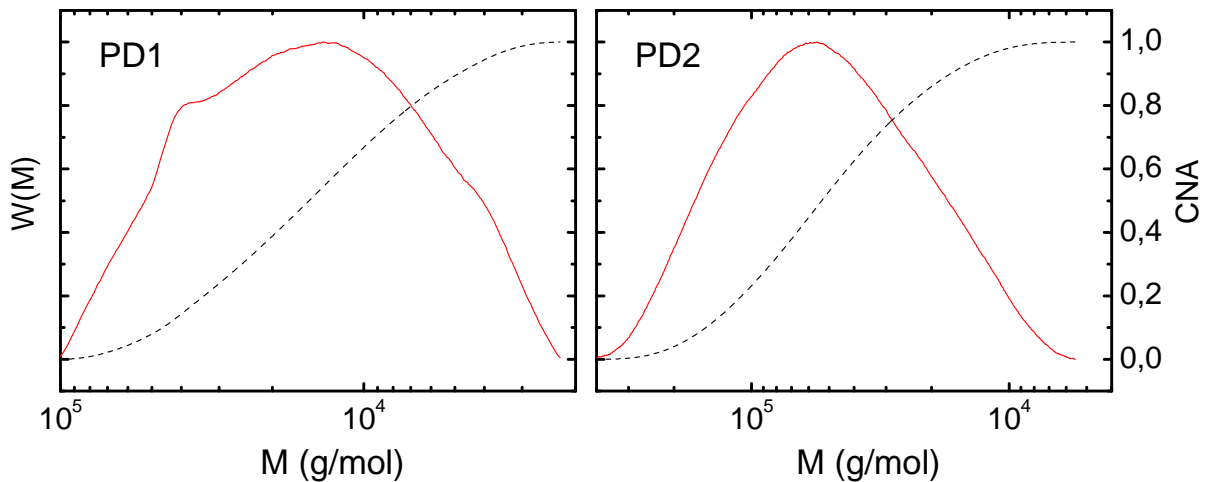


Figura III.76 Distribución de pesos moleculares de las muestras PD1 y PD2 obtenidas de las medidas de GPC en NaCl 0,5M (líneas rojas) y área acumulada normalizada, CNA (líneas discontinuas).

Para estimar si las muestras preparadas tiene una concentración de polímero por encima o por debajo de c^* calculamos las concentraciones de polímero respecto a la cantidad de agua en el medio. Los resultados muestran que las concentraciones empleadas están por debajo de c^* en las muestras que tienen menos de 4% de PD1 y las que tienen menos de 2% de PD2.

III.3.2.2 Organización del sistema AOT/PDADMAC/Agua

Del mismo modo que hicimos para analizar el sistema AOT/PA/Agua, hemos estudiado dos muestras de PDADMAC, (PD1 y PD2) de diferente peso molecular, con el fin de analizar esta variable. Hemos preparado dos series: en la serie PD_S-# se varía la concentración de surfactante manteniendo la del polímero constante y en la S_{PD}-# se varía la concentración del polímero manteniendo la de AOT constante. Las Tablas II.20 y II.21 reflejan la composición de todas las muestras. También se han preparado muestras de composición similar con agua deuterada. Para distinguirlas de las series anteriores, se denominan HS_{PD}-# y HPD_S-#. Las Tablas II.22 y II.23 recogen su composición.

En las muestras de las series donde se mantiene la concentración de surfactante constante, S_{PD}-#, se aprecia una separación de fases macroscópica cuando la concentración de polímero es superior al 3%. (Figura III.77). La fase superior es un líquido transparente poco viscoso y la fase inferior es un precipitado pulverulento de color blanco. En las fotos realizadas a través de polarizadores cruzados se observa claramente que la fase superior es isotrópica, pero la opacidad de la fase inferior impide detectar la existencia de anisotropía. La Tabla III.27 presenta el porcentaje en volumen de las fases macroscópicas correspondientes a estas muestras.

Tabla III.27 Porcentaje en volumen de las fases macroscópicas encontradas en las muestras con 4 y 5% de polímero.

Muestra	% fase inferior	% fase superior
S _{PD1} -4	35	65
S _{PD1} -5	39	61
S _{PD2} -4	40	60
S _{PD2} -5	37	63

En las muestras de las dos series donde se mantiene la concentración del polímero constante (PD_S-#) no se observa separación de fases macroscópica (Figura III.78), se ve solo una fase de aspecto blanco opaco, lo que sugiere la existencia de al menos dos fases microscópicas. Debido a la opacidad de las muestras, no es posible detectar texturas

características cuando se observan a través de polarizadores cruzados.

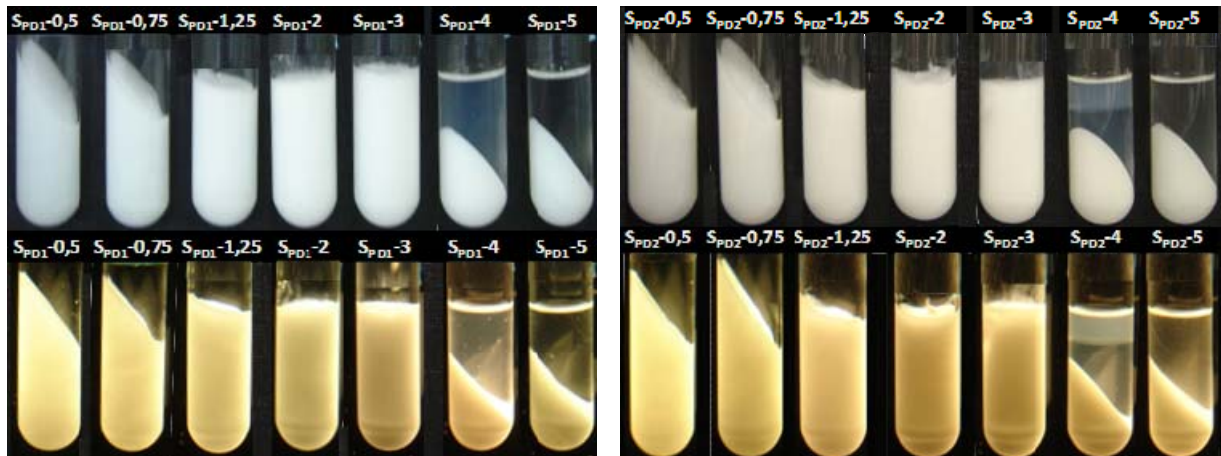


Figura III.77 Aspecto macroscópico de las series $S_{PD}\text{-}\#$, Arriba sin polarizadores cruzados y abajo con polarizadores cruzados. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

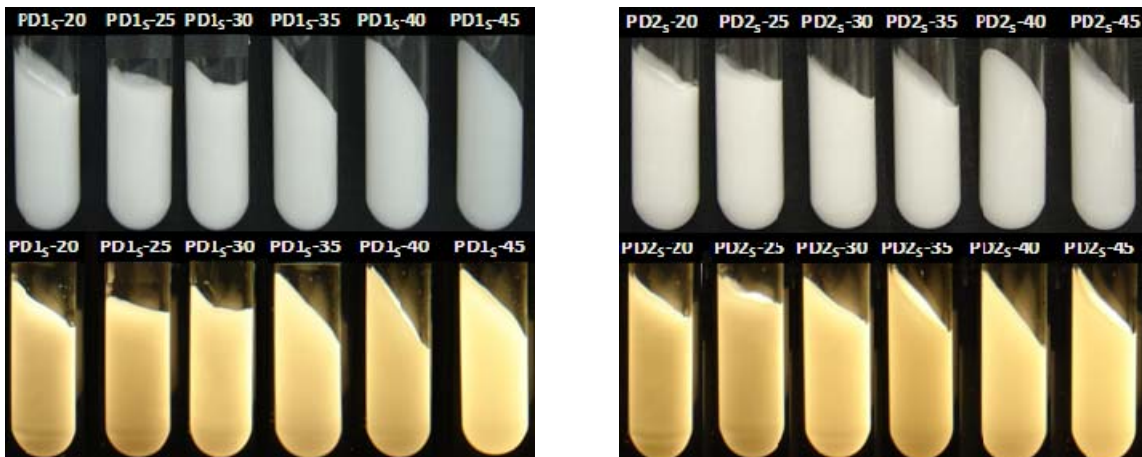


Figura III.78 Aspecto macroscópico de las series $PD_S\text{-}\#$ Arriba sin polarizadores cruzados y abajo con polarizadores cruzados. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

En las fotos de microscopía óptica sin polarizadores cruzados, se observan estructuras esféricas que colapsan formando agregados, lo que está de acuerdo con la existencia de un sistema con separación de fases. Esta separación de fases se hace más evidente a medida que aumenta la concentración de polímero (ver Figura III.79 y Figura III.80) o la concentración de surfactante (Figura III.81 y Figura III.82). En las micrografías realizadas con polarizadores cruzados se detecta la existencia de esferulitas en un fondo isotrópico, pero la distorsión de la textura producida por la coexistencia de dos fases impide determinar qué tipo de organización se forma.

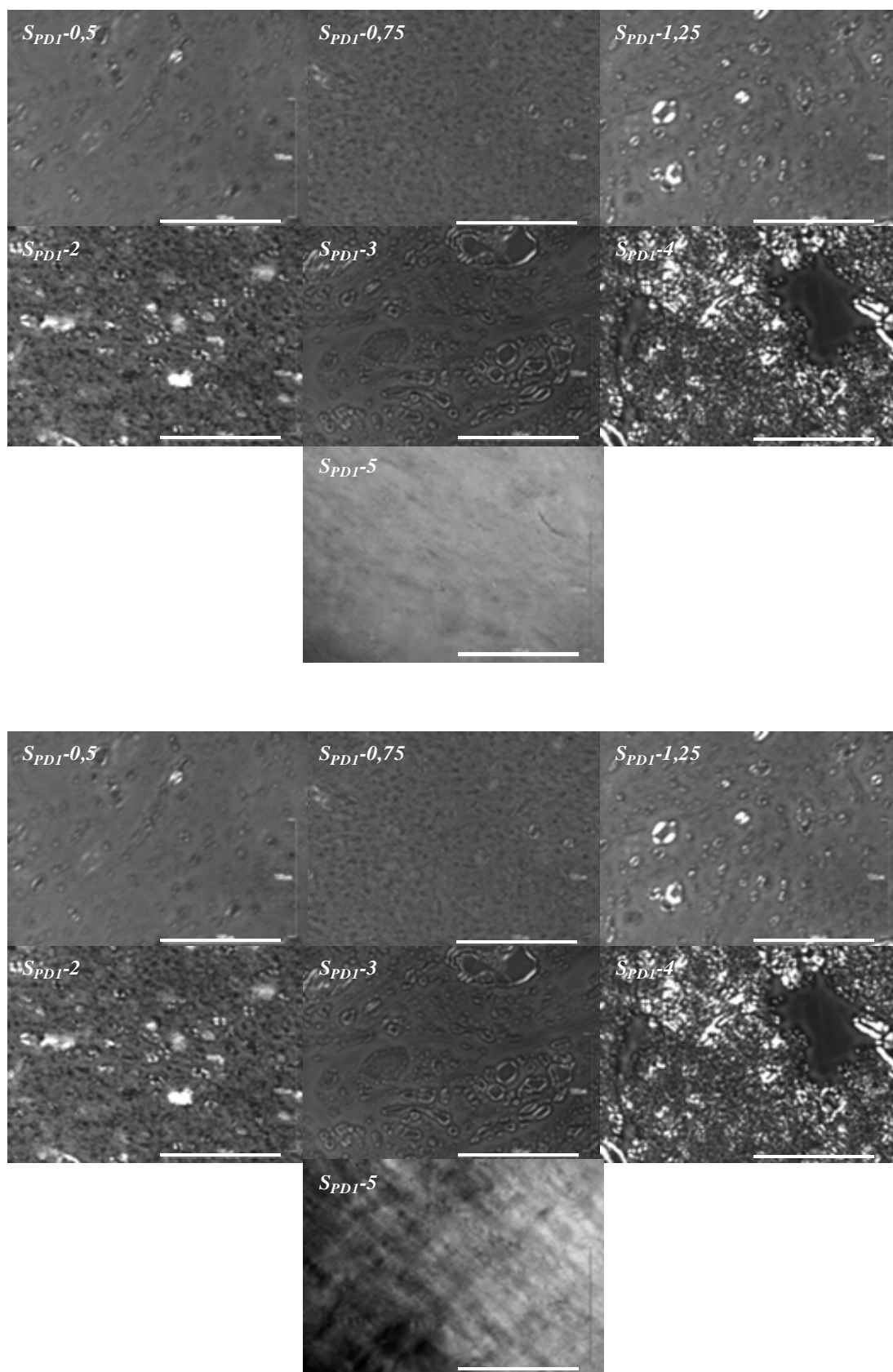


Figura III.79 Micrografías de las muestras de la serie $S_{PDI-#}$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. En las muestras S_{PDI-4} y S_{PDI-5} las micrografías corresponden a la fase inferior. Barra = 100 μm .

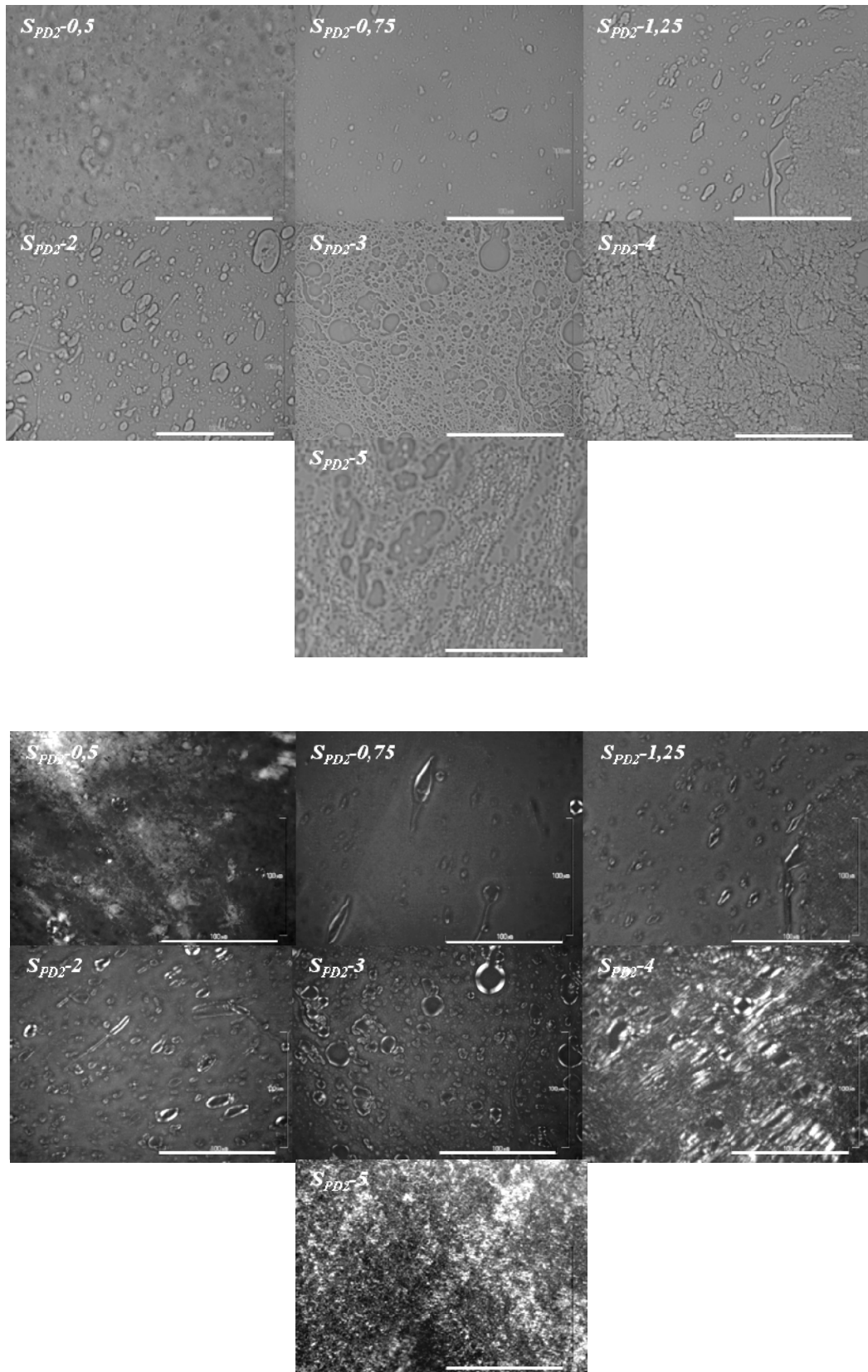


Figura III.80 Micrografías de las muestras de la serie $SPDZ\text{-}\#$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. En las muestras $SPDZ\text{-}4$ y $SPDZ\text{-}5$ las micrografías corresponden a la fase inferior. Barra = 100 μm .

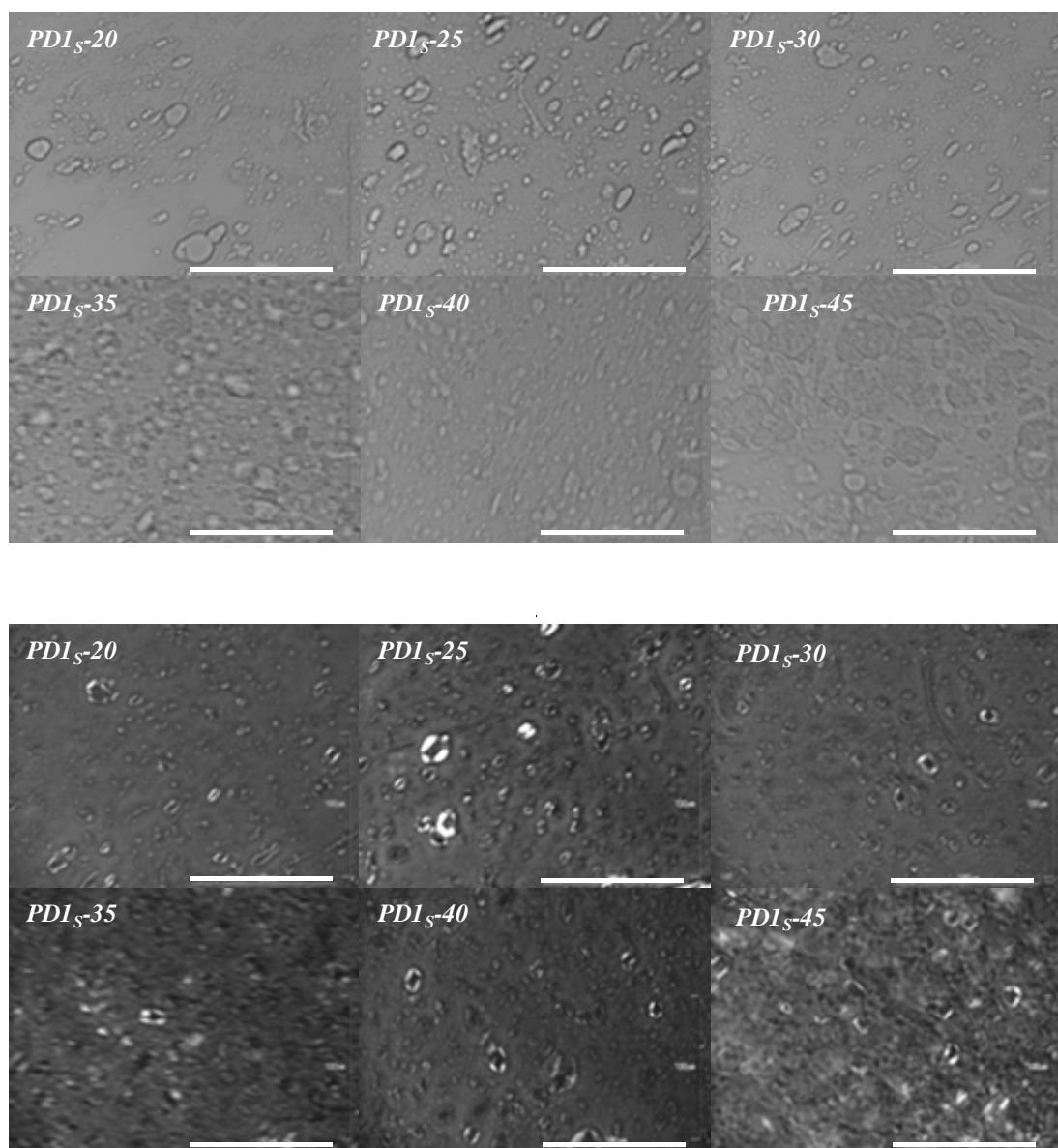


Figura III.81 Micrografías de las muestras de la serie PD1_s-. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μ m.

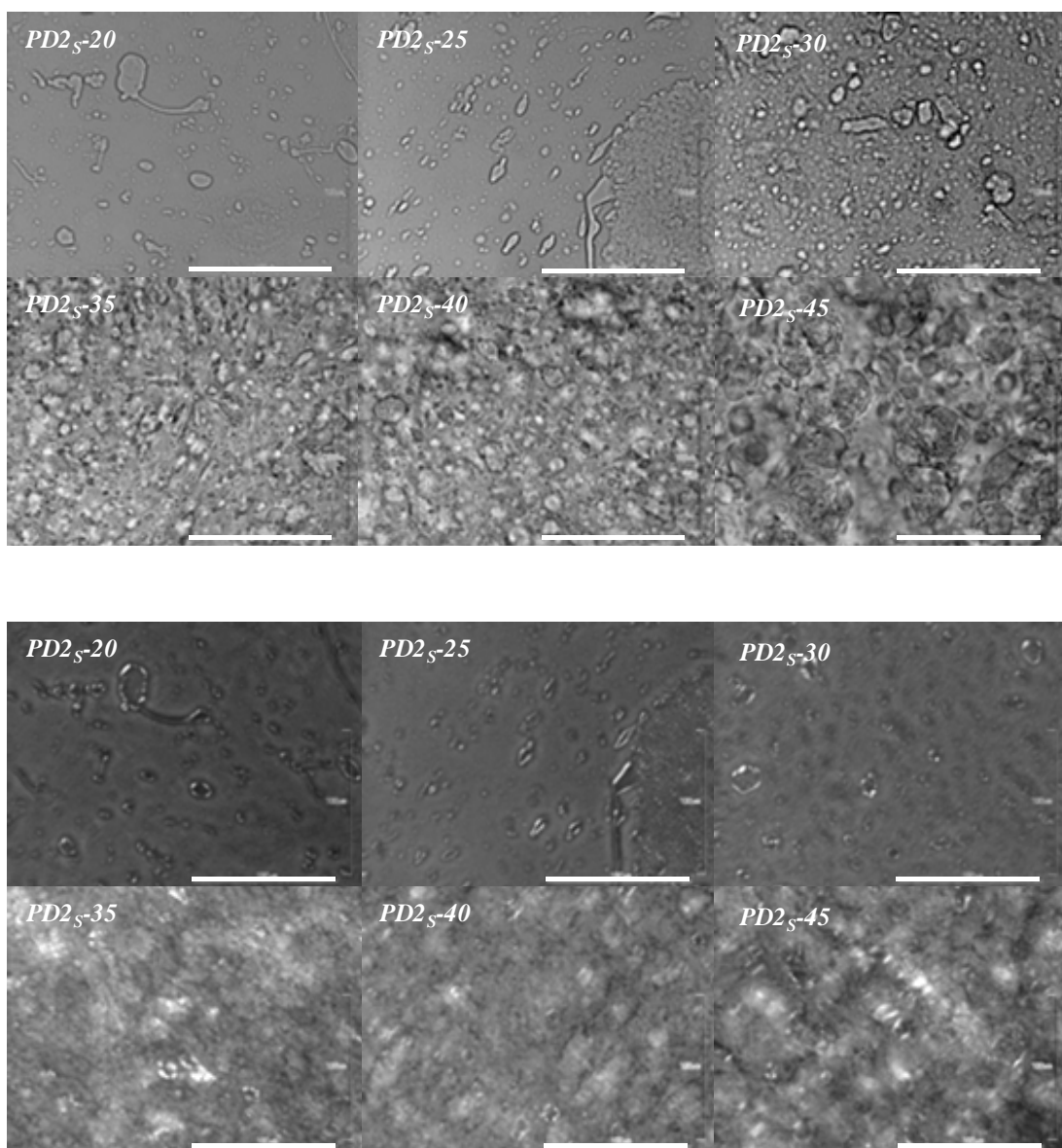


Figura III.82 Micrografías de las muestras de la serie $PD2_s\text{-}\#$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = $100\ \mu\text{m}$.

Hemos recurrido a las medidas RMN de ^2H para determinar el número de fases que se forman a nivel microscópico y su estructura. El estudio de la evolución de las muestras en el tiempo consiste en medirlas tres veces, la primera un mes después de su preparación, la segunda a los 8 meses y la última después de 16 meses. La Figura III.83 muestra los espectros de RMN de ^2H de los extremos de cada serie, es decir, para las series $HS_{PD}\text{-}\#$ los correspondientes a las muestras con una concentración de polímero

del 0,5% y del 5%, y en el caso de las series HPD_S-# los de las muestras con 20 y 45 % de AOT.

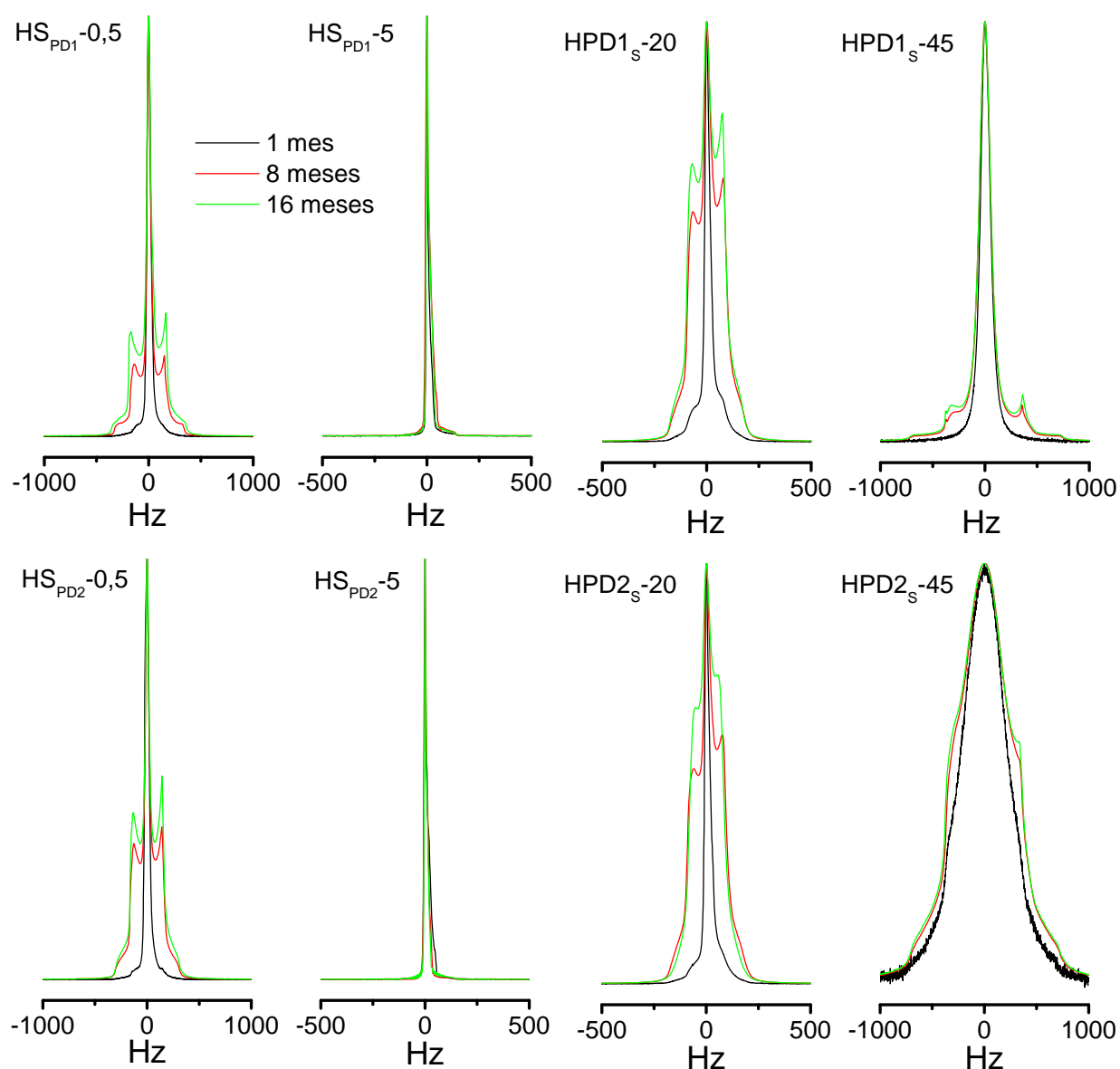


Figura III.83 Evolución temporal de los espectros de RMN de ²H normalizados y centrados para las muestras con menor y mayor concentración de polímero de las series HS_{PD}-# y para las que tienen menor y mayor concentración de AOT en las series HPD_S-#.

Es de destacar el hecho de que no se aprecien diferencias significativas entre los dos polímeros. En todos los casos se observa un pico central y un doblete. Con el transcurso del tiempo la intensidad del doblete aumenta frente a la del pico central y se perfilan dos hombros al doble de frecuencia. Las muestras HS_{PD}-5 presenta un comportamiento particular, se aprecia un pico central estrecho e intenso que

prácticamente no cambia con el tiempo. Lo que sugiere que está relacionado con la presencia de una fase isotrópica. Para entender este resultado conviene aclarar que las medidas se han realizado preparando las muestras en capilares que son sellados al fuego, por lo tanto en el caso de muestras en las que existe una separación macroscópica de fases, como es el caso de la que nos ocupa, no se puede medir cada una de las fases por separado. Por lo tanto, este resultado está de acuerdo con la apariencia macroscópica de la muestra ya que, como vimos, una de las fases es isotrópica, los resultados indicarían por tanto que la mayor parte del agua se encuentra en dicha fase.

En Figura III.84 y Figura III.85 se muestran superpuestos los espectros correspondientes a las medidas realizadas a los dieciséis meses para las series HS_{PD}-# y HPD_S-#. Además del pico central, el doblete cuadrupolar y los dos hombros que lo acompañan, en la amplificación se aprecia que en la serie HS_{PD}-# aparecen a mayor desplazamiento otros dos picos acompañados por dos hombros y su intensidad aumenta con la concentración de polímero. En la serie HPD_S-# también aparecen unos hombros en esta misma región. Estos nuevos picos indican la presencia de una segunda fase con orden y mucho menos hinchada, correspondiente al complejo polímero-surfactante.

La Tabla III.28 y la Tabla III.29 recogen los valores del desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y Δ_C y la distancia entre los dos hombros (cuando se pueden detectar); por lo tanto los resultados indican que en este sistema existen dos fases laminares, una correspondiente al complejo con muy poca agua, C, y otra hinchada, L, que estará formada principalmente por AOT y agua. Las dos muestras con 4 y 5% de PDADMAC muestran una fase laminar y otra isotrópica, dado que el pico central en ellas es estrecho, intenso y no cambia con el tiempo. Hay que notar que, como explicamos anteriormente, estas dos muestras presentan una separación de fases macroscópica.

Es también destacable el hecho de que no se aprecien diferencias entre ambos polímeros, indicando que el peso molecular no es un factor determinante en la formación de las fases que se forman, en contraposición con el comportamiento de los sistemas estudiados anteriormente, en los que se han incorporado polímeros neutros.

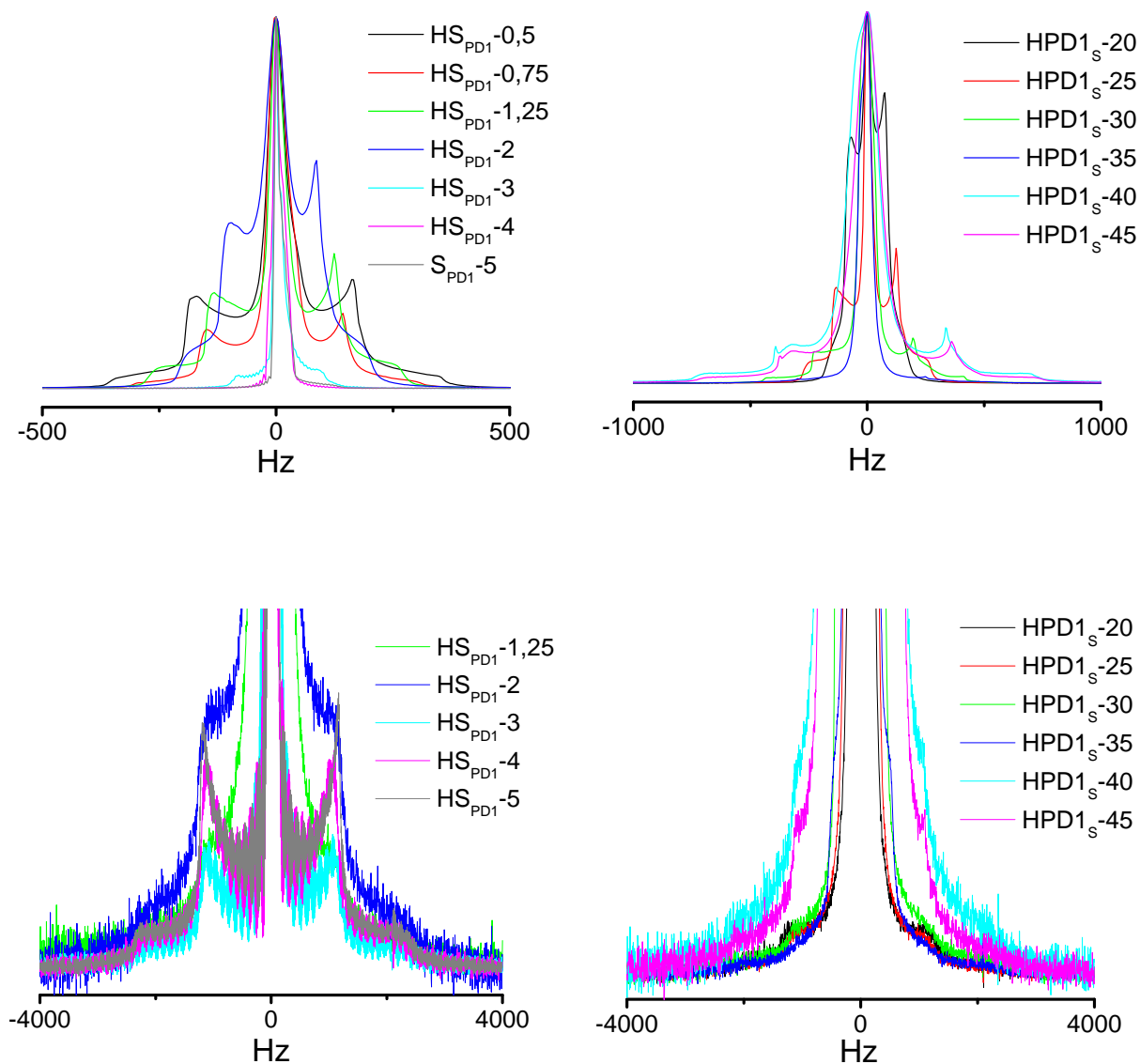


Figura III.84 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras pertenecientes a las series $\text{HS}_{\text{PD1}}-\#$ y $\text{HPD1}_{\text{S}}-\#$ obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras. Debajo de ellas encontramos ampliificaciones para mostrar los picos correspondientes a la fase del complejo.

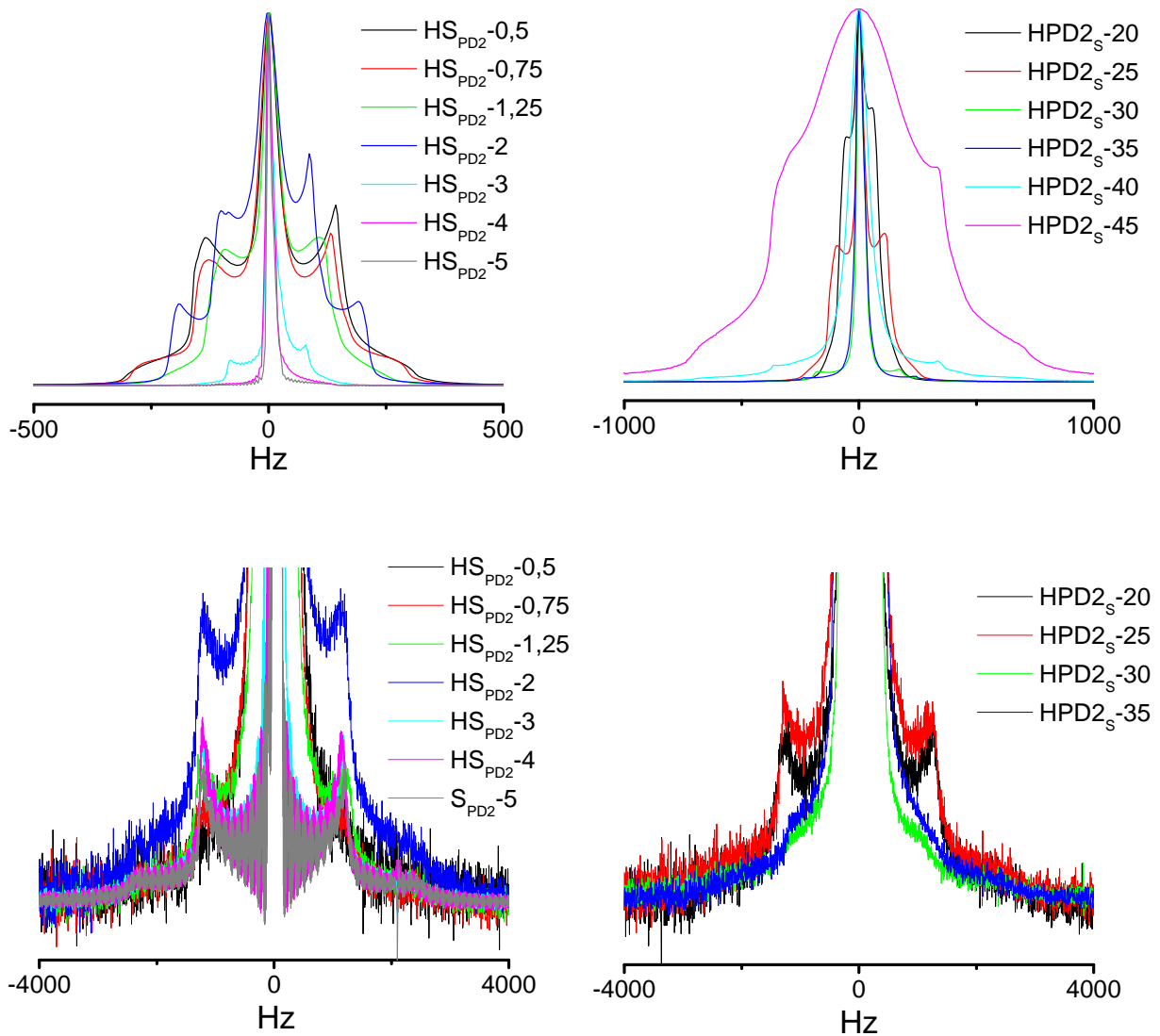


Figura III.85 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras pertenecen a las series $\text{HS}_{\text{PD2}}\text{-\#}$ y $\text{HPD2}_{\text{S}}\text{-\#}$ obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras. Debajo de ellas encontramos ampliificaciones para mostrar los picos correspondientes a la fase del complejo.

Tabla III.28 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ_L y Δ_C , correspondiente a las fases L y C respectivamente y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$ para las muestras de las series HS_{PD1-X} y $HPD1_S-X$.

Muestra	Δ_L (Hz)	$2\Delta_L$ (Hz)	Δ_C (Hz)	$2\Delta_C$ (Hz)
$HS_{PD1-0,5}$	330 ± 40	700	-	-
$HS_{PD1-0,75}$	290 ± 40	600	-	-
$HS_{PD1-1,25}$	250 ± 40	510	2400 ± 200	-
HS_{PD1-2}	180 ± 40	380	2400 ± 400	-
HS_{PD1-3}	170 ± 30	-	2200 ± 300	4300
HS_{PD1-4}	-	-	2200 ± 300	4400
HS_{PD1-5}	-	-	2300 ± 200	4700
$HPD1_S-20$	140 ± 50	320	2500 ± 400	-
$HPD1_S-25$	250 ± 40	510	2400 ± 200	-
$HPD1_S-30$	400 ± 60	830	2300 ± 300	-
$HPD1_S-35$	540 ± 40	1020	2200 ± 300	4100
$HPD1_S-40$	600 ± 10	1340	2200 ± 200	-
$HPD1_S-45$	700 ± 10	1400	2200 ± 200	-

Tabla III.29 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ_L y Δ_C , correspondiente a las fases L y C respectivamente y y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$ para las muestras de las series HS_{PD2-X} y $HPD2_S-X$.

