



TESIS DOCTORAL

2017

LÍQUIDOS IÓNICOS SURFACTANTES. COMPORTAMIENTO LIOTRÓPICO E
INTERACCIÓN CON POLÍMEROS.

Cesar Augusto López Usma

Licenciado en Ciencias Químicas

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS Y TÉCNICAS FISICOQUÍMICAS
FACULTAD DE CIENCIAS

Dra. Carmen Sánchez Renamayor

Dra. M^a Isabel Esteban Pacios

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS Y TÉCNICAS FISICOQUÍMICAS
FACULTAD DE CIENCIAS



LÍQUIDOS IÓNICOS SURFACTANTES. COMPORTAMIENTO
LIOTRÓPICO E INTERACCIÓN CON POLÍMEROS.

Cesar Augusto López Usma

Licenciado en Ciencias Químicas

Directoras

Dra. Carmen Sánchez Renamayor

Dra. M^a Isabel Esteban Pacios

Dedicado a mis padres, Gerardo y Eddy, por su ejemplo de lucha y honestidad, por sus consejos y por apoyarme a lo largo de todos estos años.

A mi esposa Arelis por su paciencia, su cariño y motivación en todo momento.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no se habría podido realizar sin la ayuda de diversas personas que me han brindado su ayuda, sus conocimientos y su apoyo. Quiero agradecerles a todos ellos cuanto han hecho por mí, para que este trabajo saliera adelante de la mejor manera posible.

Quedo especialmente agradecido a mis directoras de tesis, la Dra. Carmen Sánchez Renamayor y la Dra. M^a Isabel Esteban Pacios, por la confianza que han tenido en mí, por sus enseñanzas, consejos y alientos en los momentos en los que las fuerzas empezaban a escasear.

A la Dra. Inés Fernández de Piérola, quien me abrió las puertas del grupo de polímeros, por transmitirme su positivismo, por sus constantes ánimos y predisposición a ayudar.

A la Dra. Alejandra Pastoriza, el Dr. Juan José Freire y el Dr. Arturo Horta, por poner a mi disposición su experiencia y conocimientos, además de facilitar mi integración dentro del grupo.

A la Dra. Viveka Alfredsson, por su ayuda y acogerme bajo su tutela durante mi estancia en el departamento de Química Física en la Universidad de Lund.

Mi agradecimiento Dr. Pablo Taboada por permitirme usar sus laboratorios y equipos en la Universidad de Santiago de Compostela, además de brindarme su ayuda y asesoramiento para la optimización de las medidas e interpretación de los resultados.

Quisiera agradecer de forma sincera y profunda a mi familia, en especial a mi tía Nelly, por su ayuda incondicional cuando más la he necesitado.

Por último, dar gracias a Pedro y Carolina por abrirme las puertas de su hogar, así como a Enrique, Yahya y Amir, por esos momentos de esparcimiento que me permitían despejar la mente cuando lo necesitaba.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. LÍQUIDOS IÓNICOS	3
I.2. SURFACTANTES, MICELAS Y CRISTALES LÍQUIDOS	8
I.2.1. Líquidos iónicos surfactantes	10
I.2.2. Temperatura de Krafft.....	11
I.2.3. Formación de micelas	12
I.2.3.1. Concentración micelar crítica (<i>CMC</i>) y grado de ionización de las micelas .	14
I.2.3.2. Estructura y forma de las micelas	18
I.2.3.3. Agregación micelar de líquidos iónicos surfactantes.....	21
I.2.4. Cristales líquidos liotrópicos	22
I.2.4.1. Mesofases laminares.....	25
I.2.4.2. Mesofases liotrópicas de líquidos iónicos	28
I.3. POLÍMEROS EN SISTEMAS LIOTRÓPICOS	32
I.3.1. Efecto de la presencia de polímero en disoluciones micelares	32
I.3.1.1. Interacciones polímero no iónico-surfactante no iónico.....	35
I.3.1.2. Interacciones polímero no iónico-surfactante iónico.....	35
I.3.1.3. Interacciones polímero iónico-surfactante no iónico.....	39
I.3.1.4. Interacciones polímero iónico-surfactante iónico con cargas opuestas	40
I.3.2. Polímeros en mesofases laminares.....	41
I.4. LÍQUIDOS IÓNICOS Y POLÍMEROS EMPLEADOS	46
I.4.1. Líquidos iónicos	46
I.4.1.1. Cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolio ($C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$)	46
I.4.1.2. Cloruro de 1-tetradecil-3-metilimidazolio ($C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$)	47
I.4.1.3. Cloruro de 1-hexadecil-3-metilimidazolio ($C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$)	48
I.4.2. Polímeros empleados.....	49
I.4.2.1. Poli(<i>N,N</i> -dimetilacrilamida).....	49
I.4.2.2. Poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida).....	49

I.5. OBJETIVOS	51
II. PARTE EXPERIMENTAL.....	53
II.1. MATERIALES.....	55
II.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	57
II.2.1. Muestras preparadas con C ₁₀ C ₁₀ [2-mim]Cl.....	58
II.2.2. Muestras preparadas con C ₁₄ [3-mim]Cl.....	62
II.3. TÉCNICAS	67
II.3.1. Resonancia magnética nuclear	67
II.3.1.1. Procedimiento de medida.....	67
II.3.2. Densitometría	67
II.3.2.1. Procedimiento de medida.....	68
II.3.3. Viscosimetría capilar.....	69
II.3.3.1. Procedimiento de medida.....	71
II.3.4. Conductimetría	72
II.3.4.1. Procedimiento de medida de la temperatura de Krafft, CMC, CAC y PSP	76
II.3.5. Tensión superficial.....	80
II.3.5.1. Procedimiento de medida.....	84
II.3.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	85
II.3.6.1. Procedimiento de medida.....	87
II.3.7. Microcalorimetría diferencial de barrido (Micro-DSC)	88
II.3.7.1. Procedimiento de medida.....	89
II.3.7.2. Optimización de los parámetros de medida	90
II.3.8. Calorimetría de valoración isotérmica (ITC).....	94
II.3.8.1. Procedimiento de medida.....	97
II.3.9. Criomicroscopía electrónica de barrido (Cryo-SEM)	101
II.3.9.1. Procedimiento de medida.....	102
II.3.10. Microscopía óptica.....	103
II.3.10.1. Procedimiento de medida	104

II.3.11. Dispersión de rayos X, de ángulo bajo (SAXS) y de ángulo ancho (WAXS)	104
II.3.11.1. Procedimiento de medida	106
II.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSTANCIAS UTILIZADAS.	107
II.4.1. Líquidos iónicos y 1-decanol	107
II.4.1.1. Resonancia magnética de protón de los líquidos iónicos	107
II.4.1.2. Temperatura de fusión.....	108
II.4.1.3. Densidades.....	110
II.4.2. Polímeros	112
II.4.2.1. Caracterización de los polímeros	112
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	115
III.1. SISTEMAS LIOTRÓPICOS CON C₁₀C₁₀[2-mim]Cl	117
III.1.1. Comportamiento liotrópico a bajas concentraciones del C ₁₀ C ₁₀ [2-mim]Cl.....	117
III.1.1.1. Temperatura de Krafft.....	117
III.1.1.2. Formación de micelas	118
III.1.2. Interacción del C ₁₀ C ₁₀ [2-mim]Cl con PNIPA a bajas concentraciones de surfactante	125
III.1.3. Mesofases del sistema C ₁₀ C ₁₀ [2-mim]Cl/1-decanol/Agua	127
III.1.3.1. Aspecto macroscópico de las muestras.....	127
III.1.3.2. Difracción de rayos X.....	128
III.1.3.3. Microscopía óptica	151
III.1.3.4. DSC.....	153
III.1.3.5. Cryo-SEM.....	156
III.1.1.1. Diagrama de fases.....	157
III.1.4. Incorporación de polímero en la mesofase laminar del sistema C ₁₀ C ₁₀ [2-mim]Cl/1-decanol/Agua	157
III.1.4.1. Efecto de la poli(<i>N,N</i> -dimetilacrilamida).....	157
III.1.4.1.1. Aspecto macroscópico de las muestras.....	158

III.1.4.1.2. Difracción de rayos X.....	159
III.1.4.2. Efecto de la poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida).....	169
III.1.4.2.1. Aspecto macroscópico de las muestras.....	170
III.1.4.2.2. Difracción de rayos X.....	171
III.2. SISTEMAS LIOTRÓPICOS DEL C₁₄[3-mim]Cl Y C₁₆[3-mim]Cl.....	180
III.2.1. Comportamiento liotrópico a bajas concentraciones del C ₁₄ [3-mim]Cl y C ₁₆ [3-mim]Cl.....	180
III.2.1.1. Temperatura de Krafft.....	180
III.2.1.2. Formación de micelas.....	182
III.2.2. Interacción del C ₁₄ [3-mim]Cl C ₁₆ [3-mim]Cl y con PNIPA y PDMAA a bajas concentraciones de surfactante.....	189
III.2.2.1. Estudio de interacciones mediante conductimetría.....	189
III.2.2.2. Estudio de interacciones mediante valoración calorimétrica isotérmica (ITC).....	197
III.2.2.3. Parámetros termodinámicos de interacción.....	205
III.2.3. Mesofases del sistema C ₁₄ [3-mim]Cl/1-decanol/Agua.....	209
III.2.3.1. Aspecto macroscópico de las muestras.....	209
III.2.3.2. SAXS.....	210
III.2.3.3. Microscopía óptica.....	238
III.2.3.4. Cryo-SEM.....	241
III.2.3.5. DSC.....	242
III.2.3.6. Diagrama de fases.....	248
III.2.4. Incorporación de polímero en la mesofase laminar del sistema C ₁₄ [3-mim]Cl/1-decanol/Agua.....	249
III.2.4.1. Efecto de la poli(<i>N,N</i> -dimetilacrilamida).....	249
III.2.4.1.1. Aspecto macroscópico de las muestras.....	250
III.2.4.1.2. Cryo-SEM.....	251
III.2.4.1.3. Difracción de rayos X.....	251
III.2.4.2. Efecto de la poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida).....	261
III.2.4.2.1. Aspecto macroscópico de las muestras.....	262
III.2.4.2.2. Difracción de rayos X.....	263

IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	275
V. REFERENCIAS	283
VI. ANEXO	311
VI.1. LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	313
VI.2. LISTA DE TABLAS.....	317
VI.3. LISTA DE FIGURAS	322

I. INTRODUCCIÓN

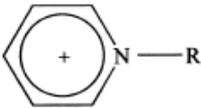
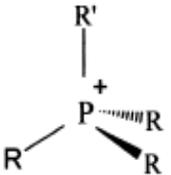
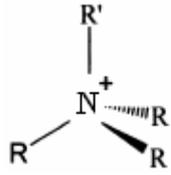
I.1. LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos (LI), abarcan un conjunto de sales orgánicas o mezclas eutécticas de una sal orgánica y otra inorgánica, cuyo punto de fusión es inferior a 100°C [Freemantle 2010]. Inicialmente se pensaba que las propiedades de este tipo de compuestos eran similares entre sí, sin embargo, con el tiempo se ha descubierto que los líquidos iónicos presentan un amplio abanico de propiedades y que la única común a todos ellos es su conductividad iónica [MacFarlane 2007].

Están formados por iones asimétricos de gran tamaño y eso hace que las interacciones electrostáticas catión-anión sean débiles y que los puntos de fusión sean menores que para las sales inorgánicas. Generalmente, el catión constituyente de los líquidos iónicos suele involucrar átomos de nitrógeno o fósforo cargados positivamente, mientras que los aniones suelen ser bases inorgánicas débiles o compuestos orgánicos con carga negativa difusa o protegida. Con el cambio del catión o del anión, se consiguen variaciones en diferentes propiedades entre las que se encuentran: punto de fusión [Seddon 1996], viscosidad [Bonhote 1996] y la miscibilidad [Huddleston 1998], por lo que es posible la obtención de líquidos iónicos a medida, en función de cuál vaya a ser su aplicación final. Las diferentes combinaciones catión-anión hacen que puedan existir aproximadamente 10^{18} líquidos iónicos diferentes [Katritzky 2002]. En la Tabla I-1, se pueden observar algunos de los cationes y aniones más utilizados.

Puede considerarse que el descubrimiento de los líquidos iónicos se llevó a cabo en 1914 con la síntesis del nitrato de etilamonio, a partir de la reacción en disolución acuosa de la etilamina y el ácido nítrico [Walden 1914]. Inicialmente, los líquidos iónicos se utilizaron en el campo de la electroquímica [Hurley 1948], [Wilkes 1982] hasta que en los años ochenta se publica su aplicación como disolventes polares para la formación de complejos con metales de transición [Hussey 1988]. El uso de este tipo de sustancias, se veía limitado por su elevada reactividad hacia el agua, pero este problema ha sido solucionado con la introducción de diferentes aniones que proveen una buena estabilidad frente a la hidrólisis [Plechkova 2007].

Tabla I-1 Cationes y aniones más utilizados para los líquidos iónicos.

Cationes	Estructura	Aniones
N,N'-dialquilimidazolio		Tetrafluorborato (BF_4^-) Hexafluorfosfato (PF_6^-) Acetato (CH_3CO_2^-) Trifluoroacetato (CF_3CO_2^-) Triflato (CF_3SO_3^-) Haluros (Cl^- , Br^- , I^-) Nitrato (NO_3^-) Bis(trifil)imida [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$] Tosilato ($\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$) Alquilsulfato (RSO_4^-) Alquilsulfato (R_2PO_4^-)
N-alquilpiridinio		
Alquilsulfonio		
Alquilamonio		

El interés de los investigadores en los líquidos iónicos crece exponencialmente con el tiempo. Entre los años 1998-2000 fueron publicados aproximadamente 30 artículos por año sobre LI, en 2005 el número de publicaciones creció a cerca de 1000, mientras que en 2010 el número alcanzó el entorno de las 3000 publicaciones y en 2016 se superaron las 8000.

Entre las propiedades más interesantes de los líquidos iónicos se pueden destacar las siguientes: (i) el amplio intervalo de temperaturas en que son líquidos, (ii) una presión de vapor despreciable, por los que no son inflamables ni volátiles; (iii) una conductividad iónica alta, (iv) una alta estabilidad térmica, con temperaturas de descomposición comprendidas entre 300-500°C, (v) actividad catalítica en algunas reacciones, (vi) capacidad para solvatar gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, polares y no polares.

Por todas estas razones los líquidos iónicos se están utilizando en síntesis inorgánica y orgánica como una nueva clase de disolventes “verdes” amigables con el entorno, aunque se ha comprobado que algunos de ellos son tóxicos [Ranke 2007]. Entre sus diversas aplicaciones, podemos resaltar:

a) Extracción, separación y adsorción

Algunos líquidos iónicos se han empleado en procesos de extracción debido a sus propiedades de recuperación y reciclaje. A modo de ejemplo, cabe citar la eliminación de sulfuros y nitruros presentes en combustibles [Holbrey 2008], [Xie 2008]; así como la eliminación de compuestos aromáticos presentes en alcanos [Domanska 2007]. Diversos estudios han demostrado la capacidad de disolución que poseen algunos líquidos iónicos para adsorber gases contaminantes como el CO₂, SO₂ y NH₃ [Anthony 2002], [Blanchard 2001], [Karousos 2016], por lo que pueden ser usados en procesos conducentes a la eliminación de dichos gases. Más recientemente, se han usado en la preparación de adsorbentes para eliminar la presencia de azul de metileno y Cromo (VI) en agua [Karimi 2016], [Li 2016]; así como diversos aniones inorgánicos [Chen 2015].

b) Disolución de biomasa

La biomasa es una fuente de materias primas para la industria química altamente disponible, renovable y económica. Además puede ser usada como combustible, justificando todo ello el elevado número de estudios que se realizan sobre este tema. Inicialmente, la aplicación de los líquidos iónicos en los procesos con biomasa se reducía a la disolución de celulosa [Swatloski 2002], [Clough 2015], [Baek 2017]. Posteriormente, el campo de aplicación se fue ampliando a la disolución de gran variedad de biopolímeros como lignina [Pu 2003], [Hu 2016]; hemicelulosa [Sun 2011], [Mohtar 2017]; quitina [Xie 2006], [Silva 2017]; seda [Phillips 2004], [Liu 2017 a]; algodón [Xie 2005], [Asaadi 2016]; almidón [Biswas 2006], [Tan 2016]; agarosa [Kimizuka 2001], [Sharma 2015 a]; pectina y dextrina [Fukaya 2006], [Liu 2017 b].

Los líquidos iónicos se pueden emplear para la disolución de biomasa sin volatilización de sustancias orgánicas, siendo posible el reciclado y la reutilización de los LI. Estos procesos permiten también la reutilización del polímero, ya que las variaciones

que se presentan en el grado de polimerización son insignificantes. Además es posible modificar químicamente los biopolímeros en este entorno [Bagheri 2007], [Sun 2008], [Hameed 2009].

c) Catálisis

La actividad catalítica de diversos líquidos iónicos ha sido demostrada, por ejemplo, en reacciones de adición del tipo Michael [Yang 2006], [Yeom 2007]; cicloadiciones Diels Alder [Jaeger 1989], [Shen 2012]; reacciones de acetilación [Lafuente 2016], reacción de acoplamiento de Heck [Raffie 2016] y electrocatálisis [Brummel 2016].

d) Electroquímica

Los líquidos iónicos presentan la particularidad de estar compuestos únicamente por iones, incluso, para un número importante de este tipo de compuestos, a temperaturas inferiores a la ambiente; lo cuál no sucede con otro tipo de sales en las que es necesario su disolución o su fusión para tener los iones correspondientes. Esta característica permite el aprovechamiento de su conductividad iónica, a temperatura ambiente y en estado puro, en el campo de la electroquímica. Diversos líquidos iónicos han sido utilizados en electrodeposición de metales y aleaciones [Abbot 2008], [Haerens 2009], [Zhang 2015 a]; electrolitos en baterías y celdas de combustible [Kim 2010], [Lee 2010], [Su 2009], [Verreli 2016]; así como en la inhibición de la corrosión de acero [Kousari 2014], [Yousefi 2015]. Los líquidos iónicos también se han usado en el desarrollo y mejora de sensores electroquímicos para la detección de DNA [Ren 2010], dióxido de nitrógeno [Kuberský 2015], dióxido de azufre [Wang 2016], metilamina y cloruro de hidrógeno [Murugappan 2015].

e) Síntesis de polímeros

En el campo de los polímeros, los líquidos iónicos han sido utilizados principalmente como medio de reacción para procesos de polimerización, entre los que se encuentran la polimerización convencional por radicales libres [Sarbu 2001], [Strehmel 2014], polimerización radical controlada [Biedron 2003], [Ding 2005],

polimerización en emulsión [Zhang 2017], polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible [Perrier 2002], [Zhang 2015 b]; polimerización iónica [Chiefari 1998], polimerizaciones por coordinación y apertura de anillo [Vijayaraghavan 2004], [Yuan 2016].

Mención aparte merecen los líquidos iónicos que portan en su estructura una cadena hidrocarbonada larga, ya que presentan actividad superficial comportándose como surfactantes. Debido a su importancia en este trabajo serán estudiados con mayor detalle en el siguiente apartado.

I.2. SURFACTANTES, MICELAS Y CRISTALES LÍQUIDOS

Los surfactantes, también denominados tensioactivos, son sustancias caracterizadas porque sus moléculas tienen una parte polar o hidrófila que se denomina cabeza y una parte apolar o hidrófoba conocida como cola. La Figura I-1 muestra la representación de una molécula de surfactante típico.



Figura I-1 Estructura típica de una molécula de surfactante.

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 la cabeza polar se dirige hacia el agua y la cola, altamente hidrofóbica, se orienta 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. Los surfactantes se pueden clasificar, según la naturaleza de su cabeza hidrofílica, en:

a) Aniónicos

La cabeza hidrófila presenta carga negativa, y por tanto sus contraiones son positivos. A este grupo pertenecen los sulfatos, sulfonatos, carboxilatos, etc.; mientras que como contraiones más comunes encontramos amonios cuaternarios y metales alcalinos. La producción de este tipo de surfactantes representa más de la mitad de los surfactantes producidos a nivel industrial en el mundo.

b) Catiónicos

La cabeza hidrófila presenta carga positiva y los contraiones son negativos. La gran mayoría de este tipo de surfactantes suelen ser sales de amonio cuaternario, teniendo generalmente como contraiones halogenuros. Debido a que los costos de producción de este tipo de surfactantes respecto de los de tipo aniónico y no iónico son superiores, presentan una producción más limitada a nivel industrial.

c) No iónicos

Carecen de grupos cargados, pero poseen en su cabeza polar grupos del tipo alcohol, éter o amida con gran capacidad de interaccionar con las moléculas de agua. Su parte hidrófoba consiste generalmente en una cadena hidrocarbonada. En ocasiones, para aumentar la hidrofiliidad del surfactante, se suelen introducir en su estructura cadenas de poliéter del tipo polióxido de etileno. Este tipo de surfactantes constituyen también una parte importante de la producción industrial de surfactantes en el mundo.

d) 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, $R-(H_3C)_2N^+-CH_2-COO^-$, que son catiónicas en solución ácida y zwitteriónicas en solución básica.

Los surfactantes forman diferentes tipos agregados en agua; desde micelas a bajas concentraciones, hasta estructuras más complejas, tipo cristal líquido, a elevadas concentraciones. Ambos serán tratados con más detalles en los apartados siguientes.

I.2.1. Líquidos iónicos surfactantes

A principios de este siglo, surgió un gran interés por el estudio del comportamiento de agregación de los líquidos iónicos surfactantes en disolución acuosa y, desde entonces, se ha publicado una significativa cantidad de artículos acerca de la formación de agregados, desde micelas a estructuras más ordenadas como son las mesofases liotrópicas. Muchas de las aplicaciones de los líquidos iónicos surfactantes está relacionada con su capacidad para formar los agregados que estudiaremos en el apartado siguiente, pudiendo ser empleados en diversos campos como: la farmacología [Mahajan 2012], el diseño de nuevos materiales [Zhou 2004], la síntesis química y la catálisis [Hallet 2011].

Los líquidos iónicos surfactantes pasan del estado sólido al estado líquido a temperaturas inferiores a 100°C, ya que de acuerdo con la IUPAC esta es la temperatura límite de transición al estado líquido que determina que a una sal pueda ser considerada líquido iónico. No obstante, muchos de ellos al fundir no dan lugar a un líquido desordenado, sino que forman mesofases líquidas cristalinas en un determinado intervalo de temperaturas, es decir, exhiben comportamiento termotrópico. El que tengan o no comportamiento termotrópico depende de la longitud de la cadena alquílica, así como del tipo de catión y de contraión [Binnemans 2005]. En general, cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica mayor es la estabilidad de la mesofase, debido al aumento de las interacciones hidrófobas [Holbrey 1999]. También se ha comprobado que la estabilización de la mesofase, es dependiente de la capacidad del anión para formar estructuras tridimensionales mediante interacciones por puentes de hidrógeno [Bradley 2002]. Se han observado diversas mesofases para los líquidos iónicos, entre las que se encuentran fases esmécticas de gran orden (fases T y E), así como fases esmécticas desordenadas (fase A) y fases columnares [Lava 2009].

Las sales de 1-alkil-3-metilimidazolio ($C_n\text{mim}X$, donde n es el número de átomos de carbono en la cadena alquílica y X es el contraión) son una familia importante de líquidos iónicos (LI). Los compuestos con $n \geq 8$ tienen carácter anfifílico, [Dong 2007], [Thomaier 2007], [Goodchild 2007] y constituyen el objeto de este estudio. Se ha

comprobado que para muchas aplicaciones presentan características superiores a los surfactantes cuaternarios de amonio convencionales. Por ejemplo forman complejos de forma más eficiente con fármacos, proteínas o ADN, también se emplean como agentes dispersantes, como agentes directores para la síntesis de nuevos materiales o como sistemas catalíticos [Bhadani 2016]. También se ha investigado su utilización como medios de reacción [Shen 2016], [Lozano 2017].

I.2.2. Temperatura de Krafft

Una característica importante en la utilización de surfactantes es la temperatura de Krafft, T_K , ya que marca el límite inferior del intervalo de temperaturas en el que las moléculas de las sustancias anfifílicas pueden asociarse para formar micelas. Para las disoluciones acuosas de sustancias anfifílicas con concentración superior a la concentración micelar crítica, CMC , se produce una separación en dos fases por debajo de la temperatura de Krafft. Una de las fases contiene una pequeña cantidad de unímeros de surfactante inmersos en un gran volumen de agua, mientras que la otra está formada por cristales hidratados.

Entre los diversos factores que influyen en el valor de temperatura de Krafft de un surfactante, podemos señalar:

a) Longitud de la cadena alquílica apolar

La temperatura de Krafft aumenta mucho cuando aumenta la longitud de la parte hidrófoba. Esta variación puede ser atribuible a la disminución de la solubilidad del surfactante o a la estabilidad de la fase cristalina, ya que las interacciones de van der Waals, que se oponen a la solubilización de los cristales hidratados, aumentan con la longitud de las cadenas alquílicas incrementando la temperatura de Krafft [Özdil 2015].

b) Contraión

La temperatura de Krafft también puede verse afectada por la naturaleza del contraión. Así, se ha observado un incremento en el valor de T_K de forma paralela a la serie de Hofmeister. Esta serie ordena los iones de acuerdo con su capacidad para

distorsionar la estructura del agua en su entorno [Heckmann 1987]. Los iones hidratados más débilmente pueden ser adsorbidos con mayor facilidad y disminuyen la repulsión entre los grupos polares, facilitando así la formación del cristal hidratado. La carga de los iones fuertemente hidratados está parcialmente apantallada por las moléculas de agua, por lo que estos contraiones son menos efectivos en la reducción de la repulsión de las cargas de los grupos polares [Di Michele 2011].

c) Estructura de la cabeza polar

El volumen de la cabeza polar tiene poca influencia en los valores de la temperatura de Krafft, lo que podría ser debido al hecho de que la transición de micelas a cristales hidratados, no supone grandes cambios en la solvatación de la cabeza polar [Belskii 2003]. El aumento en el número de cadenas alquílicas unidas a la cabeza polar, produce una disminución de los valores de T_K atribuible a factores estéricos, puesto que se dificulta el acercamiento entre la cabeza polar del surfactante y su contraión, con la consecuente reducción de las interacciones ion-ion que conducen a la formación del cristal hidratado [Davey 1998].

1.2.3. Formación de micelas

Los surfactantes solubilizados en un disolvente polar como el agua forman unos agregados que suelen tener geometría esférica denominados micelas, minimizando con ello la energía libre del sistema. En las micelas la parte hidrofóbica de las moléculas de surfactante se orienta hacia el interior, restringiendo así su contacto con las moléculas de agua circundantes, mientras que la parte hidrofílica se orienta hacia el exterior de la micela entrando en contacto con las moléculas de agua. En el caso de disolventes no polares, las estructuras micelares son inversas, ya que las cabezas hidrofílicas se localizan en el interior de la micela, mientras que la región exterior contiene los grupos hidrofóbicos orientados hacia las moléculas del solvente apolar.

Las micelas deben considerarse como estructuras dinámicas que están sufriendo constantemente procesos de agregación y disgregación en disolución, por lo que no puede pensarse en ellas como esferas sólidas que permanecen inalteradas en el tiempo.

El número de moléculas de tensioactivo que conforman una micela se denomina “número de agregación”, N_{ag} ; el cual depende del tipo de surfactante y de las características fisicoquímicas del medio (fuerza iónica, temperatura, presencia de otras sustancias denominadas cosurfactantes, etc.).

Las cabezas hidrofílicas del surfactante, se encuentran en la interfase micela-solución acuosa en la que es aplicable el modelo de doble capa eléctrica de Gouy-Chapman-Stern. La capa de Stern rodea el núcleo apolar de la micela, formado por las cadenas alquílicas no polares del surfactante, en dicha capa se encuentran las cabezas hidrofílicas y una proporción de contraiones que pueden considerarse unidos a las micelas. La capa de Gouy-Chapman, también llamada capa difusa, se extiende dentro de la fase acuosa y está formada por contraiones solvatados por el disolvente. En el caso de surfactantes no iónicos, el núcleo apolar, está rodeado de una capa compuesta por las cabezas hidrofílicas de surfactante solvatadas con moléculas del disolvente. En la Figura I-2, se muestra la estructura de una micela.

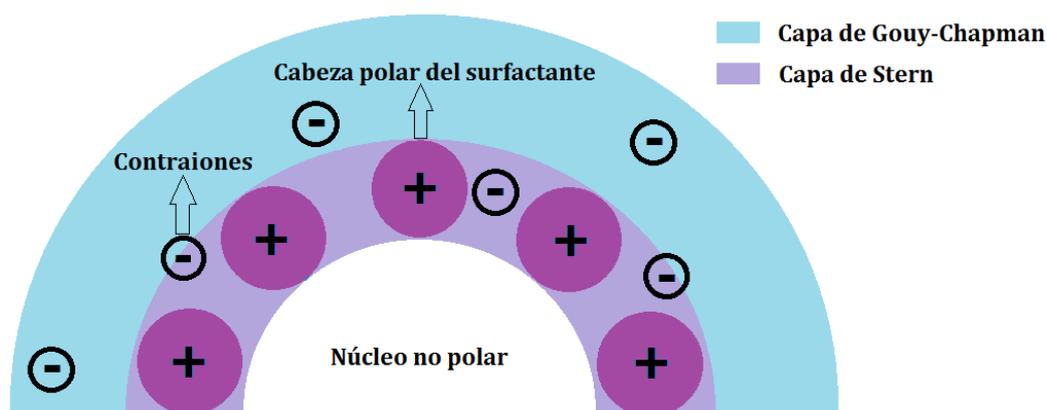


Figura I-2 Estructura micelar para un surfactante de tipo catiónico.

La formación de las micelas en disolución acuosa, puede atribuirse principalmente al incremento de la entropía que ocurre cuando la región hidrofóbica del surfactante es aislada del contacto con el agua y por tanto se produce una pérdida de la estructura ordenada de las moléculas del agua alrededor de dichas regiones.

1.2.3.1. Concentración micelar crítica (CMC) y grado de ionización de las micelas

Cuando la concentración del surfactante en disolución es baja, las moléculas de este se encuentran en forma de unímeros y se localizan preferentemente en la interfase agua/aire, pero al aumentar su concentración se satura la interfase de moléculas y se forman los agregados micelares. La concentración de surfactante a la cual se inicia el proceso de agregación se denomina concentración micelar crítica (CMC).

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

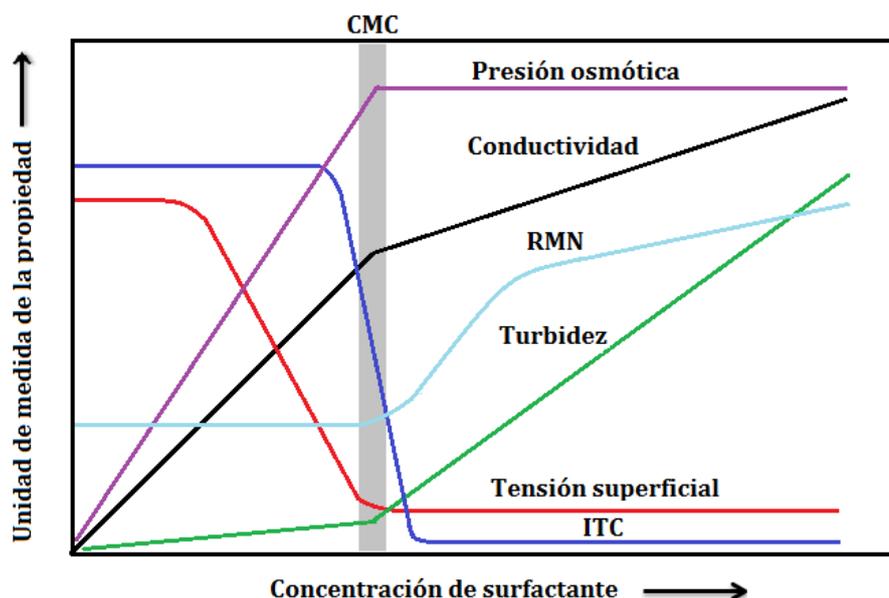


Figura I-3 Esquema de la variación de algunas propiedades fisicoquímicas de una disolución de surfactante en función de la concentración.

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

a) Tamaño del grupo hidrofóbico

En disolución acuosa, la *CMC* disminuye con el incremento del número de carbonos de la cadena alquílica del surfactante. Esto ocurre como resultado del aumento de las interacciones entre las cadenas hidrófobas, que favorecen la agregación. Se encuentra una dependencia lineal que viene dada por la ecuación de Klevens [Klebens 1953]:

$$\log CMC = A - Bn \quad (I-1)$$

donde *A* y *B* son constantes para una temperatura dada y *n* es el número de metilenos de la cadena hidrocarbonada. La constante *A* varía con la naturaleza y el número de grupos hidrófilos, mientras que *B* es una constante que mide el efecto que ejerce en la *CMC* la adición de cada grupo metileno a la parte hidrófoba. Para diferentes series homólogas de surfactantes iónicos con una única cabeza polar, los valores de *A* suelen variar considerablemente, mientras que *B* toma valores próximos a $\log 2$; lo que significa que la adición de un grupo metileno, a la cadena alquílica de la parte hidrófoba, disminuye la *CMC* en aproximadamente un factor de dos [Jungnickel 2008]. Cuando $n=16$, se observa que la disminución de la *CMC* con la longitud de la cadena alquílica se modera y cuando $n>18$ no se detectan variaciones de la *CMC*. Esto podría deberse a que las cadenas hidrocarbonadas de gran longitud forman ovillos [Mukerjee 1967].

b) Naturaleza de la cabeza hidrofílica

En general, la *CMC* de los surfactantes no iónicos es menor que la que presentan los iónicos con igual longitud de cadena alquílica. Esto es debido a que en los iónicos existe una repulsión electrostática entre las cabezas polares, por lo que la formación de agregados se ve desfavorecida, mientras que en los no iónicos no se presentan este tipo de interacciones.

Dentro de los surfactantes iónicos, los catiónicos suelen presentar valores de *CMC* levemente superiores a los aniónicos con igual longitud de cadena alquílica, puesto que en los primeros el volumen de la cabeza polar suele ser mayor, lo que conlleva a una menor hidratación de esta y por tanto a mayores repulsiones de tipo electrostático. De

acuerdo con lo esperado, el incremento del número de grupos polares se traduce en un aumento de la *CMC*.

La geometría espacial del grupo polar también influye en la *CMC*. Para los surfactantes del catión piridinio, se observan menores valores en la *CMC* respecto a los que presentan los correspondientes compuestos del catión trimetilamonio; esto puede ser debido a la mayor facilidad para el empaquetamiento de los primeros en la estructura micelar, puesto que presentan geometría plana, mientras que el grupo trimetilamonio presenta geometría tetraédrica [Rosen 2004].

a) Contraión

La valencia del contraión tiene gran influencia en el valor de la *CMC*. Así, el cambio de un contraión inorgánico monovalente por uno divalente, se traduce en una disminución en un factor de 4 de la *CMC* [Holmberg 2002].

En el caso de contraiones inorgánicos con igual carga, el aumento de su tamaño hace que se hidraten menos, lo que facilita su interacción con las cabezas polares. Como consecuencia se reducen las repulsiones electrostáticas entre estas; por lo que la *CMC* será menor [Bijma 1997]. Para surfactantes con contraiones orgánicos, se ha comprobado que cuando disminuye el carácter polar del contraión disminuye la *CMC* [Holmberg 2002].

c) Presencia de electrolitos y alcoholes

La adición de electrolitos produce una disminución de la solvatación de la parte hidrofílica del surfactante. Además, induce un aumento de la concentración de iones en la región próxima a la interfase de las micelas, y como consecuencia se produce un efecto de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las cabezas hidrofílicas cargadas. Ambos efectos, favorecen la formación de micelas y por tanto provocan una reducción de la *CMC*.

La influencia que ejercen los alcoholes sobre el proceso de micelización, depende del tipo de alcohol y de su concentración aunque en la mayoría de los casos, su presencia reduce la *CMC*.

d) Temperatura

La dependencia de la *CMC* con la temperatura en los surfactantes iónicos es compleja, ya que al elevar la temperatura se observa inicialmente un descenso de la *CMC* hasta alcanzar un mínimo y luego aumenta gradualmente. El aumento de la temperatura causa dos efectos opuestos, por un lado disminuye la hidratación de la parte hidrofílica favoreciendo la formación de micelas, mientras que por el otro aumenta la desorganización de las moléculas de agua que rodean la cadena hidrofóbica (aumento de la entropía), lo que desfavorece la micelización. La magnitud relativa de estos dos efectos opuestos, es la que determina el comportamiento de la *CMC* para un intervalo de temperaturas determinado [Rosen 2004].

Como veremos en el apartado siguiente se pueden presentar cambios en la estructura de la micela al aumentar la concentración de surfactante pasando de ser esféricas a cilíndricas [Pérez 2006], [Romani 2009]. Dichos cambios se manifiestan, en algunos casos, mediante una segunda discontinuidad en el comportamiento de la propiedad física que se mide [Pérez 2003]. La concentración a la que se observa esta transición se denomina segunda concentración micelar crítica (CMC_2) y suele estar en el orden de 3 a 10 veces la *CMC* [Treiner 1992]. Cuando se producen este tipo de transiciones, el que puedan ser detectadas o no depende de las condiciones experimentales y de la sensibilidad de la técnica utilizada. Por esta razón se pueden encontrar en la bibliografía valores de la CMC_2 muy diferentes para un mismo surfactante en función de la técnica empleada para su detección [Mukherjee 2014].

Cuando se forman las micelas, una parte de los contraiones son adsorbidos en la superficie micelar (capa de Stern) y los contraiones restantes se localizan en la capa de Gouy-Chapman solvatados, por lo que las moléculas de agua de la esfera de hidratación ejercen un efecto pantalla sobre estos contraiones. El grado de ionización micelar, α_{mic} , indica la fracción de carga de los agregados micelares que se encuentra sin neutralizar por el correspondiente contraión. Para la mayoría de las micelas iónicas, el valor de α_{mic} se encuentra entre 0,2-0,35. Eso significa que entre el 65-80% de los contraiones se pueden considerar unidos a las micelas y por ende se encuentran en la capa de Stern.

El grado de ionización micelar puede verse influenciado por los mismos factores que afectan a la *CMC*. Para una misma serie de surfactantes, se presenta un aumento del grado de disociación micelar con el incremento la longitud de la cadena alquílica, atribuible a una mayor interacción de tipo hidrofóbico que hace que el número de agregación de las micelas aumente, por lo que se ejerce una mayor atracción sobre los contraiones [Dong 2007].

Al aumentar la temperatura se produce un aumento en el grado de ionización, que podría atribuirse al descenso en el número de agregación de las micelas [Mata 2005] o a un aumento de la fuerza iónica del medio que da lugar a una disminución de la repulsión entre las cabezas polares, aumentando así el grado de ionización micelar.

Los iones que se hidratan débilmente pueden ser adsorbidos más fácilmente en la superficie micelar (capa de Stern), por lo que cuando tienen mayor radio iónico y menor carga, disminuye el grado de ionización [Di Michele 2011].

1.2.3.2. Estructura y forma de las micelas

La forma y tamaño de las micelas en disolución acuosa, son factores a tener en cuenta, ya que de ellos dependen varias propiedades de las disoluciones de surfactantes entre las que se incluyen la viscosidad y la capacidad para solubilizar sustancias insolubles en agua [Rosen 2004].

La determinación de la estructura micelar a partir del parámetro de empaquetamiento crítico (P), ha sido propuesta por Israelachvili y col. [Israelachvili 1976], [Israelachvili 1992]. El valor de dicho parámetro se determina a partir de la expresión:

$$P = \frac{v}{al} \quad (1-2)$$

donde v es el volumen ocupado por la cadena alquílica, a es el área transversal de la cabeza polar, y l es la longitud de la cadena hidrocarbonada totalmente extendida. Los

valores de v y l , pueden ser estimados usando las fórmulas propuestas por Tanford [Tanford 1972]:

$$v = 27,4 + 26,9 n_c \quad (I-3)$$

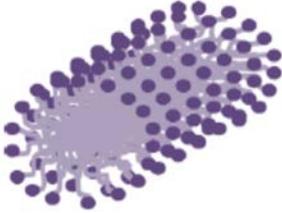
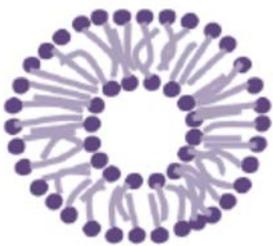
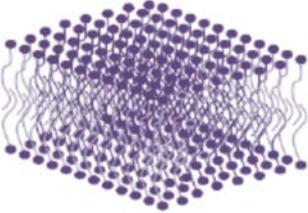
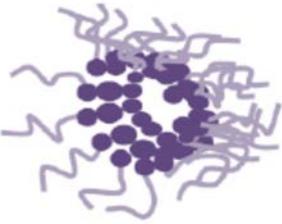
$$l = 1,5 + 1,265 n_c \quad (I-4)$$

donde n_c corresponde al número de átomos de carbono de la cadena alquílica. Los valores así determinados para v y l vendrían expresados en Å^3 y Å , respectivamente.

En el caso de a , su valor depende de la estructura de la cabeza hidrofílica y de factores externos como: el contenido de electrolito, la temperatura, el pH y la presencia de aditivos. Por esta razón su valor debe ser determinado para las condiciones en las que se va a realizar el estudio. Por ejemplo, puede obtenerse este valor realizando medidas de tensión superficial para diferentes concentraciones de surfactante.

En general, puede considerarse que cada tipo de estructura micelar se construye a partir del empaquetamiento de un número de surfactante con una geometría determinada. A partir del parámetro de empaquetamiento crítico se puede determinar el tipo de agregado que forma un surfactante en las condiciones de estudio, tal como se muestra en la Tabla I-2, Así, en el caso de las micelas esféricas, se considera que están constituidas por unidades de surfactante con geometría cónica, mientras que las micelas cilíndricas, se forman principalmente a partir de surfactantes con geometría de cono truncado.

Tabla I-2 Estructuras que presentan los agregados de surfactante en función del valor del parámetro de empaquetamiento crítico.

Tipo de estructura	Parámetro de empaquetamiento crítico y Geometría de la molécula de surfactante
<p>Micela esférica, elipsoidal</p> 	<p>$P < 1/3$</p> 
<p>Micela cilíndrica</p> 	<p>$1/3 \leq P \leq 1/2$</p> 
<p>Vesícula</p> 	<p>$1/2 \leq P < 1$</p> 
<p>Bicapa plana</p> 	<p>$P = 1$</p> 
<p>Micela inversa</p> 	<p>$P > 1$</p> 

1.2.3.3. Agregación micelar de líquidos iónicos surfactantes

En general, el comportamiento de agregación de los líquidos iónicos es similar al que presentan los surfactantes tradicionales, por ello el valor de la CMC y α_{mic} se ven influenciados por los mismos factores que los descritos anteriormente en 1.2.3.1 para los surfactantes convencionales, entre los que se encuentran: el tamaño del grupo hidrofóbico, la naturaleza de la cabeza hidrofílica, el contraión, la temperatura, la fuerza iónica o la presencia de solutos y alcoholes [Jungnickel 2008], [Vanyur 2007], [Wang 2007], [Zhao 2008].

Respecto a la estructura micelar que suelen presentar los LI en concentraciones próximas a la CMC , diversos estudios han encontrado que suele ser de tipo esférica con alta homogeneidad en el tamaño de las micelas; si bien un incremento de la concentración del líquido iónico conlleva a la transición a micelas elipsoidales o cilíndricas [Bowers 2004], [Cornellas 2011], [Goodchild 2007].

Una gran parte de los estudios de líquidos iónicos surfactantes se refieren a los alquilimidazolios, ya que forman una de las familias más importantes de LI. Además constituyen el objeto de este trabajo por lo que comentaremos a continuación algunos de los resultados más significativos que se han obtenido con este tipo de surfactantes.

La principal diferencia entre los surfactantes catiónicos tradicionales y los líquidos iónicos de la familia de los imidazolios, radica en la capacidad para formar puentes de hidrógeno que presentan estos últimos. Además de las interacciones hidrofóbicas y electrostáticas, los puentes de hidrogeno tienen un rol dominante en los procesos de agregación de este tipo de líquidos iónicos [Zhang 2008 a].

Los bromuros de alquilimidazolio, con longitud de cadena alquílica entre 12-16 átomos de carbono, presentan valores de la CMC inferiores a los que presentan los bromuros de trimetilamonio con igual cadena hidrocarbonada; debido a la menor repulsión electrostática que presentan las cabezas polares de tipo imidazolio [Inoue 2007 a]. También se ha comprobado que el número de agregación micelar (N_{ag}), disminuye al aumentar el tamaño de la cabeza polar [Li 2010 a].

Muchos de los trabajos realizados se refieren a los bromuros y a los cloruros de alquilimidazolios. La sustitución de este tipo de contraiones por otros más voluminosos puede insolubilizar el compuesto resultante impidiendo que se formen agregados. Así, la sustitución del anión cloruro por bis(trifluorometilsulfonil)imida $[\text{NTf}_2]^-$ o hexafluorofosfato $[\text{PF}_6]^-$ en el 1-decil-3-metilimidazolio, induce a la separación de fases debido a la baja solubilidad de estos últimos, por lo que no se llegan a formar micelas [Blesic 2007].

Otro factor que afecta a la agregación de este tipo de surfactantes es la presencia de una segunda cadena hidrocarbonada. Por ejemplo, la sustitución del grupo metilo que está unido al carbono que ocupa la posición 3 en el anillo de imidazolio por un butilo, en bromuros de 1-alkil-3-metilimidazolio, produce una disminución de los valores de la *CMC* significativa; lo que pone de manifiesto la importancia de la presencia una segunda cadena alquílica en la formación de agregados. También se ha comprobado que los surfactantes mono-catiónicos de imidazolio presentan mayores valores de la *CMC* que los surfactantes di-catiónicos (tipo gemini) y que, en estos últimos, la *CMC* disminuye al aumentar la longitud de la cadena alquílica que une las dos cabezas polares [Baltazar 2007].

1.2.4. Cristales líquidos liotrópicos

Los cristales líquidos comparten con los líquidos su fluidez pero difieren de estos en que las moléculas o iones que los forman se disponen de manera relativamente ordenada. Así, según la IUPAC, el estado líquido cristalino es un estado mesomórfico que posee un orden de largo alcance respecto a la orientación molecular y un orden parcial o desorden, respecto a la posición de las moléculas. El mismo organismo define el estado mesomórfico, como aquel en el que el grado de orden molecular es intermedio entre el ordenamiento de largo alcance posicional y orientacional que se encuentra en los sólidos cristalinos y la ausencia de orden de largo alcance que presentan los líquido isotrópicos, gases y sólidos amorfos [Barón 2001].

Los cristales líquidos presentan anisotropía, es decir, sus propiedades físicas varían con la dirección de medida. Esta anisotropía es la responsable de las texturas características que se observan, mediante microscopía con polarizadores cruzados, para las fases líquidas cristalinas.

Los cristales líquidos se pueden dividir en dos grande grupos: termotrópicos y liotrópicos. Los primeros se forman cuando determinadas sustancias, como por ejemplo los ésteres de colesterol, son calentados. El comportamiento termotrópico, se presenta para un determinado intervalo de temperaturas; para temperaturas inferiores a dicho intervalo existe el sólido ordenado, y por encima desaparece el orden a nivel molecular y el sistema se comporta como un líquido ordinario; pero en dicho intervalo de temperaturas los líquidos tienen orden y, en algunos casos, se produce polimorfismo termotrópico; es decir, se detectan transiciones entre diferentes mesofases al variar la temperatura. Las mesofases más comunes de los cristales líquidos termotrópicos son las siguientes: nemática, esméctica, colestérica y columnar o discótica.

Los cristales líquidos liotrópicos se forman por variación de la concentración de surfactante en disolución. En estos sistemas se produce polimorfismo liotrópico, es decir, se pueden observar diferentes mesofases (cúbicas, hexagonales, esponja, laminares), dependiendo de la concentración y de la temperatura, por lo que los diagramas de fases pueden ser complejos. Las estructuras que se presentan en la Tabla I-2, constituyen las unidades estructurales que conforman las diferentes fases cristalinas liotrópicas. Los cristales líquidos liotrópicos, tienen un enorme interés ya que se utilizan en muchos procesos industriales, por ejemplo: detergentes, cosméticos, e incluso en procesos para recuperación del petróleo.

Las fases cúbicas presentan viscosidad muy elevada y son ópticamente isotrópicas. Se pueden distinguir dos grupos: fases cúbicas bicontinuas, basadas en bicapas periódicas y las fases cúbicas micelares, en las que las micelas se disponen formando una estructura con simetría cúbica. Para ambos grupos se pueden presentar también estructuras inversas.

En el caso de las fases hexagonales, presentan aspecto de tipo gel, son ópticamente anisotrópicas y se caracterizan por no fluir bajo la acción de la gravedad, pero si son sometidas a un esfuerzo de cizalla suficientemente grande pueden hacerlo plásticamente. Están constituidas por micelas cilíndricas dispuestas en un retículo bidimensional hexagonal. En disolución acuosa, para la fase hexagonal normal, las moléculas de agua se localizan en el espacio que se encuentra entre los cilindros, mientras que para la fase hexagonal inversa, el agua se localiza en la sección interna de las micelas cilíndricas.

La mesofase laminar posee un único eje óptico (dirección en la cual no presenta birrefringencia), que es perpendicular a las capas y se caracteriza por su relativa fluidez [Rosevear 1954], [Rosevear 1968]. Consiste en bicapas de moléculas anfifílicas separadas entre sí por capas de agua. Una bicapa está formada por dos capas de la sustancia anfifílica unidas por sus zonas hidrófobas, evitando así el contacto de estas zonas con el agua.

La fase esponja está también formada por bicapas, pero en este caso están interconectadas formando estructuras tridimensionales complejas, las cuales presentan poros o canales, dentro y fuera de los cuales se encuentra el disolvente. Su nombre es debido a su similitud desde el punto de vista estructural con las esponjas marinas. Este tipo de mesofases se caracterizan por existir en un estrecho intervalo de concentraciones de surfactante; además de que poseen muy baja viscosidad, próxima a la del disolvente puro, por lo que presentan una menor resistencia al flujo que los demás tipos de mesofases liotrópicas. Puesto que las membranas están conectadas de forma desordenada, estas no presentan una dirección espacial privilegiada, por lo que no son birrefringentes.

Las estructuras que contienen bicapas, se obtienen a partir del empaquetamiento de unímeros con geometría cilíndrica, en las que las áreas para la sección transversal de la cabeza polar y de la parte no polar son prácticamente idénticas (ver Tabla I-2). Por ejemplo, los surfactantes con doble cadena alquílica suelen tener un valor del parámetro de empaquetamiento próximo a uno por lo que, en este tipo de surfactantes, se ve

favorecida la formación de mesofases laminares [Caboi 1996]. Puesto que nuestro estudio se centra en esta mesofase, se abordara con mayor detalle en el apartado siguiente.

En las publicaciones científicas se utilizan diversos símbolos para designar las diferentes mesofases que pueden presentarse en los sistemas con alta concentración de tensioactivo. La notación usada más frecuentemente emplea letras mayúsculas para designar las diferentes organizaciones. En la Tabla I-3 se recoge la simbología indicada por Hyde y col., para las diferentes fases que pueden formarse en los sistemas con alta concentración de tensioactivo [Hyde 2001].

Tabla I-3 Notación empleada para las diferentes mesofases de surfactante.

Mesofase		Símbolo
Laminar		L_{α}, L_{β}
Esponja		L_3
Hexagonal		H_1, H_2
Cúbica	micelar	I_1, I_2
	bicontinua	V_1, V_2

I.2.4.1. Mesofases laminares

La mesofase laminar tiene una gran importancia; desde el punto de vista fundamental porque se emplea frecuentemente como un modelo sencillo de para estudiar la membrana biológica, formada por una bicapa lipídica, y desde el punto de vista aplicado porque en su estructura bidimensional se pueden confinar diferentes tipos de moléculas, como por ejemplo: fármacos, polímeros o nanopartículas inorgánicas.

La mesofase laminar está constituida por bicapas de moléculas de la sustancia anfifílica de espesor d_0 , separadas entre sí por capas del disolvente (generalmente agua),

con un espesor d_w , tal como se muestra en la Figura I-4. Las bicapas son paralelas y están periódicamente espaciadas en dirección perpendicular a su plano.

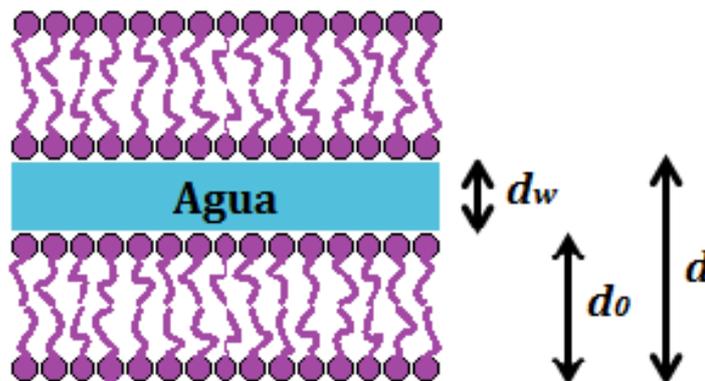


Figura I-4 Representación esquemática de la estructura laminar.

El periodo de repetición característico de la estructura laminar o distancia de Bragg, d , viene determinado por la suma del espesor de la bicapa, d_0 y la capa de agua, d_w :

$$d = d_0 + d_w \quad (I-5)$$

Existe una ley de dilución que relaciona la distancia de Bragg, d , con la fracción en volumen de surfactante en la bicapa, Φ_s . Para la deducción de esta ley se considera que las bicapas son rígidas y perfectamente planas, y mediante relaciones geométricas sencillas se llega a la expresión [Helfrich 1978]:

$$\Phi_s = d_0/d \quad (I-6)$$

Se pueden distinguir diferentes tipos de estructuras laminares para los sistemas liotrópicos, que difieren en el estado y disposición de las cadenas alquílicas del surfactante, entre las que cabe destacar las fases: L_β , L_α , L_β' , L_β^I , L_γ y P_β' . En la Figura I-5, se ilustran las estructuras anteriormente indicadas para la fase laminar.

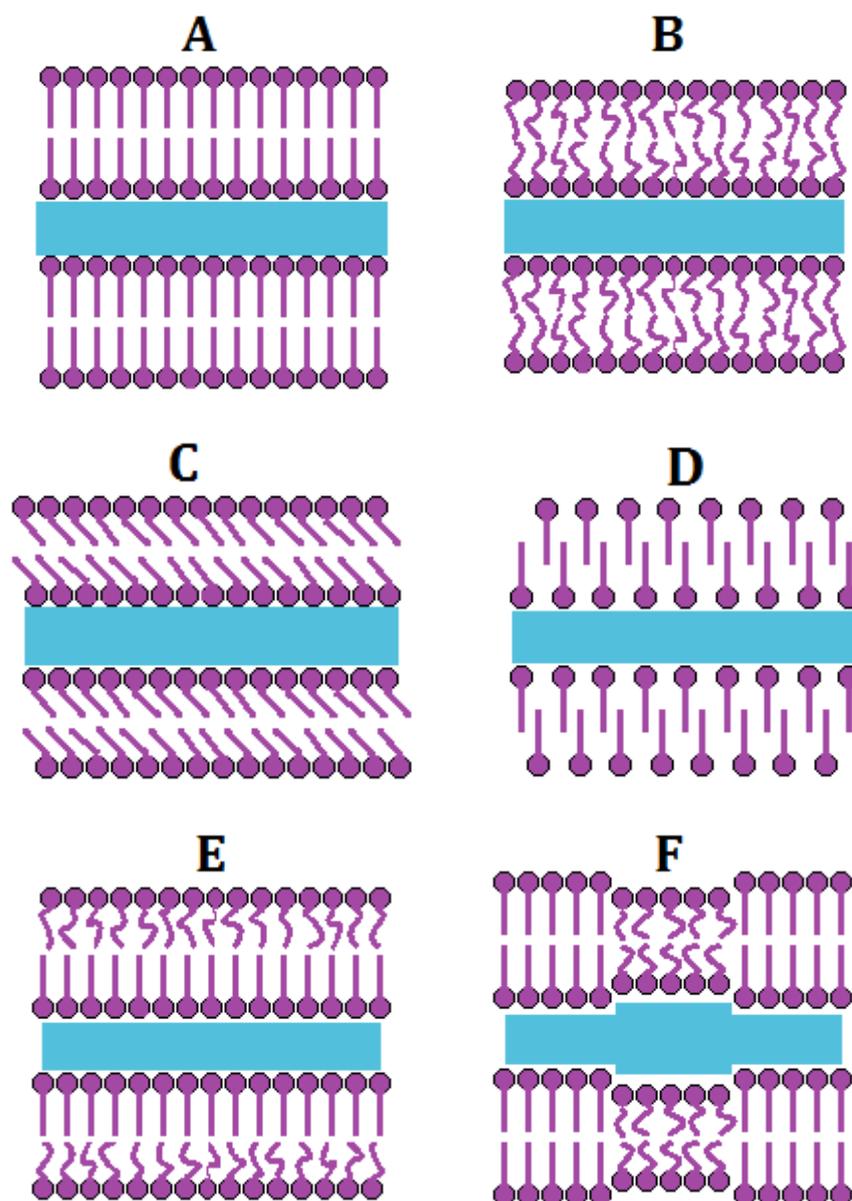


Figura I-5 Estructuras que puede presentar la fase laminar: (A) L_{β} , (B) L_{α} (C) L_{β}' , (D) L_{β}^I , (E) L_{γ} y (F) P_{β} .

En la fase L_{β} , también llamada fase gel, las cadenas alquílicas se encuentran en un estado próximo al sólido en el que su movimiento se encuentra restringido; mientras que en la fase L_{α} (líquido cristalina), dichas cadenas se encuentran en estado líquido, donde predomina el desorden conformacional de las cadenas [Saveyn 2009]. Las fases L_{β} y L_{β}' se diferencian en que, en esta última, las colas no polares presentan inclinación respecto de la normal a la superficie de la lámina. El ángulo de inclinación observado

para mezclas lípido-agua, suele encontrarse en el intervalo 15-40° [Tardieu 1973]. En la fase L_{β}^I las cadenas alquílicas también están en estado sólido, pero se encuentran intercaladas dando lugar a bicapas con espesores menores. La fase L_{γ} , está formada por una secuencia de capas con estructuras L_{α} y L_{β} [Gulik 1994]. La fase P_{β} se caracteriza porque la superficie de las láminas presenta ondulaciones que pueden ser explicadas por la coexistencia de dos fases de diferente espesor en lámina [Kranenburg 2005], o bien por la existencia de diferentes ángulos de inclinación de las cadenas no polares que conforman la lámina [Sengupta 2001].

La transición de fases $L_{\beta} \rightarrow L_{\alpha}$ que se produce con el incremento de la temperatura, es denominada en ocasiones “fusión” e involucra, además del cambio en la movilidad de las cadenas alquílicas, un incremento en la hidratación de la cabeza polar y en la entropía intermolecular [Nagle 1976]. La energía requerida para la expansión de las cadenas alquílicas, en contra de las interacciones hidrófobas, y el incremento de la exposición de la parte hidrofóbica a la interfase polar-apolar, contribuyen a que en la transición $L_{\beta} \rightarrow L_{\alpha}$ se presente un cambio en la entalpía que se manifiesta, como un pico estrecho y bien definido en medidas calorimétricas [Schrader 2002]. Esta transición también puede ser caracterizada mediante dispersión de rayos X de ángulo ancho (WAXS), ya que la fase L_{β} se evidencia por la presencia de un pico de difracción de Bragg fino y bien definido que aparece en la misma posición que el usual pico difuso observado para la fase L_{α} [Hyde 2001].

1.2.4.2. Mesofases liotrópicas de líquidos iónicos

El comportamiento liotrópico en sistemas LI/agua, ha sido descrito para líquidos iónicos formados por diferentes cationes, entre los que se encuentran: el imidazolio [Firestone 2002], [Kaper 2006], [Song 2017]; el alquiltrimetilfosfonio [Pindzola 2000] o el metilpirrolidinio [Zhao 2010 a], entre otros.

Se ha comprobado que al aumentar la longitud de la cadena alquílica disminuye la concentración de surfactante necesaria para que se produzca la aparición de las fases líquidas cristalinas, a la vez que favorece la presencia de fases inversas a causa del

aumento de las interacciones hidrófobas [Kaasgaard 2006], [Zhao 2013]. La naturaleza de la cabeza polar también es un factor determinante. Así, para bromuros de dodecilimidazolio y dodecilmopiridinio, se observa que la concentración mínima de surfactante para formar una fase líquida cristalina es menor en el primer caso, lo que podría atribuirse a una deslocalización de la carga en el anillo de imidazolio que reduce la repulsión de las cabezas polares facilitando la agregación de las moléculas de surfactante [Inoue 2007 b], [Zhao 2013].

Puesto que el grado de hidratación de un ion varía de una especie a otra, la sustitución de un contraión por otro induce cambios en la hidratación que conducen a variaciones en el valor del parámetro de empaquetamiento crítico (P) y por tanto, pueden aparecer nuevas mesofases [Bi 2015], [Goujon 2015]. Los contraiones que interaccionan débilmente con su correspondiente contraparte, presentan menores valores del área del grupo polar, a , y por tanto mayores valores de P [Liu 2014]. Un caso particular lo constituyen los contraiones aromáticos; así se ha comprobado que, para los líquidos iónicos del catión imidazolio, el comportamiento de fases está especialmente influenciado por las interacciones de tipo π - π que se producen entre los contraiones y el catión imidazolio [Xu 2015].

Se han realizado investigaciones acerca del efecto del disolvente en el comportamiento liotrópico del cloruro de 1-dodecil-3-metilimidazolio. En disolución acuosa, para este líquido iónico solo se observa la formación de una mesofase hexagonal (H_1), mientras que la sustitución del agua por alcoholes (1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol y 1-octanol) conlleva a la aparición de una mesofase laminar, en lugar de la hexagonal. El intervalo de concentraciones de surfactante en el que es observable la fase laminar, aumenta con la cadena alquílica del alcohol, por lo que la aparición de dicha fase es atribuida a fuerzas solvatofóbicas entre las cadenas alquílicas del surfactante y el alcohol [Pei 2009]. En este mismo sentido, se ha comprobado que el reemplazo como disolvente de agua por nitrato de etiltrimetilamonio (EAN), reduce el intervalo de concentraciones en el que el bromuro de *N*-hexadecil-*N*-metilpirrolidinio presenta comportamiento líquido cristalino; mientras que para el $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$, se observa

además la aparición de una nueva fase bicontinua cúbica inversa en las mezclas con EAN [Zhao 2009], [Zhao 2010 a].

Recientemente se ha realizado un estudio del comportamiento liotrópico de surfactantes del 1-butil-3-metilimidazolio empleando como contraión el dodecilsulfonato o dodecilsulfato, detectándose la formación de mesofases hexagonales (H_1) o laminares (L_α) dependiendo de la concentración del surfactante [Chen 2014], [Tian 2016]. También se han investigado combinaciones de aminoácidos aniónicos con el catión el 1-butil-3-metilimidazolio, encontrándose que el diagrama de fase para cada aminoácido estudiado es diferente y dependiente de la capacidad del anión para formar puentes de hidrógeno [Fujimura 2016].

La formación de fases cristalinas liotrópicas en mezclas tricomponentes, líquido iónico/alcohol/agua, ha sido estudiada para diversos alcoholes grasos (con cadenas alquílicas con un número de átomos de carbono superior a seis). En general, el alcohol graso puede ser incorporado dentro de los agregados de surfactantes a través de dos vías [Kunieda 1998] :

- *Penetración*: el alcohol actúa como co-surfactante y se posiciona de forma que el grupo hidroxilo se localiza, en la interfase del agregado, entre las cabezas polares de dos moléculas de surfactante adyacentes, aumentando el área transversal de la cabeza polar, a .
- *Hinchamiento*: el alcohol actúa como co-solvente y se localiza en el núcleo de los agregados, expandiendo el volumen de estos.

Comparando el diagrama de fases obtenido por Kaper y col., para el sistema $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ con agua, con el obtenido tras la introducción de 1-decanol en dicho sistema por Zhang y col., podemos observar que la adición del alcohol hace que disminuya significativamente la concentración de surfactante necesaria para formar mesofases líquidas cristalinas y favorece la formación de estructuras laminares (L_α) [Kaper 2006], [Zhang 2007 a]. El 1-decanol se incorpora en la interfase de los agregados, lo que conlleva a una disminución de su curvatura, favoreciendo la aparición de mesofases laminares [Bernardes 2006]. Se ha estudiado el sistema laminar formado por

el cloruro 1-octil-3-metilimidazolio con alcoholes de diferente longitud de cadena, y se ha propuesto que una parte de las moléculas de alcohol podrían incorporarse en la bicapa actuando como co-surfactante, y otra parte podría localizarse solubilizada dentro de la bicapa. Además se ha comprobado que, cuando la longitud de la cadena alquílica del alcohol es mayor que la del surfactante, el espesor de la bicapa está determinado por el alcohol [Zhang 2007 b].

En el diagrama de fases del sistema cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio/1-decanol/agua, se presenta una región en la que existe una mesofase laminar, además de otras regiones (isotrópicas y separación en 2 fases). Al sustituir el contraión por tetrafluoroborato, solo se presenta una región isotrópica y otra en la que existe separación en 2 fases; mientras que si la sustitución es por anión hexafluorofosfato, se observan 3 fases debido a que los componentes de la mezcla no son solubles entre sí [Zhang 2007 b]. Este hecho pone de manifiesto que la capacidad del contraión para formar puentes de hidrógeno juega un papel preponderante en la formación de las estructuras líquido cristalinas; puesto que el anión cloruro posee la capacidad de interactuar a través de puentes de hidrógeno con el catión imidazolio, a la vez que con el agua y el grupo hidroxilo del alcohol, mientras que para el tetrafluoroborato la fuerza de estas interacciones es menor y en el caso del hexafluorofosfato son prácticamente inexistentes [Cammarata 2001], [Li 2010 b].

Cuando se utiliza como alcohol el *p*-xileno, se observa que la mayor parte de las moléculas de alcohol se localizan en el núcleo de los agregados, aunque una pequeña parte de ellas se sitúa en la parte polar debido a la existencia de interacciones de tipo π - π con el catión imidazolio. Esto produce una modificación del área de la cabeza polar que a su vez induce una variación en el espesor de la capa de agua [Li 2009], [Zhang 2008 b].

I.3. POLÍMEROS EN SISTEMAS LIOTRÓPICOS

En los últimos años ha ganado interés el estudio de la adición de polímeros en estos sistemas. Esto es debido a que los surfactantes y los polímeros se emplean conjuntamente en muchas aplicaciones (detergentes, pinturas, industria del papel) donde las características del producto final dependen de la interrelación entre el surfactante y el polímero [Holmberg 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 dichas interacciones están definidos correctamente, todavía existen numerosas controversias sobre las interacciones a nivel molecular.

Las fuerzas responsables de 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, los enlaces de hidrógeno y el efecto hidrofóbico. La importancia de cada una de ellas depende del tipo de polímero y del 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 [Holmberg 2002].

I.3.1. Efecto de la presencia de polímero en disoluciones micelares

Gran parte de los estudios acerca de las interacciones polímero-surfactante, se han llevado a cabo para baja concentración de surfactante. Las interacciones dependen del tipo de polímero y de surfactante, así como de las condiciones de la disolución como son el pH y la temperatura [Feitosa 1996], [Holmberg 2002]. Por ejemplo, entre un polímero cargado y un surfactante de carga opuesta las interacciones son principalmente de tipo electrostático, mientras que entre un polímero neutro y un surfactante (no iónico o iónico), las interacciones son fundamentalmente de tipo hidrofóbico [Goddard 1993], [Hansson 1996].

La presencia de polímero en una disolución de surfactante, induce la formación de agregados polímero-surfactante cuando estos interactúan. La concentración de surfactante a la que empiezan a formarse estos agregados se denomina concentración de agregación crítica (*CAC*). La mayoría de los estudios de estos sistemas han mostrado que la *CAC* es inferior a la *CMC* y que su valor es prácticamente independiente de la concentración de polímero [Goddard 1993], [Kwak 1998].

Además de la *CAC*, existe otra concentración de surfactante crítica de gran importancia en los sistemas polímero-surfactante, denominada punto de saturación de polímero (*PSP*). Esta refleja la concentración en la que las cadenas de polímero llegan a saturarse con las moléculas o micelas de surfactante que están unidas a ellas [Diamant 1999]. El valor del *PSP*, aumenta con la concentración de polímero [Goddard 1993].

En la Figura I-6 se ilustran las diferentes regiones de interacción entre un homopolímero no iónico y un surfactante iónico y cómo varían en función de la concentración de ambos. La región I se produce a muy bajas concentraciones de surfactante, donde el polímero y el surfactante no interactúan de forma significativa. El inicio de la región II, viene marcado por la *CAC*, en la cual las moléculas de surfactante comienzan a interactuar con el polímero dando como resultado la formación de complejos polímero-surfactante. Al finalizar la región II, el polímero se satura y la concentración de unímeros de surfactante comienza a aumentar, dando lugar a la región III. Cuando la concentración de unímeros de surfactante en disolución alcanza el valor de la *CMC* para los sistemas sin polímero, comienza la formación de micelas libres (final de la región III). Finalmente, en la región IV, coexisten micelas libres de surfactante, unímeros de surfactante y agregados polímero-surfactante [Cabane 1982].

Las interacciones entre polímeros y surfactantes se pueden estudiar empleando diversas técnicas, entre las que se encuentran: fluorescencia, viscosimetría, conductimetría, tensión superficial, turbidimetría, potenciometría, cromatografía por permeación de gel, resonancia magnética nuclear, difracción de neutrones, valoración calorimétrica isotérmica [Kwak 1998], [Mohsenipour 2015].

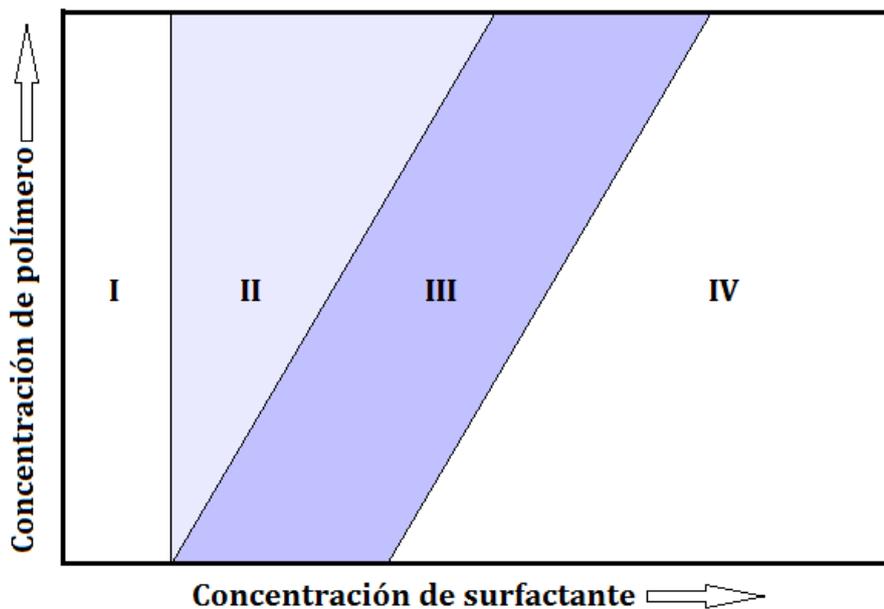


Figura I-6 Diferentes regiones para la asociación entre homopolímeros no iónicos y surfactantes iónicos.

De los estudios realizados se desprende que el grado de interacción entre un polímero y un surfactante depende de la naturaleza de ambos, pudiéndose afirmar que los sistemas que más interaccionan son los constituidos por especies con cargas opuestas, mientras que en el caso de los sistemas polímero-surfactante con igual carga no se presenta interacción. El grado de interacción para diversos tipos de sistemas polímero-surfactante se resume en la Tabla I-4, aunque en los siguientes apartados se presentarán algunos ejemplos.

Tabla I-4 Reactividad de los diferentes tipos de surfactantes con polímero.

Tipo de polímero	Grado de reactividad
Polímero neutro	$S^- > S^+ \gg S^0$
Poliectrolito catiónico	$S^- > S^0 \gg S^+$
Poliectrolito aniónico	$S^+ > S^0 \gg S^-$

Tomada de [Goddard 1993]. S^- : surfactante aniónico, S^+ : surfactante catiónico, S^0 : surfactante neutro.

1.3.1.1. Interacciones polímero no iónico-surfactante no iónico

La mayoría de los estudios realizados para los sistemas formados por polímeros neutros y surfactantes no iónicos indican la no existencia de interacción polímero-surfactante o la presencia de interacciones débiles. Así por ejemplo, para la poli(vinilpirrolidona) con óxidos de alquildimetilfosfina y Triton X-100, no se detecta interacción [Green 1971], [Kresheck 1981]. Similar comportamiento ha sido encontrado para el sistema poli(*N*-isopropilacrilamida)-octaetilenglicol mono-*n*-decil éter [Jean 2005]. También se ha comprobado que la introducción de grupos hidrofóbicos en la poli(*N*-isopropilacrilamida), aumenta de forma notoria las interacciones entre este polímero y el *n*-octil- β -D-tioglucopiranosido [Winnik 1991 a], [Winnik 1991 b].

Para el poli(óxido de etileno) y los copolímeros de este (Pluronic F127), se observa la presencia de agregados micelares polímero-surfactante, con penta o hexaetilenglicol mono-*n*-dodecil éter. En estos casos, la presencia de micelas interaccionando con el polímero induce la extensión de la cadena de polímero [Feitosa 1996], [Couderc 2001].

También ha sido analizada la interacción de una serie de surfactantes zwitteriónicos (sulfobetaínas), con diferentes polímeros neutros, poli(ácido acrílico), poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno). Los resultados muestran que en el caso del poli(ácido acrílico), se presenta interacción y se forman agregados, mientras que para los otros dos polímeros no se detecta ninguna variación en la *CMC*, de donde se puede concluir que no existe interacción [Brinatti 2014].

1.3.1.2. Interacciones polímero no iónico-surfactante iónico

Los estudios realizados muestran que los surfactantes aniónicos interaccionan en mayor medida que los catiónicos. Este comportamiento ha sido atribuido al mayor volumen que presentan las cabezas polares de los surfactantes catiónicos en comparación con las de los aniónicos [Witte 1987], [Nagarajan 1989].

La hidrofobicidad juega un rol muy importante en las interacciones entre polímeros no iónicos y surfactantes cargados, de forma que los polímeros con mayor hidrofobicidad presentan mayores interacciones [Anthony 1994], [Thuresson 1995], [Thuresson 1996], [Anthony 1996]. Así se ha comprobado la existencia de interacción entre la hidroxietil celulosa y los cloruros o bromuros de hexadeciltrimetilamonio [Zana 1992], mientras que no se han encontrado evidencias de interacción entre este mismo surfactante y polímeros muy hidrofílicos como el poli(óxido de etileno) o la poli(vinilpirrolidona) [Brackman 1991].

Probablemente, uno de los estudios que mayor impacto ha tenido en el campo de los sistemas polímero-disolvente ha sido el de M. N. Jones para el sistema poli(óxido de etileno)-dodecilsulfato sódico, puesto que en él se definen los conceptos de *CAC* y *PSP* [Jones 1967].

También se ha investigado el efecto del peso molecular del polímero sobre las interacciones, encontrando que estas son prácticamente inexistentes para pesos moleculares bajos ($M_w = 600$), mientras que para un peso molecular de 1550 se evidencian interacciones de intensidad moderada. A partir de un peso molecular de 4000, la interacción es fuerte e independiente del peso molecular [Schwuger 1973].

Diferentes morfologías han sido propuestas para los complejos polímero-surfactante dependiendo de las estructuras moleculares del polímero y el surfactante, así como de la naturaleza de las interacciones entre el disolvente, el surfactante y el polímero [Nagarajan 2001]. Para el caso de los sistemas formados por polímeros no iónicos con surfactantes iónicos, el modelo propuesto por Nagarajan, denominado “collar de perlas” ha recibido amplia aceptación científica. En la Figura I-7 se esquematiza este modelo, donde se aprecia que el surfactante forma estructuras micelares a lo largo de las cadenas de polímero, a su vez el polímero envuelve dichas estructuras, pudiendo penetrar parcialmente dentro del núcleo de las micelas algunas porciones de las cadenas poliméricas [Nagarajan 1980].

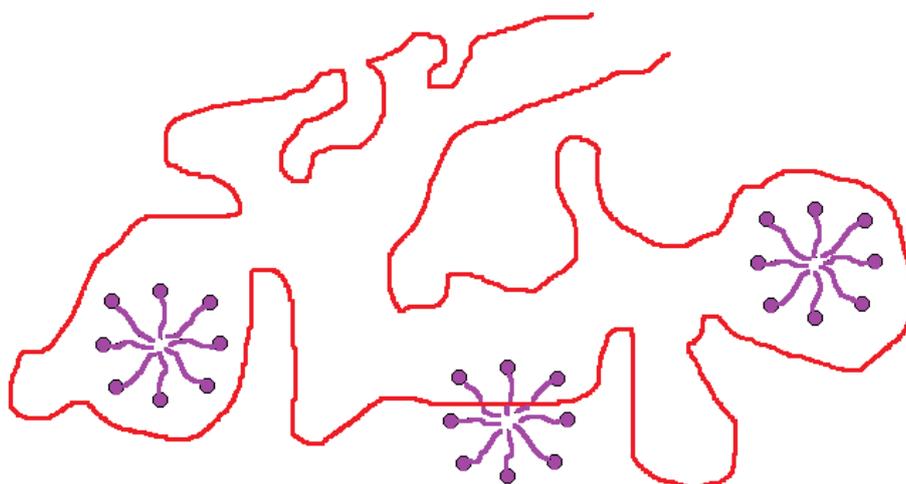


Figura I-7 Modelo propuesto por Nagarajan.