Muestra	Δ_L (Hz)	$2\Delta_L$ (Hz)	Δ_C (Hz)	$2\Delta_C$ (Hz)
$HS_{PD2-0,5}$	280 ± 40	590	2600 ± 400	-
$HS_{PD2-0,75}$	260 ± 50	550	2600 ± 200	-
$HS_{PD2-1,25}$	200 ± 50	450	2600 ± 200	-
HS_{PD2-2}	180 ± 40	370	2400 ± 200	-
HS_{PD2-3}	160 ± 20	-	2400 ± 200	4800
HS_{PD2-4}	-	-	2400 ± 200	4800
HS_{PD2-5}	-	-	2400 ± 200	4800
$HPD2_S-20$	120 ± 30	-	2600 ± 400	-
$HPD2_S-25$	200 ± 50	450	2600 ± 200	-
$HPD2_S-30$	350 ± 40	700	2400 ± 400	-
$HPD2_S-35$	480 ± 40	890	2500 ± 300	-
$HPD2_S-40$	700 ± 50	1360	-	-
$HPD2_S-45$	660 ± 90	1370	2300 ± 200	4500

La Figura III.86 muestra la variación del desdoblamiento cuadrupolar en función de la concentración de polímero y de surfactante. Se aprecia que Δ_L aumenta con la cantidad de surfactante y disminuye con la del polímero, indicando que se trata de una estructura hinchada cuya proporción de agua disminuye cuando aumenta la concentración de AOT y aumenta cuando disminuye la de PDADMAC. Por el contrario, Δ_C es mucho mayor que Δ_L y se mantiene prácticamente constante, indicando que se trata de una fase colapsada, con una concentración muy pequeña de agua y no muy variable. Además la variación del peso molecular no modifica los resultados de forma significativa.

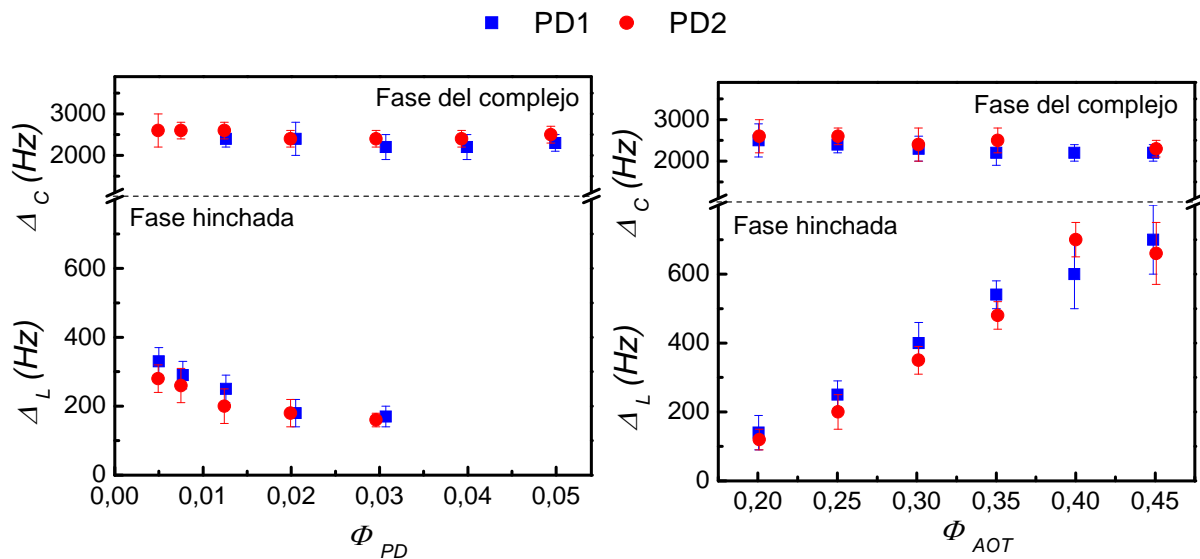


Figura III.86 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y Δ_C en función de la concentración de PDADMAC (izquierda) y de AOT (derecha) para las series $HS_{PD-\#}$ y $HPD_{S-\#}$ respectivamente.

Para obtener más información sobre la estructura de las fases anisotrópicas de las muestras hemos recurrido a la difracción de rayos X de ángulo bajo con radiación sincrotrón. En la Figura III.87 se muestran los difractogramas de las series PDs-#. Se observan dos picos cuyas posiciones están en relación 1:2. La posición de estos picos varía con la concentración de surfactante, indicando que se trata de una fase hinchada, que llamaremos también L. En todas las muestras se observan otros dos picos con posiciones relativas 1:2, pero la posición de estos picos varía poco con el contenido de surfactante, se trata de la fase no hinchada, C, similar a la que se detectó en las muestras con DADMAC, que se origina por la formación del complejo entre el polímero y el

surfactante.

La intensidad del primer pico de difracción de la fase L disminuye cuando aumenta el contenido de tensioactivo, hasta desaparecer para las muestras PD_S-40, y posteriormente reaparece lo que, como hemos indicado anteriormente, es un comportamiento característico del sistema AOT/agua. Para estas muestras (PD_S-40), el pico de segundo orden está superpuesto al de primer orden de la fase C, pero se observa además el tercer orden de difracción que nos permite determinar el espaciado correspondiente.

En la Tabla III.30 se muestran, para las series PD1_S-# y PD2_S-#, las posiciones de los picos de difracción, su asignación a las dos fases (L y C) y el espaciado asociado a dichas fases. Si analizamos los datos correspondientes a la fase L, vemos que el espaciado disminuye desde 13 hasta 5 nm al aumentar la concentración global de surfactante. En la fase C se aprecia que el espaciado aumenta ligeramente con la concentración de surfactante.

Tabla III.30 Posiciones de los picos y espaciados de las fases L y C (d^L y d^C) para las series PD1_S y PD2_S.

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ nm^{-1}	$q_2 \pm 0,01$ nm^{-1}	$q_3 \pm 0,01$ nm^{-1}	$d^L \pm 0,08$ nm	$q_1^C \pm 0,007$ nm^{-1}	$q_2^C \pm 0,007$ nm^{-1}	$d^C \pm 0,009$ nm
PD1 _S -20	0,481			13,06	2,190	4,378	2,869
PD1 _S -25	0,642			9,79	2,190	4,375	2,869
PD1 _S -30	0,789	1,58		7,97	2,183	4,366	2,878
PD1 _S -35	0,948	1,92		6,63	2,175	4,353	2,889
PD1 _S -40*	1,090	2,17	3,33	5,76	2,168	4,339	2,898
PD1 _S -45	1,273	2,54	3,81	4,94	2,153	4,302	2,918
PD2 _S -20	0,481			13,06	2,205	4,405	2,850
PD2 _S -25	0,635			9,89	2,197	4,397	2,860
PD2 _S -30	0,787	1,61		7,99	2,197	4,390	2,860
PD2 _S -35	0,936	1,92		6,71	2,190	4,383	2,869
PD2 _S -40*	1,090	2,18	3,36	5,76	2,183	4,368	2,878
PD2 _S -45	1,2613	2,52	3,78	4,98	2,168	4,336	2,898

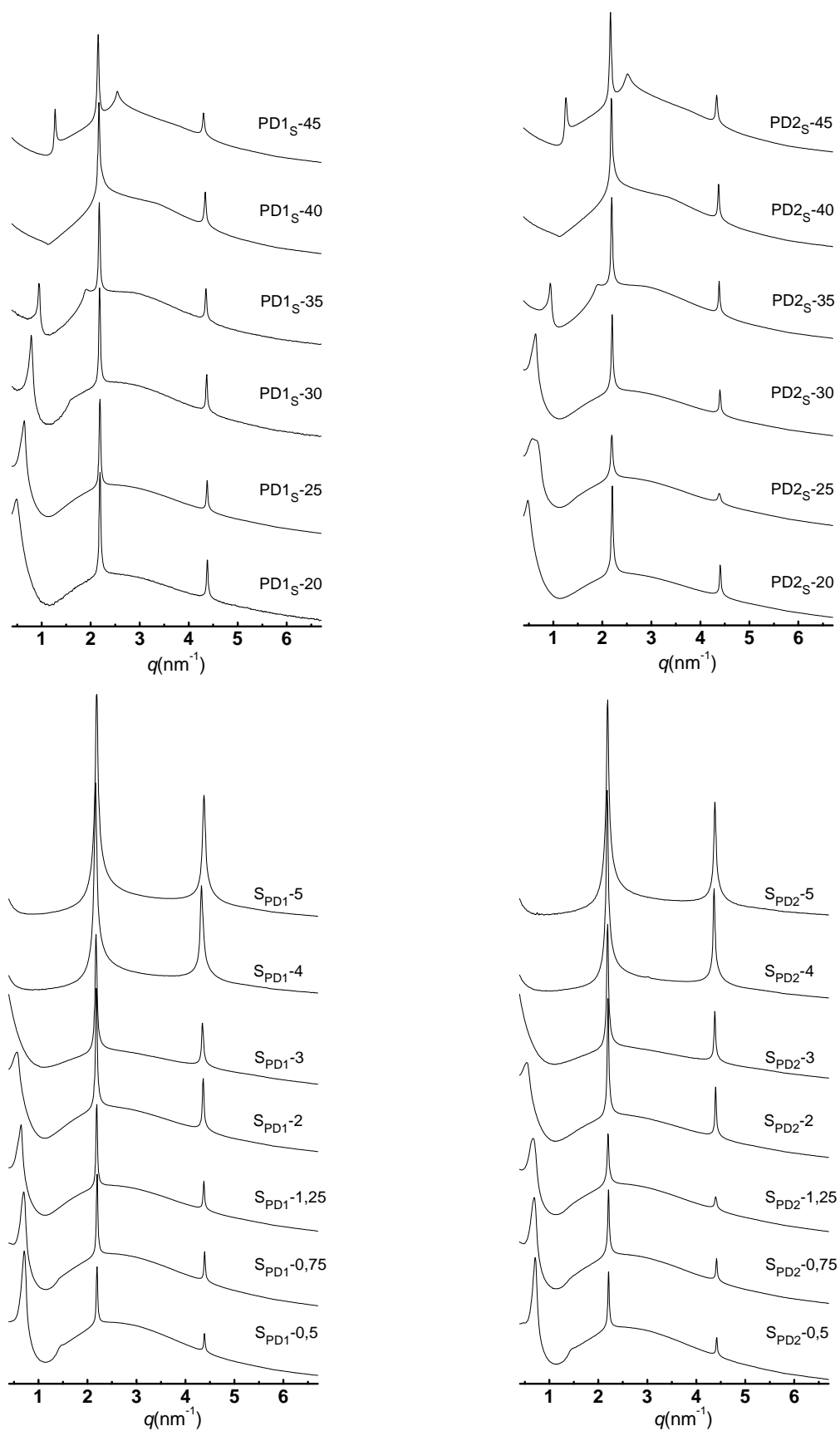


Figura III.87 Difractogramas de las series $PD_S\text{-}\#$ (arriba) y $SPD\text{-}\#$ (abajo). Los de las muestras $SPD\text{-}4$ y $SPD\text{-}5$ pertenecen a la fase macroscópica inferior ya que los de la fase superior no tienen orden). La intensidad en unidades arbitrarias y escala logarítmica.

En los difractogramas de SAXS de las series $S_{PD1-\#}$ y $S_{PD2-\#}$ (Figura III.87) se aprecia el mismo patrón para las muestras con concentración de polímero inferior al 4%, es decir, coexistencia de dos fases laminares. Una de esas fases tiene asociados 1 o 2 picos, cuya posición varía con la composición, moviéndose a valores menores de q con la concentración de polímero. Se trata por tanto de una fase hinchada, L. La otra fase se detecta en todas las muestras y se caracteriza por dos picos en posiciones relativas 1:2 y cuya posición varía poco con la composición ($2,20-2,16 \text{ nm}^{-1}$), indicando que se trata de una fase colapsada con ordenamiento laminar, por lo que podemos afirmar que se trata de la fase C. Al aumentar la concentración de polímero disminuye la intensidad de los picos de la fase L, y aumenta la de los picos de la fase C. Indicando que la proporción de la fase C aumenta con el contenido de polímero, de acuerdo con lo esperado. De hecho para las muestras con concentración de polímero superior al 4% la fase L desaparece. Como vimos anteriormente en estos casos sigue habiendo dos fases que se separan macroscópicamente pero una de ellas, la superior, es isotrópica.

En la Tabla III.31 se resumen, de forma cuantitativa, los resultados que acabamos de presentar para las series $S_{PD1-\#}$ y $S_{PD2-\#}$. Podemos apreciar que el espaciado de la fase L, d^L , aumenta con la concentración de polímero desde 8,9 hasta 17 nm y que esta fase deja de existir para concentraciones superiores al 3% de polímero. Para interpretar este resultado debemos considerar que el polímero se lleva una gran cantidad de AOT a la fase C que hace que la concentración local de surfactante en la fase L disminuya con la presencia del polímero. La fase C existe en todas las muestras y su espaciado, d^C , aumenta muy ligeramente con la concentración de polímero.

La muestra S_{PD2-4} presenta una región superior un poco turbia que se ha analizado por SAXS. Se ha comprobado que es fundamentalmente isotrópica, aunque se aprecia un pico debilísimo a $2,18 \pm 0,01 \text{ nm}^{-1}$ que parece ser causado por una contaminación de la fase inferior, la cual presenta un pico muy intenso en la misma posición.

Tabla III.31 Posiciones de los picos y espaciados de las fases L y C (d^L y d^C) para las series S_{PD1} y S_{PD2} .

Muestra	$q_1 \pm 0,007$ nm^{-1}	$q_2 \pm 0,01$ nm^{-1}	$d^L \pm 0,08$ nm	$q_1^C \pm 0,007$ nm^{-1}	$q_2^C \pm 0,007$ nm^{-1}	$d^C \pm 0,009$ nm
$S_{PD1-0,5}$	0,708	1,45	8,87	2,197	4,385	2,860
$S_{PD1-0,75}$	0,701	1,44	8,96	2,197	4,385	2,860
$S_{PD1-1,25}$	0,642	-	9,79	2,190	4,375	2,869
S_{PD1-2}	0,562	-	11,18	2,182	4,361	2,880
S_{PD1-3}	0,364	-	17,26	2,175	4,346	2,889
S_{PD1-4}	-	-	-	2,160	4,324	2,909
S_{PD1-5}	-	-	-	2,190	4,375	2,869
$S_{PD2-0,5}$	0,708	1,44	8,87	2,212	4,419	2,840
$S_{PD2-0,75}$	0,694	1,43	9,05	2,204	4,412	2,851
$S_{PD2-1,25}$	0,635	-	9,89	2,197	4,397	2,860
S_{PD2-2}	0,542	-	11,59	2,197	4,392	2,860
S_{PD2-3}	0,356	-	17,65	2,190	4,375	2,869
S_{PD2-4}	-	-	-	2,183	4,361	2,878
S_{PD2-5}	-	-	-	2,190	4,377	2,869

En la Figura III.88 (derecha) se presenta la variación de los espaciados d^L y d^C en las series $PD_s\text{-}\#$. Se observa que la presencia de polímero induce un aumento del espaciado de la fase hinchada y esta variación es independiente del peso molecular. Cabe resaltar que en un estudio similar realizado por Kötzt y col. del sistema PDADMAC/dodecilsulfato sódico (SDS), no se ha observado ningún cambio en el espaciado de la fase colapsada [Kötzt 2001], mientras que en este trabajo, la precisión de las medidas, realizadas con una fuente sincrotrón, permite detectar un ligero aumento del espaciado laminar del complejo con la cantidad de surfactante. Además se aprecia un pequeño efecto del peso molecular. La presencia de polímero con peso molecular más grande induce una ligera disminución de d^C , lo que sugiere cambios pequeños en la estequiometría del complejo con el peso molecular.

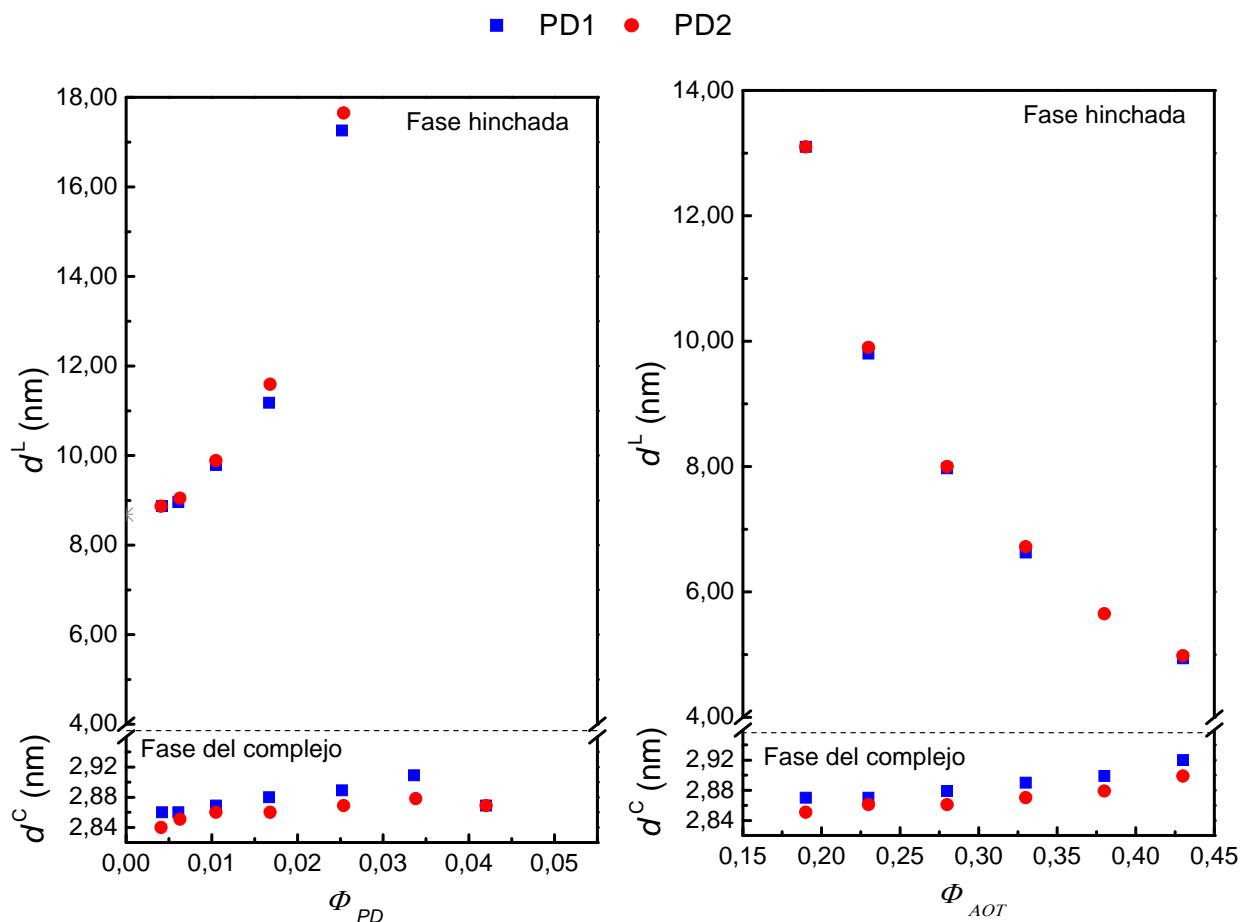


Figura III.88 Variación del espaciado en las muestras de las series $S_{PD-\#}$ en función de la fracción en volumen de polímero (izquierda) y $PD_{S-\#}$ en función de la fracción de surfactante (derecha).

En la Figura III.88 (izquierda) se presenta la variación de los espaciados de las fases L y C para las series $S_{PD-\#}$. En la fase hinchada, la adición de polímero produce un aumento fuerte de d^L ; es decir, el polímero favorece el hinchamiento. En la fase colapsada, el espaciado aumenta ligeramente con la cantidad de polímero. De hecho, la adición de cantidades pequeñas de polímero produce cambios en d^C similares a los que ocurren en las series $PD_{S-\#}$, en las que la concentración de surfactante varía mucho. En ambas fases, los resultados sugieren un efecto pequeño del peso molecular.

Dado que los resultados anteriores muestran que la presencia del polímero produce una separación de fases: una hinchada, L y otra colapsada C correspondiente al complejo polímero-surfactante. Se espera que la fase del complejo contenga la mayor parte del polímero [Anthony 1998], [Ranganathan 1996] y una fracción del AOT y del

agua, mientras que la fase hinchada debe estar mayoritariamente formada por AOT y agua.

Por otra parte, después de comparar el espaciado del complejo (2,8-2,9 nm) con el radio de giro de ambos polímeros (Tabla III.26), parece evidente que el polímero debe adoptar una conformación plana en el complejo, de acuerdo con los resultados reportados para otros sistemas semejantes [Poghosyan 2009].

En este trabajo se pretende hacer un análisis cuantitativo de los resultados, para lo cual hemos utilizado el mismo modelo que fue empleado en el apartado anterior para explicar la formación del complejo DADMAC/AOT. Siguiendo este método, se ha obtenido la estequiometría del complejo que se forma entre el polímero y el surfactante, n_D/n_{AOT} , la composición de las fases y la proporción en volumen de dichas fases.

La Figura III.89 muestra los resultados de la estequiometría en función del cociente entre el número total de moles de unidades de DADMAC y de AOT en cada muestra, N_D/N_{AOT} , que ha sido obtenido a partir de la composición global de las muestras. En la figura también se han representado los resultados obtenidos para el monómero, con el fin de comparar la variación de la estequiometría en los complejos que se forman y el efecto de la concatenación molecular. Se puede apreciar que n_D/n_{AOT} del complejo PDADMAC/AOT cambia con la composición de la muestra, ambos polímeros dan valores parecidos, lo que sugiere que el peso molecular no tiene un efecto significativo sobre la estequiometría, al menos en el intervalo de pesos moleculares estudiados aquí. Por el contrario, la razón estequiométrica es prácticamente constante para el monómero, lo que explica el diferente comportamiento cualitativo de ambos sistemas.

En las series $S_{PD-#}$ (símbolos rellenos), como la concentración del surfactante es constante, la relación molar N_D/N_{AOT} aumenta con la concentración de polímero. Se aprecia en la Figura III.89 que la adición de polímero aumenta la proporción de surfactante en el complejo. Para explicar este resultado extraño, tenemos que tener en cuenta que la adsorción del polímero sobre las bicapas de surfactante supone una pérdida de entropía, que está compensada por la liberación de iones Na^+ y Cl^- al medio (Na^+ del AOT y Cl^- del polímero); lo que produce un aumento significativo de la fuerza

iónica. El efecto de la fuerza iónica en la estequiometría de los complejos surfactante/polímero fue estudiado previamente, y se ha observado que la adición de sal produce la formación de complejos con mayor cantidad de surfactante [Mironov 1998]. Nuestros resultados siguen esta misma tendencia.

En las series PD_S-# la concentración de polímero es constante y la de surfactante varía, por lo tanto, cuando aumenta la concentración de surfactante a lo largo de la serie, el cociente N_{PD}/N_{AOT} disminuye. En la Figura III.89 se aprecia que la adición de surfactante lleva a la formación de complejos con mayor cantidad de AOT, de acuerdo con lo esperado. En estas muestras el aumento de la fuerza iónica es despreciable, porque la concentración de polímero es prácticamente constante, y como consecuencia, la cantidad de sal liberada en el medio es en esencia la misma. Por lo tanto, en este caso, la variación de la estequiometría está gobernada por el exceso de surfactante.

En la bibliografía se encuentra la formación de complejos no-estequiométricos para otros sistemas. Por ejemplo, en las mezclas de bromuro de cetiltrimetilamonio con poliacrilato de cetiltrimetilamonio se aprecia una fase hexagonal que se separa de otra acuosa y que presenta una fuerte variación de la relación surfactante/poliacrilato [Svensson 2002]. Otro trabajo del mismo grupo muestra una variación en la estequiometría de los complejos polímero/surfactante [Svensson 2006]. También se ha demostrado que los complejos que se forman entre PDADMAC y dodecilsulfato sódico (DDS), obtenidos a bajas concentraciones de surfactante, tienen un exceso de DDS de 20-30% [Carnali 2008].

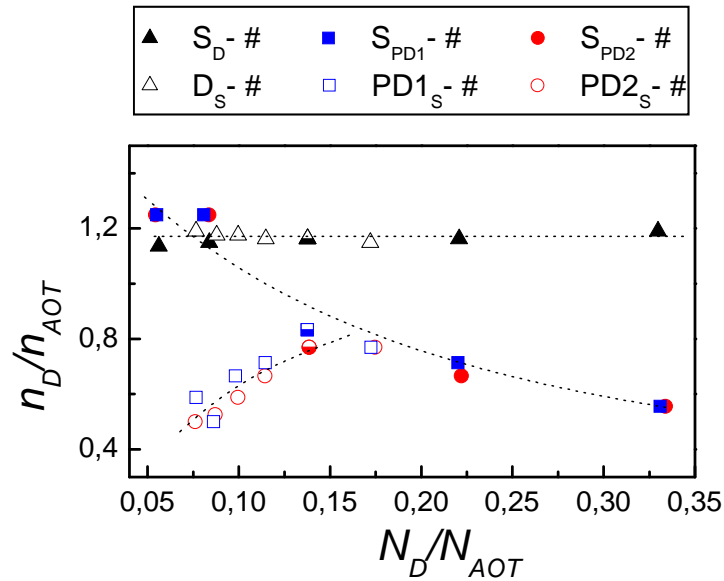


Figura III.89 Estequiometría del complejo que se forma entre el monómero (DADMAC) o el polímero (PD1, PD2) y el AOT en función de la razón molar N_D/N_{AOT} . Los símbolos medio rellenos corresponden a las muestras que pertenecen a ambas series. Las líneas punteadas se dibujan como guías.

La composición de las dos fases, calculada de acuerdo con el modelo, está reflejada en la Figura III.90. La fase hinchada (L) está principalmente formada por AOT y agua, siendo la concentración de polímero prácticamente despreciable. Además, se observa que:

1. Las muestras de las series $PD1_S$ -# y $PD2_S$ -# muestran el típico comportamiento de hinchamiento: la cantidad de agua disminuye con la concentración global de AOT.
2. En las series S_{PD1} -# y S_{PD2} -#, la concentración de AOT disminuye con la concentración global del polímero, según lo esperado, porque el polímero se va a la fase del complejo llevándose una cantidad de AOT que aumenta con la adición de polímero. De hecho, la fase hinchada solo se puede ver en muestras con una fracción en volumen de polímero menor de 0,025. A concentraciones mayores, ocurre separación de fases macroscópica y esta fase pasa a ser isotrópica.

El componente principal de la fase del complejo es el AOT, su concentración no varía significativamente, en ninguna de las series PD_S -# y S_{PD} -#. La concentración de agua en la fase C aumenta con la cantidad global de AOT para las series PD_S -# y con la

cantidad global de polímero para las series $S_{PD-\#}$, mientras que la concentración de polímero en la fase C presenta una tendencia opuesta. Como hemos dicho anteriormente, este resultado aparentemente inesperado para las series $S_{PD-\#}$, se puede explicar teniendo en cuenta la variación de la fuerza iónica en estas muestras, lo que produce un cambio en la estequiometría aumentando la cantidad de surfactante en el complejo. La liberación de sales disminuye la densidad de carga efectiva, lo que produce un cambio conformacional en la molécula de polímero [Ferber 2003] y por lo tanto esto explicaría la variación de la estequiometría del complejo.

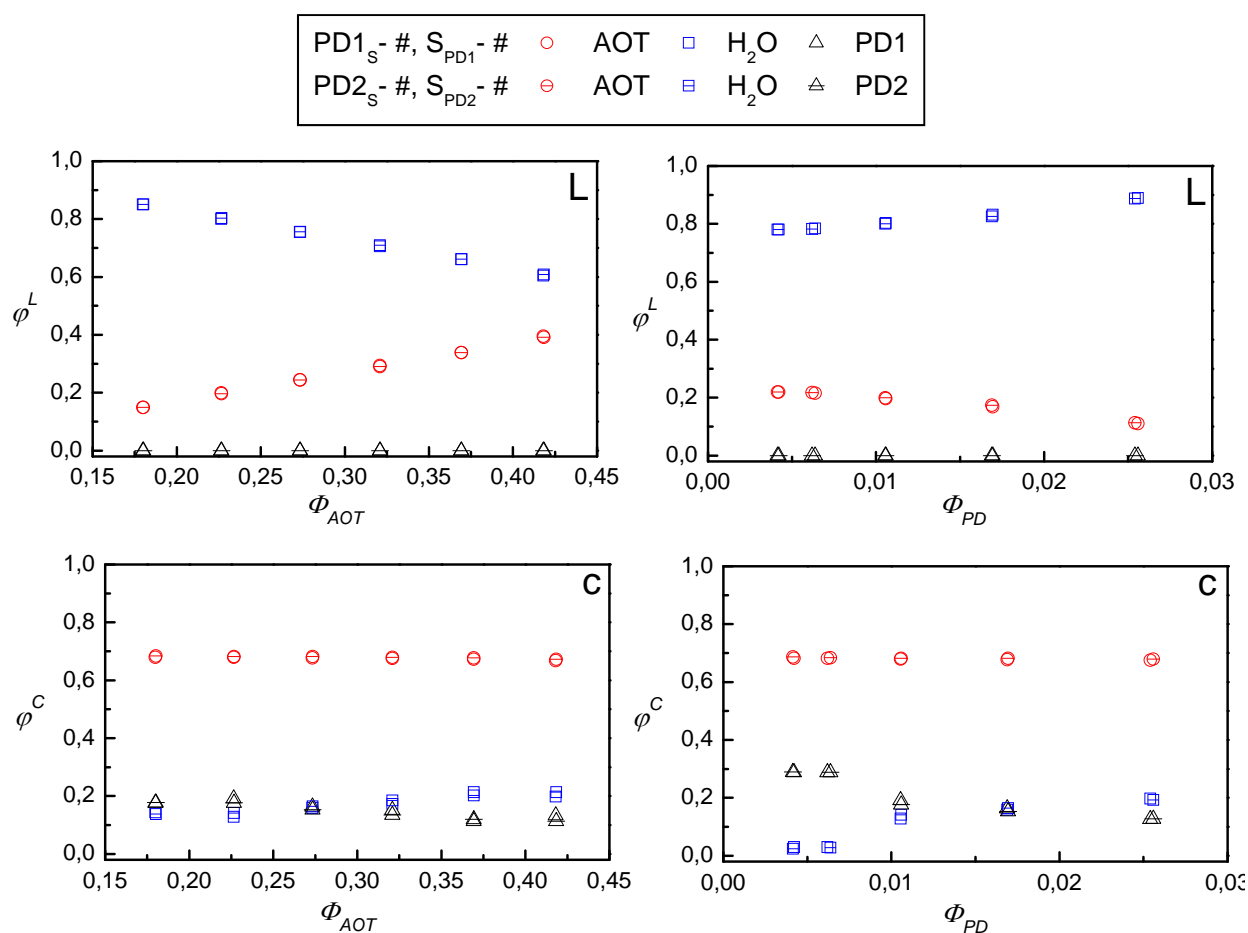


Figura III.90 Composición de las fases L (arriba) y C (abajo). A la izquierda, efecto de la variación de la fracción en volumen global de AOT: $PD1_S-\#$ y $PD2_S-\#$. A la derecha efecto de la variación de la fracción en volumen global de polímero: $S_{PD1}-\#$ y $S_{PD2}-\#$.

Como hemos comentado, en la mayoría de las muestras no se ve una separación de fases macroscópica. Sin embargo, el modelo permite obtener la fracción en volumen de la fase hinchada respecto del total (V^L/V_T). La Figura III.91 muestra que en la serie $S_{PD-\#}$ la proporción de la fase L disminuye mucho con la concentración de polímero. De

acuerdo con el modelo, cuando la concentración del polímero es suficientemente alta, la mayor parte del AOT se va a la fase del complejo, y como su concentración en la fase hinchada es muy baja, esta desaparece dando lugar a una nueva fase isotrópica. En la misma gráfica se han incluido los dos puntos correspondientes a los datos experimentales de las muestras con separación macroscópica de fases, en los que la fase deja de tener organización laminar, y pasa a ser isotrópica. Se observa que estos puntos se ajustan a la tendencia que predice el modelo teórico empleado. De acuerdo con esto, en la serie PD_S-#, en la que se mantiene constante la concentración de polímero, la proporción de fase L es prácticamente constante.

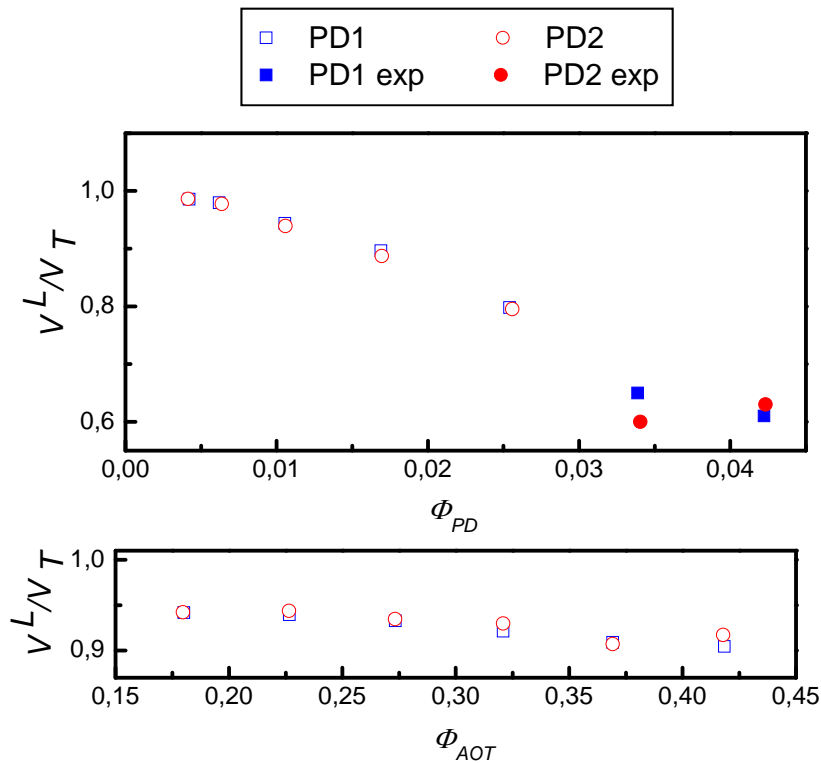


Figura III.91 fracción en volumen de la fase L, para las series S_{PD}-# (superior) y PD_S-# (inferior) en función de la concentración de AOT y de polímero respectivamente. Los símbolos rellenos corresponden a las medidas experimentales de las muestras con separación de fases macroscópica.

III.3.3 EFECTO DEL POLI[ACRILAMIDA-CO-CLORURO DE DIALILDIMETIL-AMONIO]

Después de haber estudiado los dos límites: por un lado el efecto de un homopolímero neutro, la PA o la PNIPA, y por otro lado el efecto de un homopolímero cargado, el PDADMAC, en la mesofase laminar AOT/agua, en este apartado planteamos estudiar cómo afecta la variación de la densidad de carga empleando copolímeros en los que uno de los comonómeros es neutro y el otro cargado.

Con este objetivo hemos sintetizado cinco copolímeros de DADMAC y acrilamida con diferente grado de densidad de carga, los denominamos C_i ($i=1-5$) donde el subíndice aumenta con la densidad de carga. Se ha realizado un estudio para caracterizar los copolímeros sintetizados que se presenta en el siguiente apartado.

Siempre con la misma estrategia que estamos empleando a lo largo de este trabajo se preparan mezclas de tres componentes: AOT, agua y el copolímero, se homogenizan y luego se estudian con microscopía y con rayos X de ángulo bajo con radiación sincrotrón (SAXS). Además se preparan muestras de composiciones similares empleando agua deuterada como disolvente y se estudian mediante RMN de 2H .

III.3.3.1 Caracterización de los copolímeros

Los copolímeros han sido sintetizados siguiendo el procedimiento descrito en el apartado II.1.2. En este apartado se describe la caracterización realizada, que abarca la composición de los copolímeros, la secuencia de las unidades monoméricas en las cadenas de copolímeros y la determinación del tamaño de las macromoléculas

III.3.3.1.1 Composición de los copolímeros

La RMN de 1H nos permite determinar la composición de los copolímeros y la RMN de ^{13}C ha permitido analizar la secuencia de unidades monoméricas que, en términos

generales, depende de la composición y del método de síntesis.

La variación de la intensidad de los picos concuerda con lo previsto si se tiene en cuenta la composición de las diferentes mezclas de alimentación empleadas para obtener los copolímeros (Tabla II.2). Así, para las muestras con alto contenido de DADMAC, se observa una mayor intensidad en los picos correspondientes a los metilos, metilenos y metinos pertenecientes a este monómero (c, d y f).

Para determinar la fracción molar de DADMAC en los copolímeros sintetizados f_D hemos empleado el pico (c) que corresponde a los metilos en la unidad de DADMAC y el pico (b) que corresponde al metino en la de A (ver Figura III.92).

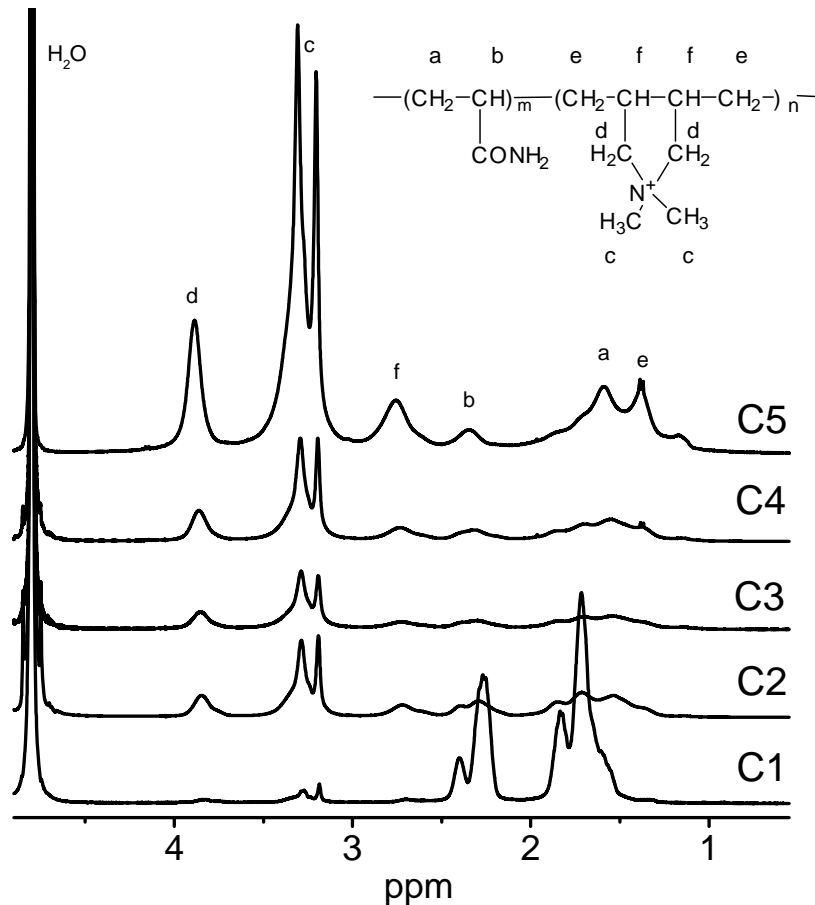


Figura III.92 Espectros de RMN de ^1H en D_2O para los copolímeros sintetizados.

En los espectros de RMN de ^{13}C la señal del carbonilo cambia con la composición de los copolímeros y aparece desdoblada en tres. De acuerdo con el trabajo desarrollado

por Brand y col. [Brand 1997] es posible la atribución de estas tres señales observadas a diferentes secuencias de triadas que se esquematizan en la Figura III.93. Así, podremos encontrar: una sucesión de A (triada AAA), una alternación entre A y DADMAC (triada DAD) o DADMAC seguido por dos unidades de A (DAA, y su imagen especular AAD). Las dos triadas entre paréntesis no son idénticas, como podemos apreciar en la estructura química representada en la Figura III.93.

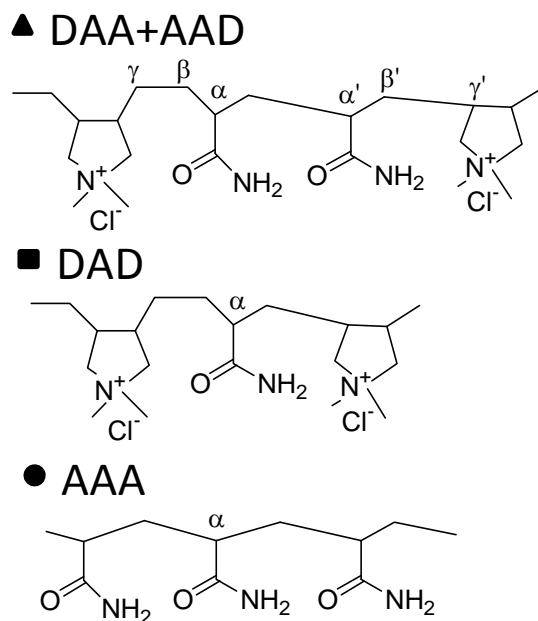


Figura III.93 Las triadas correspondiente a las señales del carbonilo en el espectro de RMN de ^{13}C : (DAA + AAD), DAD y AAA.

Las señales de las triadas DAD aparecen a 178,2-179,3 ppm, las correspondientes a las triadas (DAA + AAD) aparecen a 178,8-180 ppm y, por último a 179,4-180,3 ppm aparece la señal correspondiente a las triadas AAA. En la Figura III.94 se muestra la señal del carbonilo correspondiente a los copolímeros empleados en este trabajo.

Como cabía esperar se observa que, a medida que aumenta la cantidad de DADMAC incorporado en el copolímero, aumenta la señal que sale a mayor desplazamiento correspondiente a la triada DAD. También aumenta la señal central correspondiente a las triadas (DAA + AAD) y además se desdobra en dos ya que, como hemos dicho

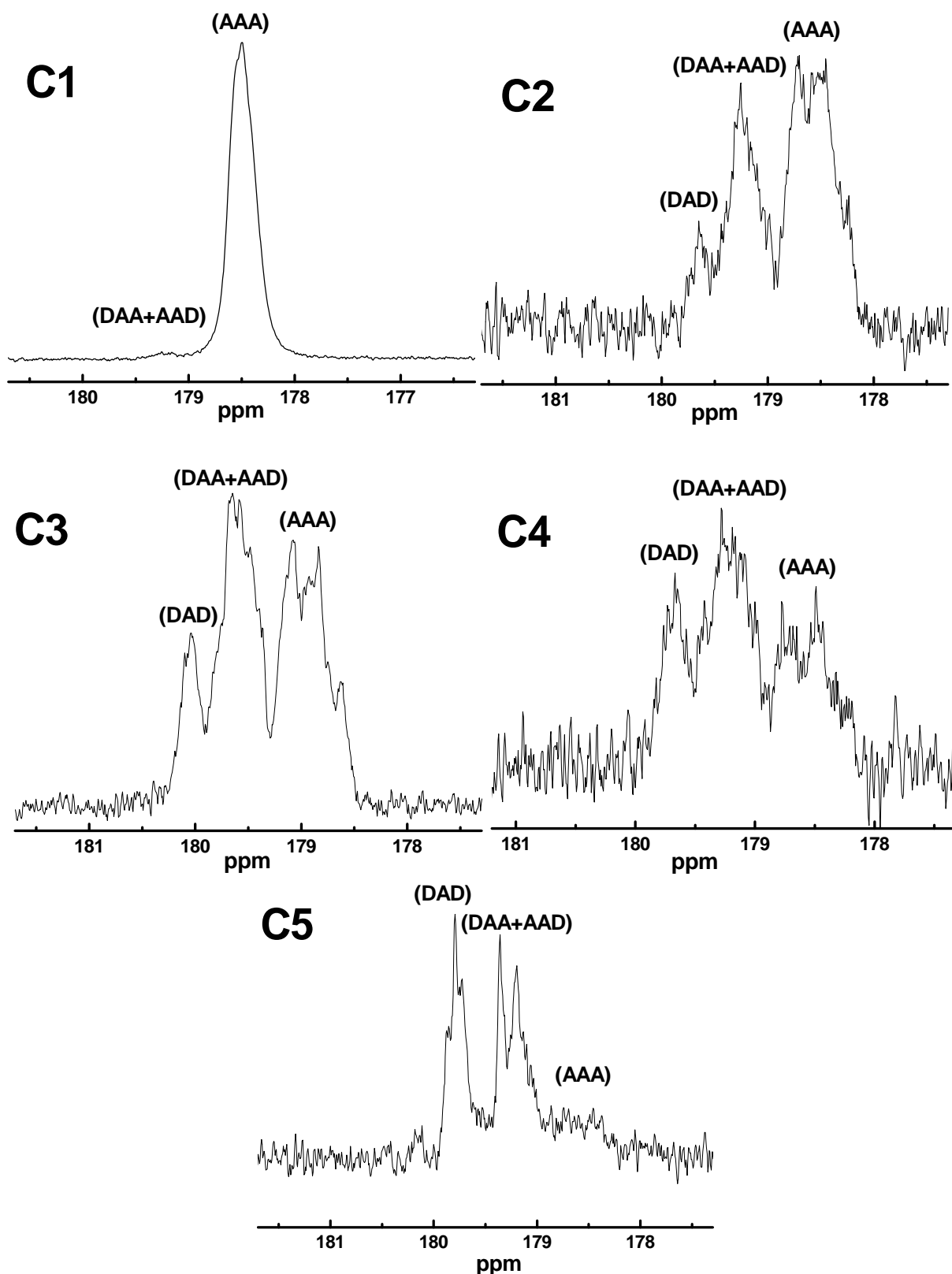


Figura III.94 Desplazamiento químico de los grupos carbonilos de los copolímeros obtenidos: C1, C2, C3, C4 y C5.

anteriormente, estas triadas no son iguales y estas diferencias se evidencian a través de la señal del carbonilo. El desdoblamiento es debido a las diferencias entre el carbono secundario y el terciario en las posiciones γ y γ' (Figura III.93).

El pico correspondiente a la triada AAA se dividió en cuatro picos, lo que debe a la influencia de las cuatro pentadas que pueden formarse DAAAD, (DAAAA, AAAAD) y AAAAA. Las dos pentadas entre paréntesis tampoco son idénticas, por lo que dan desplazamientos químicos diferentes. Los resultados obtenidos se han recopilado en la Tabla III.32.

Tabla III.32 Porcentaje de los diferentes tipos de triadas y composición de los copolímeros expresada como fracción molar de DADMAC en el copolímero (f_D).

Copolímero	AAA	DAA+AAD	DAD	f_D
C1	99	1	-	0,021
C2	59	34	7	0,36
C3	44	45	11	0,45
C4	30	50	20	0,51
C5	2	57	41	0,68

Se puede apreciar que la frecuencia de las triadas DAA+AAD y DAD aumenta a medida que aumenta la fracción de DADMAC en el copolímero mientras que la frecuencia de las triadas AAA va desapareciendo. Es importante notar que por haber sido obtenidas estas triadas a partir de la señal del carbonilo, no se están contabilizando otras posibles triadas como DDD, o DDA, por lo que, si bien estos datos dan una idea de la distribución de secuencias en las cadenas no pueden ser considerados datos cuantitativos, especialmente en el caso de los copolímeros con mayor contenido de DADMAC.

III.3.3.1.2 Tamaño de los copolímeros

En la Tabla III.33 se encuentran los datos correspondientes a la caracterización de del tamaño los copolímeros empleados: la viscosidad intrínseca, el peso molecular promedio viscoso, \bar{M}_v , que se deduce a partir de ella, el peso molecular promedio en

peso, \bar{M}_w , el índice de polidispersidad, r , el coeficiente de difusión, D_f , y el radio hidrodinámico, R_h , de cada copolímero.

Los datos de viscosidad han sido realizados en disolución salina de NaCl 0,5 M; en estas condiciones el polímero se encuentra cerca de las condiciones θ [Marcelo 2009]. El peso molecular se ha obtenido empleando la expresión II.17. En el caso del copolímero C1 hemos realizado las medidas de viscosimetría en disolución salina de NaCl 10^{-2} M. Como este polímero contiene una proporción de DADMAC prácticamente despreciable el peso molecular se ha estimado empleando una ecuación viscosimétrica correspondiente a la PA (expresión II.13).

El coeficiente de difusión D_f se ha determinado experimentalmente usando la técnica PGSE, y para estimar el radio hidrodinámico, R_h , se ha empleado la ecuación de Stokes-Einstein.

Tabla III.33 Densidad, viscosidad intrínseca, peso molecular promedio viscoso \bar{M}_v , peso molecular promedio en peso, \bar{M}_w , índice de polidispersidad, r y concentración crítica de solapamiento, c^* . También se incluyen los coeficientes de difusión, D_f , y el radio hidrodinámico R_h de los copolímeros empleados.

Copolímero	ρ (g/mL)	$[\eta]$ (dL/g)	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$ (g/mol)	r	c^* (g/dL)	$D_f \times 10^{12}$ (m ² /s)	R_h (nm)
C1	1,318±0,005	7,8	16	12,3	2,0	0,128	1,99	92±2
C2	1,283±0,009	4,1	9,6	11,4	2,9	0,241	2,65	69±4
C3	1,235±0,004	3,1	5,1	7,5	3,3	0,326	4,54	40±1
C4	1,252±0,009	2,3	2,8	5,3	3,9	0,430	3,80	48±3
C5	1,215±0,001	2,3	2,7	1,5	5,2	0,438	7,25	25,1±0,7

Los resultados muestran una buena correlación con la distribución de cargas. Al aumentar la cantidad de DADMAC incorporada en el copolímero se aprecia una disminución de la viscosidad intrínseca y por lo tanto del peso molecular. Esto sugiere que el DADMAC actúa como agente de transferencia dando lugar a la formación de cadenas más cortas. El copolímero adquiere una conformación más extendida a medida que aumenta la proporción de las unidades de A incorporadas [Marcelo 2010]. Las medidas de GPC confirman esta tendencia, además cuando aumenta la cantidad de DADMAC incorporada aumenta la polidispersidad (Figura III.95).

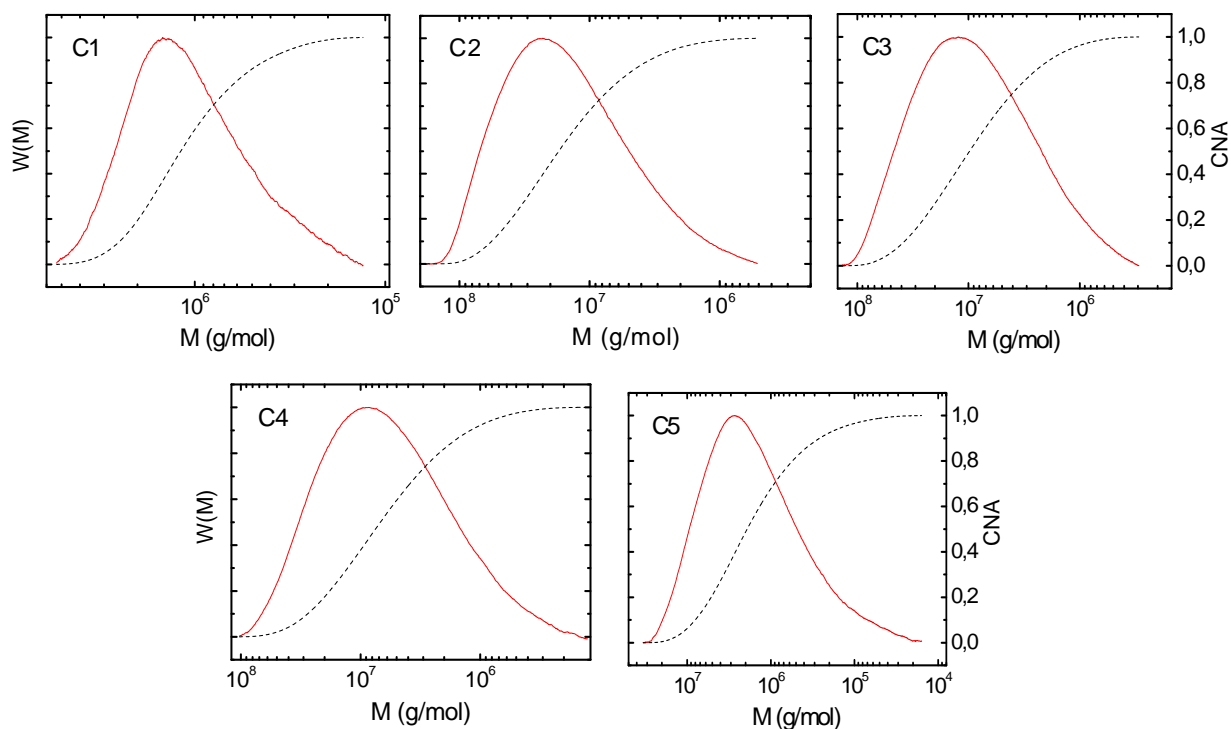


Figura III.95 Distribución de pesos moleculares de los copolímeros obtenidas de las medidas de GPC en NaCl (0,5M) (salvo el copolímero C1 en NaCl $10^{-2}M$) (líneas continuas) y área acumulada normalizada CNA (líneas discontinuas), en función del peso molecular.

El radio hidrodinámico obtenido a partir de los coeficientes de difusión muestra una variación similar. No obstante hay que considerar que estas medidas han sido realizadas en agua deuterada (sin sal) y en estas condiciones el tamaño de las macromoléculas está determinado no solo por el peso molecular sino también por el contenido de DADMAC, ya que la repulsión electrostática de los grupos cargados produce una expansión de las cadenas.

Del mismo modo que en los análisis anteriores, emplearemos las concentraciones expresadas como fracción en volumen, para ello se ha determinado la densidad de los copolímeros y los valores obtenidos se incluyen también en la Tabla III.33. Se puede apreciar que la densidad también disminuye al aumentar el contenido de DADMAC.

III.3.3.2 Organización del sistema AOT/C/agua

Se han preparado mezclas de AOT, agua y los cinco copolímeros sintetizados con el

fin de estudiar el efecto de la variación de la distribución de carga. Del mismo modo que se ha hecho con los polímeros anteriores, se han preparado dos series para cada copolímero; en una se varía la concentración de surfactante, $C_s\text{-}\#$ y en la otra se varía la concentración del copolímero, $S_c\text{-}\#$. Las tablas Tablas II.24 a II.28 resumen la composición de las mismas.

Conviene aclarar que todas las series son similares en cuanto a composición, excepto la serie $S_{C1}\text{-}\#$. La máxima cantidad de copolímero C1 que se ha podido mezclar homogéneamente es del 3%, mientras que para las otras series se ha llegado hasta el 5%. Esto es debido a que este polímero tiene un peso molecular grande y da lugar a disoluciones muy viscosas que dificultan su homogeneización en presencia de otros componentes. Por lo tanto, los datos de esta serie son solo comparables con los de las cinco primeras muestras de las series preparadas con los otros copolímeros.

Para las medidas de RMN de ^2H hemos preparado series de composiciones semejantes, con agua deuterada como disolvente. Para diferenciarlas de las series anteriores, las denominaremos $HS_c\text{-}\#$ y $HC_s\text{-}\#$ donde la H se refiere al agua deuterada (Heavy en inglés). Las tablas II.29 a II.33 reflejan la composición de estas muestras.

Vamos a comenzar analizando el aspecto macroscópico de las series $S_c\text{-}\#$. Empezamos con el copolímero C1, que tiene la menor densidad de carga para finalizar con la muestra C5 (ver Figura III.96).

Para el intervalo estudiado, en la serie $S_{C1}\text{-}\#$, se aprecia una fase macroscópica y turbia en todas las muestras, la turbidez aumenta con la concentración del polímero. A medida que aumenta la cantidad de D incorporada en el copolímero, el intervalo de composiciones en el que se observa turbidez cambia, así para el copolímero C2 se ve en las tres primeras muestras (entre 0,5 y 1,25%), para el copolímero C3 se aprecia en las dos primeras muestras (0,5% y 0,75%) y para el copolímero C4 solo se ve en la primera muestra (0,5%) mientras que ninguna de las muestras con el copolímero C5 presenta este aspecto. Podemos suponer que esta turbidez está provocada por la coexistencia de dos fases microscópicas que no se separan macroscópicamente. En las fotos con

polarizadores cruzados se observa que en todas ellas existe anisotropía, de donde se deduce que al menos una de esas fases microscópicas es ordenada.

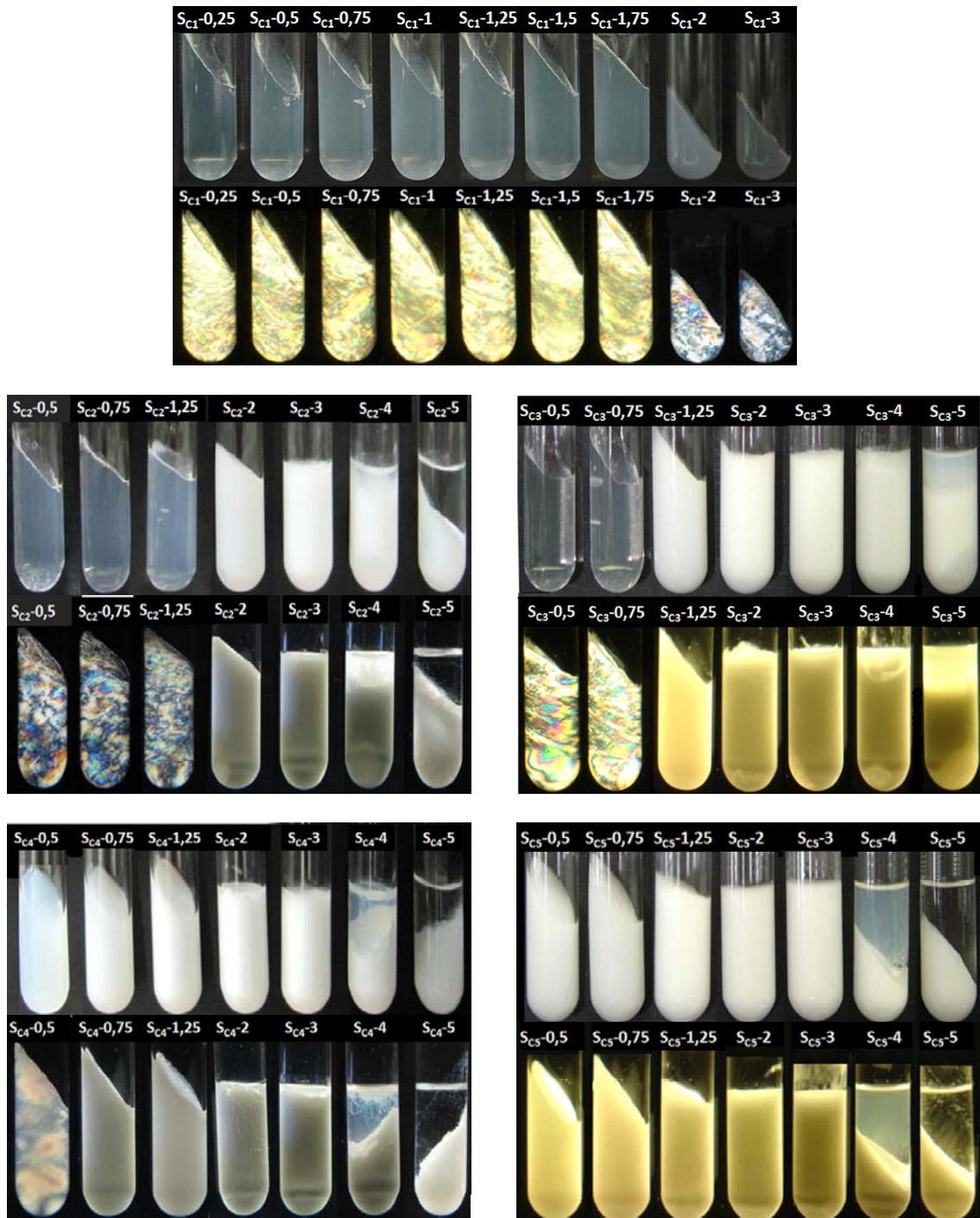


Figura III.96 Aspecto macroscópico de las series S_c -# a temperatura ambiente. Para cada serie las fotografías superiores muestran el aspecto de las muestras a simple vista. Las fotografías inferiores han sido realizadas observando las muestras con polarizadores cruzados.

En la serie de copolímero C2, las muestras con 2 y 3% son blancas y opacas, a medida que aumenta la cantidad de DADMAC incorporada en el copolímero el intervalo en el que se ven muestras opacas se va ampliando hacia concentraciones más bajas, así para el copolímero C3 el intervalo se encuentra entre 1,25 y 3%, para el copolímero C4 es entre 0,75 y 3% y para el copolímero C5 ocurre para todas las concentraciones inferiores al 3%. En estas muestras la opacidad impide detectar la existencia de anisotropía cuando se observan a través de polarizadores cruzados.

En las muestras que contienen una concentración de polímero superior al 4%, se aprecia una separación de fases macroscópica para todos los copolímeros, excepto para el C1 ya que no se ha podido preparar muestras con dicha concentración. La fase superior consiste en un líquido transparente poco viscoso y su observación a través de polarizadores cruzados indica que se trata de una fase ópticamente isotrópica. La fase inferior es un líquido pulverulento de color blanco, pero la opacidad de esta fase impide detectar si existe anisotropía mediante polarizadores cruzados. La proporción de la fase isotrópica aumenta con la cantidad de DADMAC incorporada en el copolímero. También se aprecia, en todos los polímeros excepto el C1, la formación de una pasta en el fondo del tubo a partir del 2% que se hace más evidente a medida que la concentración de polímero aumenta.

El aumento de turbidez puede ser interpretado suponiendo que se genera una nueva fase cuando se adiciona polímero debido a la interacción entre el polímero y el surfactante de carga opuesta. De acuerdo con esta suposición, la nueva fase constituida por el complejo polímero-surfactante, CPS, será más importante a medida que aumenta el contenido de DADMAC en el copolímero. Por esta razón, la concentración de polímero necesaria para que las muestras se vuelvan blancas y opacas es menor a medida que aumenta la densidad de carga. Como veremos más adelante, un análisis más detallado de las muestras mediante técnicas instrumentales corroborará esta hipótesis de partida.

En la Figura III.97 se muestra el aspecto macroscópico de las series C_s-#, en las que se varía el contenido de surfactante manteniendo el de polímero constante. Para el copolímero C1, observamos que todas las muestras tienen una sola fase macroscópica, son turbias y exhiben anisotropía cuando se observan con polarizadores cruzados. Esto

indica la coexistencia de dos fases a nivel microscópico, donde al menos una de ellas es ordenada. La turbidez disminuye al aumentar la concentración del tensioactivo.

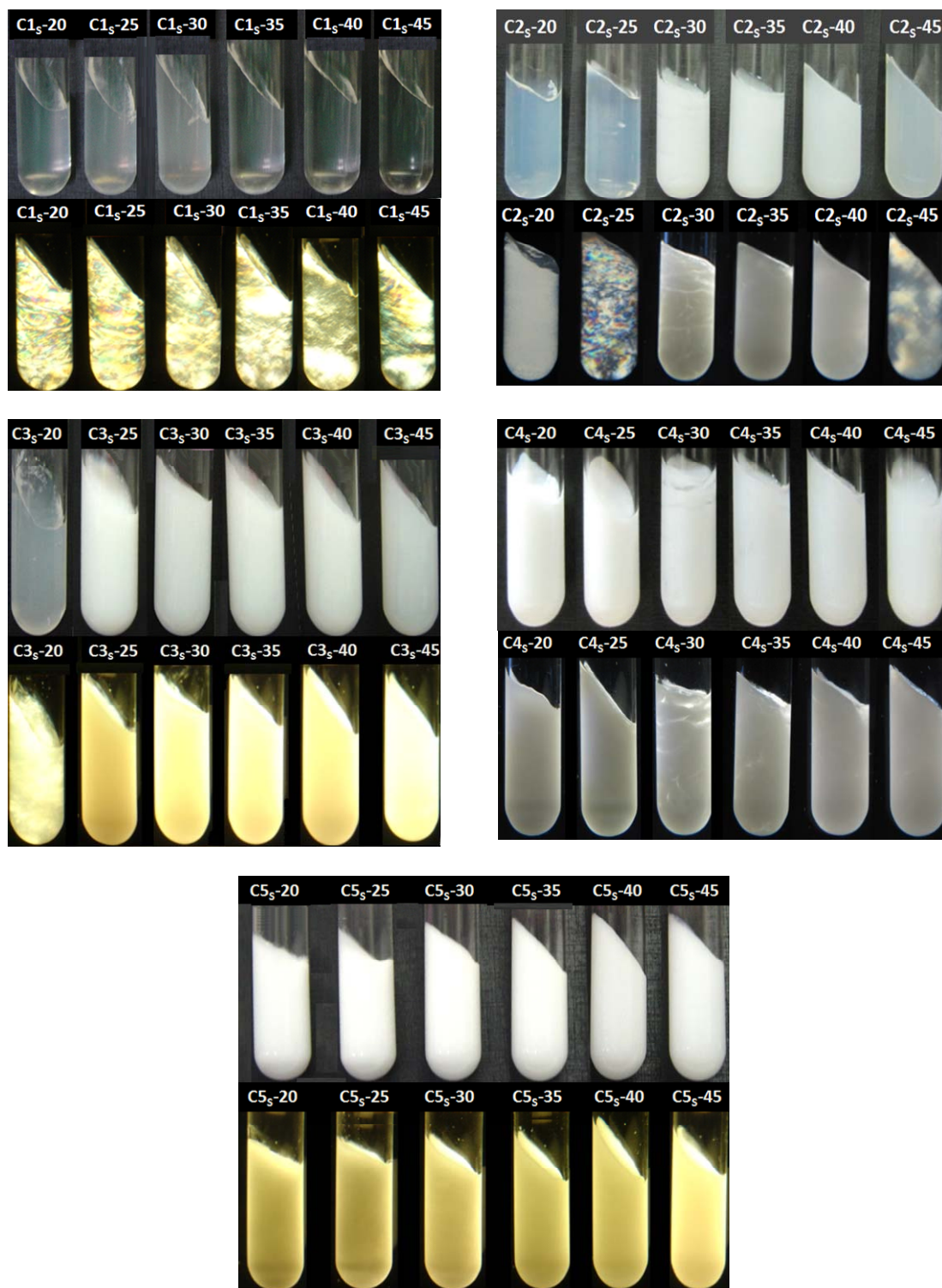


Figura III.97 Aspecto macroscópico de las series C_s -# a temperatura ambiente. Para cada serie, las fotografías superiores muestran el aspecto de las muestras a simple vista. Las fotografías inferiores han sido realizadas con polarizadores cruzados.

La turbidez observada con C1, se ve solo en las dos primeras muestras con el copolímero C2 (20 y 25%) y en la primera muestra con el copolímero C3 (la del 20%), el resto de las muestras tienen un aspecto diferente, son blancas y opacas, aunque en realidad cuando se observan con detalle se puede apreciar que existe un máximo en la turbidez: inicialmente la turbidez aumenta con la concentración de surfactante, pero llega a un valor máximo en torno al 35% de AOT para C2 y 40% para C3, a partir del cual disminuye. Por último, las muestras con los copolímeros C4 y C5 presentan una sola fase macroscópica que es blanca y opaca.

Una vez que hemos analizado el aspecto macroscópico de las muestras, vamos a comentar la información que se obtiene al observarlas con el microscopio, comenzando por las muestras en las que aumenta la concentración de polímero. En las micrografías sin polarizadores cruzados (Figura III.98 a Figura III.102) a partir de una determinada concentración de polímero, que va disminuyendo a medida que aumenta la densidad de grupos cargados en el copolímero, se detectan estructuras esféricas que colapsan formando agregados, lo que está de acuerdo con la existencia de un sistema con separación de fases a nivel microscópico. Así para el copolímero C1 se aprecia a partir de 2%, para los copolímeros C2 y C3 se ve a partir de 1,25%, mientras que el patrón de separación de fases microscópicas se observa en todas las muestras con C4 y C5. Este se va haciendo más evidente a medida que aumenta la concentración de polímero.

En las fotos con polarizadores cruzados de esta serie se detectan los “oily streaks” que confirman la presencia de, al menos, una fase laminar. En todas las muestras que presentan una separación de fases macroscópica (4 y 5% de polímero) se observan diferencias entre la fase superior e inferior. La fase inferior muestra un claro patrón de separación de fases y se detectan “oily streaks” cuando se observan con polarizadores cruzados, además en algunos casos, se ven las esferulitas que son características de un sistema en el que una fase laminar está dispersa en una isotrópica. Por el contrario, en la fase superior el patrón de separación de fases no es tan evidente (aunque en la fase superior de las dos muestras S_{C2-4} y S_{C3-4} aparece y podría deberse a una pequeña contaminación con la fase inferior) y no muestran anisotropía óptica.

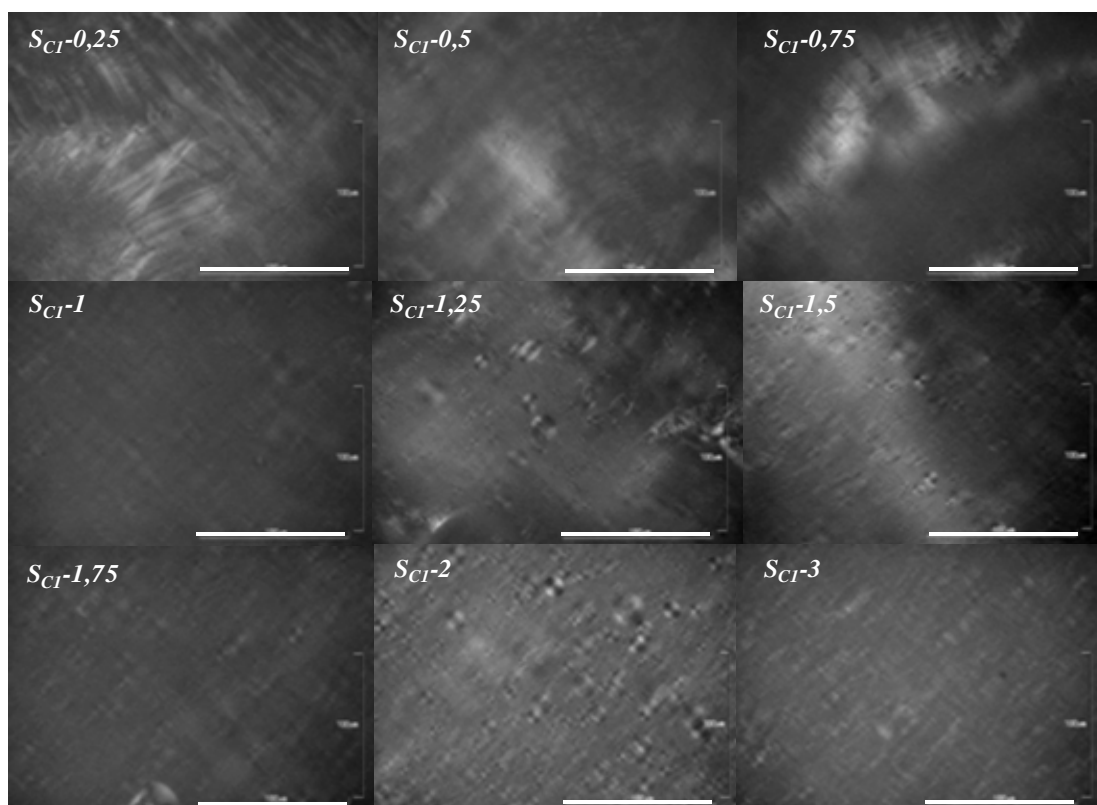
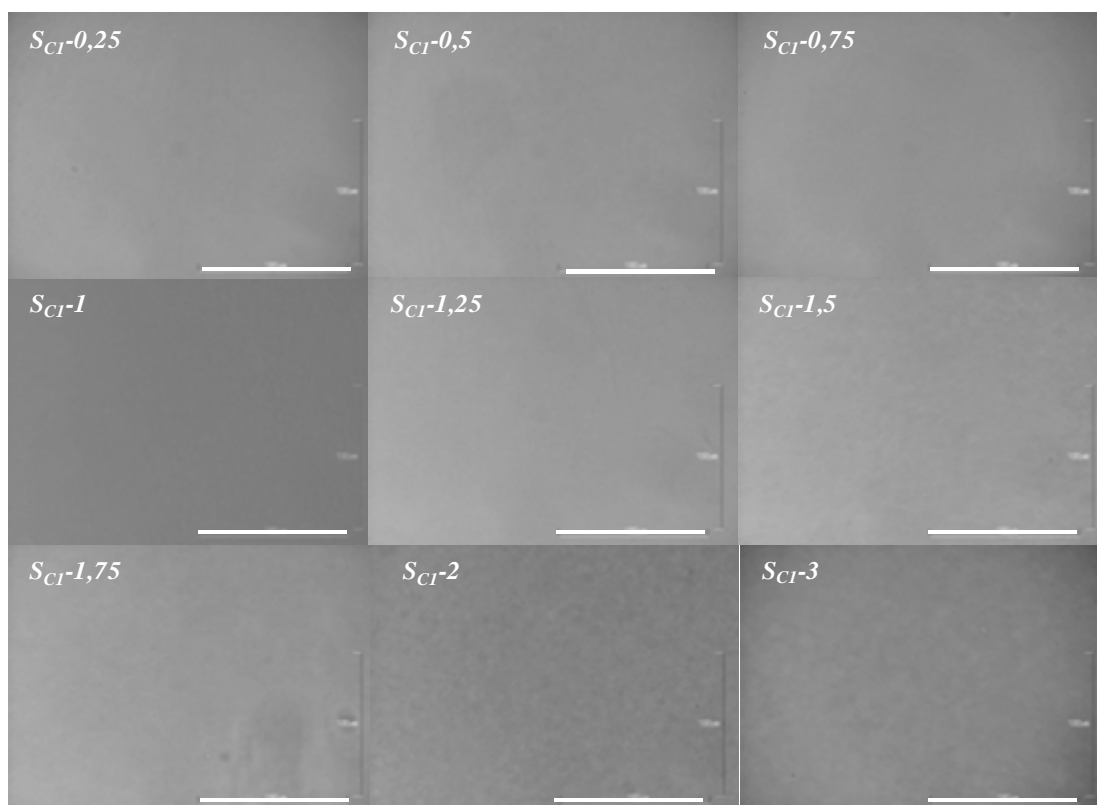


Figura III.98 Micrografías de la serie $S_{CI}\text{-}\#$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

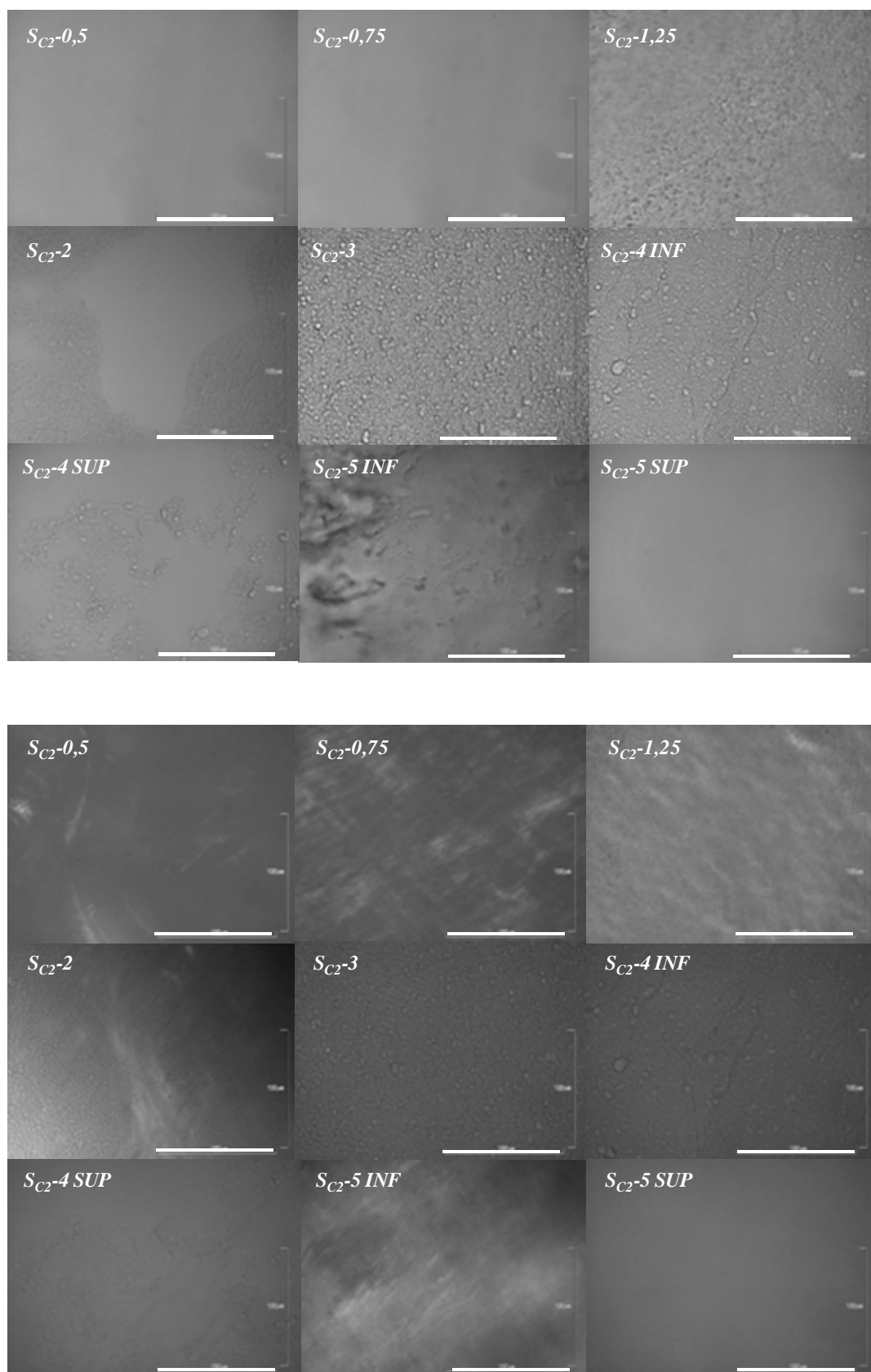


Figura III.99 Micrografías de las muestras de la serie $S_{C2-#}$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

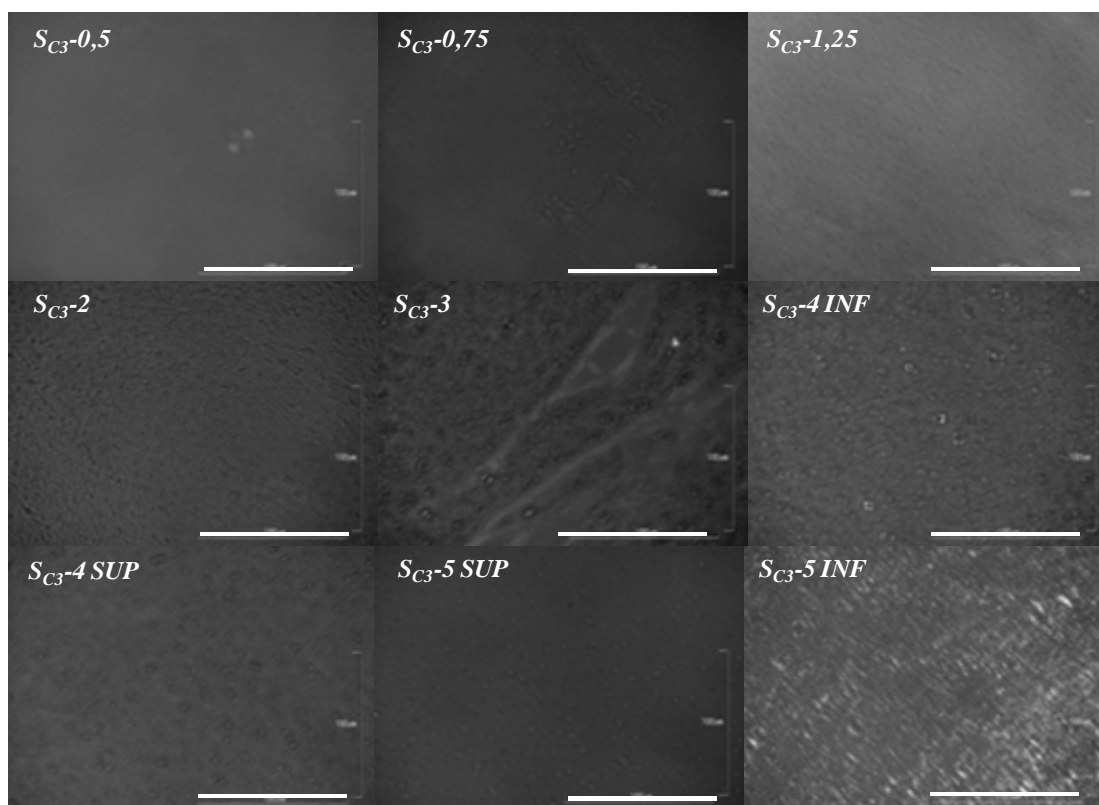
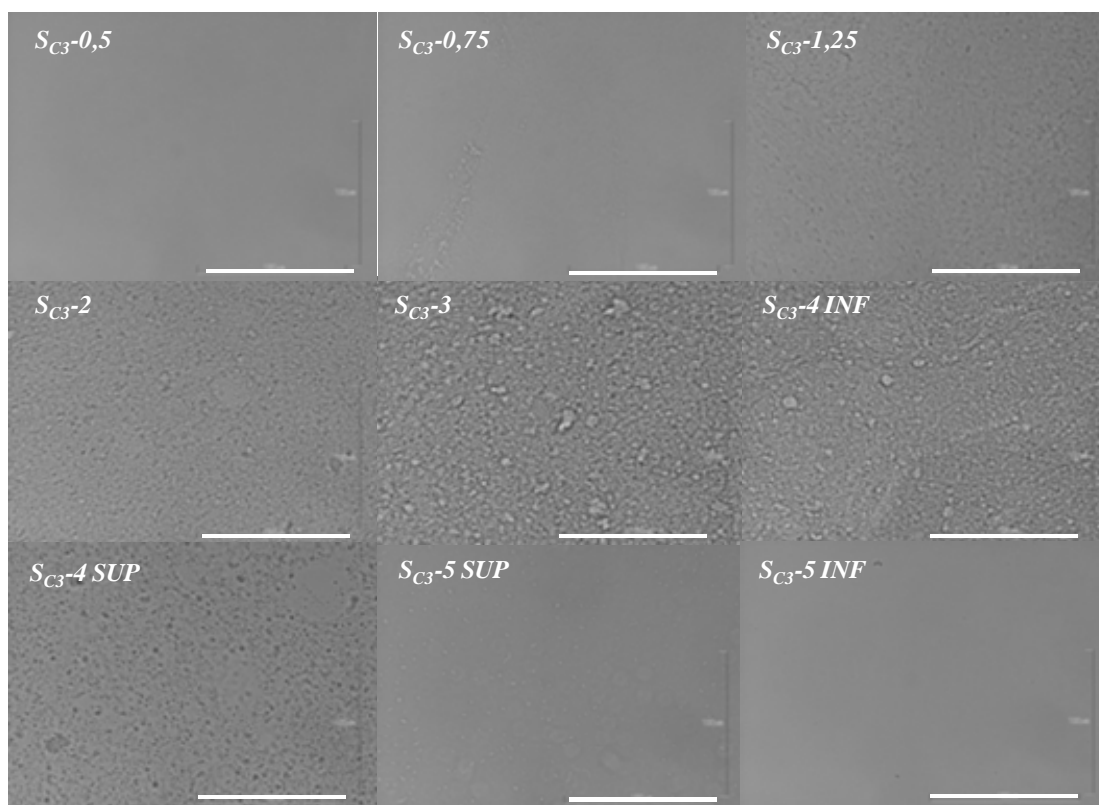