De acuerdo con este modelo, estudios de difracción de neutrones de ángulo bajo, han mostrado que los segmentos de las cadenas de polímero pueden unirse a las moléculas de surfactante en la micela, formando parte de su estructura. El tamaño de las micelas formadas para los sistemas con polímero y en ausencia de este es similar, pero se diferencian en que el número de agregación es menor cuando se encuentra presente el polímero [Ruckenstein 1987].

Para el cloruro de hexadeciltrimetilamonio en presencia de poli(óxido de etileno), se ha comprobado la existencia de interacciones para $T > 25^{\circ}\text{C}$. El radio hidrodinámico del polímero se incrementa, respecto del que presenta el polímero en ausencia de surfactante, a causa de las repulsiones electrostáticas entre las micelas unidas a las cadenas de polímero [Mya 2000]. La influencia de la fuerza iónica del medio para este mismo sistema ha sido también investigada y los resultados obtenidos indican que la adición de NaCl produce un incremento en la estabilidad de las micelas, tanto para los sistemas con, como sin polímero. Adicionalmente se produce un aumento en el número de agregación debido al apantallamiento de las cargas de las cabezas polares del surfactante [Suksamranchit 2007].

Un estudio de la interacción entre poli(óxido de etileno) o poli(vinilpirrolidona) y surfactantes de dodecilsulfato con diferentes cationes indica que los valores de la relación CAC/CMC se incrementan con el radio del contraíón siguiendo la secuencia:

sodio < cesio < tetrametilamonio < tetraetilamonio = tetrapropilamonio = tetrabutilamonio = 1,0. Los resultados obtenidos también muestran que la fuerza de la interacción decrece con el incremento del radio del contraión [Benrraou 2003].

Dentro del grupo de polímeros termosensibles, la poli(*N*-isopropilacrilamida) ha sido el más estudiado. Se ha propuesto que las interacciones PNIPA-surfactante, se llevan a cabo mediante interacciones de tipo hidrofóbico entre las cadenas alquílicas del surfactante y los grupos isopropilo del polímero [Kokufuta 1993], [Walter 1996], [Mears 1997], [Mylonas 1998]. La estructura de los agregados polímero-surfactante, corresponde al modelo de “collar de perlas”. Existen repulsiones de tipo electrostático entre los agregados de surfactante que poseen cargas del mismo signo. Esto dificulta la transición ovillo-glóbulo de la PNIPA, incrementando la temperatura inferior crítica de disolución (LCST) [Schild 1991]. El incremento en la LCST ha sido también detectado en presencia de líquidos iónicos [Wang 2012], [Asai 2013]. También se ha comprobado que cuando la concentración de surfactante es lo suficientemente alta, se producen cambios conformacionales en el polímero [Chen 2011].

Loh y col., han estudiado la interacción de la PNIPA con el surfactante aniónico dodecilsulfato sódico (SDS) y tres surfactantes catiónicos: cloruro de dodecilamonio (DAC), bromuro de trimetildodecilamonio (DTAB) y cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). En todos ellos, la interacción polímero-surfactante se hace más fuerte al incrementar la temperatura, debido a la disminución del grado de hidratación. Los surfactantes estudiados muestran diferente grado afinidad hacia la PNIPA siguiendo la secuencia: SDS > CTAB > DAC > DTAB. Estos resultados confirman el importante rol de la hidrofobicidad del surfactante en este tipo de interacciones, además de la mayor afinidad hacia los polímeros neutros de los surfactantes aniónicos respecto de los catiónicos [Loh 2004].

A partir de los estudios existentes para los sistemas formados por polímeros neutros con surfactantes iónicos, se puede concluir que el incremento de la longitud de la cadena alquílica del surfactante, así como el aumento de la hidrofobicidad y, en cierto

grado, un mayor peso molecular del polímero, intensifican las interacciones entre el polímero y el surfactante.

1.3.1.3. Interacciones polímero iónico-surfactante no iónico

La mayor parte de los estudios realizados en sistemas formados por polímeros cargados con surfactante no iónicos, se han centrado en la interacción entre ácidos poliméricos con surfactantes de poli(óxido de etileno). Así, por ejemplo, se ha analizado la interacción del ácido poliacrílico con una serie de surfactantes del tipo $(EO)_nRE$, donde EO es óxido de etileno, R es el grupo hidrocarbonado y E representa éter. Este estudio demuestra que la interacción depende de la naturaleza del medio hidrofóbico (R) y de la longitud de la parte hidrofílica (EO) [Saito 1973].

También se ha estudiado la interacción entre el copolímero poli{1,4-fenileno-[9,9-bis(4-fenoxibutilsulfonato)]fluoreno-2,7-diil} y el surfactante no iónico pentaetileneglicol monododecil éter. La principal conclusión de estos estudios, es que se forman estructuras micelares cilíndricas en las que se incorporan algunas cadenas aisladas del polímero [Burrows 2004], [Burrows 2005]. Estudios posteriores complementarios para el mismo sistema, permitieron establecer un modelo para el proceso de agregación polímero-surfactante. El inicio de la interacción se presenta a una concentración de surfactante prácticamente igual al valor de la *CMC* del surfactante en disolución acuosa y, una vez formados los agregados polímero-surfactante, al aumentar la concentración de surfactante se produce un aumento del tamaño de las micelas, formando especies de gran longitud con forma de filamentos [Knaapila 2006], [Burrows 2009].

Estudios comparativos de la interacción de la pectina (polímero cargado negativamente), con surfactantes de diferentes tipos (catiónico, aniónico y no iónico), muestran que este polímero interacciona con los diferentes tipos de surfactantes en el orden catiónico >> neutro > aniónico, aunque para este último las interacciones son muy débiles a causa de las repulsiones electrostáticas entre el polímero y el surfactante. Las

interacciones son predominantemente de tipo electrostático en el caso del surfactante catiónico, mientras que son de tipo hidrofóbicas en los otros dos casos [Joshi 2016].

1.3.1.4. *Interacciones polímero iónico-surfactante iónico con cargas opuestas*

La adición de surfactante iónico a una disolución de polielectrolito de carga opuesta, puede conducir a la presencia de una sola fase o a una separación de fases [Piculell 1992], [Wang 2000]. En el caso de que la interacción conlleve a una separación en dos fases líquidas, el proceso se denomina “coacervación”; mientras que en el caso de que las fases sean líquido y sólido, el proceso es denominado “precipitación”. En general, la separación de fases se presenta cuando la relación estequiométrica de los sitios cargados del polímero con el surfactante se encuentra próxima a 1:1; es decir, cuando se produce la neutralización de las cargas. Al producirse dicha neutralización, aumenta la hidrofobicidad de los agregados polímero-surfactante, lo que da lugar a una separación de fases: una de ellas concentrada, rica en polímero y surfactante, y otra diluida con una pequeña cantidad de surfactante [Thalberg 1990]. La adición de más surfactante iónico, una vez producida la separación de fases, favorece la redisolución de los agregados como consecuencia del aumento de la hidrofiliidad [Goddard 1993].

Entre los factores que afectan a las interacciones entre polímeros y surfactantes de carga opuesta podríamos incluir la densidad de carga de las micelas y del polímero, la fuerza iónica, la relación polímero/surfactante, el peso molecular del polímero y la temperatura.

El aumento en la longitud de las cadenas del surfactante, 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, se ha demostrado que la separación de fases que se produce debido a la interacción entre surfactantes y polímeros de carga opuesta ocurre a concentraciones más bajas a medida que aumenta el longitud de la cadena alquílica del surfactante [Thalberg 1990 y 1991 a-e].

Del resultado anterior se concluye que las interacciones hidrofóbicas entre las

cadena alquílicas del surfactante y el polímero contribuyen a mejorar la interacción, aunque los factores electrostáticos como la densidad de carga de la macromolécula y la fuerza iónica son los más importantes [Wang 1999].

Por el contrario, el efecto de las sales es difícil de interpretar, ya que por una parte reducen las interacciones polielectrolito/surfactante, y por otra, 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 produce 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 [Nause 2008].

I.3.2. Polímeros en mesofases laminares

Se pueden encontrar un gran número de trabajos abordando el estudio de polímeros en mesofases con diferentes organizaciones: cúbica, hexagonal o laminar. No obstante, nos centraremos en este apartado en recopilar los trabajos más importantes sobre polímeros en mesofases laminares, ya que constituyen uno de los objetivos de este trabajo.

Entre los primeros trabajos para este tipo de sistemas destaca el realizado por Cabane y col., en el que se analiza el comportamiento de mezclas de poli(óxido de etileno) 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. Se propone un modelo en el que el polímero se sitúa en las capas de agua preferentemente aunque, 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 [Cabane 1984].

Posteriormente, Ficheux y col. estudiaron 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, encontrando 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 Freyssingéas 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 [Freyssingéas 1999].

Ligoure y col. añaden polivinilpirrolidona a la mesofase laminar formada por cloruro de cetilpiridinio/hexanol/cloruro sódico. A partir de sus observaciones proponen un modelo en el que el polímero permanece confinado entre las bicapas, reduciendo su repulsión, lo que origina la disminución del espaciado interlaminar [Ligoure 1993].

Singh y col. también preparan muestras con cloruro de cetilpiridinio, hexanol y cloruro sódico en agua y añaden poli(acrilamida 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, produciendo “ondulaciones” en la superficie de la bicapa a intervalos regulares, de forma que la periodicidad con que estas aparecen depende de la concentración de polímero [Singh 1993].

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 ($C_{15}E_5$) y agua y observan un incremento del espesor de la bicapa (d_0), por lo que concluyen que las moléculas de polímero están confinadas en el interior de las membranas. Para grados de sulfonación bajos, la adición de 2% en peso de polímero induce la separación de fases [Radlinska 1997].

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 capa 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 2005].

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]. 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], [Pacios 2002].

En resumen, cuando adicionamos un polímero a una mesofase laminar, se pueden encontrar diferentes comportamientos, dependiendo de las propiedades físicas del polímero y de las interacciones polímero/surfactante. Así, las cadenas de polímero pueden: (a) permanecer en las capas de agua [Ligoure 1997], [Singh 1993], (b) localizarse preferencialmente en la capa de agua, a la vez que una parte de la cadena penetra en las bicapas de surfactante [Cabane 1984], [Ficheux 1995], (c) permanecer disueltas en las bicapas [Radlinska 1997] o (d) producir una separación de fases y segregarse formando una fase isotrópica con parte del agua [Pacios 2002]. En la Figura I-8 se muestran algunos de los modelos propuestos para las diferentes situaciones indicadas anteriormente.

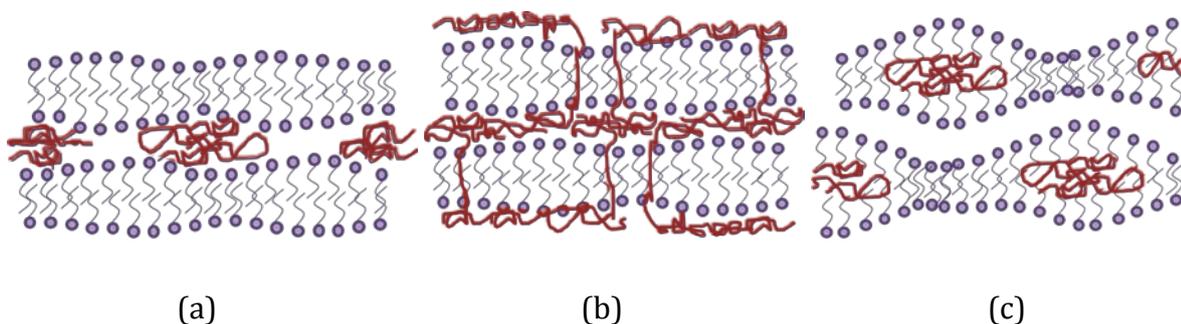


Figura I-8 Esquemas de diferentes modelos propuestos por: (a) [Singh 1993], (b) [Cabane 1984] y (c) [Radlinska 1997].

En el caso de los polielectrolitos con surfactantes de carga opuesta, su interacción 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. La incorporación de polielectrólitos de carga opuesta en cristales líquidos liotrópicos con estructura laminar tiene interés a causa de su similitud con la membrana celular biológica, que puede ser considerada un complejo entre fosfolípidos y polímeros naturales (proteínas) [Marsh 2002].

En los complejos polímero-surfactante, el polímero se sitúa próximo a las cabezas polares debido a las fuertes interacciones electrostáticas existentes entre el polielectrolito y las bicapas cargadas, dando lugar a la formación de estructuras “cuasi-congeladas” en las que el agua prácticamente no penetra [Bechthold 1999], [Agzenai 2012]. También se ha comprobado que el grado de hinchamiento de las estructuras laminares puede ser modulado empleando copolímeros en los que se modifica la densidad de carga [Agzenai 2013].

I.4. LÍQUIDOS IÓNICOS Y POLÍMEROS EMPLEADOS

Los líquidos iónicos utilizados en este trabajo pertenecen a la familia de los imidazolios y se distinguen principalmente por la estructura de parte hidrofóbica.

I.4.1. Líquidos iónicos

I.4.1.1. Cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolio ($C_{10}C_{10}[2-mim]Cl$)

El cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolio es un líquido iónico con una doble cadena alquílica y una cabeza polar formada por un grupo imidazolio (ver Figura I-9).

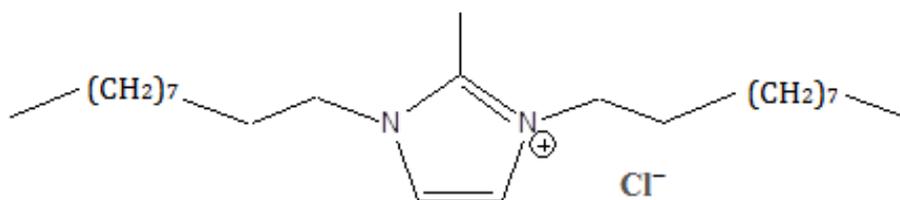


Figura I-9 Estructura química del $C_{10}C_{10}[2-mim]Cl$.

Para este líquido iónico se han propuesto dos valores de concentración micelar crítica en disolución acuosa a 25°C. La primera de ellas, CMC_1 , corresponde a la concentración a la cual se forman micelas con geometría esférica y se presenta para valores de concentración entre 0,4-0,5 mM; mientras que la segunda, CMC_2 , corresponde con la transición de micelas esféricas a micelas cilíndricas y se encuentra en el intervalo 20-30 mM. Para altas concentraciones de líquido iónico se forman estructuras consistentes en bicapas [González 2013].

Las interacciones con copolímeros de polióxido de etileno-polióxido de propileno (Pluronic), a 30°C, han sido estudiadas por Kaur y col. Los resultados muestran la existencia de interacciones polímero-líquido iónico y que los agregados que estos forman presentan geometría esférica [Kaur 2013].

El principal campo de aplicación de este líquido iónico, es como agente valorante en valoraciones potenciométricas de surfactantes aniónicos [Madunic 2012], [Mikysek

2016]. También se ha utilizado en la preparación de electrodos selectivos de iones para surfactantes iónicos [Gerlache 1997] y más recientemente, en la separación de la hemina del suero sanguíneo [Farzin 2016].

1.4.1.2. Cloruro de 1-tetradecil-3-metilimidazolio ($C_{14}[3-mim]Cl$)

El cloruro de 1-tetradecil-3-metilimidazolio es un líquido iónico con una sola cadena alquílica y una cabeza polar formada por un grupo imidazolio (ver Figura I-10).

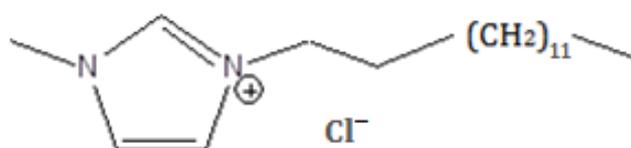


Figura I-10 Estructura química del $C_{14}[3-mim]Cl$.

Se han realizado múltiples estudios del comportamiento de agregación, para baja concentración de este líquido iónico en disolución acuosa, a diferentes temperaturas y mediante diversas técnicas. En los que, además de la *CMC*, se determinan diversos parámetros termodinámicos de agregación [Bai 2008], [Jungnickel 2008].

También se ha determinado el comportamiento liotrópico en mezclas binarias $C_{14}[3-mim]Cl$ /nitrato de etilamonio, encontrándose la presencia de diferentes fases: laminar (L_{α}), hexagonal (H_1) y cúbica bicontinua (V_2), dependiendo del contenido de líquido iónico y de la temperatura [Zhao 2010 b].

Los líquidos iónicos del catión imidazolio, han mostrado propiedades antibacterianas y antifungicidas, por lo que existen diversos trabajos sobre su uso farmacológico. Se ha comprobado que, cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica del surfactante, mayor es la actividad antimicrobial que exhiben este tipo de líquidos iónicos, por lo que el $C_{14}[3-mim]Cl$ puede ser usado en el desarrollo de nuevos desinfectantes, antisépticos y preservantes [Luczak 2010]. También se está investigando su uso como sistemas de liberación controlada de fármacos, y en esta línea de trabajos se ha comprobado que la adición del anestésico lidocaína produce una disminución en

los valores de la *CMC* que es directamente proporcional a la concentración de este medicamento [Pal 2016].

Este LI ha sido utilizado como electrólito en el fraccionamiento de compuestos fenólicos obtenidos a partir de la despolimerización de lignina [Santos 2016].

1.4.1.3. Cloruro de 1-hexadecil-3-metilimidazolio ($C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$)

El cloruro de 1-hexadecil-3-metilimidazolio es un líquido iónico con una sola cadena alquílica y una cabeza polar formada por un grupo imidazolio (ver Figura I-11).

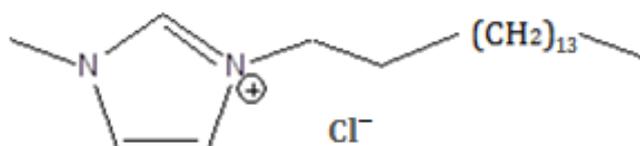


Figura I-11 Estructura química del $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$.

El comportamiento liotrópico de este líquido iónico en disolución acuosa, ha sido estudiado por diversos autores. La concentración micelar crítica y los parámetros termodinámicos de adsorción y micelización, para diferentes temperaturas, han sido reportados por diversos autores [El seoud 2007], [Jungnickel 2008], [Sastry 2012]

Kaper y col., encontraron que al aumentar la concentración de surfactante se producen las transiciones micelar \rightarrow hexagonal \rightarrow laminar [Kaper 2006]. En otro trabajo posterior se ha corroborado la existencia de la mesofase laminar, así como transiciones entre diferentes fases laminares ($L^1_{\beta} \rightarrow L_{\beta}$) [Goujon 2015].

El comportamiento liotrópico de las mezclas $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ a 25°C , ha sido estudiado por Zhang y col. El diagrama de fases obtenido muestra la existencia de dos fases isotrópicas, una de ellas rica en agua y la otra en 1-decanol, así como una fase hexagonal y una amplia región, ubicada en el centro del diagrama, en la está presente la fase laminar (L_{α}). La formación de estas fases líquido cristalinas, es

atribuida a una red de puentes de hidrogeno en la que intervienen el anillo de imidazolio, el anión cloruro, el grupo hidroxilo del alcohol y las moléculas de agua. [Zhang 2007 a].

Al igual que el $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$, este líquido iónico posee capacidad antimicrobial, por lo que puede ser usado en el desarrollo de nuevos desinfectantes, antisépticos y preservantes [Luczak 2010].

1.4.2. Polímeros empleados

1.4.2.1. Poli(*N,N*-dimetilacrilamida)

La poli(*N,N*-dimetilacrilamida) (PDMAA) es un polímero no iónico, hidrofílico, biocompatible, con propiedades asociativas [Uemura 1995]. No presenta temperatura inferior crítica de disolución (LCST) en agua, en el intervalo de 0 a 100°C [Liu 1999]. Sus propiedades en disolución acuosa son debidas principalmente a la existencia de interacciones hidrofóbicas y por enlaces de hidrógeno [Pagonis 2004].

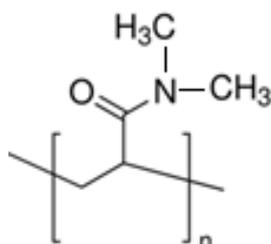


Figura I-12 Estructura química de la poli(*N,N*-dimetilacrilamida) (PDMAA).

Este polímero presenta numerosas aplicaciones en biología molecular, secuenciación del ADN, obtención de fármacos y fabricación de lentes de contacto [Song 2001], [Mullarney 2006].

1.4.2.2. Poli(*N*-isopropilacrilamida)

La poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPA) es un homopolímero neutro, hidrosoluble y termosensible. La presencia del grupo isopropilo 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). 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 intramoleculares. Estos glóbulos se pueden agregar dando lugar a una dispersión coloidal o incluso a una separación de fases [Fujishige 1987], [Kubota 1990].

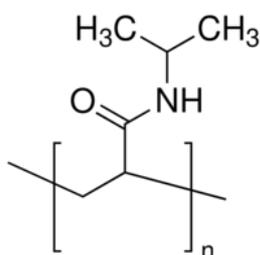


Figura I-13 Estructura química de la poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPA).

El hecho de que su temperatura crítica se encuentre próxima a la temperatura fisiológica, hace que este polímero sea ideal para muchas aplicaciones en áreas como la fabricación de medicamentos o la biotecnología.

I.5. OBJETIVOS

El estudio del comportamiento de agregación de los líquidos iónicos juega un importante rol en la aplicación de estos en separaciones bioquímicas, procesos de síntesis, y su eliminación en aguas residuales. Los polímeros en mesofases liotrópicas tienen un enorme interés, no solo porque estos sistemas se usen para mejorar las características de productos de uso común (por ejemplo detergentes), sino también porque los cristales líquidos liotrópicos pueden actuar como sustratos ideales donde producir reacciones en condiciones de confinamiento a nivel nanométrico, con el fin de conseguir materiales nanoestructurados (incluyendo polímeros). Un paso previo para conseguir este objetivo es determinar la interacción de los polímeros con el sistema liotrópico; pero en el caso de los líquidos iónicos surfactantes este tipo de estudios está en una etapa embrionaria ya que constituyen una nueva familia de surfactantes. Los objetivos de este proyecto se pueden resumir en:

1. Determinar la temperatura de Krafft de los diferentes líquidos iónicos incluidos en el presente estudio.
2. Determinar la concentración micelar crítica y la entalpía micelización a diferentes temperaturas, de los líquidos iónicos investigados, analizando el efecto de la longitud de la cadena alquílica o de la presencia de dos cadenas alquílicas. Así mismo, determinar el grado de ionización micelar de estas sustancias a 25°C.
3. Para disoluciones acuosas con baja concentración de líquido iónico, investigar la existencia de interacciones con polímero a 25°C y, en el caso de que existan, determinar la concentración de agregación crítica y el punto de saturación del polímero.
4. Determinar la región de estabilidad de la fase laminar para las mezclas líquido iónico/agua/1-decanol y estudiar la estructura de las mesofases laminares analizando el efecto de la composición y de la temperatura
5. Estudiar la interacción de polímeros en mesofases laminares obtenidas a partir de líquidos iónicos surfactantes, analizando la estructura de dichas mesofases en

presencia de polímero y determinando las condiciones en las que se produce el confinamiento del polímero en el medio liotrópico.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. MATERIALES

Los diversos reactivos comerciales empleados en la preparación de las muestras usadas para este estudio, así como su proveedor y pureza se indican en la Tabla II-1.

Tabla II-1 Procedencia, abreviatura usada y calidad de los reactivos usados en este trabajo.

Sustancia	Abreviatura	Proveedor	Pureza
Agua desionizada	Agua MQ	Millipore	Mili-Q
2,2'-azobis (metilpropionitrilo)	AIBN	Fluka	98%
Benceno	-	Probus	Químicamente puro (QP)
Cloroformo deuterado	d-cloroformo	Aldrich	100%
Cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolio	C ₁₀ C ₁₀ [2-mim]Cl, C00	Iolitec	≥98%
Cloruro de 1-hexadecil-3-metilimidazolio	C ₁₆ [3-mim]Cl, C16	Fusol Material Co.	≥99%
Cloruro de 1-tetradecil-3-metilimidazolio	C ₁₄ [3-mim]Cl, C14	Iolitec	≥98%
1-Decanol	ROH	Aldrich	99%
Dietil éter	-	Panreac	Químicamente puro (QP)
Patrón conductividad (KCl en agua)	-	Metrohm Ltd.	100%
Poli(<i>N,N</i> -dimetilacrilamida)	PDMAA 1, D1	*Sintetizado	-
Poli(<i>N,N</i> -dimetilacrilamida)	PDMAA 2, D2	Scientific Polymer Product, Inc.	-
Poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida)	PNIPA, N	Polysciences, Inc.	-
2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi	TEMPO	Aldrich	99%
Tolueno	-	Carlo Erba	RE-Puro

*[Pacios 2005]

Los reactivos comerciales adquiridos han sido usados como se recibieron, a excepción del AIBN que fue recristalizado en metanol. En la tabla anterior se puede

apreciar que se han empleado dos abreviaturas para los líquidos iónicos y los polímeros. La primera, más larga, es la que se utiliza en el texto, mientras que la segunda, más corta, es empleada en la nomenclatura de las muestras.

II.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

En este trabajo se realiza un estudio de sistemas liotrópicos formados por líquidos iónicos surfactantes, tanto a bajas concentraciones de surfactante donde se forman micelas, como a altas concentraciones donde se forman mesofases laminares, analizando adicionalmente el efecto de la presencia de un polímero. En este apartado se presenta la preparación de las muestras empleadas en el estudio con alta concentración de surfactante.

Las muestras contienen un líquido iónico, agua y 1-decanol en los que el primero y segundo actúan como surfactante y co-surfactante respectivamente, y el agua es el disolvente. Se han estudiado mediante este procedimiento los líquidos iónicos $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$, y $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$, preparando para cada sistema un gran número de muestras que pueden ser agrupadas de dos formas distintas: (i) Muestras en las que se mantiene constante el contenido de agua y se varía la relación molar cosurfactante/líquido iónico ($R=n_{ROH}/n_{LI}$). (ii) Muestras en las que la composición de la bicapa es constante, es decir se mantiene la relación molar R y se varía el contenido de agua. A estas últimas se les suele denominar líneas de dilución.

Para la preparación de las muestras, se ponen las cantidades apropiadas de LI y agua en tubos de ensayo y se colocan en un agitador de balanceo durante 24 horas para facilitar su homogeneización. Posteriormente se agrega el 1-decanol y se agitan durante un día. Pasado este tiempo, la mayoría de las muestras presentan un aspecto geloso y no fluyen por gravedad. En estos casos, para asegurar una correcta homogenización, se centrifugan empleando una velocidad de 1.500 rpm durante un minuto y tras este tiempo se invierte la posición del tubo, repitiendo este proceso un mínimo de 400 veces. Finalmente se realiza una última centrifugación a alta velocidad (5.000 rpm) durante 15 minutos para eliminar las burbujas y se dejan en reposo durante al menos 1 semana, para que se alcance el equilibrio, antes de realizar las correspondientes medidas.

Las muestras con líquido iónico, 1-decanol y agua se identifican como $H\#_{LI}\text{-}\#/\#$, donde $H\#$ indica el porcentaje en peso de agua, posteriormente se señala como

subíndice el líquido iónico utilizado reflejando el número de carbonos de la cadena alquílica del catión (C14), aunque en el caso del $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ se ha empleado C00 para simplificar. Finalmente en #/# se muestra la composición, en tanto por ciento en peso, de alcohol y LI respectivamente. Así, por ejemplo, la muestra H53_{C00}-12/35 tiene un 53% de agua, 12% de 1-decanol y 35% del líquido iónico $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$.

También se preparan muestras en las que se introduce como cuarto componente un polímero, con el fin de analizar el efecto que produce su adición en las mesofases. En el procedimiento de elaboración de este tipo de mezclas, se disuelve una cantidad previamente determinada de polímero en agua, depositando el recipiente que contiene ambos componentes en un agitador de tubos durante un mínimo de 24 horas. A continuación se añade el líquido iónico y posteriormente se sigue el procedimiento indicado anteriormente para las muestras de tres componentes.

La nomenclatura usada en las muestras que incluyen este cuarto componente incluye inicialmente el tipo de polímero usado, y a continuación un superíndice que indica la concentración de polímero, expresada como % (p/p). El resto es similar al explicado anteriormente para las muestras tricomponeentes. Así, por ejemplo, la muestra N²H61_{C00}-10/27 contiene: 2% de PNIPA, 61% de agua, 10% de 1-decanol y 27% del líquido iónico $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$.

II.2.1. Muestras preparadas con $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$

Se preparan mezclas con contenido de agua constante (53, 63, 73 y 82% en peso), variando la relación molar 1-decanol/LI ($R= 0,9, 1,0, 1,3, 1,5, 1,7$ y $2,0$), con el fin de analizar el efecto de la composición de la bicapa y de la dilución. En las siguientes tablas se detalla la composición de las muestras expresada como fracción en peso.

Debido la estrategia seguida en la preparación de las muestras también es posible agruparlas en series de dilución en las que se mantiene constante R y varía el contenido de agua.

Tabla II-2 Composición de las muestras $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 53% (p/p).

<i>Muestra</i>	<i>R</i> $\pm 0,002$	<i>Fracción en peso de los componentes</i>		
		$W_{LI} \pm 0,0005$	$W_{ROH} \pm 0,0005$	$W_{H_2O} \pm 0,0006$
H53_{C00}-12/35	0,898	0,3454	0,1231	0,5315
H53_{C00}-13/34	1,003	0,3349	0,1333	0,5318
H53_{C00}-16/31	1,298	0,3097	0,1595	0,5309
H53_{C00}-18/29	1,506	0,2932	0,1751	0,5317
H53_{C00}-19/28	1,697	0,2804	0,1886	0,5310
H53_{C00}-21/26	2,001	0,2610	0,2071	0,5319

Tabla II-3 Composición de las muestras $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 63% (p/p).

<i>Muestra</i>	<i>R</i> $\pm 0,002$	<i>Fracción en peso de los componentes</i>		
		$W_{LI} \pm 0,0005$	$W_{ROH} \pm 0,0005$	$W_{H_2O} \pm 0,0006$
H63_{C00}-10/27	0,898	0,2769	0,0987	0,6244
H63_{C00}-11/26	1,011	0,2686	0,1077	0,6238
H63_{C00}-13/24	1,305	0,2460	0,1273	0,6268
H63_{C00}-14/23	1,507	0,2321	0,1387	0,6292
H63_{C00}-15/22	1,702	0,2217	0,1496	0,6287
H63_{C00}-16/21	1,994	0,2072	0,1638	0,6290

Tabla II-4 Composición de las muestras C₁₀C₁₀[2-mim]Cl/1-decanol/agua con contenido de agua constante del 73% (p/p).

<i>Muestra</i>	<i>R</i> ± 0,002	<i>Fracción en peso de los componentes</i>		
		<i>W_{LI}</i> ± 0,0005	<i>W_{ROH}</i> ± 0,0005	<i>W_{H2O}</i> ± 0,0006
H73 _{C00} -7/20	0,899	0,2025	0,0722	0,7253
H73 _{C00} -8/20	0,999	0,1958	0,0776	0,7266
H73 _{C00} -9/18	1,291	0,1816	0,0930	0,7254
H73 _{C00} -10/17	1,510	0,1719	0,1030	0,7251
H73 _{C00} -11/16	1,699	0,1634	0,1101	0,7264
H73 _{C00} -12/15	2,009	0,1525	0,1215	0,7260

Tabla II-5 Composición de las muestras C₁₀C₁₀[2-mim]Cl/1-decanol/agua con contenido de agua constante del 82% (p/p).

<i>Muestra</i>	<i>R</i> ± 0,002	<i>Fracción en peso de los componentes</i>		
		<i>W_{LI}</i> ± 0,0005	<i>W_{ROH}</i> ± 0,0005	<i>W_{H2O}</i> ± 0,0006
H82 _{C00} -5/13	1,018	0,1292	0,0522	0,8186
H82 _{C00} -6/12	1,297	0,1197	0,0616	0,8187
H82 _{C00} -7/11	1,495	0,1137	0,0674	0,8189
H82 _{C00} -8/11	1,752	0,1074	0,0746	0,8181
H82 _{C00} -8/10	1,991	0,1012	0,0799	0,8188
H82 _{C00} -8/10 _b	2,020	0,1004	0,0804	0,8192

Para completar el estudio de este sistema se prepararon dos muestras adicionales pertenecientes a la línea de dilución con R=2,0 (Tabla II-6).

Tabla II-6 Mezclas preparadas para completar la línea de dilución con $R=2,0$ del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$.

<i>Muestra</i>	<i>R</i> $\pm 0,009$	<i>Fracción en peso de los componentes</i>		
		$W_{Li} \pm 0,0005$	$W_{ROH} \pm 0,0005$	$W_{H_2O} \pm 0,0006$
H58_{C00}-19/23	1,998	0,2341	0,1856	0,5802
H68_{C00}-14/18	2,006	0,1797	0,1430	0,6773

Para analizar el efecto del polímero se emplea PDMAA 1 y PNIPA, preparándose con cada uno de estos polímeros cuatro series de muestras. En cada serie se mantiene constante la composición de la bicapa ($R=2$) y el contenido de surfactante, pero se varía el contenido de polímero (2, 4 y 5% p/p) manteniendo constante la suma del porcentaje de agua y polímero (ver Tablas II-7 y II-8).

Tabla II-7 Muestras preparadas para el sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua/PDMAA 1}$.

<i>Muestra</i>	<i>R</i> $\pm 0,003$	<i>Fracción en peso de los componentes</i>			
		$W_{Li} \pm 0,002$	$W_{ROH} \pm 0,001$	$W_{H_2O} \pm 0,004$	$W_{pol} \pm 0,0005$
D1²H51_{C00}-21/26	1,998	0,262	0,207	0,511	0,0200
D1³H50_{C00}-21/26	2,001	0,262	0,208	0,500	0,0299
D1⁴H49_{C00}-21/26	2,010	0,261	0,208	0,491	0,0399
D1²H61_{C00}-16/21	2,007	0,207	0,165	0,609	0,0200
D1³H60_{C00}-16/21	2,001	0,207	0,165	0,598	0,0300
D1⁴H59_{C00}-16/21	2,009	0,207	0,165	0,589	0,0399
D1²H71_{C00}-12/15	2,005	0,153	0,122	0,706	0,0201
D1³H70_{C00}-12/15	2,005	0,153	0,122	0,696	0,0300
D1⁴H69_{C00}-12/15	2,020	0,153	0,123	0,684	0,0398
D1²H80_{C00}-8/10	2,003	0,101	0,080	0,798	0,0201
D1³H79_{C00}-8/10	2,043	0,101	0,082	0,787	0,0299
D1⁴H78_{C00}-8/10	2,025	0,101	0,081	0,778	0,0399

Tabla II-8 Muestras preparadas para el sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}/\text{PNIPA}$.

Muestra	R $\pm 0,003$	Fracción en peso de los componentes			
		$W_{LI}\pm 0,002$	$W_{ROH}\pm 0,001$	$W_{H_2O}\pm 0,004$	$W_{pol}\pm 0,0005$
N²H51_{C00}-21/26	1,995	0,262	0,207	0,511	0,0200
N³H50_{C00}-21/26	1,997	0,262	0,207	0,501	0,0300
N⁴H49_{C00}-21/26	2,000	0,261	0,207	0,491	0,0400
N²H61_{C00}-16/21	2,011	0,207	0,165	0,609	0,0200
N³H60_{C00}-16/21	2,009	0,206	0,164	0,599	0,0300
N⁴H59_{C00}-16/21	2,008	0,207	0,165	0,589	0,0399
N²H71_{C00}-12/15	2,002	0,153	0,122	0,705	0,0200
N³H70_{C00}-12/15	2,009	0,153	0,122	0,695	0,0300
N⁴H69_{C00}-12/15	2,002	0,153	0,122	0,685	0,0400
N²H80_{C00}-8/10	2,007	0,101	0,080	0,799	0,0200
N³H79_{C00}-8/10	1,990	0,101	0,080	0,789	0,0300
N⁴H78_{C00}-8/10	2,011	0,100	0,080	0,780	0,0399

II.2.2. Muestras preparadas con $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$

Con el fin de estudiar la influencia de la composición de la bicapa y del contenido de agua en el sistema ternario $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$, se preparan mezclas con contenido de agua constante (53, 63, 72 y 82% en peso) y relación molar 1-decanol/LI variable (0,9, 1,0, 1,3, 1,5, 1,7, 2,0 y 2,3). Las composiciones de las muestras se recopilan en las siguientes tablas.

Debido a la estrategia seguida en la preparación de las muestras también es posible agruparlas en series en las que se mantiene constante R y varía el contenido de agua.

Tabla II-9 Composición de las muestras C₁₄[3-mim]Cl/1-decanol/agua con contenido de agua constante del 53% (p/p).

Muestra	R ± 0,003	Fracción en peso de los componentes		
		W _{LI} ± 0,0005	W _{ROH} ± 0,0005	W _{H2O} ± 0,0006
H53 _{C14} -15/32	0,901	0,3240	0,1466	0,5294
H53 _{C14} -16/31	0,998	0,3134	0,1572	0,5294
H53 _{C14} -19/28	1,299	0,2846	0,1858	0,5296
H53 _{C14} -20/27	1,504	0,2678	0,2024	0,5298
H53 _{C14} -22/25	1,700	0,2540	0,2170	0,5290
H53 _{C14} -23/24	2,017	0,2338	0,2370	0,5292
H53 _{C14} -25/22	2,299	0,2183	0,2522	0,5294

Tabla II-10 Composición de las muestras C₁₄[3-mim]Cl/1-decanol/agua con contenido de agua constante del 63% (p/p).

Muestra	R ± 0,003	Fracción en peso de los componentes		
		W _{LI} ± 0,0005	W _{ROH} ± 0,0005	W _{H2O} ± 0,0006
H63 _{C14} -12/26	0,904	0,2557	0,1162	0,6281
H63 _{C14} -12/25	1,007	0,2474	0,1252	0,6275
H63 _{C14} -15/23	1,301	0,2247	0,1469	0,6284
H63 _{C14} -16/21	1,501	0,2124	0,1603	0,6273
H63 _{C14} -17/20	1,706	0,2007	0,1720	0,6273
H63 _{C14} -19/18	2,000	0,1853	0,1863	0,6258
H63 _{C14} -20/17	2,300	0,1728	0,1998	0,6274

Tabla II-11 Composición de las muestras $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 72% (p/p).

<i>Muestra</i>	<i>R</i> $\pm 0,003$	<i>Fracción en peso de los componentes</i>		
		$W_{LI} \pm 0,0005$	$W_{ROH} \pm 0,0005$	$W_{H_2O} \pm 0,0006$
H72_{C14}-9/19	0,911	0,1904	0,0872	0,7224
H72_{C14}-9/18	1,013	0,1836	0,0934	0,7230
H72_{C14}-11/17	1,313	0,1673	0,1104	0,7224
H72_{C14}-12/16	1,497	0,1574	0,1184	0,7242
H72_{C14}-13/15	1,704	0,1488	0,1274	0,7238
H72_{C14}-14/14	2,017	0,1378	0,1397	0,7226
H72_{C14}-15/13	2,308	0,1283	0,1488	0,7230

Tabla II-12 Composición de las muestras $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 82% (p/p).

<i>Muestra</i>	<i>R</i> $\pm 0,003$	<i>Fracción en peso de los componentes</i>		
		$W_{LI} \pm 0,0005$	$W_{ROH} \pm 0,0005$	$W_{H_2O} \pm 0,0006$
H82_{C14}-6/13	0,899	0,1253	0,0566	0,8180
H82_{C14}-6/12	0,997	0,1211	0,0606	0,8183
H82_{C14}-7/11	1,298	0,1100	0,0718	0,8182
H82_{C14}-8/10	1,498	0,1040	0,0783	0,8176
H82_{C14}-8/9	1,705	0,0983	0,0842	0,8175
H82_{C14}-9/9	1,991	0,9084	0,9091	0,8182
H82_{C14}-10/8	2,314	0,0843	0,0980	0,8177

Para complementar el estudio del sistema a lo largo de la línea de dilución con $R = 2,0$, se prepararon tres muestras adicionales cuya composición se recoge en la Tabla II-13.

Tabla II-13 Mezclas preparadas para completar la línea de dilución con $R=2,0$ del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$.

Muestra	R $\pm 0,003$	Fracción en peso de los componentes		
		$W_{LI} \pm 0,0005$	$W_{ROH} \pm 0,0005$	$W_{H_2O} \pm 0,0006$
H58 _{C14} -21/21	2,001	0,2097	0,2109	0,5795
H68 _{C14} -16/16	2,003	0,1610	0,1621	0,6769
H77 _{C14} -12/11	2,005	0,1141	0,1150	0,7709

También se han preparado muestras en las que se ha añadido un polímero como cuarto componente: PNIPA o PDMAA 1. Siguiendo la misma estrategia que para el líquido iónico $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ se han preparado cuatro series de muestras. En ellas se fija la composición de la bicapa en $R=2$ y se mantiene constante la fracción en volumen de surfactante, aumentando la cantidad de polímero de forma que la suma de la concentración de agua y polímero sea constante. Las composiciones de las muestras se detallan en las Tablas II-14 y II-15.

Tabla II-14 Muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}/\text{PDMAA 1}$.

Muestra	R $\pm 0,003$	Fracción en peso de los componentes			
		$W_{LI} \pm 0,002$	$W_{ROH} \pm 0,001$	$W_{H_2O} \pm 0,004$	$W_{pol} \pm 0,0005$
D1 ² H51 _{C14} -24/23	1,998	0,235	0,236	0,509	0,0201
D1 ³ H50 _{C14} -24/23	1,994	0,235	0,235	0,500	0,0299
D1 ⁴ H49 _{C14} -24/23	1,999	0,234	0,235	0,490	0,0400
D1 ² H61 _{C14} -19/18	1,995	0,186	0,186	0,608	0,0201
D1 ³ H60 _{C14} -19/18	1,994	0,185	0,185	0,600	0,0299
D1 ⁴ H59 _{C14} -19/18	2,000	0,185	0,186	0,588	0,0401
D1 ² H70 _{C14} -14/14	1,992	0,138	0,138	0,704	0,0201
D1 ³ H69 _{C14} -14/14	2,002	0,137	0,138	0,695	0,0300
D1 ⁴ H68 _{C14} -14/14	1,988	0,138	0,138	0,684	0,0400

<i>Muestra</i>	<i>R</i> $\pm 0,003$	<i>Fracción en peso de los componentes</i>			
		$W_{LI}\pm 0,002$	$W_{ROH}\pm 0,001$	$W_{H2O}\pm 0,004$	$W_{pol}\pm 0,0005$
D1²H80_{C14}-9/9	2,000	0,091	0,091	0,798	0,0200
D1³H79_{C14}-9/9	1,982	0,091	0,091	0,788	0,0300
D1⁴H78_{C14}-9/9	2,023	0,091	0,092	0,777	0,0399

Tabla II-15 Muestras del sistema C₁₄[3-mim]Cl/1-decanol/agua/PNIPA.

<i>Muestra</i>	<i>R</i> $\pm 0,003$	<i>Fracción en peso de los componentes</i>			
		$W_{LI}\pm 0,002$	$W_{ROH}\pm 0,001$	$W_{H2O}\pm 0,004$	$W_{pol}\pm 0,0005$
N²H51_{C14}-24/23	2,002	0,234	0,236	0,510	0,0200
N³H50_{C14}-24/23	1,997	0,235	0,236	0,500	0,0300
N⁴H49_{C14}-24/23	2,000	0,233	0,235	0,492	0,0400
N²H61_{C14}-19/18	1,998	0,186	0,187	0,608	0,0200
N³H60_{C14}-19/18	2,003	0,186	0,187	0,597	0,0300
N⁴H59_{C14}-19/18	2,007	0,185	0,187	0,588	0,0400
N²H70_{C14}-14/14	2,006	0,137	0,139	0,704	0,0200
N³H69_{C14}-14/14	1,999	0,138	0,138	0,694	0,0298
N⁴H68_{C14}-14/14	1,998	0,138	0,138	0,684	0,0400
N²H80_{C14}-9/9	2,021	0,091	0,092	0,797	0,0200
N³H79_{C14}-9/9	1,999	0,091	0,091	0,788	0,0300
N⁴H78_{C14}-9/9	2,008	0,091	0,091	0,778	0,0399

II.3. TÉCNICAS

II.3.1. Resonancia magnética nuclear

Antes de proceder a la preparación de las diferentes muestras, se realiza un análisis mediante resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN) de los diferentes líquidos iónicos con el fin de comprobar la pureza de los mismos.

La técnica de RMN se basa en la interacción de la radiación electromagnética con los espines de los núcleos atómicos. Para ello el núcleo atómico ha de tener espín no nulo, condición que se cumple en el caso de los núcleos con número impar de protones o de neutrones. En presencia de un campo magnético se produce un desdoblamiento de los niveles de energía del espín nuclear y cuando la frecuencia de la radiación es resonante con la diferencia de energía entre dos niveles de espín nuclear se produce una transición entre dichos niveles.

II.3.1.1. Procedimiento de medida

Las medidas se llevan a cabo en un espectrómetro Bruker DRX 400 operando a 400,13 MHz. Las muestras se preparan añadiendo una determinada cantidad del compuesto que se quiere analizar en un tubo. Posteriormente se agrega el disolvente (cloroformo deuterado) y se agita durante 15 minutos para asegurar la homogenización de la muestra. Finalmente se introduce el tubo con la muestra en el instrumento y se realiza la medida a 25°C. El análisis de los espectros obtenidos se realiza usando el software MestReNova 8.1.

II.3.2. Densitometría

Se ha determinado la densidad de las diferentes disoluciones preparadas para los estudios con baja concentración de surfactante, ya que las cantidades de los componentes se determinan por pesada y es necesario calcular sus concentraciones molares. Las muestras con alta concentración de surfactante también han sido

preparadas por pesada, por lo que se ha determinado la densidad de los diferentes componentes para poder expresar la composición como fracción en volumen.

Esta técnica también se ha empleado para determinar la densidad de las disoluciones de partida en las medidas de viscosimetría capilar, empleadas para caracterizar a los polímeros.

Se ha utilizado un densitómetro de tubo vibrante en forma de U. El fundamento de la medida se basa en el cambio de la frecuencia natural del oscilador, que se ve afectada por el líquido o gas que ocupa el interior del tubo.

La relación entre el periodo de tiempo la oscilación, τ , y la densidad, ρ , viene dada por:

$$\rho = A \tau^2 - B \quad (II-1)$$

donde A y B son constantes del instrumento, que generalmente se determinan a partir del calibrado con sustancias de densidades conocidas, por ejemplo agua y aire.

II.3.2.1. Procedimiento de medida

Se ha empleado un densímetro Anton Paar DMA 4500 que consta de un tubo vibrante en forma de U construido con vidrio de borosilicato. El intervalo de medida de densidades está entre 0-3 g/cm³ con una precisión de 0,00005 g/cm³ a 1 atm de presión y 25°C. La temperatura de medida es controlada con una resolución de 0,01°C y precisión de 0,03°C, mediante dos termopares de platino (Pt 100) integrados en el instrumento.

Antes de iniciar cada jornada de medidas, se limpia el tubo vibrante haciendo pasar agua MQ, etanol y de nuevo agua MQ, secándolo antes de comenzar a utilizarlo. Las muestras se introducen lentamente en el equipo, con una jeringa de 2 mL, evitando la formación de burbujas.

El instrumento se calibra usando agua y aire, no siendo necesario repetir este proceso, a no ser que se sospeche que los resultados que ofrece el equipo son erróneos.

No obstante, para verificar el correcto funcionamiento del equipo, cada vez que se cambia el soluto de la disolución, se determina la densidad del agua y se compara con los valores tabulados para este disolvente a la temperatura de medida.

En el caso de las sustancias líquidas (1-decanol o disoluciones de polímero) la densidad se mide directamente inyectando una pequeña cantidad de muestra en el equipo. Las densidades de los reactivos sólidos usados (líquidos iónicos y polímeros), se han determinado a partir de una serie de disoluciones acuosas preparadas, para cada sustancia, con diferentes concentraciones de soluto y empleando la expresión:

$$\frac{V_a}{m_s} = \frac{m_d}{\rho_d m_s} - \frac{1}{\rho_s} \quad (II-2)$$

donde V_a es el volumen de disolvente (agua MQ). m_s y ρ_s son la masa y la densidad del soluto. m_d y ρ_d son la masa y la densidad de la disolución. Se representa $\frac{V_a}{m_s}$ en función de $\frac{m_d}{\rho_d m_s}$ para cada soluto y su densidad se obtiene a partir del inverso de la ordenada en el origen.

II.3.3. Viscosimetría capilar

Esta técnica se utiliza para determinar la viscosidad intrínseca de los polímeros empleados en este estudio y, a partir de ella, estimar el peso molecular promedio viscoso. De entre los diferentes métodos existentes para medir viscosidades de líquidos, el método capilar es uno de los más conocidos y usados. En los viscosímetros capilares, la viscosidad se determina midiendo el tiempo que tarda en caer un cierto volumen de líquido a través de un tubo capilar. 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]:

$$\eta = A\rho t - \frac{\rho B}{t} \quad (II-3)$$

donde A y B son las constantes de calibrado, características de cada tubo viscosimétrico.

Huggins [Huggins 1942] y Kraemer [Kraemer 1938] encontraron unas relaciones polinómicas entre las viscosidad y la concentración de polímero, que pueden ser reducidas a una relación lineal para disoluciones diluidas.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2 c \quad (II-4)$$

$$\frac{Ln \eta_r}{c} = [\eta] + k_K[\eta]^2 c \quad (II-5)$$

donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca del polímero, k_H y k_K son, respectivamente, las denominadas constantes de Huggins y de Kraemer, que suelen sumar 0,5. η_{sp} y η_r , son las viscosidades específica y relativa, que se obtienen, para cada concentración de polímero, c , a partir de la viscosidad de la disolución, η , y del disolvente, η_o , empleando las expresiones:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} \quad (II-6)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (II-7)$$

A partir de las ecuaciones (II-4) y (II-5), se obtienen los valores para la viscosidad intrínseca y las constantes k_H y k_K . Para ello se realiza la representación gráfica de los valores de $\frac{\eta_{sp}}{c}$ y $\frac{Ln \eta_r}{c}$ obtenidos para cada concentración de polímero y se obtiene la viscosidad intrínseca como la ordenada en el origen de ambas representaciones.

La viscosidad intrínseca es una propiedad de las disoluciones de polímero y depende de la estructura química del polímero, del disolvente, de la temperatura y del peso molecular; además permite determinar el peso molecular promedio viscoso del polímero \bar{M}_v , empleando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = k\bar{M}_v^a \quad (II-8)$$

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.

II.3.3.1. Procedimiento de medida

Los tiempos de caída se determinan de forma automática con un viscosímetro VD2 LAUDA, que consta de dos fotocélulas conectadas a un cronómetro que detectan el cambio en el índice de refracción que se produce al paso del líquido. De esta forma se puede medir el tiempo necesario para que el líquido pase por ambas fotocélulas. Se ha utilizado un tubo viscosimétrico Ubbelohde para series de dilución de la marca SCHOTT, cuyas características se describen en la Tabla II-16.

Tabla II-16 Características del tubo viscosimétrico.

Referencia	$A \times 10^4 \text{ (cm}^2\text{s}^{-2}\text{)}$	$B \times 10^4 \text{ (cm}^2\text{)}$	Diámetro de capilar (mm)
53110/J	1,027	198,8	0,63

Para el control de la temperatura, se emplea un baño termostático CD15 acoplado a un sistema de enfriamiento DLK 15, ambos de la marca LAUDA. El proceso operativo que se ha seguido en las medidas es el siguiente:

- Se prepara una disolución madre con una concentración próxima al 1%, pesando la cantidad apropiada de polímero y disolviéndolo posteriormente en agua MQ.
- Se eliminan las posibles impurezas que puedan afectar a la medida, haciendo pasar la disolución a través de un filtro de nylon con un diámetro de poro de 0,45 μm .
- La densidad de la disolución madre y del disolvente se miden con el densímetro.
- 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 realizan sucesivas disoluciones por adición de volúmenes conocidos del disolvente puro, determinándose el tiempo de caída de cada una de ellas.
- A partir de los tiempos de caída se determina la viscosidad empleando la expresión (II.3).

La concentración de la disolución tras cada adición de agua se calcula suponiendo que los volúmenes son aditivos.

II.3.4. Conductimetría

Mediante medidas de conductividad eléctrica en función de la concentración de surfactante, se pueden llevar a cabo estudios de caracterización de sistemas coloidales. A partir de los datos obtenidos, se puede determinar la concentración micelar crítica (*CMC*) y el grado de disociación de las micelas (α). También resulta un método muy adecuado para determinar la temperatura de Krafft de surfactantes.

La solubilidad de un surfactante en agua depende de la temperatura. A bajas temperaturas disminuye la solubilidad y se forman cristales hidratados de surfactante, denominándose a la temperatura a la que ocurre este proceso temperatura de Krafft. Una vez formados los cristales, un aumento de la temperatura conlleva un leve incremento de la conductividad. Esto ocurre porque una pequeña parte de las moléculas de surfactante que se encuentran formando los cristales hidratados pasan al seno de la disolución. A partir de una temperatura denominada punto de Krafft (P_k), se produce un fuerte aumento de la conductividad debido a que la solubilidad se acrecienta por la formación de micelas. Finalmente se alcanza la temperatura de Krafft (T_k), a partir de la cual la conductividad se incrementa gradualmente debido al aumento de la movilidad iónica [Manojlovic 2012], [Roszak 2009], [Giongo 2003]. En la Figura II-1 se muestra un ejemplo del tipo de curva que se obtiene en la determinación de la temperatura de Krafft mediante medidas de conductividad, así como las diversas especies que se encuentran

en equilibrio en la disolución de surfactante, para cada una de las tres regiones que se observan en este tipo de determinaciones: (a) temperatura inferiores al punto de Krafft (P_k), donde se encuentran en equilibrio los cristales hidratados y monómeros de surfactante; (b) intervalo entre P_k y T_k , en el que coexisten cristales, monómero y micelas de tensioactivo; (c) temperaturas superiores a T_k , en donde existen micelas en equilibrio con una pequeña cantidad de iones de surfactante.

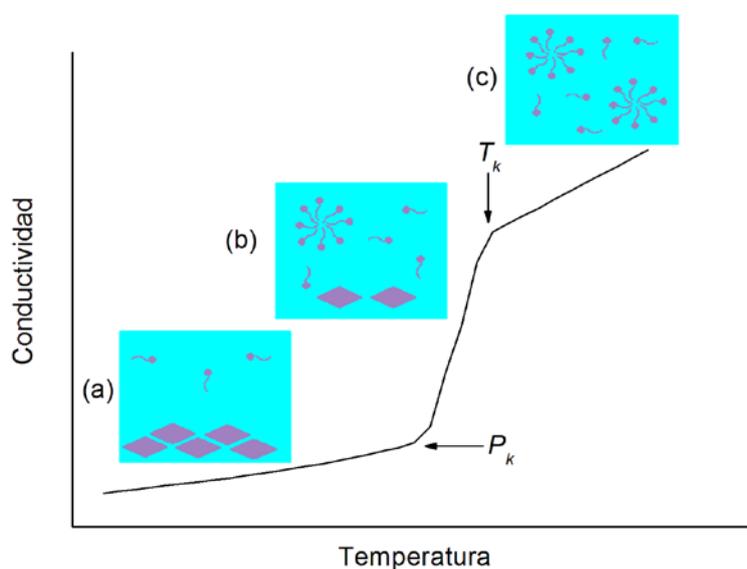


Figura II-1 Representación esquemática del comportamiento de la conductividad en función de la temperatura y de las especies existentes en disolución para cada intervalo de temperaturas.

Adicionalmente, las medidas de conductividad en función de la concentración de surfactante permiten determinar la *CMC*. Para bajas concentraciones de surfactante, la conductividad observada se debe a la presencia de iones libres (monómeros de surfactante y sus respectivos contraiones), por esta razón la conductividad aumenta mucho con la concentración de surfactante, ya que aumenta la concentración de iones en el medio. Por encima de la *CMC*, además de los iones de surfactante libres, encontramos agregados micelares, formados por asociación de varios iones de surfactante, cuya carga global está parcialmente cancelada por la de los respectivos contraiones que se apostan en sus cercanías. Cuando comienza la asociación micelar, disminuye la velocidad a la que

aumenta la conductividad con la concentración de surfactante, debido principalmente a que en las micelas no se encuentran libres el 100% de los contraiones (como si ocurre con los monómeros de surfactante), sino que solo lo están un porcentaje que dependerá del grado de disociación (α). Además de esto, hay que tener en cuenta que el menor tamaño de los iones libres, respecto a las micelas, hace que estos tengan una mayor movilidad favoreciendo la conductividad [Domínguez 1997].

Como consecuencia, la representación de los datos de conductividad en función de la concentración de surfactante, consiste en dos rectas de diferente pendiente para las regiones anterior y posterior a la *CMC*. El cambio de pendiente ocurre a la concentración a la cual se inicia la formación de micelas, por lo que la concentración micelar crítica se determina como la intersección de las dos rectas.

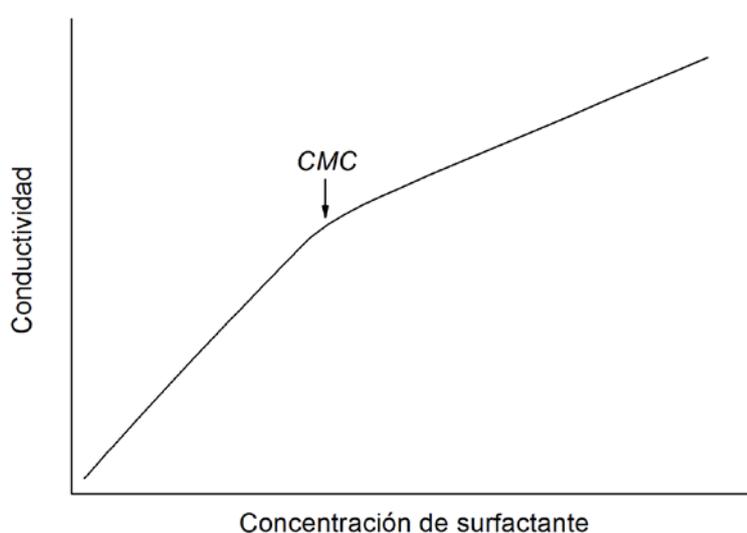


Figura II-2 Perfil típico de la representación de los valores de conductividad en función de la concentración de surfactante.

En el caso de los sistemas polímero-surfactante esta técnica permite evaluar si existe interacción entre ambos y, en el caso de que interaccionen, se puede determinar la concentración de agregación crítica (*CAC*) y el punto de saturación del polímero (*PSP*) que definiremos a continuación.

Para los sistemas polímero-surfactante donde ambos interaccionan entre sí, pueden estar presentes diferentes especies dependiendo de la concentración de surfactante, pudiéndose apreciar cuatro etapas que se muestran en la Figura II-3:

- I) Para baja concentración de surfactante, este se encuentra en forma de unímeros libres que no interaccionan con las cadenas de polímero.
- II) Se alcanza una concentración de surfactante (CAC), en la que este comienza a interaccionar con el polímero, bien por interacciones de tipo hidrófobo a través de la parte hidrocarbonada, o mediante interacciones a través de la cabeza polar del surfactante.
- III) Si sigue aumentando la concentración de surfactante se forman agregados micela-polímero.
- IV) Finalmente las cadenas de polímero se saturan de micelas (PSP) y, si sigue aumentando la concentración de surfactante se forman micelas libres.

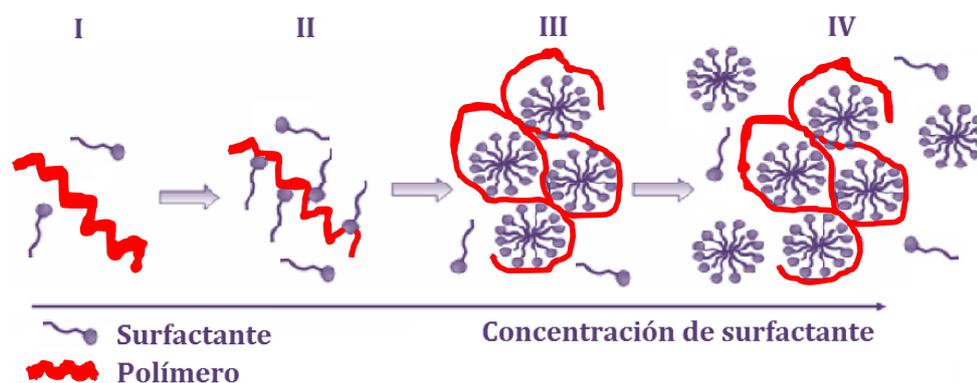


Figura II-3 Representación esquemática de las especies existentes en función de la concentración para sistemas polímero-surfactante interaccionantes.

De acuerdo con lo que se acaba de explicar, cuando el polímero interacciona con el surfactante, en la representación gráfica de los valores de conductividad obtenidos al añadir surfactante a una disolución de polímero, pueden apreciarse dos puntos en los que se detectan cambios de la pendiente, que están asociados a la CAC y la PSP . En la Figura II-4 se muestra un ejemplo del tipo de gráfica que se obtiene y se relaciona cada zona de la gráfica con las especies existentes para cada concentración de surfactante mostradas en la Figura II-3. En el caso de que no exista interacción entre el polímero y el

surfactante, se tienen inicialmente unímeros libres de surfactante y al llegar a la *CMC* se inicia la agregación de estos para formar micelas libres. Por lo tanto, solo se observa un punto de cambio de pendiente correspondiente al inicio de la formación de micelas libres (*CMC*).

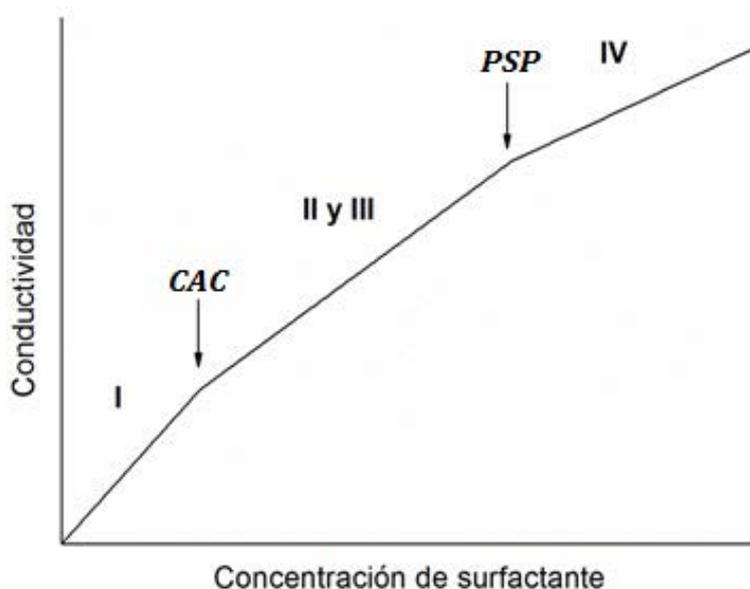


Figura II-4 Variación de la conductividad con la concentración de surfactante para los sistemas polímero-surfactante donde ambos interactúan.

II.3.4.1. Procedimiento de medida de la temperatura de Krafft, *CMC*, *CAC* y *PSP*

Las medidas de la conductividad se llevan a cabo empleando un electrodo de 5 anillos de platino, con un sensor de temperatura integrado Pt1000 de la marca Metrohm. Se realiza una calibración inicial, con un patrón de KCl de la misma casa comercial y posteriormente, al iniciar cada jornada de medidas, se comprueba el óptimo funcionamiento del electrodo usando la misma disolución. El valor de la constante de celda es $0,70 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$.

El recipiente de medida consiste en un vaso termostatzado de doble pared, por cuyo interior circula agua o, cuando es necesario bajar de 5°C , una mezcla de etilenglicol-agua (50:50). El control de la temperatura del líquido recirculante, se realiza con un baño termostático LAUDA E200 con una precisión de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Para realizar un

control constante y más exhaustivo de la temperatura de la disolución, se introduce en ella un termómetro Minitherm HI 8753 de Hanna Instruments, con un intervalo de trabajo de -40 a 150°C y una precisión de $\pm 0,5\%$.

La adición de disolvente se realiza a través de una unidad de dosificación Dosino 800 acoplada a una bureta de 10 mL de la marca Metrohm y cuyo error máximo es de $\pm 20\mu\text{L}$. El recipiente que contiene el disolvente se encuentra sumergido en un baño termostático RC6 de la marca LAUDA. Tanto la unidad de dosificación como el agitador magnético y el electrodo están conectados a un módulo de conductividad Metrohm 856 y su control se realiza a través de un ordenador, usando para ello el software Tiamo.

Para la preparación de las disoluciones acuosas de surfactante, se introduce en un matraz una determinada masa de líquido iónico y se añade la cantidad adecuada de agua, teniendo en cuenta la pureza de los reactivos para la estimación de las cantidades necesarias para preparar la mezcla. La homogenización de la muestra se realiza mediante agitación magnética a temperatura ambiente. Cuando la mezcla está totalmente transparente y no quedan restos de surfactante sin disolver, se suspende la agitación y se deja en reposo al menos un día, para que se establezca el equilibrio correspondiente.

En la determinación de la temperatura de Krafft mediante medidas de conductividad, se ha tenido en cuenta que la concentración de disolución de surfactante ha de ser de unas 10 veces el valor de la *CMC* [El-Dossoki 2013], [Luczak 2009]. Por otra parte, las concentraciones de partida elegidas para determinar las propiedades micelares de los diferentes líquidos iónicos estudiados son, al menos, tres veces superiores al valor de su *CMC*, permitiendo así realizar el estudio en un intervalo relativamente amplio de concentraciones.

Tabla II-17 Concentraciones de las disoluciones de surfactante preparadas para caracterizar la temperatura de Krafft, la CMC y la termodinámica del proceso de micelización.

Surfactante	Temperatura de Krafft		Mielización	
	% (p/p) ± 0,001	$(C_{LI} \pm 0,03) \times 10^3$ (mol/L)	%(p/p) ± 0,001	$(C_{LI} \pm 0,03) \times 10^3$ (mol/L)
C ₁₀ C ₁₀ [2-mim]Cl	0,405	10,12	0,167	4,17
C ₁₄ [3-mim]Cl	1,198	37,93	0,331	10,47
C ₁₆ [3-mim]Cl	0,389	11,31	0,274	7,98

Para determinar la temperatura de Krafft, se deposita en un vaso termostatzado la disolución que se va estudiar y se mantiene a 0°C durante unas 18 horas para favorecer que se formen los cristales hidratados de surfactante, midiendo a continuación la conductividad de la disolución. Posteriormente se aumenta la temperatura, se homogeniza la mezcla mediante agitación y se espera hasta que se alcance el equilibrio para realizar una nueva medida. El procedimiento se repite sucesivamente hasta alcanzar la temperatura deseada. El valor de conductividad para cada temperatura, se determina tres veces en intervalos de 30 segundos, y se calcula el promedio de las medidas. Mediante este procedimiento se obtiene una curva similar a la de la Figura II-1.

El procedimiento para la determinación de la CMC y los parámetros termodinámicos de micelización se basa en una valoración volumétrica. Inicialmente, se deposita en el vaso de doble pared termostatzado la disolución de surfactante y, mediante una bureta automática controlada a través de un ordenador, se realizan adiciones de la cantidad deseada de agua. Esta se encuentra en un recipiente inmerso en el baño termostatzado a la temperatura de medida. Después de cada adición, se homogeniza la mezcla mediante agitación magnética hasta que se estabiliza, para posteriormente realizar tres lecturas de conductividad separadas por intervalos de 20 s, tomándose como valor final el promedio de las tres mediciones.

A partir de los datos experimentales obtenidos se realizan los ajustes necesarios para la estimación de los parámetros que se pretenden determinar. Empleando el

programa OriginPro se ajustan los puntos obtenidos en la zona pre y post micelar a dos rectas y se determina la *CMC* a partir del punto de corte de dichas rectas [Williams 1955].

El estudio de la interacción de los polímeros con líquidos iónicos se ha realizado con PNIPA y PDMAA. Las muestras se preparan depositando inicialmente la cantidad adecuada de polímero en un matraz, a continuación se añade agua mili-Q y se homogeniza la mezcla mediante agitación magnética a temperatura ambiente. Cuando se observa que el polímero se ha disuelto, se añade el líquido iónico y de nuevo se homogeniza la mezcla hasta que presenta un aspecto totalmente transparente. Posteriormente se dejar en reposo por un mínimo de 24 horas, procurando así que se establezca el equilibrio. Las concentraciones empleadas se presentan en la Tabla II-18, donde se refleja la concentración molar de líquido iónico y el porcentaje en peso de polímero (W_{pol}).

Tabla II-18 Composición de las disoluciones acuosas preparadas para estudiar las interacciones polímero-surfactante mediante medidas de conductividad.

<i>Surfactante</i>	<i>Polímero</i>	$(C_{LI} \pm 0,03) \times 10^3$ (mol/L)	W_{pol} (%) $\pm 0,001$
C₁₄[3-mim]Cl	PNIPA	24,83	0,054
		25,62	0,102
		25,34	0,151
		25,59	0,508
	PDMAA 2	25,15	0,501
C₁₆[3-mim]Cl	PNIPA	8,18	0,050
		8,13	0,094
		8,01	0,150
		8,28	0,504
	PDMAA 2	8,05	0,502

El procedimiento para la determinación de la *CAC* y la *PSP* es análogo al que se acaba de describir para la *CMC*. La única diferencia consiste en que la disolución a

valorar es una disolución acuosa de surfactante con polímero y como agente valorante no se emplea agua, sino una disolución de polímero a la misma concentración que la disolución que se desea valorar.

II.3.5. Tensión superficial

Las medidas de tensión superficial en función de la concentración, son ampliamente usadas en el estudio de la actividad superficial de los solutos en disolución. Cuando añadimos una pequeña cantidad de surfactante a un disolvente polar como el agua, una gran parte de las moléculas de este se localizan en la superficie del disolvente causando una reducción en el valor de la tensión superficial, γ , respecto a la que presenta el disolvente puro. En la interfase agua-aire las moléculas del surfactante se disponen de forma perpendicular a la superficie con su parte apolar orientada hacia el aire y su cabeza polar hacia la fase acuosa. Cuando aumenta la concentración de surfactante, se produce un incremento del número de moléculas de surfactante presentes en la interfase, es decir se produce un aumento de la concentración de exceso superficial, que se traduce en una reducción del valor de γ . Finalmente, la interfase se satura, y es entonces cuando comienzan a formarse las micelas en el seno de la disolución (*CMC*) y a partir de este momento ya no se detecta variación en los valores de la tensión superficial con la concentración de surfactante. En la Figura II-5 se describe de forma gráfica la evolución de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante.

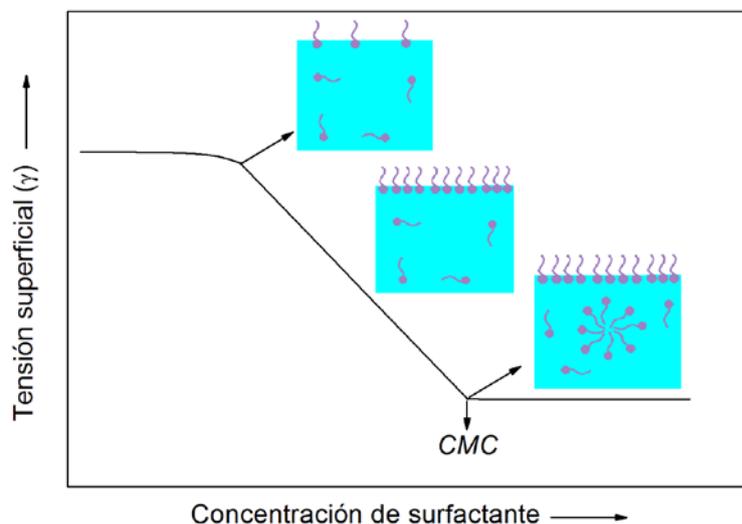


Figura II-5 Variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante.

Al igual que ocurre en las medidas de conductividad, la presencia de un polímero que interacciona con el surfactante puede cambiar las curvas de tensión superficial debido a la agregación entre el polímero y el surfactante. En la Figura II-6, se muestran las curvas correspondientes a la variación de la tensión superficial en ausencia y en presencia de polímero. Así, en los sistemas con polímero se pueden distinguir dos concentraciones denominadas T_1 y T_2 , que se corresponden con la concentración de agregación crítica (CAC) y el punto de saturación del polímero (PSP), respectivamente [Jones 1967], [Goddard 2002]. Cuando la concentración de surfactante es baja ($<T_1$), se presenta un *plateau* inicial correspondiente al valor de la tensión superficial de la disolución de polímero. Cuando aumenta la concentración de surfactante disminuye la tensión superficial, debido a que el surfactante se localiza en la interfase aire-agua aumentando la concentración de exceso superficial. Una vez se alcanza T_1 las moléculas de surfactante añadido interaccionan preferentemente con el polímero, por lo que no se observa variación en los valores de la tensión superficial para un determinado intervalo de concentraciones de surfactante, el cual varía de forma directamente proporcional con la concentración de polímero presente en la disolución. Cuanto mayor es el número de moléculas de surfactante presente en los complejos polímero-surfactante, mayores son las repulsiones entre las cabezas polares, lo que hace que la agregación no sea tan

favorable y es entonces cuando los unímeros de surfactante añadidos se distribuyen entre la interfase aire-agua y los agregados; con la consecuente disminución del valor de la tensión superficial. Finalmente, al alcanzar la concentración T_2 , la interfase agua-aire, se satura con las moléculas de surfactante y la tensión superficial alcanza un valor aproximadamente constante e igual al que presenta la disolución de surfactante en ausencia de polímero una vez alcanzada la *CMC*.

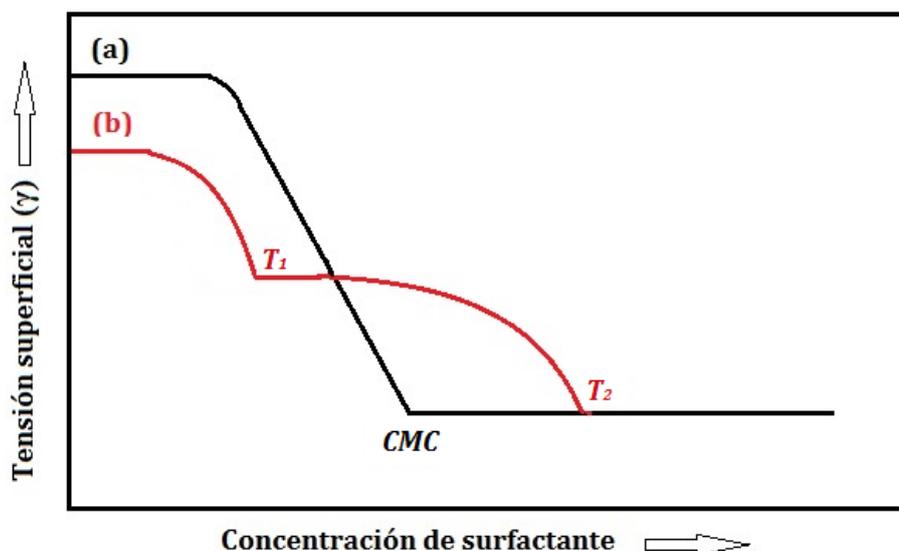


Figura II-6 Variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante, para: (a) surfactante en disolución acuosa y (b) surfactante en presencia de un polímero que interacciona con él.

En este trabajo se ha determinado la tensión superficial mediante el método de la placa Wilhelmy. Este consiste en una placa rectangular de dimensiones perfectamente conocidas, que se encuentra suspendida de una balanza de precisión. La placa es de platino y tiene muy baja rugosidad, lo que minimiza el ángulo de contacto.

El procedimiento de medida se ilustra en la Figura II-7. Inicialmente se desplaza verticalmente la placa hasta que su lado inferior entra en contacto con la superficie del líquido y se moja (1). A continuación se ejerce una fuerza vertical para levantar la placa (2). La placa se levanta lentamente y por cada lado se forma un menisco (3). Se continúa ejerciendo una fuerza ascendente hasta que la placa se desprende del líquido (4).