Figura III.100 Micrografías de la serie S_{C_3} -#. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

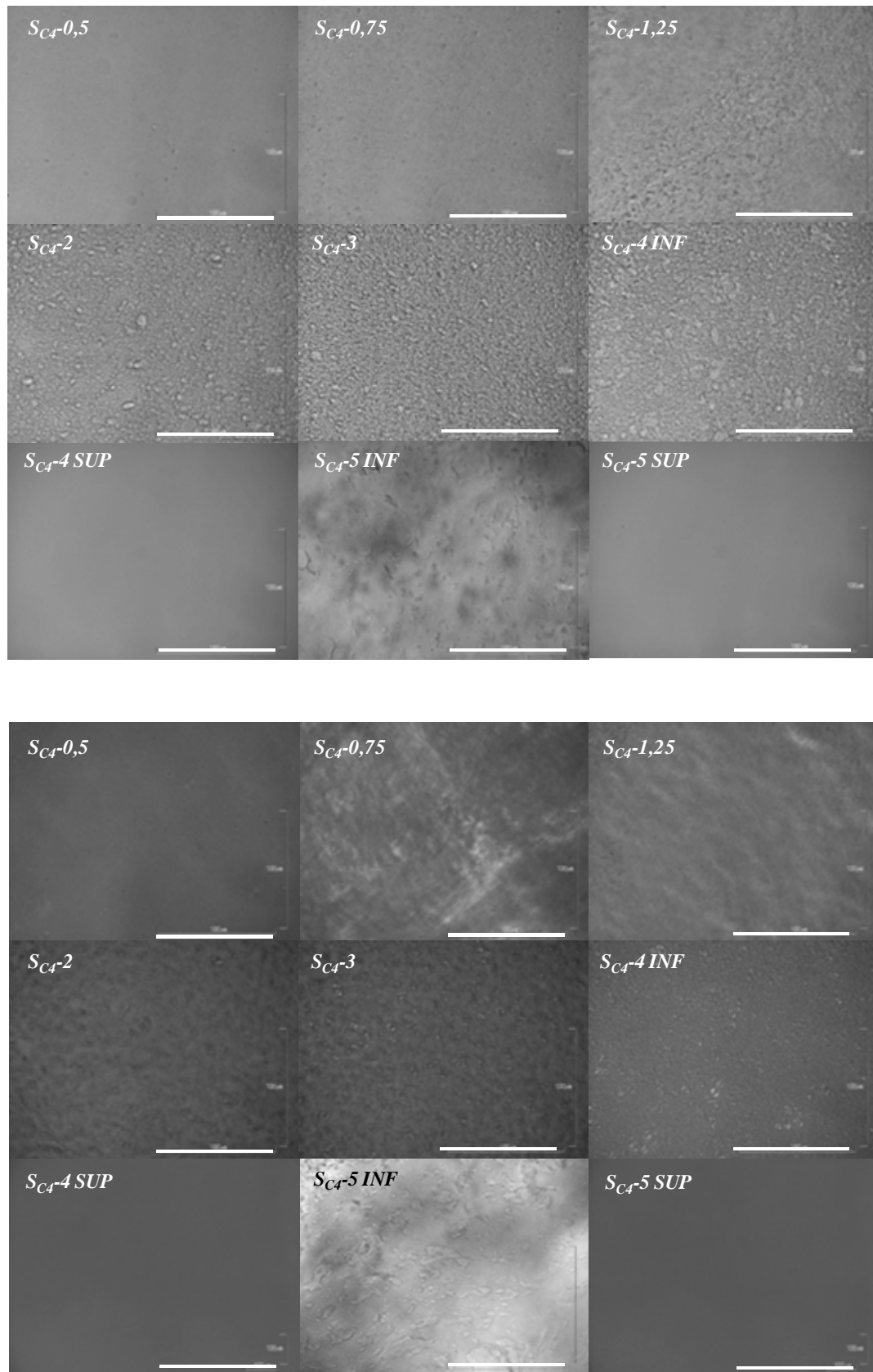


Figura III.101 Micrografías de las muestras de la serie $S_{C4-#}$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

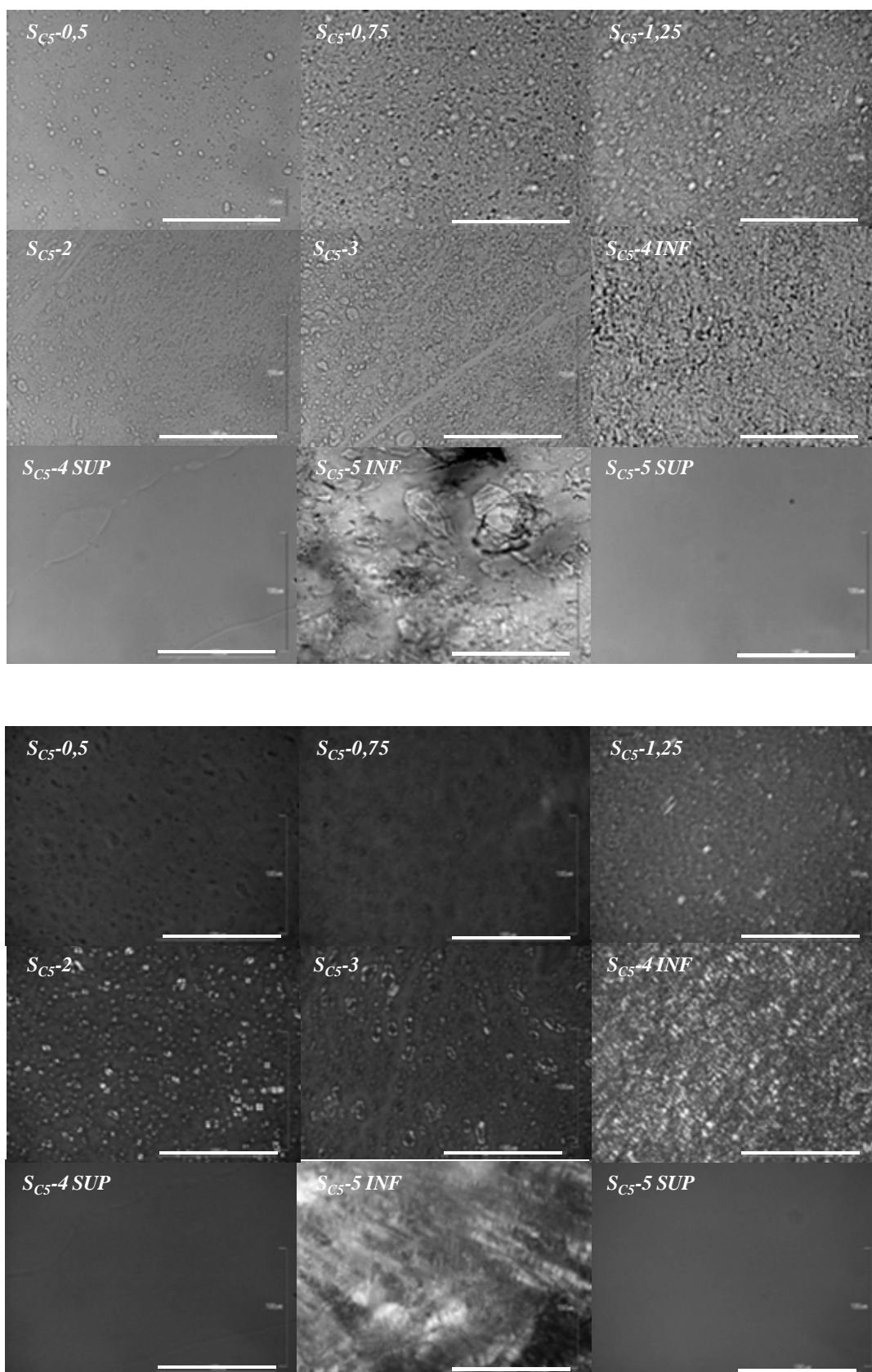


Figura III.102 Micrografías de las muestras de la serie $S_{C5-#}$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

A continuación vamos a comentar las características que se observan en las micrografías de las muestras en las que varía la concentración de surfactante. En la serie $C1_s\text{-}\#$ no se aprecia un patrón de separación de fases, pero en las micrografías con polarizadores cruzados se observa la textura característica de un sistema laminar (Figura III.103).

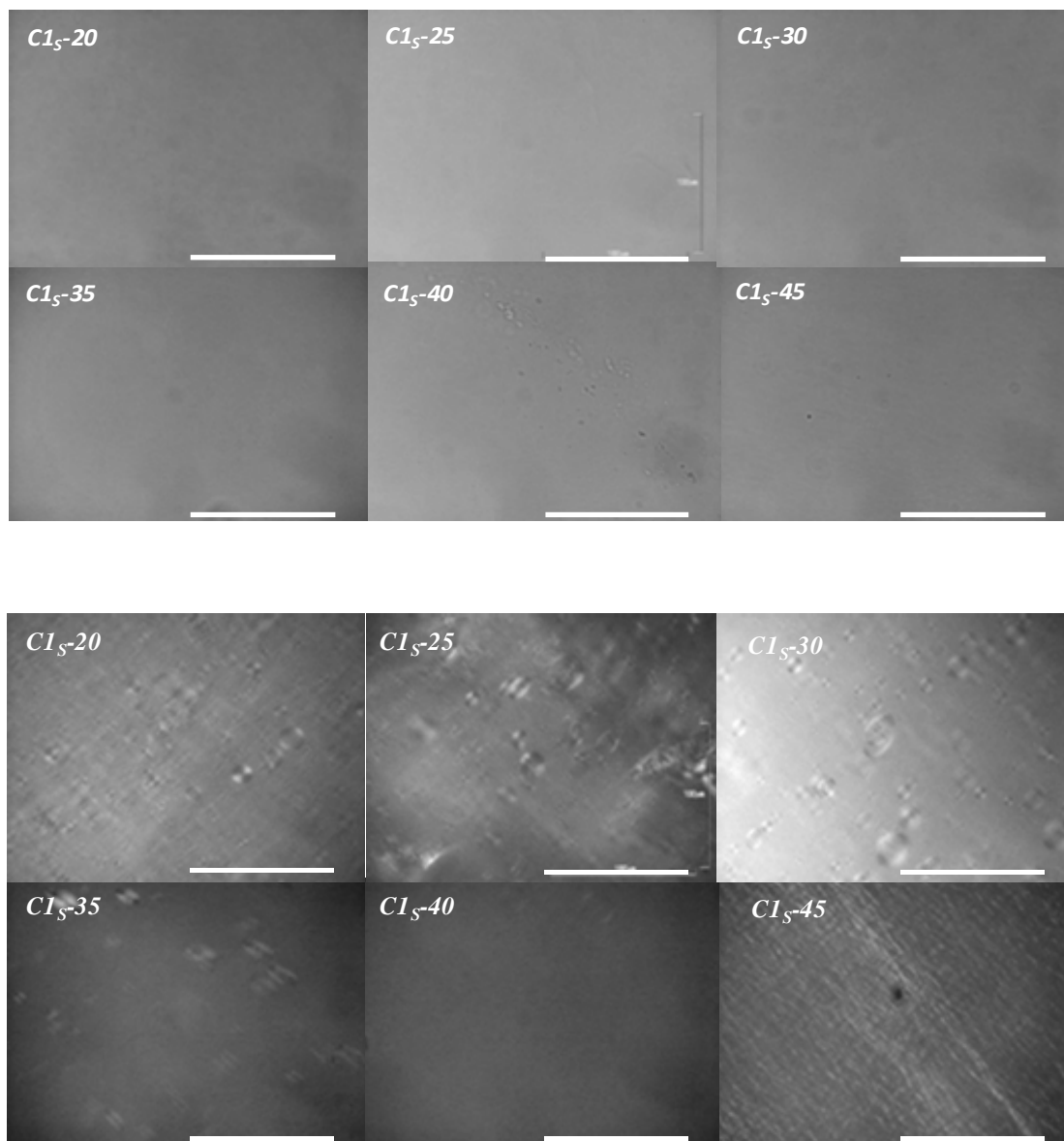


Figura III.103 Micrografías de las muestras de la serie $C1_s\text{-}\#$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = $100\ \mu\text{m}$.

En las muestras de la serie $C2_s$ -#, cuando se observan sin polarizadores cruzados, tampoco se aprecia un patrón de separación de fases cuando la concentración de surfactante es del 20%. A partir de un 25% de surfactante sí se detecta separación de fases ya que aparecen estructuras esféricas que colapsan formando agregados. En todos los casos con polarizadores cruzados, se ven “oily streaks” que son característicos de la existencia de una fase laminar (Figura III.104).

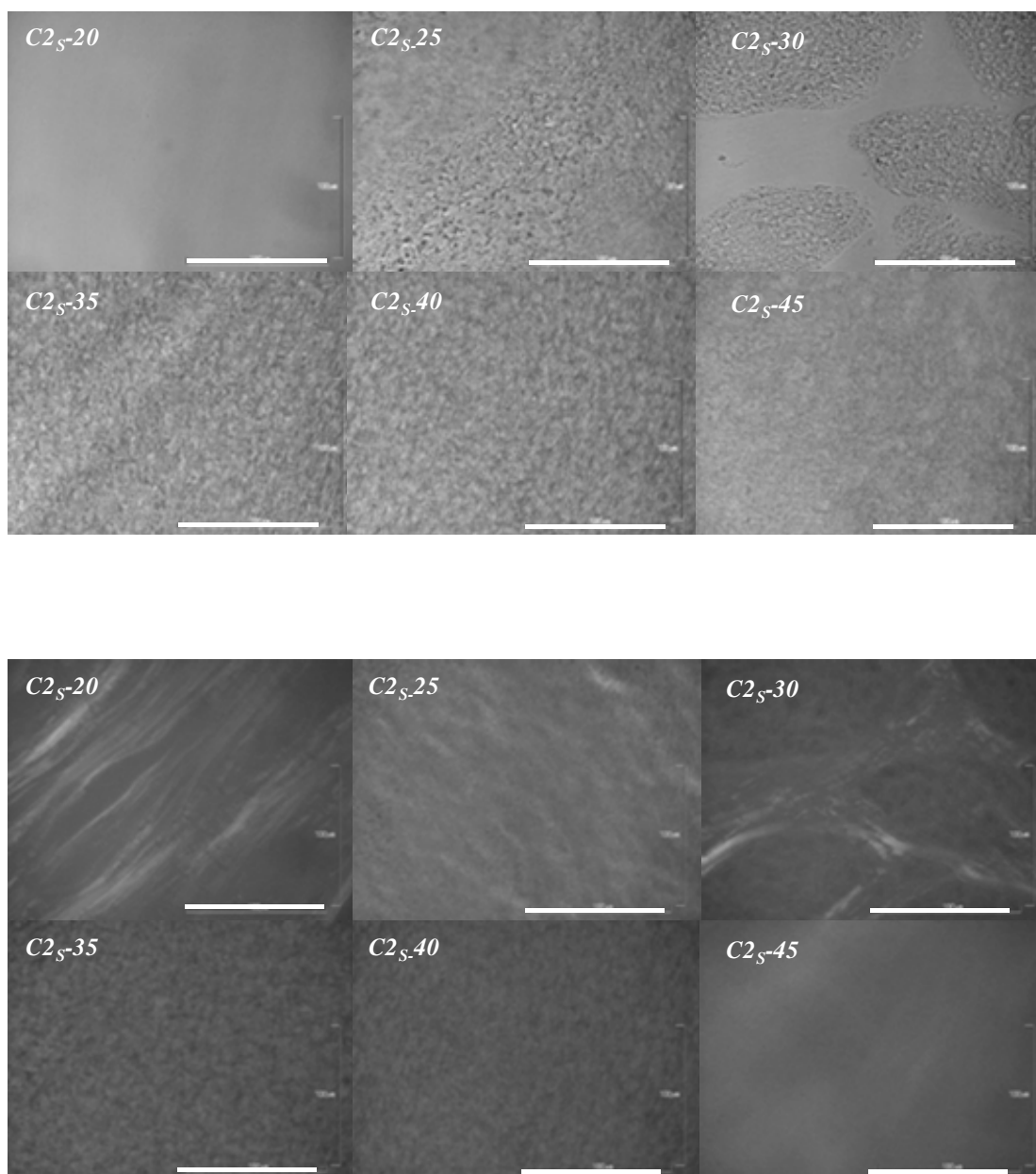


Figura III.104 Micrografías de las muestras de la serie $C2_s$ -#. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μ m.

Para los otros copolímeros (series C3_s-#, C4_s-# y C5_s-#) el patrón es muy similar. Sin polarizadores cruzados se observa un claro patrón de separación de fases microscópica. Con polarizadores cruzados no siempre se detecta una textura característica de un sistema anisotrópico. Probablemente esto sea debido a la distorsión producida por la microseparación de fases (Figura III.105, Figura III.106 y Figura III.107).

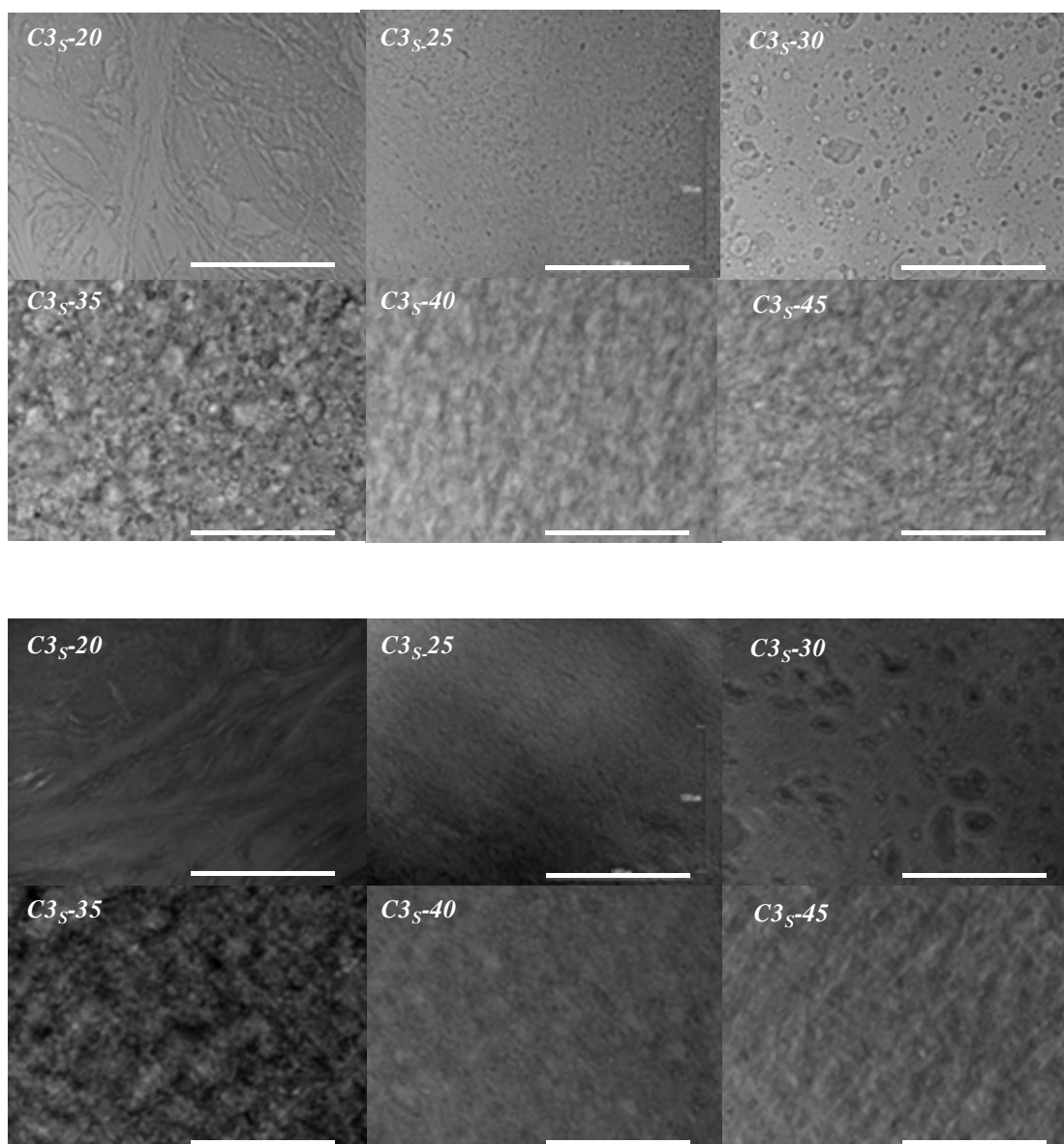


Figura III.105 Micrografías de las muestras de la serie C3_s-#. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm.

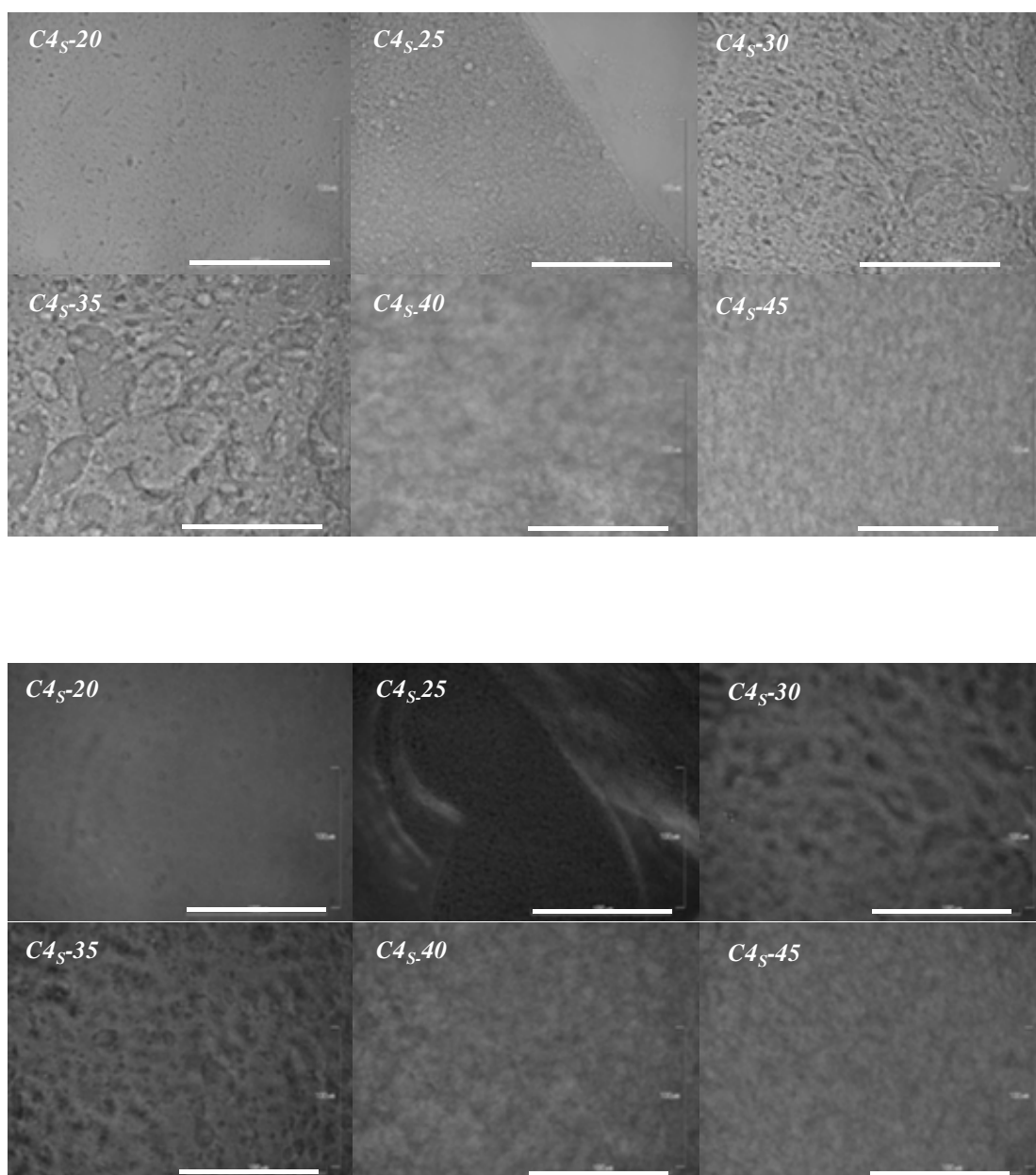


Figura III.106 Micrografías de las muestras de la serie C4_s-#. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μ m.

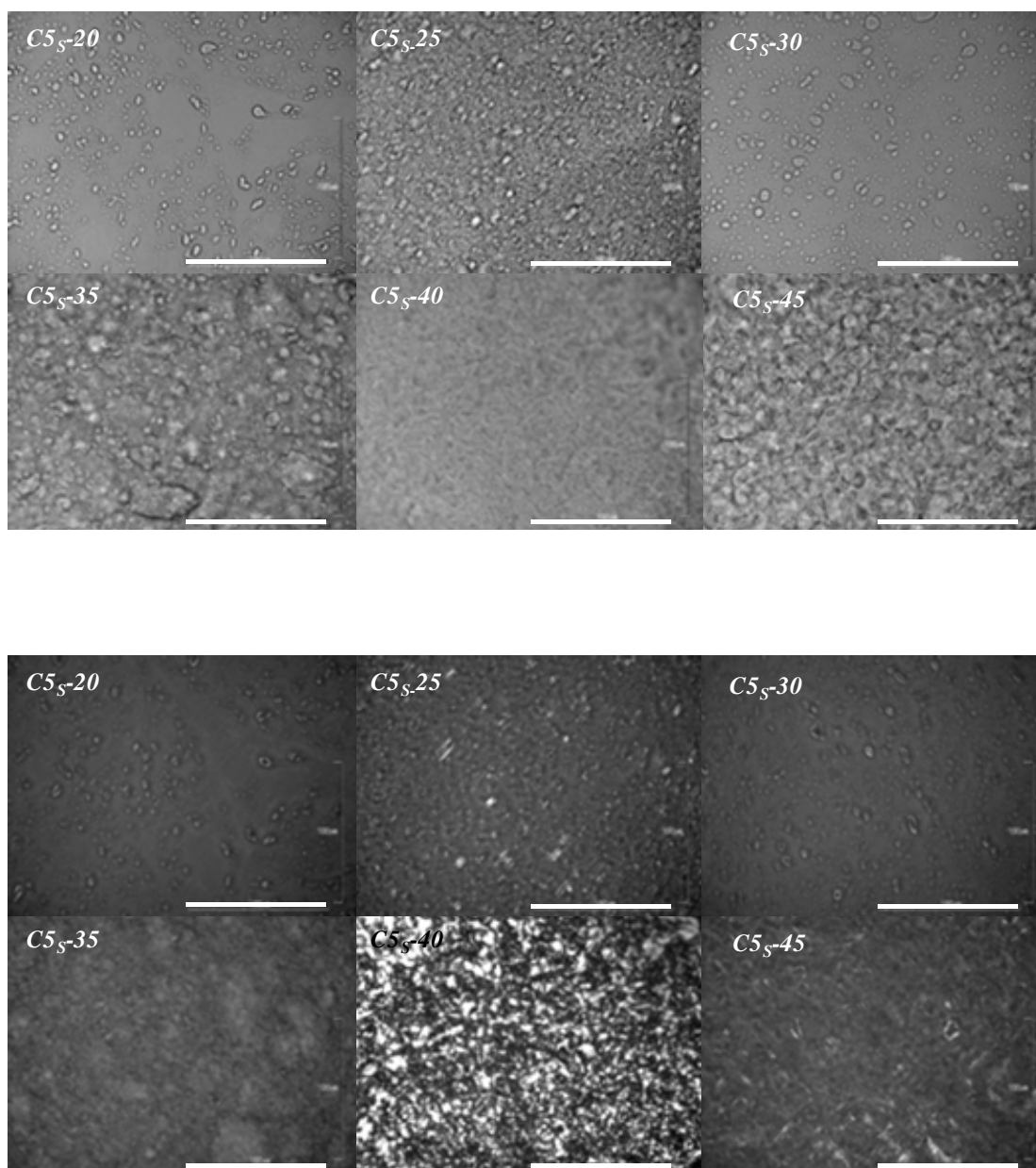


Figura III.107 Micrografías de las muestras de la serie C5s-#. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

De nuevo hemos recurrido a la RMN de ^2H para determinar el número de fases que se forman, en ausencia de separación macroscópica de dichas fases. Para lo cual hemos preparado muestras con D_2O , y hemos hecho un estudio de su evolución a lo largo de 16 meses, con el fin de detectar si existen cambios o avances en el proceso de separación de fases.

En la Figura III.108 se pueden observar los espectros de las muestras con menor y mayor cantidad de polímero de las series HS_C-#. Todas están normalizadas en el máximo, centradas respecto del mismo punto y con el eje de ordenadas ajustado para facilitar su comparación. Se aprecia dos comportamientos diferentes: en las muestras con concentraciones bajas de polímero se ve un pico central y con el transcurso del tiempo aparece dos picos debidos al desdoblamiento cuadrupolar acompañados de dos hombros. La intensidad de de los picos desdoblados aumenta con el tiempo, en comparación con la del pico central, indicando que se está produciendo un aumento del tamaño de los dominios ordenados. Por el contrario, en las muestras con concentraciones altas de polímero solo se ve un pico central estrecho e intenso que conserva la misma forma durante los dieciséis meses en los que se ha seguido su evolución. Lo que sugiere que está relacionado con la presencia de una fase isotrópica.

Del mismo modo, en la Figura III.109 se encuentra los espectros de RMN de ²H de las muestras con menor y mayor cantidad de surfactante de las series HC_S-#. En casi todas se ve la misma secuencia de cambios, primero un pico central intenso y ancho luego aparece desdoblamiento lateral bien definido, la intensidad de los picos desdoblados aumenta con el tiempo en relación a la del pico central, y aparecen dos hombros (o puntos de inflexión). La muestra HC1_S-45 revela un comportamiento peculiar, en ella no se aprecian cambios durante los dieciséis meses en los que se ha seguido su evolución. Esto sugiere que se necesitaría más tiempo para llegar al equilibrio, pero no se pueden realizar medidas a tiempos más largos con el fin de prevenir la degradación de la muestra.

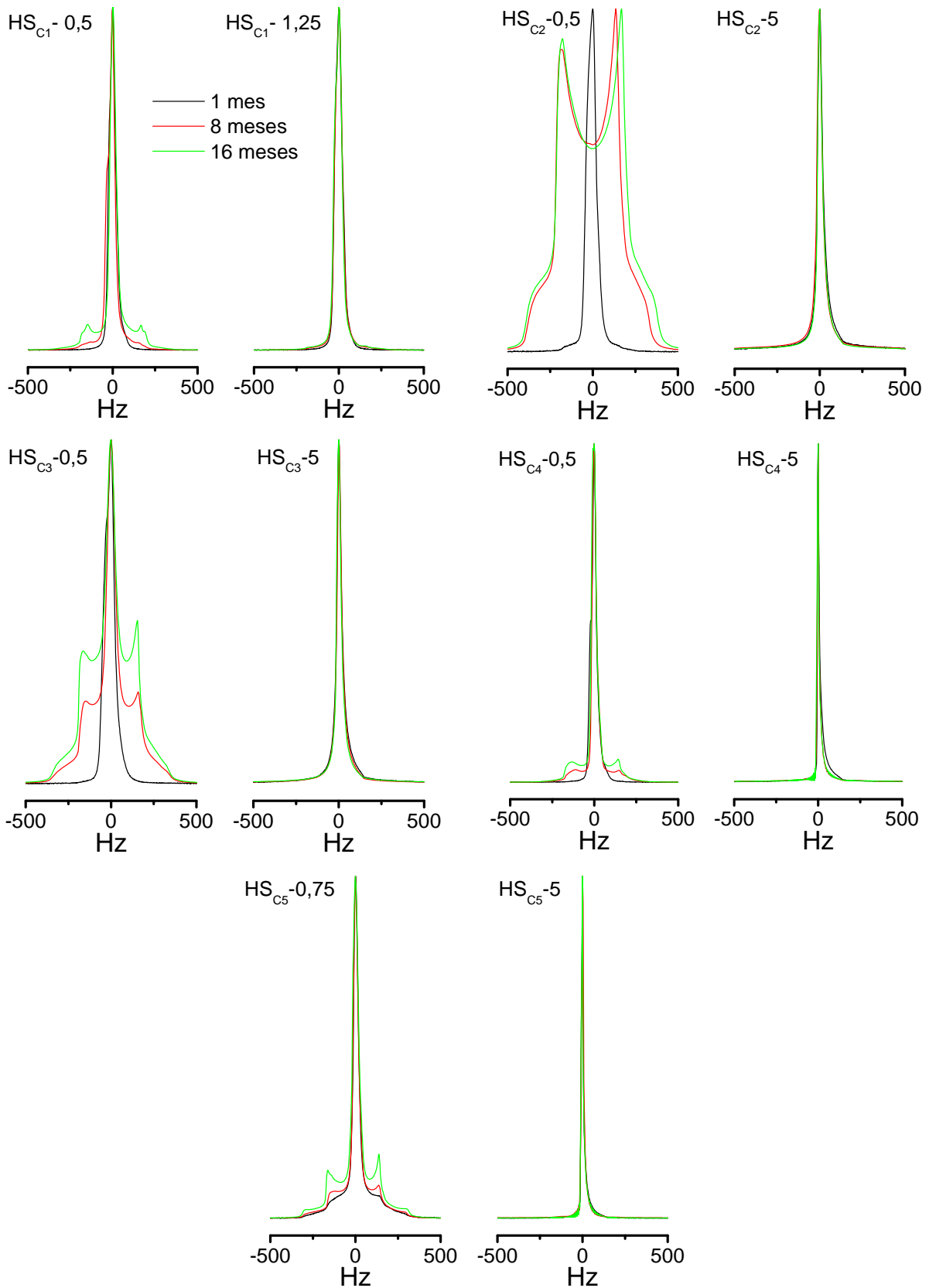


Figura III.108 Evolución temporal de los espectros de RMN de 2H , normalizados y centrados, correspondientes a las muestras con menor y mayor cantidad de C de la serie $HS_C\text{-}\#$.

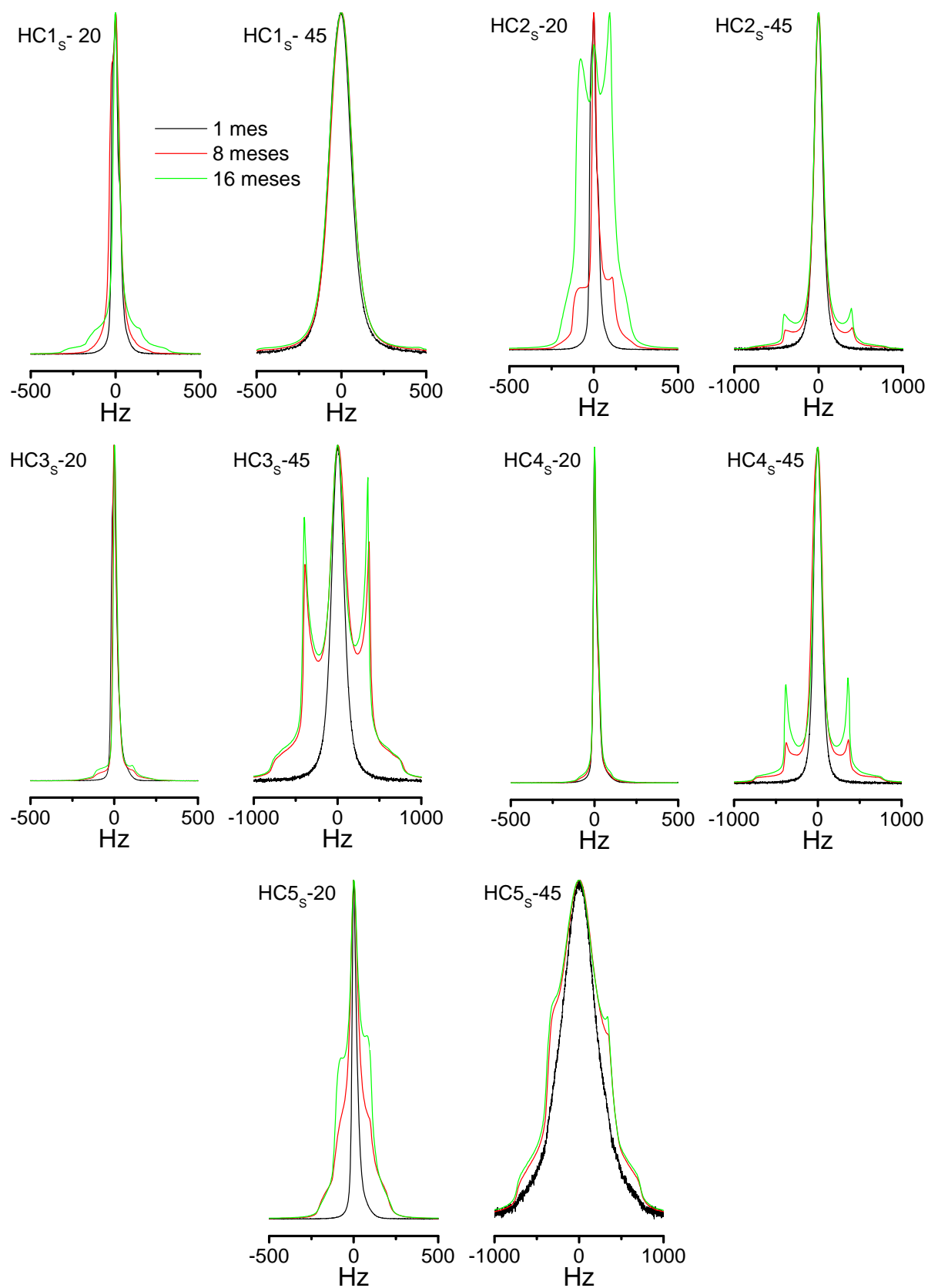


Figura III.109 Evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H , normalizados y centrados, correspondientes a las muestras con menor y mayor cantidad de AOT de la serie $\text{HC}_s\text{-}\#$.

En la Figura III.110 a Figura III.114, se encuentran superpuestos los espectros de RMN de ^2H de las muestras de las series $\text{HC}_s\text{-\#}$ y $\text{HS}_{C_1}\text{-\#}$ obtenidos después de dieciséis meses de equilibrado. Los espectros del copolímero C1 muestran un aspecto similar a los de la PA, se aprecia claramente el patrón característico de una fase laminar: desdoblamiento cuadrupolar formado por dos picos y dos hombros cuya distancia es el doble de la correspondiente al desdoblamiento cuadrupolar. Además se ve un pico central que puede estar relacionado con la presencia de microcristalitos, dado que es ancho y su intensidad disminuye con el tiempo.