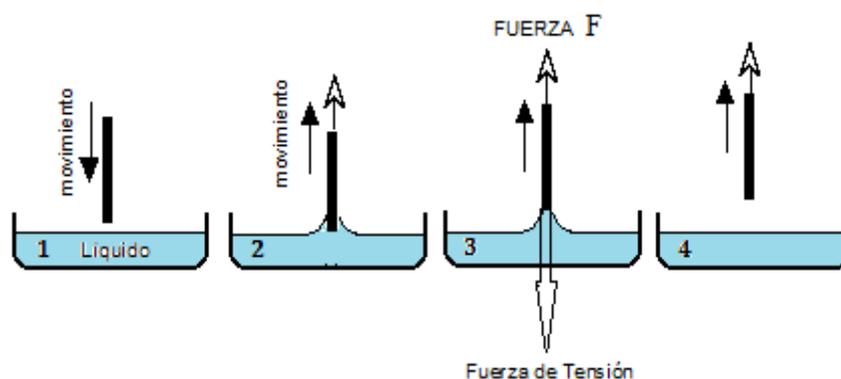


Figura II-7 Medida de la tensión superficial mediante el método de la placa de Wilhelmy.

En la Figura II-8, se muestran el balance de las fuerzas existentes cuando se aplica una fuerza ascendente sobre la placa que está en contacto con un líquido.

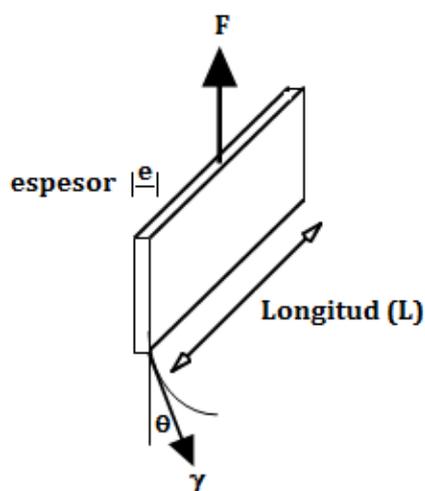


Figura II-8 Balance de fuerzas en la medida de tensión superficial mediante el método de la placa Wilhelmy.

La fuerza, F , que actúa a lo largo de la línea de contacto entre las tres fases (líquido-placa-aire), es medida por el instrumento, y su valor está relacionado con el valor de la tensión superficial, γ , mediante la expresión:

$$\gamma = \frac{F}{2(L + e) \cos \theta} \quad (\text{II-9})$$

donde L y e son la longitud y el espesor de la placa, θ es el ángulo de contacto existente entre la superficie de la placa y el menisco del líquido. El factor "2" es debido a las fuerzas de tensión existentes para ambas caras de la placa. Dado que $L \gg e$ y $\theta \approx 0$, la Ecuación (II-9) se puede expresar como:

$$\gamma = \frac{F}{2L} \quad (II-10)$$

II.3.5.1. Procedimiento de medida

Para las medidas de tensión superficial, se usa un tensiómetro Krüss K20 Easydyne, con capacidad para medir valores de tensión superficial en el intervalo 1-999 mN/m con una resolución de 0,1 mN/m. El equipo está equipado con una microbalanza que posee una precisión de 300 μg .

El recipiente de medida consiste en un vaso termostatzado de doble pared, por cuyo interior circula agua. El control de la temperatura del líquido recirculante, se realiza mediante un baño termostático LAUDA E200 con una exactitud de $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Para realizar un control constante y más exhaustivo de la temperatura de la disolución, se controla la temperatura en la celda de medida un termómetro Minitherm HI 8753 de Hanna Instruments, con una precisión de $\pm 0,5\%$. La adición de disolvente se realiza a través de una unidad de dosificación Dosino 800 acoplada a una bureta de 10 mL de la marca Metrohm y cuyo error máximo es de $\pm 20\mu\text{L}$. El recipiente que contiene el disolvente se encuentra sumergido en un baño termostático RC6 de la marca LAUDA.

Mediante esta técnica, se llevan a cabo estudios para el $\text{C}_{10}\text{C}_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ en disolución acuosa y en presencia de PNIPA en concentración 0,10% en peso. Para las medidas en ausencia de polímero, se parte de una disolución de surfactante y se usa como disolvente agua mili-Q. Para las medidas con polímero se parte de una disolución de surfactante con polímero y se va añadiendo una disolución de polímero con la misma concentración que la disolución que contiene el surfactante; manteniendo así la concentración de polímero constante a lo largo de la medida. Tras cada adición de disolvente, se agita la mezcla durante un minuto y se deja en reposo durante 3 minutos o

hasta que se alcance la temperatura deseada antes de realizar la medida. El equipo se programa de forma que se realicen de forma continua 10 medidas del valor de la tensión superficial y muestra como resultado el promedio obtenido.

Una vez determinado el valor de la tensión superficial para cada concentración de surfactante, se limpia la placa con agua mili-Q, acetona y se calienta en un mechero bunsen hasta que se pone al rojo vivo, para eliminar así posibles fuentes de contaminación. El correcto funcionamiento del equipo y la limpieza de la placa, se verifican de forma periódica determinando la tensión superficial de una muestra de agua mili-Q.

Para la preparación de las disoluciones de partida, con y sin polímero, se sigue el procedimiento descrito en II.3.4.1 para las medidas de conductividad. Los valores de concentración de las mezclas preparadas para las determinaciones mediante esta técnica se detallan en la siguiente tabla.

Tabla II-19 Muestras preparadas para las medidas de tensión superficial.

<i>Surfactante</i>	<i>$W_{pot} (\%) \pm 0,001$</i>	<i>$(C_{LI} \pm 0,03) \times 10^3 (mol/L)$</i>
C₁₀C₁₀[2-mim]Cl	0	8,80
	0,106	9,62

II.3.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante DSC se pueden determinar los cambios de energía que experimenta una muestra con la temperatura. Esta técnica se ha empleado para determinar el punto de fusión de los líquidos iónicos y el diagrama de fases parcial de las mezclas ternarias LI/1-decanol/agua. En la Figura II-9 se ilustran las partes fundamentales de un instrumento de DSC. De entre ellas la parte fundamental es el horno, en el que están las celdas donde se sitúan las cápsulas que contienen la referencia, R, y la muestra, M (ver detalle en la Figura II-10).

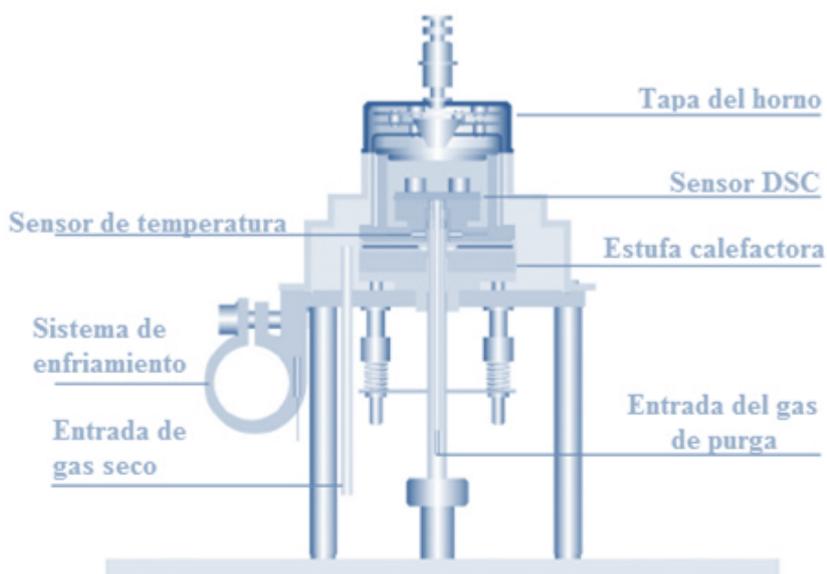


Figura II-9 Esquema general de un instrumento de DSC.

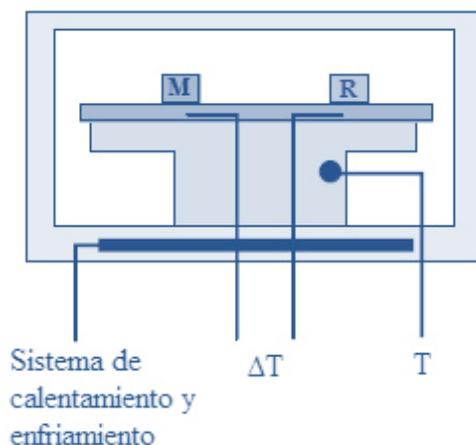


Figura II-10 Diagrama de la celda para medir el flujo de calor.

En DSC se mide el flujo de calor que tiene lugar en la muestra y en la referencia, de forma independiente. Ambas celdas están equipadas con un sensor de temperatura y una resistencia de calentamiento, que son independientes para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambas celdas a la temperatura programada, T_p . Las temperaturas instantáneas para la celda de referencia, T_R y para la de muestra, T_M , se miden y comparan continuamente con el valor programado, T_p .

El sistema trabaja de forma que la energía suministrada en cada momento, por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada celda y la temperatura del programa, como se indica a continuación:

$$E_M = W_M (T_M - T_p) \quad (II-11)$$

$$E_R = W_R (T_R - T_p) \quad (II-12)$$

donde E_M y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias de las celdas donde se sitúan la muestra y la referencia. W_M y W_R son constantes del sistema que se mide, y dependen de las características de cada material, como la masa o su capacidad calorífica. Así se puede determinar la diferencia de energía, requerida para mantener la celda de la muestra y la de referencia a la temperatura programada. Esta diferencia de energía es característica de los diferentes procesos que tienen lugar.

II.3.6.1. Procedimiento de medida

Las medidas se llevan a cabo en un calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo DSC822^e provisto de una unidad de enfriamiento con nitrógeno líquido, lo que permite alcanzar temperaturas de -150°C . La exactitud del equipo es de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$, la reproducibilidad de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, la temperatura máxima alcanzable es de 700°C y se pueden programar velocidades de calentamiento en el intervalo $0,0001-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para el calibrado se emplean los puntos de fusión de muestras de gran pureza de zinc y de indio, adquiridas al fabricante del equipo. El correcto funcionamiento del instrumento, se comprueba con indio antes de iniciar cada jornada de medidas.

Las medidas se realizan depositando la muestra en una cápsula de aluminio, empleándose como referencia una cápsula vacía del mismo material y se llevan a cabo en atmósfera de nitrógeno. Los valores de temperatura y energía correspondientes a las transiciones detectadas son determinados con el Software STAR^e 9.10.

En la determinación de los puntos de fusión de los LI, se han empleado cantidades de muestra entre 8-12 mg y se realizan dos rampas de calentamiento desde 5

a 90°C. Entre ambas se enfría la muestra y se deja a 5°C durante 30 minutos para asegurar que se complete el proceso de cristalización.

Para las medidas realizadas en las mezclas ternarias LI/1-decano/agua, se toman alícuotas de entre 15-20 mg de muestra, aunque en algunos casos para detectar transiciones de muy baja energía, ha sido preciso emplear una cantidad superior de muestra (entre 60-80 mg). La velocidad de barrido es de 5°C/min, el intervalo de temperaturas va desde 5-50°C para las mezclas que contienen C₁₄[3-mim]Cl, y desde 5-60°C para las que contienen C₁₀C₁₀[2-mim]Cl.

II.3.7. Microcalorimetría diferencial de barrido (Micro-DSC)

El fundamento teórico es similar al DSC convencional que se acaba de explicar. En la celda de muestra se deposita una disolución de la sustancia que se quiere estudiar y como referencia se usa el disolvente empleado para preparar dicha disolución. En ambas celdas se aplica la misma velocidad de calentamiento y, como son idénticas, la diferencia de temperatura entre ambas, ΔT , es la misma excepto cuando se produce un evento que implique la absorción o liberación de calor. En la Figura II-11 se esquematiza el horno que contiene las celdas de medida y de referencia en el microcalorímetro.

Aunque el intervalo de temperatura aplicable a la Micro-DSC es muy limitado, en comparación con la DSC tradicional, presenta la ventaja de que posee una mayor sensibilidad, lo que permite trabajar con pequeñas cantidades de muestra. Además permite detectar transiciones poco energéticas que no son observables por DSC tradicional [Klančnik 2010].

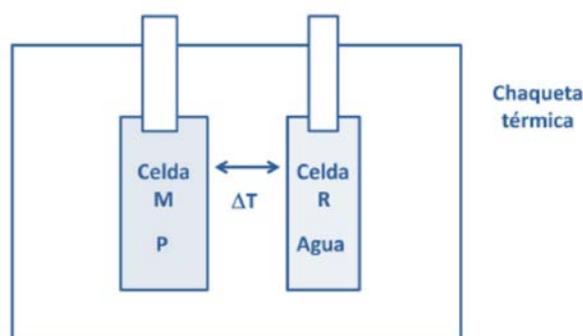


Figura II-11 Esquema de los componentes básicos de un microcalorímetro DSC.

Estas medidas se han realizado en los laboratorios del departamento de Química Física de la Universidad de Lund. El equipo utilizado para estas medidas, permite el estudio de sustancias en disolución, por lo que es muy adecuado para determinar la temperatura de Krafft.

II.3.7.1. Procedimiento de medida

La medida se realiza en un equipo MicroCal VP-DSC system, que está controlado por un ordenador a través del Software VPViewer 2000 DSC. El volumen de la celda de muestra es de 0,500 mL. El intervalo de temperaturas de trabajo va desde -10 a 130°C, aunque, en el caso de disoluciones acuosas no se puede trabajar por debajo de 0°C, debido al aumento de volumen que se produce cuando se congela la muestra. Por esta razón, si se desea trabajar por debajo de esta temperatura es necesario usar aditivos que impidan la solidificación del agua. Los datos obtenidos del equipo son tratados con OriginLab.

Las disoluciones acuosas de surfactante empleadas para determinar la temperatura de Krafft por esta técnica tienen una concentración de surfactante de al menos 5 veces su *CMC*, y se preparan siguiendo el procedimiento descrito en II.3.4.1. Antes de cada medida se desgasifica la disolución que se va a usar con una unidad MicroCal ThermoVac. La disolución es introducida, con la ayuda de una jeringa, en la celda de muestra y como referencia se usa agua MQ en todos los casos. Posteriormente se deja durante un determinado tiempo a una temperatura de termostatación por

debajo de su T_K , para que se formen los cristales hidratados de surfactante. Una vez concluida cada determinación, se extrae la muestra y se hace circular por la celda 50 mL de etanol. Se finaliza el proceso de lavado de la celda enjuagando con 250 mL de agua MQ.

En la Tabla II-20 se presentan las concentraciones de las disoluciones acuosas que se han utilizado para determinar los valores de T_K de los diversos líquidos iónicos estudiados.

Tabla II-20 Concentración de las disoluciones utilizadas en la determinación de la temperatura de Krafft.

Surfactante	%(p/p) $\pm 0,001$	$(C_{LI} \pm 0,03) \times 10^3$ (mol/L)
C ₁₀ C ₁₀ [2-mim]Cl	0,515	12,62
C ₁₄ [3-mim]Cl	0,520	16,47
C ₁₆ [3-mim]Cl	0,493	14,34

II.3.7.2. Optimización de los parámetros de medida

Para determinar los parámetros óptimos de medida, se han tenido en consideración los resultados publicados para el bromuro de dioctadecil dimetilamonio y del cloruro de 1-hexadecil-3-metilimidazolio, en los que se indica la aparición de diversas fases metaestables dependiendo de los parámetros de medida utilizados [Wu 2011], [Wu 2012]. Por esta razón se han realizado ensayos previos para una disolución acuosa del 0,5 % (p/p) de C₁₆[3-mim]Cl variando la velocidad de medida y el tiempo de termostatación.

Otro aspecto a tener en cuenta es que existen dos métodos para determinar la temperatura de Krafft a partir de los termogramas obtenidos por micro-DSC. Esta se puede obtener a partir del onset (punto de intersección de la línea base horizontal con la pendiente inicial de la transición) o del máximo de la curva correspondiente al pico [Matsuki 1996]. Los resultados obtenidos por ambos métodos son aceptados como válidos, pero en este estudio se determina T_K por el segundo de los métodos, puesto que

en algunos casos se presenta una superposición de picos que dificulta la determinación a partir del onset.

Para estimar la dependencia de los resultados obtenidos respecto de la velocidad de barrido [Nagle 1987] se han realizado ensayos con dos velocidades diferentes: 5 y 30 °C/h, termostalizando previamente las muestras a 1,5°C durante 6 horas.

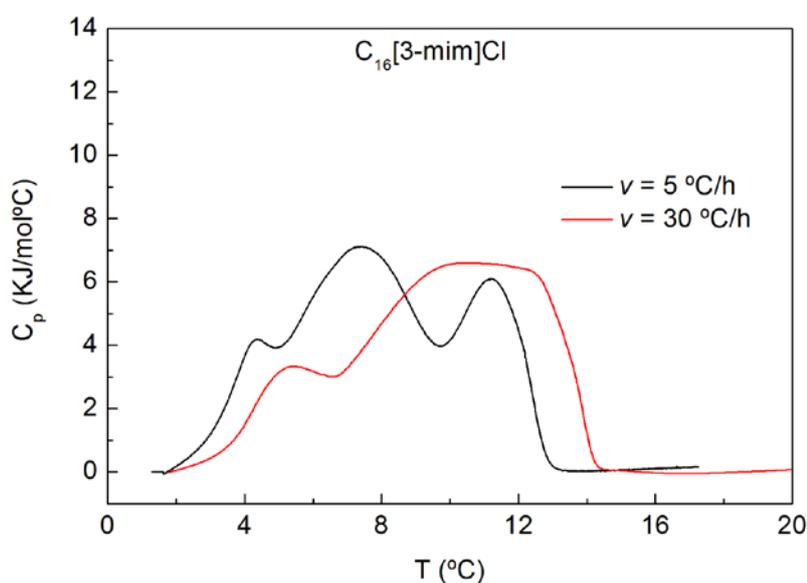


Figura II-12 Influencia de la velocidad de barrido en los termogramas DSC.

Como podemos observar en la Figura II-12, los termogramas muestran tres picos que se pueden asociar a la coexistencia de diversas fases. Se puede asumir que las transformaciones entre ellas se llevan a cabo siguiendo la denominada regla de Ostwald, que establece que en un proceso de cristalización a partir de una disolución o de un fundido, inicialmente se forma el polimorfo menos estable seguido de un proceso de transformación a la forma más estable, pasando por estructuras intermedias [Ostwald 1897]. El modelo propuesto por Cardew y Davey, plantea la existencia de un fluido que pone en contacto las fases metaestables y estable; permitiendo, por una parte, la disolución de la fase metaestable y, por otra, la nucleación y crecimiento de la fase más estable, de forma independiente [Cardew 1985].

En la figura también se observa que una mayor velocidad de barrido produce un desplazamiento de los picos hacia mayores temperaturas, y una superposición de los mismos. Las curvas obtenidas son tratadas mediante deconvolución de picos, con OriginPro, asimilándolas a un modelo Gaussiano, como se muestra en la Figura II-13. De esta forma se han obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla II-21, donde se aprecian diferencias que pueden superar los 2°C en la posición de los picos para las dos velocidades estudiadas.

En el caso de los valores de entalpía, las mayores diferencias se encuentran para la entalpía de la transición que ocurre a la menor temperatura, pero no se encuentran diferencias significativas en la entalpía total con respecto a la velocidad de barrido. Dado que los picos se separan mejor cuando se lleva a cabo la medida a 5°C/min, se elige esta velocidad para realizar las medidas.

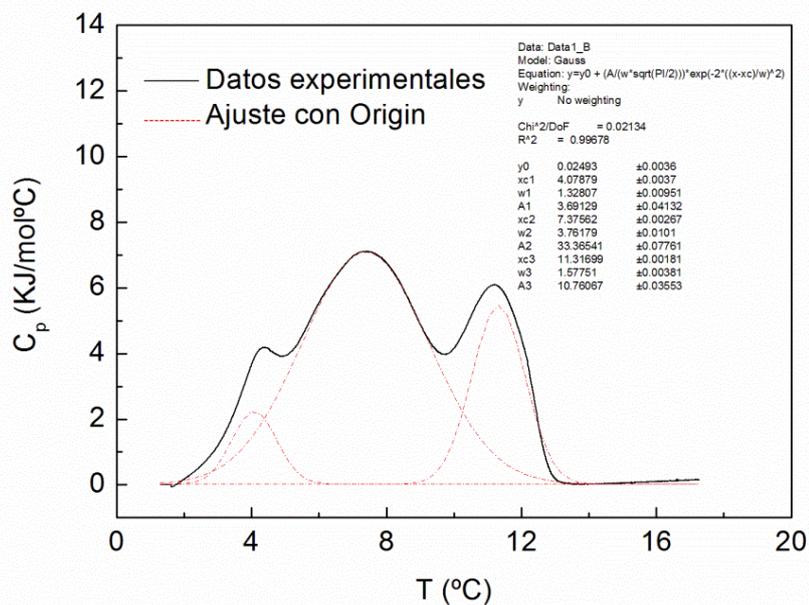


Figura II-13 Ejemplo de una deconvolución realizada para $C_{16}[3-mim]Cl$ para $v = 5^\circ C/min$.

Tabla II-21 Resultados obtenidos para los ajustes de las curvas a diferente velocidad de barrido.

Velocidad (°C/h)	Posición picos $\pm 0,05$ (°C)			Entalpía de transición ΔH (KJ/mol)			Entalpía Total ΔH (KJ/mol)
	1º	2º	3º	1º	2º	3º	
5	4,08	7,38	11,32	3,69 \pm 0,04	33,4 \pm 0,1	10,76 \pm 0,04	47,9 \pm 0,2
30	5,26	9,77	12,55	8,5 \pm 0,2	32,4 \pm 0,7	9,1 \pm 0,5	50 \pm 0,2

Otro parámetro a considerar es el tiempo de termostatación previo al barrido, t_{ter} , ya que se ha comprobado que su variación da lugar a cambios en los termogramas como consecuencia de las diferentes transiciones entre las fases cristalinas presentes [Feitosa 2012], [Kaneshina 1989 a], [Koyama 2008]. Por esta razón se realizan varios experimentos, en los que inicialmente las muestras se termostatan a 1,5°C durante diferentes tiempos (3, 6, 12 o 15h) y posteriormente se miden usando la velocidad de barrido previamente seleccionada (5°C/h).

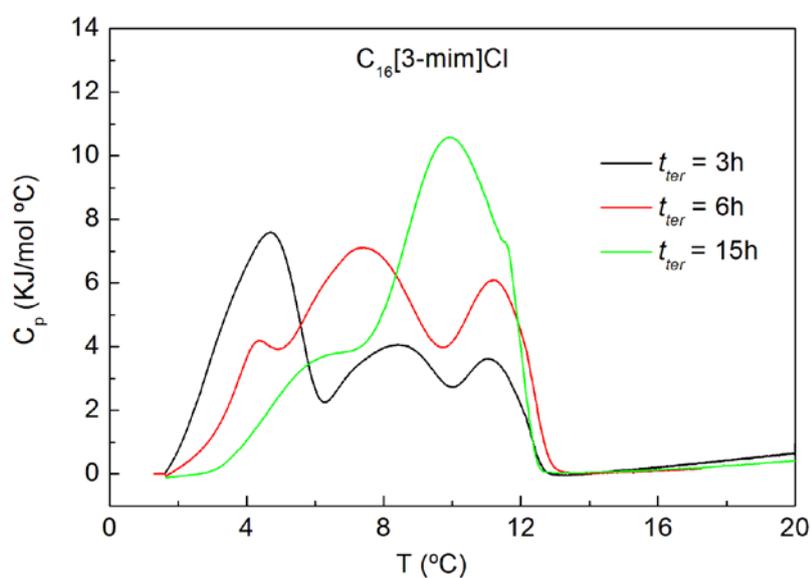


Figura II-14 Influencia del tiempo de termostatación en los termogramas DSC.

Entre los picos observados, cabe destacar el que corresponde a la transición de sólido hidratado a solución micelar, que se encuentra a mayor temperatura que los demás y se asocia con la temperatura de Krafft [Satake 1993]. Los dos picos que se detectan a menor temperatura corresponden a las fases metaestables. Al realizar el ajuste para las curvas obtenidas, se obtienen los valores que se detallan a continuación.

Tabla II-22 Resultados obtenidos para los ajustes de las curvas a diferentes tiempos de termostatación.

t_{ter} (h)	Posición picos $\pm 0,05$ (°C)			Entalpía de transición ΔH (KJ/mol)			Entalpía Total ΔH (KJ/mol)
	1º	2º	3º	1º	2º	3º	
3	4,39	8,42	11,03	21,3 \pm 0,2	13,5 \pm 0,1	8,09 \pm 0,05	42,9 \pm 0,4
6	4,08	7,38	11,32	3,69 \pm 0,04	33,4 \pm 0,1	10,76 \pm 0,04	47,9 \pm 0,2
12	-	6,05	10,15	-	30,5 \pm 0,1	18,11 \pm 0,03	48,6 \pm 0,1
15	-	6,46	10,10	-	14,3 \pm 0,5	34,6 \pm 0,5	48 \pm 1

Los resultados mostrados en la Tabla II-22 reflejan que a medida que aumenta t_{ter} van desapareciendo los picos de las fases metaestables mientras que el correspondiente a la fase más estable aumenta de intensidad. A partir de 15 horas la fase estable es predominante, por lo que se ha elegido este tiempo de termostatación.

II.3.8. Calorimetría de valoración isotérmica (ITC)

Mediante esta técnica se pueden realizar valoraciones de una disolución en condiciones isotermas y es muy empleada en el campo de la biología, concretamente para el estudio de proteínas en procesos que implican interacciones proteína-ligando, hidratación y cambios conformacionales [Basín 2015], [Privalov 2007]. Puesto que todos los procesos de asociación entre moléculas involucran algún tipo de actividad térmica, su uso se ha hecho extensivo a gran cantidad de sistemas como es el caso de las interacciones polímero-surfactante, presentando una alta sensibilidad en comparación con otras técnicas que suelen ser utilizadas para este tipo de estudios [Olofsson 2009].

En el presente estudio, se ha utilizado ITC para determinar los parámetros del proceso de micelización de los diferentes líquidos iónicos, así como para estudiar las interacciones polímero-surfactante. Los resultados obtenidos proveen una descripción termodinámica de los procesos de asociación que se llevan a cabo en sistemas coloidales. Mediante esta técnica, podemos medir de forma directa el calor liberado o absorbido en una muestra en la que ocurren interacciones de tipo intra o intermolecular entre las especies presentes, como pueden ser las que se llevan a cabo entre ligandos y macromoléculas, cambios estructurales o reacciones químicas. Las medidas se han realizado en los laboratorios del departamento de Química Física de la Universidad de Lund (Suecia) y en el departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Santiago de Compostela.

El equipo consta de dos celdas idénticas, una de referencia (R) que se llena con agua MQ y otra que se llena con la muestra (M). Ambas se encuentran dentro de una chaqueta térmica que las aísla, impidiendo el intercambio de energía con el exterior. El calorímetro mantiene estas dos celdas a la misma temperatura. Cuando se detecta una diferencia de temperatura entre ellas, los calentadores compensan esta diferencia y devuelven las celdas a la misma temperatura, midiéndose el calor empleado en este proceso.

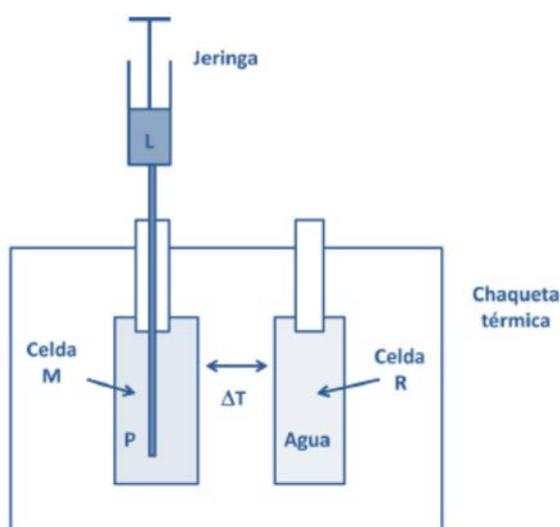


Figura II-15 Esquema de los elementos básicos de un calorímetro para valoraciones isotérmicas.

Los volúmenes de las celdas van desde 1 a 4 mL, por lo que son necesarias cantidades muy pequeñas de muestra. En la celda de medida se coloca la punta de una jeringa que permite inyectar pequeñas alícuotas de la disolución valorante, L, el volumen de cada adición suele variar entre 1-15 μL . La punta de la jeringa tiene forma de aspa y actúa como un agitador mediante su rotación, garantizando así la homogenización de la mezcla tras cada adición.

Al realizar la adición de una alícuota de la disolución valorante se produce una liberación o absorción de calor que hace que varíe la temperatura de la celda M. El equipo entonces proporciona, a través de unos termopares, la energía necesaria para restablecer la temperatura inicial. La cantidad de energía proporcionada es igual a la liberada o absorbida en la interacción.

El instrumento mide la potencia proporcionada por los termopares, por lo que el gráfico obtenido de los datos sin tratar, refleja la potencia suministrada a lo largo del tiempo que dura el experimento. Empleando un software adecuado, se transforma este resultado en los valores de entalpía en función de la concentración de muestra inyectada (Figura II-16).

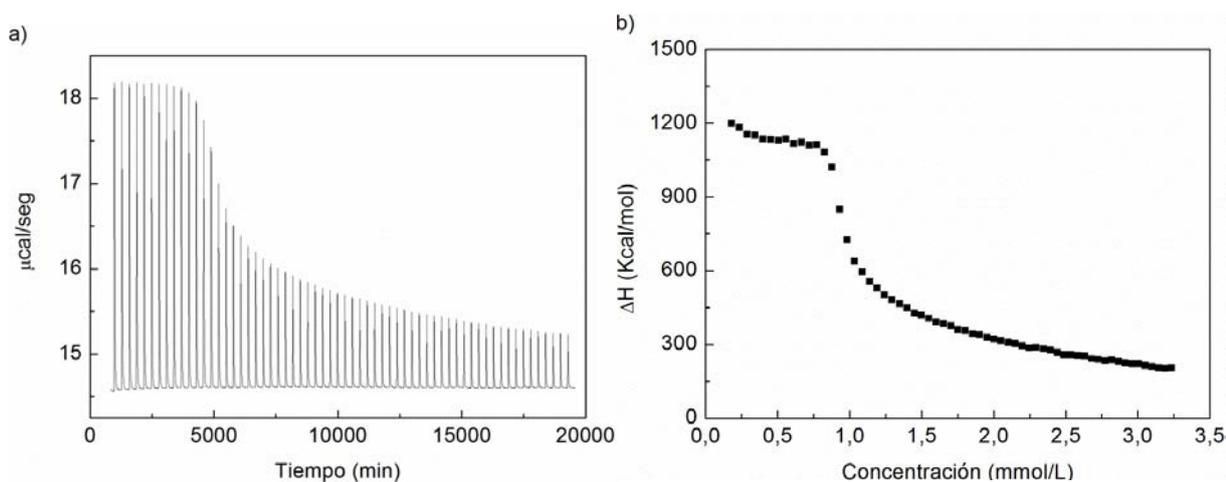


Figura II-16 Resultados obtenidos mediante un equipo de ITC: (a) datos sin tratar, (b) datos procesados.

II.3.8.1. Procedimiento de medida

Las medidas de ITC se han realizado en un equipo MicroCal VP-ITC system, controlado por un ordenador a través del Software VPViewer 2000 ITC. El volumen de la celda de muestra es de 1,4631 mL y el de la micro-jeringa es de 280 μ L. Los datos obtenidos del equipo son tratados con OriginLab o Affinimeter.

Para la determinación de la *CMC* y los parámetros termodinámicos de micelización, se han preparado disoluciones acuosas de cada surfactante, siguiendo el procedimiento descrito en II.3.4.1. Se ha empleado una concentración de al menos 20 veces la *CMC*, garantizando así que prácticamente la totalidad de las moléculas del surfactante se encuentra formando parte de las micelas [Olofsson 2009].

Tabla II-23 Disoluciones acuosas de surfactante preparadas para determinar la CMC y los parámetros termodinámicos de micelización mediante ITC.

<i>Surfactante</i>	<i>%(p/p) \pm 0,001</i>	<i>(C_{LI} \pm 0,03) $\times 10^3$ (mol/L)</i>
C₁₀C₁₀[2-mim]Cl	0,400	9,98
C₁₄[3-mim]Cl	2,368	74,91
C₁₆[3-mim]Cl	0,814	23,65

Antes de cada medida se desgasifican las disoluciones con una unidad MicroCal ThermoVac. A continuación son introducidas con la ayuda de una jeringa en las correspondientes celdas. Como referencia se usa agua MQ en todos los casos. En la celda de muestra se introduce inicialmente agua MQ y en la micro-jeringa se introduce una disolución de líquido iónico como agente valorante.

En la mayoría de los experimentos se realizan entre 40 y 60 micro-inyecciones de pequeñas alícuotas (2-10 μ L) de la disolución concentrada de surfactante, en intervalos de 5-10 minutos. La velocidad de agitación es de 307 rpm. Una vez concluida cada determinación, se extrae la muestra de la celda correspondiente y se hace circular por ella 50 mL de etanol. Se finaliza el proceso de lavado de la celda enjuagando con 250 mL

de agua MQ. Para la limpieza de la microjeringa, se realiza el mismo procedimiento, haciendo pasar a través de ella etanol y agua MQ.

Se obtiene así una curva similar a la de la Figura II-16, en la que se representa la entalpía en función de la concentración de surfactante, donde el punto de inflexión corresponde a la *CMC* [Grosmaire 2000], [Wettig 2002]. Para la determinación de la *CMC*, se ajusta la primera derivada de la curva a una función gaussiana, y se obtiene la *CMC* a partir del máximo o mínimo de dicha gaussiana [Majhi 1998].

La entalpía inicialmente observada en el entalpograma, a concentraciones inferiores a la *CMC*, es atribuible principalmente a la dilución de las micelas y la desmicelización:

$$\Delta H_{obs}(inicial) = \Delta H_{dilución\ micelas} + \Delta H_{desmic} + Q_1 \quad (II-13)$$

Después de varias microinyecciones se supera la *CMC* en la celda de valoración. A partir de este punto, las micelas no se disocian al añadir más disolución valorante. Se mantiene constante la concentración de unímeros y únicamente se lleva a cabo la dilución de las micelas, por lo que la entalpía observada en esta región puede expresarse como:

$$\Delta H_{obs}(final) = \Delta H_{dilución\ micelas} + Q_2 \quad (II-14)$$

donde Q_1 y Q_2 , representan el calor originado por influencias externas como pueden ser efectos de fricción a causa de la agitación o durante la inyección de líquido [Andersen 2000]. Estos términos son prácticamente despreciables, por lo que al restar (II-14) de (II-13) tenemos que:

$$\Delta H_{obs}(final) - \Delta H_{obs}(inicial) = -\Delta H_{desmic} = \Delta H_{mic} \quad (II-15)$$

Los valores de ΔH_{mic} , se obtienen por tanto a partir de la diferencia entre los valores de la entalpía observada en las regiones final e inicial extrapoladas a la *CMC* [Király 2001], [Olofsson 2009]. En la Figura II-17, se muestra un ejemplo de la

determinación de la *CMC* y la entalpía de micelización a partir del entalpograma obtenido mediante medidas de ITC.

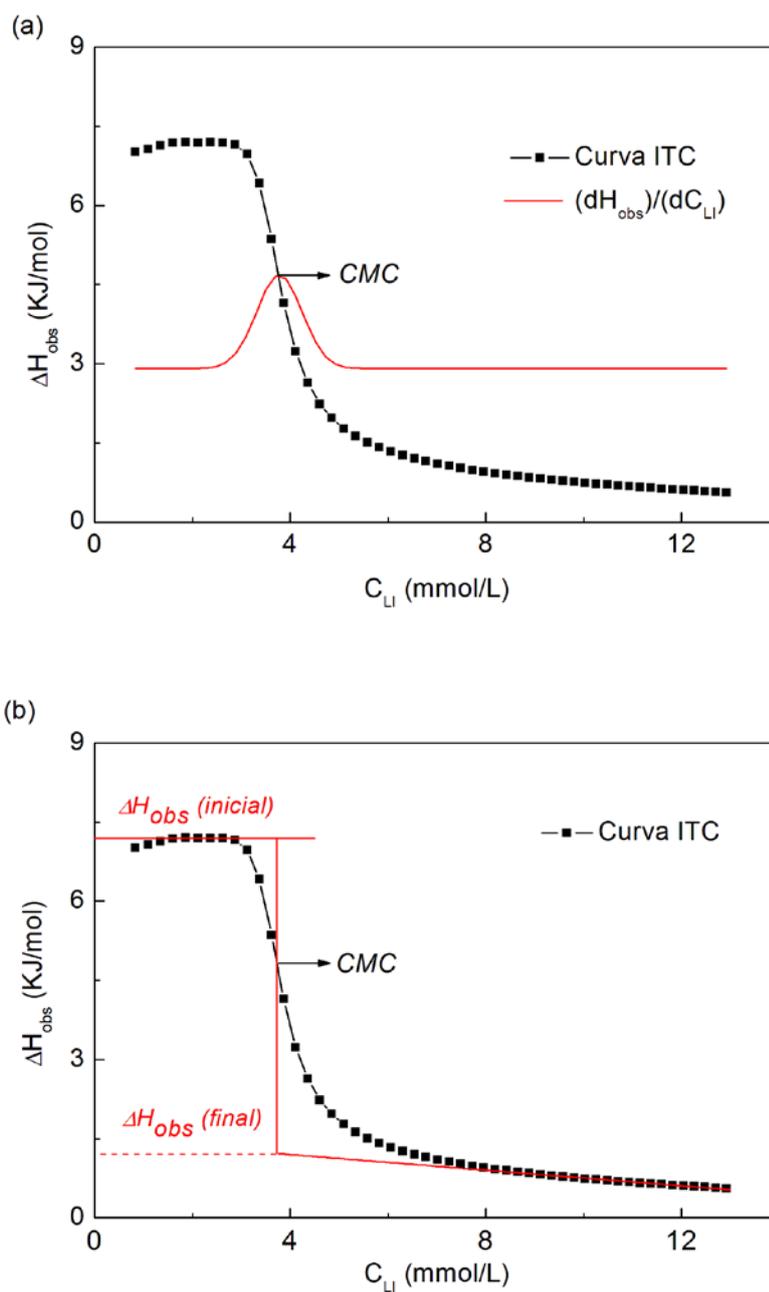


Figura II-17 Determinación de la *CMC* (a) y de la entalpía de micelización (b), a partir de las curvas de ITC para el $C_{14}[3-mim]Cl$ a $35^\circ C$.

En la curva de color rojo de Figura II-17 (a), se representa al ajuste obtenido para la primera derivada y el máximo señalado corresponde con el valor de la *CMC*. Las líneas

de color rojo en la Figura II-17 (b), señalan los valores de la entalpía observados para las regiones posterior y previa a la *CMC*, así como la diferencia de entalpía (línea vertical). Como se aprecia, la línea vertical corta a las otras dos líneas en sendos puntos, que se corresponden con las extrapolaciones a la *CMC* de estas últimas.

Para estudiar la interacción de los líquidos iónicos $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ con poli(*N*-isopropilacrilamida) se han empleado tres concentraciones nominales diferentes (0,05; 0,10 y 0,15%) de PNIPA.

El procedimiento experimental de medida es similar al explicado anteriormente para estudiar la *CMC* pero, en este caso, se introduce la disolución de polímero en la celda de muestra y se utiliza como valorante una disolución de surfactante con una concentración mayor a la *CMC*. Este método es el que se sigue habitualmente en este tipo de estudios e implica que la disolución que se usa como valorante no contiene polímero, por lo que la concentración de polímero no se mantiene constante durante la valoración, pudiéndose producir una disminución en la concentración de polímero, entre el inicio y el final de la medida, que puede alcanzar el 30%, [Bai 2008], [Bao 2008], [Bonnaud 2010], [Chen 2014], [Majhi 2001], [Naskar 2014], [Sharma 2015 b], [Wang 2014]. A pesar de que, en este trabajo, las variaciones en la concentración de polímero a lo largo de la medida son inferiores al 14%, por lo anteriormente expuesto, las concentraciones de polímero pueden ser utilizadas solo como una referencia para la discusión de los resultados obtenidos [Loh 2016].

También es necesario determinar el calor de dilución del polímero. Para ello, se realizan una serie de inyecciones de agua sobre una disolución de polímero de igual concentración a la que se van a usar en la determinación de las interacciones polímero-surfactante.

Puesto que el volumen de muestra que puede albergar la celda de medida es limitado, se preparan dos disoluciones con diferente concentración para cada líquido iónico, permitiendo con ello establecer comparaciones entre los sistemas con y sin polímero en un amplio intervalo de concentraciones. Una de las disoluciones contiene una baja concentración de LI y permite estudiar el comportamiento del sistema

polímero-surfactante en concentraciones próximas a la CAC. La otra disolución tiene una concentración mayor de LI y permite estudiar el comportamiento del sistema por encima de la PSP. La preparación de estas disoluciones se lleva a cabo mediante el procedimiento descrito en II.3.4.1 y la información referente a estas se presenta en la siguiente tabla.

Tabla II-24 Disoluciones acuosas de surfactante preparadas para estudiar las interacciones polímero-surfactante por ITC.

<i>Surfactante</i>	<i>Baja concentración de LI ($C_{LI} \pm 0,03$) $\times 10^3$ (mol/L)</i>	<i>Alta concentración de LI ($C_{LI} \pm 0,03$) $\times 10^3$ (mol/L)</i>
C₁₄[3-mim]Cl	8,52	100,25
C₁₆[3-mim]Cl	3,64	31,23

II.3.9. Criomicroscopía electrónica de barrido (Cryo-SEM)

Esta técnica permite la observación, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), de muestras a temperatura muy inferiores a las del ambiente, generalmente desde -175 a -100 °C), permitiendo conservar el aspecto natural de muestras que contienen agua en su estado totalmente hidratado y sin modificaciones químicas. Se ha empleado en este trabajo para apreciar las estructuras que se forman en las mesofases liotrópicas LI/agua/ROH.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV, sobre una muestra opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra, de forma que se realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, hay dos fundamentales en SEM: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más

cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. La señal emitida se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra y de gran resolución.

En el caso de muestras no conductoras se recubren con una película conductora metálica o de carbono para darle propiedades conductoras a la muestra y evitar que se cargue cuando es irradiada.

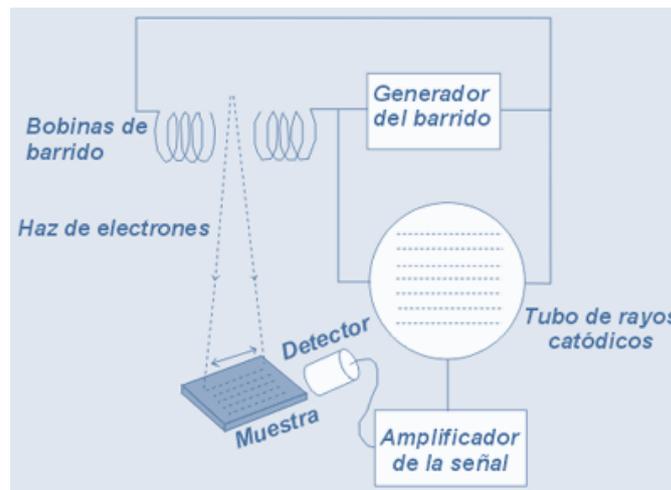


Figura II-18 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

II.3.9.1. Procedimiento de medida

La cámara de crio-transferencia es una Oxford CT1500 Station Unit. La toma de imágenes se lleva a cabo en un microscopio JEOL JSM-5410 SEM y las fotografías se realizan con magnificaciones de hasta 10000 veces el tamaño real.

Inicialmente, la muestra es crio-fijada mediante inmersión en nitrógeno líquido sub-enfriado (*slush*) a una temperatura próxima a -210 °C. A continuación se pone a vacío en la cámara de crio-transferencia, en la cual se lleva a cabo un proceso de fractura

para poder observar su estructura interna. Posteriormente se elimina el hielo superficial de la muestra mediante sublimación y se realiza un recubrimiento con oro, siendo el tiempo de recubrimiento de 1,5 minutos. Finalmente, se transporta la muestra al interior de la cámara de SEM, donde se mantiene congelada durante la observación en un compartimiento frío, cuya temperatura es controlada mediante nitrógeno líquido. Las medidas se han realizado en centro de microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia.

II.3.10. Microscopía óptica

Es una de las técnicas más clásicas para caracterizar mesofases de cristales líquidos. En el presente estudio, se ha empleado como técnica complementaria en la caracterización de los sistemas con alta concentración de líquido iónico.

Las texturas que se aprecian cuando se observa una mesofase a través de polarizadores cruzados están asociadas a defectos estructurales en el orden que presentan y son características de dicho orden. No obstante, la textura puede variar con la orientación respecto de los polarizadores, con la cantidad de muestra utilizada e incluso con la composición en el caso de los cristales líquidos liotrópicos. La textura más característica de las mesofases laminares se denomina “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].

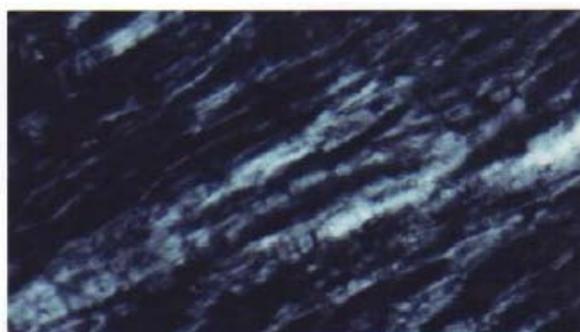


Figura II-19 Textura que presentan los “oily streaks” observada por microscopía con polarizadores cruzados.

II.3.10.1. Procedimiento de medida

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. Las imágenes se han obtenido con una cámara de fotomicrografía DS-5M conectada a una unidad de control y monitorización DS-L1. Para estas medidas las muestras se colocan, con la ayuda de una espátula, en un portamuestras sobre el que coloca un cubreobjetos, procurando formar una película fina que permita el paso de la luz procedente de la fuente de iluminación del microscopio. Las micrografías se han obtenido con y sin polarizadores cruzados.

II.3.11. Dispersión de rayos X, de ángulo bajo (SAXS) y de ángulo ancho (WAXS)

En términos generales, se utiliza la técnica WAXS para obtener información estructural en materiales con defectos de tamaño interatómico (≤ 1 nm), mientras que SAXS permite adquirir información de materiales con estructuras del orden de 1 a 1000 nm. Los ángulos de los rayos dispersados varían entre $2-90^\circ$ para WAXS, mientras que van de 0 a 2° en SAXS; por lo que la distancia de la muestra al detector en esta última es mayor que en la primera (ver Figura II-20).

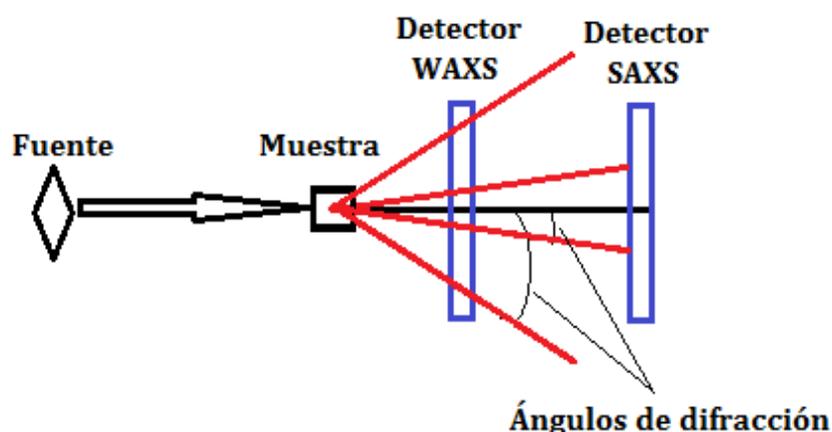


Figura II-20 Esquema general de los componentes básicos de un equipo WAXS y SAXS.

En este trabajo, se usan ambas para caracterizar las mesofases obtenidas en las mezclas con alta concentración de líquido iónico. SAXS permite determinar los parámetros estructurales en las mesofases estudiadas, mientras que WAXS proporciona información a menor escala, de la disposición espacial que adoptan las cadenas y los reordenamientos que se llevan a cabo.

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

$$q = k_d - k_0 \quad (II-16)$$

donde k_0 es el vector de onda incidente y k_d es el vector de onda dispersada. Estas magnitudes son ambas iguales a $2\pi/\lambda$, ya que la dispersión es elástica, por lo que:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen } 2\theta \quad (II-17)$$

donde λ es la longitud de onda y 2θ es el ángulo de dispersión.

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:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (II-18)$$

A partir del pico de difracción de primer orden, es decir de menor valor de q , se puede obtener el factor de red que a su vez está relacionado con la distancia fundamental de la celda unidad. Adicionalmente, la posición relativa de los picos de difracción permite elucidar la estructura de la muestra. Así, por ejemplo, la relación entre las posiciones de los picos:

- 1, 2, 3, 4 indica que existe una estructura laminar.
- 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$ y $\sqrt{9}$ es característica de 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.

Lógicamente, 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.

II.3.11.1. Procedimiento de medida

Las medidas de WAXS y SAXS se han llevado a cabo en el sincrotrón ALBA, en la línea BL11-NCD. Las muestras se han irradiado con un haz de rayos X cuya longitud de onda es 1,00 Å durante 1 segundo. Para controlar la temperatura se ha empleado un portamuestras Linkam HFSX350-CAP que permite variar la temperatura desde -196 hasta 350°C a una velocidad máxima de 30°C/min.

En WAXS, la distancia de la muestra al detector ha sido de 0,14 m y las imágenes bidimensionales se han registrado con un detector LX255-HS, con una resolución de 1920×5760 píxeles y un tamaño de píxel de 44 µm. En SAXS, la distancia de la muestra al detector ha sido de 2,57 m y las imágenes se han registrado en un detector imXPAD-S70, con una resolución de 1200×1120 píxeles y un tamaño de píxel de 127 µm.

Las muestras se han introducido, mediante una jeringa, en capilares de vidrio de 1 mm de diámetro interno. Las más viscosas se han centrifugado a baja velocidad, para eliminar las burbujas que hayan podido quedar inmersas en la mezcla. Posteriormente se han sellado los capilares con cera para evitar variaciones en la composición durante el proceso de medida.

Finalmente el capilar relleno y sellado se introduce en el portamuestras Linkam, para su medida y las imágenes obtenidas se procesan para obtener la intensidad de dispersión (I) en función del módulo del vector de dispersión q .

II.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSTANCIAS UTILIZADAS.

II.4.1. Líquidos iónicos y 1-decanol

II.4.1.1. Resonancia magnética de protón de los líquidos iónicos

Para el análisis de los espectros de ^1H -RMN, podemos agrupar los líquidos iónicos empleados en dos categorías basadas en la estructura química del catión:

a) Estructura del catión tipo 1-Alkyl-3-metilimidazolio.

En este grupo incluimos a los líquidos iónicos C_{14} [3-mim]Cl y C_{16} [3-mim]Cl, cuya estructura se muestra en la Figura II-21

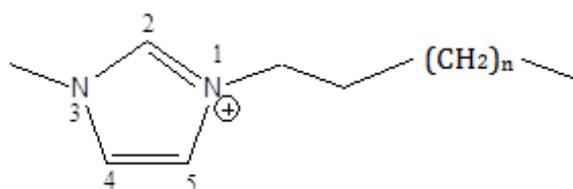


Figura II-21 Estructura química del catión para los líquidos iónicos C_n [3-mim] $^+$.

Los resultados obtenidos para las sustancias incluidas en este grupo se detallan a continuación.

- C_{14} [3-mim]Cl
10,72 (1 H, sin, CH anillo); 7,39 (1 H, dob, CH anillo); 7,27 (1 H, dob, CH anillo); 4,30 (2 H, trip, NCH_2); 4,12 (3 H, sin, NCH_3); 1,89 (2 H, quint, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n$); 1,23 (22 H, sin masivo, $(\text{CH}_2)_n$); 0,85 (3 H, trip, CH_3).
- C_{16} [3-mim]Cl
10,90 (1 H, sin, CH anillo); 7,28 (1 H, dob, CH anillo); 7,21 (1 H, dob, CH anillo); 4,31 (2 H, trip, NCH_2); 4,13 (3 H, sin, NCH_3); 1,90 (2 H, quint, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n$); 1,25 (26 H, sin masivo, $(\text{CH}_2)_n$); 0,87 (3 H, trip, CH_3).

b) Estructura del catión con la posición 2 del anillo (C2) metilada.

Correspondiente a $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$, cuya estructura se muestra en la siguiente figura.

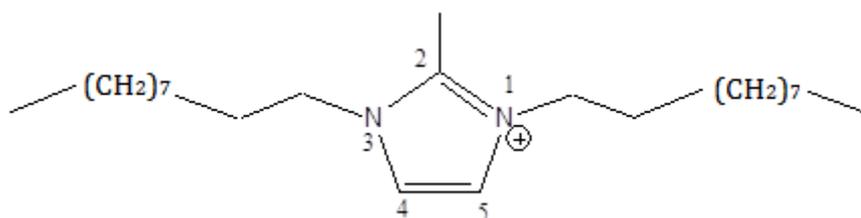


Figura II-22 Estructura química del catión con la posición 2 del anillo metilada.

Los resultados obtenidos para $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ se detallan a continuación:

- $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$
7,55 (2 H, sin, CH anillo); 4,26 (4 H, trip, NCH_2); 2,80 (3 H, sin, CH_3 unido a C2);
1,82 (4 H, quint, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n$); 1,25 (28 H, sin masivo, $(\text{CH}_2)_n$); 0,87 (6 H, trip, CH_3).

Los espectros de RMN obtenidos, coinciden con los publicados para los cloruros del catión imidazolio con cadenas alquílicas de 14 y 16 carbonos [Thomaier 2009], por lo que puede concluirse que las sustancias analizadas presentan una alta pureza, pudiendo ser utilizadas sin necesidad de ser sometidas a procesos de purificación.

II.4.1.2. Temperatura de fusión

La temperatura de fusión de una sustancia anfílica proporciona una idea de su estabilidad en estado sólido y está relacionada con la temperatura de Krafft, T_K , de forma que ambas aumentan con la longitud de la cadena alquílica [Zana 2002].

Los valores de la temperatura de fusión para los diferentes líquidos iónicos estudiados se obtienen mediante calorimetría diferencial de barrido. En los termogramas se detecta un pico endotérmico y los valores de $T_{\text{fusión}}$ y $\Delta H_{\text{fusión}}$ se determinan a partir del inicio de dicho pico (*onset*) y de su área respectivamente. Se han realizado dos rampas de calentamiento, obteniéndose valores prácticamente coincidentes para ambas, a excepción del líquido iónico $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ para el que

existe una diferencia de 10 grados en la posición del pico para el primer y el segundo calentamiento.

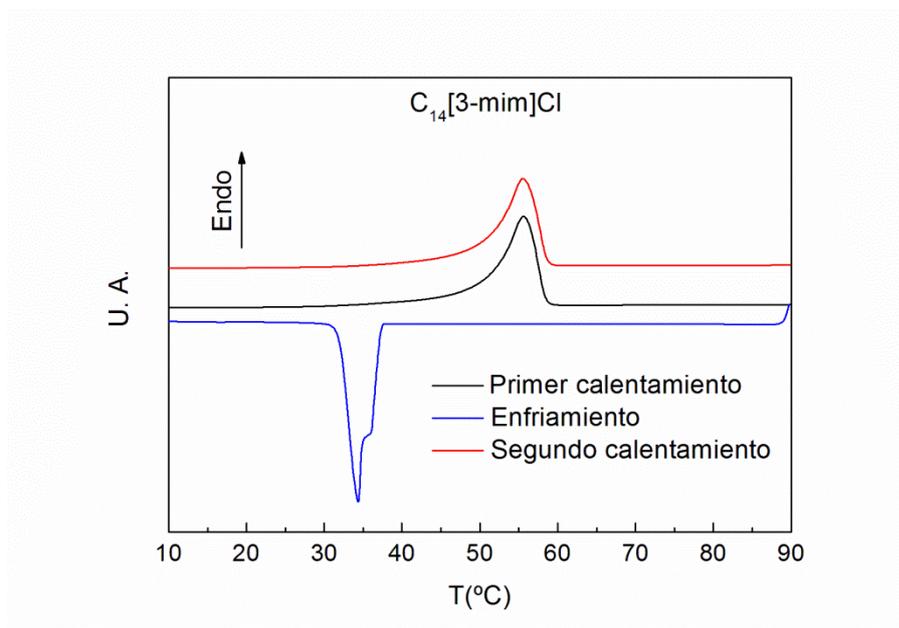


Figura II-23 Termograma empleado en la determinación del punto de fusión de $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$.

Como se puede observar en la Figura II-23, el proceso de cristalización de las muestras ocurre a una temperatura inferior en aproximadamente 20°C , respecto de la temperatura a la cual ocurre la fusión, es decir, se presenta un comportamiento de histéresis térmica, que ha sido observado anteriormente [Bradley 2002].

En la Tabla II-25 se recopilan los resultados obtenidos para la temperatura de fusión determinada a partir del segundo calentamiento, excepto para el $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ para el que se muestran los resultados para los dos barridos. Los valores obtenidos para el $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y para el $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ son similares a los previamente publicados y se han incluido en la tabla a efecto comparativo.

La temperatura de fusión $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ es superior a la del $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$. Este incremento del punto de fusión con la longitud de la cadena alquílica es debido al aumento de las interacciones de Van der Waals. El líquido iónico con doble cadena alquílica ($C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$), presenta el menor punto de fusión, posiblemente debido a

que se produce un peor empaquetamiento en su estructura cristalina. La diferencia observada en los resultados de los dos calentamientos para este último, pueden ser debidas a la formación de una fase cristalina diferente a la que se tenía inicialmente, puesto que los surfactantes presentan un complejo polimorfismo [Kaneshina 1989 b].

Tabla II-25 Temperatura y entalpía de fusión para los diversos IL analizados.

Surfactante	$T_{\text{fusión}} \pm 0,2$ (°C)	$\Delta H_{\text{fusión}}$ (KJ/mol)
C₁₀C₁₀[2-mim]Cl	43,0/30,6	45,74/34,63
C₁₄[3-mim]Cl	50,6	42,32
	49,1 ^b ;51-52 ^c	41,6 ^b
C₁₆[3-mim]Cl	62,6	51,80
	59,7 ^a ; 66,7 ^b ; 64-65 ^c ; 68 ^d	59,7 ^b

Los valores sin superíndice, corresponden al presente estudio. Los datos con superíndice se obtienen de las siguientes referencias: ^a[Sastry 2012], ^b[Bradley 2002], ^c[El seoud 2007], ^d[Zhang 2007 a].

El efecto que produce la metilación en el carbono en la posición 2 (C2) es muy marcado, detectándose un notable aumento en la temperatura de fusión. Este efecto fue ya observado previamente para el (C₁₆[3-mim]Br y C₁₆[2,3-dimim]Br) [Zhu 2009]. Este efecto se aprecia si comparamos los valores obtenidos para el cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolio en este trabajo con los del cloruro de 1,3-didecil imidazolio, ya que este último se presenta en estado líquido a temperatura ambiente, mientras que el primero empieza a fundir por encima de 30°C [Rohini 2013].

II.4.1.3. Densidades

Las muestras preparadas con alta concentración de líquido iónico contienen también 1-decanol. Como se ha comentado previamente, es preciso conocer la densidad de estos componentes para poder expresar la concentración como fracción en volumen. Por esta razón se ha determinado su densidad a diferentes temperaturas.

Las densidades de los líquidos iónicos utilizados se obtienen mediante el procedimiento descrito en II.3.2.1. El 1-decanol es un líquido por lo que su densidad se puede medir directamente. En la Tabla II-26 se recopilan los valores obtenidos para la densidad para los líquidos iónicos y el 1-decanol en función de la temperatura.

Tabla II-26 Densidad a diferentes temperaturas de los líquidos iónicos estudiados y del 1-decanol.

<i>Sustancia</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Densidad $\pm 7 \times 10^{-4}$ (g/mL)</i>
C₁₀C₁₀[2-mim]Cl	15	0,9444
	20	0,9404
	25	0,9342
	30	0,9319
	35	0,9272
	40	0,9240
C₁₄[3-mim]Cl	15	0,9710
	20	0,9681
	25	0,9631
	30	0,9583
	35	0,9553
	40	0,9507
C₁₆[3-mim]Cl	15	0,9553
	20	0,9567
	25	0,9446
	30	0,9444
	35	0,9400
	40	0,9350
1-Decanol*	15	0,8333
	20	0,8300
	25	0,8270
	30	0,8235
	35	0,8201
	40	0,8166

*Para el 1-decanol el error en la determinación de la densidad es 1×10^{-4}

II.4.2. Polímeros

II.4.2.1. Caracterización de los polímeros

Se ha determinado la viscosidad intrínseca de los polímeros empleados mediante viscosimetría capilar de acuerdo con el procedimiento descrito en II.3.3.1 empleando agua como disolvente. A partir de la viscosidad intrínseca se ha calculado el peso molecular promedio viscoso, \bar{M}_v , y la concentración crítica de solapamiento para cada uno de los polímeros empleados. Los valores de las constantes de Mark-Houwink-Sakurada, así como las viscosidades intrínsecas, la concentración crítica de solapamiento y los pesos moleculares obtenidos, se muestran en la Tabla II-27.

Tabla II-27 Temperatura y constantes de Mark-Houwink (k , a), viscosidad intrínseca, concentración crítica de solapamiento, peso molecular promedio viscoso de los polímeros y radio hidrodinámico.

Polímero	T (°C)	k (dL/g) $\times 10^4$	a	$[\eta]$ (dL/g)	c^* (g/dL)	$\bar{M}_v \times 10^{-4}$ (g/mol)	R_h (nm)
PNIPA	20	14,5 ^a	0,50 ^a	0,306	3,27	4,65	
PDMAA 1	25			0,079	12,66	0,134	1,5 ^c
PDMAA 2	25	2,32 ^b	0,81 ^b	0,608	1,64	1,66	

^a[Fujishige 1987], ^b[Trossarelli 1962], ^c[Pacios 2005].

El análisis estructural de las mesofases formadas en las muestras con elevada concentración de líquido iónico, requiere conocer la fracción en volumen de los componentes. Por esta razón se han determinado las densidades de los polímeros a diferentes temperaturas entre 15 y 40°C. En el caso de la PNIPA, las densidades solo se determinan para temperaturas inferiores a su temperatura crítica de colapso (32°C), puesto que por encima de ella, la mezcla deja de ser homogénea y no se puede usar el procedimiento descrito en II.3.2.1.

Tabla II-28 Densidad de los polímeros estudiados a diferentes temperaturas.

<i>Sustancia</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Densidad ± 0,001 (g/mL)</i>
PNIPA	15	1,146
	20	1,142
	25	1,135
	30	1,131
PDMAA 1	15	1,171
	20	1,168
	25	1,160
	30	1,158
	35	1,161
	40	1,146
PDMAA 2	15	1,177
	20	1,172
	25	1,177
	30	1,164
	35	1,165
	40	1,135

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1. SISTEMAS LIOTRÓPICOS CON $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para el estudio del comportamiento liotrópico del líquido iónico $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$. Se comienza presentando los resultados obtenidos a baja concentración de surfactante, caracterizando la temperatura de Krafft y el proceso de agregación micelar. También a baja concentración de surfactante se estudia la interacción del líquido iónico con un polímero hidrofílico, la poli(*N*-isopropilacrilamida). En segundo lugar se caracteriza el sistema liotrópico a alta concentración de surfactante en presencia de un cosurfactante, el decanol, realizando una caracterización exhaustiva de las mesofases laminares que se forman. Finalmente se estudia el efecto de la incorporación de un polímero hidrosoluble, poli(*N*-isopropilacrilamida) o poli(*N,N*-dimetilacrilamida), en dichas mesofases.

III.1.1. Comportamiento liotrópico a bajas concentraciones del $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$

III.1.1.1. *Temperatura de Krafft*

Para la determinación de la temperatura de Krafft, T_K , se utilizan las técnicas de Micro-DSC y conductimetría. En ambos casos, los resultados obtenidos sometiendo a las muestras a procesos de enfriamiento o de calentamiento difieren de forma significativa presentando un marcado comportamiento de histéresis [Goebel 1994], [La Mesa 1989a]. Por ello, para efectos comparativos, todas las determinaciones se han realizado mediante calentamiento de una muestra previamente termostatzada. Como se detalla en la parte experimental, para Micro-DSC, las muestras se termostatzan a 1,5°C durante 15 horas y transcurrido este tiempo se realizan las medidas empleando una velocidad de barrido de 5°C/hora. Para los experimentos de conductividad la temperatura de termostatzación ha sido de 0°C. Las curvas obtenidas por ambas técnicas para el $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ se presentan en la Figura III-1.

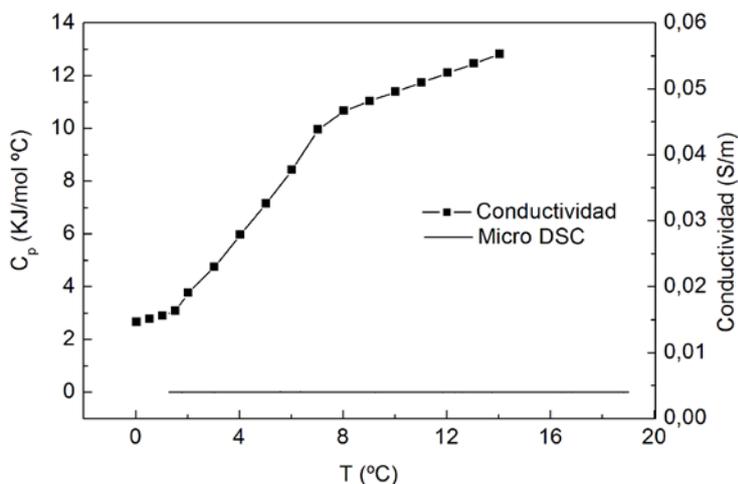


Figura III-1 Curvas obtenidas mediante conductimetría y Micro-DSC en la determinación de T_K para el $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl$.

El valor de la temperatura de Krafft obtenido para este líquido iónico mediante medidas de conductividad es de $7,5 \pm 1^\circ C$, pero no ha sido posible determinar el valor de T_K mediante micro-DSC debido a que la temperatura de termostatación empleada es superior a la necesaria para la formación de los cristales hidratados de surfactante. Esto puede inferirse a partir de la curva de conductividad, en la que se observa que el inicio del cambio en su comportamiento se presenta a temperaturas inferiores a $1,5^\circ C$.

III.1.1.2. Formación de micelas

En este apartado se analiza el proceso de micelización del $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl$ mediante medidas de tensión superficial, conductimetría y calorimetría de valoración isotérmica (ITC).

En la Figura III-2 se representa la tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl$ a $25^\circ C$. Se puede observar que la curva presenta un mínimo que, en el caso de los surfactantes tradicionales, suele ser atribuido a la presencia de impurezas que son adsorbidas fuertemente en la interfase líquido-aire. Para un gran número de líquidos iónicos, se ha detectado la existencia de dicho mínimo, no siendo posible eliminarlo mediante procesos de purificación como la recristalización

[García 2013]. Goodchild y col. han sugerido que su presencia, en el caso de los líquidos iónicos, puede deberse a que se forman micelas en la superficie del líquido con anterioridad a que se formen dichos agregados en el seno de la disolución, y al posterior restablecimiento de la monocapa de surfactante en la interfase para concentraciones superiores a la *CMC* [Goodchild 2007]. Para los sistemas en los que se presenta un mínimo en el valor de la tensión superficial, se toma como *CMC* la concentración de surfactante a la cual se presenta este [García 2013], [Goodchild 2007]. Siguiendo este procedimiento se obtiene un valor de *CMC* de 0,42 (mmol/L) para el $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl$ a 25°C.

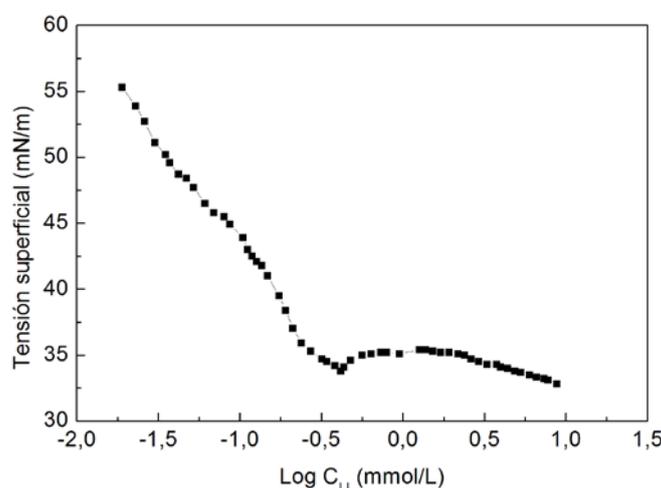


Figura III-2 Tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl$ a 25°C.

La curva correspondiente a las medidas de conductividad se presenta en la Figura III-3. Habitualmente se determinan las pendientes de las rectas correspondientes a la zona pre y post micelar mediante un ajuste de mínimos cuadrados de los puntos obtenidos; obteniéndose la concentración micelar crítica, *CMC*, a partir del punto de corte de dichas rectas [Williams 1955]. La determinación de la *CMC* por este método, depende en gran medida de la amplitud del intervalo de concentraciones en el que se lleva a cabo el cambio de comportamiento de la conductividad con la concentración de surfactante; de forma que cuando dicho intervalo es muy estrecho, la determinación de

la *CMC* se hace casi imposible [Rodríguez 1998]. Este comportamiento ha sido observado sobre todo en surfactantes con números de agregación bajos [Carpena 2002].

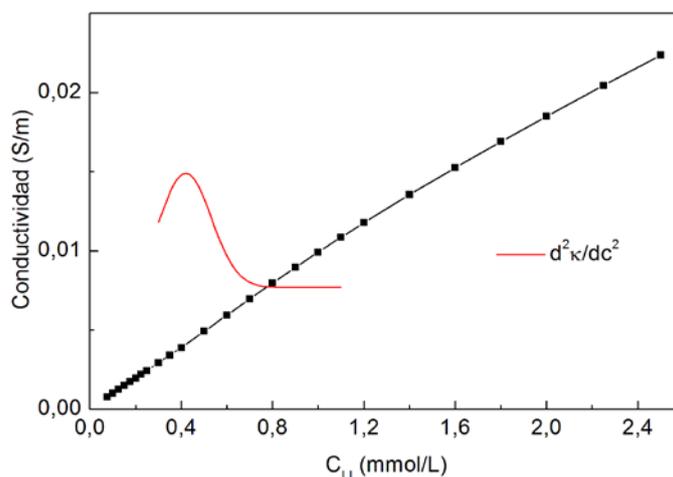


Figura III-3 Determinación de la *CMC* a 25°C mediante medidas de conductividad.

Como se puede apreciar en la Figura III-3, para el C₁₀C₁₀[2-mim]Cl no se detecta un cambio claro de la pendiente en la gráfica obtenida para los valores de conductividad en función de la concentración de líquido iónico. Por esta razón se emplea el método sugerido por Phillips, quien define la *CMC* como la concentración correspondiente al máximo cambio en la pendiente de la propiedad que se mide, en este caso la conductividad (*k*) en función de la concentración (*c*) [Phillips 1955]:

$$\left(\frac{d^3k}{dc^3}\right) = CMC = 0 \quad (III-1)$$

En la Figura III-3 se representa la segunda derivada de la conductividad en función de la concentración de LI, cuyo máximo corresponde a la *CMC*, ya que es en dicho punto donde la tercera derivada adquiere el valor de cero. El valor de la *CMC* así obtenido es de 0,42 mmol/L.

Finalmente, en la Figura III-4 se muestran los entalpogramas obtenidos para el C₁₀C₁₀[2-mim]Cl a diferentes temperaturas. Las curvas representan la entalpía en función de la concentración de surfactante y presentan un aspecto sigmoidal

característico del proceso de micelización. Los perfiles de las curvas corresponden a un proceso de micelización endotérmico a 20 y 25°C, pero a una temperatura comprendida entre 25-30°C el proceso pasa a ser exotérmico, haciéndose cada vez más exotérmico con el aumento de la temperatura.

El punto de inflexión de la curva obtenida mediante ITC corresponde a la *CMC* y la entalpía de micelización (ΔH_{mic}) se calcula como la diferencia entre los valores de la entalpía observada en las regiones final e inicial extrapoladas a la *CMC*.

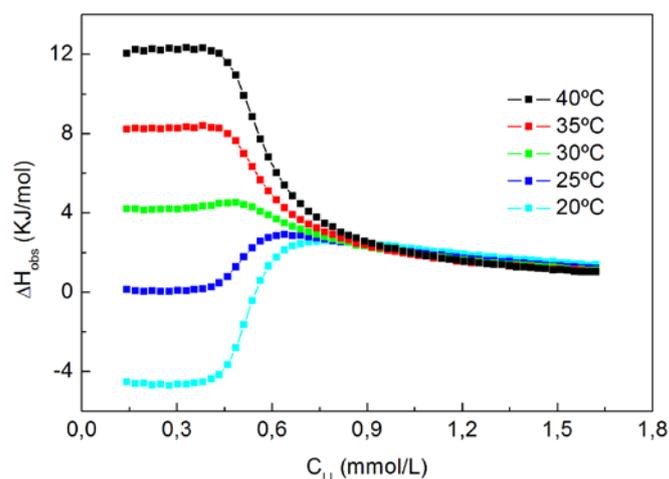


Figura III-4 Perfil de las curvas obtenidas por ITC a diferentes temperaturas para $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl$.

A modo de resumen en la Tabla III-1 se presentan los resultados obtenidos mediante, tensión superficial, ITC y conductimetría para el $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl$ comprobándose que a 25°C se obtienen valores la *CMC* similares con las tres técnicas. También se muestra, a efectos comparativos, el valor bibliográfico de la *CMC* obtenido mediante medidas de conductividad, comprobándose que se trata de un valor próximo al encontrado en el presente estudio [Gonzalez 2013].

Tabla III-1 Valores obtenidos para la CMC y la entalpía de micelización a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	CMC (mmol/L)			ΔH_{mic} (KJ/mol)
	Tensión superficial	Conductividad	ITC	
20			0,52	7,61
25	0,42	0,42 0,49 ^a	0,49	3,06
30			0,48	-1,85
35			0,52	-5,56
40			0,56	-9,35

^a[Gonzalez 2013]

Al representar gráficamente el logaritmo de la fracción molar de surfactante correspondiente a la CMC en función de la temperatura se obtiene una curva de tipo parabólico (ver Figura III-5). Este mismo comportamiento ha sido detectado para otros surfactantes iónicos [La mesa 1989b], [Rosen 2004] y se ha propuesto que la presencia del mínimo a una determinada temperatura (T_{min}) es consecuencia del balance de dos factores [Nusselder 1992], [Mehrian 1993], [Blokzijl 1993]:

- La disminución de la hidratación de la cabeza polar con la temperatura, que conduce a un crecimiento de la hidrofobicidad del surfactante y a una reducción de la CMC.
- La ruptura de la estructura del agua, que conduce a una disminución de las interacciones hidrofóbicas y por lo tanto a un aumento de la CMC.

El primero de estos factores domina a $T < T_{min}$ y el segundo a $T > T_{min}$ [Galán 2010]. El valor de T_{min} , se corresponde con el de la temperatura a la cual el proceso pasa de ser endotérmico a exotérmico.

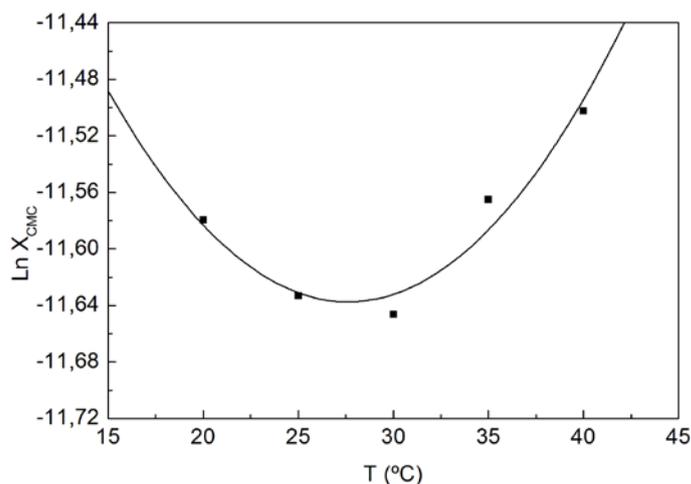


Figura III-5 Representación del logaritmo neperiano de la fracción molar de surfactante en la CMC en función de la temperatura para el $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$.

Los datos obtenidos para la gráfica de $\text{Ln } X_{CMC}$ en función de T , se ajustan a una función cuadrática, y a partir de ella se determina el valor de T_{min} teniendo en cuenta que:

$$\text{Ln } X_{CMC} = aT^2 + bT + c \quad (\text{III-2})$$

$$T_{min} = \frac{-b}{2a} \quad (\text{III-3})$$

El coeficiente de correlación del ajuste es de 0,945 y el valor de T_{min} obtenido para este líquido iónico es de 28°C.

Como hemos visto, los valores de entalpía varían con la temperatura, y el proceso pasa de ser endotérmico a exotérmico cuando esta aumenta. El valor de temperatura a la que ocurre esta transición (T_{min}), corresponde por tanto a la temperatura en la que la entalpía de micelización es cero, por lo que se puede determinar también a partir de la gráfica de ΔH_{mic} en función de T (ver Figura III-6). El valor así obtenido para T_{min} es de 28,6°C. Para temperaturas inferiores a T_{min} , la principal fuerza conductora del proceso de micelización es el aumento de entropía causado por la ruptura de la estructura de las moléculas de agua alrededor de la parte hidrofóbica del surfactante. Para $T > T_{min}$, la entalpía cobra importancia favoreciendo el proceso de micelización, mientras que el

factor entrópico se torna menos importante debido a que la estructura tridimensional del agua de hidratación se rompe parcialmente al aumentar la temperatura [Nusselder 1992], [Mehrian 1993], [Blokzijl 1993].

Cuando las moléculas de surfactante se encuentran en forma de unímeros en el seno de la disolución, tanto la parte hidrófoba como la hidrófila están en contacto con las moléculas de agua circundantes; pero cuando se forman las micelas, una parte de la cadena alquílica, que tiene naturaleza hidrófoba, deja de estar en contacto con el agua. El cambio de la capacidad calorífica de micelización, es una función lineal de la superficie hidrofóbica expuesta a las moléculas de agua durante el proceso de micelización [Gill 1976], [Jolicoeur 1974].

El cambio en la capacidad calorífica durante el proceso de micelización, puede ser estimado mediante la representación de los valores de ΔH_{mic} en función de T haciendo uso de la ecuación (III-4) [Galán 2010], obteniendo como resultado una recta (ver Figura III-6) que puede ser descrita por la ecuación (III-5) en la que la pendiente corresponde al valor de $\Delta C_{P mic}$ [Moulik 2009].

$$\Delta C_{P mic} = \left[\frac{\partial \Delta H_{mic}}{\partial T} \right]_P \quad (III-4)$$

$$\Delta H_{mic} = K + \Delta C_{P mic} T \quad (III-5)$$

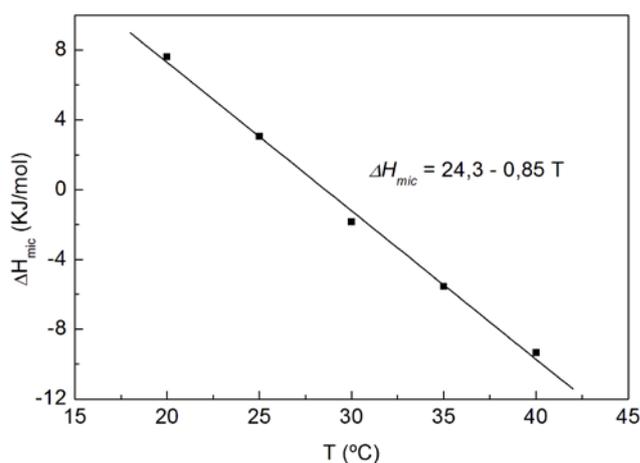


Figura III-6 Entalpía de micelización en función de la temperatura para el $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl$.

Adicionalmente la siguiente expresión relaciona $\Delta C_{P\ mic}$ con el número de átomos de hidrógeno, n_H , de una cadena hidrocarbonada sin ramificaciones e insaturaciones que no se encuentra en contacto con moléculas de agua una vez formada la micela [Paula 1995], [Galvano 2010]:

$$\Delta C_{P\ mic} = -33 n_H \text{ (J/mol K)} \quad (III-6)$$

En la Tabla III-2, se recogen los valores obtenidos a partir de las ecuaciones (III-5) y (III-6) para este líquido iónico, donde se aprecia que en el interior de la micela se encontrarían, aislados del contacto con el agua, el grupo metilo del final de la cadena alquílica y 5 grupos metileno (CH₂); mientras que los restantes 4 grupos metileno, próximos a la cabeza polar, están en contacto con el disolvente.

Tabla III-2 Parámetros para la recta correspondiente a la gráfica de ΔH_{mic} en función de T y estimación del número de hidrógenos de la cola hidrofóbica que están en contacto con agua y de los que no lo están para el C₁₀C₁₀[2-mim]Cl.

Surfactante	R	$\Delta C_{P\ mic}$ (KJ/mol K)	Nº de hidrógenos que no están en contacto con agua	Nº de hidrógenos en contacto con agua
C ₁₀ C ₁₀ [2-mim]Cl	0,998	- 0,85	*13 (3 del grupo metilo terminal 10 de 5 grupos metileno)	*8 (4 grupos metileno)

* Estimaciones realizadas para cada una de las cadenas alquílicas de este surfactante.

III.1.2. Interacción del C₁₀C₁₀[2-mim]Cl con PNIPA a bajas concentraciones de surfactante

El estudio de las interacciones entre este líquido iónico con la PNIPA se llevado a cabo empleando medidas de tensión superficial a 25°C. Para ello se comparan las medidas de tensión superficial en ausencia y en presencia de polímero, empleando en este último caso una concentración de PNIPA de 0,10% (p/p). Los resultados obtenidos para ambos sistemas, sin y con PNIPA, se presentan de forma conjunta en la Figura III-7. Esta representación permite determinar la concentración de surfactante a la cual comienzan a existir interacciones con el polímero (CAC), así como la concentración de surfactante en la que las micelas llegan a saturar las cadenas de polímero (PSP).

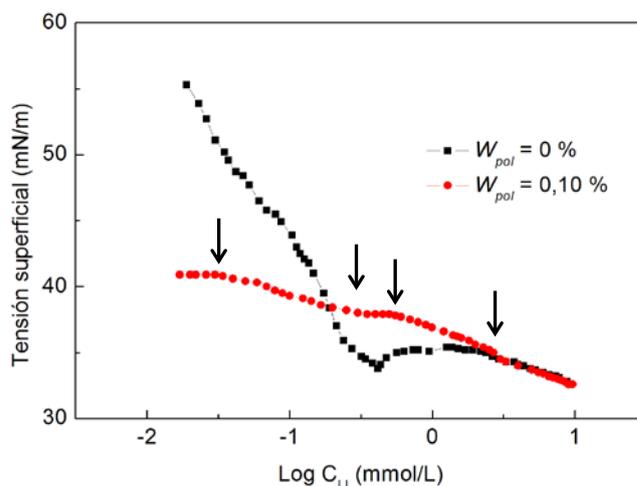


Figura III-7 Tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ a 25°C , para el sistema sin polímero y con PNIPA 0,10% (p/p). Con flechas se marcan las diferentes regiones.

En la curva para el sistema con polímero se pueden apreciar las siguientes regiones que se señalan en la figura con flechas:

- Región I, correspondiente a $C_{Li} < 3,4 \times 10^{-2}$ mM: la tensión superficial es prácticamente constante y su valor es similar al que se ha determinado para la disolución de PNIPA con concentración 0,10% (p/p) en ausencia de líquido iónico (40,9 mN/m).
- Región II, correspondiente a $3,4 \times 10^{-2} < C_{Li} < 3,0 \times 10^{-1}$ mM: donde el incremento de la concentración de surfactante produce una reducción en los valores de tensión superficial
- Región III: a partir de la cual no se producen variaciones en los valores de la tensión superficial con el aumento de C_{Li} , siendo la concentración a la cual comienza este segundo *plateau*, la concentración de agregación crítica (CAC), que para este sistema se produce es de 0,30 mM
- Región IV: los valores de la tensión superficial disminuyen nuevamente con el incremento de la concentración de líquido iónico.
- Región V: Se alcanza el punto de saturación del polímero (PSP), a partir del cual las curvas para los sistemas sin polímero y con PNIPA se superponen. La PSP se encuentra en el intervalo 2,7–3,0 mM para este sistema.

III.1.3. Mesofases del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol}/\text{Agua}$

Con el fin de analizar la estructura del sistema formado por mezclas del líquido iónico $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl$, 1-decanol y agua se han preparado varias series de muestras que pueden ser agrupadas de dos formas:

- Líneas de dilución, en las que se mantiene constante la composición de la bicapa, es decir la relación molar entre líquido iónico y alcohol, $R=n_{OH}/n_{LI}$ pero se varía el contenido de agua ($W_{H_2O}=53\text{-}82\%$).
- Series en las que se mantiene constante la concentración de agua y se modifica la composición de la bicapa ($R=0,9\text{-}2,0$).

III.1.3.1. Aspecto macroscópico de las muestras

Todas las muestras preparadas son líquidas, viscosas, transparentes o ligeramente turbias, de color amarillento, tienen una sola fase macroscópica y exhiben anisotropía cuando se observan con polarizadores cruzados. A modo de ejemplo, en la Figura III-8 se presenta el aspecto de algunas de las muestras cuando se observan con polarizadores cruzados. Podemos ver que en todas se aprecia anisotropía. En el caso de las muestras que tienen una relación molar baja entre el 1-decanol y el líquido iónico la textura es blanca, pues está formada por dominios muy pequeños, mientras que para las muestras con $R=1,70$ y $2,00$ se aprecia una textura coloreada. En la Tabla III-3 se resume el aspecto de las muestras a temperatura ambiente, con y sin polarizadores cruzados.

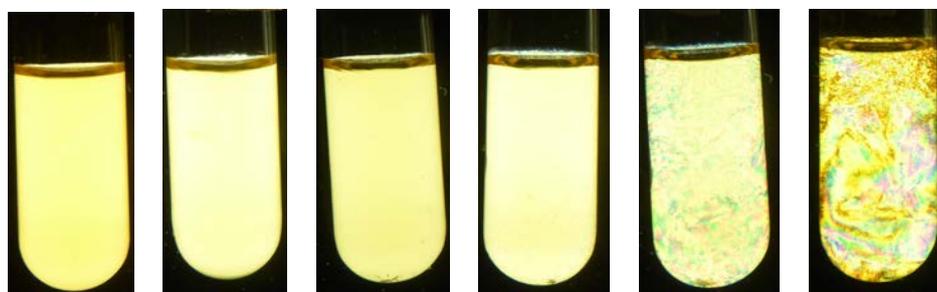


Figura III-8 Fotografías con polarizadores cruzados de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con 53% en peso de agua y $R= 0,90, 1,00, 1,30, 1,50, 1,70, 2,00$ de izquierda a derecha.

Tabla III-3 Aspecto macroscópico, con luz natural y luz polarizada, de las mezclas preparadas para el sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$.

R	0,9	1,0	1,3	1,5	1,7	2,0
W_{H_2O} (%)						
53	LT/B	LT/B	LT/B	LT/C	Tr/C	Tr/C
58						Tr/C
63	LT/B	LT/B	LT/B	LT/B	Tr/C	Tr/C
68						Tr/C
73	LT/B	LT/B	LT/B	LT/B	LT/B	LT/C
82	LT/B	LT/C	LT/C	LT/C	LT/C	LT/C

LT: Ligeramente turbias. Tr: Transparentes. B: Anisotropía mostrando una textura formada por dominios muy pequeños que dan lugar a una apariencia blanca. C: Anisotropía mostrando una textura a base de dominios coloreados

III.1.3.2. Difracción de rayos X

Se han realizado medidas de SAXS a diferentes temperaturas. En la Figura III-9 se muestran los difractogramas de las series de dilución para diferentes valores de R a 25°C . En todos los difractogramas se observan dos o tres picos cuya posición se desplaza a mayores valores del vector de posición, q , al disminuir el contenido de agua. Los máximos de los picos están en posiciones relativas 1:2:3, indicando que existe un ordenamiento de tipo laminar, formado por apilamiento de bicapas de surfactante separadas por láminas de agua.

A partir de la posición del pico correspondiente a la difracción de primer orden se ha determinado el espaciado laminar, d , empleando la relación: $d = 2\pi/q_1$. Este espaciado mayor corresponde a la suma del espaciado de la bicapa, d_o , más el de la lámina de agua, d_w . Por lo tanto, el desplazamiento de los picos en la serie está de acuerdo a lo esperado, ya que el espaciado disminuye al disminuir el espesor de la lámina de agua. En las Tablas III-4 a III-7 se recoge la posición del máximo de los picos encontrados y el espaciado mayor del ordenamiento laminar.

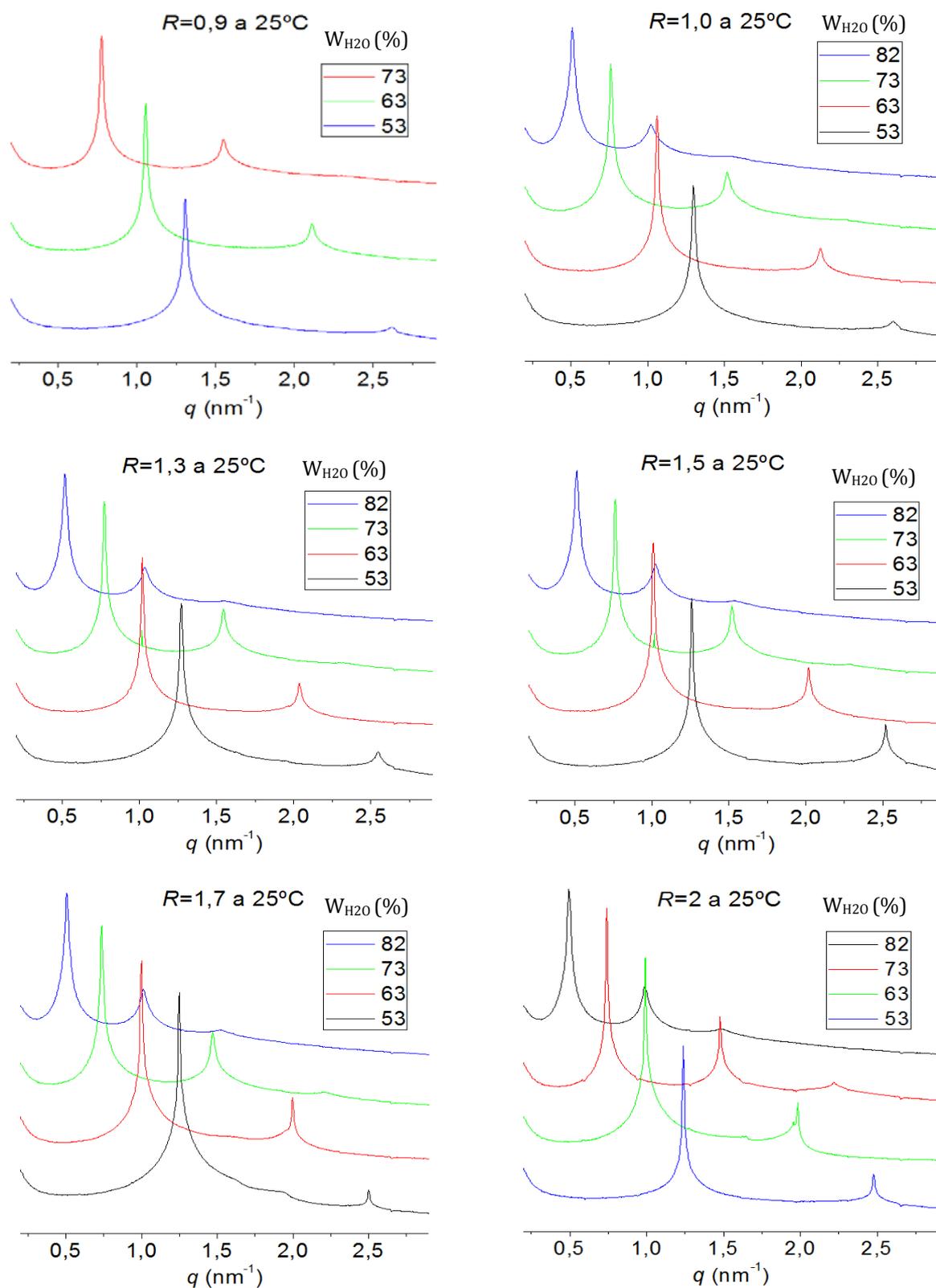


Figura III-9 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo, de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol}/\text{agua}$ a 25°C . Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.

Tabla III-4 Composición expresada en fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con contenido de agua del 53% en peso.

Muestra	R $\pm 0,002$	T $\pm 0,01$ (°C)	Φ_{LI} $\pm 0,001$	Φ_{ROH} $\pm 0,0009$	Φ_{H_2O} $\pm 0,0006$	q_1 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_2 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	$d \pm 0,01$ (nm)
H53_{c00}-12/35	0,898	15	0,350	0,1413	0,5088	1,288	2,577	4,818
		20	0,350	0,1415	0,5080	1,298	2,598	4,84
		25	0,352	0,1415	0,5069	1,305	2,619	4,81
		30	0,352	0,1418	0,5065	1,316	2,636	4,77
		35	0,352	0,1420	0,5057	1,322	2,647	4,75
		40	0,353	0,1422	0,5052	1,329	2,667	4,73
H53_{c00}-13/34	1,003	15	0,339	0,1527	0,50848	1,281	2,560	4,90
		20	0,339	0,1530	0,50765	1,291	2,584	4,87
		25	0,340	0,1530	0,50653	1,298	2,602	4,84
		30	0,341	0,1533	0,50613	1,309	2,619	4,80
		35	0,341	0,1535	0,50534	1,316	2,636	4,77
		40	0,341	0,1537	0,50487	1,322	2,647	4,75
H53_{c00}-16/31	1,298	15	0,312	0,1821	0,5058	1,253	2,505	5,01
		20	0,313	0,1824	0,5049	1,264	2,529	4,97
		25	0,314	0,1825	0,5039	1,270	2,546	4,95
		30	0,314	0,1828	0,5034	1,281	2,563	4,90
		35	0,314	0,1830	0,5027	1,288	2,581	4,88
		40	0,315	0,1833	0,5022	1,295	2,595	4,85
H53_{c00}-18/29	1,506	15	0,295	0,1996	0,5055	1,239	2,480	5,07
		20	0,295	0,1999	0,5047	1,250	2,501	5,03
		25	0,296	0,2000	0,5037	1,260	2,518	4,99
		30	0,296	0,2004	0,5032	1,267	2,536	4,96
		35	0,297	0,2006	0,5024	1,274	2,553	4,93
		40	0,297	0,2008	0,5020	1,281	2,567	4,90

Muestra	R $\pm 0,002$	T $\pm 0,01$ ($^{\circ}C$)	Φ_{LI} $\pm 0,001$	Φ_{ROH} $\pm 0,0009$	Φ_{H2O} $\pm 0,0006$	q_1 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_2 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	$d \pm 0,01$ (nm)
H53_{COO}-19/28	1,697	15	0,281	0,2146	0,5039	1,229	2,459	5,11
		20	0,282	0,2150	0,5031	1,239	2,484	5,07
		25	0,283	0,2150	0,5020	1,250	2,501	5,03
		30	0,283	0,2154	0,5016	1,257	2,518	5,00
		35	0,284	0,2157	0,5008	1,264	2,532	4,97
		40	0,284	0,2160	0,5003	1,270	2,546	4,95
H53_{COO}-21/26	2,001	15	0,261	0,2351	0,5035	1,218	2,439	5,16
		20	0,262	0,2355	0,5027	1,229	2,459	5,11
		25	0,263	0,2355	0,5017	1,239	2,477	5,07
		30	0,263	0,2360	0,5012	1,232	2,470	5,10
		35	0,263	0,2362	0,5005	1,222		5,14
		40	0,263	0,2366	0,5000	1,205		5,21

Tabla III-5 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con contenido de agua del 63% en peso.

Muestra	R $\pm 0,002$	T $\pm 0,01$ ($^{\circ}C$)	Φ_{LI} $\pm 0,001$	Φ_{ROH} $\pm 0,001$	Φ_{H2O} $\pm 0,0006$	q_1 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_2 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	$d \pm 0,01$ (nm)
H63_{COO}-10/27	0,898	15	0,283	0,114	0,6029	1,042	2,085	6,03
		20	0,283	0,115	0,6021	1,049	2,099	5,99
		25	0,284	0,115	0,6010	1,056	2,113	5,95
		30	0,285	0,115	0,6006	1,062	2,123	5,92
		35	0,285	0,115	0,5999	1,066	2,137	5,89
		40	0,285	0,115	0,5994	1,073	2,147	5,86

Muestra	R $\pm 0,002$	T $\pm 0,01$ (°C)	Φ_{LI} $\pm 0,001$	Φ_{ROH} $\pm 0,001$	Φ_{H2O} $\pm 0,0006$	q ₁ $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	q ₂ $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	d $\pm 0,01$ (nm)
H63_{C00}-11/26	1,011	15	0,274	0,124	0,6015	1,049	2,099	5,99
		20	0,275	0,125	0,6008	1,056	2,113	5,95
		25	0,276	0,125	0,5997	1,062	2,127	5,92
		30	0,276	0,125	0,5993	1,069	2,141	5,88
		35	0,276	0,125	0,5985	1,076	2,151	5,84
		40	0,277	0,125	0,5981	1,080	2,165	5,82
H63_{C00}-13/24	1,305	15	0,250	0,147	0,6029	1,004	2,005	6,26
		20	0,251	0,147	0,6021	1,010	2,023	6,22
		25	0,252	0,147	0,6011	1,017	2,037	6,18
		30	0,252	0,147	0,6007	1,024	2,050	6,14
		35	0,252	0,148	0,6000	1,031	2,061	6,09
		40	0,253	0,148	0,5995	1,035	2,075	6,07
H63_{C00}-14/23	1,507	15	0,236	0,160	0,6044	0,993	1,988	6,33
		20	0,236	0,160	0,6036	1,000	2,002	6,28
		25	0,237	0,160	0,6026	1,010	2,019	6,22
		30	0,237	0,160	0,6022	1,014	2,033	6,20
		35	0,238	0,161	0,6014	1,021	2,043	6,15
		40	0,238	0,161	0,6010	1,028	2,057	6,11
H63_{C00}-15/22	1,702	15	0,225	0,172	0,6031	0,983	1,967	6,39
		20	0,225	0,172	0,6023	0,993	1,981	6,33
		25	0,226	0,172	0,6013	1,000	1,998	6,28
		30	0,226	0,173	0,6008	1,007	2,012	6,24
		35	0,227	0,173	0,6001	1,014	2,026	6,20
		40	0,227	0,173	0,5996	1,021	2,037	6,15
H63_{C00}-16/21	1,994	15	0,210	0,188	0,6022	0,976	1,946	6,44
		20	0,210	0,188	0,6014	0,983	1,967	6,39
		25	0,211	0,189	0,6004	0,993	1,981	6,33
		30	0,211	0,189	0,6000	1,000	1,998	6,28
		35	0,212	0,189	0,5992	1,004	2,005	6,26
		40	0,212	0,189	0,5988	0,983	1,957	6,39

Tabla III-6 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua del 73% en peso.

Muestra	R $\pm 0,003$	T $\pm 0,01$ ($^{\circ}C$)	Φ_{LI} $\pm 0,001$	Φ_{ROH} $\pm 0,001$	Φ_{H2O} $\pm 0,0006$	q_1 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_2 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_3 $\pm 0,01$ (nm^{-1})	d $\pm 0,01$ (nm)
H73C00-7/20	0,899	15	0,209	0,084	0,7068	0,764	1,530		8,22
		20	0,209	0,085	0,7061	0,771	1,541		8,15
		25	0,210	0,085	0,7052	0,775	1,548		8,11
		30	0,210	0,085	0,7049	0,778	1,558		8,08
		35	0,211	0,085	0,7042	0,782	1,565		8,03
		40	0,211	0,085	0,7038	0,785	1,576		8,00
H73C00-8/20	0,999	15	0,202	0,091	0,7077	0,750	1,499		8,38
		20	0,202	0,091	0,7070	0,754	1,510		8,33
		25	0,203	0,091	0,7061	0,761	1,520		8,26
		30	0,203	0,091	0,7057	0,764	1,527		8,22
		35	0,204	0,091	0,7051	0,768	1,537		8,18
		40	0,204	0,091	0,7047	0,771	1,544		8,15
H73C00-9/18	1,291	15	0,187	0,108	0,7050	0,761	1,524		8,26
		20	0,187	0,109	0,7043	0,768	1,534		8,18
		25	0,188	0,109	0,7034	0,771	1,544		8,15
		30	0,188	0,109	0,7031	0,778	1,555		8,08
		35	0,188	0,109	0,7024	0,782	1,562		8,03
		40	0,189	0,109	0,7020	0,785	1,572		8,00
H73C00-10/17	1,510	15	0,176	0,120	0,7037	0,750	1,499	2,24	8,38
		20	0,177	0,120	0,7030	0,754	1,510	2,27	8,33
		25	0,178	0,120	0,7022	0,761	1,520	2,29	8,26
		30	0,178	0,120	0,7018	0,764	1,530	2,30	8,22
		35	0,178	0,121	0,7011	0,768	1,537	2,31	8,18
		40	0,178	0,121	0,7007	0,775	1,548	2,31	8,11

Muestra	R $\pm 0,003$	T $\pm 0,01$ (°C)	Φ_{LI} $\pm 0,001$	Φ_{ROH} $\pm 0,001$	Φ_{H2O} $\pm 0,0006$	q ₁ $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	q ₂ $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	q ₃ $\pm 0,01$ (nm ⁻¹)	d $\pm 0,01$ (nm)
H73C00-11/16	1,699	15	0,168	0,128	0,7043	0,723	1,447	2,17	8,69*
		20	0,168	0,128	0,7036	0,730	1,461	2,19	8,61*
		25	0,169	0,128	0,7028	0,737	1,472	2,20	8,53
		30	0,169	0,129	0,7024	0,740	1,482	2,21	8,49
		35	0,169	0,129	0,7018	0,744	1,489	2,23	8,45
		40	0,169	0,129	0,7013	0,747	1,496	2,25	8,41
H73C00-12/15	2,009	15	0,156	0,141	0,7028	0,726	1,454	2,18	8,65*
		20	0,157	0,141	0,7022	0,733	1,465	2,20	8,57*
		25	0,157	0,141	0,7013	0,740	1,478	2,22	8,49
		30	0,157	0,142	0,7009	0,744	1,489	2,23	8,45
		35	0,158	0,142	0,7003	0,750	1,499	2,25	8,38
		40	0,158	0,142	0,6999	0,754	1,506	2,26	8,33

* El error es de $\pm 0,04$

Tabla III-7 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q, y espaciado, d, para las mezclas del sistema C₁₀C₁₀[2-mim]Cl/1-decanol/agua con contenido de agua del 82% en peso.

Muestra	R $\pm 0,005$	T $\pm 0,01$ (°C)	Φ_{LI} $\pm 0,002$	Φ_{ROH} $\pm 0,002$	Φ_{H2O} $\pm 0,0006$	q ₁ $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	q ₂ $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	q ₃ $\pm 0,01$ (nm ⁻¹)	d $\pm 0,01$ (nm)
H82 _{C00} -5/13	1,018	15	0,134	0,061	0,8043	0,504	1,014	1,51	12,47
		20	0,135	0,062	0,8037	0,508	1,014	1,51	12,37
		25	0,135	0,062	0,8030	0,508	1,014	1,52	12,37
		30	0,135	0,062	0,8028	0,511	1,024	1,53	12,30
		35	0,136	0,062	0,8023	0,515	1,028	1,55	12,20
		40	0,136	0,062	0,8020	0,515	1,035	1,55	12,20

Muestra	R $\pm 0,005$	T $\pm 0,01$ ($^{\circ}C$)	Φ_{LI} $\pm 0,002$	Φ_{ROH} $\pm 0,002$	Φ_{H2O} $\pm 0,0006$	q_1 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_2 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,01$ (nm^{-1})	d $\pm 0,01$ (nm)
H82_{COO}-6/12	1,297	15	0,124	0,072	0,8033	0,511	1,021	1,54	12,30
		20	0,125	0,073	0,8028	0,515	1,028	1,55	12,20
		25	0,125	0,073	0,8021	0,515	1,035	1,55	12,20
		30	0,125	0,073	0,8019	0,518	1,038	1,55	12,13
		35	0,126	0,073	0,8014	0,522	1,045	1,56	12,04
		40	0,126	0,073	0,8011	0,525	1,049	1,57	11,97
H82_{COO}-7/11	1,495	15	0,118	0,079	0,8028	0,504	1,007	1,51	12,47
		20	0,118	0,079	0,8023	0,508	1,014	1,53	12,37
		25	0,119	0,080	0,8016	0,511	1,021	1,53	12,30
		30	0,119	0,080	0,8013	0,515	1,028	1,54	12,20
		35	0,119	0,080	0,8008	0,515	1,031	1,55	12,20
		40	0,119	0,080	0,8005	0,518	1,038	1,57	12,13
H82_{COO}-8/11	1,752	15	0,111	0,088	0,8012	0,497	0,997	1,50	12,64*
		20	0,112	0,088	0,8007	0,501	1,004	1,51	12,54*
		25	0,112	0,088	0,8000	0,504	1,014	1,53	12,47
		30	0,112	0,088	0,7997	0,508	1,014	1,52	12,37
		35	0,112	0,088	0,7992	0,511	1,024	1,55	12,30
		40	0,113	0,088	0,7989	0,515	1,028	1,55	12,20
H82_{COO}-8/10	1,991	15	0,105	0,094	0,8014	0,487	0,972	1,46	12,90*
		20	0,105	0,094	0,8009	0,491	0,983	1,47	12,80*
		25	0,106	0,094	0,8002	0,494	0,990	1,48	12,72*
		30	0,106	0,094	0,7999	0,497	0,997	1,49	12,64*
		35	0,106	0,095	0,7994	0,501	1,000	1,50	12,54*
		40	0,106	0,095	0,7991	0,501	1,004	1,50	12,54*
H82_{COO}-8/10_b	2,020	15	0,104	0,094	0,8017	0,491	0,979	1,48	12,80*
		20	0,104	0,095	0,8012	0,494	0,986	1,48	12,72*
		25	0,105	0,095	0,801	0,497	0,993	1,49	12,64*
		30	0,105	0,095	0,8003	0,501	1,000	1,49	12,54*
		35	0,105	0,095	0,7998	0,501	1,004	1,51	12,54*
		40	0,105	0,095	0,7995	0,504	1,010	1,52	12,47

* El error es de $\pm 0,08$

En la Figura III-10 se muestran los difractogramas para las series en las que se mantiene constante el contenido de agua y se modifica la composición de la bicapa. Se puede apreciar que los picos se desplazan a menores valores del vector de posición al aumentar la relación molar R , siendo dicho desplazamiento más evidentes en las muestras con menor contenido de agua.

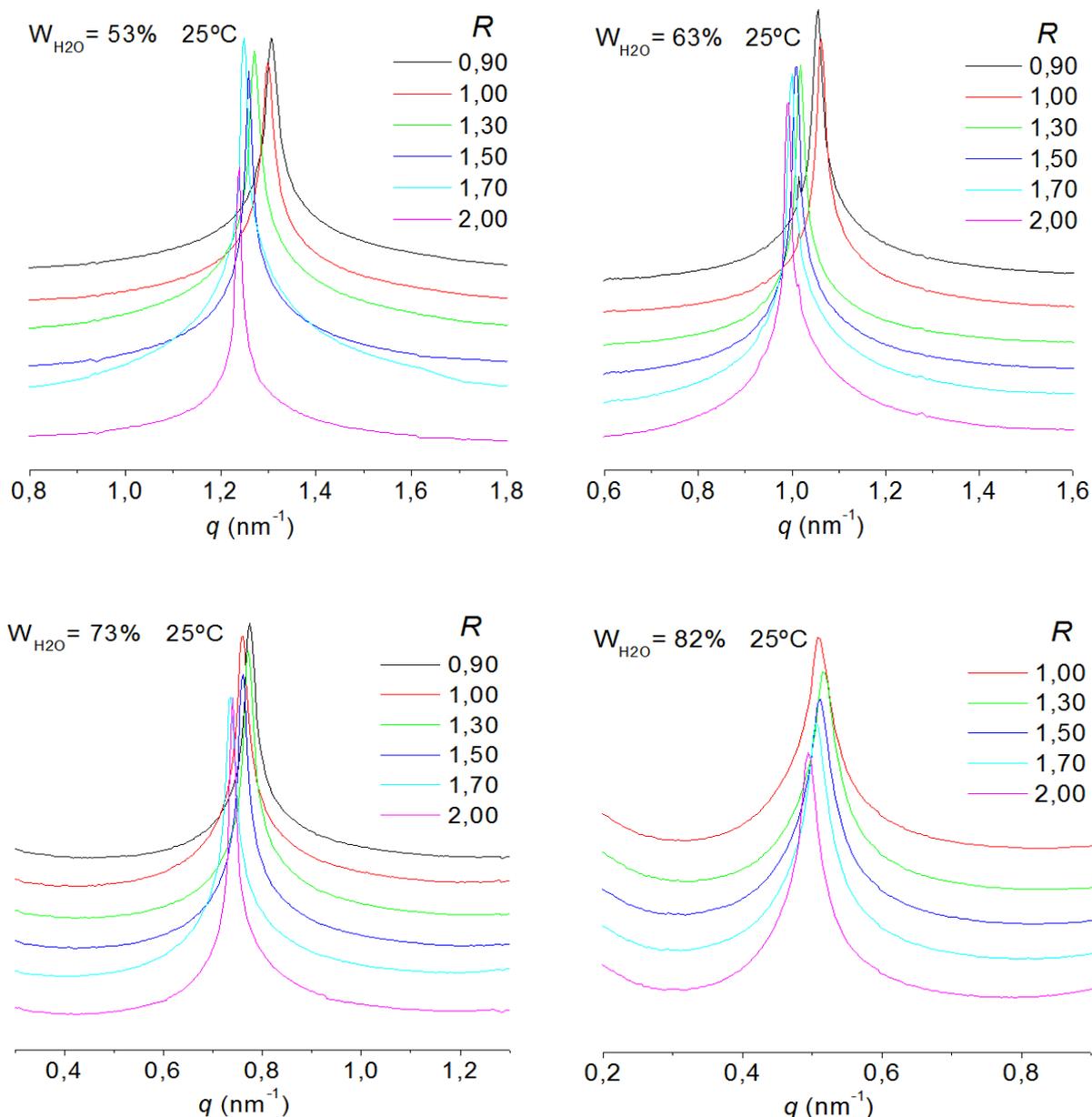


Figura III-10 Difractogramas a 25°C del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ mostrando la variación con R cuando se mantiene constante el contenido de agua. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.

Aunque hasta ahora solo se han mostrado los difractogramas a 25°C, con el fin de analizar el efecto de la temperatura, se han realizado medidas de SAXS a 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C, y los resultados obtenidos se encuentran también recogidos en las Tablas III-4 a III-7. En la mayor parte de las muestras estudiadas solo se detecta una ligerísima variación de la posición de los picos de difracción con la temperatura que será discutida más adelante. Para la muestra con menor contenido en agua y mayor R (53% en peso de agua y $R=2$), cuando la temperatura es superior a 25°C, se detecta la aparición de un pico difuso que solapa con el primer pico de difracción (ver Figura III-11). Como veremos más adelante, cuando se expongan los resultados de DSC y microscopía, este efecto está asociado a una separación de fases. El pico difuso encontrado en los difractogramas indica que la fase laminar se transforma en una fase esponja [Maldonado 2007]. Esta nueva fase presenta una estructura bicontinua formada por una bicapas de surfactante que se extienden tridimensionalmente rodeadas por agua. La mayor anchura de este pico es debida a la falta de orden de largo alcance. Este resultado indica que, la temperatura varía el parámetro de empaquetamiento, que pasa de ser 1 a bajas temperaturas a estar en el intervalo 1,4–1,6. Es decir, se produce una transición de bicapas planas a curvadas [Porte 1988]. Mediante SAXS no se aprecia este efecto para las muestras con contenido mayor de agua.

Las propiedades elásticas de una mesofase laminar se caracterizan por dos constantes fundamentales: el módulo de curvatura media, κ y el módulo de compresión, \bar{B} . El primero no depende de las interacciones de la bicapa y es generalmente positivo para las láminas estables, mientras que el segundo sí depende de las interacciones [Roux 1994].

La transición entre la fase laminar y la fase esponja ha sido explicada mediante la teoría de Helfrich en términos de las propiedades elásticas de las membranas, más en concreto de las fuerzas que causan la curvatura de las bicapas. La energía de curvatura por unidad de área puede escribirse como:

$$w_c = \frac{1}{2}\kappa(H - c_0)^2 + \bar{\kappa}K \quad (III-7)$$

donde H es la curvatura media, c_0 es la curvatura espontánea, $\bar{\kappa}$ es el módulo de curvatura gaussiana y K es la curvatura gaussiana [Helfrich 1973]. No obstante, el módulo de curvatura gaussiana toma valores diferentes dependiendo de la configuración de la bicapa:

- (i) $\bar{\kappa} < -2\kappa$, se pueden formar vesículas, aunque las micelas están más favorecida.
- (ii) $2\kappa < \bar{\kappa} < 0$, la bicapa es plana, por lo se forman mesofases laminares
- (iii) $\bar{\kappa} > 0$, se forman bicapas interconectadas como en la fase esponja.

En este sistema se forma una mesofase laminar donde por tanto se cumplirá la condición $-2\kappa < \bar{\kappa} < 0$, pero en las muestras con $R=2$ y bajo contenido en agua, un aumento en la temperatura ($T > 30^\circ\text{C}$) induce la formación de la fase esponja donde $\bar{\kappa} > 0$.

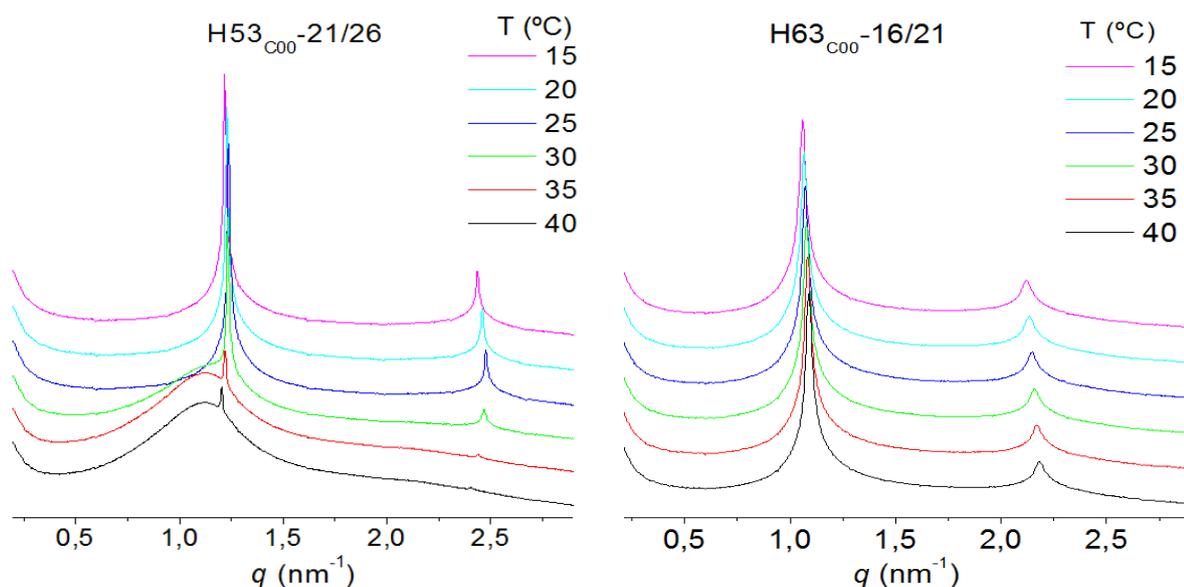


Figura III-11 Variación con la temperatura de los difractogramas obtenidos para las muestras $H53_{c00-21/26}$ y $H63_{c00-16/21}$, ambas con $R=2$. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.

Es bien conocido que en sistemas laminares es posible determinar el espesor de la bicapa empleando la siguiente ley de dilución

$$d_0 = d\Phi_S \tag{III-8}$$

donde Φ_S es la fracción en volumen de surfactante. De acuerdo con esta ecuación la representación del inverso del espaciado en función de la fracción en volumen de surfactante, exhibe un comportamiento lineal, pudiéndose obtener el espesor de la bicapa a partir de la pendiente.

Para este sistema vamos a asumir que la bicapa está formada por el líquido iónico y el 1-decanol y que sus volúmenes son aditivos, por lo que la fracción en volumen de bicapa vendrá dada por:

$$\Phi_S = \Phi_{LI} + \Phi_{ROH} = \Phi_{LI+ROH} \quad (III-9)$$

por lo que podemos expresar la ley de dilución para este sistema ternario como:

$$d_0 = d \Phi_{LI+ROH} \quad (III-10)$$

De acuerdo con este modelo, la representación para cada temperatura de $1/d$ frente a Φ_{LI+ROH} debe ser una línea recta, con ordenada en el origen aproximadamente igual a cero y a partir de cuya pendiente podemos obtener el espesor de la bicapa. En la Figura III-12 se muestran estas representaciones para las diferentes series de dilución a las seis temperaturas estudiadas. Cuando hay separación de fases la composición de la mezcla preparada difiere de la correspondiente a la fase laminar. Por esta razón no se han considerado en las representaciones los datos correspondientes a la muestra con $R=2$ y 53% de agua a 30 y 35 y 40°C, donde se detecta la separación de fases mediante SAXS. Tampoco se ha considerado la muestra con 63% de agua a 40°C debido a que, como veremos más adelante, mediante DSC y microscopía se detecta separación de fases a temperaturas superiores a 35°C.

En la Tabla III-8 se recopilan los ajustes de las rectas obtenidas empleando la ley de dilución, así como el valor del espesor de la bicapa que se calcula a partir del inverso de la pendiente. En todos los casos se obtienen excelentes correlaciones, indicando que el modelo asumido es correcto, es decir que la bicapa está formada por el líquido iónico y el alcohol.

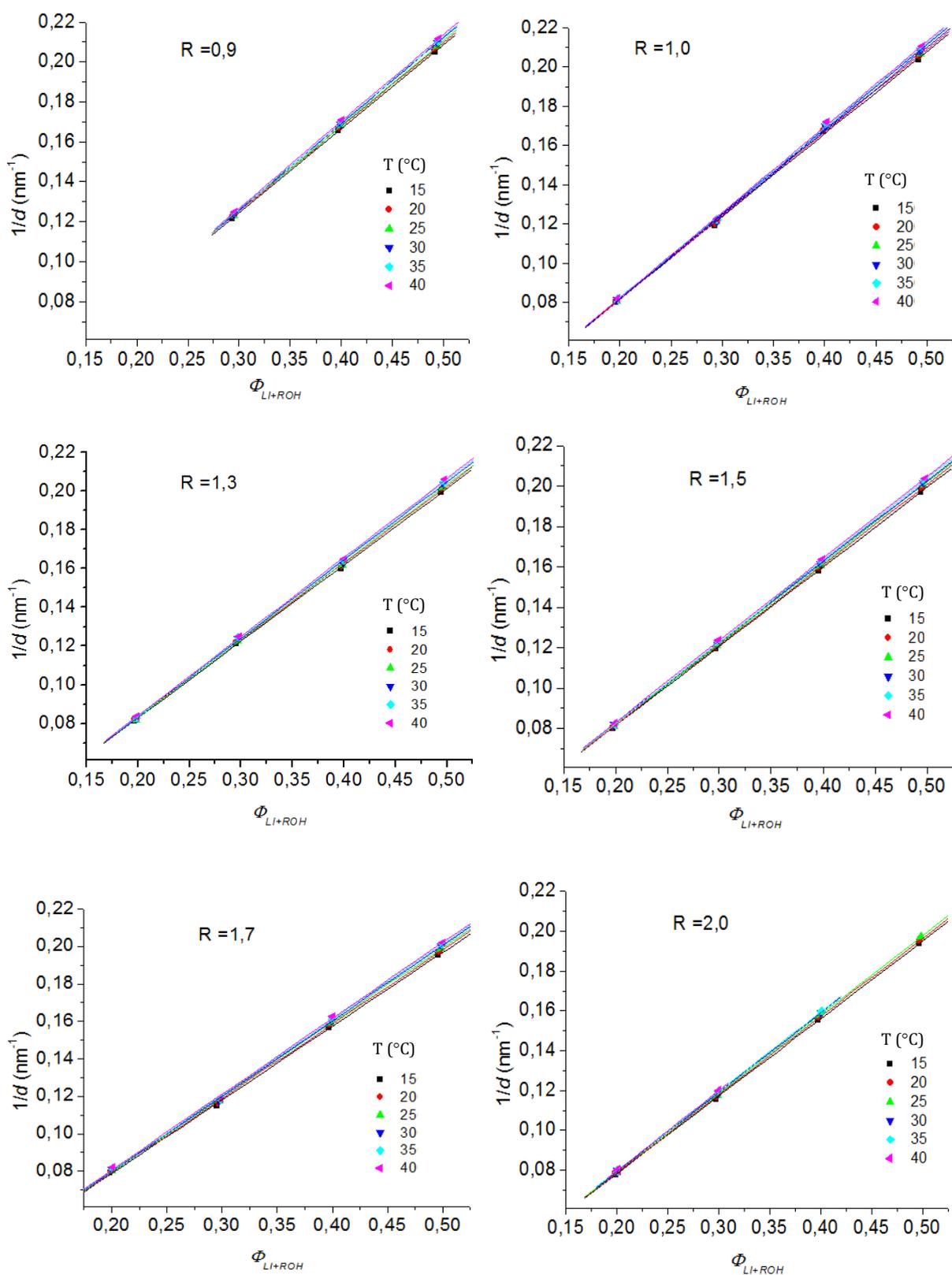


Figura III-12 Rectas correspondientes a la ley de dilución obtenidas para las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ a diferentes temperaturas.

Tabla III-8 Parámetros obtenidos para los ajustes de las rectas de dilución de las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ a diferentes temperatura.

<i>R</i>	<i>T</i> (°C)	<i>Ordenada en el origen</i>	<i>Pendiente</i>	<i>r</i>	<i>d₀</i> (nm)
0,9	15	-0,002±0,001	0,421±0,003	0,99998	2,37±0,02
	20	-0,0016±0,0005	0,423±0,001	1	2,362±0,006
	25	-0,002±0,001	0,425±0,002	0,99998	2,35±0,01
	30	-0,0035±0,0005	0,432±0,001	1	2,317±0,007
	35	-0,00358±0,00008	0,4329±0,0002	1	2,310±0,001
	40	-0,0041±0,0008	0,436±0,002	0,99999	2,29±0,01
1,0	15	-0,003±0,003	0,422±0,007	0,9997	2,37±0,04
	20	-0,003±0,003	0,424±0,007	0,9997	2,36±0,04
	25	-0,003±0,002	0,427±0,006	0,9998	2,34±0,03
	30	-0,004±0,002	0,431±0,006	0,9998	2,32±0,03
	35	-0,004±0,003	0,433±0,007	0,9997	2,31±0,04
	40	-0,005±0,002	0,436±0,007	0,9998	2,30±0,03
1,3	15	0,004±0,001	0,395±0,004	0,9999	2,53±0,03
	20	0,004±0,002	0,398±0,005	0,9998	2,51±0,03
	25	0,003±0,002	0,401±0,004	0,9999	2,50±0,03
	30	0,003±0,002	0,404±0,005	0,9998	2,47±0,03
	35	0,003±0,002	0,406±0,005	0,9999	2,46±0,03
	40	0,003±0,002	0,408±0,005	0,9999	2,45±0,03
1,5	15	0,0027±0,0003	0,3931±0,0009	0,99999	2,54±0,006
	20	0,0023±0,0005	0,397±0,001	0,99999	2,521±0,009
	25	0,0020±0,0002	0,3999±0,0005	1	2,501±0,003
	30	0,0021±0,0005	0,401±0,001	0,99999	2,492±0,009
	35	0,0013±0,0002	0,4047±0,0005	1	2,471±0,003
	40	0,0015±0,0003	0,4064±0,0008	1	2,461±0,005

<i>R</i>	<i>T</i> (°C)	<i>Ordenada en el origen</i>	<i>Pendiente</i>	<i>r</i>	<i>d_o</i> (nm)
1,7	15	0,000±0,002	0,394±0,005	0,9998	2,54±0,03
	20	0,000±0,002	0,397±0,005	0,9999	2,52±0,03
	25	0,000±0,002	0,400±0,004	0,9999	2,50±0,03
	30	0,000±0,002	0,402±0,005	0,9998	2,49±0,03
	35	0,000±0,002	0,403±0,006	0,9998	2,48±0,03
	40	0,000±0,002	0,405±0,007	0,9997	2,47±0,04
2,0	15	0,0004±0,0006	0,389±0,002	0,99997	2,57±0,01
	20	0,0001±0,0005	0,393±0,002	0,99998	2,55±0,01
	25	-0,0003±0,0004	0,396±0,001	0,99999	2,524±0,007
	30	-0,0002±0,0009	0,398±0,003	0,99994	2,51±0,02
	35	-0,0003±0,0001	0,3994±0,0005	1	2,503±0,003
	40	0,000±0,001	0,403±0,005	0,99991	2,48±0,03

En la Figura III-13 se representa el espesor de la bicapa formada por el líquido iónico y el 1-decanol en función de la temperatura. Se observan dos grupos de valores: (i) cuando el sistema se encuentra en exceso de 1-decanol ($R > 1$) y (ii) cuando la proporción de los componentes de la bicapa es equimolecular o el 1-decanol está en defecto ($R \leq 1$). Los valores obtenidos para d_o son mayores en el primer grupo, no observándose grandes diferencias para las series correspondientes a diferentes valores de R , aunque los valores para $R=2$ sí son ligeramente superiores. En el segundo grupo, los valores del espaciado de la bicapa son similares para las muestras con $R=0,9$ y $R=1$. En ambos grupos, e independientemente del valor de R , se detecta una ligera disminución del espesor de la bicapa con la temperatura.

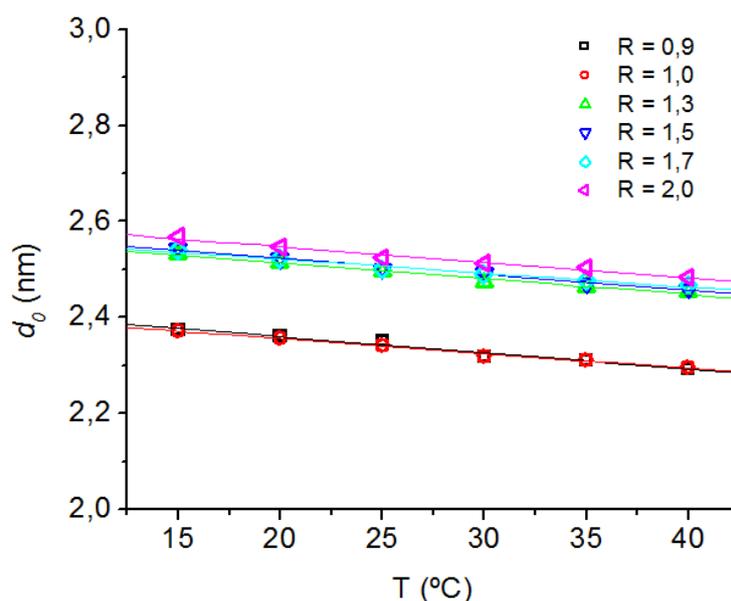


Figura III-13 Variación del espesor de la bicapa (d_o) con la temperatura, para las diferentes relaciones en las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol}/\text{agua}$.

Los ajustes de estas representaciones se recogen en la Tabla III-9, donde se observa que la pendiente es similar para todos los valores de R , indicando que se trata de un proceso asociado a la parte lipofílica de las bicapas.

Esta contracción es característica de las cadenas hidrocarbonadas cuando están estado líquido [Luzzati 1962] y a partir de la variación del espaciado de la bicapa con la temperatura se puede obtener el coeficiente isobárico de expansión térmica, α , que se define como

$$\alpha = \left(\frac{\partial d_o}{\partial T} \right) / d_o \quad (\text{III-11})$$

En la Tabla III-9 se recopilan los valores de α . Los valores son independientes del valor de R y son similares a los publicados para el sistema formado por dioleilfosfatidilserina con alcoholes de cadena larga, donde $\alpha = -1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [Klacsová 2011].

Tabla III-9 Parametros obtenidos para los ajustes de las rectas correspondientes a la variación del espesor de la bicapa en función de la temperatura y coeficiente isobárico de expansión térmica, α

R	Ordenada en el origen	Pendiente	r	$\alpha \times 10^3 (K^{-1})$
0,90	2,428±0,009	-0,0034±0,0003	-0,98	-1,4
1,00	2,417±0,005	-0,0031±0,0002	-0,99	-1,3
1,30	2,578±0,006	-0,0032±0,0002	-0,991	-1,3
1,50	2,589±0,006	-0,0033±0,0002	-0,992	-1,3
1,70	2,579±0,007	-0,0029±0,0002	-0,99	-1,2
2,00	2,612±0,007	-0,0032±0,0002	-0,99	-1,3

En la Figura III-14, se representa la variación del espesor de la bicapa en función de su composición, expresada como R . La gráfica muestra dos grupos de valores: para las muestras con $R \leq 1$ el espesor de la bicapa es parecido y menor que para las muestras con $R > 1$ y en este último grupo d_0 no cambia significativamente con el contenido de 1-decanol.

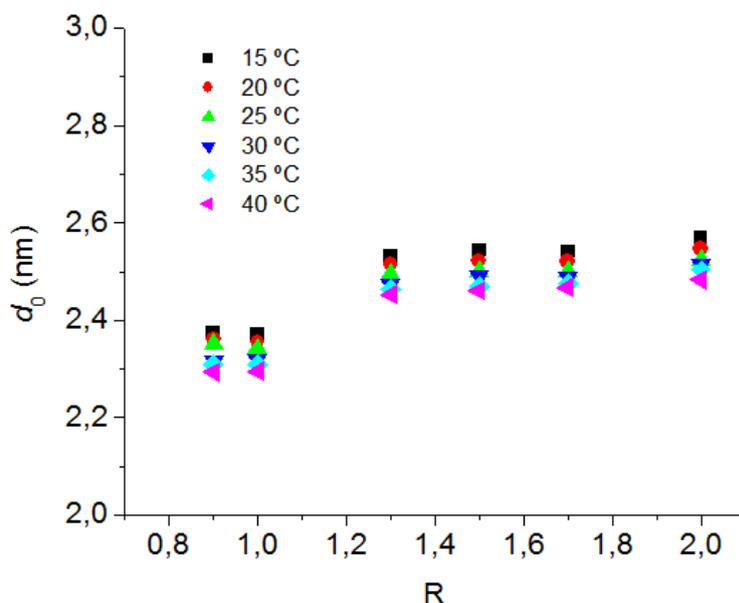


Figura III-14 Variación del espesor de la bicapa en el sistema sistema $C_{10}C_{10}[2-mim]Cl/1$ -decanol/agua en función de la relación molar 1-decanol/líquido iónico.

Para analizar el origen de este cambio del espaciado de la bicapa conviene, en primer lugar, comparar este valor con el que se obtendría si la cadena hidrocarbonada estuviera en disposición todo trans, l ; el cual se puede estimar a partir de la siguiente ecuación [Tanford 1972]:

$$l \text{ (nm)} = 0,15 + 0,1265 n_c \quad (III-12)$$

De acuerdo con esta expresión, para cadenas hidrocarbonadas de diez átomos de carbono, la longitud de la parte hidrocarbonada de la bicapa, $2l$, es de 2,83 nm. En el caso del líquido iónico se le debe sumar además la contribución de la cabeza polar, es decir del grupo imidazolio, y que ha sido estimado en 0,14 nm [Li 2010 b]. Así, para una bicapa de este líquido iónico se obtiene un valor teórico de la longitud máxima d_{max} :

$$d_{max} = 2(0,15 + (0,1265 \times 10)) + 0,14 = 3,11 \text{ nm} \quad (III-13)$$

Como se observa en la Figura III-14, los valores obtenidos son sensiblemente inferiores a d_{max} , confirmando que se trata de una estructura L_α , donde las cadenas hidrocarbonadas no están estiradas y ordenadas, sino que tienen una estructura líquida.

Las medidas de difracción de rayos X de ángulo ancho (WAXS) resultan una técnica apropiada para confirmar esta estructura, ya que permite determinar si existe ordenamiento a menor escala. A modo de ejemplo, en la Figura III-15 se muestran los difractogramas WAXS para la serie con un contenido de agua del 53% en peso y diferentes composiciones de la bicapa a 15 y 30°C. Se han incluido además los difractogramas del agua pura, para facilitar la asignación de los picos obtenidos.

Independientemente del valor de R , se observan solo tres picos. De acuerdo con la bibliografía, la banda ancha situada a $14,1 \text{ nm}^{-1}$, corresponde a las cadenas alifáticas y demuestra que la parte hidrofóbica de la bicapa está en fase líquida, confirmando que se trata de una estructura L_α [Ekwall 1970]. También se pueden apreciar otras bandas situadas a $19,5$ y 30 nm^{-1} que están asociadas al agua.

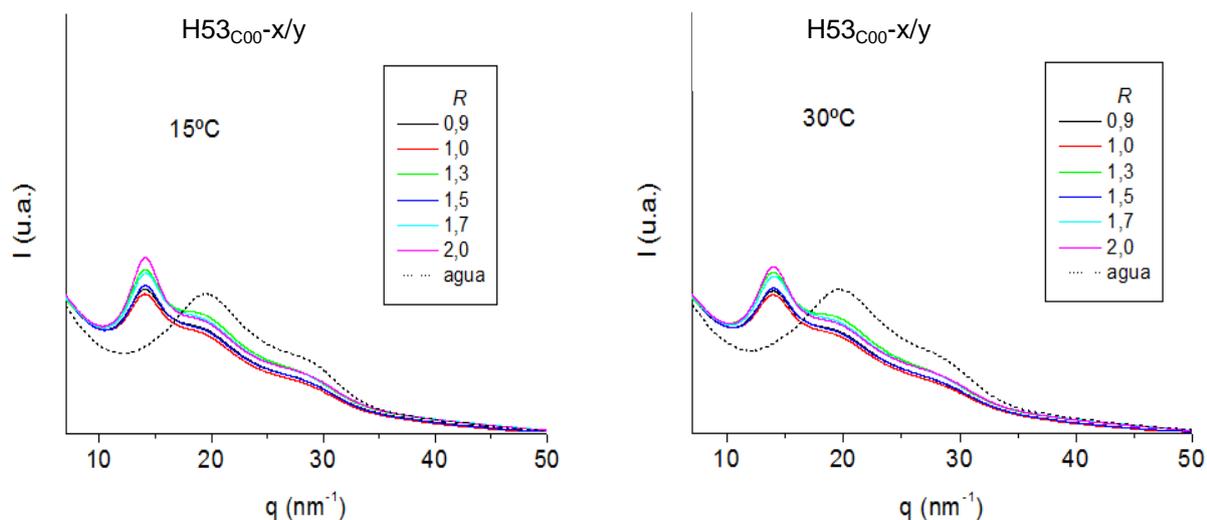


Figura III-15 Difractogramas de ángulo ancho a dos temperaturas de la serie con un contenido de agua del 53% en peso.

De todo lo anterior podemos concluir que la bicapa está formada por el alcohol y el líquido iónico y que las cadenas hidrocarbonadas están en fase líquida, pero no sabemos cómo se sitúa el 1-decanol en las bicapas. Se pueden proponer dos escenarios, según los cuáles el alcohol podría estar [Kunieda 1998]:

- a) Solubilizado en la parte hidrocarbonada. En este caso las moléculas de alcohol no afectarían al área efectiva de la cabeza polar, pero se produciría un aumento del espesor de la bicapa al incrementar la proporción del alcohol, R .
- b) Intercalado en la estructura laminar de la misma forma que lo hacen las moléculas de líquido iónico, con el grupo OH orientándose hacia la interfase hidrofílica. En este caso se observaría un aumento del área polar, manteniéndose constante el espesor de la bicapa.

En la Figura III-14 se observa que para $R \geq 1,3$ el espesor de la bicapa es aproximadamente constante indicando que el 1-decanol no se solubiliza en la parte hidrocarbonada del líquido iónico, sino que se incorpora en la estructura laminar como un cosurfactante, con el grupo hidroxilo orientado hacia la capa de agua. Este resultado está de acuerdo con el encontrado para el sistema cloruro de 1,2-dimetil-3-hexadecilimidazolio/1-decanol/agua, donde se ha propuesto que la interacción entre el alcohol y el imidazolio se establece a través de una molécula de agua. El oxígeno del

alcohol interacciona con un hidrógeno del agua y el oxígeno del agua interacciona con el nitrógeno unido al metilo. [Li 2010 b]. Para valores de $R \leq 1,0$ se obtienen espesores de la bicapa inferiores, que podrían estar asociados a cambios conformacionales en la cabeza polar. Este tipo de cambios conformacionales han sido encontrados previamente para sistemas similares [Binder 2001].

El área de la cabeza polar, es decir, la sección transversal del grupo polar, a , se puede determinar como [Gray 1974]:

$$a = \frac{2v}{d_0} \quad (III-14)$$

donde v es el volumen molecular del surfactante. Para este sistema mixto alcohol-surfactante puede ser calculado, asumiendo que los volúmenes son aditivos, con la expresión:

$$v = v_{LI} + Rv_{OH} \quad (III-15)$$

siendo v_{LI} y v_{OH} los volúmenes moleculares del líquido iónico y del 1-decanol respectivamente, que pueden ser estimados a partir de las densidades correspondientes, por lo que a puede determinarse con la siguiente expresión:

$$a = 2 \frac{v_{LI} + Rv_{OH}}{d_0} \quad (III-16)$$

Otra forma de determinar el área de la cabeza polar es a partir del parámetro de empaquetamiento, P , definido como [Israelachvili, 1992]:

$$P = \frac{v^l}{ar^l} \quad (III-17)$$

donde v^l y r^l son, respectivamente, el volumen y la longitud de la parte hidrofóbica del surfactante. Para sistemas laminares $P = 1$, permitiendo determinar el área de la cabeza polar a partir de estos dos parámetros.

Para el sistema mixto objeto de estudio, el volumen de la parte hidrofóbica se puede calcular a partir de los volúmenes moleculares de la parte hidrofóbica del líquido iónico, v_{LI}^l , y del alcohol, v_{OH}^l , como:

$$v^l = v_{LI}^l + Rv_{OH}^l \quad (III-18)$$

que puede ser expresado en función de las fracciones en volumen de la parte hidrofóbica del alcohol, ϕ_{OH}^l y del líquido iónico, ϕ_{LI}^l , según el siguiente desarrollo:

$$v^l = v_{LI}^l \left(1 + \frac{n_{OH} v_{OH}^l}{n_{LI} v_{LI}^l} \right) \quad (III-19)$$

$$v^l = v_{LI}^l \left(1 + \frac{n_{OH} v_{OH}^l / V}{n_{LI} v_{LI}^l / V} \right) \quad (III-20)$$

donde V es el volumen total, por lo que:

$$v^l = v_{LI}^l \left(1 + \frac{\phi_{OH}^l}{\phi_{LI}^l} \right) \quad (III-21)$$

Sustituyendo la ecuación (III-21) en la (III-17), y considerando que se trata de un sistema laminar en el que $P=1$, se llega a la siguiente expresión, que ha sido ampliamente utilizada en este tipo de sistemas [Kunieda 2001], [Acharya 2003] y que permite determinar el área del grupo polar incluyendo la contribución del surfactante y del alcohol:

$$a = \frac{v_{LI}^l}{r^l} \left(1 + \frac{\phi_{OH}^l}{\phi_{LI}^l} \right) \quad (III-22)$$

r^l puede ser obtenida a partir del espesor de la bicapa como:

$$r^l = \frac{d}{2} (\phi_{LI}^l + \phi_{OH}^l) \quad (III-23)$$

y, sin más que sustituir ésta en la expresión (III-22) tenemos que:

$$a = \frac{2}{d} \left(\frac{v_{LI}^l}{\phi_{LI}^l} \right) \quad (III-24)$$

Se demostrará a continuación que esta expresión es idéntica a la (III-16). En primer lugar hay que tener en cuenta que ϕ_{LI}^l puede ser obtenida como:

$$\phi_{LI}^l = \frac{\Phi_{LI} v_{LI}^l}{v_{LI}} \quad (III-25)$$

y sustituyendo en la ecuación (III-24) queda:

$$a = \frac{2}{d} \left(\frac{v_{LI}}{\Phi_{LI}} \right) \quad (III-26)$$

Igualando las ecuaciones (III-26) y (III-16) tenemos:

$$\frac{2 v_{LI}}{d \Phi_{LI}} = \frac{2(v_{LI} + Rv_{OH})}{d_0} \quad (III-27)$$

donde podemos sustituir d_0 empleando la ecuación (III-10), quedando:

$$\frac{2 v_{LI}}{d \Phi_{LI}} = \frac{2(v_{LI} + Rv_{OH})}{d(\Phi_{LI} + \Phi_{OH})} \quad (III-28)$$

que puede desarrollarse como:

$$\begin{aligned} \frac{v_{LI}}{\Phi_{LI}} &= \frac{v_{LI} + Rv_{OH}}{\Phi_{LI} + \Phi_{OH}} \\ \frac{v_{LI}}{n_{LI}v_{LI}/V} &= \frac{v_{LI} + \frac{n_{OH}}{n_{LI}}v_{OH}}{n_{LI}v_{LI}/V + n_{OH}v_{OH}/V} \\ \frac{v_{LI}}{n_{LI}v_{LI}} &= \frac{v_{LI} + \frac{n_{OH}}{n_{LI}}v_{OH}}{n_{LI}v_{LI} + n_{OH}v_{OH}} \\ \frac{v_{LI}}{v_{LI}} &= \frac{n_{LI}v_{LI} + n_{OH}v_{OH}}{n_{LI}v_{LI} + n_{OH}v_{OH}} \end{aligned} \quad (III-29)$$

demostrándose así que las expresiones (III-16) y (III-24) son equivalentes. A pesar de la dificultad que encierra determinar el volumen de la parte hidrofóbica de la molécula y su fracción en volumen, en la bibliografía consultada se emplea frecuentemente la expresión III-16 para determinar a en bicapas formadas por dos componentes. En esta trabajo, dado que ambas expresiones son equivalente, se ha utilizado la ecuación(III-16), dado que el volumen molecular se puede obtener fácilmente mediante densitometría.

En la Figura III-16 se representan los valores así obtenidos para el área de la cabeza polar en función de R . Se observa que a aumenta con la proporción de alcohol, como era de esperar. También se detecta un pequeño salto para los dos valores más bajos de R , que, como fue explicado anteriormente, podría deberse a un cambio conformacional en la cabeza polar del líquido iónico. También se incluye en la representación el valor obtenido mediante medidas de tensión superficial del sistema binario $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/\text{agua}$ a 30°C [Kaur 2013], que es similar al de las muestras estudiadas con $R=0,9$. Esto sugiere que la variación del área polar con el contenido de alcohol se hace menos importante cuando el alcohol está en defecto con respecto al líquido iónico. Por último, se puede apreciar que el área de la cabeza aumenta con la T .

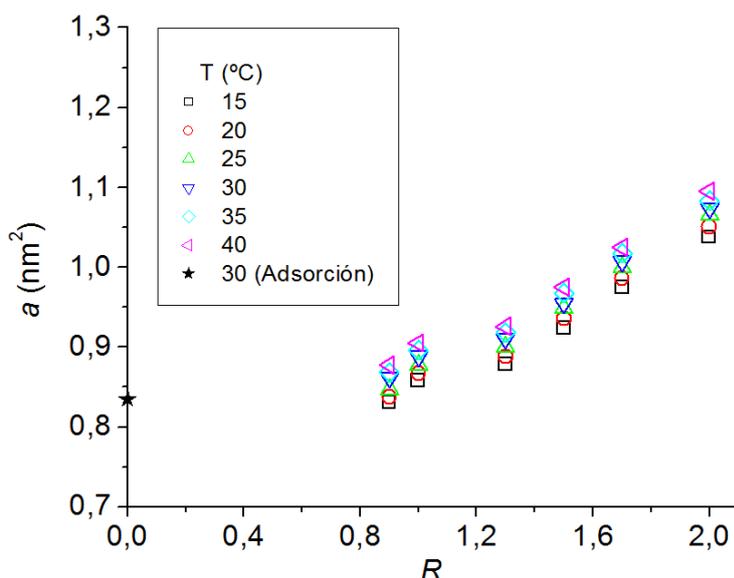


Figura III-16 Área de la cabeza polar en función de R a diferentes temperaturas.

III.1.3.3. Microscopía óptica

Las micrografías a temperatura ambiente sin polarizadores cruzados no muestran ninguna textura particular y cuando se observan con polarizadores cruzados exhiben una textura característica de una fase laminar. En la Figura III-17, a modo de ejemplo, se presentan las micrografías correspondientes a la serie de muestras con $R=1,0$.

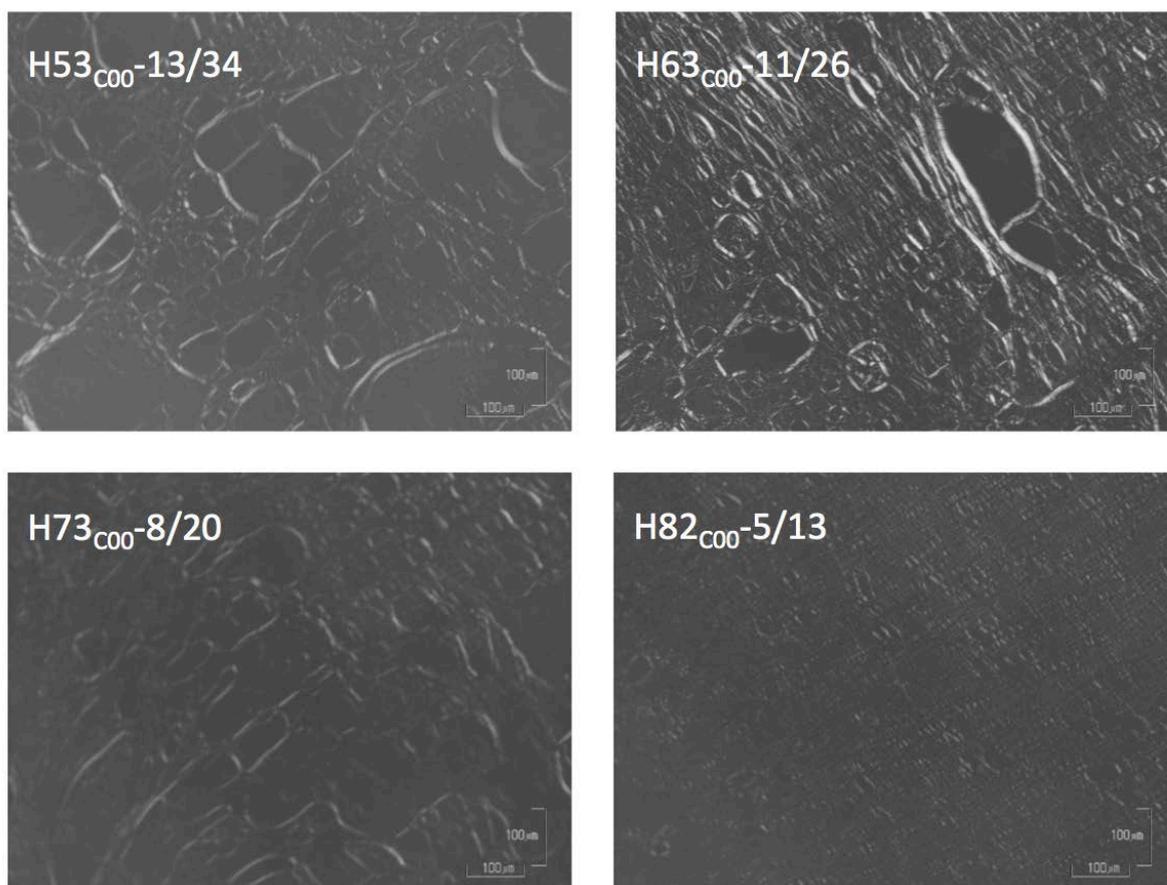


Figura III-17 Micrografías con polarizadores cruzados de las muestras con $R=1,0$. Barra = $100 \mu m$

Mediante SAXS se ha detectado para algunas muestras que, al elevar la temperatura, la intensidad del primer pico de difracción disminuye y en su lugar aparece una banda ancha, adjudicada a formación de una fase esponja. Con el fin de clarificar este aspecto, se han observado las muestras por microscopía óptica sin polarizadores cruzados elevando la temperatura del portamuestras a velocidad controlada ($2^{\circ}C /min$)

desde 15 hasta 60°C. Por este procedimiento se ha detectado separación de fases a una determinada temperatura, T_1 , en todas las muestras con $R=2,0$ y para las muestras con $R=1,7$ con menor contenido de agua (53 y 63%). En ambos casos la temperatura a la que se produce la separación de fases aumenta con el contenido de agua.

Cuando se produce la separación de fases, se detecta la aparición de unos dominios esféricos isotrópicos, correspondientes a la fase esponja que se empieza a formar. Estos dominios van creciendo de tamaño llegando a colapsar. Se trata por tanto de una separación de fases binodal. La Figura III-18, muestra un ejemplo de varios momentos del proceso de separación de fases por efecto de la temperatura. Para las muestras con $R=2$ y bajo contenido en agua a una determinada temperatura, T_2 , la fase laminar desaparece por completo quedando únicamente la fase isotrópica.

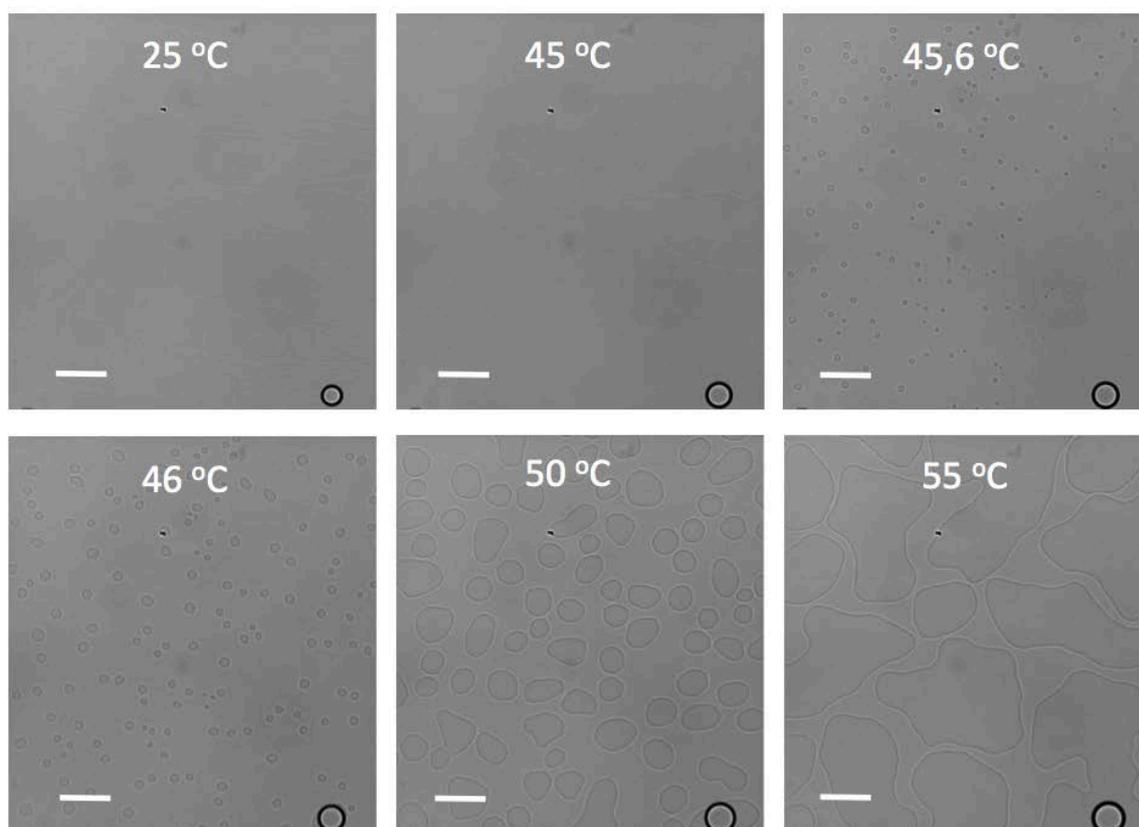


Figura III-18 Micrografías correspondientes a la muestra $H68_{COO-14/18}$ a diferentes temperaturas mostrando la evolución de los dominios isotrópicos. Barra = 100 μm .

En la Tabla III-10 se resumen los datos correspondientes a la temperatura donde se detecta la separación de fases mediante microscopía óptica. Para el resto de muestras no se ha detectado en el intervalo de temperaturas estudiado.

Tabla III-10 T_1 : Temperatura de la transición $L_\alpha \rightarrow L_\alpha + I$. T_2 : Temperatura de la transición $L_\alpha + I \rightarrow I$, ambas detectadas mediante microscopía óptica para las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$.

Muestra	R	$T_1 \pm 0,5$ (°C)	$T_2 \pm 0,5$ (°C)
H53 _{c00} -21/26	1,998	30,0	53,5
H58 _{c00} -19/23	1,999	33,3	57,5
H63 _{c00} -16/21	2,004	36,3	-
H68 _{c00} -14/18	2,006	45,6	-
H73 _{c00} -12/15	2,009	52,3	-
H53 _{c00} -19/28	1,697	50,5	-
H63 _{c00} -15/22	1,702	55,0	-

III.1.3.4. DSC

Con el fin de ampliar el estudio realizado con microscopía óptica sobre la separación de fases se han realizado medidas de DSC de las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$.

Cuando se aumenta la temperatura de una mezcla homogénea y no hay una transición de fases, el calor absorbido por la muestra se emplea exclusivamente en calentarla, por lo que la señal de DSC es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra. Cuando se produce una transición de una a dos fases se produce una variación en la capacidad calorífica, debido al cambio de composición de las nuevas fases con respecto a la mezcla inicial. Si se sigue calentando esta mezcla heterogénea, el calor que se aporta se emplea en elevar la temperatura de ambas fases y en transformar una fase en la otra. En el termograma obtenido, este proceso de separación de fases se puede observar como un simple cambio en la línea de base [Olofsson 1998].