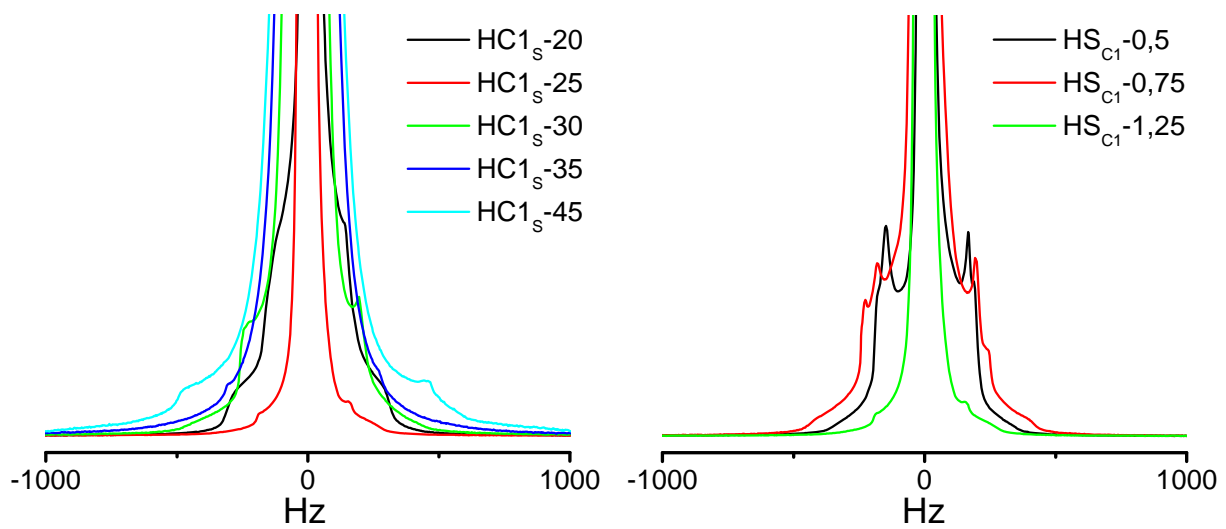


Figura III.110 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras pertenecen a las series $C1_s\text{-\#}$ (izquierda) y $S_{C_1}\text{-\#}$ (derecha) obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras.

Para los copolímeros C2 a C5, en las muestras que tienen hasta un 3% de polímero, se aprecian las características anteriores de la mesofase laminar. Este comportamiento desaparece en todas las muestras que tienen más de 4% de polímero, en cambio en estas últimas se aprecia la existencia de unos pequeños hombros cuyo desplazamiento es mucho mayor y que pueden estar relacionados con la presencia de otra fase laminar, con mucha menor cantidad de agua. La coexistencia de ambas fases laminares se aprecia en las muestras de la serie en la $\text{HS}_{C_2}\text{-\#}$ y $\text{HS}_{C_3}\text{-\#}$ y $\text{HS}_{C_4}\text{-\#}$ con una concentración de polímero superior igual o superior al 3%, en las muestras de la serie $\text{HC}_{3s}\text{-\#}$ que tienen entre 30 y 40% de surfactante, y en la mayor parte de las muestras de las series $3\text{HS}_{C_5}\text{-\#}$ y $\text{HC}_{5s}\text{-\#}$. El hecho de que no se detecten ambas fases en algunas muestras no significa que

no existan, puede deberse a que no se haya conseguido alcanzar el equilibrio, ya que se trata de muestra muy viscosas. Si la proporción de dominios ordenados de una determinada fase es pequeña, resulta difícil detectarlos con esta técnica. No obstante, el análisis de las medidas de SAXS con radiación sincrotrón permitirá analizar este efecto con más detalle.

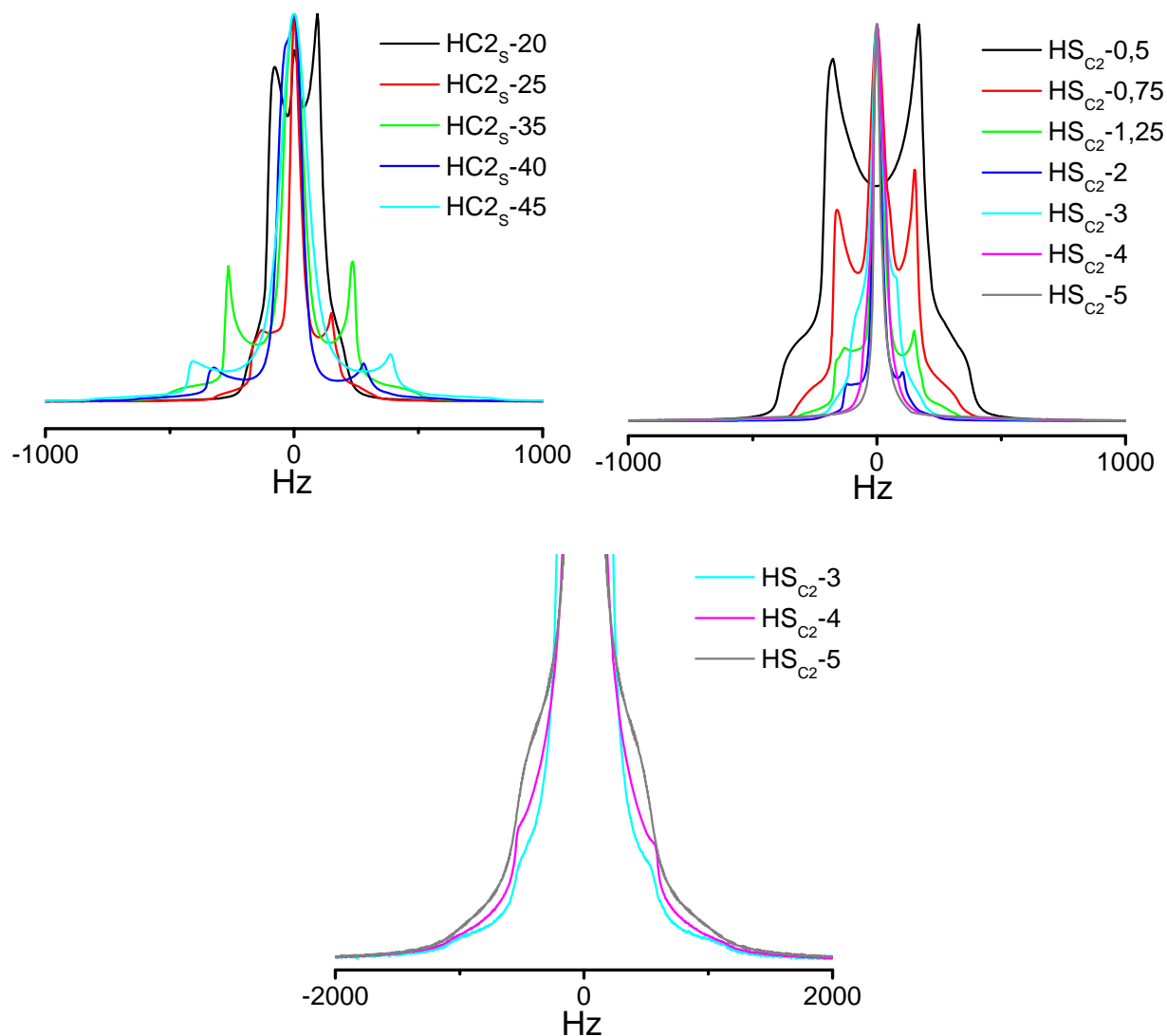


Figura III.111 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras pertenecen a las series HC2_s -# (izquierda) y HS_{C2} -# (derecha), obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras. Debajo de ellas encontramos una ampliación para mostrar los picos correspondientes a la fase del complejo.

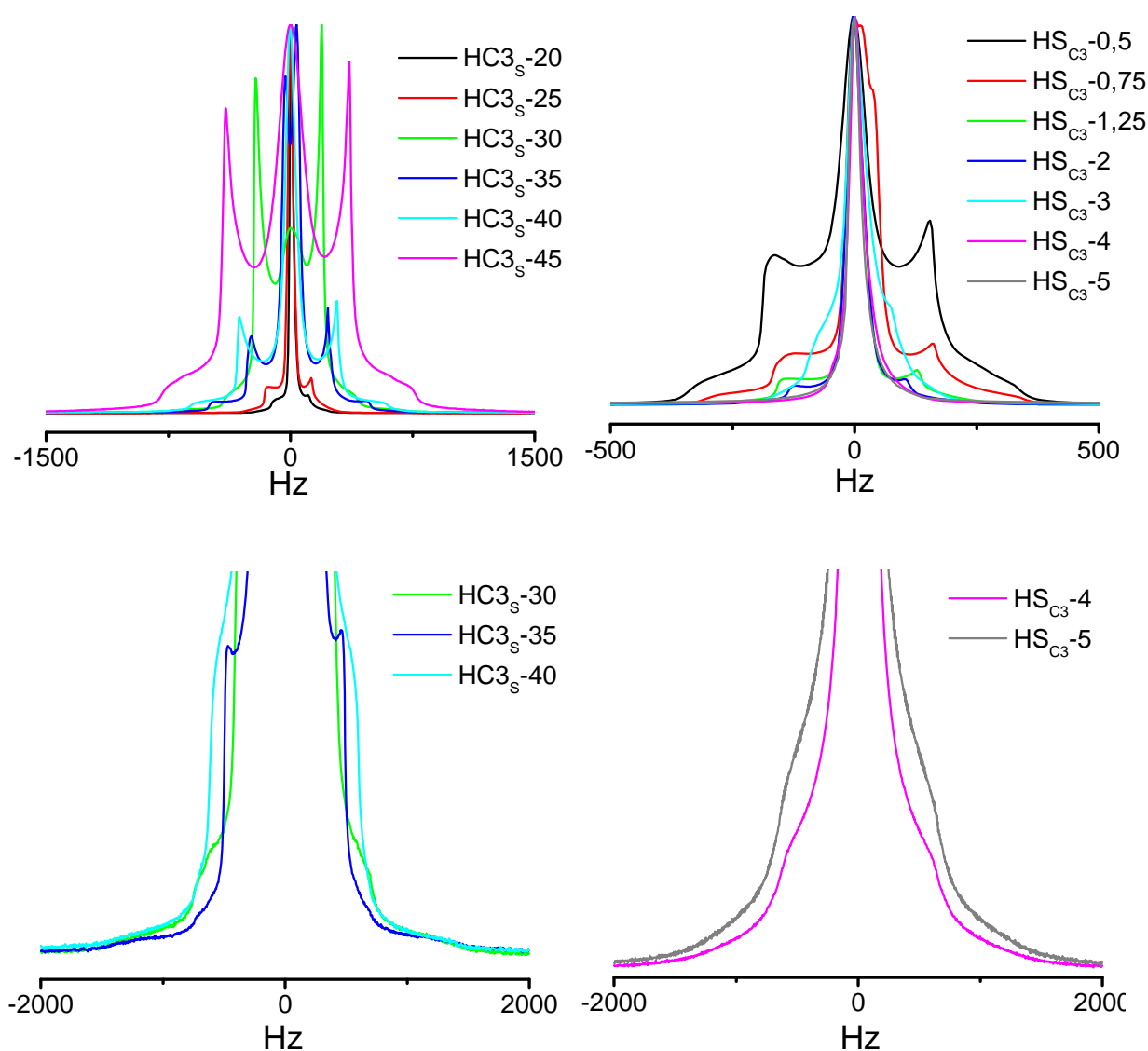


Figura III.112 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras de las series HC3_s -# (izquierda) HS_{C3} -# (derecha) obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras. Debajo de ellas encontramos ampliaciones para mostrar los picos correspondientes a la fase colapsada.

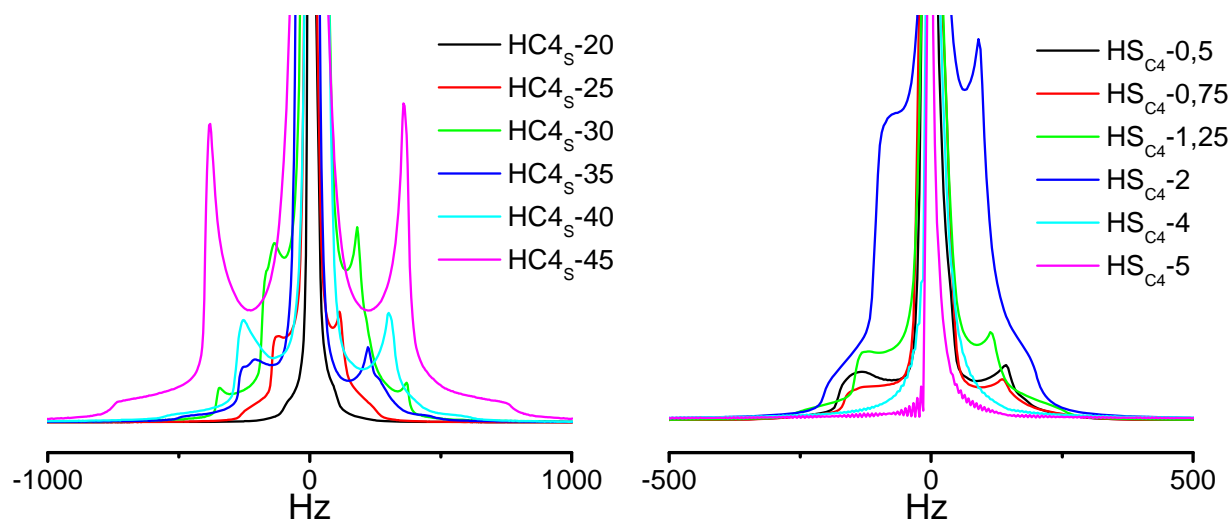


Figura III.113 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras de las series $\text{HC4}_s\text{-\#}$ (izquierda) $\text{HS}_{\text{C4}}\text{-\#}$ (derecha) obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras.

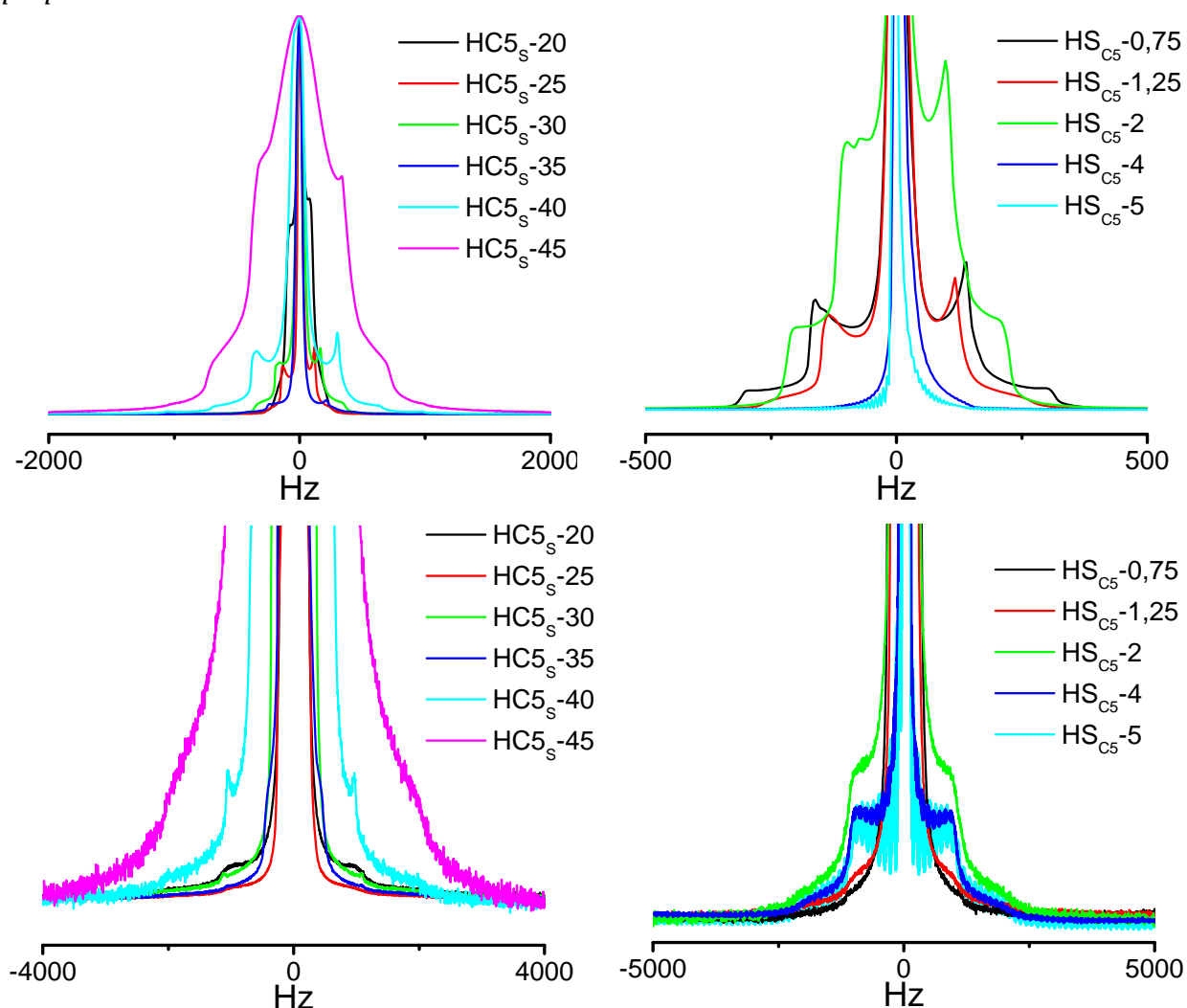


Figura III.114 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras de las series $\text{HC5}_s\text{-\#}$ (izquierda) $\text{HS}_{\text{C5}}\text{-\#}$ (derecha) obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras. Debajo de ellas encontramos ampliaciones para mostrar los picos correspondientes a la fase colapsada.

La Tabla III.34 a Tabla III.38 reflejan los valores del desdoblamiento cuadrupolar, Δ_L y Δ_C y la distancia entre los dos hombros (o a veces solo puntos de inflexión), $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$. Los resultados obtenidos indican la presencia de una estructura laminar para el copolímero C1 y el C4 y dos estructuras laminares para los otros copolímeros, una cambia con la composición y la otra se mantiene prácticamente constante. Debido a la similitud con el sistema PDADMAC/AOT también las denominaremos L y C.

Tabla III.34 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$, para las muestras de las series $HS_{C1-\#}$ y $HC1_S-\#$.

Muestra	Δ_L (Hz)	$2\Delta_L$ (Hz)
HS _{C1} -0,5	310 ± 70	630
HS _{C1} -0,75	380 ± 30	830
HS _{C1} -1,25	340 ± 30	-
HC1 _S -20	270 ± 30	590
HC1 _S -25	340 ± 30	-
HC1 _S -30	420 ± 50	870
HC1 _S -35	580 ± 40	-
HC1 _S -45	910 ± 80	1750

Tabla III.35 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y Δ_C correspondiente a las fases L y C y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$, para las muestras de las series $HS_{C2-\#}$ y $HC2_S-\#$.

Muestra	Δ_L (Hz)	$2\Delta_L$ (Hz)	Δ_C (Hz)	$2\Delta_C$ (Hz)
HS _{C2} -0,5	340 ± 70	720	-	-
HS _{C2} -0,75	300 ± 50	600	-	-
HS _{C2} -1,25	300 ± 60	570	-	-
HS _{C2} -2	220 ± 30	430	-	-
HS _{C2} -3	160 ± 30	330	1100 ± 200	2200
HS _{C2} -4	-	-	1100 ± 100	2100
HS _{C2} -5	-	-	1000 ± 100	1900
HC2 _S -20	160 ± 50	390	-	-
HC2 _S -25	300 ± 60	570	-	-
HC2 _S -35	500 ± 50	960	-	-
HC2 _S -40	600 ± 70	1220	-	-
HC2 _S -45	790 ± 80	1590	-	-

Tabla III.36 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y Δ_C correspondiente a las fases L y C respectivamente y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$, para las muestras de las series $HS_{C3-\#}$ y $HC3_S-\#$.

Muestra	Δ_L (Hz)	$2\Delta_L$ (Hz)	Δ_C (Hz)	$2\Delta_C$ (Hz)
HS _{C3} -0,5	320 ± 30	640	-	-
HS _{C3} -0,75	290 ± 50	620	-	-
HS _{C3} -1,25	260 ± 30	510	-	-
HS _{C3} -2	220 ± 30	470	-	-
HS _{C3} -3	150 ± 30	300	-	-
HS _{C3} -4	-	-	1200 ± 100	-
HS _{C3} -5	-	-	1200 ± 200	-
HC3 _S -20	210 ± 30	420	-	-
HC3 _S -25	260 ± 30	510	-	-
HC3 _S -30	400 ± 20	780	1400 ± 100	-
HC3 _S -35	470 ± 50	930	1400 ± 100	2600
HC3 _S -40	590 ± 50	1150	1400 ± 100	2600
HC3 _S -45	750 ± 50	1490	-	-

Tabla III.37 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y Δ_C correspondiente a las fases L y C respectivamente y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$, para las muestras de las series $HS_{C4-\#}$ y $HC4_S-\#$.

Muestra	Δ_L (Hz)	$2\Delta_L$ (Hz)
HS _{C4} -0,5	310 ± 60	530
HS _{C4} -0,75	280 ± 40	560
HS _{C4} -1,25	250 ± 30	480
HS _{C4} -2	190 ± 30	390
HS _{C4} -4	-	-
HS _{C4} -5	-	-
HC4 _S -20	180 ± 30	-
HC4 _S -25	250 ± 30	480
HC4 _S -30	310 ± 70	700
HC4 _S -35	460 ± 90	940
HC4 _S -40	550 ± 80	1140
HC4 _S -45	740 ± 50	1510

Tabla III.38 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y Δ_C correspondiente a las fases L y C respectivamente y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$, para las muestras de las series HS_{C5}-# y HC5_S-#.

Muestra	Δ_L (Hz)	$2\Delta_L$ (Hz)	Δ_C (Hz)	$2\Delta_C$ (Hz)
HS _{C5} -0,75	290 ± 30	590	2300 ± 100	-
HS _{C5} -1,25	240 ± 40	500	2000 ± 300	-
HS _{C5} -2	180 ± 50	400	2000 ± 300	-
HS _{C5} -4	-	-	2000 ± 200	4000
HS _{C5} -5	-	-	1900 ± 300	4000
HC5 _S -20	160 ± 60	370	2200 ± 300	-
HC5 _S -25	240 ± 40	500	2000 ± 300	-
HC5 _S -30	340 ± 40	680	2200 ± 100	4300
HC5 _S -35	450 ± 50	890	2200 ± 200	4300
HC5 _S -40	650 ± 70	1300	2000 ± 100	4000
HC5 _S -45	600 ± 100	1400	2000 ± 200	4000

A modo de resumen, la Figura III.115 refleja la variación del desdoblamiento cuadrupolar en función de la concentración de surfactante (izquierda) y de copolímero (derecha). Se aprecia que Δ_L aumenta con la concentración de surfactante y disminuye con la de copolímero mientras que Δ_C se mantiene prácticamente constante en ambas series. Además el desdoblamiento cuadrupolar relacionado con la fase C es mucho mayor, indicando que se trata de una fase con muy poca agua, colapsada. Además su desdoblamiento aumenta a medida que la fracción de DADMAC en el copolímero aumenta, indicando que disminuye la cantidad de agua, de acuerdo con lo esperado.

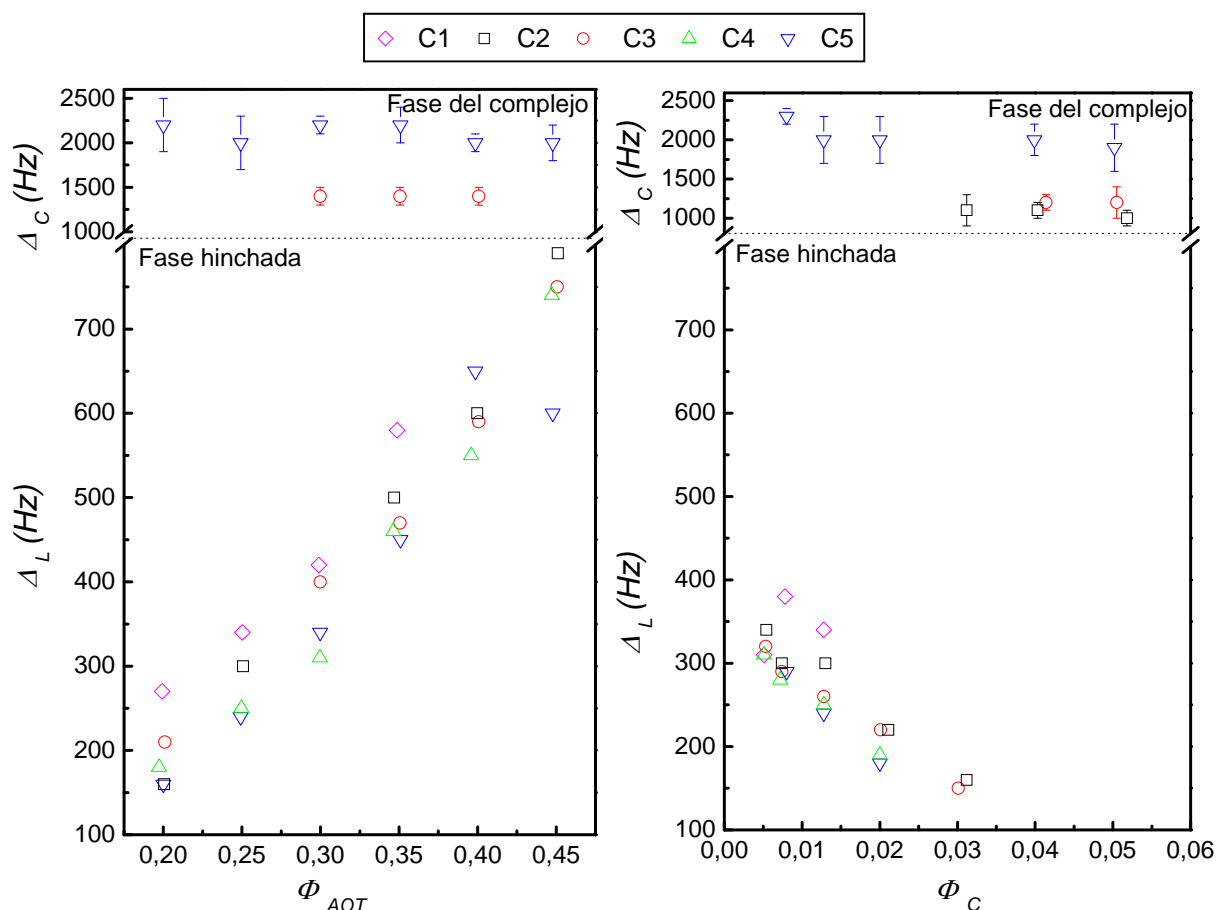


Figura III.115 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ_L y Δ_c , para las muestras de las series $HC_S\text{-}\#$ y $HS_C\text{-}\#$ en función de la fracción en volumen de AOT (izquierda) y del copolímero (derecha) respectivamente.

De la misma manera que hemos hecho en los sistemas anteriores, hemos empleado la difracción de rayos X de ángulo bajo con radiación sincrotrón (SAXS) para analizar la estructura de las fases anisotrópicas que existen en las muestras con copolímero.

En los difractogramas de SAXS de las muestras en las que varía la concentración de polímero (Figura III.116) se observa la existencia de una fase laminar hinchada, que denominaremos fase L, para la cual se detectan hasta 4 picos de difracción, cuya posición varía con la composición (Tabla III.39 a Tabla III.43). En el caso del copolímero C1 el espaciado disminuye al aumentar la concentración de polímero. Este comportamiento, similar al del sistema AOT/PA/agua, es debido a que se trata de un copolímero con una concentración de DADMAC muy pequeña, por lo que interacciona poco con el

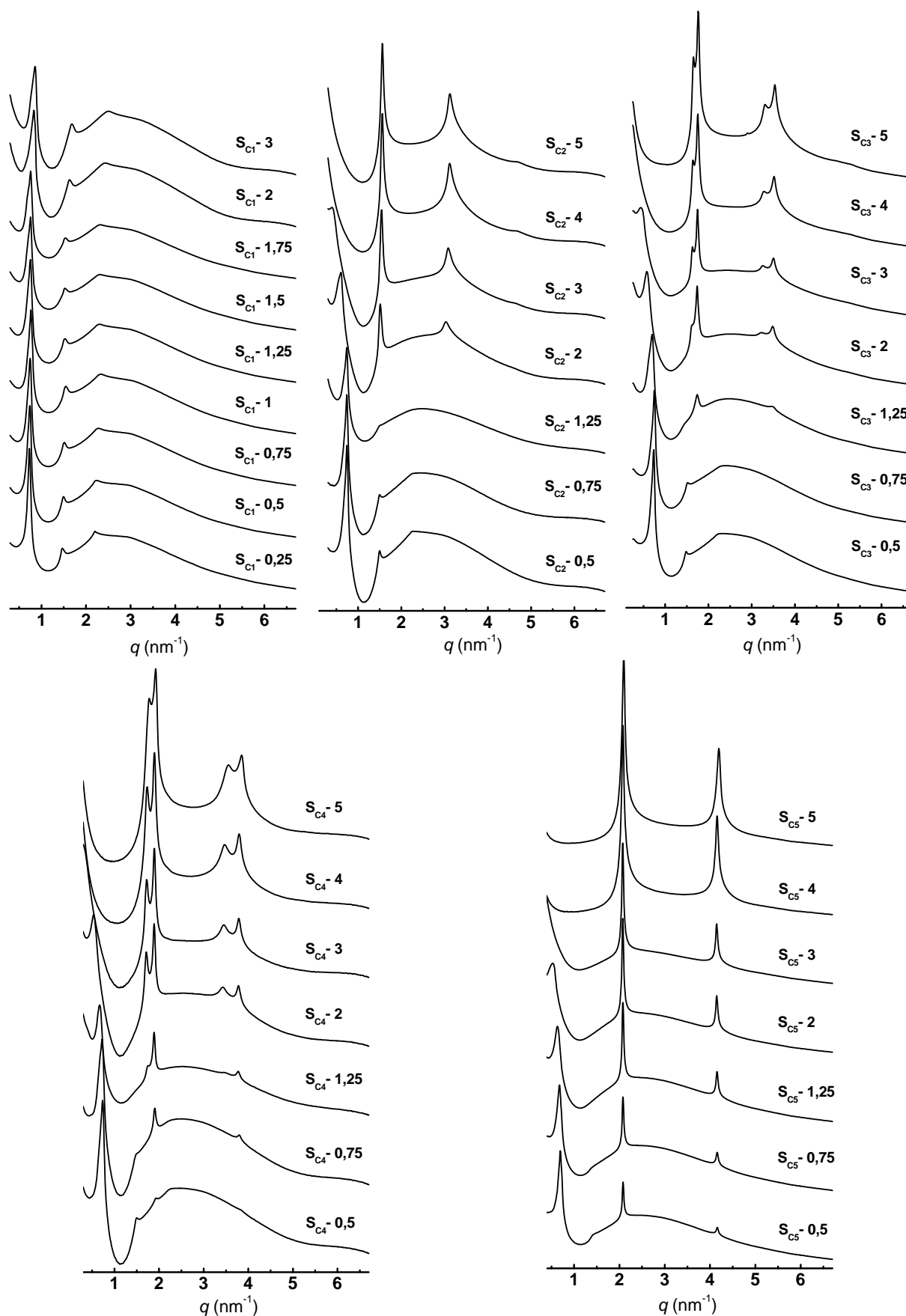


Figura III.116 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo de las series S_{C1} -#, S_{C2} -#, S_{C3} -#, S_{C4} -# y S_{C5} -#. Intensidad en unidades arbitrarias y escala logarítmica.

surfactante, y además tiene elevado peso molecular. Como fue explicado anteriormente, en estas condiciones, el polímero se separa en una microfase isotrópica llevándose consigo parte del agua, lo que explica la disminución del espaciado de la fase laminar. Es posible que arrastre consigo a una parte del AOT debido a su interacción con las unidades catiónicas de DADMAC, pero debe tratarse de una fracción pequeña, el efecto observado es esencialmente el de la compresión de las láminas debido a la microseparación de fases.

Tabla III.39 Posiciones de los picos y espaciados (d^L) correspondientes a la serie $S_{C1-\#}$. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas: $q_1^L:q_2^L:q_3^L:q_4^L=1:2:3:4$

Muestra	$q_1^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_4^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$d^L \pm 0,08$ (nm)
$S_{C1-0,25}^*$	0,730	1,464	2,197	2,946	8,61
$S_{C1-0,5}^*$	0,738	1,493	2,241	2,988	8,51
$S_{C1-0,75}$	0,745	1,515	2,278	3,012	8,43
S_{C1-1}	0,760	1,544	2,329	3,094	8,27
$S_{C1-1,25}$	0,752	1,530	2,300	2,992	8,36
$S_{C1-1,5}$	0,752	1,523	2,307	3,048	8,36
$S_{C1-1,75}$	0,752	1,537	2,315	3,161	8,36
S_{C1-2}	0,774	1,575	2,370	3,147	8,12
S_{C1-3}	0,797	1,626	2,441	3,356	7,88

*Estas dos muestras tienen un quinto pico que aparece a $4,39 nm^{-1}$. En relación 1:6 con el primer pico.

En los otros copolímeros, los picos correspondientes a la fase hinchada se mueven a valores menores de q^L con la concentración de copolímero, es decir, el espaciado aumenta con la concentración de polímero. Esto es debido a la formación del complejo polímero surfactante, el polímero interacciona con una gran cantidad de AOT para formar el complejo, por lo que se produce una disminución de la concentración de surfactante en la fase hinchada. De hecho, en estos copolímeros, además de la fase hinchada, se ven dos o tres picos característicos de otra fase laminar, cuya posición varía ligeramente con la composición. Se trata de una nueva fase laminar no hinchada que coexiste con la anterior, similar a la que se detectó en las muestras con DADMAC y PDADMAC, por lo que consideramos que se debe al complejo formado entre el copolímero y el surfactante, la denominaremos fase C. Al aumentar la concentración de copolímero disminuye la intensidad de los picos de la fase hinchada, y aumenta la de los

correspondientes a la fase colapsada, indicando que la proporción de la fase colapsada aumenta con el contenido de copolímero. De hecho, para las muestras con contenido en copolímero superior al 4%, en el caso de los copolímeros C2, C3, C4, y 3% en el caso del C5, la fase laminar hinchada desaparece y pasa a ser isotrópica. Como vimos anteriormente, cuando esto ocurre, se observa una separación de fases macroscópica, donde la fase superior es isotrópica, y la fase inferior es anisotrópica. La fase central que aparece en algunos casos puede deberse a que el proceso de separación de fases es lento, dando lugar a la formación de interfases, que son en realidad una mezcla de dos fases termodinámicas. Esta fase central generalmente no tiene orden, aunque se aprecia una pequeña contaminación producida por la fase anisotrópica inferior. Se ha observado también la formación de una pasta en el fondo de los tubos a partir del 2% de polímero (excepto para las muestras con C1), pero resulta muy difícil aislarla y analizar su estructura. En el caso en que se ha podido determinar su estructura (S_{C3-5}), se ha comprobado que es similar a la de la fase fluida inferior. Por lo tanto podemos concluir que no se trata de una fase más, es una consecuencia del proceso de separación de fases que, en algunos casos, da lugar a la existencia de interfases.

En las muestras con C3 y C4, a una concentración de polímero superior a 1,25% se aprecia una tercera fase laminar colapsada que varía poco con la composición y que denominaremos C'. Esta fase tiene asociados dos picos cuya intensidad aumenta también con la concentración de polímero, indicando también que la proporción de la nueva fase colapsada aumenta con el contenido de copolímero. Por lo tanto, en el caso de los copolímeros C3 y C4, se forman tres fases laminares, una hinchada (L) y dos colapsadas (C y C'). Estos resultados sugieren que se forman dos complejos distintos. Se pueden proponer diferentes razones para la formación de complejos con diferente estructura: (i) que las muestras hayan sido mezcladas incorrectamente, (ii) que se trate de muestras con composiciones bimodales, (iii) que se formen diferentes complejos debido a que los copolímeros adopten una diferente conformación al formar el complejo [Poghosyan 2009].

Tabla III.40 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie SC2-#. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas: $q_1^L:q_2^L:q_3^L=1:2:3$ y $q_1^C:q_2^C:q_3^C=1:2:3$

Muestra	$q_1^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$d^L \pm 0,1$ (nm)	$q_1^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$d^C \pm 0,02$ (nm)
SC2-0,5	0,738	1,501	2,275	8,5	-	-	-	-
SC2-0,75	0,738	1,501	2,265	8,5	-	-	-	-
SC2-1,25	0,738	1,501	-	8,5	-	-	-	-
SC2-2	0,606	-	-	10,4	1,516	3,028	-	4,14
SC2-3	0,393	-	-	16	1,546	3,087	4,628	4,06
SC2-4*	-	-	-	-	1,560	3,116	4,672	4,03
SC2-5*	-	-	-	-	1,560	3,123	4,672	4,03

* Muestras con separación de fases macroscópica. Los datos corresponden a la fase inferior

Tabla III.41 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie SC3-#. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas: $q_1^L:q_2^L:q_3^L=1:2:3$, $q_1^C:q_2^C=1:2$ y $q_1^C:q_2^C=1:2$

Muestra	$q_1^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$d^L \pm 0,08$ (nm)
SC3-0,5	0,738	1,486	2,227	8,51
SC3-0,75	0,753	1,523	2,278	8,34
SC3-1,25	0,701	1,443	-	8,96
SC3-2	0,577	-	-	10,89
SC3-3	0,437	-	-	14,38
SC3-4(inf)	-	-	-	-
SC3-5(inf)	-	-	-	-

Muestra	$q_1^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$d^C \pm 0,01$ (nm)	$q_1^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$d^C \pm 0,02$ (nm)
SC3-0,5	-	-	-	-	-	-
SC3-0,75	-	-	-	-	-	-
SC3-1,25	1,743	3,452	3,61	-	-	-
SC3-2	1,742	3,488	3,61	1,618	3,224	3,88
SC3-3	1,750	3,503	3,59	1,633	3,253	3,85
SC3-4(inf)*	1,757	3,517	3,58	1,640	3,283	3,83
SC3-5(inf)**	1,764	3,532	3,56	1,654	3,312	3,80

* La muestra SC3-4 tiene dos fases y la superior no tiene orden.

**La muestra SC3-5 tiene cuatro fases, la fase superior no tiene orden mientras que las dos fases, central y la "pasta" del fondo dan un patrón similar y los datos aparecen en la tabla.

Tabla III.42 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie $S_{C4-\#}$. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas: $q_1^L:q_2^L:q_3^L=1:2:3$, $q_1^C:q_2^C=1:2$ y $q_1^C:q_2^C=1:2$

Muestra	$q_1^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_3^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$d^L \pm 0,1$ (nm)
$S_{C4-0,5}$	0,738	1,501	2,257	8,5
$S_{C4-0,75}$	0,723	1,486	-	8,7
$S_{C4-1,25}$	0,665	-	-	9,5
S_{C4-2}	0,533	-	-	11,8
S_{C4-3}	0,336	-	-	18,7
S_{C4-4^*}	-	-	-	-
S_{C4-5^*}	-	-	-	-

Muestra	$q_1^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$d^C \pm 0,02$ (nm)	$q_1^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$d^C \pm 0,02$ (nm)
$S_{C4-0,5}$	1,927	3,843	3,26	-	-	-
$S_{C4-0,75}$	1,905	3,798	3,31	-	-	-
$S_{C4-1,25}$	1,890	3,777	3,32	1,756	3,473	3,58
S_{C4-2}	1,890	3,777	3,32	1,707	3,431	3,68
S_{C4-3}	1,890	3,784	3,32	1,721	3,453	3,65
S_{C4-4^*}	1,898	3,791	3,31	1,736	3,468	3,62
S_{C4-5^*}	1,927	3,850	3,26	1,780	3,556	3,53

*Estas dos muestras presentan una separación de fases macroscópica y la fase superior no tiene orden. Los datos corresponden a la fase inferior

Tabla III.43 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie $S_{C5-\#}$. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas: $q_1^L:q_2^L=1:2$ y $q_1^C:q_2^C=1:2$

Muestra	$q_1^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^L \pm 0,007$ (nm^{-1})	$d^L \pm 0,09$ (nm)	$q_1^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$q_2^C \pm 0,007$ (nm^{-1})	$d^C \pm 0,01$ (nm)
$S_{C5-0,5}$	0,694	1,420	9,05	2,080	4,162	3,02
$S_{C5-0,75}$	0,679	1,383	9,25	2,080	4,155	3,02
$S_{C5-1,25}$	0,635	-	9,90	2,073	4,155	3,03
S_{C5-2}	0,532	-	11,9	2,073	4,148	3,03
S_{C5-3}	-	-	-	2,073	4,148	3,03
S_{C5-4^*}	-	-	-	2,080	4,155	3,02
S_{C5-5^*}	-	-	-	2,094	4,192	3,00

*Estas dos muestras presentan separación de fases macroscópica y la fase superior no tiene orden

En la Figura III.117 se observan los difractogramas correspondientes a las series en las que se varía la concentración de surfactante. Se aprecian tres o cuatro picos en posiciones relativas 1:2:3:4 que se desplazan a valores mayores de q^L con la concentración de surfactante indicando la existencia de una mesofase laminar que se va deshinchando cuando aumenta la concentración de surfactante. Cuando aumenta el contenido de tensioactivo, la intensidad del primer pico de difracción disminuye hasta casi desaparecer y posteriormente aumenta. Como ya se ha explicado anteriormente este comportamiento es característico del sistema AOT/agua, sin embargo en presencia de copolímero esta anomalía ocurre a una concentración de AOT inferior con respecto a la del sistema binario.

En las muestras con C2, C3 y C5, además de los picos correspondientes a la fase laminar hinchada (L) que se acaba de analizar, se aprecian otros dos picos con posiciones relativas 1:2, correspondientes a la fase colapsada correspondiente al complejo formado entre el copolímero y el surfactante (fase C). En las muestras con el copolímero C4 se aprecian además otros dos nuevos picos con posiciones relativas 1:2 que indicarían la existencia de una tercera fase laminar (C').

En las tablas (Tabla III.44 a la Tabla III.48) se recogen las posiciones de los picos de difracción, su asignación a las fases que coexisten, su posición relativa y el espaciado asociado a las fases encontradas para las muestras de las series C_S-#. En el caso del copolímero C1 los patrones obtenidos son similares a los que hemos encontrado en las muestras con PA. Es decir, solo se observa una fase laminar hinchada y su espaciado disminuye con la concentración de surfactante, como cabe esperar.

En las muestras correspondientes al copolímero C2 se detecta la formación del complejo a partir del 30% de surfactante, coincidiendo por tanto con el punto en el que la muestra pasa de ser turbia a ser opaca. Por otra parte es destacable que, para la muestra C2_S-45 no se observe el pico correspondiente a la fase colapsada. Esto puede ser debido a que está solapado con el de la fase hinchada. De hecho, las micrografías sin polarizadores cruzados, indican que existe una separación de fases.

En las muestras del copolímero C3, se detecta la formación del complejo a partir del 25% de surfactante, y de nuevo coincide con el punto en el que la muestra pasa de ser turbia a ser opaca.

Para el resto de copolímeros todas las muestras son opacas y el complejo se detecta por SAXS, incluso a la menor concentración de surfactante estudiada (20%). Por lo tanto la opacidad de las muestras parece ser un buen indicativo de la formación del complejo. Todas las muestras, revelan un comportamiento similar al del sistema AOT/PD/H₂O, salvo las que contienen el copolímero C4 para las que se han detectado dos fases colapsadas.

Un hecho común en todas las series es que el espaciado de la fase L disminuye mientras que los espaciados de las dos fases colapsadas, (C) y (C') varían poco con el contenido de surfactante.

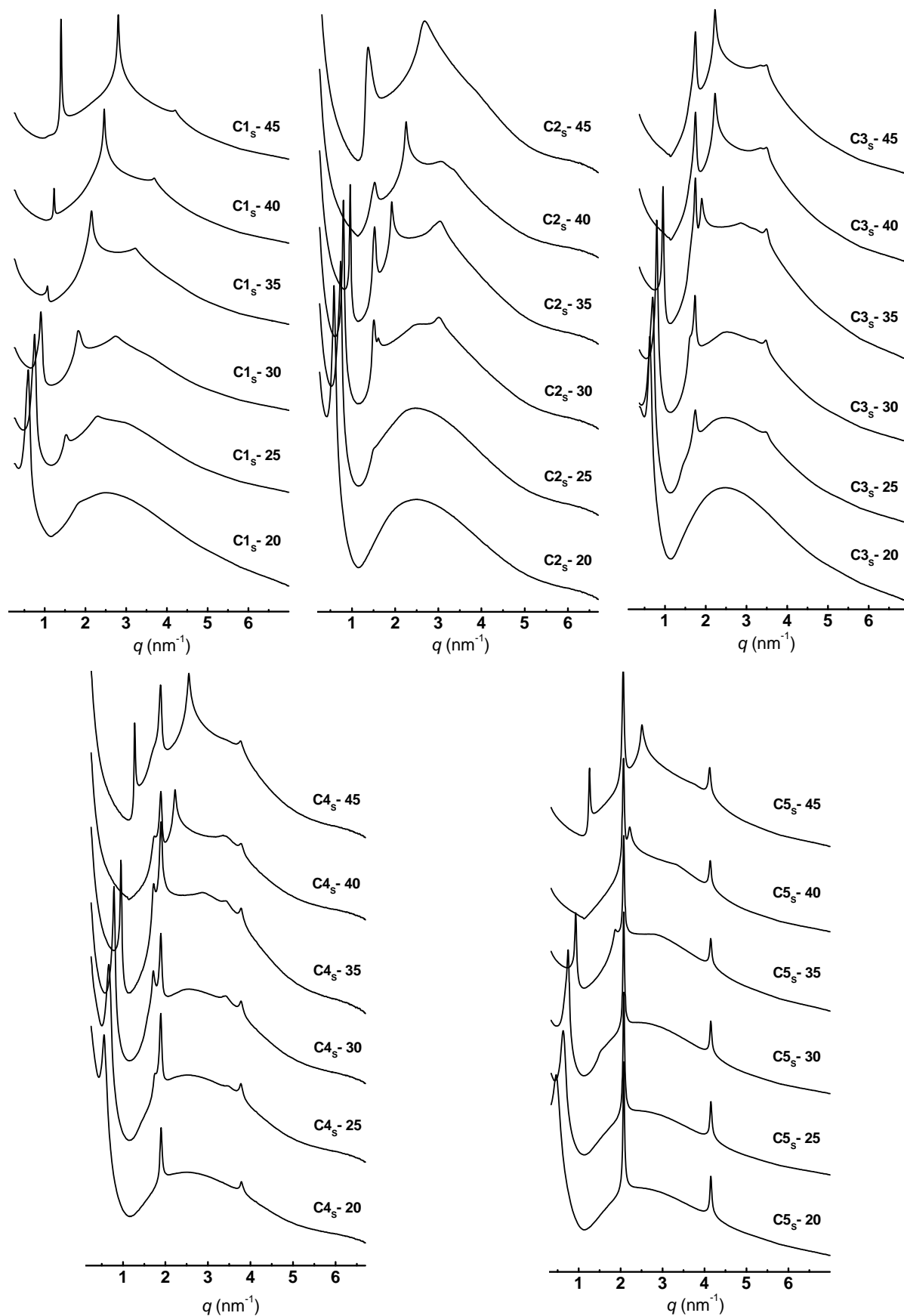


Figura III.117 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo de las series C1_s-#, C2_s-#, C3_s-#, C4_s-# y C5_s-#. Intensidad en unidades arbitrarias y escala logarítmica.

Tabla III.44 Posiciones de los picos y espaciado (d^L) correspondientes a la serie C1_S-#. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas: $q_1^L:q_2^L:q_3^L:q_4^L = 1:2:3:4$

Muestra	$q_1^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_2^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_3^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_4^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$d^L \pm 0,1$ (nm)
C1 _S -20	0,591	1,236	1,845	-	10,6
C1 _S -25	0,752	1,530	2,300	3,019	8,4
C1 _S -30	0,906	1,823	2,733	3,701	6,9
C1 _S -35	1,068	2,150	3,217	4,390	5,9
C1 _S -40	1,229	2,461	3,691	-	5,1
C1 _S -45	1,398	2,806	4,199	-	4,5

Tabla III.45 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie C2_S-#. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas: $q_1^L:q_2^L:q_3^L = 1:2:3$ y $q_1^C:q_2^C = 1:2$

Muestra	$q_1^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_2^L \pm 0,01$ (nm ⁻¹)	$q_3^L \pm 0,01$ (nm ⁻¹)	$d^L \pm 0,1$ (nm)	$q_1^C \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_2^C \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$d^C \pm 0,02$ (nm)
C2 _S -20	0,584	-	-	10,8	-	-	-
C2 _S -25	0,738	1,501	-	8,5	-	-	-
C2 _S -30	0,804	1,612	2,421	7,8	1,509	3,020	4,16
C2 _S -35	0,958	1,920	2,896	6,6	1,523	3,038	4,13
C2 _S -40	-	2,250	3,358	5,6	1,523	3,055	4,13
C2 _S -45	1,376	2,683	-	4,6	-	-	-

Tabla III.46 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie C3_S-#. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas: $q_1^L:q_2^L:q_3^L = 1:2:3$ y $q_1^C:q_2^C = 1:2$

Muestra	$q_1^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_2^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_3^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$d^L \pm 0,1$ (nm)	$q_1^C \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_2^C \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$d^C \pm 0,01$ (nm)
C3 _S -20	0,620	-	-	10,1	-	-	-
C3 _S -25	0,701	1,443	-	9,0	1,743	3,452	3,60
C3 _S -30*	0,796	1,618	2,498	7,9	1,735	3,473	3,62
C3 _S -35	0,950	1,904	2,857	6,6	1,743	3,488	3,61
C3 _S -40**	1,105	2,227	3,341	5,7	1,750	3,488	3,59

*C3_S-30 esta muestra tiene un cuarto pico a 3,210 nm⁻¹ que está en relación 1:4 con el q_1^L . **En la muestra C3_S-40 casi no se ve el primer pico pero se observan los dos siguientes.

Tabla III.47 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie C4_S-#. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas: $q_1^L:q_2^L:q_3^L = 1:2:3$, $q_1^C:q_2^C = 1:2$ y $q_1^C:q_2^C = 1:2$

Muestra	$q_1^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_2^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_3^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$d^L \pm 0,1$ (nm)
C4 _S -20	0,555	-	-	11,3
C4 _S -25	0,665	-	-	9,4
C4 _S -30	0,790	1,597	2,529	7,9
C4 _S -35*	0,951	1,898	2,867	6,6
C4 _S -40	1,105	2,221	3,358	5,7
C4 _S -45	1,274	2,544	3,762	4,9

Muestra	$q_1^C \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_2^C \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$d^C \pm 0,01$ (nm)	$q_1^C \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_2^C \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$d^C \pm 0,02$ (nm)
C4 _S -20	1,898	3,784	3,31	-	-	-
C4 _S -25	1,890	3,777	3,32	1,756	3,473	3,58
C4 _S -30	1,890	3,777	3,32	1,714	3,395	3,67
C4 _S -35*	1,890	3,777	3,32	1,722	3,417	3,65
C4 _S -40	1,890	3,777	3,32	1,744	3,413	3,65
C4 _S -45	1,883	3,762	3,34	1,699	3,358	3,62

*En la muestra C4_S-35: el segundo pico de la fase L y el primero de la fase C solapan dando lugar a un pico muy intenso a 1,890 nm⁻¹.

Tabla III.48 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie C5_S-#. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas: $q_1^L:q_2^L:q_3^L = 1:2:3$ y $q_1^C:q_2^C = 1:2$

Muestra	$q_1^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_2^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_3^L \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$d^L \pm 0,2$ (nm)	$q_1^C \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$q_2^C \pm 0,007$ (nm ⁻¹)	$d^C \pm 0,01$ (nm)
C5 _S -20	0,466	-	-	13,5	2,072	4,148	3,03
C5 _S -25	0,635	-	-	9,9	2,073	4,155	3,03
C5 _S -30	0,745	1,515	-	8,4	2,072	4,148	3,03
C5 _S -35	0,928	1,874	-	6,8	2,072	4,148	3,03
C5 _S -40	1,138	2,219	3,327	5,5	2,072	4,141	3,03
C5 _S -45	1,258	2,513	3,780	5,0	2,065	4,126	3,04

A modo de resumen, la Figura III.118 se representa la variación del espaciado de la fase hinchada, d^L y el de las fases colapsadas: d^C y d^C , en función del contenido en AOT y copolímero.

En ambas series, $C_S\text{-}\#$ y $S_C\text{-}\#$, los complejos copolímero-surfactante tienen un espaciado diferente para cada copolímero, pudiéndose apreciar que disminuye a medida que aumenta la densidad de carga en los copolímeros. De hecho en todos los casos es superior al que se ha encontrado para el homopolímero (sistema AOT/PD/ H_2O). Además, el espaciado de los complejos se mantiene casi constante, independientemente del contenido en surfactante o de copolímero en la muestra.

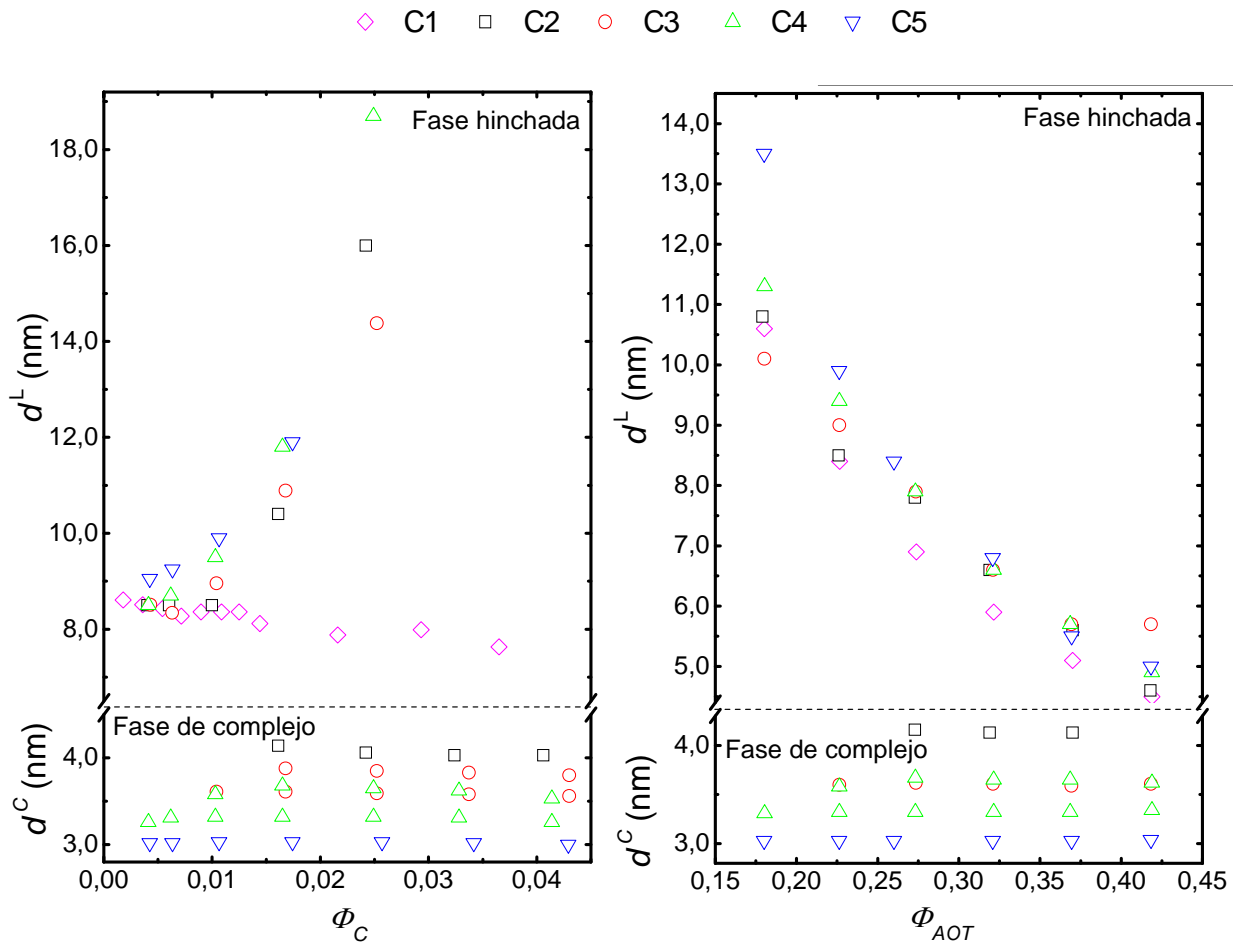


Figura III.118 Variación del espaciado (d^L y d^C) en las muestras de las series $S_C\text{-}\#$ y $C_S\text{-}\#$ en función de la fracción en volumen de copolímero y de surfactante respectivamente.

Las unidades de DADMAC tienen una interacción electrostática fuerte con el AOT por lo que se adsorben sobre la interfase dando lugar a complejos con el AOT de estequiometría (n_D/n_{AOT}) variable y con un contenido en agua también variable. Los copolímeros estudiados contienen además segmentos formados por unidades de acrilamida que no tienen una interacción fuerte con el AOT por lo que tenderán a

disponerse preferentemente en la región acuosa. Partiendo de esta hipótesis vamos a estimar su composición empleando una variación del modelo presentado anteriormente para el sistema PDADMAC/AOT que tenga en cuenta la variación de la densidad de carga en los copolímeros.

Por tratarse de una estructura laminar se puede suponer para la fase del complejo (C) una ley de hinchamiento similar a la del sistema binario AOT/agua de forma que:

$$d^C = d^* + d_{w+A}^C \quad (\text{III. 41})$$

donde d^C es el espaciado característico de la fase laminar, d^* representa al espaciado característico del complejo AOT/DADMAC en su estado deshidratado y d_{w+A}^C corresponde al espaciado de la lámina que contiene el agua junto con los segmentos de acrilamida del copolímero.

Igualmente, se considera que el complejo deshidratado está formado por bicapas de AOT ($d_{AOT} = 1,95$ nm) y unidades de DADMAC del copolímero absorbido sobre ellas con un espaciado característico d_D , de forma que:

$$d^* = d_{AOT} + d_D \quad (\text{III. 42})$$

Puesto que se trata de un sistema laminar, el cociente entre los espaciados d_D y d_{AOT} será equivalente al cociente entre los volúmenes de DADMAC y AOT en el complejo (V_D^C y V_{AOT}^C):

$$\frac{d_D}{d_{AOT}} = \frac{V_D^C}{V_{AOT}^C} \quad (\text{III. 43})$$

Por otra parte, resulta evidente que este cociente es proporcional a la relación molar entre las dos unidades que forman el complejo (n_D/n_{AOT}):

$$\frac{V_D^C}{V_{AOT}^C} = \frac{\rho_{AOT} M_D n_D}{\rho_{PD} M_{AOT} n_{AOT}} \quad (\text{III. 44})$$

donde, $\rho_{AOT} = 1,14$ g/mL, $\rho_{PD} = 1,23$ g/mL, son las densidades del AOT y del PDADMAC (considerando la densidad media de PD1 y PD2) y $M_{AOT} = 444,56$ g/mol y $M_D = 161,5$ g/mol son los pesos moleculares del AOT y de la unidad monomérica, DADMAC.

El volumen total de esta fase C (V^C) será la suma del volumen de todos los componentes:

$$V^C = V_D^C + V_A^C + V_{AOT}^C + V_w^C \quad (\text{III. 45})$$

donde, V_A^C es el volumen de los segmentos de acrilamida en el copolímero y V_w^C es el volumen del agua. Sin más que dividir por V^C , el numerador y el denominador de la expresión (III. 44) tenemos que:

$$\frac{V_D^C}{V_{AOT}^C} = \frac{\varphi_D^C}{\varphi_{AOT}^C} \quad (\text{III. 46})$$

donde, φ_D^C y φ_{AOT}^C son las fracciones en volumen de las unidades de DADMAC y AOT en la fase del complejo.

A partir de las expresiones(III. 42), (III. 43) y (III. 45) se puede deducir fácilmente que:

$$d^* = d_{AOT} \left(1 + \frac{\varphi_D^C}{\varphi_{AOT}^C} \right) \quad (\text{III. 47})$$

Una vez que se conoce d^* podemos emplear la expresión (III. 41) para estimar d_{w+A}^C y, por tanto, la fracción en volumen de agua y acrilamida en esta fase, φ_{w+A}^C a partir de la siguiente relación:

$$\varphi_{w+A}^C = \frac{d_{w+A}^C}{d^C} \quad (\text{III. 48})$$

Por otra parte, teniendo en cuenta que se debe cumplir que:

$$\varphi_D^C + \varphi_{AOT}^C + \varphi_{w+A}^C = 1 \quad (\text{III. 49})$$

Esta expresión se puede transformar fácilmente en:

$$\varphi_{AOT}^C = \frac{1 - \varphi_{w+A}^C}{1 + \frac{\varphi_D^C}{\varphi_{AOT}^C}} \quad (\text{III. 50})$$

que permite determinar φ_{AOT}^C , puesto que φ_{w+A}^C y $\varphi_D^C / \varphi_{AOT}^C$ fueron determinados previamente.

La fracción en volumen de DADMAC en el copolímero (α) definida como:

$$\alpha = \frac{V_D}{V_D + V_A} \quad (\text{III. 51})$$

Se puede estimar a partir de su fracción molar y de las densidades de los homopolímeros. Con este dato y φ_D^C se puede calcular la fracción en volumen de copolímero en el complejo:

$$\varphi_{cop}^C = \frac{\varphi_D^C}{\alpha} \quad (\text{III. 52})$$

Por lo tanto, la fracción en volumen del agua en la fase del complejo, φ_w^C , puede calcularse mediante:

$$\varphi_w^C = \varphi_{w+A}^C - (1 - \alpha)\varphi_{cop}^C \quad (\text{III. 53})$$

Así, con este modelo podemos estimar la composición de la fase del complejo asumiendo una estequiometría para el complejo.

Podemos calcular también la proporción de cada fase (L y C). Para ello partimos de la siguiente expresión que relaciona la fracción en volumen global de agua con la correspondiente en cada fase:

$$\varphi_w^C \frac{V^C}{V_T} + \varphi_w^L \frac{V^L}{V_T} = \Phi_w \quad (\text{III. 54})$$

Puesto que el volumen total es la suma de los volúmenes de las dos fases, es decir:

$$V_T = V^L + V^C \quad (\text{III. 55})$$

Se llega a que:

$$\frac{V^L}{V_T} = \frac{\Phi_w - \varphi_w^C}{\varphi_w^L - \varphi_w^C} \quad (\text{III. 56})$$

donde, para este cálculo se puede considerar que $\varphi_w^L \approx 1 - d_{AOT}/d$ dado que la concentración de polímero es pequeña en comparación con el contenido de agua.

Una vez conocida la composición de la fase C y V^L/V_T podemos determinar la composición de la fase L. La fracción en volumen de AOT en esta fase se puede calcular como:

$$\varphi_{AOT}^L = \frac{d_{AOT}}{d} \quad (\text{III. 57})$$

La fracción en volumen de copolímero en esta fase φ_{cop}^L viene dada por:

$$\varphi_{cop}^C \frac{V^C}{V_T} + \varphi_{cop}^L \frac{V^L}{V_T} = \Phi_{cop} \quad (\text{III. 58})$$

y el valor de φ_w^L se calcula como:

$$\varphi_w^L = 1 - \varphi_{AOT}^L - \varphi_{cop}^L \quad (\text{III. 59})$$

La fracción en volumen global de AOT en las muestras, obtenidas utilizando este modelo Φ_{AOT}^T pueden estimarse a partir de:

$$\varphi_{AOT}^C \frac{V^C}{V_T} + \varphi_{AOT}^L \frac{V^L}{V_T} = \Phi_{AOT}^T \quad (\text{III. 60})$$

Como hemos visto, empleando el modelo es posible determinar la composición de las dos fases a partir del parámetro n_D/n_{AOT} . La forma de estimar este parámetro consiste en ajustarlo para que la diferencia entre Φ_{AOT}^T y el valor experimental (Φ_{AOT}) sea la menor posible.

El modelo es solo válido para las muestras que tienen dos fases L y C. No obstante, en el caso de las muestras que presentan tres fases, una hinchada y dos colapsadas (L, C y C'), se puede estimar la composición de cada fase si aplicamos el modelo dos veces; primero suponiendo que solo existe las fases L+C y luego considerando las otras dos fases L+C', obtenemos así un intervalo para dicha composición.

La influencia del contenido de DADMAC en los copolímeros empleados, se analiza a través de Figura III.119 y Figura III.120, donde cada gráfica contiene los resultados obtenidos para las muestras que tienen la misma composición global. También se han incluido los puntos correspondientes a la mezcla binaria AOT/agua y los correspondientes al homopolímero PDADMAC. Se ha representado la composición de las fases encontradas en función del contenido global de unidades de DADMAC, expresado como fracción en volumen y calculado como:

$$\Phi_D = \alpha \Phi_{cop} \quad (\text{III. 61})$$

En estas figuras se puede observar que, para la fase hinchada no se aprecian cambios importantes en la composición y que su contenido de polímero es despreciable. Por el contrario, a pesar de la pequeña cantidad de polímero adicionada (0,5-3%), se aprecia un cambio significativo en la composición del complejo al aumentar el contenido de DADMAC en el copolímero. Se observa que disminuye la proporción de agua y aumenta la de polímero y AOT. Esto se explica teniendo en cuenta que las unidades de acrilamida tienen tendencia a rodearse de agua, mientras que las unidades de DADMAC son las que interaccionan con el AOT. En el caso de las muestras que tienen dos fases colapsadas los dos puntos representados para cada componente delimitan el intervalo

de composición.

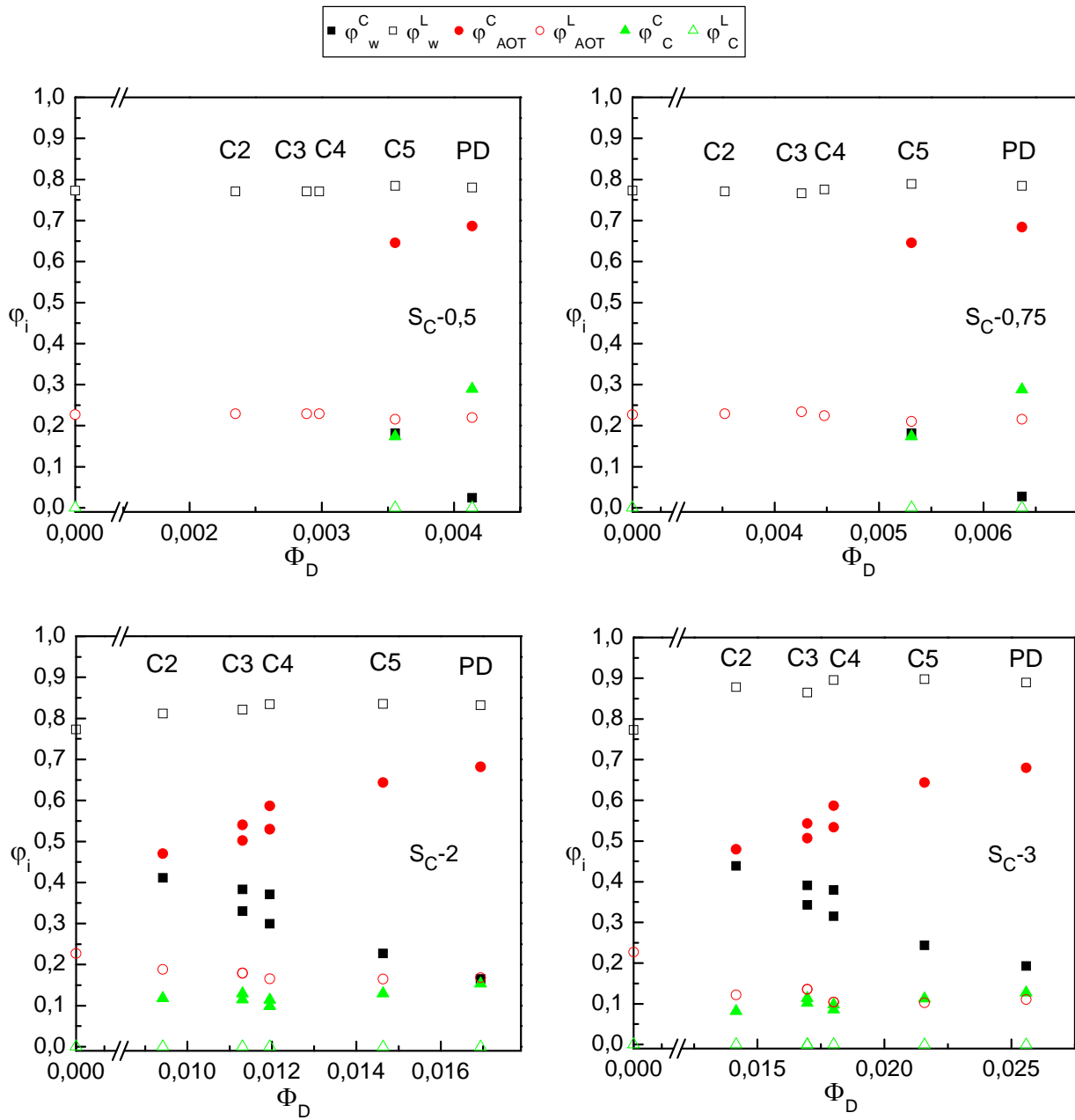


Figura III.119 Composición de las fases encontradas para las muestras de las series $S_C-#$ en función de la fracción en volumen de DADMAC.

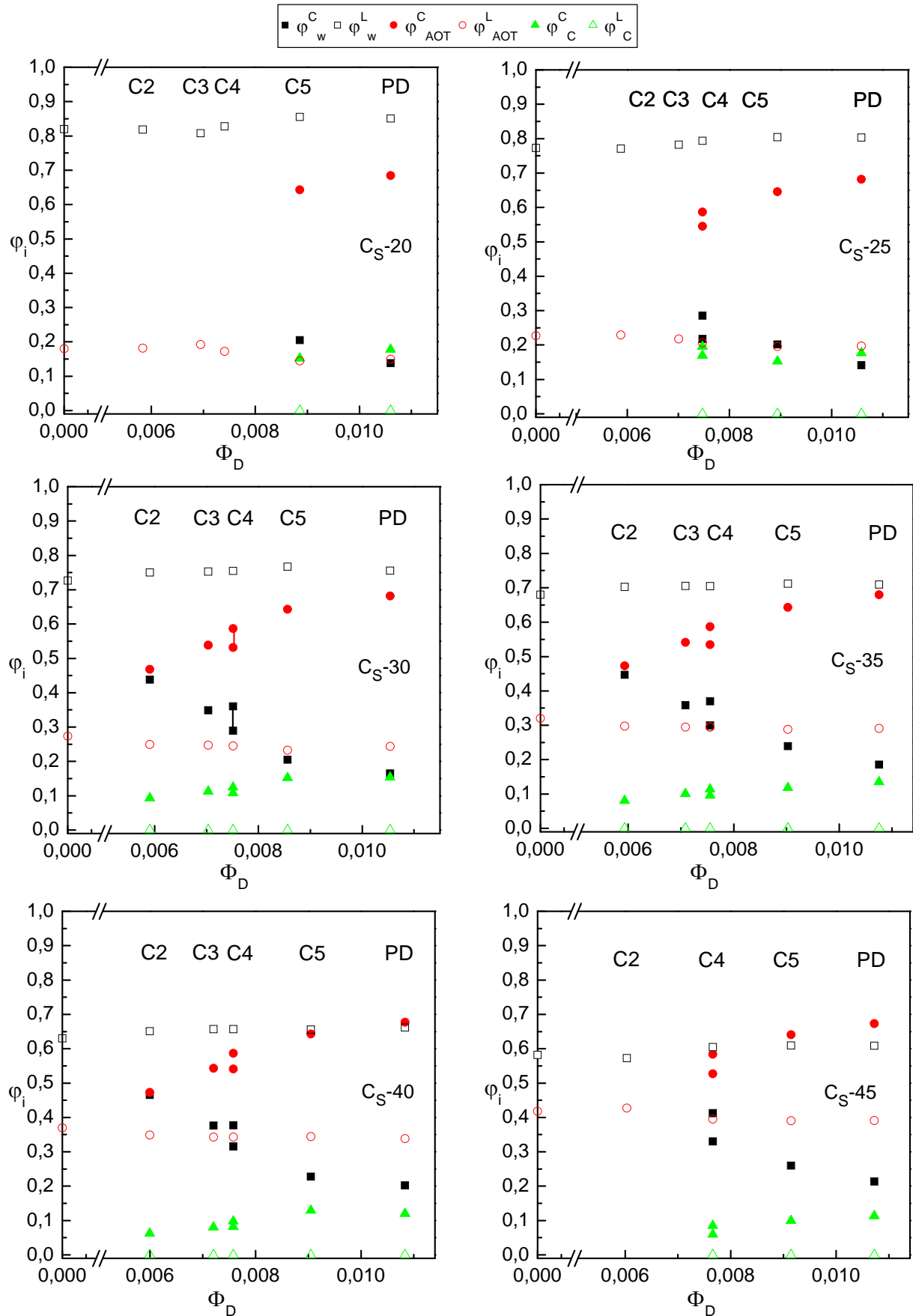


Figura III.120 Composición de las fases encontradas para las muestras de las series $C_S-\#$ en función de la fracción en volumen de DADMAC.

En la Figura III.121 se representa la fracción en volumen de fase hinchada (V^L/V_T) para las dos series estudiadas. En las series donde se varía la concentración de polímero se representa frente al contenido global de DADMAC (Φ_D). En ella, la proporción de fase hinchada, L, disminuye con la cantidad de polímero. Este efecto es mayor a medida que aumenta el contenido de acrilamida en el copolímero. La línea de tendencia que definen las muestras con una fase hinchada laminar extrapola correctamente con la muestra del 4%, a partir de la cual se ha detectado que la fase hinchada es isotrópica. A partir de este punto no se observan variaciones en la proporción del volumen de fase hinchada. Se aprecia un cambio en la proporción de volumen de las fases en función de la composición del copolímero. Concretamente, se forma mayor cantidad de complejo a medida que aumenta el contenido de acrilamida en el copolímero. Como se ha visto anteriormente, esto está relacionado con un mayor contenido de agua en el complejo.

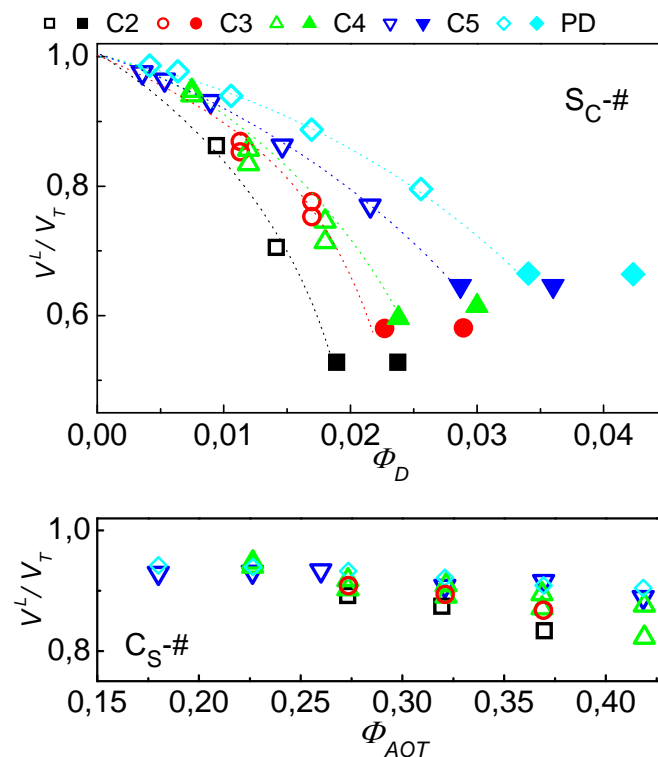


Figura III.121 Proporción de fase hinchada: para las series $S_C\text{-\#}$ en función del contenido global de unidades de DADMAC expresado como fracción en volumen y para las series $C_S\text{-\#}$ en función de la fracción en volumen de AOT. Símbolos abiertos: muestras con fase hinchada laminar. Símbolos cerrados: muestras con fase hinchada isotrópica.

Para las series donde varía el contenido en AOT se ha representado la fracción en volumen de fase hinchada en función de Φ_{AOT} , observándose que la proporción de

volumen de fase hinchada disminuye ligeramente con la concentración de AOT. En estas muestras la cantidad de polímero es constante y el cambio observado se debe a la mayor incorporación de AOT en el complejo formado, como se verá a continuación cuando analicemos la variación en la estequiometría del complejo formado. Por otra parte, dado que estas muestras contienen solo un 1,25% de polímero, las diferencias entre los diferentes copolímeros, no son importantes, aunque se confirma la tendencia observada anteriormente. Es decir, los copolímeros con mayor concentración de acrilamida tienen una proporción de fase hinchada laminar menor.

En la Figura III.122 superior se representa, para las series S_C -#, la estequiometría del complejo (n_D/n_{AOT}), en función de la proporción entre unidades de DADMAC y de AOT en la mezcla (N_D/N_{AOT}). En contra de lo esperado se observa que en cada serie, al aumentar N_D/N_{AOT} disminuye estequiometría. En la figura se han incorporado los resultados obtenidos para el PDADMAC, observándose un comportamiento similar al de los copolímeros. Para entender este resultado debemos tener en cuenta que, cuando se forma el complejo, las unidades de AOT interaccionan con las de DADMAC liberando al medio los contraiones (Cl^- y Na^+). Como fue propuesto anteriormente [Mironov 1998], este aumento de la fuerza iónica en el medio induce a la formación de complejos con mayor contenido de surfactante.

Esta tendencia es extrapolable hasta el punto correspondiente a la muestra en la que la fase hinchada pasa, de tener una estructura laminar a isotrópica (S_C -4) y a partir de ese momento la estequiometría permanece constante. Esto se comprende si consideramos que la fase hinchada constituye un reservorio de AOT, de forma que al ir adicionando polímero va disminuyendo la cantidad de AOT disponible para formar el complejo. Cuando la fase hinchada es isotrópica no habrá suficiente AOT en el medio para continuar la tendencia. A partir de este momento la estequiometría será aproximadamente igual a la proporción entre la cantidad global de DADMAC y AOT en la muestra.

En las series C_S -#, de acuerdo con lo esperado, la estequiometría del complejo, disminuye con el contenido global de AOT (Figura III.122 inferior), es decir la estequiometría viene marcada por la proporción de DADMAC en las muestras (N_D/N_{AOT}).

Adicionalmente, se observa en ambas series que la estequiometría aumenta con el contenido de DADMAC en el copolímero. En los copolímeros con menor contenido de DADMAC, la distancia entre grupos cargados es grande y, debido a su alto contenido de acrilamida, contienen una gran cantidad de agua. Como consecuencia, para formar complejos laminares se necesita una mayor cantidad de AOT. En el Figura III.123 se ilustra esta variación de la estequiometría para dos copolímeros con diferente composición de DADMAC y para el PDADMAC.

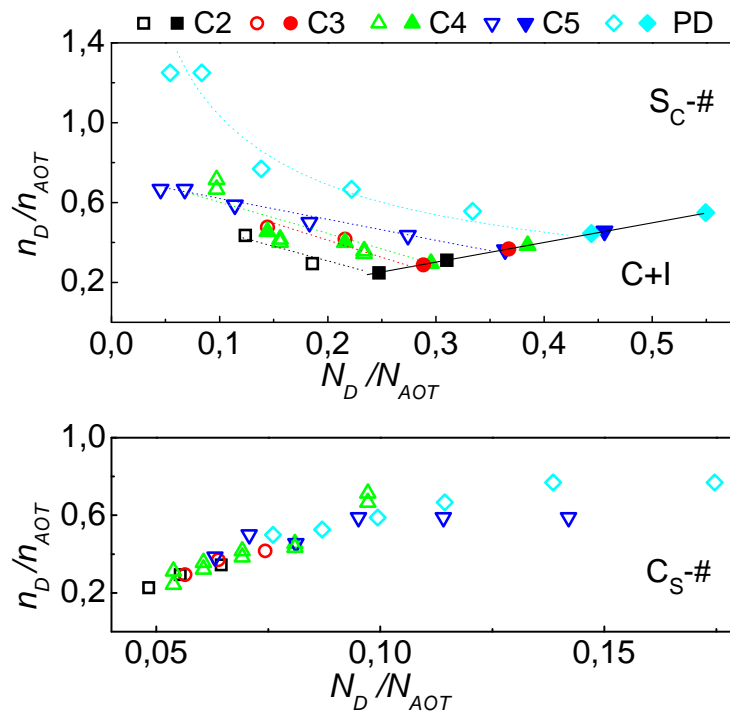


Figura III.122 Estequiometría del complejo, n_D/n_{AOT} , para las series $S_C\text{-\#}$ y $C_S\text{-\#}$ en función de la relación entre moles de DADMAC y AOT en las mezclas. Símbolos abiertos: muestras con fase hinchada laminar. Símbolos cerrados: muestras con fase hinchada isotrópica.

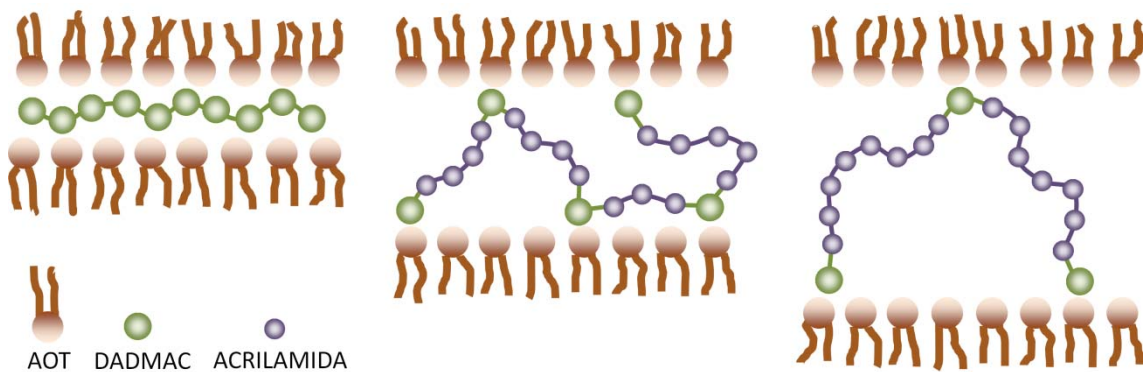


Figura III.123 Esquema que ilustra la variación de la estequiometría del complejo con el contenido de DADMAC en el polímero.