En los termogramas de la serie correspondiente a $R=2,0$ se detecta, para las muestras con contenidos de agua $W_{H_2O} \leq 0,63$, un cambio en la capacidad calorífica en torno a la temperatura a la que se ha observado la separación de fases mediante microscopía. En el caso de las muestras con $R=1,7$ solo se ha detectado la separación de fases mediante esta técnica para la muestra que tiene un contenido de agua del 53%. Para las muestras con 68 y 73% de agua con $R=2,0$ y 63% de agua con $R=1,7$ sí se observa la separación de fases mediante microscopía, pero no se aprecia ninguna transición mediante DSC. El cambio en la capacidad calorífica producido en estos casos debe ser muy pequeño dificultando su detección.

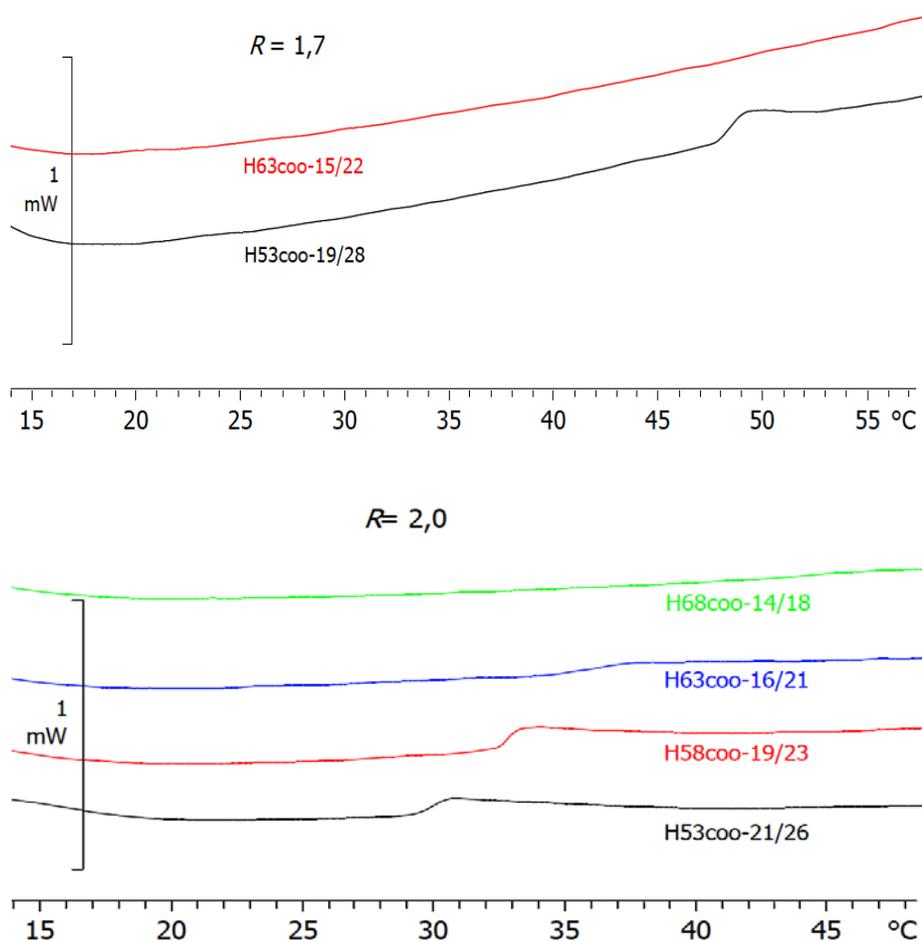


Figura III-19 Termogramas de muestras con $R=2,0$ y $1,7$

En la Tabla III-11 se recogen los valores de la temperatura a la que se detecta la transición de fases mediante DSC, así como el cambio en la capacidad calorífica. La

temperatura a la que se produce la separación de fases aumenta con el contenido de agua, mientras que la variación de la capacidad calorífica disminuye. Para la muestra con $R=1,7$, ΔC_p es inferior a las anteriores, estando en el límite de detección de la técnica.

La separación de fases también se detectó mediante SAXS a $30^\circ C$ para la muestra $H53_{C00}\text{-}21/26$, pero no se detectó para la muestra $H63_{C00}\text{-}16/21$. No obstante, la baja energía obtenida mediante DSC para la transición en esta muestra indica que la proporción de la nueva fase formada debe ser muy pequeña, lo que puede explicar que sea indetectable mediante SAXS, al menos en las condiciones medidas. Por último, en la muestra $H53_{C00}\text{-}19/28$ no se ha podido detectar la separación de fases mediante SAXS ya que no se han realizado medidas por encima de $45^\circ C$.

Tabla III-11 Datos obtenidos a partir del análisis de la transición endotérmica detectada por DSC en algunas mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$. Se indica la temperatura de inicio del escalón, T_i , la temperatura a la que finaliza, T_f , y la temperatura de inflexión, T_{inf} , así como la variación de la capacidad calorífica, ΔC_p .

Muestra	R	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{inf} (°C)	ΔC_p (J/g °C)
H53_{C00}-21/26	1,998	29,3	30,5	29,9	0,07
H58_{C00}-19/23	1,999	32,2	33,2	32,8	0,06
H63_{C00}-16/21	2,004	34,4	37,2	36,4	0,04
H53_{C00}-19/28	1,697	47,7	48,5	48,4	0,02

Las temperaturas de separación de fases detectadas por DSC y microscopía son similares (ver Figura III-20) y en ambos casos se detecta un aumento con el contenido de agua. Para una misma concentración de agua la temperatura de separación de fases aumenta significativamente cuando disminuye el contenido de alcohol.

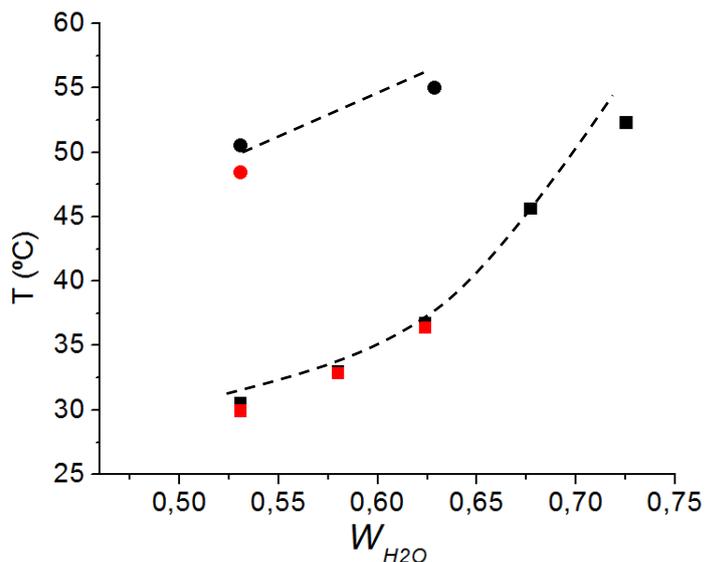


Figura III-20 Temperatura a la que se detecta la separación de fases mediante microscopía (negro) y DSC (rojo) en función de la fracción de peso en agua. Los cuadrados corresponden a la serie con $R=2$ y los círculos a la serie con $R=1,7$. Las curvas punteadas son líneas de tendencia.

III.1.3.5. Cryo-SEM

Con el fin de determinar la morfología asociada al sistema se han realizado medidas de cryo-SEM de algunas muestras. Esta técnica permite caracterizar la morfología sin eliminar el agua ni el 1-decanol. A modo de ejemplo, en la Figura III-21 se pueden observar las micrografías de dos de las muestras. En ambos casos se detecta claramente la formación de apilamientos laminares.

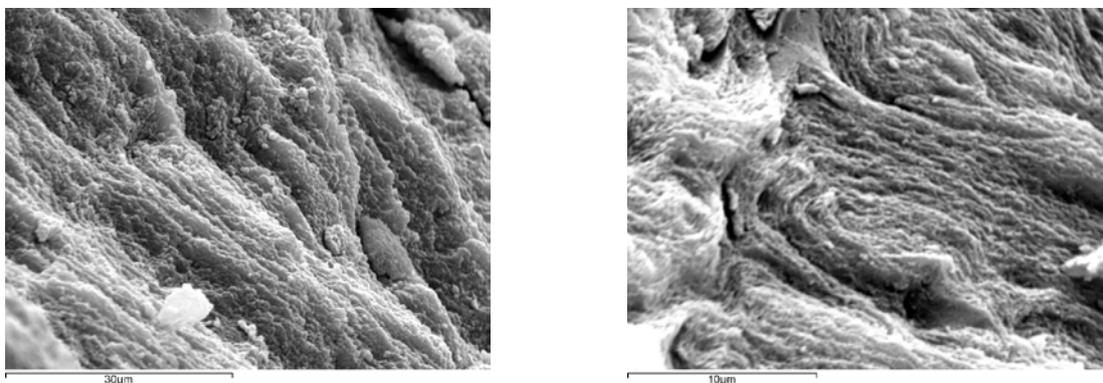


Figura III-21 Imágenes obtenidas por Cryo-SEM para las muestras: $H63_{coo-10/27}$ (izquierda) y $H63_{coo-16/21}$ (derecha). Barras de 30 y 10 μm , respectivamente.

III.1.1.1. Diagrama de fases

A partir de los datos de anteriores se pueden esquematizar los diagramas de fases parciales que se representan en la Figura III-22. Predomina la existencia de una fase laminar L_α y se detecta una separación de fases para algunas muestras con $R \geq 1,7$ al elevar la temperatura en la región de menor contenido de agua. Las medidas de SAXS indican que la fase isotrópica que se forma cuando $R=2$ es una fase esponja, al menos por debajo de 40°C .

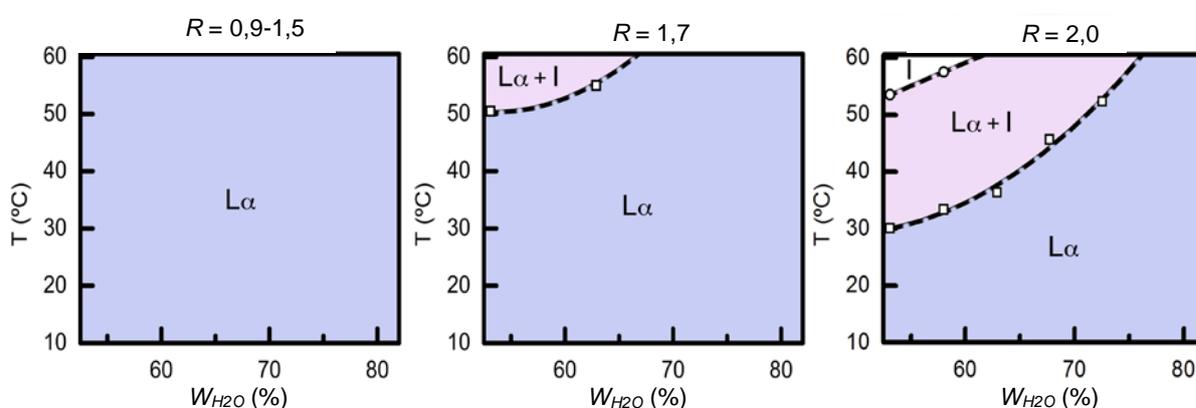


Figura III-22 Diagrama de fases del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ para varios valores de R en función de la temperatura y del contenido en agua.

III.1.4. Incorporación de polímero en la mesofase laminar del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{Agua}$

III.1.4.1. Efecto de la poli(N,N -dimetilacrilamida)

Con el fin de analizar el efecto de la poli(N,N -dimetilacrilamida) en la estructura del sistema formado por mezclas del líquido iónico $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$, 1-decanol y agua se han preparado cuatro series de muestras en las que se mantiene la concentración de la bicapa y su composición ($R=2$), pero varía la concentración de polímero:

- Serie 1: $W_{ROH} = 21\%$, $W_{LI} = 26\%$ y contenido de polímero variable ($W_{PD} = 2-4\%$).
- Serie 2: $W_{ROH} = 16\%$, $W_{LI} = 21\%$ y contenido de polímero variable ($W_{PD} = 2-4\%$).
- Serie 3: $W_{ROH} = 12\%$, $W_{LI} = 15\%$ y contenido de polímero variable ($W_{PD} = 2-4\%$).
- Serie 4: $W_{ROH} = 8\%$, $W_{LI} = 10\%$ y contenido de polímero variable ($W_{PD} = 2-4\%$).

Debido a la estrategia seguida en la preparación de las muestras, también es posible reagruparlas en series de dilución en las que se mantiene constante el contenido de polímero. Las series se han elaborado con la PDMAA 1 (D1) que tiene un bajo peso molecular.

III.1.4.1.1. Aspecto macroscópico de las muestras

Todas las muestras son de color amarillento a temperatura ambiente. Las muestras de la Serie 1 presentan separación macroscópica de fases y la proporción de la fase inferior aumenta con el contenido de polímero. Las muestras de las Series 2, 3 y 4 presentan a temperatura ambiente una sola fase. En la Figura III-23 se presenta el aspecto de las muestras cuando se observan con polarizadores cruzados, pudiéndose apreciar que, cuando existe separación de fases, la fase superior exhibe anisotropía, mientras que la inferior es ópticamente isotrópica y más viscosa que la superior. Las muestras monofásicas son anisotrópicas, independientemente de su composición.

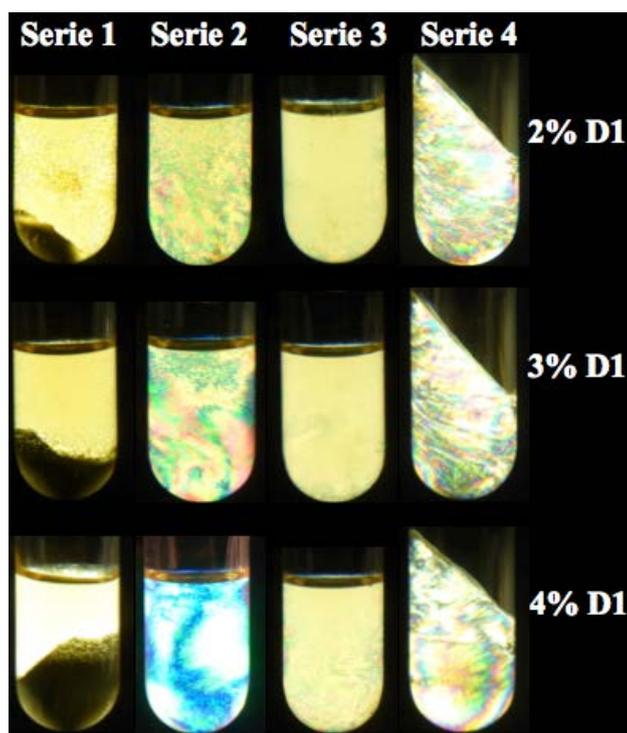


Figura III-23 Aspecto de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N,N -dimetilacrilamida) cuando se observan con polarizadores cruzados

III.1.4.1.2. Difracción de rayos X

Se han realizado medidas de SAXS de todas las muestras preparadas y en la Figura III-24 se muestran los difractogramas a $25^\circ C$. Para la Serie 1, los difractogramas de la fase inferior muestran un solo pico difuso, similar al encontrado para la fase esponja formada en el sistema sin polímero a altas temperaturas. Teniendo en cuenta que se trata de una fase ópticamente isotrópica y muy viscosa podemos, de igual manera, asociarlo a una fase esponja, L_3 . Esto indica que la presencia de polímero modifica la elasticidad de la bicapa aumentando el valor del módulo de curvatura gaussiana. Los difractogramas de la fase superior exhiben el típico patrón de ordenamiento laminar: dos picos que están en posiciones relativas 1:2. Estos picos son más anchos en la muestra con 4% de PDMAA 1, lo que sugiere que sus dominios ordenados son más pequeños o que la presencia del polímero flexibiliza las láminas [Agzenai 2015]. Además, se aprecia un hombro ancho en la región de pequeños valores de q que podría deberse a una contaminación con su fase inferior.

En los difractogramas de las muestras de las Series 2, 3 y 4 también se detectan dos o tres picos en posiciones relativas 1:2:3, característicos del ordenamiento laminar. Los picos de la Serie 4 son más anchos indicando que las bicapas se hacen más flexibles en las muestras más hinchadas [Safinya 1989].

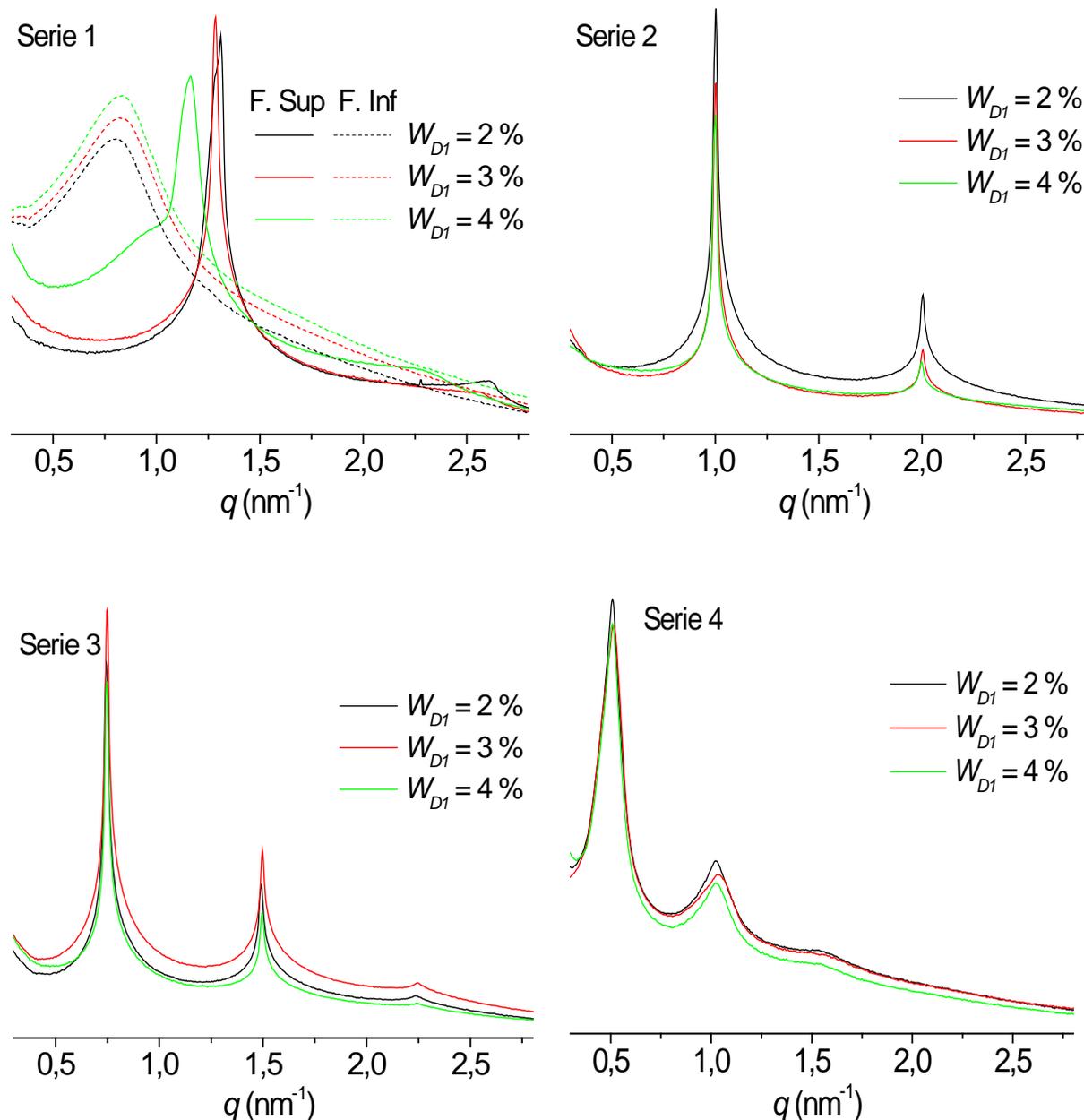


Figura III-24 Difractogramas de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PDMAA 1 a 25°C. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica

Se han realizado medidas de SAXS a diferentes temperaturas en el intervalo 15 – 40°C para las muestras con una sola fase macroscópica. En las muestras de la Serie 2 se detecta una separación de fases al aumentar la temperatura (Figura III-25). La fase laminar va desapareciendo y se forma una fase esponja caracterizada por un pico difuso. Estos resultados sugieren que la temperatura induce un cambio en el parámetro de empaquetamiento, debido a una variación en la elasticidad de las bicapas, que da lugar a la transformación a la fase esponja.

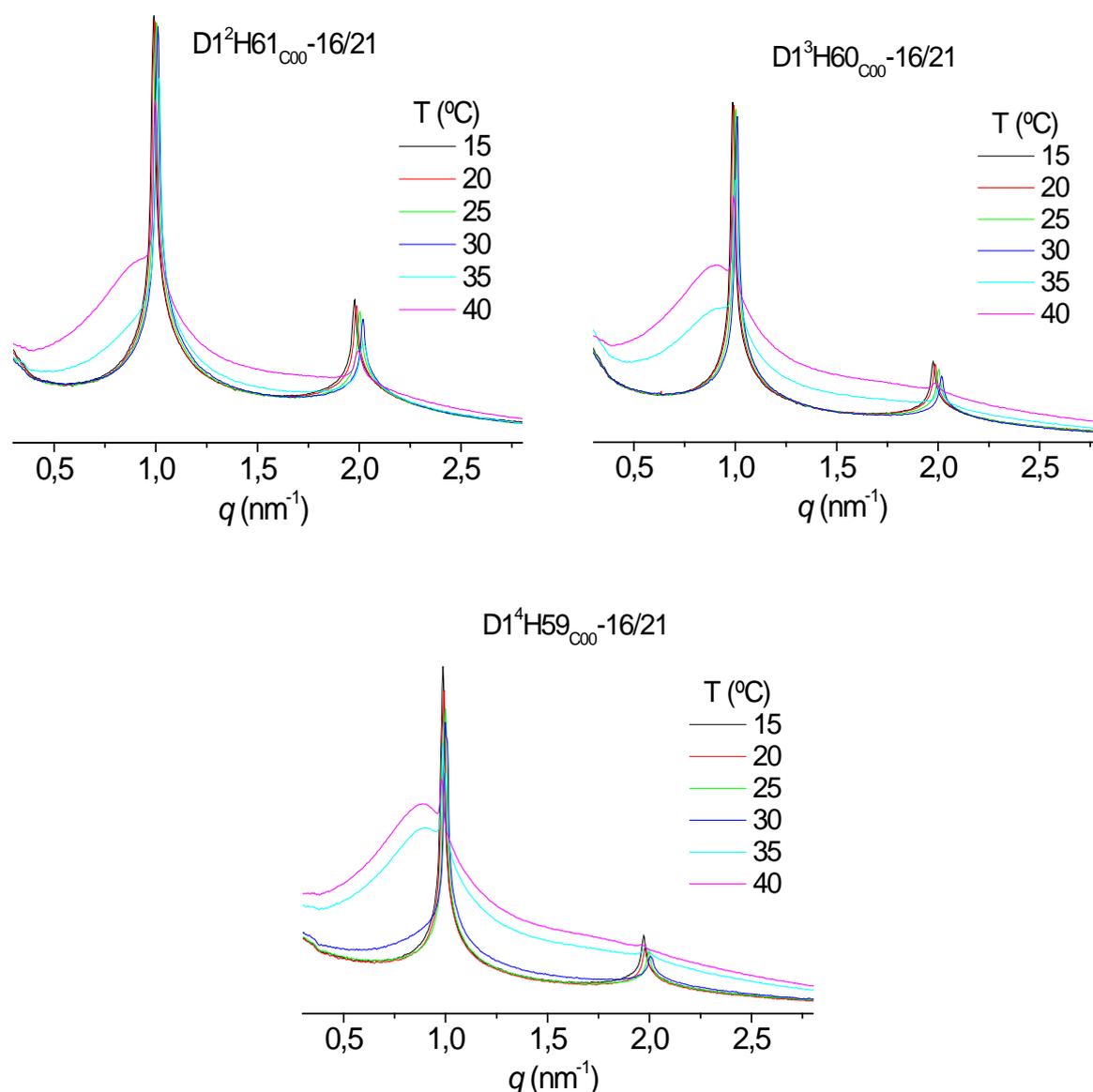


Figura III-25 Variación con la temperatura de los difractogramas obtenidos para las muestras $D1^2H61_{COO-16/21}$, $D1^3H60_{COO-16/21}$ y $D1^4H59_{COO-16/21}$. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.

Las posiciones de los picos y el espaciado característico de las fases encontradas se recopilan en las Tablas III-12 a III-15. En las muestras con una sola fase y para la misma concentración de polímero y temperatura, el espaciado aumenta con el contenido de agua, de acuerdo con lo esperado.

Tabla III-12 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las muestras de la Serie 1 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]/\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PDMAA a 25°C.

Muestra	Φ_{LI} $\pm 0,002$	Φ_{ROH} $\pm 0,001$	Φ_{H2O} $\pm 0,001$	$\Phi_{pol.}$ $\pm 0,004$	$q_1 \pm 0,003$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,003$ (nm^{-1})	$d \pm 0,01$ (nm)
D1 ² H51 _{c00} -21/26					1,311	2,607	4,79
Fase sup.	0,264	0,237	0,483	0,016			
D1 ² H51 _{c00} -21/26					0,805	-	7,81
Fase inf.*							
D1 ³ H50 _{c00} -21/26					1,286	2,565	4,89
Fase sup.	0,265	0,237	0,474	0,024			
D1 ³ H50 _{c00} -21/26					0,817	-	7,69
Fase inf.*							
D1 ⁴ H49 _{c00} -21/26					1,164	2,300	5,40
Fase sup.	0,264	0,238	0,465	0,033			
D1 ⁴ H49 _{c00} -21/26					0,833	-	7,54
Fase inf.*							

* Fase esponja

En la Tabla III-12, se aprecia que la fase esponja (Fase inf.), está mucho más hinchada que la laminar. Además, al aumentar el contenido de polímero, el espaciado de la fase laminar aumenta mientras que el de la fase esponja disminuye.

Tabla III-13 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las muestras de la Serie 2 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.

Muestra	T	Φ_{LI}	Φ_{ROH}	Φ_{H_2O}	$\Phi_{pol.}$	$q_1 \pm 0,003$	$q_2 \pm 0,003$	$d \pm 0,02$
	$\pm 0,01$ ($^{\circ}C$)	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,004$	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm)
D1²H61_{COO}-16/21	15	0,210	0,189	0,584	0,017	0,991	1,978	6,34
	20	0,210	0,190	0,583	0,017	0,994	1,988	6,32
	25	0,211	0,190	0,583	0,016	1,003	2,004	6,26
	30	0,211	0,190	0,582	0,016	1,010	2,020	6,22
	35*	0,212	0,190	0,581	0,016	1,010	2,020	6,22
	40*	0,212	0,191	0,581	0,016	0,997	1,994	6,30
D1³H60_{COO}-16/21	15	0,211	0,190	0,575	0,025	0,987	1,975	6,36
	20	0,211	0,190	0,574	0,025	0,994	1,985	6,32
	25	0,212	0,190	0,573	0,025	1,003	2,004	6,26
	30	0,212	0,190	0,573	0,025	1,010	2,017	6,22
	35*	0,213	0,191	0,572	0,025	1,003	2,007	6,26
	40*	0,213	0,191	0,572	0,024	0,991	1,985	6,34
D1⁴H59_{COO}-16/21	15	0,210	0,190	0,566	0,033	0,987	1,972	6,36
	20	0,211	0,190	0,566	0,033	0,994	1,981	6,32
	25	0,212	0,191	0,565	0,033	1,000	1,997	6,28
	30*	0,212	0,191	0,564	0,033	0,997	2,004	6,30
	35*	0,212	0,191	0,564	0,033	0,987	1,978	6,36
	40*	0,212	0,192	0,563	0,033	0,981	1,960	6,41

* Se detecta la coexistencia de una fase laminar y una fase esponja a estas temperaturas

Tabla III-14 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 3 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PDMAA 1.

Muestra	T	Φ_{LI}	Φ_{ROH}	Φ_{H_2O}	$\Phi_{pol.}$	$q_1 \pm 0,003$	$q_2 \pm 0,003$	$q_3 \pm 0,01$	$d \pm 0,03$
	$\pm 0,01$ (°C)	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,004$	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm)
D1²H71_{COO}-12/15	15	0,157	0,141	0,685	0,017	0,734	1,472	2,209	8,56
	20	0,157	0,142	0,684	0,017	0,737	1,478	2,219	8,52
	25	0,158	0,142	0,683	0,017	0,744	1,491	2,238	8,45
	30	0,158	0,142	0,683	0,017	0,750	1,504	2,254	8,38
	35	0,158	0,142	0,683	0,017	0,756	1,513	2,270	8,31
	40	0,159	0,143	0,682	0,017	0,760	1,523	2,286	8,27
D1³H70_{COO}-12/15	15	0,157	0,142	0,676	0,025	0,737	1,475	2,212	8,52
	20	0,158	0,142	0,675	0,025	0,740	1,484	2,225	8,49
	25	0,158	0,142	0,675	0,025	0,750	1,497	2,248	8,38
	30	0,158	0,142	0,674	0,025	0,753	1,510	2,264	8,34
	35	0,159	0,143	0,674	0,025	0,760	0,760	2,276	8,27
	40	0,107	0,098	0,771	0,025	0,522	1,058	1,560	12,03
D1⁴H69_{COO}-12/15	15	0,158	0,143	0,665	0,033	0,737	1,475	2,215	8,52
	20	0,158	0,144	0,665	0,033	0,740	1,481	2,225	8,49
	25	0,159	0,144	0,664	0,033	0,747	1,497	2,244	8,41
	30	0,159	0,144	0,664	0,033	0,753	1,510	2,264	8,34
	35	0,160	0,144	0,663	0,033	0,760	1,520	2,270	8,27
	40	0,107	0,097	0,763	0,033	0,519	1,048	1,560	12,10

Tabla III-15 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 4 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.

Muestra	T	Φ_{LI}	Φ_{ROH}	Φ_{H_2O}	$\Phi_{pol.}$	$q_1 \pm 0,003$	$q_2 \pm 0,003$	$q_3 \pm 0,01$	$d \pm 0,08$
	$\pm 0,01$ ($^{\circ}C$)	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,004$	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm)
D1²H80_{C00}-8/10	15	0,105	0,095	0,783	0,017	0,503	1,010	1,507	12,49
	20	0,105	0,095	0,783	0,017	0,506	1,013	1,497	12,41
	25	0,106	0,095	0,782	0,017	0,510	1,019	1,536	12,33
	30	0,106	0,095	0,782	0,017	0,513	1,029	1,516	12,25
	35	0,106	0,095	0,781	0,017	0,516	1,035	1,540	12,18
	40	0,106	0,096	0,781	0,017	0,516	1,042	1,540	12,18
D1³H79_{C00}-8/10	15	0,105	0,097	0,773	0,025	0,510	1,026	1,530	12,33
	20	0,106	0,097	0,772	0,025	0,510	1,023	1,530	12,33
	25	0,106	0,097	0,772	0,025	0,516	1,029	1,530	12,18
	30	0,106	0,097	0,771	0,025	0,519	1,045	1,560	12,10
	35	0,106	0,098	0,771	0,025	0,519	1,045	1,560	12,10
	40	0,107	0,098	0,771	0,025	0,522	1,058	1,560	12,03
D1⁴H78_{C00}-8/10	15	0,105	0,096	0,765	0,034	0,503	1,016	1,500	12,49
	20	0,106	0,096	0,765	0,034	0,506	1,016	1,500	12,41
	25	0,106	0,096	0,764	0,034	0,510	1,019	1,520	12,33
	30	0,106	0,097	0,764	0,034	0,513	1,029	1,560	12,25
	35	0,107	0,097	0,763	0,034	0,516	1,035	1,560	12,18
	40	0,107	0,097	0,763	0,033	0,519	1,048	1,560	12,10

Para comprender mejor los resultados correspondiente a las muestras de la Serie 1 (Tabla III-12), hay que tener en cuenta el tamaño relativo de la capa de agua y de los ovillos macromoleculares. Como se produce una desproporción entre las dos fases la composición de la bicapa en dichas fases podría ser diferente, lo que podría dar lugar a un cambio en su espesor. No obstante, como se comprueba en la Tabla III-8, el espesor

promedio de la bicapa, d_o , es 2,5 nm para $R > 1$ y disminuye ligeramente para valores inferiores de R (2,35 nm). A partir de estos datos y de los espaciados que aparecen en la Tabla III-12 se puede estimar que el espesor de la capa de agua ($d_w = d - d_o$) para las muestras con PDMAA se encuentra en el intervalo 2,29–3,05 nm para la fase laminar y 5,04–5,46 nm para la fase esponja. Por otra parte, el radio hidrodinámico de la PDMAA 1 medido experimentalmente por RMN de secuencia eco de spin con gradientes (PGSE-RMN) es de 1,5 nm [Pacios 2005]. Así, se puede estimar que la molécula tiene un diámetro promedio $D_h = 3,0$ nm, que es del orden del espaciado de la capa de agua en la fase laminar e inferior al de la fase esponja. Si tenemos en cuenta la polidispersidad del polímero, es evidente que las moléculas de mayor tamaño estarán excluidas de la fase laminar [Pacios 2005]. En este sistema, las moléculas de mayor tamaño estarán preferentemente localizadas en la fase esponja donde el espaciado es mayor y por lo tanto las macromoléculas no son deformadas, mientras que las moléculas de menor tamaño podrán distribuirse en ambas fases. Por otra parte, considerar que un oligómero tiene una forma esférica no es adecuado, en realidad las cadenas de polímero deben estar en una conformación estirada pudiendo favorecer su inclusión en las capas de agua.

Dado que: (i) los componentes más densos son el polímero y el agua, (ii) la fase más densa es la fase esponja y (iii) la proporción de la fase esponja aumenta con el contenido de polímero, el comportamiento macroscópico sugiere que el polímero se localiza en mayor proporción en la fase esponja.

En la Figura III-26 se representa el espaciado laminar en función de la temperatura para las muestras correspondientes a las Series 2, 3 y 4, que son monofásicas a temperatura ambiente. d disminuye con la temperatura de forma similar a la encontrada para el sistema sin polímero, debido al aumento de la movilidad de las cadenas alifáticas de la bicapa que se encuentran en estado líquido y que redundan en una mayor compresibilidad. No obstante, a partir de 30°C se produce una separación de fases en la Serie 2 y aparece una fase esponja con un espaciado característico mayor, indicando que la temperatura también modifica la elasticidad de las bicapas. Debido a esta separación de fases se produce un cambio de tendencia en el espaciado de la fase laminar, ya que d aumenta con la temperatura. En ausencia de polímero la separación de

fases ocurre a una temperatura superior a 35 °C y se detecta el mismo comportamiento, es decir un aumento del espaciado en la fase laminar. Esto prueba que la presencia de polímero confinado es un factor desestabilizante de la fase laminar [Bouglet 1999].

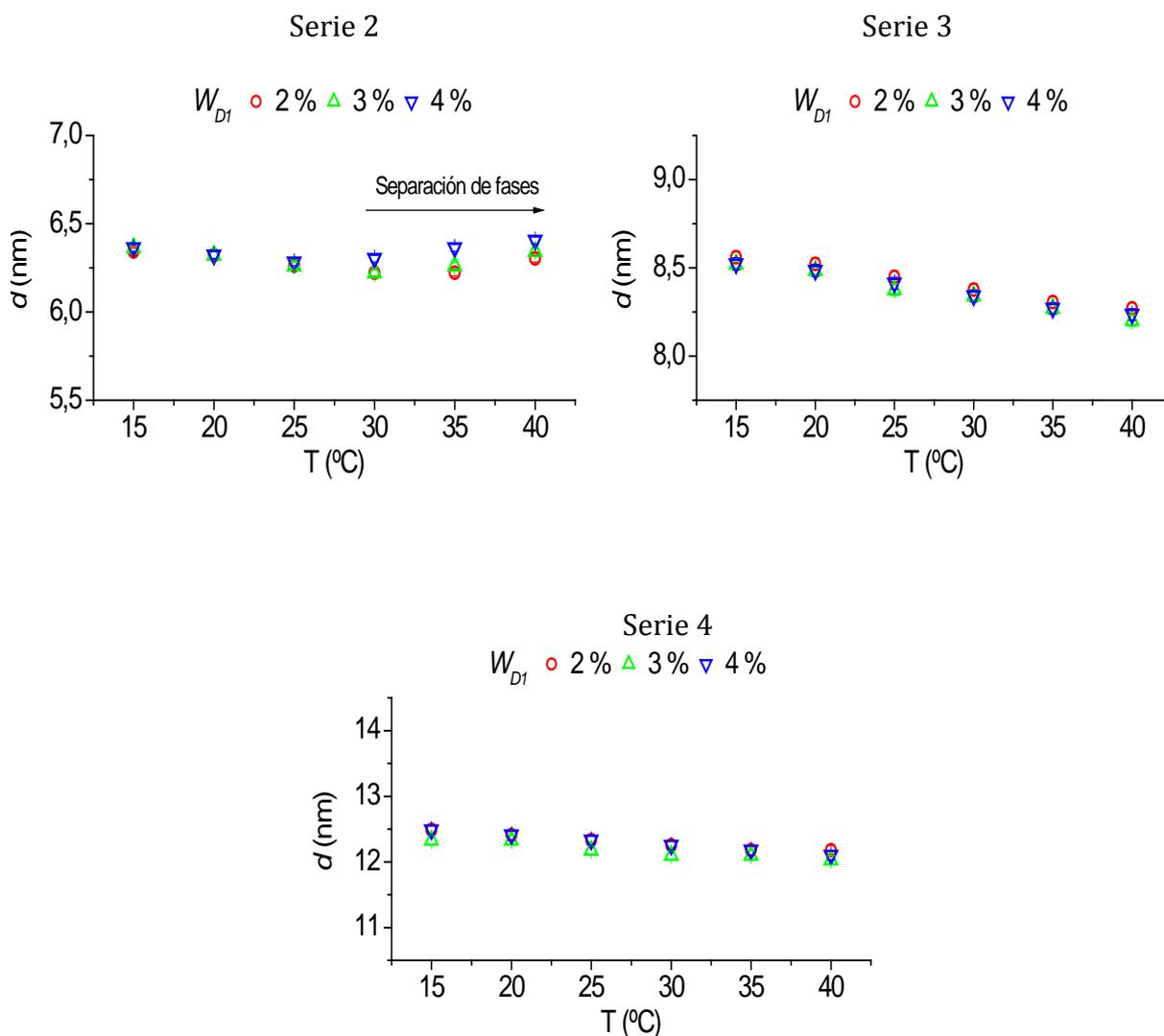


Figura III-26 Espaciado laminar del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N,N -dimetilacrilamida) en función de la temperatura, para las muestras que son monofásicas a 25 °C.

El espaciado de la fase laminar está influenciado por el contenido de agua y de polímero. El primer componente determina la magnitud de la interacción electrostática repulsiva entre las bicapas mientras que el segundo componente introduce una interacción atractiva como consecuencia del distanciamiento del polímero de las

inmediaciones de la bicapa debido a un efecto entrópico [Daoud 1977], [Ligoure 1997] y es la ponderación de ambos efectos la que determina el espaciado final. En consecuencia, el módulo de compresibilidad viene determinado por la suma de dos factores que corresponden a las interacciones electrostáticas, \bar{B}_{el} y la presencia del polímero, \bar{B}_{pol} :

$$\bar{B} = \bar{B}_{el} + \bar{B}_{pol} \quad (III-30)$$

\bar{B}_{el} es positivo, mientras que el factor \bar{B}_{pol} es negativo y su valor absoluto aumenta con la concentración de polímero. Por lo tanto, la interacción atractiva que introduce el polímero produce una disminución en el módulo de compresibilidad de la bicapa. El sistema laminar será estable siempre que el balance de ambos factores sea positivo [Ligoure 1997].

En estas muestras el diámetro promedio de las macromoléculas es inferior al espesor de la capa de agua ya que $d_w > 3,7$ nm. Además, el polímero está por debajo de la concentración crítica de solapamiento por lo que hay un régimen diluido en el que las moléculas de polímero no están distorsionadas y retienen su conformación (régimen 3D-D).

En la Figura III-27 se observa que, para las Series 2 y 3, el espaciado no varía de forma significativa. Por otra parte, sí se detecta una ligera disminución de d con la concentración de polímero en la Serie 4. En esta serie, el mayor contenido de agua hace que la interacción repulsiva entre las bicapas sea menor y como resultado, la interacción atractiva producida por el polímero gana importancia, lo que explica la disminución del espaciado en presencia de polímero.

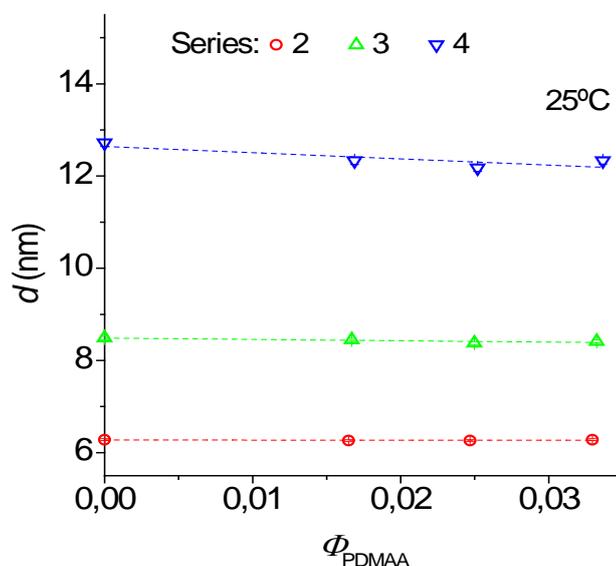


Figura III-27 Espaciado laminar para las muestras monofásicas a 25°C del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PDMAA en función de la fracción en volumen de polímero.

III.1.4.2. Efecto de la poli(*N*-isopropilacrilamida)

Con el fin de analizar el efecto de la poli(*N*-isopropilacrilamida) en la estructura del sistema formado por mezclas del líquido iónico $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$, 1-decanol y agua se han preparado cuatro series de muestras en las que se mantiene constante la concentración de la bicapa y su composición ($R=2$), pero se varía la concentración de polímero:

- Serie 1: $W_{\text{ROH}} = 21\%$, $W_{\text{LI}} = 26\%$ y contenido de polímero variable ($W_{\text{PN}} = 2\text{-}4\%$).
- Serie 2: $W_{\text{ROH}} = 16\%$, $W_{\text{LI}} = 21\%$ y contenido de polímero variable ($W_{\text{PN}} = 2\text{-}4\%$).
- Serie 3: $W_{\text{ROH}} = 12\%$, $W_{\text{LI}} = 15\%$ y contenido de polímero variable ($W_{\text{PN}} = 2\text{-}4\%$).
- Serie 4: $W_{\text{ROH}} = 8\%$, $W_{\text{LI}} = 10\%$ y contenido de polímero variable ($W_{\text{PN}} = 2\text{-}4\%$).

Estas series se han preparado empleando un polímero que tiene un radio hidrodinámico similar a la PDMAA 1 y, debido a la estrategia seguida en la preparación de las muestras, también es posible reagruparlas en series de dilución en las que se mantiene constante el contenido de polímero.

III.1.4.2.1. Aspecto macroscópico de las muestras

Todas las muestras preparadas son de color amarillento a temperatura ambiente. Las muestras de la Serie 4, con mayor contenido de agua, son muy viscosas y presentan una sola fase macroscópica, mientras que en el resto se aprecia separación de fases. La fase superior es un líquido viscoso y es la fase mayoritaria, mientras que la inferior es de aspecto geloso y supone una cantidad pequeña de la muestra total.

Todas las muestras exhiben anisotropía cuando se observan con polarizadores cruzados (ver Figura III-28), no obstante, en las muestras con separación de fases, la fase inferior parece no ser anisotrópica. En la fase superior de las muestras de la Serie 1, con mayor contenido de surfactante, se aprecia una textura coloreada. Mientras que en las muestras de la Serie 4 y en la fase superior de las Series 2 y 3, la textura es homogénea formada por dominios muy pequeños.

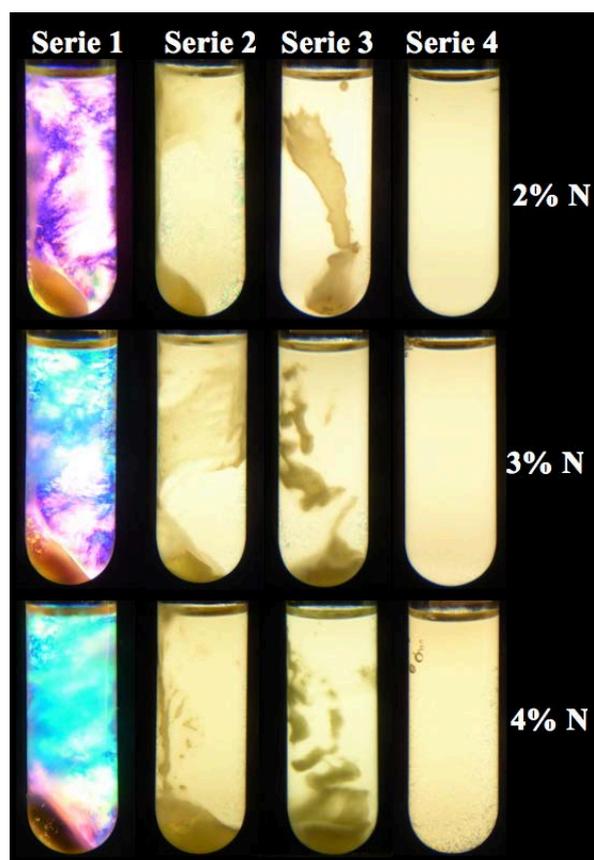


Figura III-28 Aspecto de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con poli(*N*-isopropilacrilamida) cuando se observan con polarizadores cruzados

III.1.4.2.2. Difracción de rayos X

Se han realizado medidas de SAXS de las muestras correspondientes a las cuatro series preparadas. Las muestras con separación de fases se han medido a 25°C , mientras que las de la Serie 4, que tienen solo una fase macroscópica, se han medido a diferentes temperaturas

En la Figura III-29 se muestran los difractogramas a 25°C y en las Tablas III-16 a III-19 se recopilan las posiciones de los picos encontrados y los espaciados característicos.

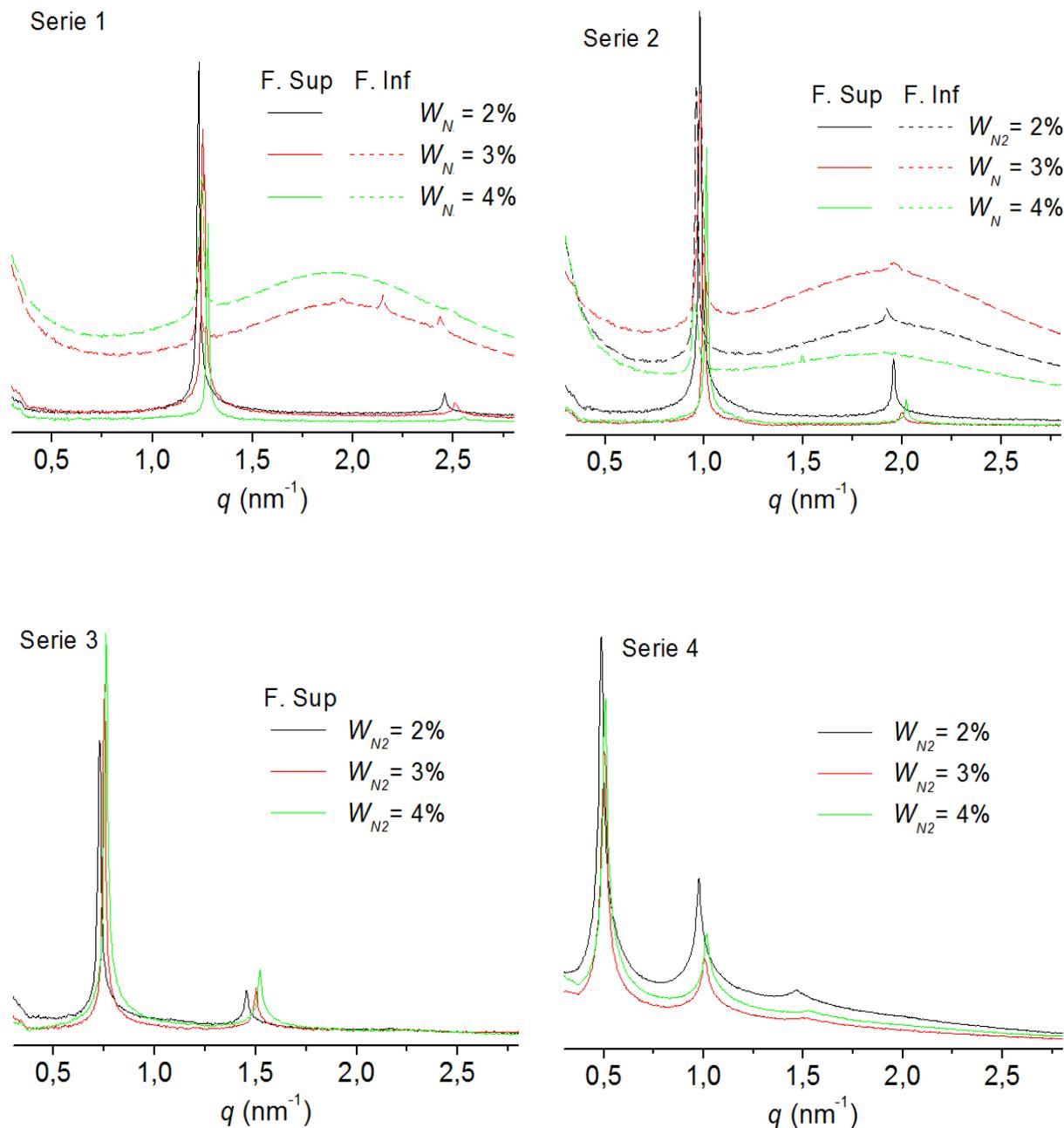


Figura III-29 Difractogramas de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PNIPAA a 25°C . Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.

En los difractogramas de las muestras de la Serie 4 se observan tres picos que están en posiciones relativas 1:2:3, indicando que existe un ordenamiento de tipo laminar. Este mismo patrón se detecta también en los difractogramas de la fase superior de las muestras con separación de fases macroscópica.

La fase inferior ha sido también analizada para las Series 1 y 2, aunque es importante destacar que no ha sido posible separar la fase inferior de la superior correctamente debido a la similitud de sus características reológicas. Por otra parte, en la Serie 3 la cantidad de fase inferior es pequeña, impidiendo su caracterización. En los difractogramas de la fase inferior aparece una banda ancha que se debe a la difusión proveniente de una fase isotrópica. Adicionalmente aparecen unos picos debidos a la contaminación con la fase superior. Estos picos tienen una baja intensidad, de hecho para detectarlos ha sido necesario emplear un tiempo de acumulación cinco veces superior al utilizado para la fase superior, lo que sugiere que la proporción de fase ordenada es pequeña, confirmando que se trata simplemente de una contaminación. También se puede apreciar que están desplazados a menores valores de q con respecto a los de la fase superior, indicando que tras el proceso de separación, se produce un re-equilibrio en la fase inferior separada.

Tabla III-16 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las muestras de la Serie 1 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA a 25°C.

Muestra	Φ_{LI} $\pm 0,002$	Φ_{ROH} $\pm 0,001$	Φ_{H2O} $\pm 0,001$	$\Phi_{pol.}$ $\pm 0,004$	$q_1 \pm 0,003$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,003$ (nm^{-1})	$d \pm 0,01$ (nm)
N²H51_{C00}-21/26 Fase sup.	0,264	0,236	0,483	0,017	1,231	2,459	5,10
N³H50_{C00}-21/26 Fase sup.	0,265	0,237	0,474	0,025	1,251	2,507	5,02
N⁴H49_{C00}-21/26 Fase sup.	0,264	0,237	0,466	0,033	1,276	2,552	4,92

Tabla III-17 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las muestras de la Serie 2 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA a 25°C.

Muestra	Φ_{LI} $\pm 0,002$	Φ_{ROH} $\pm 0,001$	Φ_{H2O} $\pm 0,001$	$\Phi_{pol.}$ $\pm 0,004$	$q_1 \pm 0,003$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,003$ (nm^{-1})	$d \pm 0,02$ (nm)
N²H61_{C00}-16/21 Fase sup.	0,211	0,190	0,582	0,017	0,978	1,955	6,43
N³H60_{C00}-16/21 Fase sup.	0,211	0,190	0,574	0,025	0,994	1,993	6,32
N⁴H59_{C00}-16/21 Fase sup.	0,212	0,190	0,565	0,034	1,010	2,019	6,22

Tabla III-18 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las muestras de la Serie 3 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA a 25°C.

Muestra	Φ_{LI} $\pm 0,002$	Φ_{ROH} $\pm 0,001$	Φ_{H2O} $\pm 0,001$	$\Phi_{pol.}$ $\pm 0,004$	$q_1 \pm 0,003$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,003$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,01$ (nm^{-1})	$d \pm 0,03$ (nm)
N²H71_{C00}-12/15 Fase sup.	0,158	0,142	0,683	0,017	0,727	1,456	2,18	8,64
N³H70_{C00}-12/15 Fase sup.	0,159	0,143	0,673	0,025	0,753	1,501	2,23	8,35
N⁴H69_{C00}-12/15 Fase sup.	0,159	0,142	0,665	0,034	0,759	1,521	2,25	8,28

Tabla III-19 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 4 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA.

Muestra	T $\pm 0,01$ (°C)	Φ_{LI} $\pm 0,002$	Φ_{ROH} $\pm 0,001$	Φ_{H2O} $\pm 0,001$	$\Phi_{pol.}$ $\pm 0,004$	$q_1 \pm 0,003$ (nm^{-1})	$q_2 \pm 0,003$ (nm^{-1})	$q_3 \pm 0,01$ (nm^{-1})	$d \pm 0,08$ (nm)
N²H80_{C00}-8/10	15	0,105	0,095	0,784	0,017	0,476	0,955	1,43	13,20
	20	0,105	0,095	0,783	0,017	0,479	0,958	1,44	13,11
	25	0,106	0,095	0,782	0,017	0,489	0,978	1,47	12,85
	30	0,106	0,095	0,782	0,017	0,473	0,949	1,43	13,29
	35	0,106	0,095	0,782	0,017	0,470	0,942	1,42	13,38
	40	0,106	0,096	0,781	0,017	0,470	0,939	1,41	13,38

Muestra	T ±0,01 (°C)	Φ _{LI} ±0,002	Φ _{ROH} ±0,001	Φ _{H2O} ±0,001	Φ _{pol.} ±0,004	q ₁ ±0,003 (nm ⁻¹)	q ₂ ±0,003 (nm ⁻¹)	q ₃ ±0,01 (nm ⁻¹)	d ±0,08 (nm)
N ³ H79 _{COO} -8/10	15	0,105	0,094	0,775	0,026	0,492	0,984	1,48	12,77
	20	0,106	0,094	0,774	0,026	0,492	0,987	1,49	12,77
	25	0,106	0,095	0,774	0,026	0,502	1,006	1,51	12,52
	30	0,106	0,095	0,773	0,026	0,486	0,978	1,46	12,94
	35	0,106	0,095	0,773	0,026	0,479	0,961	1,42	13,11
	40	0,107	0,095	0,773	0,026	0,476	0,958	1,44	13,20
N ⁴ H78 _{COO} -8/10	15	0,104	0,094	0,767	0,034	0,492	0,984	1,48	12,77
	20	0,105	0,094	0,767	0,034	0,495	0,990	1,49	12,68
	25	0,105	0,095	0,766	0,034	0,508	1,016	1,53	12,36
	30	0,105	0,095	0,766	0,034	0,489	0,981	1,46	12,85
	35	0,105	0,095	0,765	0,034	0,479	0,958	1,43	13,11
	40	0,106	0,095	0,765	0,034	0,476	0,955	1,42	13,20

Para analizar los resultados obtenidos conviene comparar el tamaño del polímero con el espaciado de la capa de agua, d_w . El espesor de la bicapa promedio para $R=2$ es $d_o = 2,5$ nm; a partir de este valor y de los espaciados que aparecen en la Tabla III-16 se puede estimar que d_w está en el intervalo 9,9–10,4 nm para la Serie 4 a 25°C. En las muestras de las otras series, la separación de fases puede hacer que la composición de la bicapa cambie. Empleando en estos casos el método descrito anteriormente para las muestras con PDMAA, se puede estimar que d_w varía en los siguientes intervalos: 2,4–2,8 nm para la Serie 1; 3,7–4,1 para la Serie 2 y 5,8–6,3 para la Serie 3. Por otra parte, el volumen hidrodinámico de los ovillos moleculares se puede evaluar a partir de los datos de viscosidad intrínseca y del peso molecular promedio viscoso como:

$$V_h = [\eta]\bar{M}_v \quad (III-31)$$

Y, asumiendo que las macromoléculas tienen forma esférica, se puede calcular su diámetro promedio con:

$$D_h = 2 \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_h} \quad (III-32)$$

A partir de la expresión (III-32) se obtiene un valor promedio de $D_h=3,6$ nm para la PNIPA empleada. Comparando este valor con los d_w de las diferentes muestras se puede comprobar que, para la Serie 1, el polímero tiene mayor tamaño, por lo que no podría permanecer confinado sin deformarse en la capa de agua. Se ha evidenciado anteriormente que, cuando esto ocurre, el polímero se excluye de la fase laminar pudiendo formar una fase isotrópica rica en polímero [Pacios 2005]. En la Serie 2, D_h es similar a d_w , por lo que el polímero podría quedar parcialmente confinado, aunque teniendo en cuenta que se trata de una muestra polidispersa, la fracción de polímero de tamaño mayor quedará también excluida formando una fase isotrópica rica en polímero. En el caso de la Serie 3, el tamaño del polímero es significativamente menor que d_w por lo que se esperaría tener una única fase laminar, sin embargo se obtienen dos fases. Esto indica que un simple análisis basado en el tamaño relativo del polímero y d_w no es suficiente para explicar estos resultados. Además, hay que tener en cuenta que la concentración crítica de solapamiento para este polímero, determinada a partir de la viscosidad intrínseca, es $c^* = 3,5\%$ y, considerando que el polímero se sitúa en la región acuosa exclusivamente, se puede comprobar que el polímero está por encima de c^* cuando su concentración global es de 3 ó 4%. Por lo tanto, en estos casos, el polímero se encuentra en un régimen semidiluido donde las cadenas no están deformadas ya que $d_w > D_h$ (régimen 3D-SD).

Por otra parte, es necesario considerar la interacción de la PNIPA con el líquido iónico (ver apartado III.1.2). Cuando un polímero interacciona con el surfactante produce una interacción atractiva entre las bicapas. En el caso de bicapas formadas por un surfactante y un alcohol, se ha propuesto que las macromoléculas se adsorben parcialmente sobre la bicapa cambiando la disposición relativa de las moléculas de alcohol y de surfactante en la bicapa y por tanto modificando la distribución de cargas de la interfase y por tanto de la doble capa eléctrica [Freysingas 1999]. También se ha comprobado que, en este tipo de sistemas, existen moléculas de polímero que difunden

libremente, otras que parecen estar adsorbidas permaneciendo inmóviles y otras que difunden muy lentamente, constituyendo estas últimas una población de intercambio entre las moléculas “libres” y las que están adsorbidas. Esto da lugar a un perfil de distribución de la densidad de cadenas de polímero en la capa acuosa que podría jugar un papel importante en el potencial de interacción [Herrman 2016].

Esta modificación de la interacción entre las bicapas puede dar lugar a una desestabilización del sistema laminar. Así, estudios realizados en polímeros que interaccionan con el surfactante indican que, cuando la interacción es muy fuerte, se produce siempre una separación de fases. Es el caso, por ejemplo, de la interacción producida entre polielectrolitos y surfactantes de carga opuesta [Agzenai 2012]. Cuando la interacción con el surfactante es más débil, el polímero induce una desestabilización de la fase laminar, dando lugar a la formación de dos fases: una isotrópica y otra laminar o bien dos fases laminares, dependiendo del contenido de polímero y de la concentración de surfactante [Ficheux 1995].

De acuerdo con esto, en las Series 1, 2 y 3 la presencia del polímero induce la formación de dos fases macroscópicas, una isotrópica y otra laminar. Cabe destacar que en este caso, a diferencia de lo que ocurre con la poli(*N,N*-dimetilacrilamida), la separación de fases no da lugar a una fase esponja sino a una fase isotrópica rica en polímero, que debe estar formada por agregados micelares interaccionando con el polímero. Esto se puede explicar considerando que la presencia de un polímero que interacciona con las bicapas afecta considerablemente al módulo de compresibilidad. \bar{B}_{pol} , que toma valores negativos, es mucho mayor en valor absoluto para los polímeros que interaccionan que para los que no interaccionan y como consecuencia $\bar{B} = \bar{B}_{el} + \bar{B}_{pol}$ puede llegar a ser cero, en cuyo caso se produce una separación de fases $L_{\alpha} + L_1$ [Freysingheas 1999].

En la Figura III-30 se representa el espaciado frente a la temperatura para las muestras de la Serie 4, donde $d_w > D_h$ al igual que ocurre en la Serie 3. Sin embargo, en la Serie 4 no se detecta separación macroscópica de fases. Esto indica que para estas muestras el balance $\bar{B}_{el} + \bar{B}_{pol}$ da lugar a valores positivos que pueden asociarse a la

gran estabilidad de la fase laminar para esta concentración de agua en ausencia de polímero (ver Figura III-22 para $R=2$).

Adicionalmente, como la PNIPA tiene una LCST en torno a 30°C , esta temperatura delimita dos regiones diferentes para el análisis de los resultados:

(i) Cuando $T < 30^{\circ}\text{C}$ se observa una disminución de d con la temperatura. Al igual que ocurre con el sistema sin polímero. Este es un comportamiento característico de la fase L_{α} y se debe a que las cadenas hidrocarbonadas de la bicapa adquieren mayor movilidad al aumentar la temperatura. Se observa que el espaciado disminuye con el contenido de polímero (ver como ejemplo Figura III-31) debido a la interacción atractiva del polímero.

(ii) Cuando $T \geq 30^{\circ}\text{C}$ el espaciado aumenta con la temperatura. En este caso se supera la LCST existen varios factores que contribuyen a variar el espaciado del sistema laminar:

- El colapso del polímero da lugar a una nueva fase que puede contener, además del polímero, una fracción de 1-decanol y de líquido iónico [Umapathi 2017].
- La desaparición de la interacción atractiva en el sistema laminar como consecuencia de que el polímero deja de estar confinado entre las bicapas.
- La disminución de volumen efectivo en la capa de agua al excluirse el polímero.

Los dos primeros factores contribuyen a un aumento del espaciado, mientras que el último reduciría el espaciado. Los resultados obtenidos indican que los dos primeros factores deben ser los predominantes.

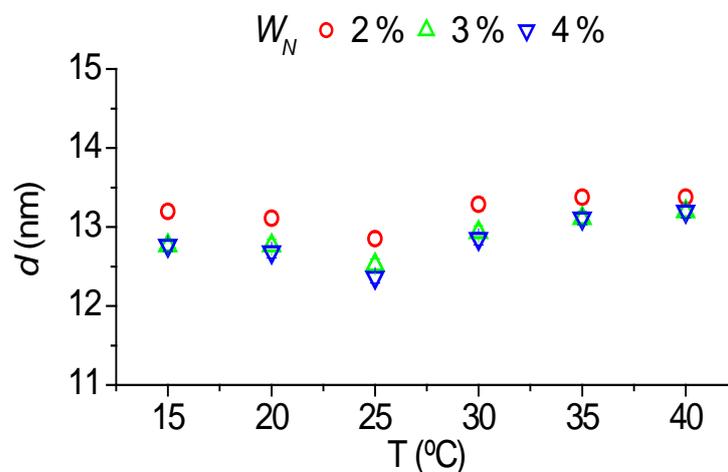


Figura III-30 Espaciamientos laminares de las muestras de la Serie 4 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PNIPA en función de la temperatura.

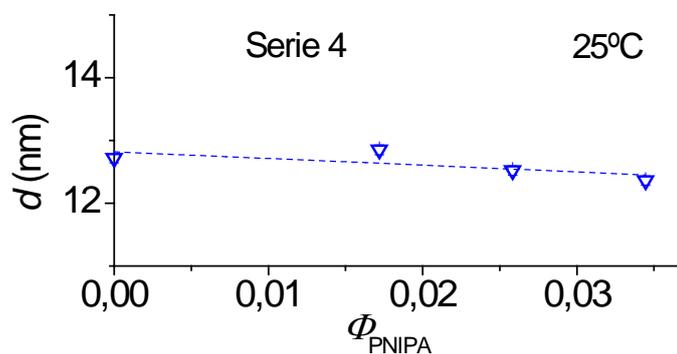


Figura III-31 Espaciamiento laminar para las muestras monofásicas a 25°C del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PNIPA en función de la fracción en volumen de polímero.

III.2. SISTEMAS LIOTRÓPICOS DEL C₁₄[3-mim]Cl Y C₁₆[3-mim]Cl

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para el estudio del comportamiento liotrópico de los líquidos iónicos C₁₄[3-mim]Cl y C₁₆[3-mim]Cl. Siguiendo el mismo procedimiento empleado para el C₁₀[2-mim]Cl se comienza presentando los resultados obtenidos a baja concentración de surfactante, donde se determina la temperatura de Krafft, la formación de micelas y se estudia la interacción del líquido iónico con poli(*N*-isopropilacrilamida) y con poli(*N,N*-dimetilacrilamida). En segundo lugar, se investiga el sistema liotrópico a alta concentración de surfactante en presencia de decanol, caracterizando las mesofases laminares. Finalmente se estudia el efecto de la incorporación de poli(*N*-isopropilacrilamida) o poli(*N,N*-dimetilacrilamida) en dichas mesofases.

III.2.1. Comportamiento liotrópico a bajas concentraciones del C₁₄[3-mim]Cl y C₁₆[3-mim]Cl

III.2.1.1. Temperatura de Krafft

Se ha determinado la temperatura de Krafft para los líquidos iónicos C₁₄[3-mim]Cl y C₁₆[3-mim]Cl mediante micro-DSC y conductividad, siguiendo el mismo procedimiento que se ha explicado para el C₁₀[2-mim]Cl. Las curvas obtenidas por ambas técnicas para estos líquidos iónicos se muestran en la Figura III-32.

Para el C₁₄[3-mim]Cl no se detecta ninguna transición por encima de 0°C que pueda asociarse a la temperatura de Krafft, por ninguna de las dos técnicas. En el caso del C₁₆[3-mim]Cl, por micro-DSC pueden observarse dos picos, el primero de los cuales se debe a la presencia de fases metaestables, mientras que el pico que aparece a mayor temperatura se asocia a la fase estable, y a partir del máximo de este último se determina el valor de T_K . En las medidas de conductividad se comprueba que, al aumentar la temperatura, el segundo punto en el que se presenta un cambio en el comportamiento de la conductividad, que se asocia a la temperatura Krafft, se encuentra

a una temperatura próxima al máximo correspondiente la fase estable observado por Micro DSC. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla III-20.

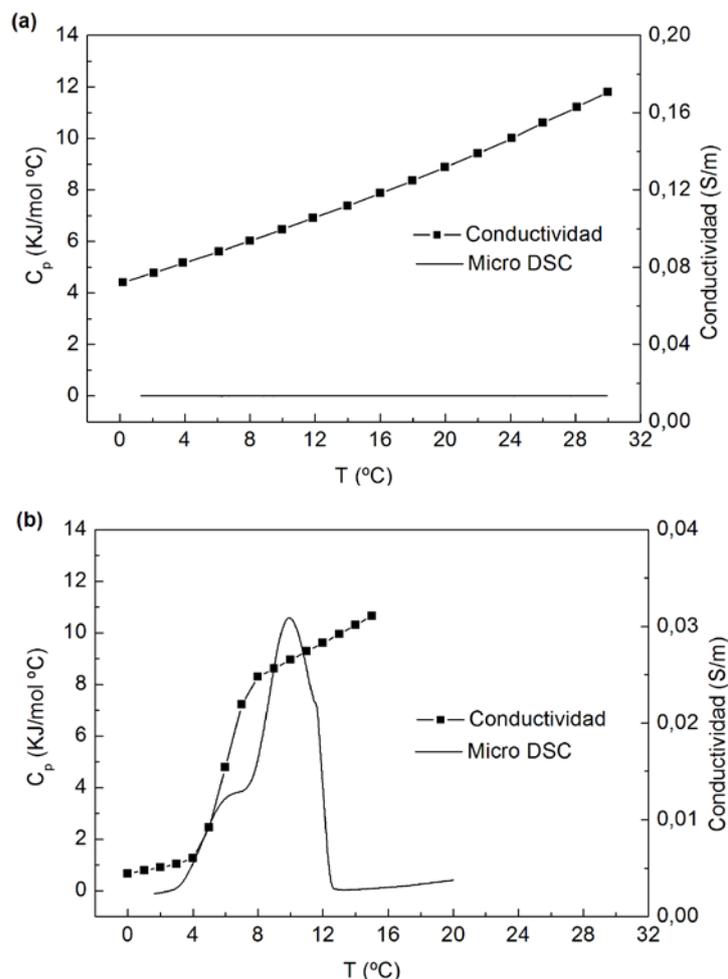


Figura III-32 Curvas obtenidas en la determinación de T_K para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$

Tabla III-20 Temperatura de Krafft del $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$

Surfactante	Temperatura de Krafft (T_K)	
	Conductividad ± 1 (°C)	Micro DSC $\pm 0,5$ (°C)
$C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$	<0 <0 ^b	< 1,5
$C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$	7,4 4 ^a ; 6,4 ^b	10,10 13,5 ^c

Los valores sin superíndice, corresponden a los obtenidos en el presente estudio. Los datos con superíndice se obtienen de las siguientes referencias: ^a[Thomaier 2007], ^b[Luczak 2009], ^c[Wu 2012].

Comparando los resultados obtenidos para T_K , observamos que los valores para un mismo surfactante por ambas técnicas son similares y que a su vez, se encuentran próximos a los que aparecen en la bibliografía. Las diferencias observadas entre los resultados por DSC y conductividad, son similares a las encontradas para otros sistemas, como surfactantes bicefálicos y derivados del ácido ascórbico [Roszak 2009], [Palma 2002].

Se observa que la temperatura de Krafft aumenta la longitud de la parte hidrófoba. Esta variación puede ser atribuible a la solubilidad del surfactante o a la estabilidad de la fase cristalina, ya que las interacciones de van der Waals, que se oponen a la solubilización de los cristales hidratados, aumentan con la longitud de las cadenas alquílicas [Özdil 2015].

III.2.1.2. Formación de micelas

A partir de las medidas de conductimetría y calorimetría de valoración isotérmica (ITC) se obtiene información sobre el proceso de micelización de estos líquidos iónicos. La Figura III-33 muestra las curvas obtenidas por estas técnicas para el $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y el $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ a 25°C . Como se puede observar, el punto en el que cambian las pendientes de las rectas de conductividad y el punto de inflexión para las medidas de ITC, son prácticamente coincidentes. En el caso del $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$, la curva obtenida por ITC, no presenta el típico aspecto sigmoideal sino que se puede observar un máximo que corresponde a la CMC, este comportamiento ha sido también detectado para el dodecil sulfato sódico a 25°C y el cloruro de dodecil trimetilamonio a 30°C [Johnson 1987], [Bai 2005].

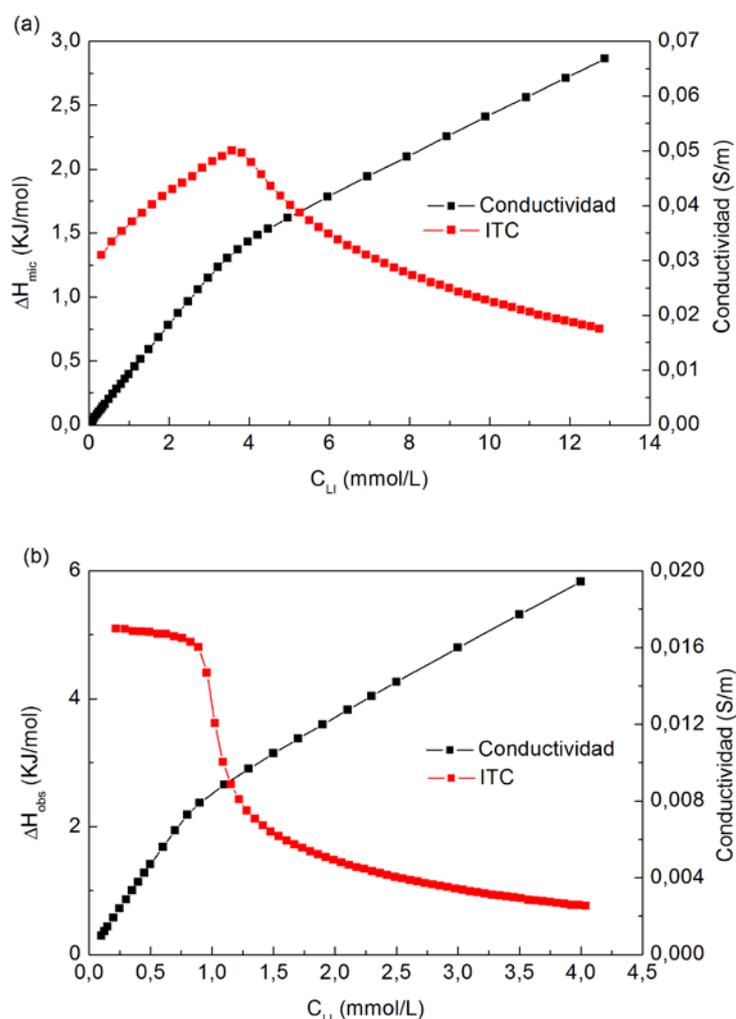


Figura III-33 Curvas obtenidas en la determinación de la CMC por ITC y conductimetría a $25^\circ C$ para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$.

Las medidas de conductividad permiten determinar la CMC a partir del punto de corte de las rectas de la zona pre y post micelar. obtenidas mediante un ajuste de mínimos cuadrados [Williams 1955] y con los valores de las pendientes de las rectas se puede determinar el grado de ionización micelar (α_{mic}), usando el modelo de Frahm's [Zana 1996]:

$$\alpha_{mic} = \frac{m_2}{m_1} \quad (III-33)$$

donde m_1 y m_2 , corresponden a los valores de las pendientes de las regiones pre y post micelar.

En la Figura III-34 se muestran los entalpogramas obtenidos para diferentes temperaturas. Como en el caso del $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl$ se observa un cambio en el proceso de micelización con la temperatura para el $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y el $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$, ya que el perfil de la curva obtenida corresponde a un proceso de micelización endotérmico a $20^\circ C$, y a una temperatura próxima a $25^\circ C$ pasa a ser un proceso exotérmico.

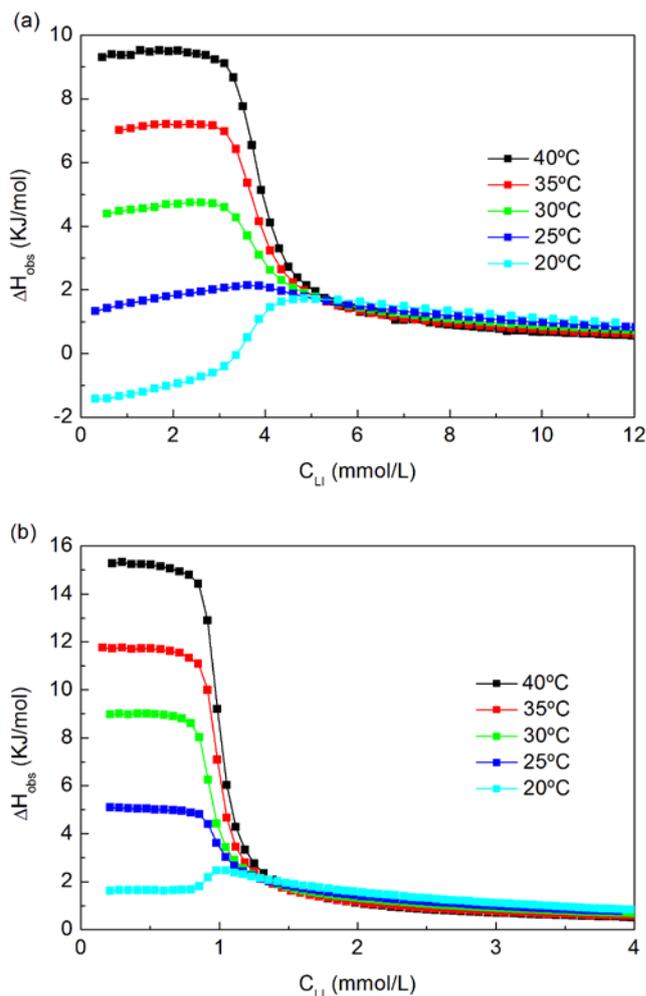


Figura III-34 Perfil de las curvas obtenidas por ITC a diferentes temperaturas para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$.