A partir del análisis de los resultados de SAXS, RMN de ^2H , microscopía óptica, la apreciación visual de las muestras y la aplicación del modelo propuesto se puede deducir el número y tipo de fases que se forman en cada muestra estudiada. Así, en las series donde varía el contenido de polímero y se mantiene constante el de surfactante se observan las siguientes diferencias dependiendo de la composición del copolímero:

- $S_{C1-\#}$: No se detecta complejo por SAXS y RMN de ^2H , el espaciado disminuye con el contenido de polímero, mientras que el desdoblamiento cuadrupolar aumenta. Por lo tanto en el sistema coexisten dos fases: una sería una fase laminar compuesta por AOT y agua (L), la otra estaría formada por el polímero hinchado que se llevaría consigo una parte del agua y del AOT produciendo una compresión efectiva de las láminas. Esta suposición está de acuerdo con el hecho de que el polímero tiene un tamaño grande comparado con el espaciado de las láminas de agua. Por otra parte los grupos cargados interaccionarían con algunas moléculas de AOT, aunque la cantidad de este no sería suficiente para formar una fase ordenada, por lo que se trataría de una fase isotrópica (I) detectable por RMN de ^2H y no por SAXS. Por lo tanto en estas muestras coexiste una fase isotrópica con una laminar (L+I).
- $S_{C2-\#}$: Cuando la concentración de polímero es inferior al 2% hay una sola fase laminar hinchada pero, como vimos anteriormente, las muestras son turbias y la muestra con 1,25% de polímero presenta un patrón de separación de fases microscópicas. Además, el espaciado es ligeramente inferior al esperado sugiriendo que el polímero se excluye de las láminas llevándose consigo una parte del agua y del AOT. Cuando la concentración de polímero es 2-3% se observa la fase L y una estructura laminar colapsada, C. Por último, cuando la concentración de polímero es superior al 3% se observa una separación de fases macroscópica. La fase superior es isotrópica (M), mientras que la inferior mantiene la estructura laminar colapsada.
- $S_{C3-\#}$: Cuando la concentración de polímero es inferior al 1,25% hay una sola fase laminar hinchada, pero las muestras son ligeramente turbias. Adicionalmente, la muestra con un contenido de polímero de 0,75% presenta un patrón de separación de fases microscópicas. En estas muestras, el espaciado es inferior al esperado, sugiriendo que el polímero se excluye de las láminas llevándose consigo una parte del agua y del AOT por lo que se trata de muestras con estructura L+I. Cuando la concentración de polímero es 1,25%, el sistema presenta las fases L y C pero el

modelo no consigue ajustar los resultados obtenidos. Por tratarse de una muestra límite, puede suponerse que una fracción del polímero está formando una fase isotrópica, de forma que coexisten las tres fases: L+C+I. Para concentraciones de polímero de 2-3% se observa una fase L y dos complejos ordenados, C+C'. Para concentraciones de polímero superiores al 3% se observa una separación de fases macroscópica (M+C).

- $S_{C4-#}$: Cuando la concentración de polímero es inferior al 1,25% se observan mediante SAXS y RMN de 2H dos estructuras, una correspondiente a la fase L y otra a la fase colapsada, C, pero de nuevo el modelo no consigue ajustar los resultados obtenidos, por similitud con los casos anteriores puede suponerse que coexisten las fases: L+C+I. Para concentraciones de polímero comprendidas entre 1,25-3% se observa una fase L y dos complejos ordenados (C+C'). Para concentraciones de polímero superiores al 3% se observa una separación de fases macroscópica (M+C).
- $S_{C5-#}$ y $S_{PD-#}$: Cuando la concentración de polímero es inferior al 4% el sistema presenta las fases L y C. A partir de esta concentración se observa una separación de fases macroscópica (M+C).

En las series donde varía el contenido de surfactante y se mantiene constante el de polímero se aprecian las siguientes diferencias para los copolímeros estudiados:

- $C1s-#$: No se detecta complejo por SAXS y el espaciado disminuye con el contenido de AOT de acuerdo con lo esperado. Como se ha explicado anteriormente (serie $S_{C1-#}$) el polímero se excluye formando una fase isotrópica, por lo que coexisten las fases L+I.
- $C2s-#$: En las muestras con menor contenido de surfactante (20 y 25%) solo se detecta por SAXS y RMN de 2H una fase laminar hinchada, pero ambas muestras son turbias, además la micrografía de la muestra con 25 % presenta un patrón de separación de fases y las medidas de RMN de 2H muestran la presencia de un pico central intenso y estrecho. Esto sugiere que coexisten la fase L y la fase I. Cuando aumenta la concentración de AOT, se observan dos estructuras, una correspondiente a la fase L y otra a una fase colapsada, C.
- $C3s-#$: En la muestra con menor contenido de surfactante (20%) solo se detecta mediante SAXS una fase laminar hinchada, pero la muestra es turbia y su

micrografía presenta un patrón de separación de fases y en las medidas de RMN de ^2H se aprecia la presencia del pico central relacionado con la fase isotrópica. Esto sugiere la coexistencia de las fases L+I. De acuerdo con esto, el espaciado es ligeramente inferior al del sistema binario. Las muestras con una concentración de AOT superior al 25% presentan la coexistencia de las fases L+C.

- Como se explicó anteriormente para la serie $S_{C3}\text{-\#}$, en la muestra con 25% de AOT y 1,25% de copolímero se observan dos estructuras, una correspondiente a la fase L y otra a una fase colapsada, C, pero no se ajusta al modelo. Por tratarse de una muestra límite entre las regiones L+I y L+C, puede suponerse que coexisten las tres fases: L+C+I.
- $C4_S\text{-\#}$: La muestra con 20% de AOT, es similar a la del 25% del C3, por lo que podemos suponer que en ella existen las tres fases: L+C+I. Cuando la concentración de AOT es mayor, se observa una fase L y dos complejos (C+C').
- $C5_S\text{-\#}$ y $PD_S\text{-\#}$: En todas las muestras se observan dos estructuras, la fase L y la fase C.

A modo de resumen, en la Figura III.124, se presenta un diagrama mostrando las fases que aparecen en las muestras estudiadas.

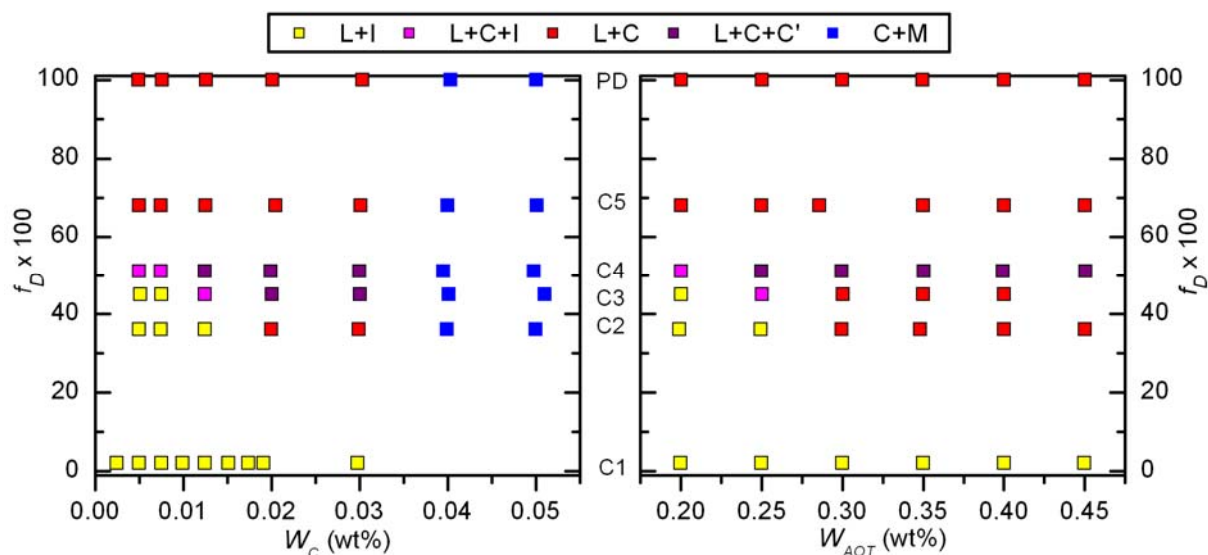


Figura III.124 Diagrama de las fases encontradas. Para la series $S_C\text{-\#}$ y $S_{PD}\text{-\#}$ en función de la fracción en peso de polímero. Para las series $C_S\text{-\#}$ y $PD_S\text{-\#}$ en función de la fracción en peso de AOT. f_D : porcentaje molar de DADMAC incorporado en los copolímeros.



IV RESUMEN Y CONCLUSIONES

En esta tesis se ha estudiado el efecto que produce la incorporación de un tercer componente en la mesofase laminar AOT/Agua con el fin de determinar cuáles son las condiciones necesarias para que éste pueda ser incorporado en la estructura liotrópica. Para ello se han empleado monómeros, homopolímeros y copolímeros con diferente capacidad para interactuar con el surfactante. Analizando en el caso de los polímeros el efecto del tamaño molecular.

Todos los polímeros empleados han sido caracterizados mediante viscosimetría, secuencia eco de spin con gradiente (PGSE) y cromatografía de exclusión por tamaños. Para los copolímeros también se ha empleado la resonancia magnética de ^{13}C y ^1H , con el fin de determinar su composición y la secuencia de unidades monoméricas (triadas).

Se ha realizado un estudio sistemático, preparando en todos los casos muestras con composiciones similares, con el fin de poder comparar los resultados obtenidos. Dichas muestras se han analizado mediante diferentes técnicas como son: microscopía óptica con y sin polarizadores cruzados, resonancia magnética de deuterio y difracción de rayos X a bajo ángulo con radiación sincrotrón.

En primer lugar se ha investigado el efecto de un monómero altamente hidrofílico que previsiblemente no interactuará con el surfactante, la acrilamida, así como el efecto que producen macromoléculas de la misma naturaleza. Para ello se han empleado tres poliacrilamidas de diferente peso molecular. De este estudio se extraen las siguientes conclusiones:

1. La acrilamida se incorpora a la mesofase laminar y se localiza en las capas de agua.
2. La adición de poliacrilamida produce una segregación parcial del polímero de la fase laminar, de forma que coexisten dos fases: una fase laminar rica surfactante y una fase isotrópica rica en polímero que coexiste con la anterior sin que se produzca una separación macroscópica de fases.
3. El grado de segregación aumenta con el peso molecular de forma que la mesofase laminar actúa como un tamiz; así las moléculas pequeñas, que tienen un diámetro hidrodinámico inferior al espesor de la capa de agua, entran en la mesofase

situándose en la capa de agua, mientras que las moléculas grandes se excluyen llevándose consigo parte del agua y dando lugar a la fase isotrópica.

4. Se ha empleado un modelo que compara el tamaño del ovillo macromolecular con espaciado de la lámina de agua para determinar la fracción de polímero que se excluye de la mesofase laminar teniendo en cuenta la distribución de tamaños moleculares del polímero.

En segundo lugar se ha estudiado el efecto de la incorporación de moléculas neutras más hidrofóbicas que las anteriores y que interactúan con el surfactante. Se ha elegido la *N*-isopropilacrilamida y su homopolímero. En el caso de la poli(*N*-isopropilacrilamida), se han analizado dos variables: el peso molecular y la temperatura, puesto que es un polímero termosensible. Para ello se han empleado tres polímeros con diferentes pesos moleculares y se ha analizado el sistema por debajo y por encima de la LCST. A partir de este estudio se puede concluir que:

1. La *N*-isopropilacrilamida interactúa mediante enlaces de hidrógeno con las cabezas polares del AOT por lo que se sitúa cerca de ellas aunque. Por encima del 3% de monómero, esta interacción conduce a una desestabilización de la mesofase dando lugar a una separación macroscópica de fases al formarse una fase isotrópica micelar que coexiste con la fase laminar.
2. La *N*-isopropilacrilamida puede ser polimerizada *in situ* mediante iniciación por rayos X, siendo posible seguir el proceso de polimerización mediante la evolución temporal de los difractogramas
3. La poli(*N*-isopropilacrilamida) también interactúa mediante enlaces de hidrógeno con el surfactante. Al igual que para la poliacrilamida, su adición produce una segregación parcial del polímero de la fase laminar, dando lugar a la coexistencia de una fase laminar rica en surfactante y una fase isotrópica rica en polímero. no obstante, debido a la interacción entre el polímero y el surfactante, la segregación no puede ser explicada empleando únicamente criterios geométricos.
4. Cuando la temperatura es inferior a 25 °C, debido a las interacciones de las unidades de *N*-isopropilacrilamida con las cabezas polares del surfactante, algunas macromoléculas que no cabrían dentro de las láminas de agua en una conformación

ovillada, pueden introducirse dentro de la estructura laminar al adquirir una conformación más estirada.

5. Entre 25 y 37 °C, se rompen los enlaces de hidrógeno y el polímero adquiere su conformación ovillada, favoreciéndose su segregación de las láminas.
6. A temperaturas superiores se alcanza la LCST y los ovillos poliméricos colapsan produciendo una liberación de agua que es captada por la fase laminar.

En tercer lugar se ha estudiado el efecto de la incorporación de moléculas con carga opuesta al surfactante siguiendo el mismo procedimiento anterior; es decir, primero se ha analizado el efecto de un monómero cargado, el cloruro de dialildimetilamonio, y a continuación se ha analizado lo que ocurre en presencia de polímeros de esta misma naturaleza. Este estudio se ha realizado empleando dos muestras de cloruro de polidialildimetilamonio de diferente peso molecular, llegando a las siguientes conclusiones:

1. El cloruro de dialildimetilamonio forma un complejo con el AOT debido a la interacción electrostática entre los grupos amonio y sulfosuccinato, y también como consecuencia de las interacciones hidrofóbicas de las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas del surfactante. Esto induce a la formación de dos fases laminares: una hinchada y otra colapsada que contiene el complejo y que no se separan macroscópicamente
2. Se ha propuesto un modelo teórico que permite, a partir de los datos experimentales, determinar la estequiometría de los complejos y calcular la composición de ambas fases. En este modelo se considera que, en la fase del complejo, los cationes dialildimetilamonio se encuentran adsorbidos formando una monocapa sobre las bicapas de surfactante, y que los tres componentes de la mezcla pueden repartirse entre las dos fases.
3. En estas mezclas la fase laminar hinchada está principalmente formada por AOT y agua, siendo la concentración de monómero pequeña. La fase colapsada tiene una composición prácticamente constante con un 66-68% de AOT, 30 % de monómero y 2-3% de agua.
4. Los complejos con el monómero tienen una estequiometría prácticamente constante: $n_D/n_{AOT} = 1,1-1,2$.

5. El cloruro de polidialildimetilamonio también forma complejos con el AOT, dando lugar a la formación de dos fases laminares: una hinchada y otra colapsada que contiene el complejo. Estas fases no se separan macroscópicamente, pero para concentraciones superiores al 3% de polímero, la fase hinchada pasa a ser isotrópica y se produce una separación de fases macroscópica.
6. Para determinar la composición de las fases y la estequiometría del complejo se ha empleado el mismo modelo que para el monómero. Para ello se asume que, en el complejo, el polímero está adsorbido en una conformación extendida sobre las bicapas de surfactante, debido a la interacción electrostática.
7. La fase laminar hinchada está principalmente formada por AOT y agua, siendo la concentración de polímero prácticamente despreciable.
8. En la fase del complejo el componente principal es el AOT, siendo su concentración prácticamente constante. Su contenido en polímero disminuye con la cantidad global de AOT y con la cantidad global de polímero.
9. Los complejos formados entre el surfactante y el polielectrolito tienen una estequiometría (n_D/n_{AOT}) variable que depende de la composición de las muestras. Cuando el contenido en surfactante aumenta los complejos se ven enriquecidos en este componente, como cabe esperar. En las muestras en las que aumenta el contenido en polímero el complejo también se enriquece en surfactante, esto se debe a la disminución de la densidad de carga efectiva en el polielectrolito producida por la liberación de iones Na^+ y Cl^- como consecuencia de la formación del complejo.
10. El peso molecular no parece influir significativamente en los resultados obtenidos.

Finalmente, en esta misma línea de analizar el efecto de moléculas cargadas se incluye un estudio de la variación de la densidad de carga en el polímero. Para ello se han sintetizado cinco copolímeros lineales de acrilamida con cloruro de dialildimetilamonio de diferente composición.

1. El copolímero con menor concentración de cloruro de dialildimetilamonio (2 %) no forma complejos ordenados con el AOT. El polímero se excluye de la fase laminar formando una fase isotrópica llevándose consigo parte del agua y algunas moléculas de AOT que interaccionan con los grupos cargados.

2. los otros copolímeros estudiados forman complejos con el AOT que dan lugar a la coexistencia de dos fases laminares, una hinchada y otra colapsada correspondiente al complejo. Para concentraciones superiores al 3% de polímero, la fase laminar hinchada pasa a ser isotrópica y se produce una separación de fases macroscópica. Este comportamiento es similar al de las mezclas con cloruro de polidialildimetilamonio.
3. Empleando una modificación del modelo teórico anterior hemos estimado la estequiometría de los complejos formados y la composición de las fases. En este caso se considera que el complejo está formado por una estructura laminar en la que el copolímero se “ancla” sobre las bicapas de surfactante mediante las unidades catiónicas de dialildimetilamonio, mientras que las cadenas de acrilamida se localizan en las láminas de agua.
4. La fase laminar hinchada está principalmente formada por agua y AOT, siendo la concentración de polímero prácticamente despreciable.
5. En la fase del complejo el componente mayoritario es el AOT y su contenido en polímero disminuye con la cantidad global de AOT y con la cantidad global de polímero.
6. La composición de la fase del complejo cambia significativamente con la densidad de carga del polímero. Al aumentar el contenido de dialildimetilamonio en el copolímero disminuye la proporción de agua y aumenta la de polímero y AOT.
7. Al disminuir la densidad de carga en el copolímero se forman complejos más hinchados debido a que las unidades de acrilamida tienen tendencia a rodearse de agua, mientras que las unidades de dialildimetilamonio son las que interaccionan con el AOT
8. La estequiometría de los complejos depende de la composición de las muestras. Así, al igual que en el homopolímero, se observa que los complejos se enriquecen en AOT cuando aumenta la concentración de surfactante o de polímero en la muestra.
9. La estequiometría de los complejos depende de la composición de los copolímeros. Cuando disminuye su densidad de carga se forman complejos con mayor contenido de surfactante.



V REFERENCIAS

- [Alexandridis 1997] P. Holmqvist, P. Alexandridis, B. Lindman, *Macromolecules*, **30**, 6788 (1997).
- [Anja 2008] A. Anja, A. Harald, H. Birgit, N. Henrike, W. Maren, R. Stephan, *Eur. Pat. Appl.* (2008), EP 1872771 A2 20080102.
- [Anthony 1998] O. Anthony, C. M. Marques, P. Richetti, *Langmuir*, **14**, 6086 (1998).
- [Antonietti 1994] M. Antonietti, J. Conrad, A. Thünemann, *Macromolecules*, **27**, 6007 (1994).
- [Ash 2004] Michael & Irene Ash, Handbook of green chemicals 2nd Ed. Synapse Info. Resources, NY (2004).
- [Bagger 1997] H. Bagger-Jørgensen, L. Coppola, K. Turesson, U. Olsson, K. Mortensen, *Langmuir*, **13**, 4204 (1997).
- [Bechthold 1999] N. Bechthold, B. Tiersch, J. Kötz, S. E. Friberg, *Journal of Colloid and Interface Science*, **215**, 106 (1999).
- [Berlepsch 1998] H. V. Berlepsch, *Phys. Rev. E.*, **58**, 7549 (1998).
- [Bernardes 2011] J. S. Bernardes, L. Piculell, W. Loh, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 9050 (2011).
- [Boissière 2002] C. Boissière, J. B. Brubach, A. Mermet, G. Marzi, C. Bourgaux, E. Prouzet, P. Roy, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1032 (2002).
- [Boltenhagen 1991] P. Boltenhagen, O. Lavrentovich y M. Kleman, *J. Phys. II France*, **1**, 1233, (1991).
- [Brand 1997] F. Brand, H. Dautzenberg, W. Jaeger, M. Hahn, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **248**, 41 (1997).
- [Cabane 1984] P. Kekicheff, B. Cabane y M. Rawiso, *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 51 (1984).
- [Callaghan 1983] P. T. Callaghan, O. Soderman, *J. Phys. Chem.*, **87**, 7737 (1983).
- [Carnali 2008] J. O. Carnali, P. Shah, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 7171 (2008).
- [Casillas 1989] N. Casillas, J. E. Puig, R. Olayo, T. J. Hart, E. I. Franses, *Langmuir*, **5**, 384 (1989).
- [Champetier 1973] G. Champetier y L. Monnerie, "Introducción a la química Macromolecular", Ed Editorial Espasa-Calpe. Madrid, (1973).
- [Chen 1998] L. Chen, S. Yu, Y. Kagami, J. Gong, Y. Osada, *Macromolecules*, **31**, 787 (1998).
- [Chiantore 1979] O. Chiantore, M. Guaita, L. Trossarelli, *Makromolekulare Chemie*, **180(4)**, 969 (1979).
- [Chidichimo 1987] G. Chidichimo, C. la Mesa, G. A. Ranieri, M. Terenzi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **150**, 221 (1987).
- [Clint 1992] J. Clint, *Blackie Academic Professional*, **24**, 1 (1992).
- [Collinson 1957] E. Collinson, F. S. Danton, G. S. McNaughton, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 489 (1957).
- [Crook 1963] E. H. Crook, D. B. Fordyce, G. F. Trebbi, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1987 (1963).
- [Dautzenberg 1998] H. Dautzenberg, E. Görnitz, W. Jaeger, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1561 (1998).

- [Demarcq 1946] H. Demarcq, "The Krafft point. A fundamental notion in the physicochemistry of soaps." *Ind. Corps Gras*, 341-352; 370 (1946).
- [Demé 1996] B. Demé, M. Dubois, T. Zemb, B. Cabane, *J. Phys. Chem.*, **100**, 3828 (1996).
- [Demé 1997] B. Demé, M. Dubois, T. Zemb, B. Cabane, *Colloid Surface A*, **121**, 135 (1997).
- [Diat 1993] O. Diat, D. Roux, *J. Phys. II*, **1**, 9 (1993).
- [Duygy 2002] A. Duygy, A. Bayir, *Macromol. Symp.*, **181**, 17-22 (2002).
- [Ekwall 1969] P. Ekwall, *Liquid Cristal 2*. Ed. Brown G.H. (Gordon and Breach Science Publisher Ltd.) parte II, 325 (1969).
- [Ekwall 1970] P. Ekwall, L. Mandell y K. Fontell, *J. Colloid and Interface Sci.*, **33**, 215 (1970).
- [Ekwall 1971] P. Ekwall, "en *Advances in liquid crystals*." Ed. Brown G.H. (Academic Press, New York, San Francisco and London) Vol. 1, Cap. 1, p.1 (1971).
- [Elias 1977] H.G. Elias, "Macromolecules", Wiley and Sons, New York, (1977).
- [Faul 2003] C. F. J. Faul, M. Antonietti, *Adv. Mater*, **15**, 673 (2003).
- [Fechner 2010] M. Fechner, S. Kosmella, J. Koetz, *J. Colloid interface Sci.*, **345**, 384(2010).
- [Ferber 2003] C. Ferber, H. Löwen, *J. Chem. Phys.*, **118**, 10774 (2003).
- [Ficheux 1995] M. F. Ficheux, A. M. Bellocq, F. Nallet, *J. Phys. II*, **5**, 823 (1995).
- [Ficheux 1997] M.F. Ficheux, A.M. Bellocq, F. Nallet, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **123-124**, 253 (1997).
- [Fontell 1973] K. Fontell, *J. Colloid and Interface Sci.*, **44**, 318 (1973).
- [Fontell 1978] K. Fontell, *Prog. Chem. Fats other Lipids*, **16**, 145 (1978).
- [Franses 1983] E. I. Franses, T. J. Hart, *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 1 (1983).
- [Freitag 2002] R. Freitag, F. Garret-Flaudy, *Langmuir*, **18**, 3434 (2002).
- [Freyssingéas 1999] E. Freyssingéas, D. Antelmi, P. Kékicheff, P. Richetti, A. M. Bellocq, *Eur. Phys. J. B*, **9**, 123 (1999).
- [Fujishige 1987] S. Fujishige, *Polymer Journal*, **19 (3)**, 297 (1987).
- [Fujishige 1989] S. Fujishige, K. Kubota, I. Ando, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3311 (1989).
- [Gong 1995] J. P. Gong, Y. Osada, *J. Phys Chem.*, **99**, 10971 (1995).
- [Gray 1974] Editores G. W. Gray y P. A. Winsor, "Liquid crystals & plastic crystals", Vol.1. Ellis Horwood Limited, Chichester (1974).
- [Helfrich 1984] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.*, **33**, 305 (1978).
- [Hirokawa 1984] Y. Hirokawa, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **81**, 6379 (1984).
- [Hirotsu 1987] S. Hirotsu, *Journal of the Physical Society of Japan*, **56 (1)**, 233 (1987).
- [Huggins 1942] M. L. Huggins, *Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
- [Hyde 1995] S.T. Hyde, *Colloids Surf. A.*, **103**, 227 (1995).
- [Ilekti 1999] P. Ilekti, T. Martin, B. Cabane, L. Piculell, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 9831 (1999).

- [Iliopoulos 1994] I. Iliopoulos, U. Olsson, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1500 (1994).
- [Isogai 1996] N. Isogai, J. P. Gong, Y. Osada, *Macromolecules*, **29**, 6803 (1996).
- [Israelachvili 1992] J. N. Israelachvili, "Intermolecular & Surface Forces" 2^a edición, Academic Press, London (1992).
- [Israelachvili 1994] J. Israelachvili, *Colloids Surfaces A.*, **91**, 1 (1994).
- [Jijo 2010] V. J. Jijo, K. P. Sharma, R. Mathew, S. Kamble, P. R. Rajamohanam, T. G. Ajithkumar, M. V. Badiger, G. Kumaraswamy, *Macromolecules*, **43**, 4782 (2010).
- [Kharas 2006] G. B. Kharas, J. R. Heiskell, J. Herrman, P. T. Kasudia, P. J. Schreiber, L. B. Passe, E. Bravo-Grimaldo, C. G. Bazuin, P. T. Romanowski, R. M. Schueller, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **43**, 213 (2006).
- [Kosmella 1996] S. Kosmella, J. Kötz, S. E. Friberg, R. A. Mackay, *Colloids Surf. A.*, **112**, 227 (1996).
- [Kötz 1999] N. Bechthold, B. Tiersch, J. Kötz, S. E. Friberg, *J. Colloid Interface Sci.*, **215**, 106 (1999).
- [Kötz 2000] J. Kötz, B. Tiersch, I. Bogen, *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 164 (2000).
- [Kötz 2001] J. Kötz, S. Kosmella, T. Beitz, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1199 (2001).
- [Kraemer 1938] E. O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1200 (1938).
- [Kubota 1990] K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando, *Polymer Journal*, **22**, 15 (1990).
- [Leonard 2003] M. J. Leonard, H. H. Strey, *Macromolecules*, **36**, 9549 (2003).
- [Ligoure 1993] C. Ligoure, G. Bouglet, G. Porte, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3600 (1993).
- [Lindman 1980] B. Lindman, H. Wennerström, topics in current chemistry, *Springer-Verlag, Berlin*, **87**, 6 (1980).
- [Lindman 2002] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution" 2 edition, Wiley, (2002).
- [Linse 1999] P. Linse, V. Lobaskin, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4208 (1999).
- [Liu 2003] L. Liu, Z. Gong, Y. Zheng, *J. Cent. South Univ. Technol.*, **10**, 347 (2003).
- [Lochhaas 1999] K. H. Lochhaas, A. F. Thünemann, M. Antonietti, *Surf. Coat. Int.*, **9**, 451 (1999).
- [Luzzati 1968] V. Luzzati, X-ray diffraction studies of lipid-water systems en biological Membranes, Ed. Chapman D. (London and New York) Cap.3 (1968).
- [Luzzati 1973] V. Luzzati, A. Tardieu, F. C. Reman, *Journal of Molecular Biology*, **75(4)**, 711 (1973).
- [Macdonald 1998] P. M. Macdonald, V. Strashko, *Langmuir*, **14**, 4758 (1998).
- [Magalhaes 1998] M. Magalhaes, D. Puilsol, M. E. Ramia, A. M. Figueiredo Neto, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3835 (1998).
- [Makhaeva 1998] E. E. Makhaeva, H. Tenhu, A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, **31**, 6112 (1998).

- [Marcelo 2005] G. Marcelo, M. P. Tarazona, E. Saiz, *Polymer*, **46**, 2584 (2005).
- [Marcelo 2009] G. Marcelo, E. Saiz, M. P. Tarazona, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **32**, 28 (2009).
- [Marcelo 2010] G. Marcelo, E. Saiz, M. P. Tarazona, *e-Polymers*, **52**, (2010).
- [Marsh 2002] D. Marsh, L. I. Horvath, M. J. Swamy, S. Mantripragada, J. H. Kleinschmidt, *Mol. Membr. Biol.*, **19**, 247 (2002).
- [Merta 2001] J. Merta, M. Torkkeli, T. Ikonen, R. Serimaa, P. Stenius, *Macromolecules*, **34**, 2937 (2001).
- [Mironov 1998] A. V. Mironov, S. G. Starodoubtsev, A. R. Khokhlov, A. T. Dembo, A. N. Yakunin, *Macromolecules*, **31**, 7698 (1998).
- [Munk 1980] P. Munk, T. M. Aminabhavi, P. Williams, D. E. Hoffman, M. Chmelir, *Macromolecules*, **13** (4), 871 (1980).
- [Muzzalupo 1995] L. Coppola, R. Muzzalupo, G. A. Ranieri, M. Terenzi, *Langmuir*, **11**, 1116 (1995).
- [Nallet 1993] F. Nallet, D. Roux, J. Prost, *J. Phy. France.*, **50**, 3147 (1989).
- [Nause 2008] R. G. Nause, D. A. Hoagland, H. H. Strey, *Macromolecules*, **41**, 4012 (2008).
- [Ninham 1976] B. W. Ninham, J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **72** (9): 1525 (1976).
- [Norrman 2007] J. Norrman, L. Piculell, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 13364 (2007).
- [Nwankwo 2001] K. N. Nwankwo, Wisconsin Department of Transportation, "Polyacrylamide as a Soil Stabilizer for Erosion Control" Report No. WI-06-98. January (2001).
- [Ogino 1976] K. Ogino, Y. Ichikawa, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **49**, 2683 (1976).
- [Ohta 2003] A. Ohta, S. Nakishima, H. Matsuyanagi, T. Asakawa, S. Miyagishi, *Colloids and Polymer Science*, **282**, 162 (2003).
- [Okuzaki 1994] H. Okuzaki, Y. Osada, *Macromolecules*, **27**, 502 (1994).
- [Okuzaki 1995] H. Okuzaki, Y. Osada, *Macromolecules*, **28**, 4554 (1995).
- [Pacios 2002] I. E. Pacios, C. S. Renamayor, A. Horta, B. Lindman, K. Thuresson, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5035 (2002).
- [Pacios 2005a] I. E. Pacios, C. S. Renamayor, A. Horta, B. Lindman, K. Thuresson, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23896 (2005).
- [Pacios 2005b] I. E. Pacios, C. S. Renamayor, A. Horta, K. Thuresson, B. Lindman, *Macromolecules*, **38**, 1949 (2005).
- [Pacios 2006] I. E. Pacios, C. S. Renamayor, *J. Colloid and Interface Sci.*, **299**, 378 (2006).
- [Pacios 2009] I. E. Pacios, C. S. Renamayor, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 16494 (2009).
- [Piculell 2009] L. Piculell, J. Norrman, A. V. Svensson, I. Lynch, J. S. Bernardes, W. Loh, *Advances in Colloid and Interface Science*, **147-148**, 228 (2009).
- [Poghosyan 2009] A. H. Poghosyan, L. H. Arsenyan, H. H. Gharabekyan, J. Koetz, A. A.

- Shahinyan, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 1303 (2009).
- [Ponomarenko 1998] E. A. Ponomarenko, D. A. Tirrell, W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **31**, 1584 (1998).
- [Prouzet 2010] E. Prouzet, J. B. Brubach, P. Roy, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 8081 (2010).
- [Radlinska 1995] E. Z. Radlinska, T. Gulik-Krzywicki, F. Lafuma, D. Langevin, W. Urbach, C. E. Williams, R. Ober, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4237 (1995).
- [Radlinska 1997] E. Z. Radlinska, T. Gulik-Krzywicki, F. Lafuma, D. Langevin, W. Urbach, C. E. Williams, *J. Phys. II France*, **7**, 1393 (1997).
- [Ranganathan 1996] S. Ranganathan, J.C.T. Kwak, *Langmuir*, **12**, 1381 (1996).
- [Renamayor 2010] C. S. Renamayor, I. E. Pacios, *Soft Matter*, **6**, 2013 (2010).
- [Rescic 2000] J. Rescic, P. Linse, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7852 (2000).
- [Ricka 1990] J. Ricka, M. Meewes, R. Nyffenegger, Th. Binkert, *Physical Review Letters*, **65** (5), 657 (1990).
- [Rivas 2004] B. L. Rivas, E. D. Pereira, A. Horta, C. S. Renamayor, *Eur. Polym. Journal*, **40**, 203 (2004).
- [Robles-Vásquez 1993] O. Robles-Vásquez, S. Corona-Galván, J. F. A. Soltero, J. E. Puig, S. B. Tripodi, E. Vallés, *J. Colloid Interface Sci.*, **160**, 65 (1993).
- [Robinson 1990] B. H. Robinson, *Chemistry in Britain*, April, 342 (1990).
- [Rogers 1967] J. Rogers, P. A. Winsor, *Nature*, **216**, 477 (1967).
- [Rogers 1969] J. Rogers, P. A. Winsor, *J. Colloid and Interface Sci.*, **30**, 247 (1969).
- [Rosen 2004] M. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena". Tercera Edición. John Wiley & Sons (2004).
- [Rosevear 1954] F.B. Rosevear, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 628 (1954).
- [Rosevear 1968] F. B. Rosevear, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **19**, 581 (1968).
- [Safinya 1986] C. R. Safinya, D. Roux, G.S. Smith, S. K. Sinha, P. Dimon, N. A. Clark, A. M. Bellocq, *phys. Rev. Lett.*, **57**, 2718 (1986).
- [Scholtan 1954] W. Scholtan, *Makromol. Chem.*, **14**, 169 (1954).
- [Sharma 2011] P. K. Sharma, C. K. Choudhury, S. Srivastava, H. Davis, P. R. Rajamohanam, S. Roy, G. Kumaraswamy, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 9059 (2011).
- [Shinoda 1963] K. Shinoda "Colloidal Surfactants" Academic Press, New York, (1963).
- [Singh 1979] H. N. Singh, S. Swarup, S. M. Saleem, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 128 (1979).
- [Singh 1993] M. A. Singh, S. S. Ghosh, R. F. Shannon, Jnr, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 787 (1993).
- [Skouri 1991] M. Skouri, J. Marignan, J. Appell, G. Porte, *J. Phys II France*, **1**, 1121 (1991).
- [Sokolov 1996] E. L. Sokolov, F. Yeh, A. Khokhlov, B. Chu, *Langmuir*, **12**, 6229 (1996).
- [Solans 1997] C. Solans, M. J. Garcia-Celma, *Curr. Opin. In Colloid Interface Sci.*, **2**, 464 (1997).

- [Soltero 1995] J. F. A. Soltero, O. Robles-Vásquez, J. E. Puig, O. Manero, *J. Reology*, **39**, 235 (1995).
- [Sparatorico 1973] A. L. Sparatorico, B. Coulter, *Journal of Polymer Science*, **11 (6)**, 1139 (1973).
- [Spinolo 1977] G. Spinolo, M. Zangen, *Z. Naturforschung*, **32**, 1328 (1977).
- [Stephan 2008] R. Stephan, A. Harald, W. Maren, H. Birgit, A. Anja, N. Henrike, Ger. Offen. (2008), DE 102006030092 A1 20080103.
- [Svensson 2002] A. Svensson, L. Piculell, B. Cabane, P. Ilekki, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1013 (2002).
- [Svensson 2006] A. Svensson, J. Norrman, L. Piculell, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10332 (2006).
- [Thalberg 1990] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4289 (1990).
- [Thalberg 1991a] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3370 (1991).
- [Thalberg 1991b] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **84**, 8 (1991).
- [Thalberg 1991c] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6004 (1991).
- [Thalberg 1991d] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström, *Langmuir*, **7**, 277 (1991).
- [Thalberg 1991e] K. Thalberg, B. Lindman, K. Bergfelt, *Langmuir*, **7**, 2893 (1991).
- [Thalberg 1993] K. Thalberg, B. Lindman, "Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins", Goddard E. D., Anathapadmanabhan K. P. Eds., CRC Press: Boca Raton F. L., (1993).
- [Thomas 1997] J. K. Thomas, K. Kalyanasundaram, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2039 (1997).
- [Thünemann 2000] A. Thünemann, S. General, *Langmuir*, **16**, 9634 (2000).
- [Tirumala 2006] V. R. Tirumala, G. T. Caneba, D. C. Mancini, H. H. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 429 (2006).
- [Tseng 2012] S. J. Tseng, C. C. Chien, Z. X. Liao, H. H. Chen, Y. D. Kang, C. L. Wang, Y. Hwu, G. Margaritondo, *Soft Matter*, **8**, 1420 (2012).
- [Vincekovic 2010] M. Vincekovic, A. Pustak, L. J. Tušek-Bozic, F. Liu, G. Ungar, M. Bujan, I. Šmit, N. J. Filipovic-Vincekovic, *Colloid Interface Sci.*, **341**, 117 (2010).
- [Winsor 1954] P. A. Winsor, "Solvent properties of amphiphilic compounds." Butterworths, London, (1954).
- [Winsor 1968] P.A. Winsor, *Chem. Rev.*, **68 (1)**, 1 (1968).
- [Wu 1997] C. Wu, S. Zhou, *Macromolecules*, **30**, 574 (1997).
- [Yamakawa 1971] Yamakawa, PL, "Modern Theory of Polymer Solutions", Editorial Harper and Row, New York, (1971).
- [Yang 1961] Ji. T. Yang, *Advan. Protein. Chem.*, **16**, 323 (1961).
- [Yu 1996] S. Y. Yu, M. Hirata, L. Chen, S. Matsumoto, M. Matsukata, J. P. Gong, Y. Osada, *Macromolecules*, **29**, 8021 (1996).
- [Yu 2004] Q. Yu, J. Frömmel, T. Wolff, K. Procházka, *Colloid Polym. Sci.*, **282**, 1039 (2004).
- [Zhang 1995] K. Zhang, P. Linse, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9130 (1995).

-
- [Zhou 1999] S. Zhou, F. Yeh, C. Burger, B. Chu, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 2107 (1999).
- [Zhuang 2005] W. C. Zhuang, X. Cheng, C. J. Yang, L. Y. Wang, Y. C. Chai, *Acta Phys. Chim. Sin.*, **21**, 1055 (2005).



VI ANEXO

VI.1 LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

α	Parámetro de empaquetamiento o de forma.
γ	Constante giromagnética.
δ	Duración del gradiente en las medidas de PGSE.
Δ	Desdoblamiento cuadrupolar.
η	Viscosidad.
η_0	Viscosidad del disolvente.
η_{sp}	Viscosidad específica.
η_r	Viscosidad relativa.
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca.
v	Volumen de la cadena hidrofóbica del tensioactivo.
v_{AOT}	Volumen de una molécula de AOT.
ρ	Densidad.
φ_{AOT}^L	Fracción en volumen del AOT en la fase L.
φ_{AOT}^C	Fracción en volumen del AOT en la fase C.
φ_{cop}^C	Fracción en volumen del copolímero en la fase C.
φ_D^C	Fracción en volumen del DADMAC en la fase C.
φ_{pol}^L	Fracción en volumen del polímero en la fase L.
φ_{pol}^I	Fracción en volumen del polímero en la fase I.
$(\varphi_{Pol}^I)_{\infty}$	Fracción en volumen de polímero en la fase isotrópica cuando está totalmente segregado a dicha fase.
φ_w^C	Fracción en volumen del agua en la fase C.
φ_w^L	Fracción en volumen del agua en la fase L.
φ_w^I	Fracción en volumen del agua en la fase I.
φ_{w+A}^C	Fracción en volumen de agua y acrilamida en la fase C.
Φ_{AOT}	Fracción en volumen global del AOT.
Φ_{cop}	Fracción en volumen global del copolímero.
Φ_D	Fracción en volumen global del DADMAC.
Φ_{PA}	Fracción en volumen global del PA.
Φ_S	Fracción en volumen del tensioactivo que conforma la bicapa.
Φ_w	Fracción en volumen global del agua.