En la Tabla III-21 se recogen los resultados obtenidos por ambas técnicas para la CMC , el grado de ionización de la micelas y la entalpía de micelización. Se comprueba como la CMC decrece con el incremento del número de carbonos de la cadena alquílica del surfactante. Esto se debe al aumento de las interacciones entre las cadenas

hidrófobas, lo que favorece la agregación. La adición de un grupo metileno, a la cadena alquílica de la parte hidrófoba, disminuye la *CMC* en aproximadamente un factor de dos [Jungnickel 2008].

También se encuentra un aumento del grado de disociación micelar al incrementar la longitud de la cadena alquílica. Esto es atribuible a una mayor interacción de tipo hidrófobo que hace que el número de agregación de las micelas aumente, por lo que se ejerce una mayor atracción sobre las micelas [Dong 2007]. El comportamiento observado en el grado de disociación micelar al variar la longitud de la cadena alquílica es similar al que encontraron por Zana y col. para otros surfactantes catiónicos [Zana 1980].

Tabla III-21 *CMC*, grado de disociación micelar y entalpía de micelización obtenidos para el C_{14} [3-mim]Cl y C_{16} [3-mim]Cl.

Surfactante	T (°C)	CMC (mmol/L)		α_{mic}	ΔH_{mic} (KJ/mol)
		Conductividad	ITC		
C_{14} [3-mim]Cl	20	-	3,64	-	2,27
	25	3,64	3,62	0,41	-0,61
		3,4 ^a	4,6 ^a	0,42 ^a	-0,5 ^a
	30	-	3,68	-	-3,52
		-	3,3 ^b	-	-6,3 ^b
	35	-	3,70	-	-5,97
40	-	3,80	-	-8,36	
C_{16} [3-mim]Cl	20	-	0,92	-	0,83
	25	1,05	0,93	0,36	-3,45
		1,26 ^c	0,75 ^d		-3,40 ^d
	30	-	0,93	-	-7,51
	35	-	0,97	-	-10,68
	40	-	0,99	-	-14,26

Los valores sin superíndice, corresponden a los obtenidos en el presente estudio. Los datos con superíndice se obtienen de las siguientes referencias: ^a[Luczak 2009], ^b[Bai 2008], ^c[Jungnickel 2008], ^d[Heintz 2010].

En general, los resultados obtenidos en nuestro estudio presentan buena concordancia con los bibliográficos.

Las variaciones de ΔH_{mic} son atribuibles a dos tipos de interacciones: hidrofóbicas y electroestáticas [Myers 1999], [Rosen 2004]. Las interacciones hidrofóbicas realizan una aportación negativa a la entalpía de micelización [Bashford 1985], [Nusselder 1992] y esto justifica lo que se observa en la Tabla III-21, donde al aumentar la longitud de la cadena alquílica, es decir al aumentar la hidrofobicidad, se produce una disminución en el valor de la entalpía asociada al proceso de micelización.

En la Figura III-35 se presentan las curvas obtenidas al representar los valores del logaritmo neperiano de la fracción molar de surfactante en la CMC en función de la temperatura, para el $C_{14}[3-mim]Cl$ y el $C_{16}[3-mim]Cl$.

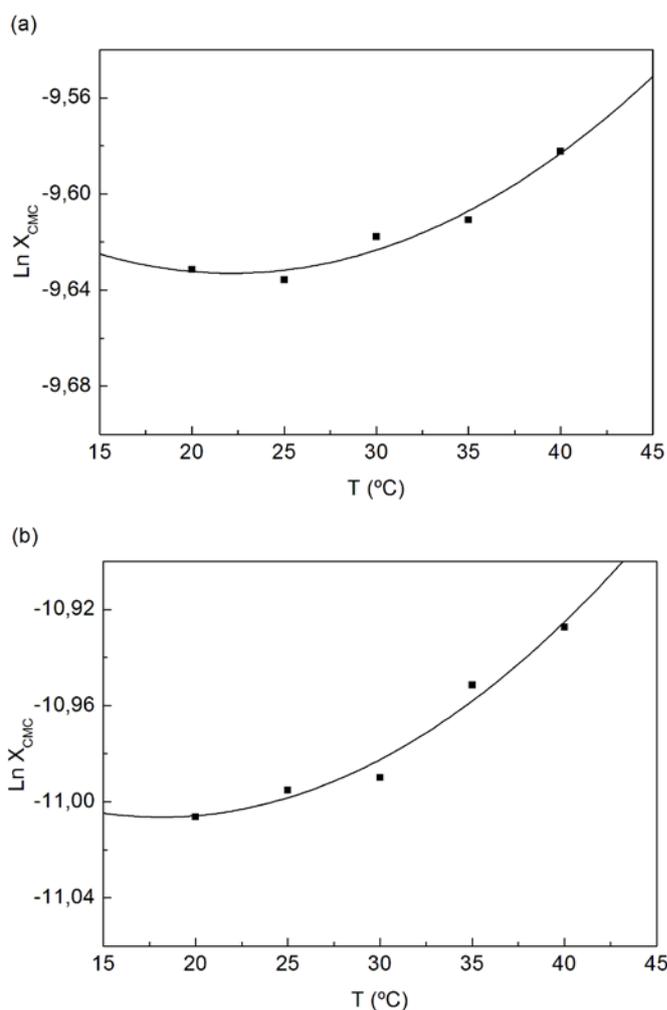


Figura III-35 Representación del logaritmo neperiano de la fracción molar de surfactante en la CMC en función de la temperatura para: (a) $C_{14}[3-mim]Cl$ y (b) $C_{16}[3-mim]Cl$.

Al realizar el ajuste de los datos obtenidos a una parábola (ver Figura III-35), mediante mínimos cuadrados, se obtienen los valores de T_{min} , que para el $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y el $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ son 22 y 19°C respectivamente; y cuyos coeficientes de correlación son 0,966 y 0,974. El incremento de la longitud de la cadena alquílica produce un desplazamiento de T_{min} hacia menores temperaturas debido al aumento de la hidrofobicidad [Chen 1998].

En la Figura III-36, se representan los valores de entalpía en función de la temperatura, obtenidos por ITC, para ambos líquidos iónicos.

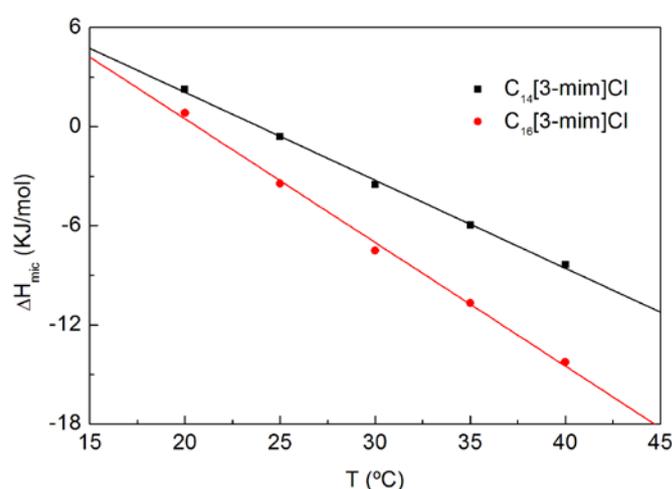


Figura III-36 Entalpía de micelización en función de la temperatura para el $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y el $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$.

Los correspondientes valores para la temperatura a la que el proceso pasa de ser endotérmico a exotérmico, obtenidos a partir del punto en el que el valor para ΔH_{mic} es cero, permiten también determinar T_{min} . Así se obtienen unos valores de 23,9 y 20,6°C para el $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ respectivamente.

Haciendo uso de la ecuación (III-5) se obtiene el valor de $\Delta C_{P\text{mic}}$ para ambos líquidos iónicos y los resultados se muestran en la Tabla III-22. A la vista de los valores de los coeficientes de correlación obtenidos, podemos afirmar que los sistemas estudiados se ajustan a la recta descrita y que los valores de $\Delta C_{P\text{mic}}$ son independientes de la temperatura dentro del intervalo estudiado. Usualmente, la consideración anterior

es solo correcta para un intervalo de temperaturas no muy amplio y determinados surfactantes [Lah 2006], [Mehrian 1993] ya que para gran cantidad de sistemas no se observa una dependencia lineal de ΔH_{mic} con T [Chatterjee 2001], [Kresheck 2006].

Tabla III-22 Parámetros para las rectas correspondientes a las gráficas de ΔH_{mic} vs. T y estimación del número de hidrógenos de la cola hidrofóbica que están o no en contacto con agua.

Surfactante	R	$\Delta C_{P_{mic}}$ (KJ/mol K)	Nº de hidrógenos que no están en contacto con agua	Nº de hidrógenos en contacto con agua
C₁₄[3-mim]Cl	0,999	-0,54	17 3 (grupo metilo terminal) 14 (7 grupos metileno)	12 6 grupos metileno (CH ₂)
C₁₆[3-mim]Cl	0,998	-0,75	23 3 (grupo metilo terminal) 20 (10 grupos metileno)	10 5 grupos metileno (CH ₂)

El valor de $\Delta C_{P_{mic}}$ se ve afectado por la longitud de la cadena alquílica, de forma que cuanto mayor es la longitud de esta, mayor es el cambio en la hidratación provocado por la formación de micelas. Por esta razón la variación en el calor específico debido a la formación de micelas es mayor para el C₁₆[3-mim]Cl con respecto al C₁₄[3-mim]Cl.

Para determinar el número de hidrógenos aislados del contacto con el agua en las micelas, se utiliza la ecuación (III-6) y los datos obtenidos se encuentran en la Tabla III-22. De acuerdo con lo esperado, el número de hidrógenos de la cadena alquílica en contacto con agua es superior en el caso del C₁₄[3-mim]Cl, ya que con el incremento de la longitud de la cadena alquílica aumentan las interacciones de tipo hidrófobo, así como el número de agregación (N_{ag}), por lo que habrá una menor penetración de agua al interior de las micelas en el C₁₆[3-mim]Cl.

III.2.2. Interacción del $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y con PNIPA y PDMAA a bajas concentraciones de surfactante

El estudio de la interacción con polímeros se ha realizado mediante conductimetría e ITC a 25°C. Para la realización de estas medidas se ha tenido en cuenta que el polímero además de ser de fácil disolución en agua, debe tener un peso molecular adecuado, ya que este tipo de estudios no pueden llevarse a cabo con polímeros de bajo peso molecular [García 1997].

III.2.2.1. Estudio de interacciones mediante conductimetría

Las medidas de conductividad se emplean para la determinación de la concentración de surfactante a la cual comienzan a existir interacciones en los sistemas polímero-surfactante (CAC), así como la concentración de surfactante en la que las micelas llegan a saturar las cadenas de polímero (PSP).

Para algunos sistemas, se ha propuesto la existencia de una tercera concentración entre la concentración de agregación crítica, CAC y el punto de saturación del polímero, PSP , que es denominada como C_1' . Aunque la naturaleza de esta concentración no está del todo clara [Goddard 1993], se ha propuesto que está relacionada con el proceso de unión polímero-surfactante, correspondiendo a la concentración de surfactante en la que todas las regiones del polímero que son susceptibles de interaccionar presentan interacción con monómeros de surfactante o micelas de muy bajo número de agregación, de forma que a partir de dicha concentración el valor de N_{ag} se incrementa [François 1985].

El estudio de conductimetría se lleva a cabo mediante un proceso de dilución de una disolución de surfactante y polímero usando como disolvente una disolución de polímero con igual concentración a la anterior; logrando así mantener una concentración de polímero constante durante todo el proceso. Como polímero se utiliza la PNIPA a cuatro concentraciones diferentes (0,05; 0,10; 0,15 y 0,5%). Las representaciones gráficas de los datos obtenidos para los sistemas con y sin polímero, correspondientes a los dos líquidos iónicos estudiados, se muestran en la Figura III-37.

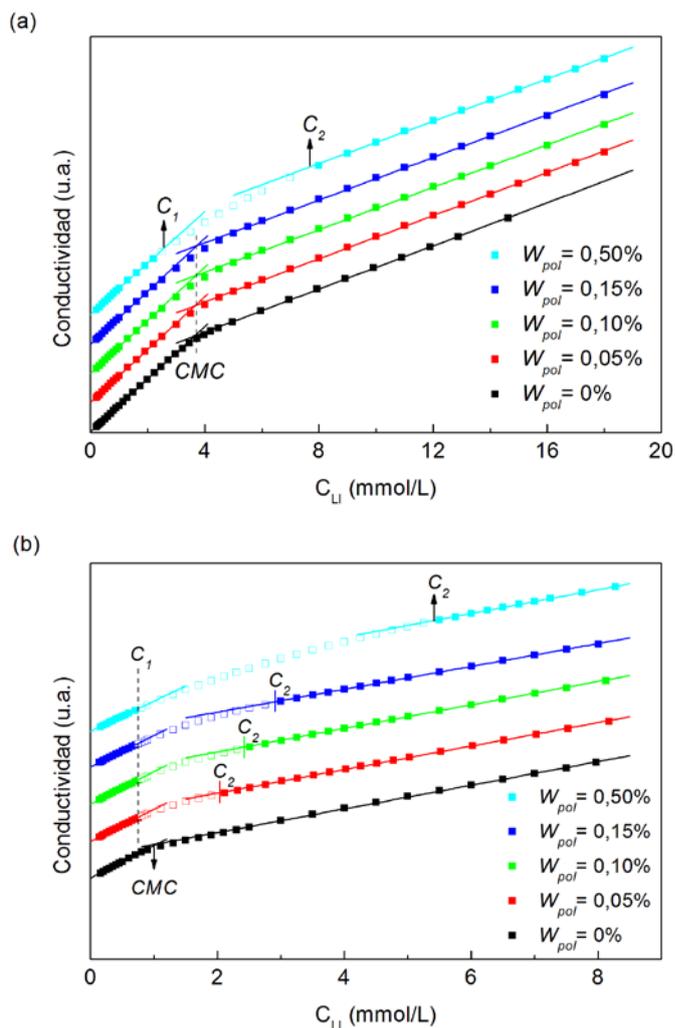


Figura III-37 Gráficas de conductividad en función de la concentración de surfactante, C_L , para los sistemas con y sin polímero, obtenidas para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$. Las curvas de los sistemas con polímero se han desplazado en el eje de las ordenadas para poder tener una mejor diferenciación de las respectivas representaciones.

En el caso del $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$, no se detecta mediante conductimetría una interacción con la PNIPA cuando la concentración de polímero está en el intervalo 0–0,15% ya que no se observan cambios importantes en las curvas respecto del sistema sin polímero y el cambio en la pendiente de la curva se corresponde con la *CMC*, que es prácticamente constante. Es necesario elevar la concentración de polímero al 0,5% para poder detectar mediante conductimetría la existencia de interacciones polímero-surfactante. Para el $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$, sí que se detecta mediante conductimetría la existencia de interacciones polímero-LI para todas la concentraciones de polímero

empleadas. Los resultados obtenidos demuestran que al aumentar la longitud de la cadena alquílica aumenta la intensidad de las interacciones. Esta influencia de la longitud de la cadena alquílica del surfactante en las interacciones polímero-surfactante ha sido previamente descrita para la poli(vinilpirrolidona) y la PNIPA, [Gharibi 1998] [Schild 1991].

En la gráfica del $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ con 0,5% de PNIPA y en las del $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ para todas las concentraciones de polímero utilizadas se pueden distinguir tres regiones en las curvas que describen la variación de la conductividad con la concentración de surfactante:

- *Región 1:* corresponde a la zona de bajas concentraciones de surfactante. En ella los valores de conductividad presentan una variación lineal con la concentración. La concentración correspondiente al final de esta región se denomina C_1 .
- *Región 2:* corresponde al intervalo de concentraciones en las que se aprecia una curvatura en la gráfica, esta región es mayor cuanto mayor es el contenido de polímero. Similar comportamiento ha sido encontrado para diversos sistemas polímero-surfactante [Witte 1987], [Wu 2016], [Zanette 1999].
- *Región 3:* para altas concentraciones de surfactante, se presenta de nuevo un comportamiento lineal. La concentración correspondiente al inicio de esta región se denomina C_2 .

Para la determinación de los valores de las concentraciones C_1 y C_2 se ha seguido el procedimiento descrito por Fadnavis y col., así como por François y col. [Fadnavis 1984], [Fadnavis 1985], [François 1985]. Estos autores describen para diferentes sistemas, en los que se utiliza como surfactante dodecilsulfato de sodio y como polímeros polivinil pirrolidona, polióxido de etileno y copolímeros de alcohol vinílico y acetato de vinilo, la existencia de una región de concentraciones en la que la gráfica correspondiente a los valores de conductividad en función de la concentración de surfactante presenta un comportamiento no lineal. Para su análisis dividen dicha región en dos zonas que vienen determinadas por sendas rectas, cuyos puntos de intersección

con las rectas pertenecientes a la regiones 1 y 3 se corresponden con los valores de C_1 y C_2 .

La falta de linealidad en el intervalo de concentraciones C_1-C_2 , puede considerarse una evidencia de la existencia de diferentes tipos de agregados [Minatti 1996] que pueden ser atribuidos al equilibrio existente entre la formación de complejos polímero-surfactante y de micelas libres en disolución [Nagarajan 2001].

En la Tabla III-23 se presentan los valores correspondientes a las pendientes para las regiones en las que la conductividad presenta un comportamiento lineal con la concentración de surfactante (m_1 y m_2), así como el valor del grado de disociación micelar obtenido a partir de dichas pendientes (ecuación (III-33)). También se incluyen los valores obtenidos para las concentraciones C_1 , C_1' y C_2 , siendo C_1' la concentración a la que se presenta el punto de intersección de las dos rectas que se han empleado en la región no lineal para determinar C_1 y C_2 por el método de Fadnavis.

Tabla III-23 Valores para los diferentes parámetros obtenidos a partir de las medidas de conductividad de los sistemas polímero-surfactante estudiados mediante esta técnica

Surfactante	W_{pol} %	$m_1 \pm 0,8$ Scm^2/mol	$m_2 \pm 0,8$ Scm^2/mol	α_{mic} $\pm 0,007$	$C_1 \pm 0,03$ mmol/L	$C_1' \pm 0,03$ mmol/L	$C_2 \pm 0,04$ mmol/L
C₁₄[3-mim]Cl	0	89,6	36,8	0,411	*3,64	-	-
	0,05	90,0	36,8	0,409	*3,67	-	-
	0,10	90,5	36,2	0,400	*3,69	-	-
	0,15	90,3	36,4	0,403	*3,72	-	-
	0,50	87,7	36,1	0,412	2,45	4,78	7,87
C₁₆[3-mim]Cl	0	88,7	32,3	0,364	*1,05	-	-
	0,05	87,6	32,1	0,366	0,74	1,20	2,13
	0,10	88,9	32,1	0,361	0,74	1,41	2,51
	0,15	85,8	31,2	0,363	0,75	1,60	2,92
	0,50	82,2	32,2	0,397	0,74	2,74	5,45

* concentración micelar crítica

Los valores para las pendientes m_1 y m_2 son, considerando el error experimental, prácticamente iguales en los sistemas con y sin polímero para los dos surfactantes estudiados y, por tanto, el grado de ionización micelar obtenido a partir de dichas pendientes no sufre apenas variaciones por la presencia de polímero. Este mismo comportamiento ha sido encontrado por Bó y col. para el sistema etil hidroxietil celulosa–dodecanoato sódico; así como por Froehner y col. para el polióxido de etileno con surfactantes de dodecilsulfato. Estos autores argumentan que el hecho de que la pendiente m_2 (correspondiente a la región 3) y el grado de disociación sean prácticamente los mismos, tanto en ausencia como en presencia de polímero, indica que los agregados que se forman por encima de la CMC o de C_2 son similares [Bó 2005], [Froehner 1998]. Podemos concluir entonces que para estos sistemas con polímero se forman por encima de C_2 micelas libres en disolución con el mismo número de agregación y grado de disociación que las que se forman en ausencia de PNIPA.

En Figura III-38 se muestra el comportamiento del grado de disociación micelar para las concentraciones de polímero estudiadas. Como se puede observar, los valores prácticamente no varían para ninguno de los dos líquidos iónicos (dentro del error de la medida), con la única excepción del punto correspondiente a la mayor concentración de polímero para el C_{16} [3-mim]Cl.

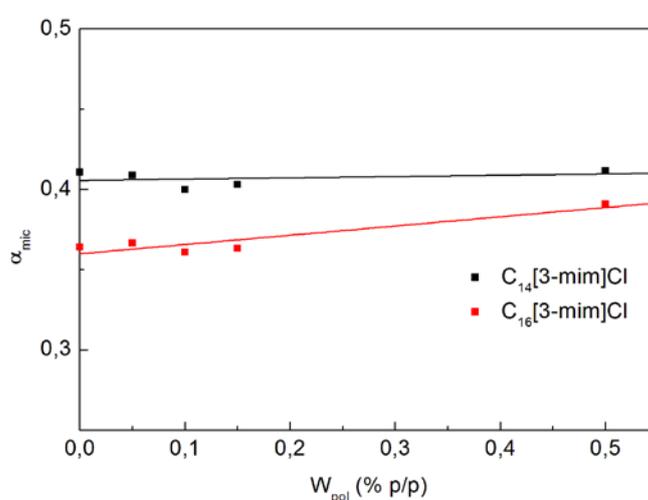


Figura III-38 Variación del grado de ionización micelar (α_{mic}) con el contenido de polímero, W_{pol} .

En la Figura III-39 se muestra la variación con el contenido de polímero de los diferentes parámetros que pueden determinarse a partir de las curvas de conductividad.

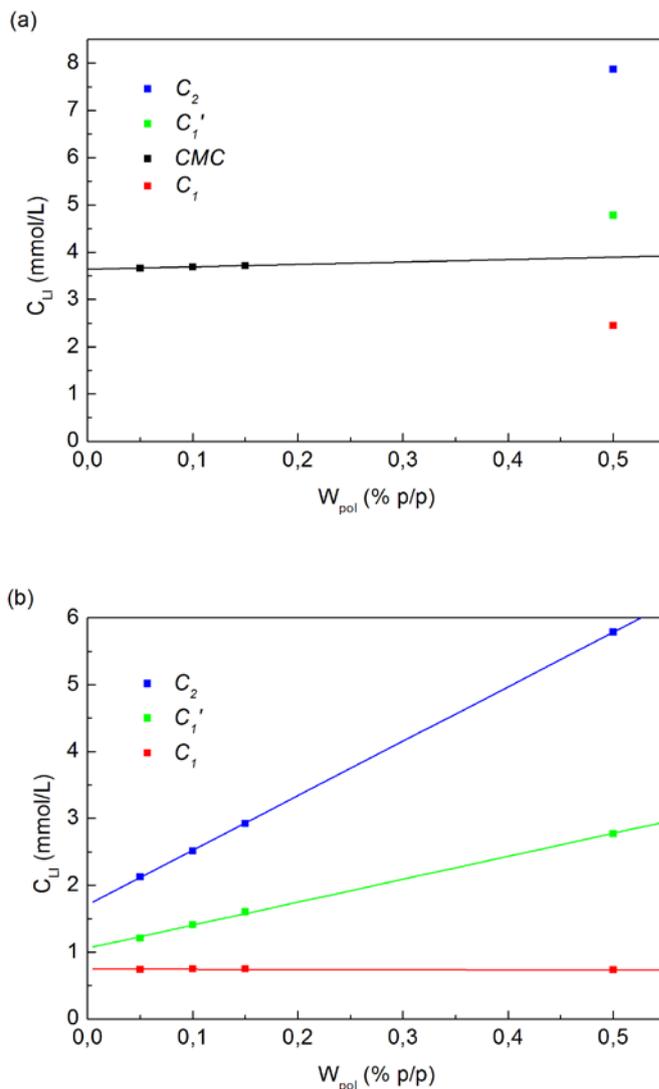


Figura III-39 Variación de la CMC, C_1 , C_1' y C_2 con el contenido de polímero para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$.

Los resultados obtenidos para el sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ -PNIPA no permiten realizar un análisis de la variación de C_1 , C_1' y C_2 con el contenido de polímero. En el caso del $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ con PNIPA, la concentración C_1 no presenta prácticamente variaciones con el contenido de polímero, siendo este comportamiento característico de la CAC [Goddard 1993].

Se observa que tanto la C_2 , como la C_1' aumentan con el contenido de polímero. La concentración denominada como C_1' , se corresponde con aquella en la cual inicia la curvatura en la región comprendida entre C_1 y C_2 [Minatti 1996], [Zanette 1996].

A partir de los valores obtenidos para C_1' y C_2 , se pueden obtener sendas expresiones que permiten determinar los valores de estos parámetros, para el C_{16} [3-mim]Cl, en función de la concentración de PNIPA:

$$C_1' = 1,06 + 3,44 \times W_{pol} \quad (III-34)$$

$$C_2 = 1,71 + 8,16 \times W_{pol} \quad (III-35)$$

siendo los coeficientes de correlación para las ecuaciones (III-34) y (III-35) 0,9995 y 0,9999, respectivamente. El valor de la ordenada en el origen de la expresión obtenida para C_1' coincide con la *CMC* del surfactante, habiéndose encontrado una tendencia similar para el sistema PVP-SDS [Zanette 1996].

Una vez analizada la interacción de la PNIPA con los líquidos iónicos C_{14} [3-mim]Cl y C_{16} [3-mim]Cl se realiza un estudio comparativo usando como polímero la poli(*N,N*-dimetilacrilamida). Se ha elegido la denominada en el presente trabajo como PDMAA 2 cuyo peso molecular es $M_w = 100.000$ g/mol, empleando una concentración de polímero de 0,50% (p/p). El peso molecular y la concentración del estudio se eligen teniendo en cuenta que para valores muy bajos de ambos, podrían no ser observables las interacciones. Las curvas obtenidas para los dos líquidos iónicos se muestran en la Figura III-40

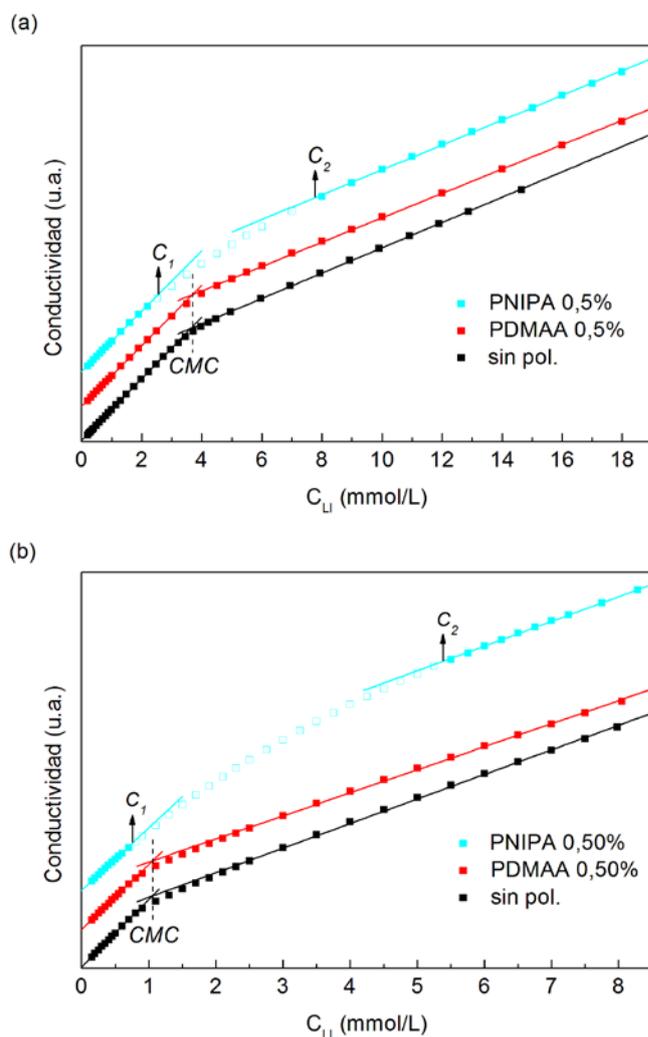


Figura III-40 Gráficas de conductividad obtenidas para los sistemas con polímero(0,5% p/p) y en ausencia del mismo: (a) $C_{14}[3-mim]Cl$ y (b) $C_{16}[3-mim]Cl$.

Como se puede observar en la Figura III-40, los perfiles de las curvas para los sistemas sin polímero y con PDMAA 2 al 0,5 % son los mismos. Se incluye a efecto comparativo la curva correspondiente a la PNIPA, donde se observa una amplia zona que presenta una curvatura y que, como indicamos anteriormente, indica la existencia de interacción entre el polímero y el surfactante. A modo de resumen, en la Tabla III-24 se presentan los resultados obtenidos en los diferentes sistemas estudiados.

Tabla III-24 Resultados obtenidos para $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ con 0,50% de PNIPA y PDMAA 2.

<i>Surfactante</i>	$W_{pol}(\%)$	m_1 $\pm 0,8$	m_2 $\pm 0,8$	α_{mic} $\pm 0,007$	C_1 $\pm 0,03$	C_1' $\pm 0,03$	C_2 $\pm 0,04$
$C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$	0	89,6	36,8	0,411	*3,64	-	-
	0,5 PNIPA	89,1	35,7	0,400	2,45	4,78	7,87
	0,5 PDMAA	87,9	35,4	0,403	*3,69	-	-
$C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$	0	88,7	32,3	0,364	*1,05	-	-
	0,5 PNIPA	82,2	32,1	0,391	0,74	2,74	5,45
	0,5 PDMAA	85,3	30,3	0,355	*1,06	-	-

* concentración micelar crítica

Los valores de las pendientes, grado de disociación micelar y la presencia de un solo punto en el que cambia la pendiente de las curvas (correspondiente a la *CMC*), así como el hecho de que dicho punto coincida en los sistemas con y sin PDMAA, conducen a la conclusión de que no se llevan a cabo interacciones entre la PDMAA y los surfactantes estudiados, o que en el caso de que estas se presenten, son demasiado débiles en comparación con las que se presentan con la PNIPA y por tanto indetectables mediante esta técnica.

Este resultado parece indicar que, en el caso de la PNIPA, las interacciones entre los líquidos iónicos estudiados y el polímero son predominantemente de tipo hidrofóbico, no obstante no se pueden descartar interacciones específicas, como por ejemplo por enlaces de hidrógeno. Mientras que para la PDMAA, el polímero carece de una cadena alquílica de suficiente longitud para que se lleven a cabo este tipo de interacciones.

III.2.2.2. Estudio de interacciones mediante valoración calorimétrica isotérmica (ITC)

Mediante medidas de ITC se pueden determinar, de forma directa, importantes parámetros en las interacciones polímero-surfactante como son la concentración de

agregación crítica (*CAC*), el punto de saturación del polímero (*PSP*) o la entalpía de interacción.

Inicialmente se determina el calor de dilución de la disolución de polímero que se va a utilizar, usando como disolvente el agua. En estos sistemas, hemos podido constatar que los valores obtenidos son despreciables para todas las concentraciones de polímero utilizadas.

En el caso de sistemas polímero-surfactante no interaccionantes, las curvas obtenidas cuando se inyecta disolución de surfactante en agua o en una disolución de polímero son idénticas; mientras que si existe interacción las curvas difieren [Kwak 1998], [Mohsenipour 2015]. En la Figura III-41 se puede apreciar que los entalpogramas obtenidos para los sistemas con y sin PNIPA son muy diferentes, lo que denota la existencia de interacciones entre las cadenas de polímero y los líquidos iónicos.

Los perfiles de las curvas obtenidas para los sistemas con PNIPA, presentan un crecimiento inicial en el valor de la entalpía observado (ΔH_{obs}), hasta que se alcanza un máximo a una concentración de líquido iónico (C_{max}), para posteriormente decrecer hasta coincidir con la curva obtenida para los sistemas sin polímero. Este mismo comportamiento ha sido encontrado en diferentes sistemas polímero-surfactante catiónico [Li 2004], [Niemiec 2008], [Olofsson 1994], [Wang 1995], [Wang 2014]; y en particular por Loh y col. para las disoluciones acuosas de PNIPA-bromuro de trimetilhexadecilamonio y PNIPA-cloruro de dodecilamonio [Loh 2004].

El incremento inicial observado en los valores de la entalpía del sistema con polímero respecto de la dilución del surfactante en agua, indica que ocurre un proceso endotérmico que se debe a la deshidratación de segmentos del polímero y a la asociación de estos con las moléculas de surfactante a través de interacciones de tipo hidrofóbico [Mohsenipour 2015], [Sharma 2015 b]. De acuerdo con esto, en la etapa inicial en la formación de agregados PNIPA-LI deben producirse interacciones de tipo hidrofóbico entre una molécula de surfactante y el grupo isopropilo de la PNIPA. Este tipo de interacciones ha sido previamente propuesto por diversos autores para el sistema PNIPA-dodecilsulfato sódico, basándose en los resultados obtenidos por

diferentes técnicas, entre las que se incluyen fluorescencia, difracción de neutrones y resonancia magnética nuclear [Winnik 1991 a], [Winnik 1996], [Mears 1997], [Chen 2011], [Chen 2012].

En general, un cambio importante en una cantidad termodinámica, como el máximo en los valores de la entalpía observados tras cada inyección de surfactante ΔH_{obs} , suele estar relacionado con la existencia de cambios estructurales en el sistema. A partir del máximo, que se produce a la concentración C_{max} , se lleva a cabo un proceso en el que se incrementa el número de unidades de surfactante en cada punto activo del polímero, con la consecuente formación de agregados compuestos por polímero y varios monómeros de surfactante. La formación de agregados trae consigo un aumento de la carga en cada punto de interacción del polímero y por tanto un incremento de las repulsiones electrostáticas, las cuales son atenuadas mediante cambios conformacionales en las cadenas de polímero. Debido a esto, los cambios observados en los valores de entalpía tras cada adición de valorante son cada vez menos endotérmicos [Dan 2007], [Li 1999], [Li 2005].

Finalmente, las curvas para los sistemas con y sin polímero convergen a una concentración denominada punto de saturación del polímero (*PSP*), a partir de la cual, tras cada adición de valorante, solo se lleva a cabo la dilución de las micelas.

En el caso del *PSP*, lo más apropiado es indicar el intervalo de concentraciones en el que se produce el punto de convergencia de los entalpogramas correspondientes a los sistemas con y sin polímero (teniendo en cuenta el orden de error en la medida) [Loh 2004]. No obstante, otros autores realizan una estimación de dicho punto definiéndolo como la concentración a partir de la cual la derivada de la curva de la entalpía observada en función de la concentración de surfactante se hace cero, dentro de los límites del error en la medida [Dai 2001 a], [Kwak 1998].

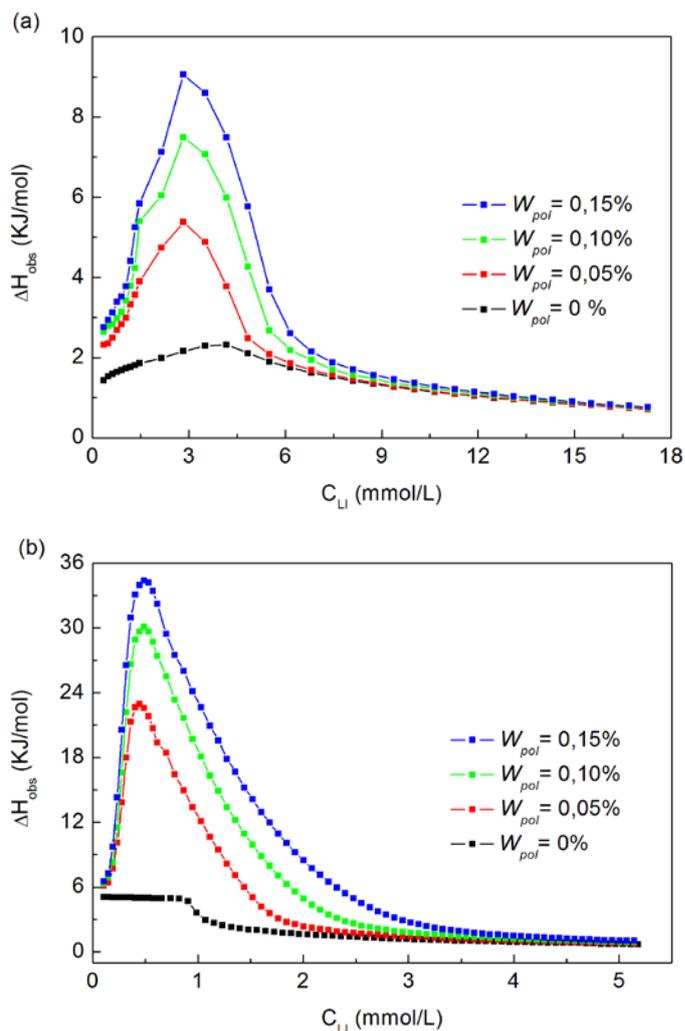


Figura III-41 Entalpogramas obtenidos en disolución acuosa para diferentes concentraciones de PNIPA con: (a) $C_{14}[3-mim]Cl$ y (b) $C_{16}[3-mim]Cl$.

Con el fin de estudiar la región de baja concentración de surfactante, y poder determinar así la concentración de agregación crítica (CAC), se utiliza como valorante una disolución de surfactante con concentración inferior a la que se utiliza en la determinación de la PSP . Los entalpogramas obtenidos se muestran en la Figura III-42, la CAC se define como el punto de inflexión de la gráfica para cada concentración de polímero[Dai 2001 a].

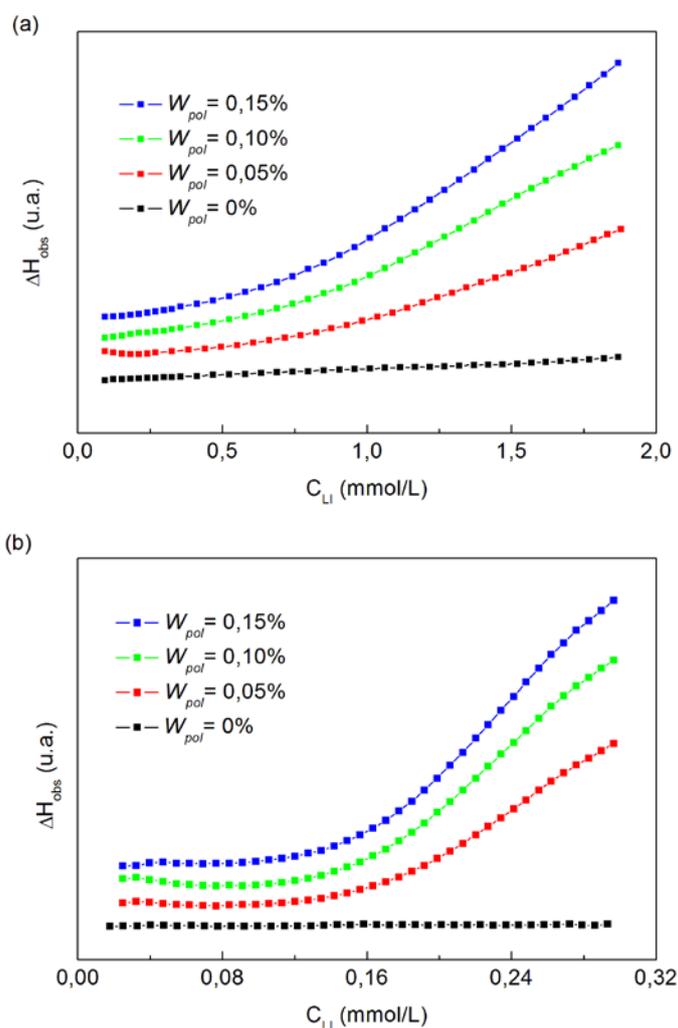


Figura III-42 Entalpogramas obtenidos en disolución acuosa para los sistemas PNIPA-surfactante, en la región de concentraciones inferiores a la CAC: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$. Las curvas de los sistemas con polímero se han desplazado en el eje de las ordenadas para poder tener una mejor diferenciación de las respectivas representaciones.

En la Tabla III-25 se presentan los valores obtenidos para los diferentes parámetros determinados a partir de las medidas de ITC en los sistemas PNIPA-líquido iónico.

Tabla III-25 Valores de CAC , C_{max} , ΔH_{max} y PSP obtenidos para los diferentes sistemas estudiados en función de la concentración de PNIPA (W_{pol}).

Surfactante	W_{pol} (% p/p)	$CAC \pm 0,03$ (mmol/L)	$C_{max} \pm 0,02$ (mmol/L)	$\Delta H_{max} \pm 0,2$ (KJ/mol)	$PSP \pm 0,2$ (mmol/L)
C₁₄[3-mim]Cl	0	*3,69	-	-	-
	0,05	1,40	2,82	5,3	[6-7] 6,2
	0,10	1,36	2,87	7,2	[9-10] 9,2
	0,15	1,25	2,85	8,9	[11-12] 11,8
C₁₆[3-mim]Cl	0	*0,98	-	-	-
	0,05	0,24	0,45	22,9	[2-3] 2,7
	0,10	0,24	0,52	30,1	[3-4] 3,8
	0,15	0,23	0,52	34,4	[4-5] 4,7

*Concentración crítica micelar del surfactante

A partir de los resultados obtenidos se deduce que los valores de la CAC y C_{max} , apenas sufren variaciones cuando cambia la concentración de polímero, mientras que en los valores del máximo de entalpía y de la PSP , se observa un claro aumento con el incremento de la concentración de polímero. El comportamiento observado para los diferentes parámetros obtenidos a partir de las curvas de ITC, ha sido descrito previamente por diversos autores [Dai 2001 b], [Li 2004], [Li 2005].

En el caso del C₁₄[3-mim]Cl, se puede inferir la existencia de interacciones, incluso para bajas concentraciones de PNIPA (0,05%), a diferencia de las medidas conductimétricas, donde solo se apreciaba cuando la concentración era de 0,5 %. Cuando las interacciones polímero surfactante son débiles, la CAC y la PSP no son fácilmente detectables mediante medidas de conductividad [Mohsenipour 2011]. Wettig y col. han estudiado las interacciones entre miembros de la familia de surfactantes del dibromuro de N,N -bis(dimetildodecil)- α,ω -alkanodiamonio con copolímeros tribloque de polióxido de etileno y polióxido de propileno, encontrando que mediante medidas de conductividad solo se observa un leve aumento de la CMC en los sistemas con polímero, respecto del sistema sin polímero. Posteriormente estudiaron los mismos sistemas mediante ITC, pudiendo detectar mediante esta técnica la concentración de agregación

crítica y el punto de saturación del polímero [Wettig 2001], [Li 2005]. Lo anteriormente expuesto pone de manifiesto la mayor idoneidad de la técnica de ITC, sobre todo en el caso de sistemas polímero-surfactante en los que se presentan interacciones débiles y por tanto más difícilmente observables, como es el caso de los surfactantes catiónicos.

Adicionalmente, los valores de la CAC obtenidos mediante ITC son tres veces inferiores a los valores de C_1 determinados mediante conductimetría (ver Tabla III-23), lo que representa una diferencia muy significativa como para ser atribuida al mero hecho de que se trate de técnicas diferentes. Walter y col. así como Kamenka y col., han encontrado para los sistemas PNIPA-dodecilsulfato sódico, PEO-dodecilsulfato de cobre (II) y PVP- dodecilsulfato de cobre (II), que existe asociación de moléculas de surfactante a las cadenas de polímero para concentraciones inferiores a la CAC determinada por fluorescencia y conductimetría [Kamenka 1994], [Walter 1996]. A la vista de los resultados, se podría sugerir que las interacciones entre el surfactante y la PNIPA, se inician en una concentración que se corresponde a la CAC determinada mediante ITC, y que los valores obtenidos para C_1 mediante medidas de conductividad no se corresponden con los valores reales de la CAC , lo que podría atribuirse a la falta de sensibilidad de la técnica [Rodríguez 1998], [Shanks 1992], [Bó 2005].

Tal como se ha indicado anteriormente, C_2 , corresponde a la concentración a la cual se forman micelas libres en disolución. Puesto que los valores obtenidos para la concentración de surfactante a la cual se satura el polímero (obtenidos por ITC), son muy superiores a los valores de C_2 , se puede concluir que la formación de micelas libres ocurre antes de que el polímero se sature de surfactante. Este mismo comportamiento se ha encontrado anteriormente para sistemas formados por diversos polímeros con surfactantes catiónicos o aniónicos [Bloor 1995], [Ghoreishi 1999 a], [Ghoreishi 1999 b], [Wang 2005].

En la Figura III-43, se muestran de forma gráfica los resultados de la CAC , C_{max} y PSP , obtenidos mediante medidas de ITC, para los líquidos iónicos estudiados en función de la concentración de polímero.

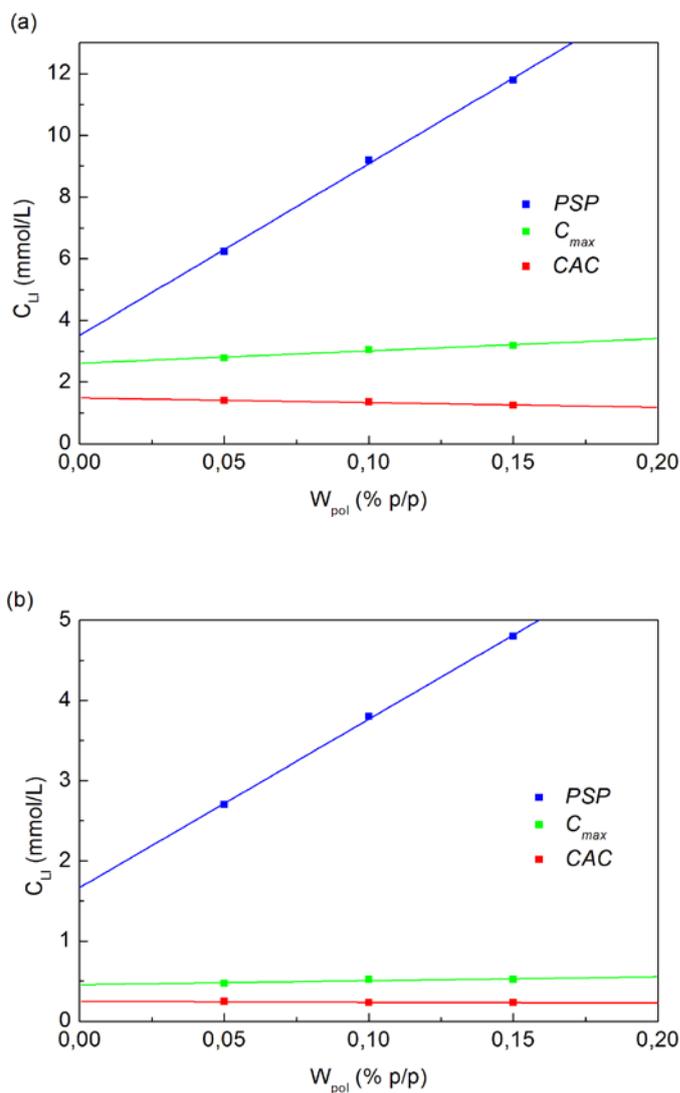


Figura III-43 Comportamiento de la CAC, C_{max} y PSP con el contenido de polímero para: (a) C_{14} [3-mim]Cl y (b) C_{16} [3-mim]Cl.

A partir del ajuste correspondiente a los resultados obtenidos para el punto de saturación del polímero, se puede obtener una expresión que nos permita determinar la PSP en función del contenido de polímero:

$$PSP = 3,5 + 55 \times W_{pol} \quad (III-36)$$

$$PSP = 1,67 + 21 \times W_{pol} \quad (III-37)$$

Las ecuaciones (III-36) y (III-37) corresponden a $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y sus coeficientes de correlación son de 0,9993 y 0,9996 respectivamente. La ordenada en el origen obtenida para el $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$, es prácticamente coincidente con la que se obtiene para C_2 mediante conductimetría (1,71).

La diferencia entre los valores de la PSP y C_2 , para el $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ con 0,05, 0,10 y 0,15% de PNIPA, son 0,6, 1,3 y 1,8 mM/L respectivamente; presentando una variación directamente proporcional al aumento de la concentración de polímero. Así por ejemplo, cuando duplicamos la concentración de polímero, se duplica el número de puntos activos en los que se lleva a cabo la formación de complejos polímero-surfactante y por tanto, una vez se forman las micelas libres, se requiere el doble de moléculas de surfactante para alcanzar la saturación.

III.2.2.3. Parámetros termodinámicos de interacción

A partir de los valores para la CAC , determinados mediante ITC y del grado de ionización de las micelas determinado por conductimetría, α_{mic} , se puede determinar el cambio de la energía libre de Gibbs para el proceso de agregación polímero-surfactante (ΔG_{agr}), mediante la siguiente expresión [Bao 2008], [Dai 2004 b], [Goddard 1993]:

$$\Delta G_{agr} = (2 - \alpha_{mic}) RT \ln X_{CAC} \quad (III-38)$$

donde X_{CAC} es la fracción molar de surfactante en la CAC .

Una vez calculado el valor de ΔG_{agr} , se puede determinar el valor de la energía libre de interacción polímero-surfactante (ΔG_{int}), que proporciona una idea de la intensidad de dichas interacciones y el valor de la entropía de interacción polímero-surfactante (ΔS_{int}), empleando las siguientes las expresiones [Bai 2002], [Yang 2013]:

$$\Delta G_{int} = \Delta G_{agr} - \Delta G_{mic} \quad (III-39)$$

$$\Delta S_{int} = \frac{\Delta H_{int} - \Delta G_{int}}{T} \quad (III-40)$$

donde el cambio de entalpía asociado a la interacción, ΔH_{int} , se calcula a partir de la diferencia entre la entalpía de dilución del surfactante en agua pura y en la disolución de polímero. Para ello se sustrae la integral de la curva obtenida por ITC para la dilución del surfactante en polímero de la integral de la curva para la dilución en agua [Loh 2004], [Da Silva 2004]. Los valores obtenidos para los diferentes parámetros termodinámicos se presentan en la Tabla III-26.

Tabla III-26 Energía libre de Gibbs de agregación y parámetros termodinámicos de interacción obtenidos para los sistemas estudiados.

Surfactante	W_{pol} (% p/p)	ΔG_{agr} (KJ/mol)	ΔG_{int} (KJ/mol)	ΔH_{int} (KJ/mol)	ΔS_{int} (J/mol K)
C₁₄[3-mim]Cl	0	-37,78 ^a	-	-0,61 ^a	126 ^a
	0,05	-41,75	-4,0	9,5	172
	0,10	-41,72	-3,9	18,4	202
	0,15	-42,05	-4,3	25,5	227
C₁₆[3-mim]Cl	0	-44,08 ^a	-	-3,45 ^a	136 ^a
	0,05	-49,30	-5,2	14,8	215
	0,10	-49,60	-5,5	25,9	253
	0,15	-49,49	-5,4	36,5	288

^a Parámetros termodinámicos de micelización del surfactante en disolución acuosa.

En la Figura III-44 se muestra de forma gráfica el comportamiento de ΔG_{agr} con el contenido de polímero. La introducción de polímero en el sistema hace que se produzca un descenso en el valor de la energía de Gibbs de agregación, es decir que se obtenga un valor más negativo respecto del sistema sin polímero, indicando que el proceso de agregación entre el polímero y el surfactante es favorable a la temperatura estudiada (25°C). Por otra parte, ΔG_{agr} no varía con el contenido de polímero, lo que sugiere que el proceso solo depende de la naturaleza del polímero y del surfactante. Bai y col., han encontrado un comportamiento similar para el dodecilsulfato sódico y el bromuro de dodecil trimetilamonio con copolímeros de acrilamida-ácido acrílico [Bai 2002].

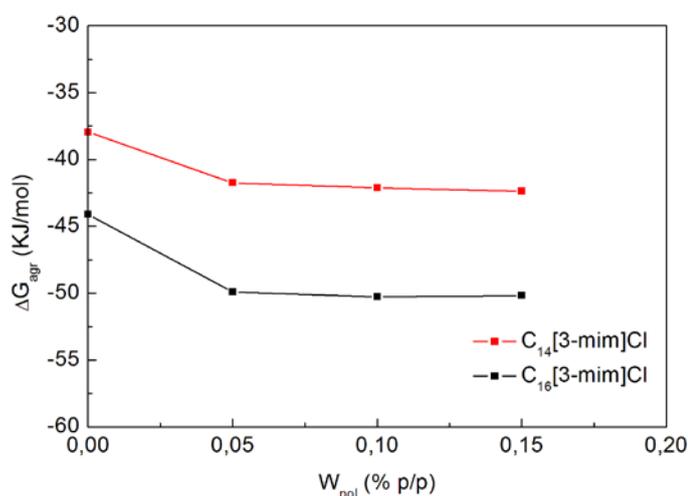


Figura III-44 Variación de la energía libre de Gibbs de agregación con el contenido de polímero

La energía libre de Gibbs de interacción (ΔG_{int}), se puede relacionar con la intensidad de las interacciones entre el polímero y el surfactante. Los valores obtenidos para los diferentes líquidos iónico estudiados, muestran que las interacciones de la PNIPA con $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ son más intensas que con el $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$, debido a la mayor hidrofobicidad del primero, lo que favorece la agregación con el polímero a través de interacciones de tipo hidrófobo. El aumento de los valores de ΔG_{int} con la longitud de la cadena alquílica del surfactante, ha sido previamente descrita para otros sistemas por diversos autores [Chu 1986], [Liu 2011], [Niemic 2008]. En la Figura III-45 se muestra la representación gráfica del comportamiento de los diferentes parámetros de interacción con el contenido de polímero.

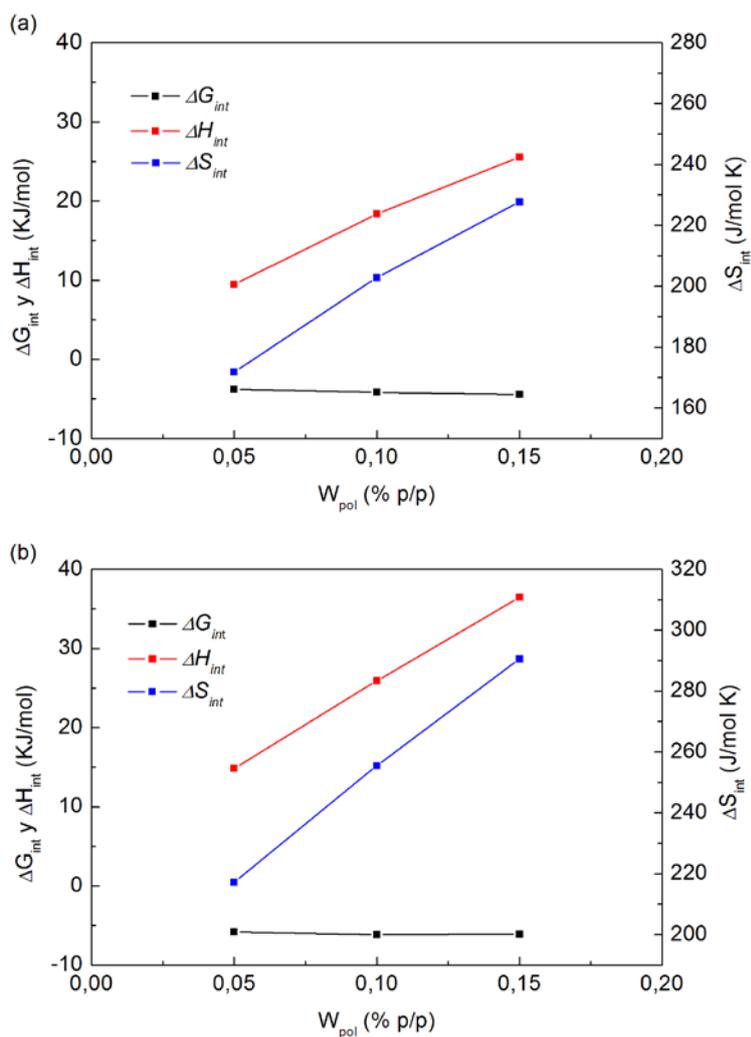


Figura III-45 Variación de los parámetros termodinámicos de interacción LI-polímero en función del contenido de polímero.

Los valores ΔG_{int} se mantienen prácticamente constantes cuando cambia la concentración de polímero debido a la compensación entalpía-entropía [Dai 2001 a]. Por el contrario, los valores de ΔH_{int} y ΔS_{int} aumentan con el contenido de polímero, habiendo sido descrito previamente el mismo comportamiento para el sistema uretano etoxilado hidrofóbico-SDS [Dai 2004 b].

III.2.3. Mesofases del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{Agua}$

Con el fin de analizar la estructura del sistema formado por mezclas del líquido iónico $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$, 1-decanol y agua se han preparado varias series de muestras que pueden ser agrupadas de dos formas para su análisis:

- Líneas de dilución, en las que se mantiene constante la composición de la bicapa, R , pero se varía el contenido de agua ($W_{H_2O}=53\text{-}82\%$).
- Series en las que se mantiene constante la concentración de agua y se modifica la composición de la bicapa ($R=0,9\text{-}2,3$).

III.2.3.1. Aspecto macroscópico de las muestras

Las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ correspondientes a la relación molar $R = 0,9$ presentan una separación de fases macroscópica la fase superior es turbia y la inferior es transparente, siendo ambos líquidos viscosos. La muestra con $R = 1$ y mayor contenido de agua también presenta separación macroscópica de fases, siendo su aspecto similar a las anteriores. El resto de las muestras tienen una sola fase macroscópica, son gelosas y turbias.

Cuando se observan con polarizadores cruzados, todas las muestras presentan anisotropía, excepto la fase inferior de las que tienen separación de fases, que es isotrópica. Como ejemplo en la Figura III-46 se presenta el aspecto que presentan algunas muestras cuando se observan con polarizadores cruzados. Las cuatro primeras empezando por la izquierda tienen un 63% de agua. La primera de ellas, con $R=1,0$, exhibe una textura coloreada, las tres siguientes se ven blancas, siendo este el aspecto característico de la mayor parte de las muestras estudiadas. Las dos últimas constituyen ejemplos de las muestras con separación de fases macroscópica. En ellas la fase inferior es isotrópica y la superior exhibe anisotropía y por la forma del menisco también se aprecia que son más fluidas que las monofásicas. El aspecto macroscópico de las muestras estudiadas se resume en la Tabla III-27.

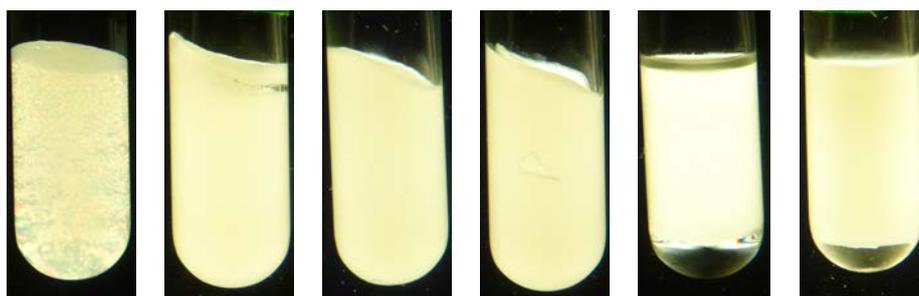


Figura III-46 Fotografías con polarizadores cruzados de algunas muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$. De izquierda a derecha: $W_{H_2O}=63\%$ y $R=1,0$, $W_{H_2O}=63\%$ y $R=1,5$, $W_{H_2O}=63\%$ y $R=2,0$, $W_{H_2O}=63\%$ y $R=2,3$, $W_{H_2O}=72\%$ y $R=0,9$, $W_{H_2O}=82\%$ y $R=1,0$.

Tabla III-27 Aspecto macroscópico, con luz natural y luz polarizada, de las mezclas preparadas para el sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$.

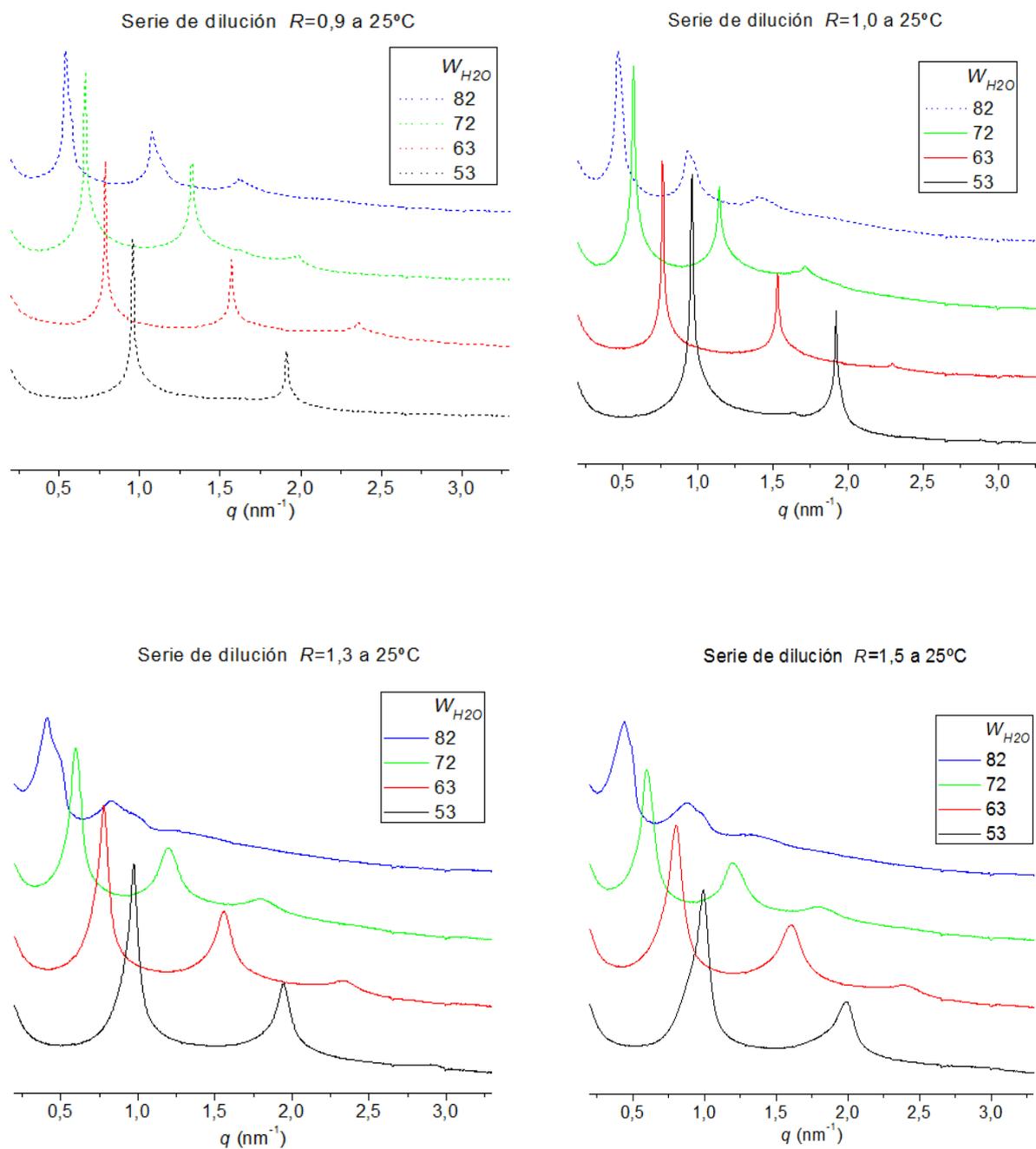
$R \backslash W_{H_2O} (\%)$	0,9	1,0	1,3	1,5	1,7	2,0	2,3
53	Inf: Tr/I* Sup: Tu/B*	LT/B*	Tu/B	Tu/B	Tu/B	Tu/B	Tu/B
58						Tu/B	
63	Inf: Tr/I* Sup: Tu/B*	LT/C*	Tu/B	Tu/B	Tu/B	Tu/B	Tu/B
68						Tu/B	
72	Inf: Tr/I* Sup: Tu/B*	LT/B*	Tu/B	Tu/B	Tu/B	Tu/B	Tu/B
77						Tu/B	
82	Inf: Tr/I* Sup: Tu/B*	Inf: Tr/I* Sup: Tu/B*	Tu/B	Tu/B	Tu/B	Tu/M	Tu/M

Tu: Turbias. LT: Ligeramente turbias. Tr: Transparentes. B: Anisotropía mostrando una textura formada por dominios muy pequeños que dan lugar a una apariencia blanca. C: Anisotropía mostrando una textura a base de dominios coloreados. M: Anisotropía mostrando una textura marmólea. *Muestras fluidas

III.2.3.2. SAXS

Se han realizado medidas de SAXS de las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ a diferentes temperaturas. En la Figura III-47 se muestran los difractogramas de las series de dilución para diferentes valores de la relación molar R a 25°C . En el caso de las muestras con separación de fases se presenta solo el

difractograma de la fase superior ya que, como acabamos de ver, la fase inferior es isotrópica y sus difractogramas solo muestran un pico de muy baja intensidad que se debe a contaminación de la fase superior (ver Figura III-48)



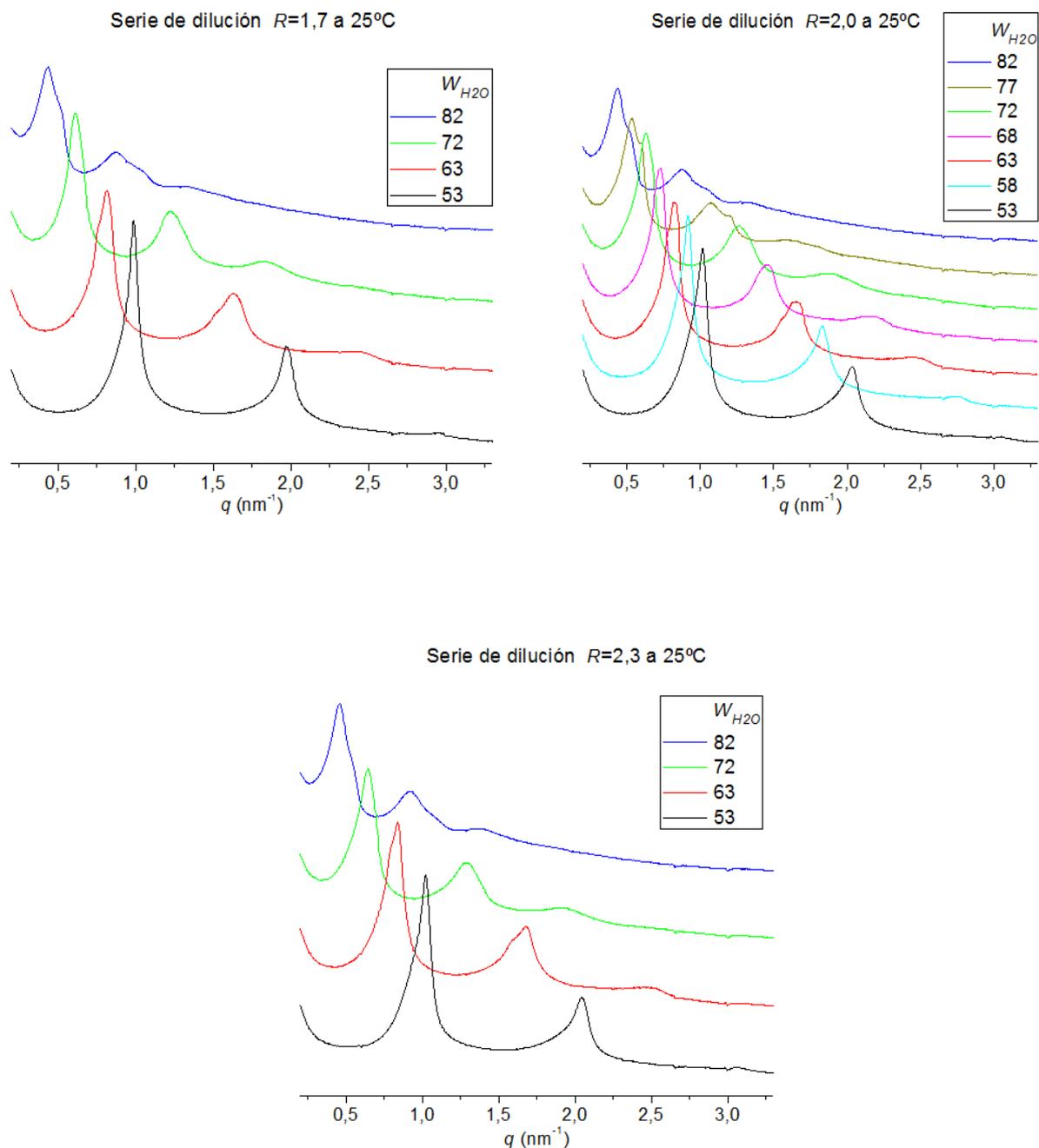


Figura III-47 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo, obtenidos para las series de dilución del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ a 25°C . Las líneas discontinuas corresponden a la fase superior de las muestras con separación de fases macroscópica. Intensidad en unidades arbitrarias en escala logarítmica.

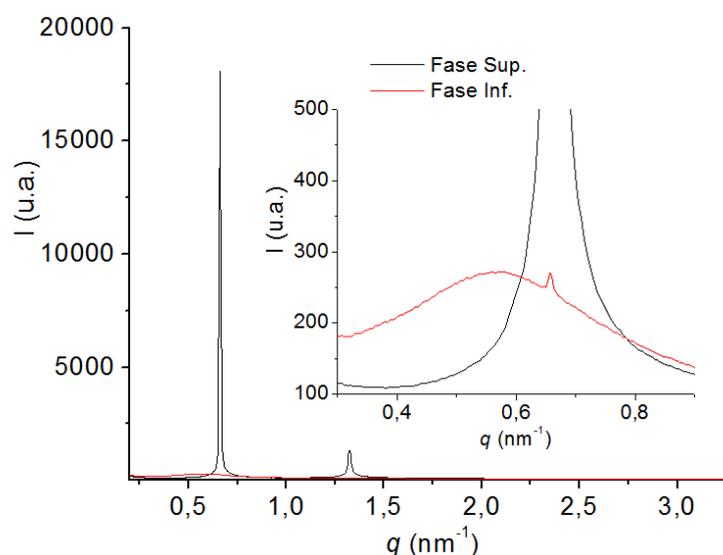


Figura III-48 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo de las fases superior e inferior correspondientes a la muestra $H72_{C4-9/9}$. Intensidad en unidades arbitrarias.

En los difractogramas se detectan de dos a cuatro picos en posiciones relativas del vector de posición características de una mesofase laminar (1:2:3:4). De acuerdo a lo esperado, la posición del primer pico de difracción aumenta al disminuir el contenido de agua. En la figura también se aprecia que, para las muestras con $R=0,9$ y 1 , los picos son sensiblemente más estrechos, la causa de esta variación en la anchura se tratará con detalle más adelante. En las Tablas III.28 a III.32 se recopila, la posición de los picos encontrados a todas las temperaturas estudiadas, así como el espaciado laminar determinado a partir de la posición del primer pico de difracción.

Tabla III-28 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O}=53\%$.

Muestra	R $\pm 0,002$	T $\pm 0,01$ ($^{\circ}C$)	Φ_{LI} $\pm 0,001$	Φ_{ROH} $\pm 0,0008$	Φ_{H_2O} $\pm 0,0006$	q_1 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_2 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_3 $\pm 0,01$ (nm^{-1})	d $\pm 0,02$ (nm)
H53_{C14}15/32	0,901	15	0,321	0,1693	0,5097	0,941	1,887		6,68
		20	0,321	0,1696	0,5091	0,931	1,856		6,75
		25	0,322	0,1697	0,5083	0,955	1,912		6,58
		30	0,323	0,1699	0,5074	0,976	1,950		6,44
		35	0,323	0,1702	0,5070	0,993	1,985		6,33
		40	0,323	0,1704	0,5063	1,007	2,016		6,24
H53_{C14}16/31	0,998	15	0,310	0,1812	0,5089	0,889	1,780		7,07
		20	0,310	0,1816	0,5082	0,917	1,829		6,85
		25	0,311	0,1817	0,5074	0,962	1,922		6,53
		30	0,312	0,1819	0,5066	0,983	1,964		6,39
		35	0,312	0,1822	0,5061	1,000	1,998		6,28
		40	0,312	0,1824	0,5054	1,017	2,033		6,18
H53_{C14}19/28	1,299	15	0,280	0,2131	0,5067	0,799	1,596	2,38	7,86
		20	0,280	0,2135	0,5061	0,841	1,676	2,51	7,47
		25	0,281	0,2137	0,5052	0,972	1,946	2,90	6,46
		30	0,282	0,2140	0,5044	0,997	1,995	2,98	6,30
		35	0,282	0,2143	0,5039	1,014	2,033	3,05	6,20
		40	0,282	0,2145	0,5033	1,031	2,064	3,10	6,09
H53_{C14}20/27	1,504	15	0,263	0,2315	0,5056	0,830	1,652		7,57
		20	0,263	0,2320	0,5049	0,837	1,673		7,51
		25	0,264	0,2321	0,5041	0,993	1,988		6,33
		30	0,264	0,2324	0,5033	1,017	2,037		6,18
		35	0,264	0,2328	0,5028	1,035	2,075		6,07
		40	0,265	0,2330	0,5021	1,049	2,099		5,99

<i>Muestra</i>	<i>R</i> ±0,002	<i>T</i> ±0,01 (°C)	Φ_{LI} ±0,001	Φ_{ROH} ±0,0008	Φ_{H2O} ±0,0006	<i>q</i> ₁ ±0,003 (nm ⁻¹)	<i>q</i> ₂ ±0,003 (nm ⁻¹)	<i>q</i> ₃ ±0,01 (nm ⁻¹)	<i>d</i> ±0,02 (nm)
H53_{C14}22/25	1,700	15	0,249	0,2477	0,5035	0,854	1,700	2,54	7,36
		20	0,249	0,2482	0,5029	0,861	1,721	2,57	7,30
		25	0,250	0,2484	0,5021	0,986	1,967	2,95	6,37
		30	0,250	0,2487	0,5013	1,010	2,023	3,03	6,22
		35	0,250	0,2490	0,5008	1,031	2,061	3,08	6,09
		40	0,251	0,2493	0,5001	1,045	2,092	3,13	6,01
H53_{C14}23/24	2,017	15	0,228	0,2696	0,5021	0,886	1,763	2,59	7,09
		20	0,228	0,2701	0,5014	0,889	1,780	2,63	7,07
		25	0,229	0,2703	0,5007	1,017	2,037	3,05	6,18
		30	0,229	0,2707	0,4999	1,042	2,082	3,09	6,03
		35	0,230	0,2711	0,4993	1,059	2,120	3,15	5,93
		40	0,230	0,2714	0,4987	1,073	2,147	3,18	5,86
H53_{C14}25/22	2,299	15	0,213	0,2863	0,5011	0,889	1,770	2,61	7,07
		20	0,213	0,2868	0,5004	0,900	1,787	2,64	6,98
		25	0,213	0,2870	0,4997	1,021	2,043	3,05	6,15
		30	0,214	0,2874	0,4989	1,045	2,095	3,10	6,01
		35	0,214	0,2878	0,4983	1,062	2,127	3,16	5,92
		40	0,214	0,2881	0,4977	1,073	2,151	3,20	5,86

Tabla III-29 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua } W_{H_2O}=63\%$.

Muestra	R $\pm 0,002$	T $\pm 0,01$ (°C)	Φ_{LI} $\pm 0,001$	Φ_{ROH} $\pm 0,001$	Φ_{H_2O} $\pm 0,0006$	q_1 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_2 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_3 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	d $\pm 0,03$ (nm)
H63 _{C14} 12/26	0,904	15	0,255	0,135	0,6095	0,806	1,610	2,418	7,80
		20	0,256	0,135	0,6089	0,775	1,551	2,328	8,11
		25	0,256	0,136	0,6081	0,785	1,569	2,352	8,00
		30	0,257	0,136	0,6073	0,799	1,600	2,397	7,86
		35	0,257	0,136	0,6069	0,816	1,634	2,442	7,70
		40	0,258	0,136	0,6062	0,834	1,669	2,505	7,53
H63 _{C14} 12/25	1,007	15	0,247	0,145	0,6080	0,754	1,506	2,258	8,33
		20	0,247	0,146	0,6074	0,737	1,472	2,203	8,53
		25	0,248	0,146	0,6066	0,764	1,530	2,293	8,22
		30	0,248	0,146	0,6058	0,782	1,565	2,345	8,03
		35	0,248	0,146	0,6053	0,796	1,593	2,387	7,89
		40	0,249	0,147	0,6047	0,809	1,617	2,425	7,77
H63 _{C14} 15/23	1,301	15	0,223	0,170	0,6067	0,643	1,277	1,919*	9,77
		20	0,223	0,170	0,6061	0,678	1,354	2,030*	9,27
		25	0,224	0,171	0,6053	0,778	1,558	2,342	8,08
		30	0,225	0,171	0,6045	0,799	1,600	2,387	7,86
		35	0,225	0,171	0,6041	0,813	1,628	2,425	7,73
		40	0,225	0,171	0,6034	0,823	1,652	2,466	7,63
H63 _{C14} 16/21	1,501	15	0,211	0,185	0,6043	0,671	1,343	1,995	9,36
		20	0,211	0,186	0,6037	0,681	1,361	2,030	9,23
		25	0,211	0,186	0,6029	0,802	1,610	2,380	7,83
		30	0,212	0,186	0,6022	0,823	1,648	2,442	7,63
		35	0,212	0,186	0,6017	0,837	1,676	2,470	7,51
		40	0,212	0,187	0,6010	0,851	1,700	2,55**	7,38

Muestra	R ±0,002	T ±0,01 (°C)	Φ_{LI} ±0,001	Φ_{ROH} ±0,001	Φ_{H2O} ±0,0006	q ₁ ±0,003 (nm ⁻¹)	q ₂ ±0,003 (nm ⁻¹)	q ₃ ±0,003 (nm ⁻¹)	d ±0,03 (nm)
H63 _{C14} 17/20	1,706	15	0,199	0,1983	0,6032	0,702	1,402	2,054	8,95
		20	0,199	0,1987	0,6026	0,712	1,423	2,109	8,82
		25	0,199	0,1989	0,6018	0,813	1,628	2,414	7,73
		30	0,200	0,1992	0,6010	0,834	1,669	2,470	7,53
		35	0,200	0,1996	0,6005	0,844	1,693	2,53**	7,44
		40	0,200	0,1999	0,5999	0,854	1,714	2,57**	7,36
H63 _{C14} 19/18	2,000	15	0,183	0,2142	0,6029	0,730	1,458	2,120	8,61
		20	0,183	0,2147	0,6023	0,730	1,444	2,141	8,61
		25	0,184	0,2149	0,6015	0,820	1,655	2,418	7,66
		30	0,184	0,2152	0,6008	0,841	1,697	2,505	7,47
		35	0,184	0,2156	0,6003	0,865	1,725	2,55**	7,26
		40	0,184	0,2159	0,5996	0,875	1,752	2,61**	7,18
H63 _{C14} 20/17	2,300	15	0,170	0,2293	0,6006	0,730	1,465	2,151	8,61
		20	0,170	0,2297	0,5999	0,737	1,472	2,158	8,53
		25	0,171	0,2300	0,5992	0,837	1,676	2,480	7,51
		30	0,171	0,2304	0,5984	0,858	1,714	2,56**	7,32
		35	0,171	0,2308	0,5979	0,872	1,742	2,61**	7,21
		40	0,172	0,2311	0,5973	0,879	1,763	2,63**	7,15

* Se detecta el cuarto pico de difracción: q₄= 2,53 nm⁻¹ a 25 °C y q₄= 2,70 nm⁻¹ a 30 °C

** El error en estos datos es ±0,01

Tabla III-30 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O} = 72\%$.

Muestra	R $\pm 0,002$	T $\pm 0,01$ ($^{\circ}C$)	Φ_{LI} $\pm 0,002$	Φ_{ROH} $\pm 0,001$	Φ_{H_2O} $\pm 0,0006$	q_1 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_2 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_3 $\pm 0,003$ (nm^{-1})	q_4 $\pm 0,01$ (nm^{-1})	$d \pm 0,05$ (nm)
H72_{C14}9/19 F. Superior	0,911	15	0,192	0,102	0,7063	0,695	1,392	2,085		9,04
		20	0,192	0,102	0,7058	0,660	1,322	1,981		9,52
		25	0,192	0,103	0,7051	0,660	1,326	1,981		9,52
		30	0,193	0,103	0,7044	0,674	1,347	2,019		9,32
		35	0,193	0,103	0,7040	0,685	1,371	2,054		9,17
		40	0,193	0,103	0,7034	0,705	1,409	2,120		8,91
H72_{C14}9/18	1,013	15	0,184	0,109	0,7061	0,629	1,257	1,884	2,51	9,99
		20	0,185	0,110	0,7056	0,570	1,142	1,721		11,02
		25	0,185	0,110	0,7049	0,574	1,146	1,718		10,95
		30	0,186	0,110	0,7042	0,584	1,166	1,752		10,76
		35	0,186	0,110	0,7038	0,595	1,187	1,780		10,56
		40	0,186	0,110	0,7032	0,601	1,205	1,808		10,45
H72_{C14}11/17	1,313	15	0,168	0,129	0,7035	0,497	0,997	1,496	1,98	12,64
		20	0,168	0,129	0,7030	0,529	1,056	1,579	2,11	11,88
		25	0,168	0,129	0,7023	0,595	1,198	1,794		10,56
		30	0,169	0,130	0,7016	0,612	1,229	1,818		10,27
		35	0,169	0,130	0,7012	0,622	1,250	1,856		10,10
		40	0,169	0,130	0,7006	0,629	1,267	1,863		9,99
H72_{C14}12/16	1,497	15	0,158	0,138	0,7044	0,504	1,014	1,517	2,01	12,47
		20	0,158	0,138	0,7038	0,515	1,028	1,537	2,03	12,20
		25	0,158	0,139	0,7031	0,595	1,194	1,783		10,56
		30	0,159	0,139	0,7025	0,612	1,225	1,835		10,27
		35	0,159	0,139	0,7020	0,622	1,253	1,849		10,10
		40	0,159	0,139	0,7015	0,633	1,267	1,860		9,93

Muestra	R ±0,002	T ±0,01 (°C)	Φ_{LI} ±0,002	Φ_{ROH} ±0,001	Φ_{H2O} ±0,0006	q ₁ ±0,003 (nm ⁻¹)	q ₂ ±0,003 (nm ⁻¹)	q ₃ ±0,003 (nm ⁻¹)	q ₄ ±0,01 (nm ⁻¹)	d ±0,05 (nm)
H72C ₁₄ 13/15	1,704	15	0,149	0,148	0,7029	0,543	1,087	1,610	2,16	11,57
		20	0,149	0,149	0,7024	0,536	1,066	1,607	2,09	11,72
		25	0,149	0,149	0,7017	0,612	1,225	1,829		10,27
		30	0,150	0,149	0,7011	0,626	1,257	1,856		10,04
		35	0,150	0,149	0,7006	0,640	1,277	1,881		9,82
		40	0,150	0,150	0,7001	0,646	1,295	1,929		9,73
H72C ₁₄ 14/14	2,017	15	0,137	0,162	0,7003	0,570	1,135	1,690	2,23	11,02
		20	0,138	0,163	0,6998	0,563	1,121	1,673	2,20	11,16
		25	0,138	0,163	0,6991	0,629	1,267	1,881		9,99
		30	0,138	0,163	0,6984	0,646	1,295	1,905		9,73
		35	0,138	0,164	0,6980	0,657	1,316	1,964		9,56
		40	0,139	0,164	0,6974	0,664	1,329	2,002		9,46
H72C ₁₄ 15/13	2,308	15	0,128	0,173	0,6997	0,584	1,163	1,721		10,76
		20	0,128	0,173	0,6991	0,577	1,153	1,697		10,89
		25	0,128	0,173	0,6984	0,643	1,277	1,898		9,77
		30	0,129	0,174	0,6978	0,657	1,316	1,953		9,56
		35	0,129	0,174	0,6973	0,667	1,333	2,01*		9,42
		40	0,129	0,174	0,6968	0,674	1,354	2,05*		9,32

* El error en estos datos es ±0,01

Tabla III-31 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con $W_{H_2O} = 82\%$.

Muestra	R $\pm 0,002$	T $\pm 0,01$ (°C)	Φ_{LI} $\pm 0,002$	Φ_{ROH} $\pm 0,002$	Φ_{H_2O} $\pm 0,0006$	q_1 $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	q_2 $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	q_3 $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	q_4 $\pm 0,01$ (nm ⁻¹)	d $\pm 0,1^{**}$ (nm)
H82_{C146/13} F. Superior	0,899	15	0,127	0,067	0,8060	0,574	1,149	1,725	2,30	10,95
		20	0,127	0,067	0,8056	0,549	1,094	1,641		11,44
		25	0,128	0,067	0,8051	0,539	1,076	1,621		11,66
		30	0,128	0,067	0,8046	0,553	1,108	1,659		11,36
		35	0,128	0,068	0,8043	0,570	1,139	1,711		11,02
		40	0,129	0,068	0,8038	0,588	1,173	1,756		10,69
H82_{C146/12} F. Superior	0,997	15	0,123	0,072	0,8058	0,518	1,038	1,555	2,07***	12,13
		20	0,123	0,072	0,8054	0,487	0,976	1,465	1,95	12,90
		25	0,123	0,072	0,8048	0,466	0,934	1,406	1,87	13,48
		30	0,124	0,072	0,8043	0,484	0,965	1,447		12,98
		35	0,124	0,072	0,8040	0,497	0,997	1,496		12,64
		40	0,124	0,072	0,8036	0,515	1,031	1,548		12,20
H82_{C147/11}	1,298	15	0,111	0,085	0,8041	0,362	0,733	1,104	1,46	17,4
		20	0,111	0,085	0,8037	0,373	0,754	1,139	1,50	16,8
		25	0,112	0,085	0,8032	0,411	0,830			15,3
		30	0,112	0,085	0,8027	0,421	0,844			14,9
		35	0,112	0,085	0,8024	0,428	0,861			14,7
		40	0,113	0,086	0,8019	0,432	0,865			14,5
H82_{C148/10}	1,498	15	0,105	0,092	0,8027	0,393	0,789	1,184	1,58	16,0
		20	0,105	0,092	0,8023	0,393	0,789	1,184	1,58	16,0
		25	0,106	0,093	0,8018	0,439	0,879	1,31*		14,3
		30	0,106	0,093	0,8013	0,449	0,886	1,33*		14,0
		35	0,106	0,093	0,8009	0,456	0,906	1,34*		13,8
		40	0,106	0,093	0,8005	0,459	0,927	1,36*		13,7

Muestra	R ±0,002	T ±0,01 (°C)	Φ_{LI} ±0,002	Φ_{ROH} ±0,002	Φ_{H2O} ±0,0006	q ₁ ±0,003 (nm ⁻¹)	q ₂ ±0,003 (nm ⁻¹)	q ₃ ±0,003 (nm ⁻¹)	q ₄ ±0,01 (nm ⁻¹)	d ±0,1** (nm)
H82 _{C14-8/9}	1,705	15	0,099	0,099	0,8018	0,407	0,827	1,27*		15,4
		20	0,099	0,099	0,8013	0,400	0,809	1,26*		15,7
		25	0,100	0,099	0,8008	0,435	0,872	1,33*		14,4
		30	0,100	0,100	0,8003	0,442	0,886	1,35*		14,2
		35	0,100	0,100	0,8000	0,449	0,903	1,36*		14,0
		40	0,100	0,100	0,7996	0,456	0,924	1,38*		13,8
H82 _{C14-9/9}	1,991	15	0,092	0,107	0,8016	0,421	0,851	1,28*		14,9
		20	0,092	0,107	0,8012	0,404	0,809	1,21*		15,5
		25	0,092	0,107	0,8007	0,435	0,879	1,32*		14,4
		30	0,092	0,107	0,8002	0,442	0,896	1,34*		14,2
		35	0,092	0,108	0,7999	0,452	0,906	1,35*		13,9
		40	0,093	0,108	0,7995	0,456	0,924	1,36*		13,8
H82 _{C1410/8}	2,314	15	0,085	0,115	0,8001	0,428	0,854	1,274		14,7
		20	0,085	0,115	0,7997	0,421	0,837	1,270		14,9
		25	0,085	0,116	0,7992	0,456	0,917	1,374		13,8
		30	0,086	0,116	0,7987	0,466	0,934	1,38*		13,5
		35	0,086	0,116	0,7983	0,470	0,952	1,42*		13,4
		40	0,086	0,116	0,7979	0,477	0,958	1,43*		13,2

* El error en estos datos es ±0,01

** Los espaciados de las muestras con R=0,899 y R=0,997 tienen un error ±0,06 y ±0,08 respectivamente.

*** Se detecta el quinto pico de difracción: q₅ = 2,59 nm⁻¹

La siguiente tabla presenta los valores correspondientes a las muestras con R=2 que se han preparado adicionalmente

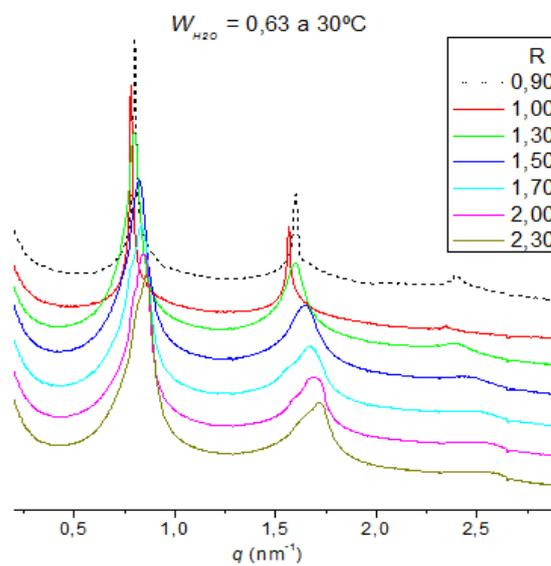
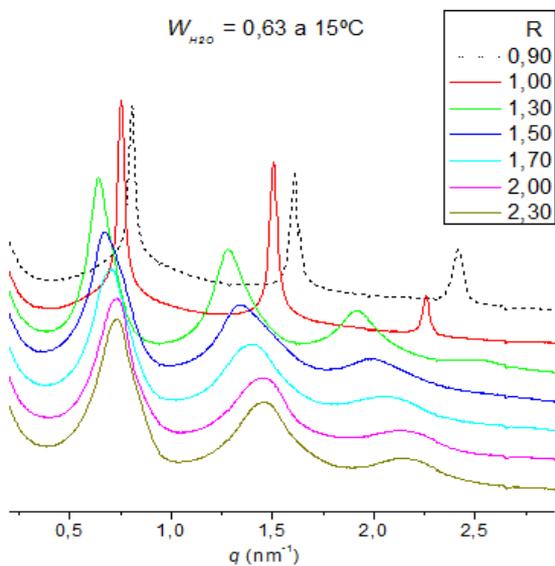
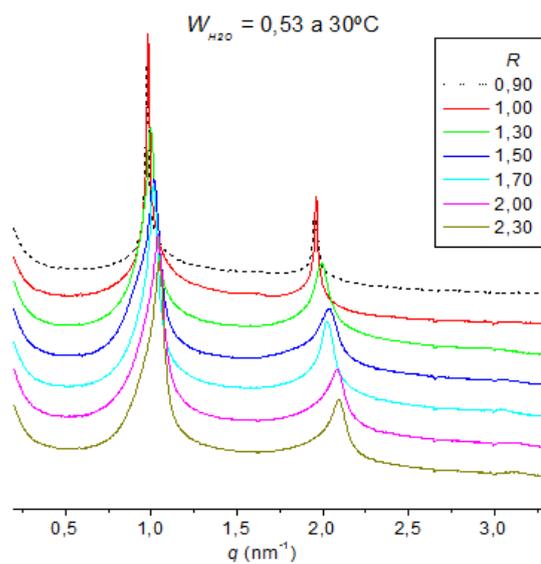
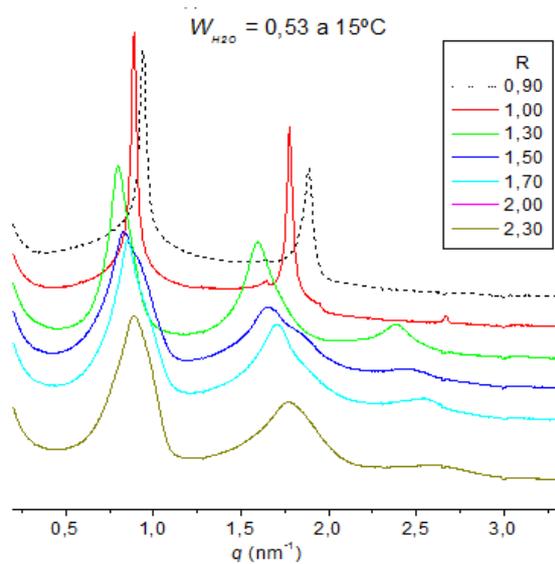
Tabla III-32 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para para las muestras con $R=2$ que se han preparado adicionalmente

Muestra	R $\pm 0,002$	T $\pm 0,01$ (°C)	Φ_{LI} $\pm 0,001$	Φ_{ROH} $\pm 0,0009$	Φ_{H2O} $\pm 0,0006$	q_1 $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	q_2 $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	q_3 $\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	d^{**} (nm)
H58_{C14}-21/21	2,001	15	0,206	0,2412	0,5529	0,792	1,582	2,369	7,93
		20	0,206	0,2417	0,5523	0,799	1,593	2,366	7,86
		25	0,207	0,2419	0,5515	0,917	1,832	2,733	6,85
		30	0,207	0,2423	0,5507	0,938	1,877	2,81*	6,70
		35	0,207	0,2427	0,5502	0,955	1,912	2,85*	6,58
		40	0,208	0,2430	0,5495	0,969	1,939	2,90*	6,48
H68_{C14}-16/16	2,002	15	0,160	0,1874	0,6528	0,643	1,277	1,881	9,77
		20	0,160	0,1879	0,6522	0,643	1,277	1,881	9,77
		25	0,160	0,1881	0,6514	0,730	1,461	2,158	8,61
		30	0,161	0,1884	0,6507	0,747	1,492	2,22*	8,41
		35	0,161	0,1888	0,6503	0,757	1,524	2,25*	8,30
		40	0,161	0,1890	0,6496	0,768	1,537	2,29*	8,18
H77_{C14}-12/11	2,005	15	0,114	0,1344	0,7512	0,504	1,017	1,51*	12,5
		20	0,115	0,1347	0,7507	0,491	0,983	1,49*	12,8
		25	0,115	0,1349	0,7501	0,536	1,073	1,60*	11,7
		30	0,115	0,1352	0,7495	0,546	1,090	1,62*	11,5
		35	0,115	0,1355	0,7491	0,553	1,111	1,67*	11,4
		40	0,116	0,1357	0,7486	0,560	1,121	1,70*	11,2

* El error en estos datos es $\pm 0,01$

** Los errores en d de las muestras con $W_{H2O} = 58, 68, 77\%$ son $\pm 0,03, \pm 0,05$ y $\pm 0,1$ respectivamente

La Figura III-49 presenta los difractogramas correspondientes a las series donde se mantiene constante la concentración de agua y se varía la composición de la bicapa, R , a 15 y 30°C. La posición de los picos se desplaza ligeramente a mayores valores del vector de posición cuando R cambia desde 1,30 hasta 2,30. Este comportamiento se reproduce a todas las temperaturas estudiadas.



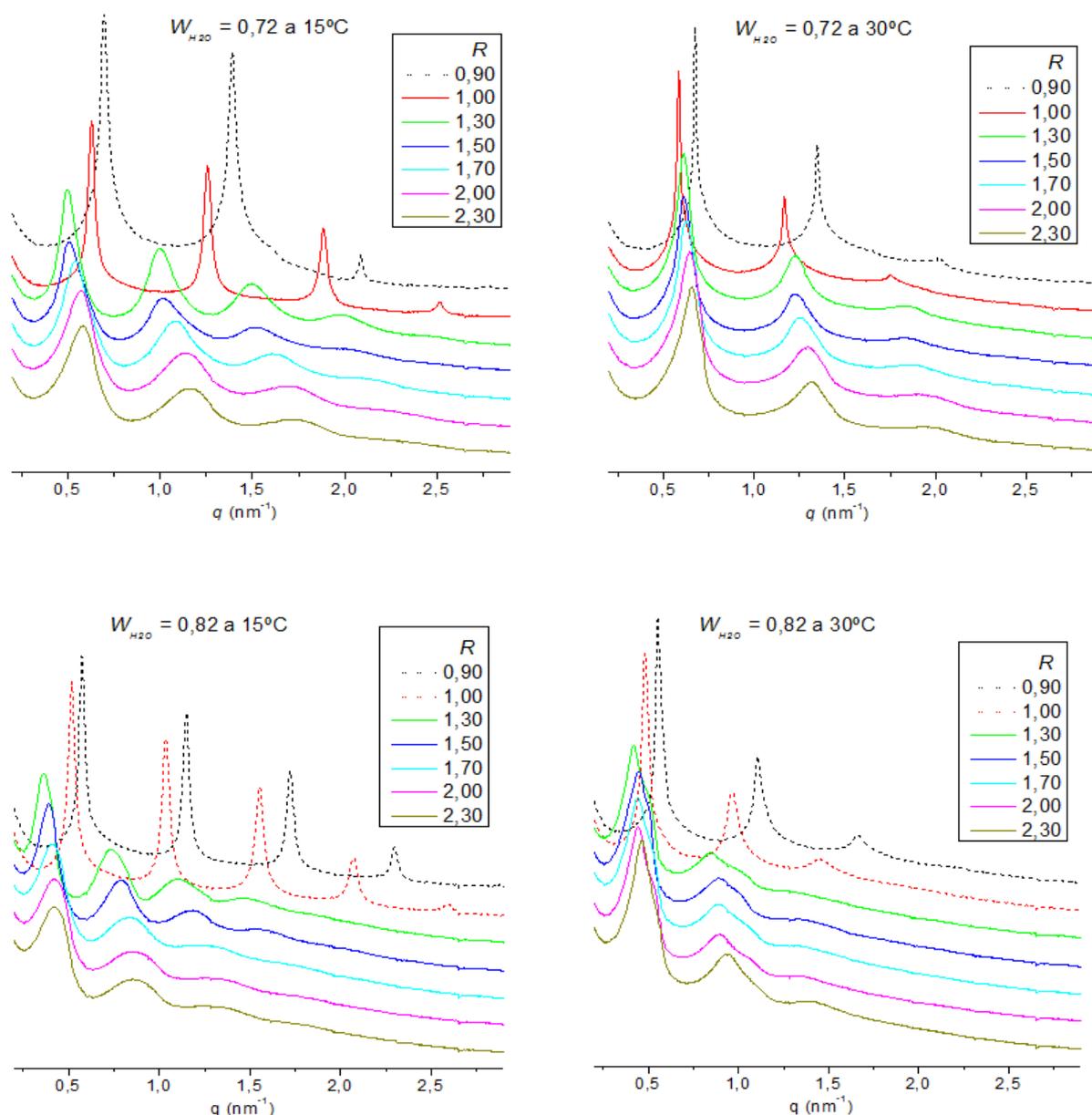


Figura III-49 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ a 15 y 30°C, para las series con R variable. Las líneas discontinuas corresponden a la fase superior de las muestras con separación de fases macroscópica. Intensidad en unidades arbitrarias en escala logarítmica.

En las muestras con separación macroscópica de fases los picos son más estrechos y están desplazados a mayores valores de q con respecto la variación de la serie. Para $R=1,00$ a 15°C la posición de los picos presenta una variación similar a la encontrada en las muestras con separación de fases macroscópica, indicando que debe existir una separación de fases a escala microscópica. Este mismo comportamiento se ha

encontrado a 20°C aunque, cuando la temperatura es superior, la posición de los picos se ajusta a la variación de la serie correspondiente.

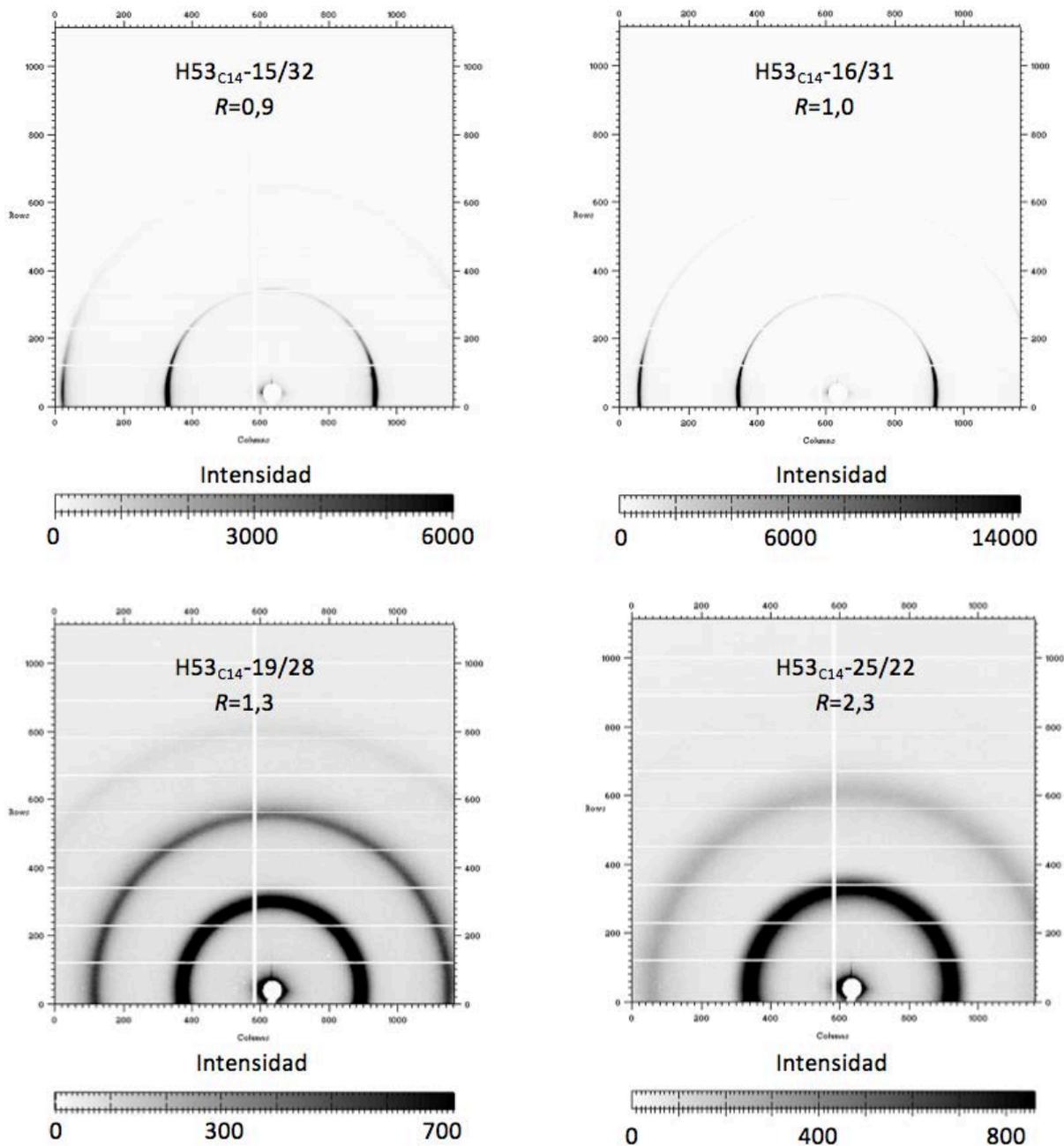


Figura III-50 Imágenes 2D correspondientes a los difractogramas de rayos X de bajo ángulo de las muestras con contenido de agua del 53% (w/w) y diferentes R a 15°C.

Como hemos comentado, en las muestras con separación de fases ($R=0,9$ y $R=1$) los picos son más estrechos. En la Figura III-50 se muestran, a modo de ejemplo, las

imágenes 2D correspondientes a este tipo de muestras, pudiéndose observar que las muestras se han orientado en el capilar. Como consecuencia se obtienen dominios ordenados de mayor tamaño que dan lugar a picos estrechos e intensos. En el caso de las muestras con una sola fase ($R \geq 1,3$) las imágenes indican que la muestra no está orientada en los capilares, obteniéndose difractogramas formados por picos más anchos.

La Figura III-51 presenta un ejemplo típico de la variación con la temperatura de las muestras estudiadas.

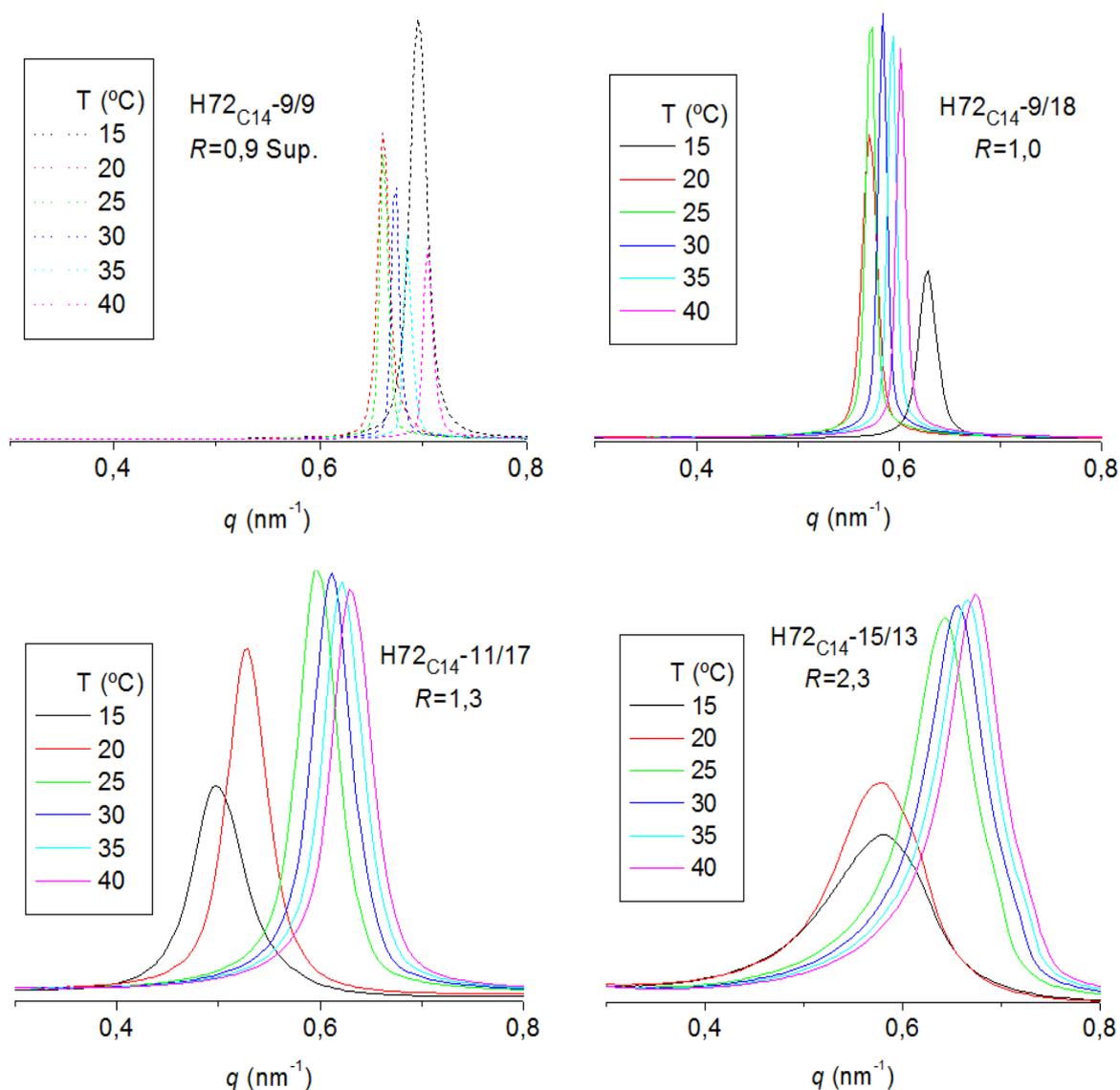


Figura III-51 Detalle de los difractogramas de rayos X de bajo ángulo correspondiente al primer pico de difracción de muestras con contenido de agua 72% (w/w) a diferentes temperaturas. Intensidad en unidades arbitrarias

Se observa en todos los casos que los picos se desplazan a mayores valores de q al aumentar la temperatura entre 25 y 40°C. A 15 y 20°C el comportamiento depende del valor de R . Así, para las muestras con separación de fases ($R=0,9$ y 1) la variación se revierte, desplazándose los picos a menor q al aumentar la temperatura. Para las muestras con $R=1,3$ se desplazan a mayores valores de q con la temperatura, mientras que en las muestras con $R>1,3$ la posición de los picos no varía apreciablemente. En cualquier caso, el cambio más significativo es la variación en la posición de los picos entre 20 y 25°C para las muestras sin separación de fases.

Para clarificar el cambio detectado en los difractogramas de SAXS entre 20 y 25°C se han realizado medidas de difracción de rayos X de ángulo ancho. En la Figura III-52 se observa que a 15°C el difractograma de WAXS es característico de una fase L_β pues se detecta un pico intenso y fino a $q=14,8 \text{ nm}^{-1}$ asociado a la indexación (1,0), que corresponde a un espaciado de 0,424 nm [Tardieu 1973] y también se detecta el pico de segundo orden a una posición relativa de $\sqrt{3}$ respecto del primero, correspondiente a la indexación (1,1). Esto confirma que las cadenas las cadenas hidrocarbonadas están dispuestas en forma paralela con respecto a un plano normal a la bicapa en una organización hexagonal bidimensional. Se observan además dos bandas anchas a 19,5 y 30 nm^{-1} que están asociadas al agua. La fase L_β , en las que las cadenas alifáticas forman un ángulo diferente de 90° con respecto a la normal a las bicapas, se caracteriza por presentar dos picos en WAXS muy próximos: el que aparece a ángulo más bajo es intenso y corresponde a la indexación (2,0), el otro es una banda ancha que corresponde a la indexación (1,1). Por lo tanto el perfil obtenido en WAXS descarta que se trate de esta fase.

A 20°C, cuando $R>1,0$, se observa también la existencia de la fase L_β , pero para $R=0,9$ se observa la existencia de tres bandas; una situada a 14,2 nm^{-1} característica de la fase L_α , en la que las cadenas alifáticas están en fase líquida [Ekwall 1970], y las otras dos, a 19,5 y 30 nm^{-1} , asociadas al agua. Para $R=1,0$ se observa la coexistencia de la fase cristal líquido y la fase gel. A partir de 25°C solo se observa la fase cristal líquido, L_α , independientemente del valor de R y del contenido de agua

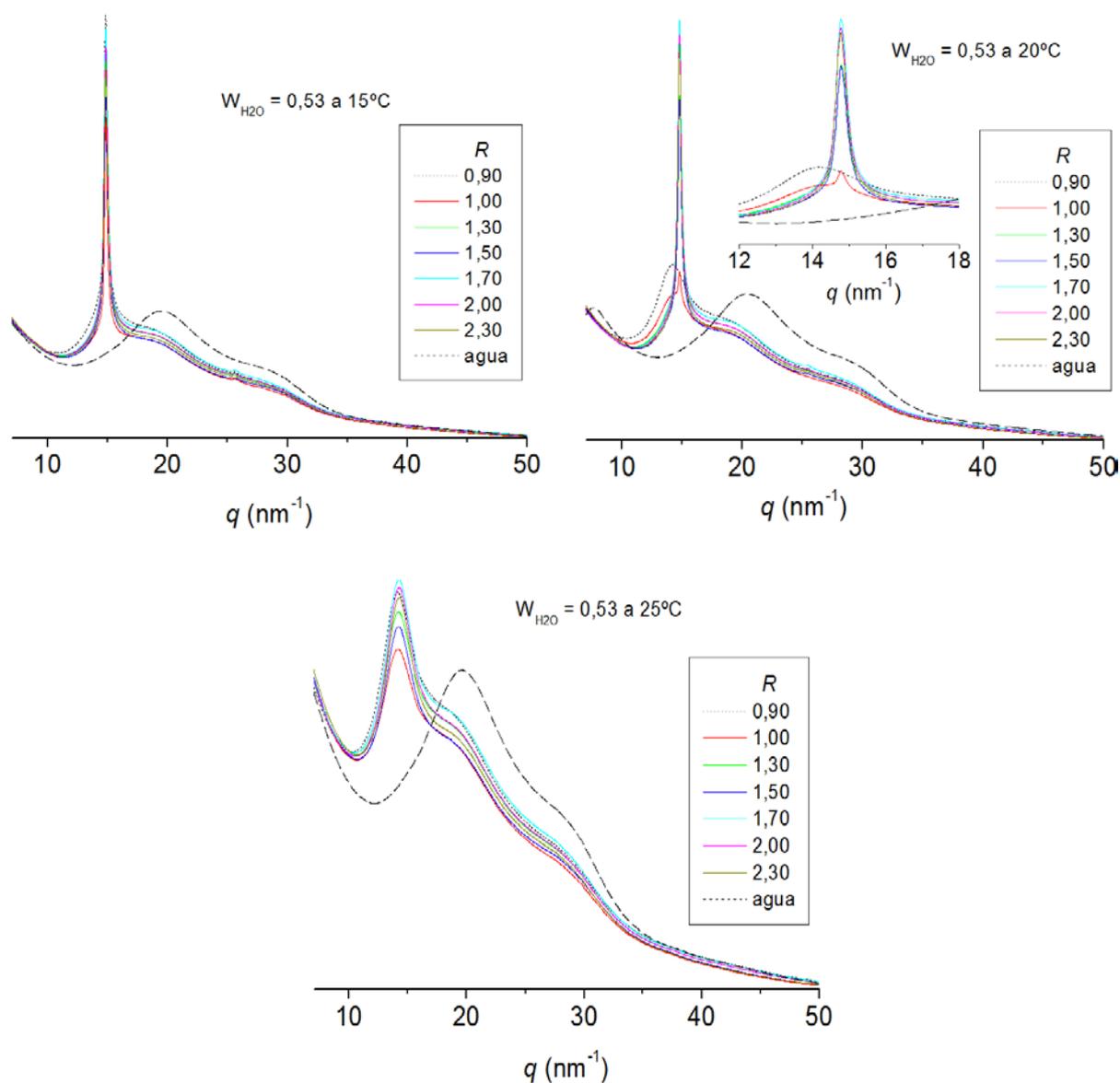


Figura III-52 Difractogramas de ángulo ancho de la serie con un contenido de agua del 53% en peso a 15, 20 y 25 °C

Asumiendo que los volúmenes son aditivos y que el 1-decanol se encuentra en la bicapa, se puede emplear la ecuación (III-10) que relaciona el espaciado laminar con el espesor y la composición de la bicapa. De acuerdo con ella, en la Figura III-53 se representa el inverso del espaciado en función de la fracción en volumen de la bicapa para las series de dilución correspondientes a las muestras con una sola fase.

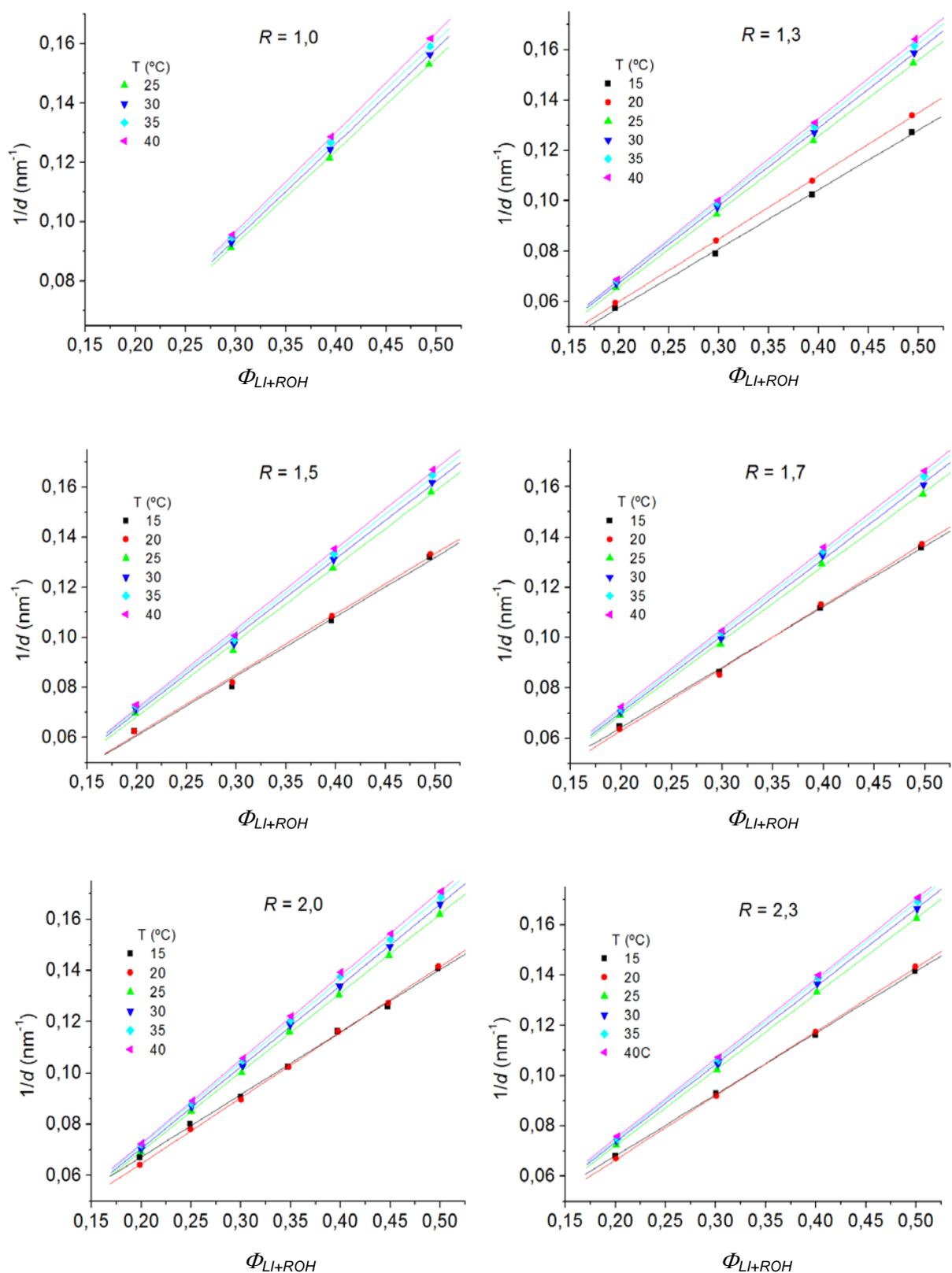


Figura III-53 Rectas correspondientes a la ley de dilución obtenidas para las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ a diferentes temperaturas.

Los ajustes obtenidos para las rectas representadas en la Figura III-53 se recogen en la Tabla III-33, donde se puede apreciar que los ajustes lineales son buenos, pero se obtiene una ordenada en el origen no despreciable cuando $R > 1$, siendo más evidente a 15 y 20°C, donde aparece la fase L_{β} . Esta ordenada en el origen indica que el espaciado de la bicapa varía con el contenido de agua, como veremos a continuación.

Tabla III-33 Parámetros obtenidos para los ajustes de las rectas de dilución de las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ a diferentes temperatura.

<i>R</i>	<i>T</i> (°C)	Ordenada en el origen	Pendiente	<i>r</i>	<i>d</i> ₀ (nm)
1,0	25	-0,001±0,001	0,313±0,003	0,99996	3,20±0,03
	30	-0,0021±0,0003	0,3213±0,0006	1	3,11±0,006
	35	-0,0019±0,0003	0,3260±0,0007	1	3,07±0,006
	40	-0,0036±0,0003	0,3346±0,0007	1	2,99±0,006
1,3	15	0,011±0,002	0,234±0,006	0,9994	4,3±0,1
	20	0,0101±0,0009	0,250±0,002	0,99991	4,00±0,04
	25	0,006±0,001	0,300±0,003	0,9999	3,33±0,03
	30	0,0060±0,0008	0,307±0,002	0,99995	3,25±0,02
	35	0,0060±0,0008	0,313±0,002	0,99995	3,20±0,02
	40	0,005±0,001	0,319±0,003	0,9999	3,13±0,03
1,5	15	0,013±0,005	0,24±0,01	0,997	4,2±0,2
	20	0,013±0,004	0,24±0,01	0,998	4,2±0,2
	25	0,009±0,004	0,30±0,01	0,999	3,3±0,1
	30	0,009±0,004	0,31±0,01	0,999	3,3±0,1
	35	0,009±0,004	0,31±0,01	0,999	3,2±0,1
	40	0,008±0,003	0,318±0,009	0,999	3,15±0,09
1,7	15	0,016±0,002	0,240±0,005	0,9996	4,17±0,09
	20	0,013±0,003	0,249±0,008	0,999	4,01±0,13
	25	0,010±0,002	0,296±0,006	0,9996	3,38±0,07
	30	0,009±0,002	0,305±0,006	0,9996	3,28±0,07
	35	0,009±0,001	0,311±0,003	0,9999	3,22±0,03
	40	0,009±0,001	0,315±0,004	0,9999	3,18±0,04

R	T (°C)	Ordenada en el origen	Pendiente	r	d_0 (nm)
2,0	15	0,019±0,002	0,244±0,004	0,9992	4,11±0,07
	20	0,014±0,001	0,256±0,003	0,9997	3,91±0,05
	25	0,0080±0,0007	0,308±0,002	0,99991	3,25±0,02
	30	0,0074±0,0006	0,317±0,002	0,99992	3,16±0,02
	35	0,007±0,001	0,323±0,003	0,9998	3,10±0,03
	40	0,0069±0,0009	0,328±0,002	0,9999	3,05±0,02
2,3	15	0,0193±0,0009	0,244±0,003	0,9999	4,09±0,04
	20	0,0156±0,0008	0,255±0,002	0,99992	3,92±0,03
	25	0,0119±0,0008	0,301±0,002	0,99994	3,32±0,03
	30	0,012±0,001	0,309±0,003	0,9999	3,24±0,03
	35	0,011±0,001	0,315±0,003	0,9999	3,19±0,03
	40	0,0116±0,0009	0,317±0,003	0,99994	3,15±0,03

En la Figura III-54 se representa la variación del espesor de la bicapa en función de la temperatura, para las muestras con una sola fase de las diferentes series de dilución. A excepción de las muestras con $R=1$ el espesor de la bicapa disminuye con el contenido de agua, siendo este efecto más evidente en la fase L_β (a 15 y 20°C). Esta variación puede estar relacionada con la morfología de las muestras. Como veremos más adelante, las muestras con $R>1$ presentan estructuras tipo cebolla, mientras que en las muestras con $R=1$ estas estructuras no se encuentran. Una variación similar del espaciado con el contenido de agua se ha encontrado para el sistema: bromuro de N -alquil- N -metilpirrolidinio/1-decanol/agua [Shi 2012] y ha sido explicada como una consecuencia de la compresión de la bicapa debida a la expansión de los canales de agua. Esta explicación no resulta totalmente convincente ya que, si fuera correcta, debería observarse este efecto en todos los sistemas.

Se aprecia claramente que d_0 es mayor en la fase L_β que en la fase L_α que se observa a partir de 25°C. El valor teórico para el espesor de la bicapa cuando la cadena hidrocarbonada del líquido iónico está en disposición todo trans se puede estimar a partir de la expresión de Tanford (III-12) y de la contribución del grupo imidazolio

(0,14 nm [Li 2010 b]). Así se obtiene un valor $d_{max}=4,12$ nm. Los valores de d_0 obtenidos para la fase L_β son inferiores a este valor, por lo que podemos suponer que la fase gel está parcialmente interdigitada (L_β^I). Esto es debido a la presencia del alcohol, que tiene una cadena hidrocarbonada más corta. De acuerdo con esto la interdigitación está favorecida cuando aumenta la concentración de 1-decanol en la bicapa, es decir a valores de R altos.

En la mayoría de las muestras d_0 disminuye cuando aumenta la temperatura desde 15 a 20°C. No obstante, cuando $R \geq 1,7$ y $W_{H_2O} \geq 72\%$, el espesor de la bicapa aumenta. Estas características podrían indicar un cambio en la extensión de la interdigitación de la fase L_β^I , aunque también podrían ser promovidas por cambios en el área de la cabeza polar.

En la fase L_α el espesor de la bicapa disminuye linealmente con la temperatura. Los ajustes de estas representaciones se recogen en la Tabla III-34, donde también se han incluido los valores del coeficiente isobárico de expansión térmica, α , calculados según la ecuación (III-11). Los valores de α son independientes de la composición de la bicapa y del contenido de agua. El valor promedio, $\alpha = -3.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, es del mismo orden que el encontrado para el sistema 3-hidroxi-2-naftoato de 1-dodecil-3-metilimidazolío en agua, $\alpha = -4,8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [Xu 2015] y superior a los encontrados para los sistemas que contienen surfactantes de doble cadena alquílica, como dioleilfosfatidilserina con alcoholes de cadena larga [Klacsová 2011] o $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ (ver Tabla III-9).

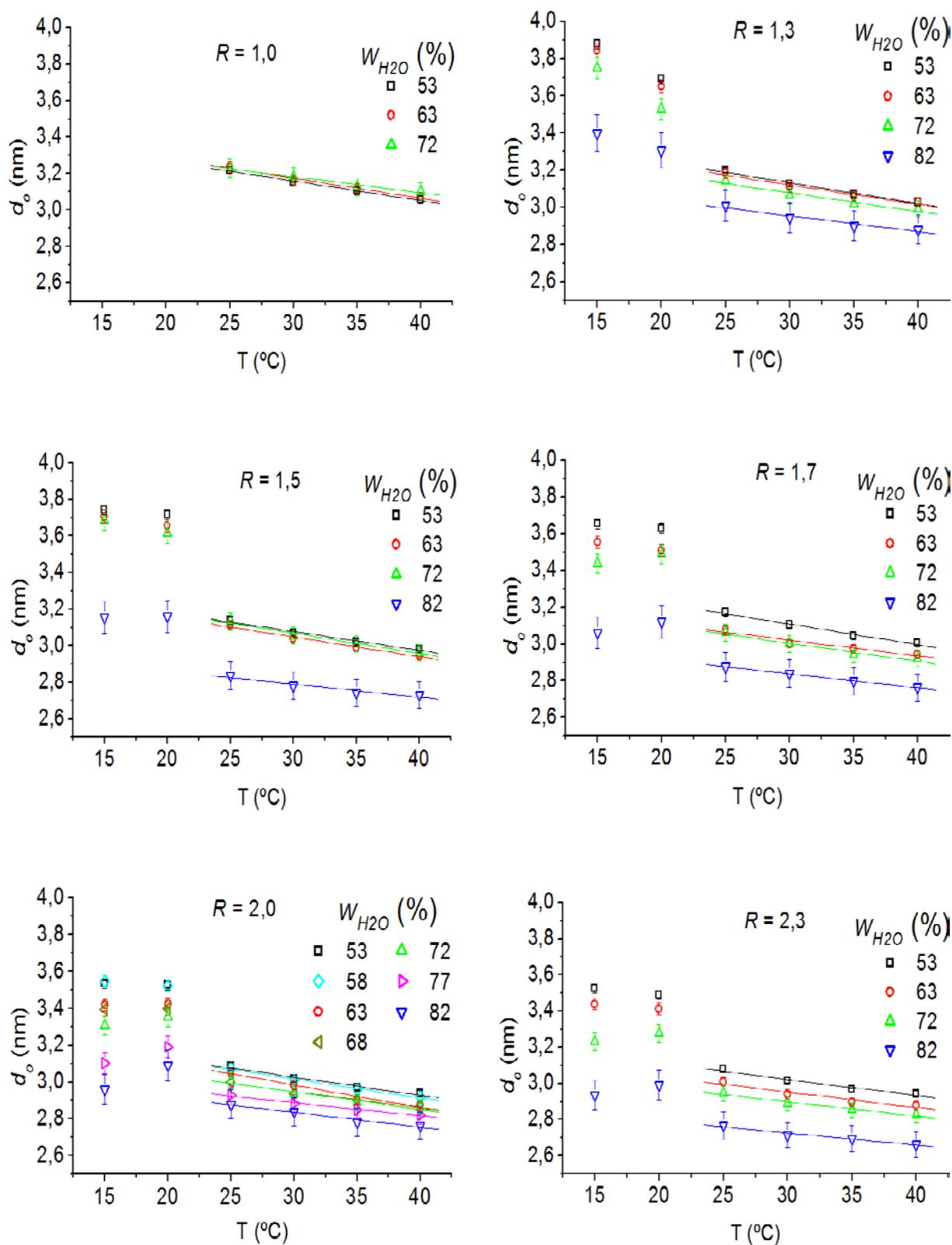


Figura III-54 Espesor de la bicapa del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol}/\text{agua}$ en función de la temperatura para las muestras correspondientes a las diferentes series de dilución.

Tabla III-34 Parametros obtenidos para los ajustes de las rectas correspondientes a la variación del espesor de la bicapa en función de la temperatura.

<i>R</i>	<i>W_{H2O}</i>	<i>Ordenada en el origen</i>	<i>Pendiente</i>	<i>r</i>	<i>α</i>
1,0	53	3,48±0,06	-0,011±0,002	-0,998	-0,0034±0,0006
	63	3,50±0,08	-0,011±0,002	-0,995	-0,0035±0,0008
	72	3,4±0,1	-0,009±0,004	-0,99	-0,003±0,001
1,3	53	3,47±0,06	-0,011±0,002	-0,99	-0,0036±0,0006
	63	3,44±0,08	-0,010±0,002	-0,98	-0,0034±0,0008
	72	3,4±0,1	-0,010±0,004	-0,97	-0,003±0,001
	82	3,2±0,2	-0,008±0,007	-0,97	-0,003±0,002
1,5	53	3,39±0,06	-0,01027±0,002	-0,99	-0,0034±0,0006
	63	3,37±0,08	-0,01078±0,002	-0,99	-0,0036±0,0008
	72	3,4±0,1	-0,01112±0,004	-0,99	-0,004±0,001
	82	3,0±0,2	-0,00708±0,007	-0,96	-0,003±0,002
1,7	53	3,44±0,06	-0,011±0,002	-0,990	-0,0036±0,0006
	63	3,28±0,08	-0,009±0,002	-0,97	-0,0029±0,0008
	72	3,3±0,1	-0,010±0,004	-0,98	-0,003±0,001
	82	3,1±0,2	-0,008±0,007	-0,99992	-0,003±0,002
2,0	53	3,32±0,06	-0,010±0,002	-0,99	-0,0033±0,0006
	58	3,32±0,07	-0,010±0,002	-0,993	-0,0034±0,0007
	63	3,36±0,07	-0,012±0,002	-0,98	-0,0041±0,0008
	68	3,21±0,08	-0,009±0,002	-0,99	-0,0030±0,0009
	72	3,2±0,1	-0,009±0,004	-0,98	-0,003±0,001
	77	3,1±0,1	-0,007±0,004	-0,994	-0,002±0,002
	82	3,1±0,2	-0,008±0,007	-0,98	-0,003±0,002
2,3	53	3,30±0,06	-0,009±0,002	-0,98	-0,0030±0,0006
	63	3,21±0,07	-0,009±0,002	-0,97	-0,0029±0,0008
	72	3,1±0,1	-0,008±0,004	-0,98	-0,003±0,001
	82	2,9±0,2	-0,007±0,006	-0,98	-0,002±0,002

La variación del espesor de la bicapa en función de su composición, expresada como *R* se encuentra en la Figura III-55.

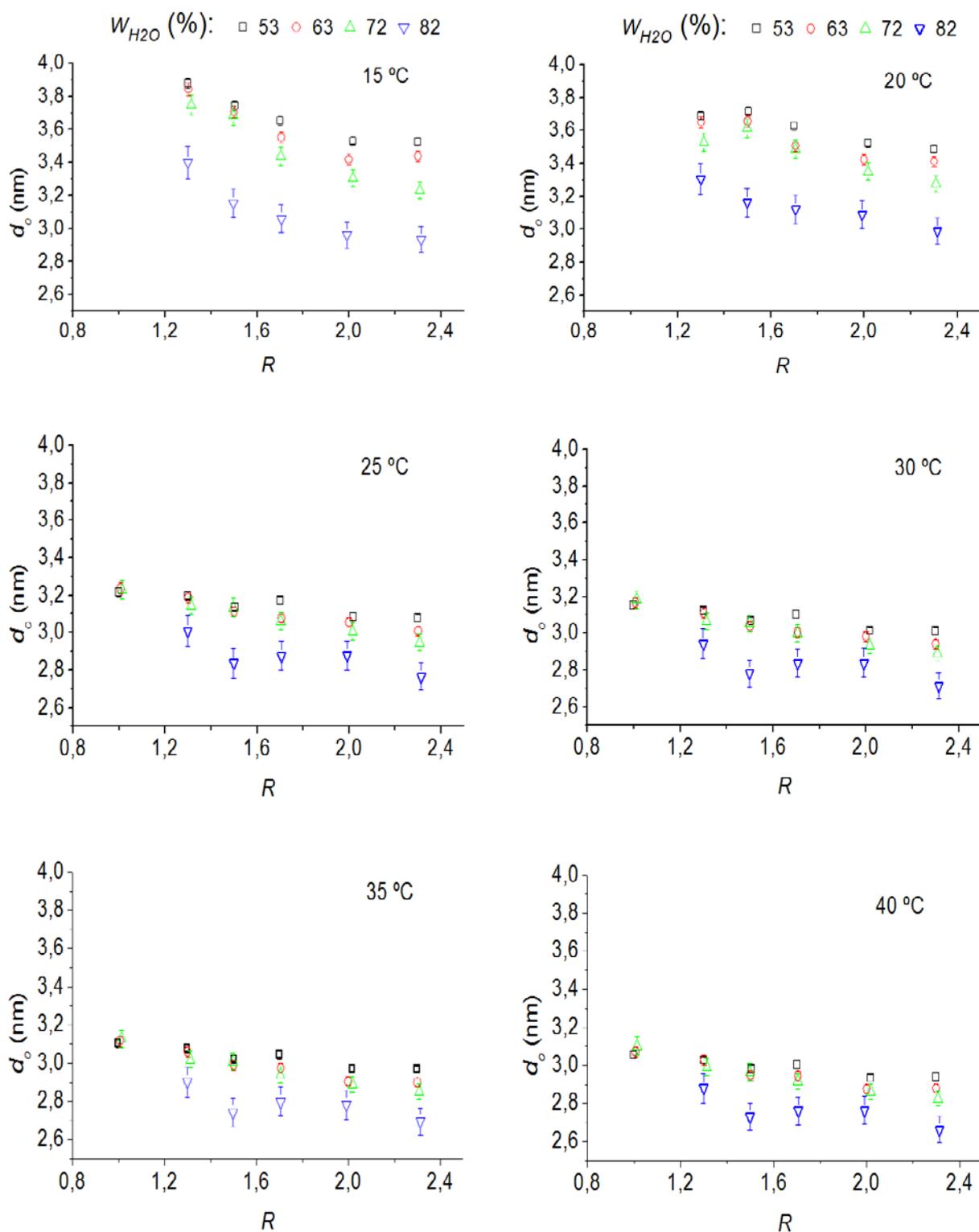


Figura III-55 Espesor de la bicapa del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$. En función de R a diferentes temperaturas.

Como se observa en la Figura III-55, d_0 disminuye con el contenido de alcohol siendo este efecto mayor en la fase gel. Esta variación puede atribuirse a que el 1-decanol tiene una longitud inferior a la cadena hidrocarbonada del líquido iónico y a un aumento del área de la cabeza polar como consecuencia de las interacciones que se producen entre el catión imidazolio, el grupo hidroxilo del 1-decanol, el contraión y el agua [Zhang 2007 a]. En la fase gel, la rigidez de las cadenas hidrocarbonadas, que están en una organización cristalina, aumenta estos efectos en comparación con la estructura L_α , donde la movilidad de las cadenas contribuye a disipar las diferencias en el espesor de la bicapa con la composición de las muestras. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos para el sistema cloruro de 1-hexadecil-3-metilimidazolio/1-hexanol/agua, donde se observa que el espaciado laminar aumenta hasta un valor máximo para $R=0,7$ y después disminuye [Zhang 2007 a].

El área de la cabeza polar se ha calculado empleando la expresión (III-16) y se representa en la Figura III-56 en función de R para las diferentes series de dilución. Se observa que a aumenta con la T y es mayor en la fase L_α que en la fase gel. En ambas el área aumenta con la proporción de alcohol, como era de esperar, ya que el alcohol está intercalado actuando como cosurfactante. El valor obtenido mediante medidas de tensión superficial del sistema binario $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/\text{agua}$ es $0,56 \text{ nm}^2$ [El Seoud 2007] y por tanto es similar al de las muestras $R=1,0$. Esto sugiere que la variación del área polar con el contenido de alcohol debe ser menos importante cuando el alcohol está en defecto con respecto al líquido iónico.

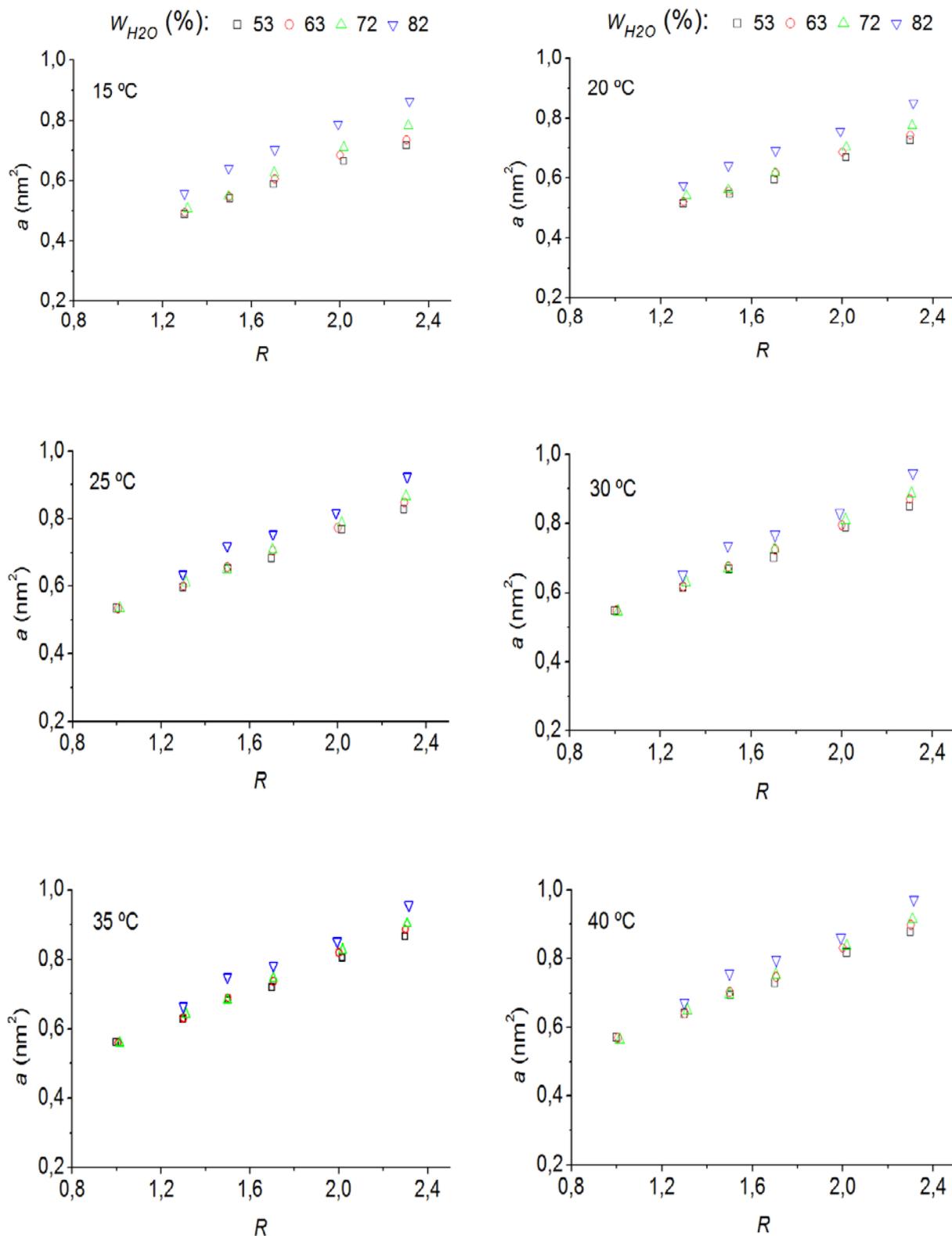


Figura III-56 Área de la cabeza polar en función de R a diferentes temperaturas.

III.2.3.3. Microscopía óptica

Como vimos al describir el aspecto macroscópico de las muestras (Tabla III-27), las correspondientes a $R=1$ son ligeramente turbias, mientras que para $R>1$ son muy turbias. La turbidez indica que hay dominios del tamaño de la longitud de onda de la región visible. Estos podrían deberse a una separación de fases a escala microscópica, pero las medidas de SAXS indican que esto solo ocurre para las muestras con $R=1,0$ a 15 y 20°C . Para intentar aclarar este aspecto se han realizado medidas de microscopía óptica con y sin polarizadores cruzados variando la temperatura.

Las muestras con $R>1$ exhiben, sin polarizadores cruzados, dominios esféricos de diferentes tamaños a escala micrométrica, lo que está de acuerdo con su aspecto turbio a escala macroscópica. Con polarizadores cruzados los dominios esféricos se detectan en forma de esferulitas. Por el contrario, en las muestras con $R=1$ sin polarizadores no se encuentran las estructuras esféricas, de acuerdo con la baja turbidez de estas muestras, y con polarizadores cruzados se observan los típicos *oil-streaks* de la fase laminar (ver Figura III-57).

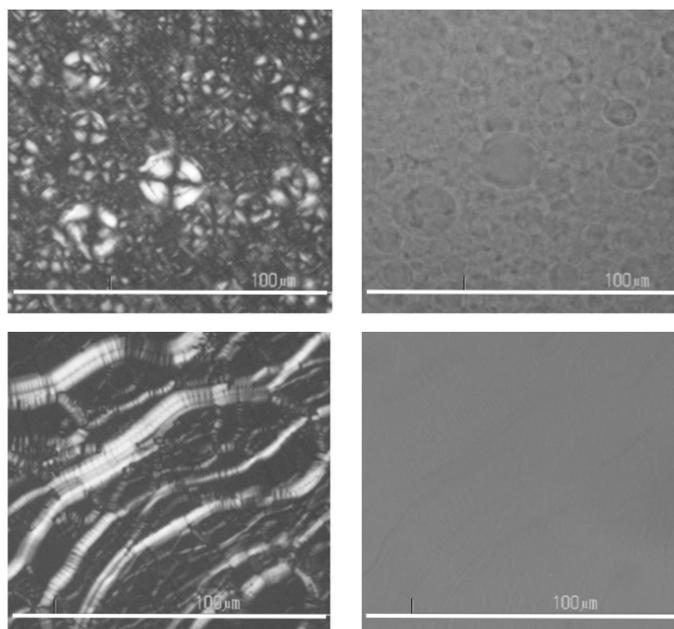


Figura III-57 Morfología de las muestras H67_{c4}-12/11 con $R=2$ (superior) y H63_{c4}-12/25 con $R=1$ (inferior) detectadas por microscopía óptica con y sin polarizadores cruzados (izquierda y derecha respectivamente). La barra corresponde a $100\ \mu\text{m}$.

En todos los casos se aprecia un cambio en el contraste de las imágenes con la temperatura al pasar de la fase cristal líquido a la fase gel, que puede ser debido a un cambio del índice de refracción cuando se produce la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$. En la Figura III-58 y en la Figura III-59 se muestran sendos ejemplos, sin y con polarizadores cruzados. En la Tabla III-35 se recopilan las temperaturas a las que se detecta la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ mediante microscopía en ausencia y en presencia de polarizadores cruzados. Se aprecia un aumento de la temperatura de transición cuando se mantiene constante el contenido de agua y aumenta el de alcohol. Por el contrario, cuando se fija R , no se detectan cambios en la temperatura de transición con el contenido de agua.

Es también destacable que, los datos de SAXS indican que en las muestras con $R=1$ a temperaturas inferiores a 25°C existe una separación de fases a escala microscópica, pero esta no se detecta mediante microscopía. No obstante, debemos tener en cuenta que dicha separación de fases ocurre a una temperatura inferior a la de gelificación, por lo que debe ser un proceso lento. Por esta razón el tamaño de los dominios debe ser submicrométrico y por tanto no detectable mediante microscopía óptica, al menos en las condiciones de medida empleadas en este trabajo.

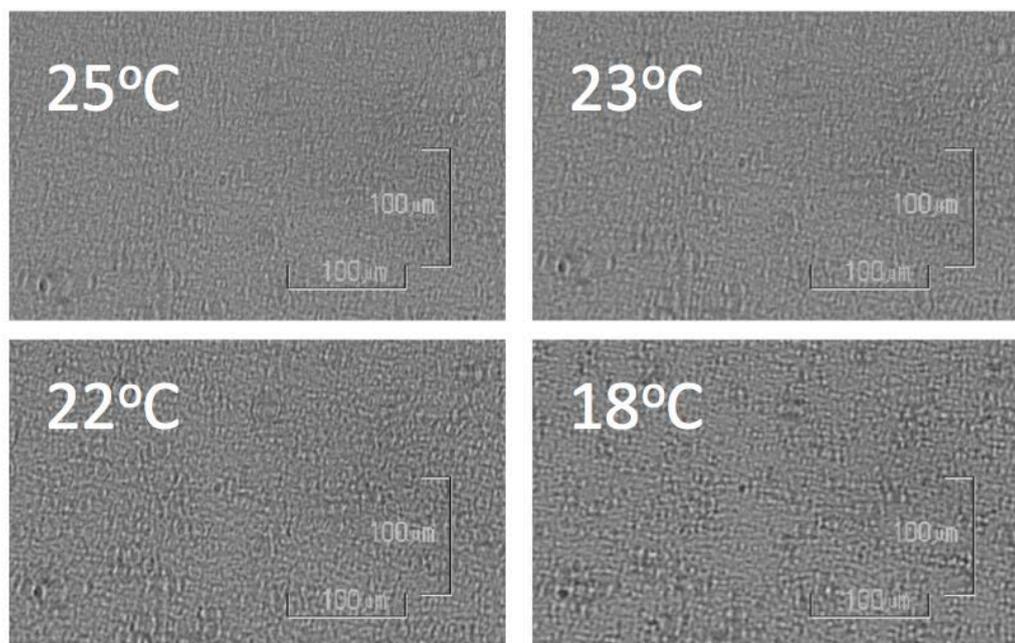


Figura III-58 Morfología de la muestra $H63C_4-20/17$ observada por microscopía óptica sin polarizadores cruzados a diferentes temperaturas.

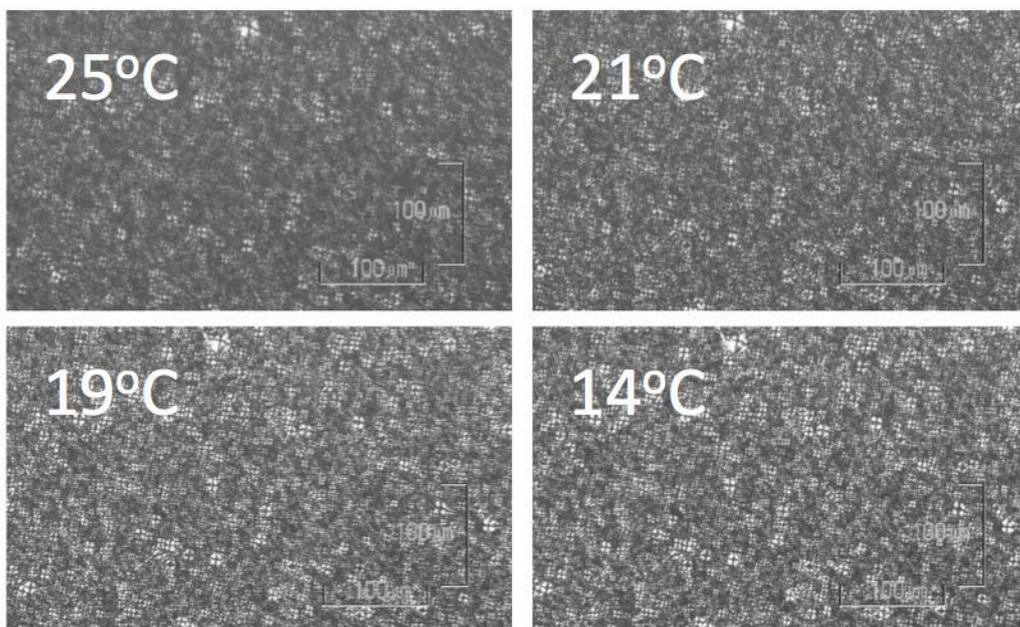


Figura III-59 Morfología de la muestra H63_{C4}-15/23 observada por microscopía óptica con polarizadores cruzados a diferentes temperaturas.

Tabla III-35 Temperatura ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) obtenida mediante microscopía óptica para la transición $L_\beta^1 - L_\alpha$. En cada muestra las líneas superior e inferior corresponden, respectivamente, a las observaciones sin polarizadores y con polarizadores cruzados.

R W_{H_2O} (%)	R					
	1,0	1,3	1,5	1,7	2,0	2,3
53	16,6	21,0	21,5	22,0	22,7	23,2
	17,0	20,0	21,5	22,5	22,7	23,0
58					22,5	
					22,4	
63	17,7	20,5	21,2	22,0	22,0	22,1
	18,0	20,5	21,0	22,0	22,3	22,0
68					22,1	
					22,5	
72	18,7	21,0	21,0	21,6	22,1	22,1
	18,0	20,0	21,0	21,6	22,1	22,1
77					22,0	
					22,1	
82	-	21,0	20,8	21,5	21,7	21,6
		20,0	20,6	21,0	21,5	22,0

III.2.3.4. Cryo-SEM

Con el fin de obtener más detalles sobre el origen de la textura detectada mediante microscopía óptica para las muestras con $R > 1$, se han realizado medidas de cryo-SEM. En la Figura III-60 se observa la morfología de este tipo de muestras, formada a base de estructuras esféricas con una distribución de tamaños dispersa. Como se puede apreciar, estas esferas están formadas por capas concéntricas, parecidas a la estructura de las cebollas y han sido previamente encontradas en sistemas similares [Schulze 2013]. El tamaño micrométrico de las estructuras explica la elevada turbidez de las muestras.

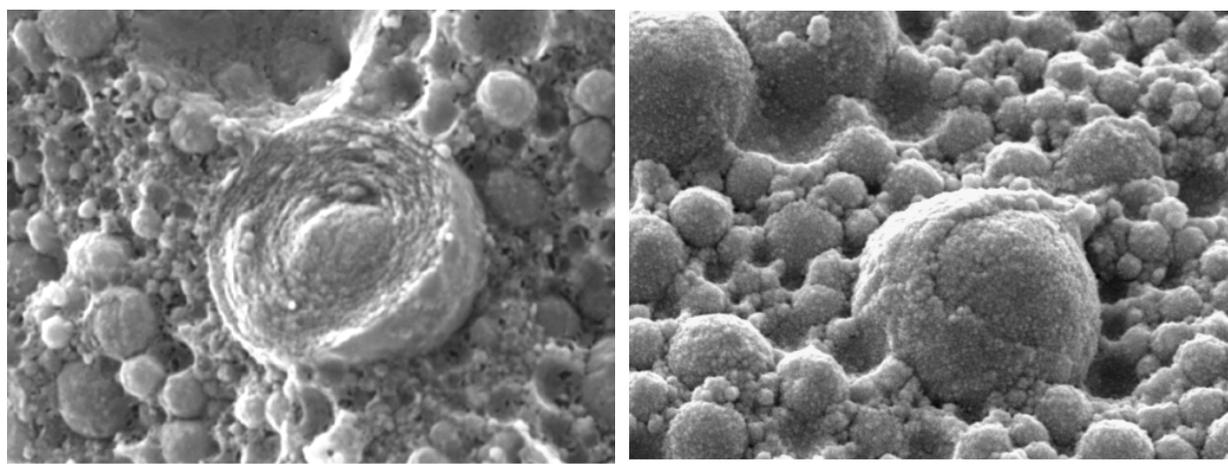


Figura III-60 Imágenes obtenidas por Cryo-SEM para las muestras: $H72_{C4-14/14}$ (izquierda) y $H63_{C4-19/18}$ (derecha). Barra $10 \mu\text{m}$.

Se ha propuesto que la estabilidad de este tipo de estructuras esféricas en sistemas mixtos (surfactante/cosurfactante) está asociada a una distribución no-ideal de ambos componentes que lleva a una asimetría entre la parte externa e interna de la bicapa que favorece su curvatura espontánea [Claessens 2007]. Esta teoría parece apropiada para el sistema aquí estudiado, donde la longitud de las cadenas hidrofóbicas es diferente para el alcohol y el surfactante. En términos de la teoría de la elasticidad de Helfrich, esto significa que $\bar{\kappa} < -2\kappa$, es decir, que el valor absoluto del módulo de curvatura gaussiano es menor que el módulo de curvatura media.

Como se mencionó anteriormente, las estructuras esféricas pueden dar lugar a una variación del espaciado de la bicapa con el contenido de agua y ser la causa de que la ordenada en el origen de las representaciones de la ley de dilución no sea despreciable. Por otra parte los defectos existentes entre las estructuras tipo cebolla pueden contribuir a este efecto.

III.2.3.5. DSC

Se han realizado medidas de DSC en todas las muestras con el fin de determinar con mayor precisión la temperatura de transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ y la evaluar la entalpía asociada a dicho proceso. La transición se detecta como un pico endotérmico en la rampa de calentamiento y exotérmico en la de enfriamiento. En la Figura III-61 se representan los termogramas correspondientes a las rampas de calentamiento de las muestras con 63% de agua, pudiéndose apreciar que el pico endotérmico se desplaza a mayor temperatura cuando aumenta la relación molar, R .