ϑ_Q	Constante de desdoblamiento cuadrupolar efectiva.
a	Constante de Mark-Houwink.
A	Acrilamida.
A_p	Área ocupada por la cabeza polar.
AOT	Diocil sulfosuccinato sódico.
C	Copolimero.
C y C'	Fase laminar colapsada correspondiente al complejo.
c^*	Concentración de solapamiento.
CAC	Concentración de agregación crítica.
CMC	Concentración micelar crítica.
CNA	Área acumulada normalizada.
CPS	Complejos polielectrolito-surfactante.
d	Espaciado de la fase laminar.
d_{AOT}	Espesor de las bicapas de AOT.
d^*	Espaciado del complejo AOT/DADMAC en su estado deshinchado.
d^C	Espaciado de la fase laminar C.
d^L	Espaciado de la fase laminar L.
d_0	Espaciado de las bicapas del surfactante en la mesofase laminar.
d_D	Espaciado de las unidades de DADMAC absorbidas sobre las bicapas de AOT.
d_w	Espaciado de la capa de agua en la mesofase laminar.
d_w^C	Espaciado de la lámina de agua en la fase laminar C.
d_{w+A}^C	Espaciado de la lámina que contiene el agua junto con los segmentos de acrilamida del copolímero en la fase C.
D, DADMAC	Cloruro de dialildimetilamonio.
D ₂ O	Agua deuterada.
D_f	Coefficiente de difusión.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
DP	Grado de polimerización.
f	Fracción de polímero que no penetra dentro de las estructuras laminares.
F	Fracción molar de D en la mezcla de reacción.
F_0	Fracción molar de D en la mezcla inicial de monómeros.
H ₁	Mesofase hexagonal.
² H	Deuterio.

I	Fase isotrópica.
In	Iniciador.
k	Constante de Mark-Houwink.
k_B	Constante de Boltzmann.
k_H	Constante de Huggins.
k_K	Constante Kraemer.
l	Longitud de la cadena hidrofóbica del tensioactivo.
L	Fase laminar hinchada.
LCST	Temperatura de solución crítica inferior.
m_a	Masa de agua.
m_s	Masa de soluto.
M_2	Fase hexagonal inversa.
M_{AOT}	Peso molecular de AOT.
M_C	Peso molecular límite que determina las moléculas que pueden ser incluidas en la mesofase y las que se excluyen.
M_D	Peso molecular de DADMAC.
\bar{M}_n	Peso molecular promedio en número.
\bar{M}_v	Peso molecular promedio viscoso.
\bar{M}_w	Peso molecular promedio en peso.
n	Número de hidratación promedio en las moléculas anfífilas de la bicapa.
N, NIPA	<i>N</i> -isopropilacrilamida.
PA, PAAM	Poliacrilamida.
PGSE	Secuencia eco de spín con gradientes.
PMAA	Polimetilacrilato de sodio.
PN, PNIPA	Poli- <i>N</i> -isopropilacrilamida.
q	Vector de dispersión en los difractogramas del SAXS.
r	Índice de poldispersidad.
R_g	Radio de giro.
R_h	Radio hidrodinámico.
s	Parámetro de orden.
S	Surfactante.
S_1	Fase micelar.
S_2	Fase micelar inversa.
SAXS	Difracción de rayos X de ángulo bajo.

SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño.
t	Tiempo de caída del líquido.
t_0	Tiempo de caída del disolvente puro.
THF	Tetrahidrofurano.
V-50	Dicloridrato de 2,2 -azobis(2-metilpropionamida).
V_2	Fase cúbica inversa.
V_{AOT}^L	Volumen del AOT en la fase L.
V_c	Volumen hidrodinámico límite que determina las moléculas que pueden ser incluidas en la mesofase y las que se excluyen.
V_h	Volumen hidrodinámico.
V_i	Volumen de la mezcla de reacción antes la i ésima alimentación.
V_{pol}^L	Volumen del polímero en la fase L.
V_{pol}^I	Volumen del polímero en la fase I.
V_w^L	Volumen del agua en la fase L.
V_w^I	Volumen del agua en la fase I.
V^C	Volumen total de la fase C.
V^L	Volumen total de la fase L.
V_D^C	Volumen de DADMAC en la fase C.
V_{AOT}^C	Volumen del AOT en la fase C.
V_A^C	Volumen del AAM en la fase C.
V_w^C	Volumen del Agua en la fase C.
$W(M)$	Distribución de pesos moleculares.
W_A	Porcentaje en peso de acrilamida.
W_{AOT}	Porcentaje en peso de AOT.
W_C	Porcentaje en peso de copolímero.
W_D	Porcentaje en peso de DADMAC.
W_{H_2O}	Porcentaje en peso de agua.
W_N	Porcentaje en peso de NIPA.
W_{PA}	Porcentaje en peso de PA.
W_{PD}	Porcentaje en peso de PDADMAC.
W_{PN}	Porcentaje en peso de PN.
X	Grado de conversión en la reacción de copolimerización.
X_{D_2O}	Fracción molar de agua en la fase estudiada.

VI.2 NOMENCLATURA EMPLEADA PARA IDENTIFICAR LAS SERIES

AOT-#:	Muestras con un porcentaje de AOT igual a #%.
A _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de A y #%wt de AOT
C1 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de C1 y #%wt de AOT
C2 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de C2 y #%wt de AOT
C3 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de C3 y #%wt de AOT
C4 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de C4 y #%wt de AOT
C5 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de C5 y #%wt de AOT
D _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de D y #%wt de AOT
HAOT-#:	Muestras en D ₂ O con porcentaje de AOT igual a #%.
HC1 _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de C1 y #%wt de AOT
HC2 _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de C2 y #%wt de AOT
HC3 _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de C3 y #%wt de AOT
HC4 _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de C4 y #%wt de AOT
HC5 _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de C5 y #%wt de AOT
HD _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de D y #%wt de AOT
HPA _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de PA y #%wt de AOT
HPA1 _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de PA1 y #%wt de AOT
HPA2 _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de PA2 y #%wt de AOT
HPA3 _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de PA3 y #%wt de AOT
HPD1 _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de PD1 y #%wt de AOT
HPD2 _S -#:	Muestras en D ₂ O con un 1,25 %wt de PD2 y #%wt de AOT
HS _{C1} -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de C1
HS _{C2} -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de C2
HS _{C3} -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de C3
HS _{C4} -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de C4
HS _{C5} -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de C5
HS _D -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de D

HS _{PA} -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de PA
HS _{PA1} -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de PA1
HS _{PA2} -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de PA2
HS _{PA3} -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de PA3
HS _{PD1} -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de PD1
HS _{PD2} -#:	Muestras en D ₂ O con un 25 %wt de AOT y #%wt de PD2
N _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de N y #%wt de AOT
PA1 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de PA1 y #%wt de AOT
PA2 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de PA2 y #%wt de AOT
PA3 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de PA3 y #%wt de AOT
PD1 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de PD1 y #%wt de AOT
PD2 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de PD2 y #%wt de AOT
PN1 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de PN1 y #%wt de AOT
PN2 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de PN2 y #%wt de AOT
PN3 _S -#:	Muestras con un 1,25 %wt de PN3 y #%wt de AOT
S _A -#:	Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de A
S _{C1} -#:	Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de C1
S _{C2} -#:	Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de C2
S _{C3} -#:	Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de C3
S _{C4} -#:	Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de C4
S _{C5} -#:	Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de C5
S _D -#:	Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de D
S _N -#:	Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de N
S _{PA1} -#:	Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de PA1
S' _{PA1} -#:	Muestras con un 30 %wt de AOT y #%wt de PA1
S'' _{PA1} -#:	Muestras con un 35 %wt de AOT y #%wt de PA1
S _{PA2} -#:	Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de PA2
S' _{PA2} -#:	Muestras con un 30 %wt de AOT y #%wt de PA2
S'' _{PA2} -#:	Muestras con un 35 %wt de AOT y #%wt de PA2
S _{PA3} -#:	Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de PA3

- S'_{PA3}-#: Muestras con un 30 %wt de AOT y #%wt de PA3
- S_{PD1}-#: Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de PD1
- S_{PD2}-#: Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de PD2
- S_{PN1}-#: Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de PN1
- S_{PN2}-#: Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de PN2
- S_{PN3}-#: Muestras con un 25 %wt de AOT y #%wt de PN3

VI.3 LISTA DE TABLAS

Tabla I.1 Notaciones empleadas para las diferentes mesofases

Tabla II.1 Procedencia y calidad de los reactivos comerciales empleados en este trabajo

Tabla II.2 Condiciones de síntesis de los copolímeros

Tabla II.3 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de la serie AOT-#.

Tabla II.4 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de la serie HAOT-#.

Tabla II.5 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S_A-# y A_S-#.

Tabla II.6 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S_{PA1}-# y PA1_S-#.

Tabla II.7 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S_{PA2}-# y PA2_S-#.

Tabla II.8 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S_{PA3}-# y PA3_S-#.

Tabla II.9 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S'_{PA1}-#, S'_{PA2}-# y S'_{PA3}-#.

Tabla II.10 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S''_{PA1}-# y S''_{PA2}-#.

Tabla II.11 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series HS_{PA1}-# y HPA1_S-#.

Tabla II.12 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series HS_{PA2}-# y HPA2_S-#.

Tabla II.13 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series HS_{PA3}-# y HPA3_S-#.

Tabla II.14 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S_N-# y N_S-#.

Tabla II.15 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S_{PN1}-# y PN1_S-#.

Tabla II.16 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series S_{PN2}-# y PN2_S-#.

Tabla II.17 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{PN3-\#}$ y $PN3S-\#$.

Tabla II.18 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_D-\#$ y $D_S-\#$.

Tabla II.19 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_D-\#$ y $HD_S-\#$.

Tabla II.20 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{PD1-\#}$ y $PD1S-\#$.

Tabla II.21 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{PD2-\#}$ y $PD2S-\#$.

Tabla II.22 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{PD1-\#}$ y $HPD1S-\#$.

Tabla II.23 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{PD2-\#}$ y $HPD2S-\#$.

Tabla II.24 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{C1-\#}$ y $C1S-\#$.

Tabla II.25 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{C2-\#}$ y $C2S-\#$.

Tabla II.26 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{C3-\#}$ y $C3S-\#$.

Tabla II.27 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{C4-\#}$ y $C4S-\#$.

Tabla II.28 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $S_{C5-\#}$ y $C5S-\#$.

Tabla II.29 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{C1-\#}$ y $HC1S-\#$.

Tabla II.30 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{C2-\#}$ y $HC2S-\#$.

Tabla II.31 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{C3-\#}$ y $HC3S-\#$.

Tabla II.32 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{C4-\#}$ y $HC4S-\#$.

Tabla II.33 Cantidades y porcentajes en peso de los componentes de las muestras de las series $HS_{C5-#}$ y $HC5_{S-#}$.

Tabla II.34 Constantes de calibrado de los viscosímetros utilizados en las medidas.

Tabla II.35 Disolvente, temperatura y constantes de Mark-Houwink empleadas para cada polímero en las medidas de viscosimetría.

Tabla II.36 Disolvente, temperatura y constantes de Mark-Houwink de los polímeros empleados en las medidas de SEC.

Tabla II.37 Parámetros empleados en las medidas de PGSE.

Tabla II.38 Parámetros empleados en las medidas de RMN de 2H .

Tabla III.1 Desdoblamiento cuadrupolar de las muestras de la serie $HAOT-#$.

Tabla III.2 Posición de los picos (q), relación entre la posición de dichos picos y espaciado experimental (d) de la serie $AOT-#$.

Tabla III.3 Posiciones de los picos de difracción, relación entre las posiciones de dichos picos y espaciados (d) correspondientes a las muestras con acrilamida.

Tabla III.4 Espesor de la bicapa de AOT y área de la cabeza polar en las muestras con acrilamida.

Tabla III.5 Densidad, viscosidad intrínseca y concentración de solapamiento en agua a 25 °C, peso molecular promedio viscoso, peso molecular promedio en peso, polidispersidad, coeficiente de difusión y radio hidrodinámico de las poliacrilamidas empleadas.

Tabla III.6 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ , y distancia entre los dos hombros, 2Δ obtenidos mediante RMN de 2H para las muestras de las series $HS_{PA-#}$ y $HPA_{S-#}$.

Tabla III.7 Posiciones de los picos de difracción, relación entre ellos y espaciados (d) correspondientes a las muestras de las series $PA1_{S-#}$, $PA2_{S-#}$ y $PA3_{S-#}$.

Tabla III.8 Posiciones de los picos de difracción, relación entre ellos y espaciados (d) correspondientes a las muestras de las series $S_{PA1-#}$, $S'_{PA1-#}$ y $S''_{PA1-#}$.

Tabla III.9 Posiciones de los picos de difracción, relación entre ellos y espaciados (d) correspondientes a las muestras de las series $S_{PA2-#}$, $S'_{PA2-#}$ y $S''_{PA2-#}$.

Tabla III.10 Posiciones de los picos de difracción, relación entre ellos y espaciados (d) correspondientes a las muestras de las series $S_{PA3-#}$ y $S'_{PA3-#}$.

Tabla III.11 Valores obtenidos para $K_{\infty}f$ y d_{AOT} a partir de los ajustes de $1/d$ vs Φ_{PA} . También se incluye el coeficiente de correlación, r y una estimación de la fracción del polímero excluida, f .

- Tabla III.12 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en las series S_N -# y N_S -#.
- Tabla III.13 Espaciado de la bicapa de AOT y área interfacial por grupo polar para las muestras con NIPA en las que no existe separación macroscópica de fases.
- Tabla III.14 Posiciones máximas de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en las series S_N -# y N_S -# tras la polimerización in situ.
- Tabla III.15 Densidad, viscosidad intrínseca y concentración de solapamiento determinadas en agua a 25 y 15 °C, peso molecular promedio viscoso, peso molecular promedio en peso, polidispersidad, radio de giro para las muestras de PNIPA estudiadas.
- Tabla III.16 Coeficiente de difusión y radio hidrodinámico.
- Tabla III.17 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie S_{PN1} -# a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C.
- Tabla III.18 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie S_{PN2} -# a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C.
- Tabla III.19 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie S_{PN3} -# a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C.
- Tabla III.20 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie $PN1_S$ -# a las temperaturas estudiadas.
- Tabla III.21 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie $PN2_S$ -# a las temperaturas estudiadas.
- Tabla III.22 Posiciones de los picos de difracción encontrados, relación entre ellos y espaciados (d) en la serie $PN3_S$ -# a las temperaturas estudiadas.
- Tabla III.23 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y distancia entre los dos hombros $2\Delta_L$ de las muestras de las series HS_D -# y HD_S -#.
- Tabla III.24 Posiciones de los picos de difracción encontrados y espaciados (d^L y d^C) en las series S_D -# D_S -#.
- Tabla III.25 Ajustes lineales (ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación, r) de las representaciones de $1/d^C$ en función de la Φ_{AOT} (Serie D_S -#), Φ_D (Serie S_D -#) y $\Phi_D \Phi_{AOT}$ (ambas series).

Tabla III.26 Densidad, viscosidad intrínseca y concentración de solapamiento determinadas en agua a 25 °C, peso molecular promedio viscoso, peso molecular promedio en peso, polidispersidad, coeficiente de difusión y radio hidrodinámico para los polímeros empleados.

Tabla III.27 Porcentaje en volumen de las fases macroscópicas encontradas en las muestras con 4 y 5% de polímero.

Tabla III.28 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ_L y Δ_C , correspondiente a las fases L y C respectivamente y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$ para las muestras de las series HS_{PD1-X} y $HPD1_S-X$.

Tabla III.29 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ_L y Δ_C , correspondiente a las fases L y C respectivamente y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$ para las muestras de las series HS_{PD2-X} y $HPD2_S-X$.

Tabla III.30 Posiciones de los picos y espaciados de las fases L y C (d^L y d^C) para las series $PD1_S$ y $PD2_S$.

Tabla III.31 Posiciones de los picos y espaciados de las fases L y C (d^L y d^C) para las series S_{PD1} y S_{PD2} .

Tabla III.32 Porcentaje de los diferentes tipos de triadas y composición de los copolímeros expresada como fracción molar de DADMAC en el copolímero (f_D).

Tabla III.33 Densidad, viscosidad intrínseca, peso molecular promedio viscoso M_v , peso molecular promedio en peso, M_w , índice de polidispersidad, r y concentración crítica de solapamiento, c^* . También se incluyen los coeficientes de difusión, D_f , y el radio hidrodinámico R_h de los copolímeros empleados.

Tabla III.34 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$, para las muestras de las series $HS_{C1-#}$ y $HC1_S-#$.

Tabla III.35 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y Δ_C correspondiente a las fases L y C y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$, para las muestras de las series $HS_{C2-#}$ y $HC2_S-#$.

Tabla III.36 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y Δ_C correspondiente a las fases L y C respectivamente y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$, para las muestras de las series $HS_{C3-#}$ y $HC3_S-#$.

Tabla III.37 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y Δ_C correspondiente a las fases L y C respectivamente y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$, para las muestras de las series $HS_{C4}\text{-}\#$ y $HC4_S\text{-}\#$.

Tabla III.38 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y Δ_C correspondiente a las fases L y C respectivamente y distancia entre los dos hombros asociados a dichos picos, $2\Delta_L$ y $2\Delta_C$, para las muestras de las series $HS_{C5}\text{-}\#$ y $HC5_S\text{-}\#$.

Tabla III.39 Posiciones de los picos y espaciados (d^L) correspondientes a la serie $SC1\text{-}\#$. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas:
 $q_1^L:q_2^L:q_3^L:q_4^L=1:2:3:4$

Tabla III.40 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie $SC2\text{-}\#$. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas:
 $q_1^L:q_2^L:q_3^L=1:2:3$ y $q_1^C:q_2^C:q_3^C=1:2:3$

Tabla III.41 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie $SC3\text{-}\#$. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas:
 $q_1^L:q_2^L:q_3^L=1:2:3$, $q_1^C:q_2^C=1:2$ y $q_1^C:q_2^C=1:2$

Tabla III.42 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie $SC4\text{-}\#$. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas:
 $q_1^L:q_2^L:q_3^L=1:2:3$, $q_1^C:q_2^C=1:2$ y $q_1^C:q_2^C=1:2$

Tabla III.43 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie $SC5\text{-}\#$. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas:
 $q_1^L:q_2^L=1:2$ y $q_1^C:q_2^C=1:2$

Tabla III.44 Posiciones de los picos y espaciado (d^L) correspondientes a la serie $C1_S\text{-}\#$. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas:
 $q_1^L:q_2^L:q_3^L:q_4^L=1:2:3:4$

Tabla III.45 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie $C2_S\text{-}\#$. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas:
 $q_1^L:q_2^L:q_3^L=1:2:3$ y $q_1^C:q_2^C=1:2$

Tabla III.46 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie $C3_S\text{-}\#$. Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas:
 $q_1^L:q_2^L:q_3^L=1:2:3$ y $q_1^C:q_2^C=1:2$

Tabla III.47 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie C4_S-#.

Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas:

$$q_1^L:q_2^L:q_3^L = 1:2:3, q_1^C:q_2^C = 1:2 \text{ y } q_1^{C'}:q_2^{C'} = 1:2$$

Tabla III.48 Posiciones de los picos y espaciados (d^L y d^C) correspondientes a la serie C5_S-#.

Los picos encontrados se encuentran en las siguientes posiciones relativas:

$$q_1^L:q_2^L:q_3^L = 1:2:3 \text{ y } q_1^C:q_2^C = 1:2$$

VI.4 LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 Estructura típica de una molécula de agente tensioactivo.

Figura I.2 Dependencia con la temperatura de la solubilidad del surfactante y de la CMC en la región del punto de Krafft [Shinoda 1963].

Figura I.3 Esquema de la variación de algunas propiedades físicas de una disolución de surfactante en función de la concentración [Lindman 1980].

Figura I.4 Algunos ejemplos de agregados de agentes tensioactivos.

Figura I.5 Correlación entre la geometría de la molécula de tensioactivo y la estructura de agregación.

Figura I.6 Representación esquemática de la estructura laminar.

Figura I.7 Curva comparativa de la variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante, para dos sistemas: (a) Surfactante y agua en color azul. (b) Surfactante y agua en presencia de polímero en color rojo.

Figura I.8 Esquemas de diferentes modelos propuestos por a) [Cabane 1984], b) [Singh 1993] y c) [Radlinska 1997].

Figura I.9 (a) adsorción tipo "laminar" del PDADMAC y (b) adsorción tipo "loop" del poli[DADMAC-co-VAA] sobre las bicapas de SDS/agua.

Figura I.10 Estructura del AOT.

Figura I.11 Diagrama de fases del AOT [Rogers 1969].

Figura I.12 Estructura química de la poliacrilamida (PA).

Figura I.13 Estructura química de la poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPA).

Figura I.14 Estructura química del cloruro de polidialildimetilamonio (PDADMAC).

Figura II.1 Esquema general de secuencia eco de spín con gradientes.

Figura II.2 "Oily streaks" en la fase L_{ω} barra= 50 μm [Boltenhagen 1991].

Figura II.3 Ejemplos de planos de dispersión e índices de Miller de la celda unidad cúbica.

Figura III.1 Textura de la muestra con 35% de AOT, barra = 100 μm .

Figura III.2 Evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H correspondientes a dos de las muestras de la serie HAOT-#. Los espectros han sido normalizados y centrados.

Figura III.3 Espectros de RMN de ^2H , normalizados y centrados, correspondientes a la serie HAOT-# obtenidos dieciséis meses después de la preparación de las muestras.

Figura III.4 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ , de las muestras de la serie HAOT-# en función de la fracción en volumen de AOT.

Figura III.5 Difractogramas correspondientes a la serie de muestras AOT-#. Intensidad en escala logarítmica.

Figura III.6 Inverso del espaciado frente a la fracción en volumen de AOT para las muestras de AOT/agua.

Figura III.7 Aspecto macroscópico de las muestras de la serie S_A -# y A_S -#. Arriba sin polarizadores cruzados, y abajo con polarizadores. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente

Figura III.8 Micrografías de las muestras de la serie S_A -#. Arriba sin polarizadores (Barra=100 μm) y abajo con polarizadores cruzados (Barra = 10 μm).

Figura III.9 Micrografías de las muestras de la serie A_S -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 10 μm .

Figura III.10 Difractogramas de las muestras correspondientes a las series A_S -# y S_A -#. La intensidad esta en escala logarítmica.

Figura III.11 Distribución de pesos moleculares de las muestras PA1, PA2 y PA3 obtenidas de las medidas de SEC en NaNO_3 (1M) (líneas continuas) y área acumulada normalizada CNA (líneas discontinuas), en función del peso molecular.

Figura III.12 Aspecto macroscópico de las muestras de las series $PA3_S$ -# (izquierda) Superior sin polarizadores cruzados, e inferior con polarizadores. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

Figura III.13 Aspecto macroscópico de las muestras de las series S''_{PA1} -# y S''_{PA2} -#, S_{PA3} -# y S'_{PA3} -#. Superior sin polarizadores cruzados e inferior con polarizadores. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

Figura III.14 Micrografías de las muestras de la serie S_{PA1} -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm para todas salvo la muestra S_{PA1-2} sin polarizadores, donde la barra = 10 μm .

Figura III.15 Micrografías de las muestras de la serie S'_{PA1} -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.16 Micrografías de las muestras de la serie S''_{PA1} -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

- Figura III.17 Micrografías de las muestras de la serie S_{PA2} -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .
- Figura III.18 Micrografías de las muestras de la serie S'_{PA2} -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .
- Figura III.19 Micrografías de las muestras de la serie S''_{PA2} -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .
- Figura III.20 Micrografías de las muestras de la serie S_{PA3} -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 10 μm .
- Figura III.21 Micrografías de las muestras de la serie S'_{PA3} -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .
- Figura III.22 Micrografías de las muestras de la serie $PA1_S$ -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .
- Figura III.23 Micrografías de las muestras de la serie $PA2_S$ -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .
- Figura III.24 Micrografías de las muestras de la serie $PA3_S$ -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .
- Figura III.25 Evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras con menor y mayor concentración de polímero de las series HS_{PA} -#.
- Figura III.26 Evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras con menor y mayor concentración de AOT de las series HPA_S -#.
- Figura III.27 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras de las series HS_{PA} -#, obtenidos dieciséis meses después de la preparación de las muestras.
- Figura III.28 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras de las series HPA_S -#, obtenidos dieciséis meses después de la preparación de las muestras.
- Figura III.29 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ , que presentan las muestras de las series HS_{PA} -# y HPA_S -# en función de la fracción en volumen de polímero y de surfactante respectivamente.
- Figura III.30 Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de las series $PA1_S$ -#, $PA2_S$ -# y $PA3_S$ -#. Intensidad en escala logarítmica.

Figura III.31 Difractogramas de rayos X de las series $S_{PA-\#}$, $S'_{PA-\#}$ y $S''_{PA-\#}$. Intensidad en escala logarítmica.

Figura III.32 Representación esquemática de los tres modelos propuestos para explicar el confinamiento de macromoléculas en mesofases laminares.

Figura III.33 Inverso del espaciado en función de la fracción en volumen de polímero para las series $PA_S-\#$, $S_{PA-\#}$, $S'_{PA-\#}$ y $S''_{PA-\#}$.

Figura III.34 Esquema de la obtención del valor de f a partir de la curva del área acumulada y normalizada de la distribución de pesos moleculares determinada por SEC para el polímero PA2.

Figura III.35 Valores de f para cada muestra, obtenidos a partir del M_c y la CNA para las muestras de las series $S_{PA-\#}$, $S'_{PA-\#}$, $S''_{PA-\#}$ (izquierda) y $PA_S-\#$ (derecha), negro PA1, rojo PA2 y verde PA3.

Figura III.36 Aspecto macroscópico de las muestras de las series $S_N-\#$ y $N_S-\#$. Superior sin polarizadores e inferior con polarizadores cruzados. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

Figura III.37 Micrografías de las muestras de la serie $S_N-\#$. Arriba sin polarizadores cruzados, abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

Figura III.38 Micrografías de las muestras de la serie $N_S-\#$. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

Figura III.39 Difractogramas de SAXS de las series $S_N-\#$ (izquierda) y $N_S-\#$ (derecha). La inserción superior es una ampliación del primer pico de difracción. La intensidad está en escala logarítmica.

Figura III.40 Variación del espaciado en las muestras de las series $S_N-\#$ y $N_S-\#$ en función de la fracción en volumen de monómero y de surfactante respectivamente.

Figura III.41 Evolución en el tiempo de los difractogramas de rayos X de la serie $S_N-\#$ durante la polimerización in situ. La intensidad está en escala logarítmica.

Figura III.42 Evolución en el tiempo de los difractogramas de rayos X de la serie $N_S-\#$ durante la polimerización in situ. La intensidad está en escala logarítmica.

Figura III.43 Variación del espaciado en función de la fracción en volumen de AOT y de NIPA para las series $S_N-\#$ y $N_S-\#$, antes (cuadrados negros) y después (círculos rojos) de la polimerización. Los símbolos rellenos se refieren a la fase inferior de las muestras que tienen separación de fases macroscópica.

Figura III.44 Distribución de pesos moleculares de las muestras de PNIPA obtenidas a partir de las medidas de GPC en THF (líneas continuas) y área acumulada normalizada CNA (líneas discontinuas), en función del peso molecular.

Figura III.45 Serie $S_{PN-\#}$, Superior sin polarizadores cruzados e inferior con polarizadores cruzados. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

Figura III.46 Serie $PN_S-\#$, Superior sin polarizadores cruzados e inferior con polarizadores cruzados. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

Figura III.47 Micrografías a temperatura ambiente de la serie $S_{PN1-\#}$. Arriba sin polarizadores cruzados, abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

Figura III.48 Micrografías a temperatura ambiente de la serie $S_{PN2-\#}$. Arriba sin polarizadores cruzados, abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

Figura III.49 Micrografías a temperatura ambiente de la serie $S_{PN3-\#}$. Arriba sin polarizadores cruzados, abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

Figura III.50 Micrografías a temperatura ambiente de la serie $PN1_S-\#$. Arriba sin polarizadores cruzados y abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

Figura III.51 Micrografías a temperatura ambiente de la serie $PN2_S-\#$. Arriba sin polarizadores cruzado y abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

Figura III.52 Micrografías a temperatura ambiente de la serie $PN3_S-\#$. Arriba sin polarizadores cruzados y abajo con polarizadores cruzados. Barra=100 μ m.

Figura III.53 Difractogramas de rayos X de la serie $S_{PN1-\#}$ a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C. La intensidad, en unidades arbitrarias, está representada en escala logarítmica.

Figura III.54 Difractogramas de rayos X de la serie $SPN2-\#$ a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C. La intensidad, en unidades arbitrarias, está representada en escala logarítmica.

Figura III.55 Difractogramas de rayos X de la serie $S_{PN3-\#}$ a las temperaturas estudiadas: 15, 25, 37 y 45 °C. La intensidad, en unidades arbitrarias, está representada en escala logarítmica.

Figura III.56 Difractogramas de rayos X de la serie $PN1_S-\#$ a las temperaturas estudiadas. La intensidad, en unidades arbitrarias, se representa escala logarítmica.

Figura III.57 Difractogramas de rayos X de la serie $PN2_S-\#$ a las temperaturas estudiadas. La intensidad, en unidades arbitrarias, está representada en escala logarítmica.

Figura III.58 Difractogramas de rayos X de la serie PN3_S-# a las temperaturas estudiadas.

La intensidad, en unidades arbitrarias, se representa escala logarítmica.

Figura III.59 Variación del espaciado en función de la temperatura para las series S_{PN}-#.

Figura III.60 Esquema ilustrando las variaciones de las interacciones AOT/PNIPA con la temperatura.

Figura III.61 Variación del espaciado de las series PN_S-# en función de la temperatura.

Figura III.62 Variación del inverso del espaciado en las muestras de las series S_{PN}-# en función de la fracción en volumen de surfactante a las temperaturas estudiadas.

Figura III.63 inverso del espaciado en función de la fracción en volumen de AOT para las series PN_S-# a las temperaturas estudiadas.

Figura III.64 Variación del inverso del espaciado en las muestras de las series S_{PNi}-# y PN_{iS}-# (comparación con el polímero sintetizado in situ, PN_{iS}) en función de la fracción en volumen de polímero y de surfactante respectivamente a 25°C.

Figura III.65 fracción del polímero excluido de la mesofase laminar, f , en función de la fracción en volumen de AOT (series PN_S-#, izquierda) y de polímero (series S_{PN}-#derecha). La zona sombreada corresponde a las muestras en las que la concentración de polímero está por encima de la concentración crítica de solapamiento.

Figura III.66 Aspecto macroscópico de las muestras de las series S_D-# y D_S-#. Arriba sin polarizadores cruzados y abajo con polarizadores cruzados. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Figura III.67 Micrografías con polarizadores cruzados de las muestras de la serie S_D-#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm.

Figura III.68 Micrografías con polarizadores cruzados de las muestras de la serie D_S-#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm.

Figura III.69 Evolución temporal de los espectros de RMN de ²H normalizados y centrados para las muestras con menor y mayor cantidad de DADMAC de la series HS_D-# (arriba) y mayor y menor cantidad de AOT en las serie HD_S-# (abajo).

Figura III.70 Espectros de RMN de ²H normalizados y centrados de las muestras de las series HS_D-# y HD_S-#, obtenidos dieciséis meses después de su preparación de las muestras.

- Figura III.71 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L , en función de la fracción en volumen de monómero (izquierda) y de AOT (derecha) para las muestras de las series HS_D -# y HD_S -# respectivamente.
- Figura III.72 Difractogramas de SAXS de las series S_D -# (izquierda) y D_S -# (derecha). Debajo de ellas encontramos ampliaciones para mostrar el primer pico de difracción correspondiente a la fase C (q_1^C).
- Figura III.73 Variación del espaciado en las muestras de las series S_D -# y D_S -# en función de la fracción en volumen de monómero y de surfactante respectivamente.
- Figura III.74 Composición de la fase hinchada (arriba) y de la fase del complejo (abajo) obtenida a partir del modelo propuesto para las muestras de las series S_D -# (izquierda) y D_S -# (derecha).
- Figura III.75 fracción en volumen de la fase L, para las series S_D -# (arriba) y D_S -# (abajo) en función de la concentración en DADMAC y AOT respectivamente.
- Figura III.76 Distribución de pesos moleculares de las muestras PD1 y PD2 obtenidas de las medidas de GPC en NaCl 0,5M (líneas rojas) y área acumulada normalizada, CNA (líneas discontinuas).
- Figura III.77 Aspecto macroscópico de las series S_{PD} -#, Arriba sin polarizadores cruzados y abajo con polarizadores cruzados. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.
- Figura III.78 Aspecto macroscópico de las series PD_S -# Arriba sin polarizadores cruzados y abajo con polarizadores cruzados. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.
- Figura III.79 Micrografías de las muestras de la serie S_{PD1} -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. En las muestras S_{PD1-4} y S_{PD1-5} las micrografías corresponden a la fase inferior. Barra = 100 μm .
- Figura III.80 Micrografías de las muestras de la serie S_{PD2} -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. En las muestras S_{PD2-4} y S_{PD2-5} las micrografías corresponden a la fase inferior. Barra = 100 μm .
- Figura III.81 Micrografías de las muestras de la serie $PD1_S$ -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .
- Figura III.82 Micrografías de las muestras de la serie $PD2_S$ -#. Arriba sin polarizadores y abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.83 Evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras con menor y mayor concentración de polímero de las series $\text{HS}_{\text{PD}}\text{-\#}$ y para las que tienen menor y mayor concentración de AOT en las series $\text{HPD}_{\text{S}}\text{-\#}$.

Figura III.84 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras pertenecientes a las series $\text{HS}_{\text{PD1}}\text{-\#}$ y $\text{HPD1}_{\text{S}}\text{-\#}$ obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras. Debajo de ellas encontramos ampliificaciones para mostrar los picos correspondientes a la fase del complejo.

Figura III.85 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras pertenecen a las series $\text{HS}_{\text{PD2}}\text{-\#}$ y $\text{HPD2}_{\text{S}}\text{-\#}$ obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras. Debajo de ellas encontramos ampliificaciones para mostrar los picos correspondientes a la fase del complejo.

Figura III.86 Desdoblamiento cuadrupolar Δ_L y Δ_C en función de la concentración de PDADMAC (izquierda) y de AOT (derecha) para las series $\text{HS}_{\text{PD}}\text{-\#}$ y $\text{HPD}_{\text{S}}\text{-\#}$ respectivamente.

Figura III.87 Difractogramas de las series $\text{PD}_{\text{S}}\text{-\#}$ (arriba) y $\text{S}_{\text{PD}}\text{-\#}$ (abajo). Los de las muestras $\text{S}_{\text{PD}}\text{-4}$ y $\text{S}_{\text{PD}}\text{-5}$ pertenecen a la fase macroscópica inferior ya que los de la fase superior no tienen orden). La intensidad en unidades arbitrarias y escala logarítmica.

Figura III.88 Variación del espaciado en las muestras de las series $\text{S}_{\text{PD}}\text{-\#}$ en función de la fracción en volumen de polímero (izquierda) y $\text{PD}_{\text{S}}\text{-\#}$ en función de la fracción de surfactante (derecha).

Figura III.89 Estequiometría del complejo que se forma entre el monómero (DADMAC) o el polímero (PD1 , PD2) y el AOT en función de la razón molar $N_{\text{D}}/N_{\text{AOT}}$. Los símbolos medio rellenos corresponden a las muestras que pertenecen a ambas series. Las líneas punteadas se dibujan como guías.

Figura III.90 Composición de las fases L (arriba) y C (abajo). A la izquierda, efecto de la variación de la fracción en volumen global de AOT: $\text{PD1}_{\text{S}}\text{-\#}$ y $\text{PD2}_{\text{S}}\text{-\#}$. A la derecha efecto de la variación de la fracción en volumen global de polímero: $\text{S}_{\text{PD1}}\text{-\#}$ y $\text{S}_{\text{PD2}}\text{-\#}$.

Figura III.91 fracción en volumen de la fase L, para las series $\text{S}_{\text{PD}}\text{-\#}$ (superior) y $\text{PD}_{\text{S}}\text{-\#}$ (inferior) en función de la concentración de AOT y de polímero

respectivamente. Los símbolos rellenos corresponden a las medidas experimentales de las muestras con separación de fases macroscópica.

Figura III.92 Espectros de RMN de ^1H en D_2O para los copolímeros sintetizados.

Figura III.93 Las triadas correspondiente a las señales del carbonilo en el espectro de RMN de ^{13}C : (DAA + AAD), DAD y AAA.

Figura III.94 Desplazamiento químico de los grupos carbonilos de los copolímeros obtenidos: C1, C2, C3, C4 y C5.

Figura III.95 Distribución de pesos moleculares de los copolímeros obtenidas de las medidas de GPC en NaCl (0,5M) (salvo el copolímero C1 en NaCl 10^{-2}M) (líneas continuas) y área acumulada normalizada CNA (líneas discontinuas), en función del peso molecular.

Figura III.96 Aspecto macroscópico de las series $S_c\text{-}\#$ a temperatura ambiente. Para cada serie las fotografías superiores muestran el aspecto de las muestras a simple vista. Las fotografías inferiores han sido realizadas observando las muestras con polarizadores cruzados.

Figura III.97 Aspecto macroscópico de las series $C_s\text{-}\#$ a temperatura ambiente. Para cada serie, las fotografías superiores muestran el aspecto de las muestras a simple vista. Las fotografías inferiores han sido realizadas con polarizadores cruzados.

Figura III.98 Micrografías de la serie $S_{c1}\text{-}\#$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.99 Micrografías de las muestras de la serie $S_{c2}\text{-}\#$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.100 Micrografías de la serie $S_{c3}\text{-}\#$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.101 Micrografías de las muestras de la serie $S_{c4}\text{-}\#$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.102 Micrografías de las muestras de la serie $S_{c5}\text{-}\#$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.103 Micrografías de las muestras de la serie $C1_s\text{-}\#$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.104 Micrografías de las muestras de la serie $C2_s\text{-}\#$. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.105 Micrografías de las muestras de la serie C3s-#. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.106 Micrografías de las muestras de la serie C4s-#. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.107 Micrografías de las muestras de la serie C5s-#. Arriba sin polarizadores, abajo con polarizadores cruzados. Barra = 100 μm .

Figura III.108 Evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H , normalizados y centrados, correspondientes a las muestras con menor y mayor cantidad de C de la serie HS_C-#.

Figura III.109 Evolución temporal de los espectros de RMN de ^2H , normalizados y centrados, correspondientes a las muestras con menor y mayor cantidad de AOT de la serie HC_S-#.

Figura III.110 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras pertenecen a las series C1_S-# (izquierda) y SC₁-# (derecha) obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras.

Figura III.111 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras pertenecen a las series HC2_S-# (izquierda) y HS_{C2}-# (derecha), obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras. Debajo de ellas encontramos una amplificación para mostrar los picos correspondientes a la fase del complejo.

Figura III.112 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras de las series HC3_S-# (izquierda) HS_{C3}-# (derecha) obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras. Debajo de ellas encontramos amplificaciones para mostrar los picos correspondientes a la fase colapsada.

Figura III.113 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras de las series HC4_S-# (izquierda) HS_{C4}-# (derecha) obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras.

Figura III.114 Espectros de RMN de ^2H normalizados y centrados para las muestras de las series HC5_S-# (izquierda) HS_{C5}-# (derecha) obtenidos a los dieciséis meses después de la preparación de las muestras. Debajo de ellas encontramos amplificaciones para mostrar los picos correspondientes a la fase colapsada.

- Figura III.115 Desdoblamiento cuadrupolar, Δ_L y Δ_C , para las muestras de las series $HC_S\text{-}\#$ y $HS_C\text{-}\#$ en función de la fracción en volumen de AOT (izquierda) y del copolímero (derecha) respectivamente.
- Figura III.116 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo de las series $SC_1\text{-}\#$, $SC_2\text{-}\#$, $SC_3\text{-}\#$, $SC_4\text{-}\#$ y $SC_5\text{-}\#$. Intensidad en unidades arbitrarias y escala logarítmica.
- Figura III.117 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo de las series $C1_S\text{-}\#$, $C2_S\text{-}\#$, $C3_S\text{-}\#$, $C4_S\text{-}\#$ y $C5_S\text{-}\#$. Intensidad en unidades arbitrarias y escala logarítmica.
- Figura III.118 Variación del espaciado (d^L y d^C) en las muestras de las series $SC\text{-}\#$ y $CS\text{-}\#$ en función de la fracción en volumen de copolímero y de surfactante respectivamente.
- Figura III.119 Composición de las fases encontradas para las muestras de las series $SC\text{-}\#$ en función de la fracción en volumen de DADMAC.
- Figura III.120 Composición de las fases encontradas para las muestras de las series $CS\text{-}\#$ en función de la fracción en volumen de DADMAC.
- Figura III.121 Proporción de fase hinchada: para las series $SC\text{-}\#$ en función del contenido global de unidades de DADMAC expresado como fracción en volumen y para las series $CS\text{-}\#$ en función de la fracción en volumen de AOT. Símbolos abiertos: muestras con fase hinchada laminar. Símbolos cerrados: muestras con fase hinchada isotrópica.
- Figura III.122 Estequiometría del complejo, n_D/n_{AOT} , para las series $SC\text{-}\#$ y $CS\text{-}\#$ en función de la relación entre moles de DADMAC y AOT en las mezclas. Símbolos abiertos: muestras con fase hinchada laminar. Símbolos cerrados: muestras con fase hinchada isotrópica.
- Figura III.123 Esquema que ilustra la variación de la estequiometría del complejo con el contenido de DADMAC en el polímero.
- Figura III.124 Diagrama de las fases encontradas. Para la series $SC\text{-}\#$ y $SPD\text{-}\#$ en función de la fracción en peso de polímero. Para las series $CS\text{-}\#$ y $PD_S\text{-}\#$ en función de la fracción en peso de AOT. f_D : porcentaje molar de DADMAC incorporado en los copolímeros.