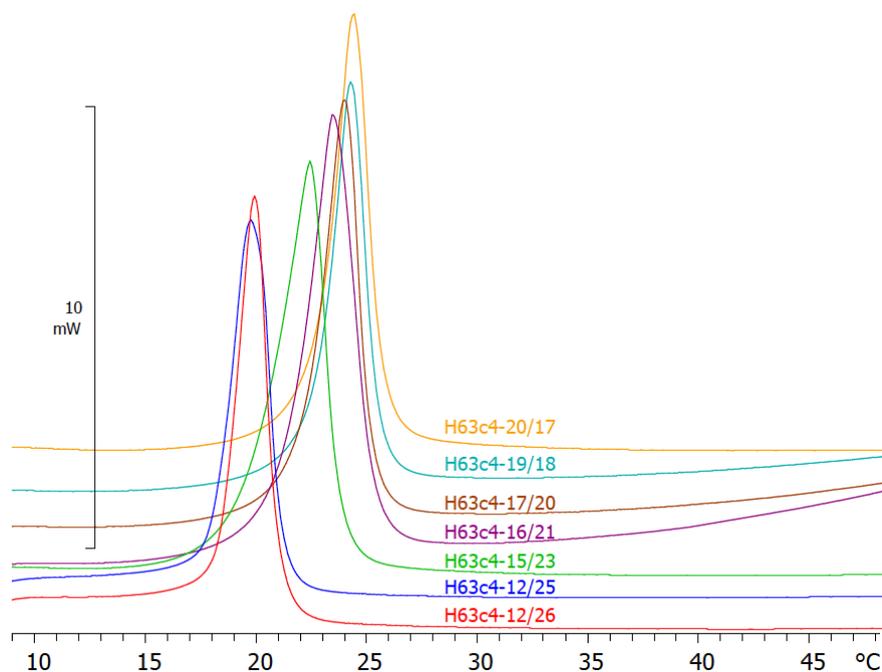


Figura III-61 Termogramas correspondientes a la rampa de calentamiento de las muestras con 63% de agua.

En las Tablas III-36 a III-40 se recopila la posición de los picos encontrados en las rampas de calentamiento y de enfriamiento, así como el calor asociado a la transición que se produce. Se trata de una transición termotrópica reversible donde se puede apreciar una histéresis de 2-3°C entre la posición de los picos de las rampas de enfriamiento y calentamiento, pero la entalpía de la transición es similar en ambos casos. Se puede destacar que los valores obtenidos para la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ mediante DSC se correlacionan bien con los de microscopía óptica, resultando estos últimos intermedios a los obtenidos para las rampas de calentamiento y enfriamiento de DSC.

Tabla III-36 Datos obtenidos a partir del análisis de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ detectada por DSC para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con $W_{H_2O} = 53\%$.

Muestra	R	Rampa de Calentamiento		Rampa de Enfriamiento	
		T_p (°C)	ΔH (J/g)	T_p (°C)	$-\Delta H$ (J/g)
H53 _{C4} -15/32 F. Superior	0,901	19,31	15,57	17,32	16,50
H53 _{C4} -16/31	0,998	19,38/≈20	17,10	17,34/17,31	17,64/17,58
H53 _{C4} -19/28	1,299	22,45	19,14	20,70	20,29
H53 _{C4} -20/27	1,504	23,32	18,18	20,42	17,95
H53 _{C4} -22/25	1,700	24,26	16,14	20,74	16,51
H53 _{C4} -23/24	2,017	24,27	17,35	21,58	17,08
H53 _{C4} -25/22	2,299	23,49	15,83	26,26	16,12

Tabla III-37 Datos obtenidos a partir del análisis de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ detectada por DSC para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O}=63\%$.

Muestra	R	Rampa de Calentamiento		Rampa de Enfriamiento	
		T_p (°C)	ΔH (J/g)	T_p (°C)	$-\Delta H$ (J/g)
H63 _{C4} -12/26 F. Superior	0,904	19,53	11,32	17,26	11,61
H63 _{C4} -12/25	1,007	19,38	12,78	17,62	12,88
H63 _{C4} -15/23	1,301	21,99	15,43	18,43	15,14
H63 _{C4} -16/21	1,501	22,95	15,58	19,88	15,36
H63 _{C4} -17/20	1,706	23,58	14,62	20,83	14,10
H63 _{C4} -19/18	2,000	23,92	13,43	21,32	13,93
H63 _{C4} -20/17	2,300	23,97	13,21	22,05	12,98

Tabla III-38 Datos obtenidos a partir del análisis de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ detectada por DSC para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O}=72\%$.

Muestra	R	Rampa de Calentamiento		Rampa de Enfriamiento	
		T_p (°C)	ΔH (J/g)	T_p (°C)	$-\Delta H$ (J/g)
H72 _{C4} -9/19 F. Superior	0,911	19,65	10,31	17,82	10,46
H72 _{C4} -9/19 F. Inferior		19,38	1,90	17,68/16,02*	3,37
H72 _{C4} -9/18	1,013	19,70	9,16	17,91	9,58
H72 _{C4} -11/17	1,313	21,59	10,78	18,77	10,97
H72 _{C4} -12/16	1,497	22,53	11,84	19,82	11,80
H72 _{C4} -13/15	1,704	23,08	10,63	20,52	10,68
H72 _{C4} -14/14	2,017	23,51	10,18	21,01	10,02
H72 _{C4} -15/13	2,308	23,62	9,58	21,18	9,35

*Se detecta un doble pico

Tabla III-39 Datos obtenidos a partir del análisis de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ detectada por DSC para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O}=82\%$.

Muestra	R	Rampa de Calentamiento		Rampa de Enfriamiento	
		T_p (°C)	ΔH (J/g)	T_p (°C)	$-\Delta H$ (J/g)
H82 _{C4} -6/13 F. Superior	0,899	19,78	7,44	17,83	7,83
H82 _{C4} -6/13 F. Inferior		19,52	1,00	17,71/16,48*	1,93
H82 _{C4} -6/12 F. Superior	0,997	20,07	6,97	17,48	7,21
H82 _{C4} -7/11	1,298	21,45	7,28	18,33	7,14
H82 _{C4} -8/10	1,498	22,15	7,54	19,87	7,42
H82 _{C4} -8/9	1,705	22,86	7,14	20,34	6,72
H82 _{C4} -9/9	1,991	23,20	7,07	20,77	6,35
H82 _{C4} -10/8	2,314	23,26	6,26	20,96	5,70

*Se detecta un doble pico

Tabla III-40 Datos obtenidos a partir del análisis de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ detectada por DSC para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con $R=2$ que se han preparado adicionalmente

Muestra	R	Rampa de Calentamiento		Rampa de Enfriamiento	
		T_p (°C)	ΔH (J/g)	T_p (°C)	$-\Delta H$ (J/g)
H58 _{C14} -21/21	2,001	24,08	15,55	21,35	14,96
H68 _{C14} -16/16	2,003	23,76	12,24	21,11	12,11
H77 _{C14} -12/11	2,005	23,37	9,11	20,48	8,79

En la Figura III-62 se observa que la temperatura correspondiente a la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ varía con la composición. En las series de dilución existen dos comportamientos: Para las muestras con $R=0,9$ y $1,0$ la temperatura aumenta ligeramente con el contenido de agua global, mientras que para el resto de relaciones molares disminuye. Las muestras con $R=0,9$ presentan separación de fases macroscópica. En el caso de $R=1,0$

solo se detecta separación de fases macroscópica para la muestra con mayor contenido de agua, pero los datos de SAXS indican que también se produce separación de fases a escala microscópica para las muestras que tienen menor contenido de agua a temperaturas inferiores a 25°C. Cuando se produce la separación de fases la composición de la fase ordenada difiere de la global, lo que explica la diferente tendencia encontrada para estas muestras. Por lo tanto, los resultados obtenidos mediante DSC concuerdan con la existencia de este proceso.

La temperatura de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ también varía con la composición de la bicapa. En la Figura III-62 (derecha) se puede observar que es muy parecida para las muestras con $R=0,9$ y 1, en las que existe una separación de fases. Para las otras la temperatura de transición es mayor y aumenta ligeramente con el contenido de alcohol indicando que la presencia de alcohol estabiliza la fase gel; finalmente se llega a un valor aproximadamente constante para $R=2$.

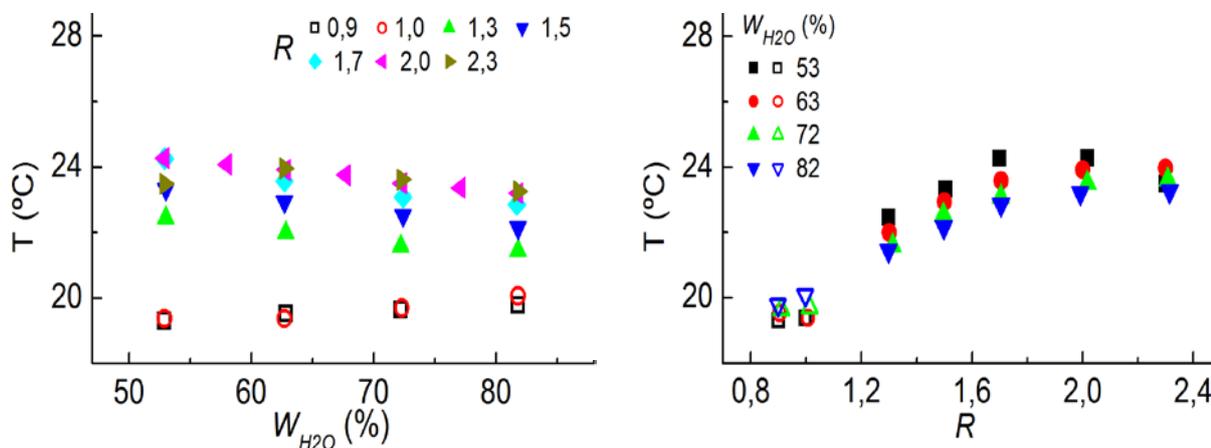


Figura III-62 Temperatura de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ obtenida en las rampas de calentamiento. Izquierda: para las series de dilución en función de la fracción en peso de agua. Derecha: para las series con contenido de agua constante en función de R . Los símbolos abiertos corresponden a las muestras con separación de fases.

En las tablas puede advertirse que, en las series de dilución, es decir para una misma composición de la bicapa, el calor involucrado disminuye al aumentar el contenido de agua (ver como ejemplo la Tabla III-40). Esto está de acuerdo con el hecho

de que sea un proceso asociado a la bicapa, por lo que resulta más adecuado expresar el calor por gramo de bicapa, en lugar de por gramo de muestra. Estos valores se muestran en la Tabla III-41, donde se aprecia que son similares para las muestras de una misma serie de dilución. En la tabla solo se han incluido las muestras sin separación de fases. Como vimos anteriormente, no tienen sentido los valores obtenidos para las muestras con separación de fases, puesto que la composición de la fase ordenada es desconocida. En la Figura III-63 se representan los valores promedio de cada serie de dilución frente a R para las muestras con una sola fase, observándose una ligera disminución de la entalpía de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ cuando aumenta el contenido de alcohol. La ordenada en el origen de la representación proporciona el valor teórico que tendría la entalpía de transición para una bicapa formada por el líquido iónico exclusivamente. El valor obtenido es de 15,37 kJ/mol bicapa. Valores similares se han obtenido para los sistemas laminares obtenidos a partir de bromuros de dialquildimetilamonio en agua [Ferreira 2016].

Tabla III-41 Entalpía por gramo de bicapa correspondiente a la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ de las mezclas preparadas para el sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$.

R		ΔH (J/g bicapa)				
		1,3	1,5	1,7	2,0	2,3
W_{H_2O} (%)						
53		40,7	38,7	34,3	36,8	33,6
58					37,0	
63		41,5	41,8	39,2	36,1	35,4
68					37,9	
72		38,8	43,2	38,6	36,7	34,6
77					39,8	
82		40,0	41,4	39,0	38,8	34,4

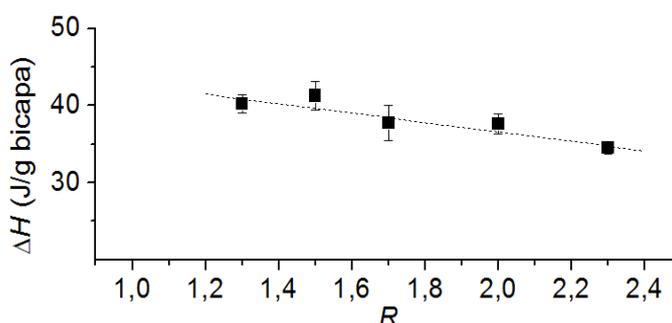


Figura III-63 Entalpía de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ por gramo de bicapa para el sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ en función de R .

Los valores obtenidos mediante DSC pueden ser comparados con los que se obtienen para la transición gel-cristal líquido en fosfolípidos dialquílicos de similar longitud de cadena ($n=14$). Así, mientras que el intervalo de temperaturas en el que se produce la transición gel-cristal líquido (22-24 °C) coincide con el encontrado para fosfolípidos, el valor de la entalpía es significativamente menor ya que en los fosfolípidos es del orden de 25 kJ/mol, [Koynova, 1998]. No obstante hay que tener en cuenta que en los fosfolípidos se refiere generalmente a una transición $P_{\beta} - L_{\alpha}$, por otra parte, en la extrapolación realizada a $R=0$ se ha supuesto un comportamiento lineal en todo el intervalo que podría no ser realista.

III.2.3.6. Diagrama de fases

A partir de los datos obtenidos se pueden dibujar los siguientes diagramas de fases parciales que se representan en la Figura III-64.

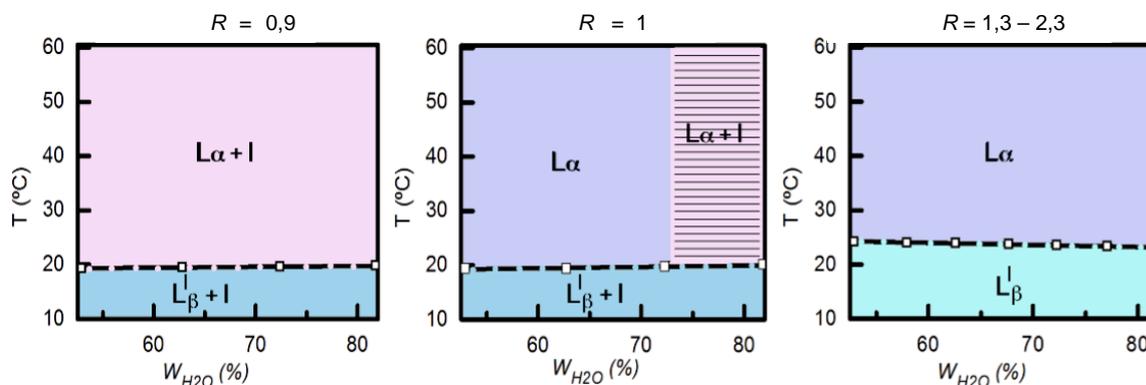


Figura III-64 Representación esquemática del diagrama de fases para $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ en función de la temperatura.

Para $R=0,9$ hay siempre separación de fases macroscópica, siendo una de ellas laminar y la otra isotrópica (I). Para $R=1,0$ se detecta la separación macroscópica de fases solo cuando el contenido de agua es del 82%, pero los datos obtenidos no permiten determinar con exactitud la línea que delimita la transición $L_{\alpha} - L_{\alpha} + I$, por lo que en el diagrama de fases se ha dibujado esta región con una trama rallada. En todas las muestras de esta serie existe separación de fases a escala microscópica cuando la temperatura es inferior a 20°C . Además, tanto para $R=0,9$ como $R=1,0$ la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ se produce en torno a 19°C . Para las series en las que el contenido de alcohol en la bicapa es mayor ($R>1,0$) no existe separación de fases, ni a escala macroscópica ni microscópica, en el intervalo de temperaturas estudiado y se detecta la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ entre 21 y 24°C . A modo de ejemplo se ha dibujado el diagrama para la serie con $R=2$.

III.2.4. Incorporación de polímero en la mesofase laminar del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{Agua}$

III.2.4.1. Efecto de la poli(*N,N*-dimetilacrilamida)

Con el fin de analizar el efecto de la poli(*N,N*-dimetilacrilamida) en la estructura del sistema formado por mezclas del líquido iónico $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$, 1-decanol y agua, y siguiendo el mismo procedimiento que para el sistema con $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$, se han preparado cuatro series de muestras en las que se mantiene constante la concentración de la bicapa y su composición ($R=2$), pero se varía la concentración de polímero,:

- Serie 1: $W_{ROH} = 24\%$, $W_{LI} = 23\%$ y contenido de polímero variable ($W_{PD} = 2\text{-}4\%$).
- Serie 2: $W_{ROH} = 19\%$, $W_{LI} = 18\%$ y contenido de polímero variable ($W_{PD} = 2\text{-}4\%$).
- Serie 3: $W_{ROH} = 14\%$, $W_{LI} = 14\%$ y contenido de polímero variable ($W_{PD} = 2\text{-}4\%$).

- Serie 4: $W_{ROH} = 9\%$, $W_{LI} = 9\%$ y contenido de polímero variable ($W_{PD} = 2-4\%$).

Las series se han elaborado con la PDMAA 1 (D1) que tiene un bajo peso molecular, y debido a la estrategia seguida en la preparación de las muestras es posible reagruparlas en series de dilución en las que se mantiene constante el contenido de polímero.

III.2.4.1.1. Aspecto macroscópico de las muestras

Todas las muestras presentan una sola fase macroscópica a temperatura ambiente, son turbias y tienen un aspecto geloso. La viscosidad aparente y su turbidez disminuyen cuando aumenta el contenido de agua. En la Figura III-65 se aprecia que las muestras se ven blancas cuando se observan con polarizadores cruzados.

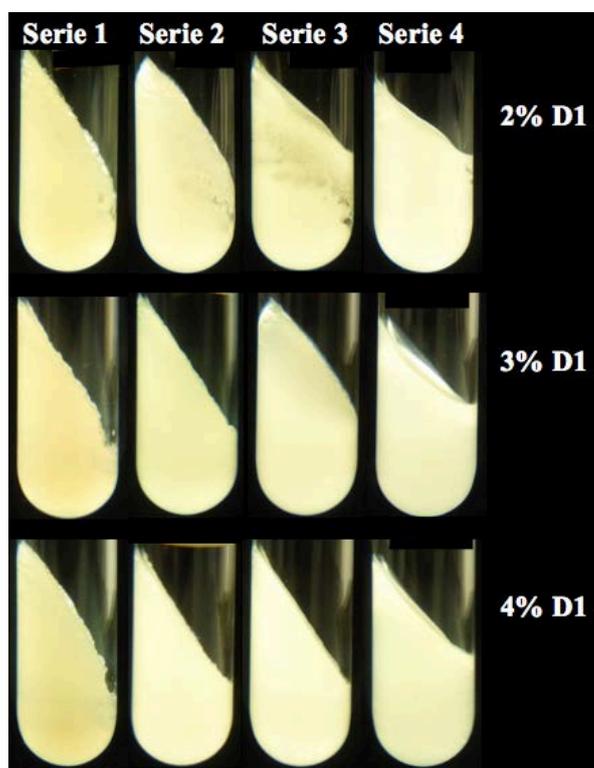


Figura III-65 Aspecto de las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con poli(N,N -dimetilacrilamida) cuando se observan con polarizadores cruzados

III.2.4.1.2. Cryo-SEM

Se han realizado medidas de cryo-SEM para establecer si la presencia de polímero induce cambios en la morfología del sistema. En la Figura III-66 se observa que la morfología es similar a la de las muestras sin polímero (ver apartado III.2.3.4) observándose estructuras esféricas con una distribución de tamaños dispersa. El tamaño micrométrico de las estructuras explica la turbidez de las muestras.

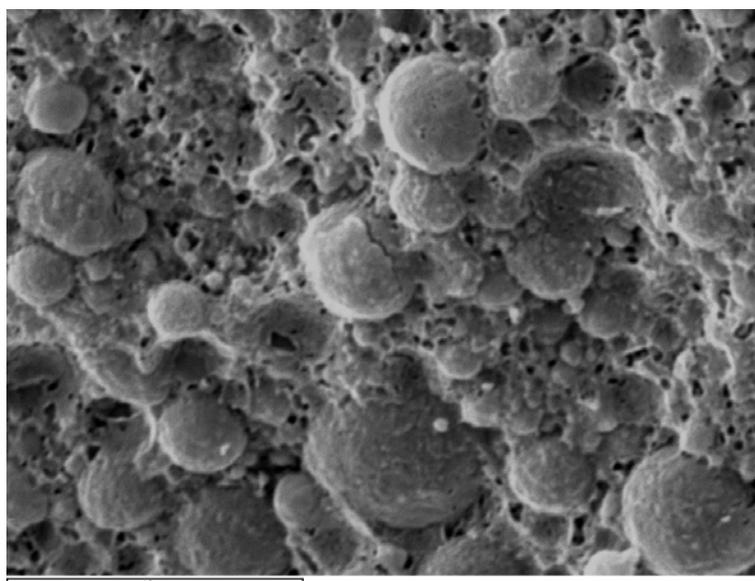


Figura III-66 Imágenes obtenidas por Cryo-SEM para la muestra $D1^3H69C_{14}\text{-}14/14$. Barra $10\ \mu\text{m}$.

III.2.4.1.3. Difracción de rayos X

Se han realizado medidas de SAXS de las muestras correspondientes a las cuatro series preparadas y los difractogramas obtenidos a 25°C se muestran en la Figura III-67. En todos ellos se detectan dos o tres picos en posiciones relativas 1:2:3 indicando que existe un ordenamiento laminar. En la Serie 1 los picos se desplazan hacia mayores valores de q y se ensanchan cuando aumenta el contenido de polímero, adicionalmente aparece una banda ancha, situada entre los dos primeros picos de difracción, que puede ser atribuida a una fase isotrópica coexistente con la laminar. En las Series 2, 3 y 4 no se

aprecian grandes cambios, ni en la posición ni en la anchura de los picos, con el contenido de polímero.

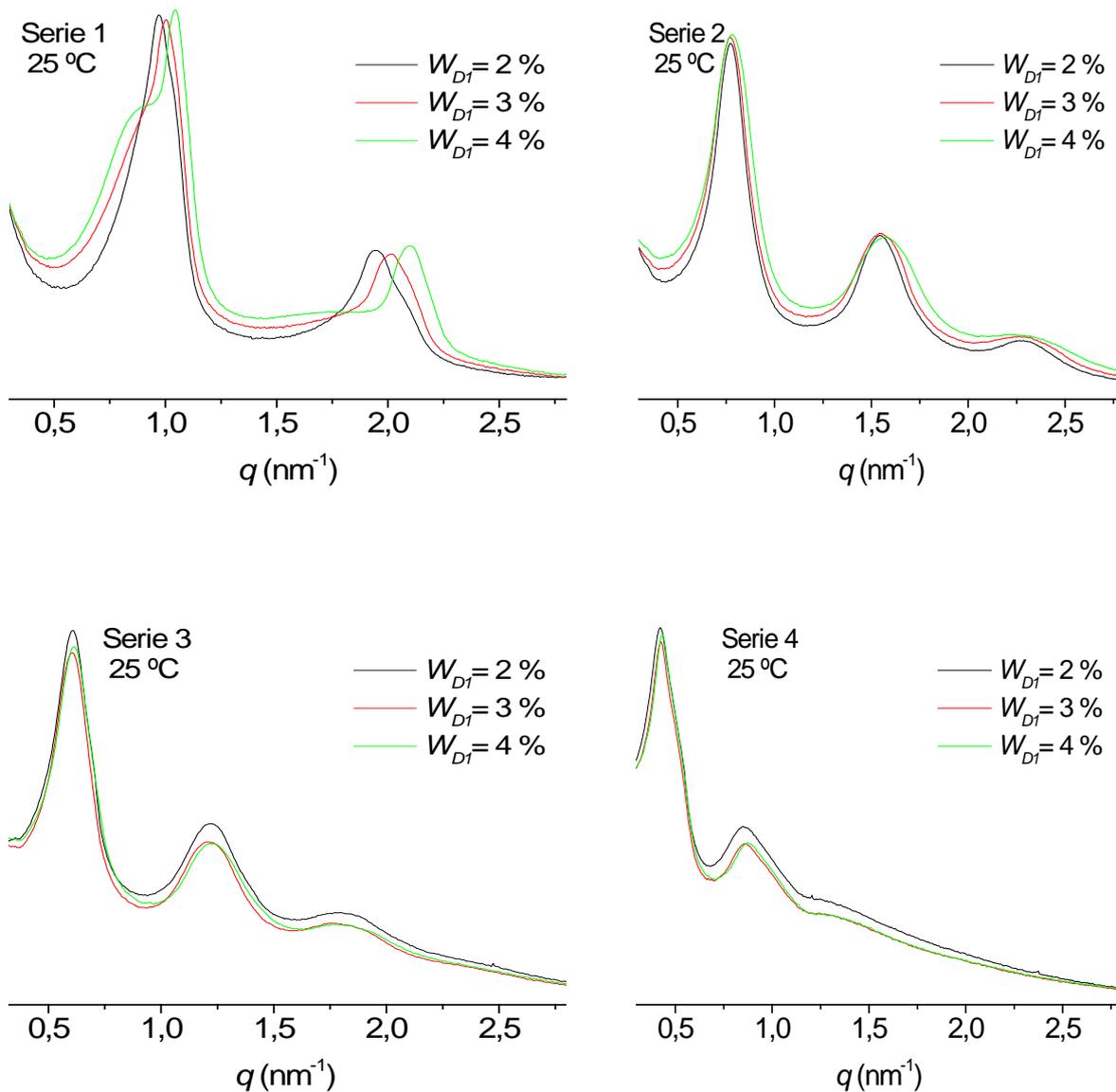


Figura III-67 Difractogramas de las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PDMAA 1 a 25 °C. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.

Se han realizado, para todas las muestras, medidas de SAXS y WAXS a diferentes temperaturas en el intervalo 15 – 40 °C. Al igual que para el sistema sin polímero los

difractogramas de ángulo ancho indican la existencia de una fase L_β a 15 y 20°C, puesto que se detecta un pico intenso y fino a $q=14,8 \text{ nm}^{-1}$ y el correspondiente pico de segundo orden a una posición relativa de $\sqrt{3}$, así como las bandas a 19,5 y 30 nm^{-1} , asociadas al agua. A temperaturas superiores el pico desaparece y en su lugar se detecta la banda a 14,2 nm^{-1} , característica de la fase L_α (ver como ejemplo la Figura III-68). La transición $L_\alpha - L_\beta$ se detecta en SAXS como un cambio en la posición de los picos, ya que en la fase L_β están desplazados a menores valores del vector de posición. Como se ha indicado anteriormente, para este sistema las cadenas hidrocarbonadas están en posición todo trans y parcialmente interdigitadas en la fase gel, lo que explica el aumento del espesor de la bicapa, y el consiguiente desplazamiento de los picos.

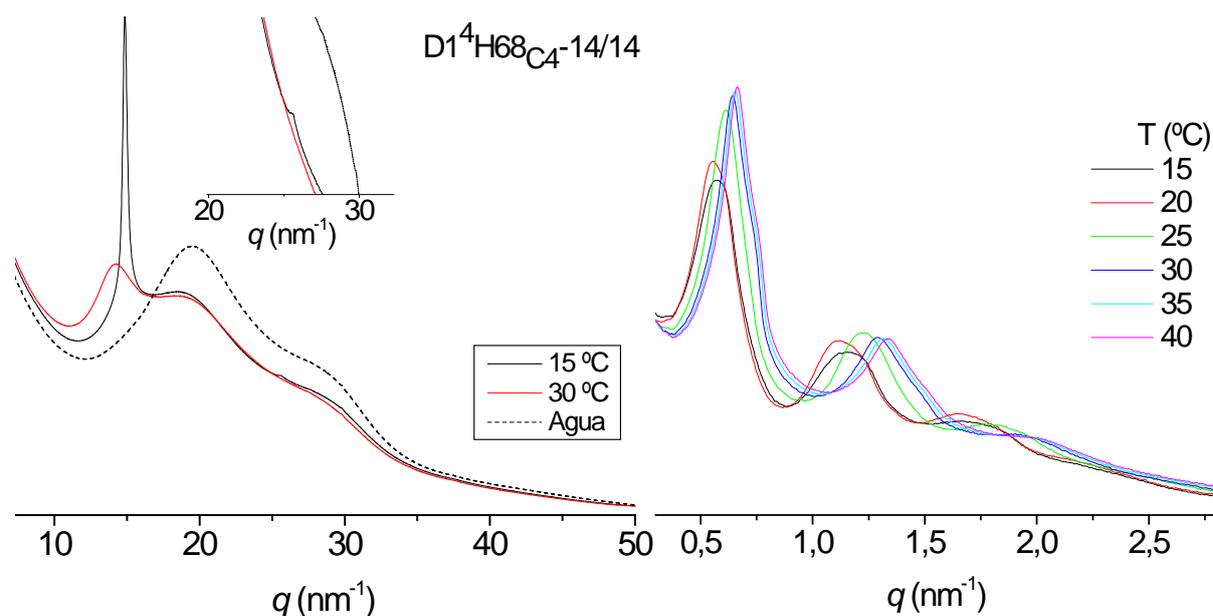


Figura III-68 Difractogramas de ángulo ancho y pequeño de la muestra con 4% de PDMAA 1 y un contenido de agua del 68% en peso a varias temperaturas. Se incluye también el difractograma de ángulo ancho del agua.

Las tablas III-42 a III-45, recopilan los resultados obtenidos para las posiciones de los picos y el espaciado característico de la fase encontrada. Comparando los datos de las diferentes Series se puede apreciar que, para la misma concentración de polímero y

temperatura, el espaciado aumenta con el contenido de agua, de acuerdo con lo esperado.

Tabla III-42 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 1 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.

Muestra	T	Φ_{LI}	Φ_{ROH}	Φ_{H_2O}	$\Phi_{pol.}$	$q_1 \pm 0,003$	$q_2 \pm 0,003$	$d \pm 0,02$
	$\pm 0,01$ ($^{\circ}C$)	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,004$	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm)
D1²H51_{C14}-24/23	15	0,230	0,269	0,485	0,016	0,907	1,821	6,93
	20	0,230	0,269	0,484	0,016	0,904	1,815	6,95
	25	0,231	0,270	0,483	0,016	0,971	1,949	6,47
	30	0,231	0,270	0,482	0,016	1,074	2,151	5,85
	35	0,231	0,270	0,482	0,016	1,087	2,180	5,78
	40	0,232	0,271	0,481	0,016	1,100	2,209	5,71
D1³H50_{C14}-24/23	15	0,230	0,269	0,476	0,025	0,942	1,882	6,67
	20	0,231	0,270	0,475	0,025	0,930	1,866	6,76
	25	0,231	0,270	0,475	0,024	1,003	2,017	6,26
	30	0,232	0,270	0,474	0,024	1,119	2,235	5,62
	35	0,232	0,270	0,474	0,024	1,119	2,219	5,62
	40	0,232	0,271	0,473	0,024	1,128	2,257	5,57
D1⁴H49_{C14}-24/23	15	0,230	0,269	0,468	0,033	0,981	1,981	6,41
	20	0,230	0,270	0,467	0,033	0,965	1,940	6,51
	25	0,231	0,270	0,466	0,033	1,045	2,103	6,01
	30	0,231	0,270	0,466	0,033	1,138	2,264	5,52
	35	0,232	0,271	0,465	0,033	1,141	2,276	5,51
	40	0,232	0,271	0,465	0,032	1,148	2,283	5,47

Tabla III-43 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 2 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.

Muestra	T	Φ_{LI}	Φ_{ROH}	Φ_{H_2O}	$\Phi_{pol.}$	$q_1 \pm 0,003$	$q_2 \pm 0,003$	$q_3 \pm 0,01$	$d \pm 0,04$
	$\pm 0,01$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,004$	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm)
D1²H61_{C14}-19/18	15	0,184	0,215	0,585	0,017	0,718	1,443	2,13	8,75
	20	0,184	0,215	0,584	0,017	0,718	1,423	2,09	8,75
	25	0,185	0,216	0,583	0,017	0,773	1,542	2,26	8,13
	30	0,185	0,216	0,583	0,017	0,833	1,670	2,49	7,54
	35	0,185	0,216	0,582	0,016	0,853	1,706	2,51	7,37
	40	0,186	0,217	0,582	0,016	0,866	1,734	2,60	7,26
D1³H60_{C14}-19/18	15	0,183	0,214	0,578	0,025	0,724	1,452	2,06	8,67
	20	0,184	0,215	0,577	0,025	0,728	1,456	2,09	8,64
	25	0,184	0,215	0,576	0,025	0,773	1,542	2,24	8,13
	30	0,185	0,215	0,576	0,025	0,824	1,642	2,44	7,63
	35	0,185	0,215	0,575	0,025	0,843	1,690	2,52	7,45
	40	0,185	0,216	0,575	0,025	0,859	1,715	2,52	7,31
D1⁴H59_{C14}-19/18	15	0,184	0,215	0,567	0,033	0,728	1,443	2,08	8,64
	20	0,184	0,216	0,567	0,033	0,721	1,472	2,07	8,71
	25	0,185	0,216	0,566	0,033	0,779	1,574	2,28	8,07
	30	0,185	0,216	0,566	0,033	0,824	1,648		7,63
	35	0,185	0,217	0,565	0,033	0,843	1,690		7,45
	40	0,186	0,217	0,565	0,033	0,859	1,715		7,31

Tabla III-44 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 3 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.

Muestra	T	Φ_{LI}	Φ_{ROH}	Φ_{H_2O}	$\Phi_{pol.}$	$q_1 \pm 0,003$	$q_2 \pm 0,003$	$q_3 \pm 0,01$	$d \pm 0,06$
	$\pm 0,01$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,004$	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm)
D1²H70_{C14}-14/14	15	0,138	0,161	0,685	0,017	0,577	1,161	1,66	10,89
	20	0,138	0,161	0,684	0,017	0,567	1,148	1,69	11,08
	25	0,138	0,161	0,684	0,017	0,609	1,218	1,80	10,32
	30	0,139	0,162	0,683	0,017	0,631	1,273	1,87	9,95
	35	0,139	0,162	0,683	0,017	0,644	1,298	1,93	9,75
	40	0,139	0,162	0,682	0,017	0,654	1,314	1,99	9,61
D1³H69_{C14}-14/14	15	0,138	0,161	0,676	0,025	0,577	1,173	1,71	10,89
	20	0,138	0,162	0,676	0,025	0,558	1,141	1,69	11,27
	25	0,138	0,162	0,675	0,025	0,606	1,199	1,75	10,37
	30	0,139	0,162	0,674	0,025	0,638	1,286	1,87	9,85
	35	0,139	0,162	0,674	0,025	0,647	1,305	1,95	9,70
	40	0,139	0,163	0,673	0,025	0,657	1,334	1,95	9,56
D1⁴H68_{C14}-14/14	15	0,138	0,161	0,667	0,034	0,577	1,167	1,66	10,89
	20	0,138	0,161	0,667	0,034	0,558	1,122	1,65	11,27
	25	0,139	0,162	0,666	0,033	0,612	1,218	1,77	10,26
	30	0,139	0,162	0,665	0,033	0,644	1,286	1,88	9,75
	35	0,139	0,162	0,665	0,033	0,654	1,314	1,94	9,61
	40	0,140	0,162	0,665	0,033	0,663	1,330	1,94	9,47

Tabla III-45 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 4 del sistema C₁₄[3-mim]Cl/1-decanol/agua con PDMAA 1.

Muestra	T	Φ_{LI}	Φ_{ROH}	Φ_{H_2O}	$\Phi_{pol.}$	$q_1 \pm 0,003$	$q_2 \pm 0,003$	$q_3 \pm 0,01$	$d \pm 0,1$
	$\pm 0,01$ (°C)								
D1²H80 _{C₁₄} -9/9	15	0,092	0,107	0,784	0,017	0,420	0,878	1,38	15,0
	20	0,092	0,108	0,783	0,017	0,400	0,808	1,36	15,7
	25	0,092	0,108	0,783	0,017	0,423	0,849	1,37	14,8
	30	0,092	0,108	0,783	0,017	0,436	0,882	1,37	14,4
	35	0,093	0,108	0,782	0,017	0,445	0,898	1,37	14,1
	40	0,093	0,109	0,782	0,017	0,452	0,907	1,37	13,9
D1³H79 _{C₁₄} -9/9	15	0,092	0,107	0,775	0,025	0,407	0,866		15,4
	20	0,093	0,108	0,775	0,025	0,391	0,789		16,1
	25	0,093	0,108	0,774	0,025	0,426	0,856		14,7
	30	0,093	0,108	0,774	0,025	0,439	0,891		14,3
	35	0,093	0,108	0,773	0,025	0,449	0,904		14,0
	40	0,093	0,108	0,773	0,025	0,455	0,917		13,8
D1⁴H78 _{C₁₄} -9/9	15	0,092	0,109	0,765	0,034	0,407	0,824		15,4
	20	0,092	0,109	0,764	0,034	0,394	0,808		15,9
	25	0,093	0,110	0,764	0,034	0,433	0,872		14,5
	30	0,093	0,110	0,764	0,034	0,449	0,907	1,36	14,0
	35	0,093	0,110	0,763	0,034	0,455	0,930	1,36	13,8
	40	0,093	0,110	0,763	0,034	0,461	0,939	1,40	13,6

En la Figura III-69 se representa el espaciado laminar en función de la temperatura para las cuatro Series, donde se aprecia una variación similar a la del sistema sin polímero, donde d es mayor en la fase L _{β} (15 y 20 °C) que en la fase L _{α} (T>25°C) y en esta última disminuye con la temperatura.

Adicionalmente se detecta una variación del espaciado con la concentración de polímero. Como se trata de un polímero que no interacciona con el surfactante, para explicar estos resultados se empleará el mismo análisis que para la PDMAA en el sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$, que tiene en cuenta el tamaño relativo de las macromoléculas y las láminas de agua, para establecer las condiciones de confinamiento del polímero en el sistema laminar.

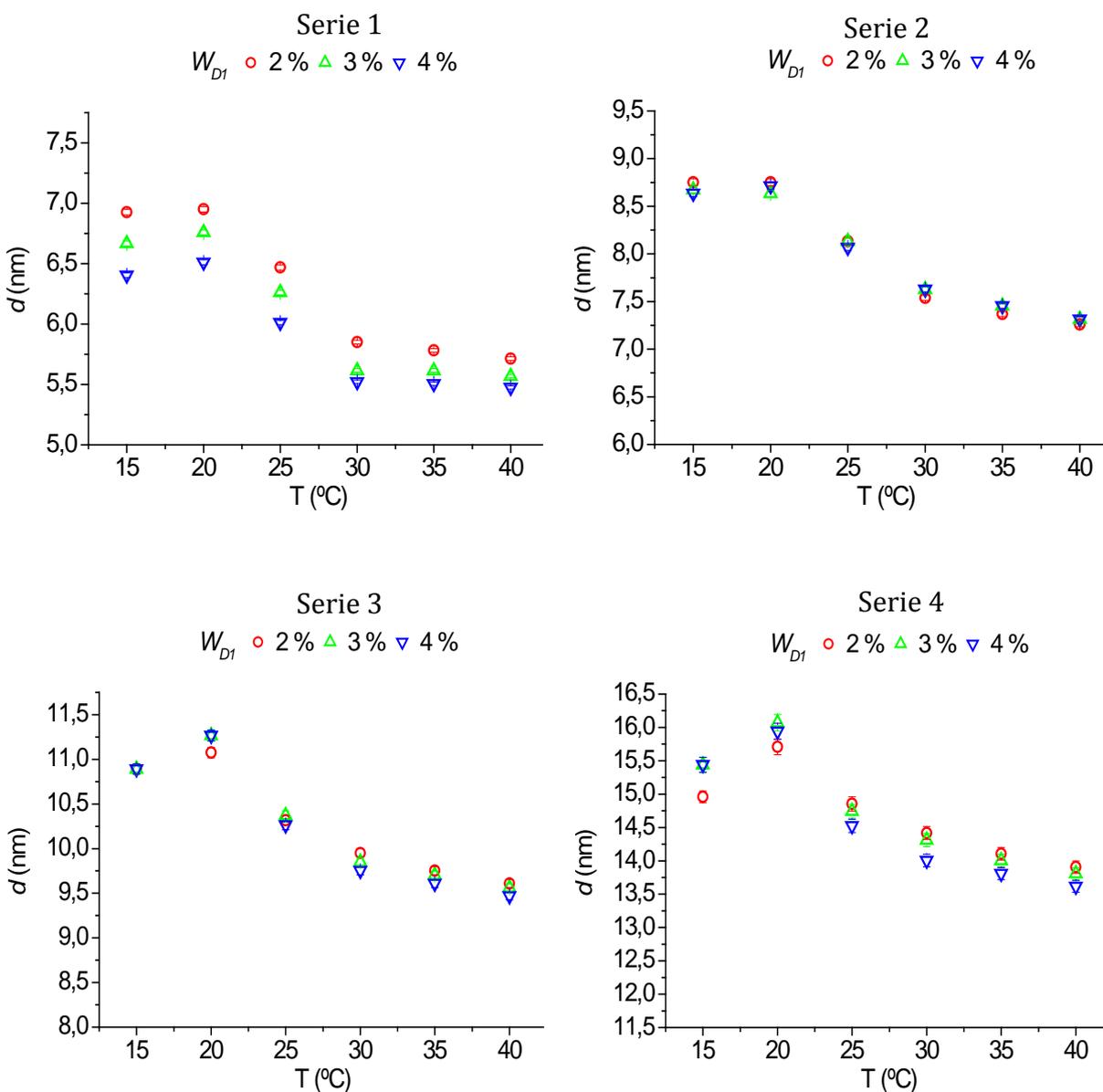


Figura III-69 Espaciado laminar en función de la temperatura para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N,N -dimetilacrilamida).

En la Figura III-70 se representa un análisis estadístico del espesor de la capa de agua para las muestras de las cuatro series, donde se señala: el valor mínimo, el máximo, el promedio y los cuartiles, así como el D_h del polímero (línea roja). El análisis indica que para la Serie 1 los espaciados de la capa de agua son del mismo orden que D_h . Estudios previos realizados con polímeros que no interaccionan con el surfactante, concluyen que el polímero se excluye de la fase laminar cuando $d_w \leq D_h$ llevándose consigo una parte de agua, lo que da lugar a una fase isotrópica rica en polímero. La segregación del polímero produce una disminución de la capa de agua que se traduce en un menor d [Pacios 2002]. Adicionalmente, en muestras polidispersas, se produce una segregación parcial, ya que los ovillos más pequeños pueden quedar confinados en el sistema laminar, mientras que los mayores son excluidos [Pacios 2005]. Es el caso de este polímero ya que, como se ha comprobado en el apartado III.2.2, no interacciona con este líquido iónico y se trata de una muestra polidispersa, de donde se deduce que, para las muestras de la Serie 1, el polímero estará parcialmente excluido de la mesofase laminar formando una fase isotrópica. No obstante, la elevada viscosidad del sistema impide que se produzca una separación macroscópica de fases. Esto explica la disminución del espaciado y la aparición de la banda ancha, correspondiente a la fase isotrópica, que se detecta en los difractogramas (Figura III-67). Por último en la Figura III-70 también se observa que, para las Series 2, 3 y 4, el espaciado de la capa de agua es siempre muy superior al D_h del polímero por lo que este se encontrará confinado en la estructura laminar.

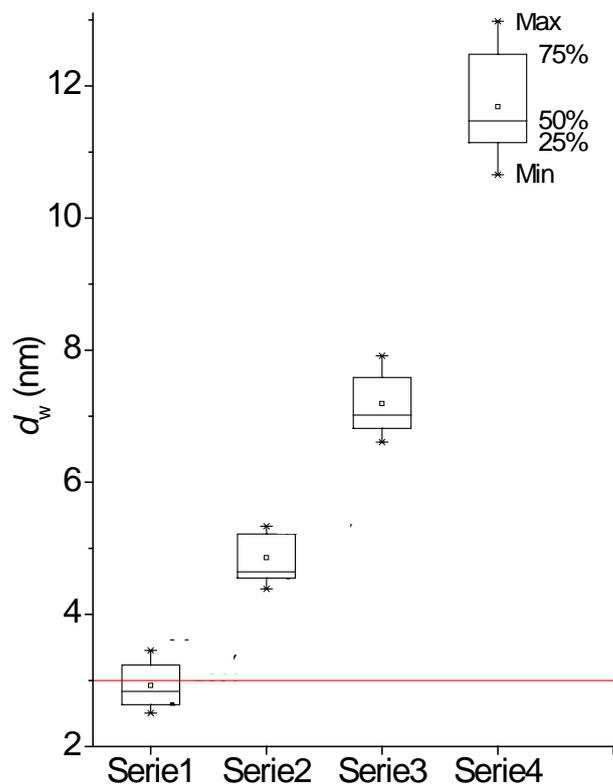


Figura III-70 Análisis estadístico del espesor de la capa de agua a todas las temperaturas estudiadas para las muestras de las cuatro Series del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N,N -dimetilacrilamida), donde se señalan: el valor mínimo (Min), el máximo (Max), el promedio (\square) y los cuartiles (25, 50 y 75%) así como el D_h del polímero a 25 °C (línea roja).

A modo de resumen en la Figura III-71 se representa el espaciado frente a la concentración de polímero para todas las series a 25 °C. En la Serie 1 se aprecia una importante disminución de d cuando aumenta el contenido de polímero a todas las temperaturas, como consecuencia de la separación de fases. Para las Series 2 y 3, el espaciado no varía de forma significativa indicando que el polímero se confina en las láminas de agua. Finalmente para la Serie 4 se aprecia una ligera disminución de d con el contenido de polímero. Al igual que ocurre en el sistema con $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$, la presencia del polímero en las láminas de agua introduce una interacción atractiva que se traduce en una ligera disminución de d con respecto al sistema sin polímero. Esto se aprecia especialmente en la Serie 4 que tiene mayor contenido de agua y por lo tanto la interacción repulsiva entre las bicapas es menor.

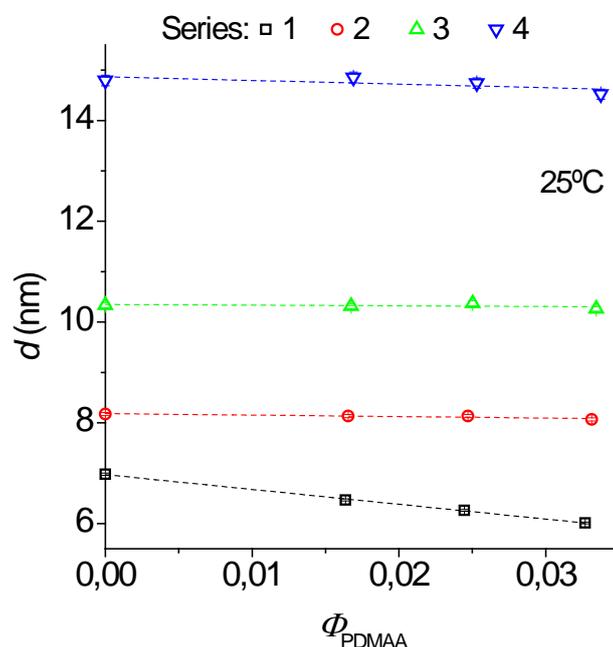


Figura III-71 Espaciado laminar para las muestras monofásicas a 25 °C del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PDMAA en función de la fracción en volumen de polímero.

III.2.4.2. Efecto de la poli(N-isopropilacrilamida)

Siguiendo el mismo procedimiento que se ha empleado para estudiar el efecto de la PDMAA en el sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$, se han preparado cuatro series de muestras con $R=2$. En cada serie se mantiene constante la concentración de la bicapa y se varía la concentración de polímero:

- Serie 1: $W_{\text{ROH}} = 24\%$, $W_{\text{LI}} = 23\%$ y contenido de polímero variable ($W_{\text{PN}} = 2\text{-}4\%$).
- Serie 2: $W_{\text{ROH}} = 19\%$, $W_{\text{LI}} = 18\%$ y contenido de polímero variable ($W_{\text{PN}} = 2\text{-}4\%$).
- Serie 3: $W_{\text{ROH}} = 14\%$, $W_{\text{LI}} = 14\%$ y contenido de polímero variable ($W_{\text{PN}} = 2\text{-}4\%$).
- Serie 4: $W_{\text{ROH}} = 9\%$, $W_{\text{LI}} = 9\%$ y contenido de polímero variable ($W_{\text{PN}} = 2\text{-}4\%$).

Las series se han elaborado con la PNIPA (N), que tiene un radio hidrodinámico similar a la PDMAA 1 y, debido a la estrategia seguida en la preparación de las muestras, es posible reagruparlas en series de dilución en las que se mantiene constante el contenido de polímero.

III.2.4.2.1. Aspecto macroscópico de las muestras

Todas las muestras preparadas presentan una sola fase macroscópica a temperatura ambiente, son turbias y muy viscosas, aunque ambas propiedades disminuyen cuando aumenta el contenido de agua. En la Figura III-72 se aprecia que todas las muestras se ven blancas cuando se observan con polarizadores cruzados.

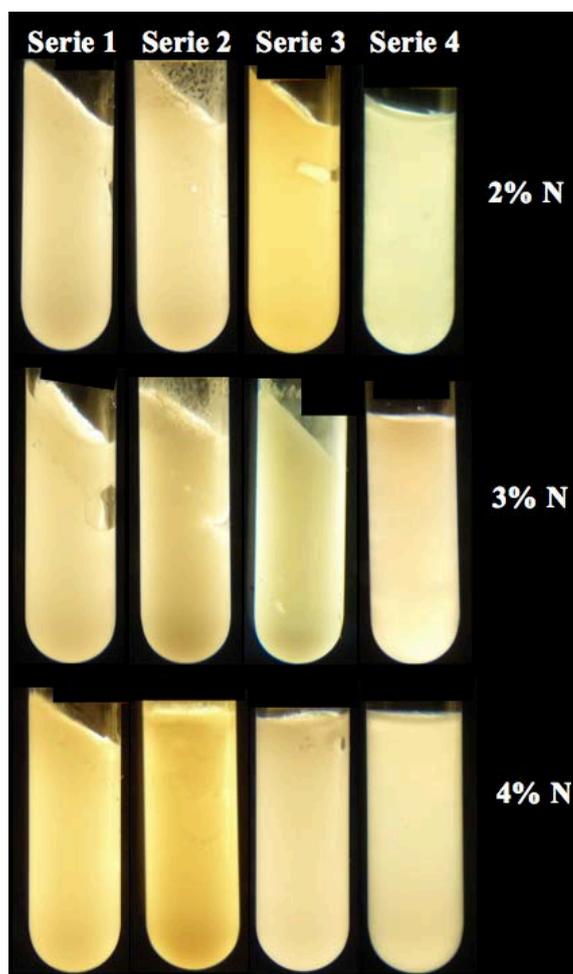


Figura III-72 Aspecto de las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con poli(N,N-isopropilacrilamida) cuando se observan con polarizadores cruzados

III.2.4.2.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos a 25°C para las cuatro series de muestras se presentan en la Figura III-73. En todos ellos se detecta el patrón característico de la mesofase laminar, formado por dos, tres y hasta cuatro picos en posiciones relativas 1:2:3:4. En las cuatro series de muestras los picos se desplazan ligeramente hacia mayores valores de q cuando aumenta el contenido de polímero.

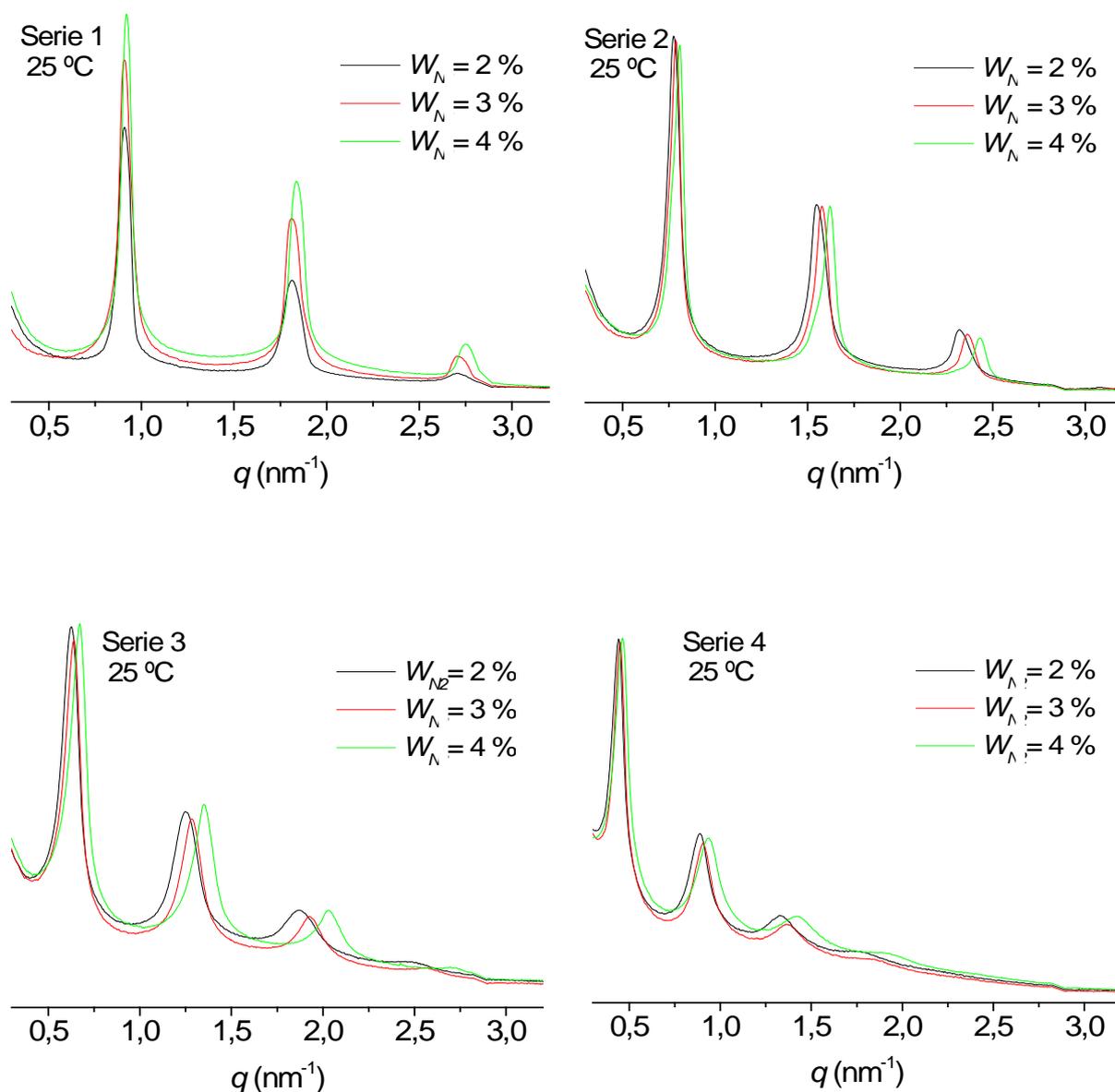


Figura III-73 Difractogramas de las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PNIPAA a 25°C. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica

Al igual que para la PDMAA, se han realizado medidas de SAXS y WAXS a diferentes temperaturas en el intervalo 15 – 40 °C. También en presencia de PNIPA los difractogramas de ángulo ancho indican la existencia de una fase L_β a 15 y 20°C, caracterizada por un pico intenso y fino a $q=14,8 \text{ nm}^{-1}$ y el correspondiente pico de segundo orden a una posición relativa de $\sqrt{3}$, así como las bandas a 19,5 y 30 nm^{-1} , asociadas al agua. A temperaturas superiores se produce la transición a la fase L_α , caracterizada en WAXS por una banda a 14,2 nm^{-1} (ver Figura III-74). La transición $L_\alpha - L_\beta$ se detecta en SAXS como un cambio en la posición de los picos. Para este sistema, en la fase L_β , las cadenas hidrocarbonadas están en posición todo trans y parcialmente interdigitadas, por lo que el espaciado de la bicapa es mayor que en la fase L_α donde las cadenas hidrocarbonadas están en estado líquido. En muestras monofásicas esto se traduce un cambio importante del espaciado laminar. Como ejemplo en la Figura III-74 se presentan los difractogramas de la muestra con 4% de polímero de la Serie 3, donde se aprecia el cambio de posición de los picos al pasar de 20 a 25°C (ver por ejemplo el segundo pico de difracción), además en esta muestra se detecta la coexistencia de dos fases laminares a temperaturas superiores a 25°C. Esta circunstancia será tratada con más detalle más adelante.

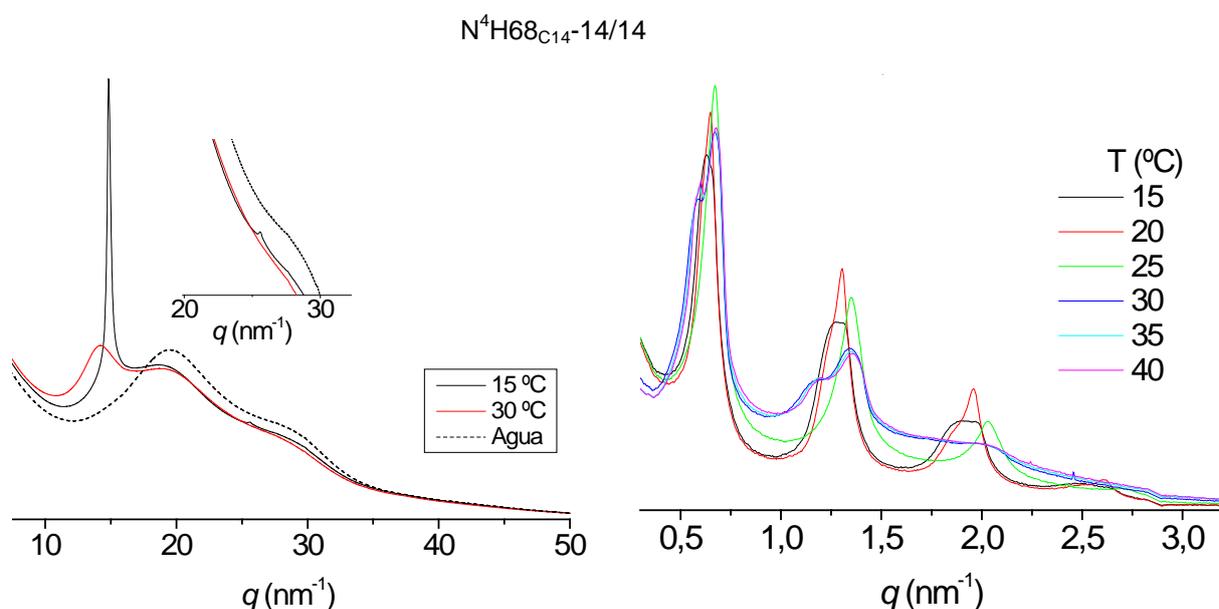


Figura III-74 Difractogramas de ángulo ancho y pequeño de la muestra con 4% de PNIPA y un contenido de agua del 68% en peso a varias temperaturas. Se incluye también el difractograma de ángulo ancho del agua.

Las Tablas III-46 a III-49, recopilan los resultados obtenidos para las posiciones de los picos y el espaciado característico de la fase o fases encontradas. Como se ve para algunas muestras se produce la coexistencia de dos fases laminares, que se detectan como hombros a menores valores del vector q . Comparando los datos de las diferentes series de muestras, se puede apreciar que, para la misma concentración de polímero y temperatura, el espaciado aumenta con el contenido de agua, de acuerdo con lo esperado.

Tabla III-46 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 1 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA.

Muestra	T	Φ_{LI}	Φ_{ROH}	Φ_{H2O}	$\Phi_{pol.}$	$q_1 \pm 0,003$	$q_2 \pm 0,003$	$q_3 \pm 0,003$	$d \pm 0,02$
	$\pm 0,01$ (°C)	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,004$	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm^{-1})	(nm)
N²H51 _{C14-24/23}	15	0,230	0,269	0,485	0,017	0,852	1,704	2,559	7,37
	20	0,230	0,270	0,484	0,017	0,875	1,755	2,610	7,18
	25	0,230	0,270	0,483	0,017	0,910	1,813	2,704	6,90
	30	0,231	0,270	0,483	0,017	1,000	2,003	2,996	6,28
	35	0,231	0,270	0,482	0,017	1,019	2,041	3,060	6,16
	40	0,231	0,271	0,481	0,017	1,035	2,077	3,080	6,07
N³H50 _{C14-24/23}	15	0,230	0,269	0,476	0,025	0,862	1,726	2,591	7,29
	20	0,230	0,270	0,475	0,025	0,865	1,736	2,604	7,26
	25	0,231	0,270	0,474	0,025	0,907	1,810	2,704	6,93
	30	0,231	0,270	0,474	0,025	1,023	2,048	3,076	6,14
	35	0,231	0,270	0,473	0,025	1,045	2,093	3,141	6,01
	40	0,232	0,271	0,473	0,025	1,064	2,131	3,186	5,90
N⁴H49 _{C14-24/23}	15	0,229	0,268	0,469	0,033	0,878	1,755	2,633	7,16
	20	0,229	0,269	0,469	0,033	0,884	1,768	2,649	7,11
	25	0,230	0,269	0,468	0,033	0,920	1,836	2,752	6,83
	30	0,230	0,269	0,467	0,033	1,016	2,032	3,035	6,18
	35	0,230	0,269	0,467	0,033	1,042	2,077	3,112	6,03
	40	0,231	0,270	0,466	0,033	1,058	2,112	3,137	5,94

Tabla III-47 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 2 del sistema C₁₄[3-mim]Cl/1-decanol/agua con PNIPA.

Muestra	T	Φ_{LI}	Φ_{ROH}	Φ_{H_2O}	$\Phi_{pol.}$	$q_1 \pm 0,003$	$q_2 \pm 0,003$	$q_3 \pm 0,003$	$d \pm 0,03$
	$\pm 0,01$ (°C)	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,004$	(nm ⁻¹)	(nm ⁻¹)	(nm ⁻¹)	(nm)
N ² H61 _{C14} -19/18	15	0,184	0,215	0,584	0,017	0,762 0,72	1,527 1,44	2,289 2,17	8,24 8,73
	20	0,184	0,216	0,584	0,017	0,753*	1,511	2,263	8,35
	25	0,185	0,216	0,583	0,017	0,775	1,550	2,318	8,11
	30	0,185	0,216	0,582	0,017	0,814	1,630	2,382	7,72
	35	0,185	0,216	0,582	0,017	0,814	1,633	2,421	7,72
	40	0,185	0,217	0,581	0,017	0,826	1,656	2,479	7,60
N ³ H60 _{C14} -19/18	15	0,184	0,216	0,575	0,025	0,778 0,73	1,559 1,46	2,344 2,18	8,07 8,61
	20	0,184	0,216	0,575	0,025	0,778 0,74	1,559 1,48	2,337 2,22	8,07 8,49
	25	0,185	0,216	0,574	0,025	0,788	1,579	2,363	7,97
	30	0,185	0,217	0,573	0,025	0,817	1,630	2,434	7,69
	35	0,185	0,217	0,573	0,025	0,830	1,662	2,446	7,57
	40	0,185	0,217	0,572	0,025	0,839	1,678	2,501	7,49
N ⁴ H59 _{C14} -19/18	15	0,184	0,216	0,566	0,034	0,794 0,730	1,598 1,453	2,392 2,180	7,91 8,61
	20	0,184	0,217	0,566	0,034	0,807 0,733	1,611 1,472	2,417 2,199	7,78 8,57
	25	0,184	0,217	0,565	0,034	0,810	1,620	2,430	7,75
	30	0,185	0,217	0,564	0,034	0,807	1,620	2,401	7,78
	35	0,185	0,217	0,564	0,034	0,814	1,633	2,446	7,72
	40	0,185	0,218	0,563	0,034	0,823	1,652	2,479	7,63

*Hombro a menor q cuya posición es difícil de determinar

Tabla III-48 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 3 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PNIPA.

Muestra	T	Φ_{LI}	Φ_{ROH}	Φ_{H_2O}	$\Phi_{pol.}$	q_1	q_2	q_3	q_4	$d \pm 0,05$ (nm)
	$\pm 0,01$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,004$	$\pm 0,003$ (nm^{-1})	$\pm 0,003$ (nm^{-1})	$\pm 0,003$ (nm^{-1})	$\pm 0,01$ (nm^{-1})	
N²H70_{C14}-14/14	15	0,137	0,161	0,684	0,017	0,582	1,174	1,765	2,33	10,79
	20	0,138	0,162	0,684	0,017	0,585	1,177	1,765	2,33	10,73
	25	0,138	0,162	0,683	0,017	0,627	1,248	1,868		10,02
	30	0,138	0,162	0,682	0,017	0,637*	1,283	1,926		9,87
	35	0,139	0,163	0,682	0,017	0,643*	1,299	1,926		9,77
	40	0,139	0,163	0,681	0,017	0,650*	1,312	1,942		9,67
N³H69_{C14}-14/14	15	0,134	0,157	0,684	0,025	0,605	1,228	1,842	2,42	10,39
	20	0,135	0,158	0,683	0,025	0,611	1,231	1,849	2,46	10,28
	25	0,135	0,158	0,683	0,025	0,640	1,286	1,922	2,56	9,82
	30	0,135	0,158	0,682	0,025	0,650	1,309	1,920		9,67
						0,57	1,15			11,02
	35	0,135	0,158	0,682	0,025	0,656	1,318	1,930		9,58
						0,58	1,17			10,83
40	0,136	0,159	0,681	0,025	0,659	1,331	1,930		9,53	
					0,59	1,18			10,65	
N⁴H68_{C14}-14/14	15	0,138	0,162	0,666	0,034	0,630*	1,273	1,894		9,97
	20	0,138	0,162	0,666	0,034	0,650*	1,305	1,958		9,67
	25	0,139	0,162	0,665	0,034	0,672	1,350	2,032		9,35
	30	0,139	0,162	0,664	0,034	0,672	1,341	1,967		9,35
						0,589	1,170			10,67
	35	0,139	0,163	0,664	0,034	0,675	1,344			9,30
						0,595	1,190			10,56
40	0,139	0,163	0,663	0,034	0,679	1,354			9,26	
					0,602	1,200			10,45	

* Hombro a menor q cuya posición es difícil de determinar

Tabla III-49 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 4 del sistema C₁₄[3-mim]Cl/1-decanol/agua con PNIPA.

Muestra	T	Φ_{LI}	Φ_{ROH}	Φ_{H2O}	$\Phi_{pol.}$	q_1	q_2	q_3	q_4	$d \pm 0,1$ (nm)
	$\pm 0,01$ (°C)	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,004$	$\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	$\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	$\pm 0,003$ (nm ⁻¹)	$\pm 0,01$ (nm ⁻¹)	
N ² H80 _{C14} -9/9	15	0,092	0,108	0,783	0,017	0,409	0,820	1,231	1,64	15,38
	20	0,092	0,109	0,783	0,017	0,412	0,826	1,241	1,65	15,26
	25	0,092	0,109	0,782	0,017	0,441	0,888	1,328	1,77	14,26
	30	0,092	0,109	0,782	0,017	0,434	0,875	1,302		14,47
	35	0,092	0,109	0,781	0,017	0,434	0,878	1,309		14,47
	40	0,093	0,109	0,781	0,017	0,438	0,881	1,296		14,36
N ³ H79 _{C14} -9/9	15	0,092	0,108	0,775	0,026	0,418 0,393	0,836 0,790	1,260 1,18	1,68	15,03 16,01
	20	0,092	0,108	0,774	0,026	0,418*	0,839	1,264	1,68	15,02
	25	0,092	0,108	0,774	0,026	0,450	0,907	1,370		13,95
	30	0,093	0,108	0,773	0,026	0,473 0,425	0,942			13,29 14,80
	35	0,093	0,108	0,773	0,026	0,470 0,415	0,930			13,38 15,14
	40	0,093	0,109	0,773	0,026	0,466 0,415	0,930			13,47 15,14
N ⁴ H78 _{C14} -9/9	15	0,092	0,108	0,766	0,034	0,425	0,862	1,293	1,71	14,80
	20	0,092	0,108	0,765	0,034	0,421	0,862	1,283	1,71	14,91
	25	0,092	0,108	0,765	0,034	0,463	0,933	1,421	1,89	13,56
	30	0,093	0,109	0,764	0,035	0,454*	0,910	1,357		13,85
	35	0,093	0,109	0,764	0,034	0,441*	0,884	1,310		14,26
	40	0,093	0,109	0,764	0,034	0,441	0,888	1,310		14,26

* Hombro a menor q cuya posición es difícil de determinar

En la Figura III-75 se representa el espaciado en función de la temperatura para todas las muestras preparadas. Para el análisis de estos datos es necesario considerar que la PNIPA tiene una LCST en torno a 30°C donde se produce la transición ovillo-globulo. Cuando no se detecta separación de fases, la variación de d es similar a la del sistema sin polímero, donde d es mayor en la fase L_β (15 y 20°C) que en la fase L_α . En las muestras donde se detecta la presencia de dos fases laminares la composición de cada microfase laminar es distinta de la global y por lo tanto se alejan de esta tendencia.

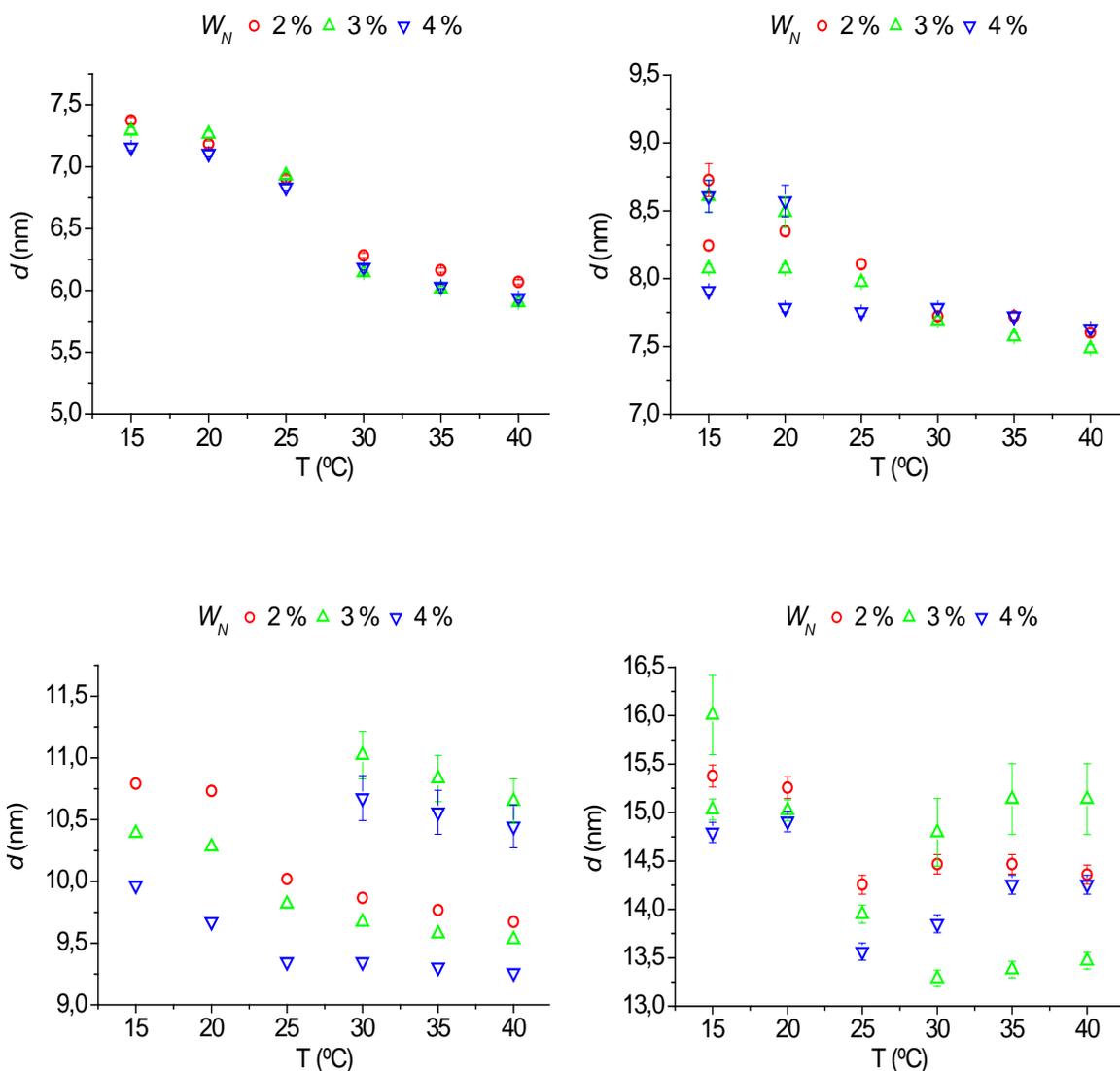


Figura III-75 Espaciado laminar en función de la temperatura para las muestras monofásicas a 25°C del sistema $C_{14}[3-mim]Cl/1$ -decanol/agua con poli(N,N -isopropilacrilamida).

En las muestras de la Serie 1, no se detecta separación de fases a ninguna temperatura. Para la Serie 2 se detecta una coexistencia de dos fases laminares para $T < 25^\circ\text{C}$, mientras que para las Series 3 y 4, la coexistencia de las dos fases laminares se detecta cuando $T > 25^\circ\text{C}$.

En la Figura III-76 se representa un análisis estadístico similar al realizado para la PDMAA, donde se representa el espesor de la capa de agua para las muestras de las cuatro series junto con el D_h del polímero (línea roja) cuando $T < 30^\circ\text{C}$. Para las muestras de la Serie 1 los espaciados de la capa de agua son del mismo orden que D_h , mientras que para las restantes series $d_w > D_h$. Un simple análisis basado en el tamaño relativo de la capa de agua y del polímero indicaría que para la Serie 1 debería existir separación de fases y para otras series, el polímero debería quedar confinado en la capa de agua. Por el contrario en este sistema no se detecta separación de fases para la Serie 1. En este caso, considerando la concentración de solapamiento, junto con el tamaño relativo del ovillo y la capa de agua, se puede inferir que el polímero está deformado y se encuentra en un régimen bidimensional semidiluido (2D_SD). Esto se debe a que la PNIPA interacciona con el líquido iónico (ver apartado III.2.2) por lo que el polímero queda adsorbido sobre la bicapa y adquiere una conformación más extendida [Poghosyan 2009], lo que facilita su confinamiento en la estructura laminar. En este caso, la pérdida de entropía configuracional del polímero está compensada por la energía de adsorción [Demé 1997].

En la Serie 2 se forman dos fases laminares cuando $T < 30^\circ\text{C}$. Como se indicó al estudiar el efecto de la PNIPA en el sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$, la presencia de un polímero que interacciona afecta mucho al módulo de compresibilidad. Este se puede estimar como $\bar{B} = \bar{B}_{el} + \bar{B}_{pol}$, donde \bar{B}_{pol} toma valores negativos pudiendo hacer que \bar{B} llegue a ser cero en determinadas condiciones; en cuyo caso se produce una separación de fases. No obstante, a diferencia de lo que ocurre en el sistema con $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ donde se produce una separación de fases $L_\alpha + L_1$, en la Serie 2 se forman dos fases laminares. Este mismo comportamiento ha sido previamente detectado en sistemas con polímeros neutros que interaccionan con el surfactante [Demé 1997], [Ficheux 1995]. Por el contrario para las Series 3 y 4 no se detecta

separación de fases cuando $T < 30^\circ\text{C}$. De este comportamiento se puede concluir que el proceso de separación de fases obedece a un delicado balance, y un pequeño cambio en la composición o la temperatura puede desviar el sistema en un sentido u otro.

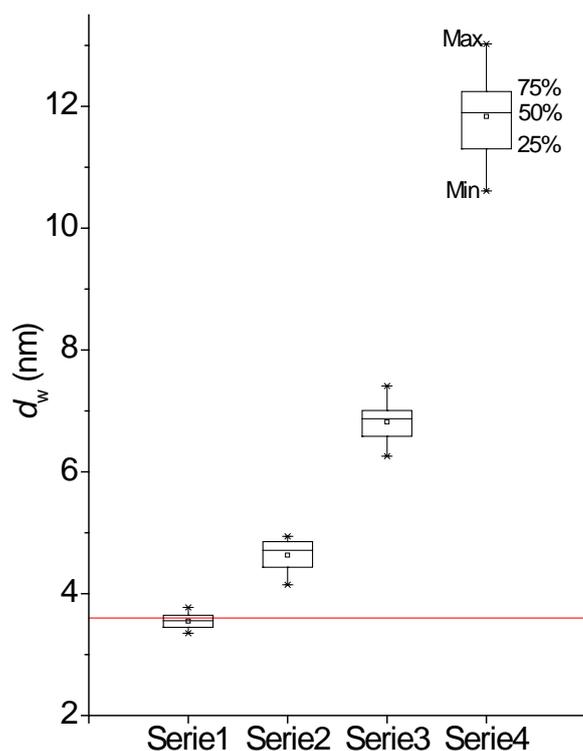


Figura III-76 Análisis estadístico del espesor de la capa de agua, a temperaturas inferiores a 30°C , para las muestras de las cuatro Series del sistema $\text{C}_{14}[\text{3-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con poli(*N*-isopropilacrilamida), donde se señalan: el valor mínimo (Min), el máximo (Max), el promedio (\square) y los cuartiles (25, 50 y 75%), así como el D_h del polímero a 25°C (línea roja).

Por encima de la LCST, se detecta una sola fase laminar para las Series 1 y 2 (ver Figura III-75), además el espaciado disminuye con la temperatura de la misma forma que lo hace el sistema sin polímero y no varía de forma significativa con la concentración de este. Este resultado sugiere que el polímero se queda en la capa de agua debido a su fuerte interacción con el surfactante, a diferencia de lo que ocurría para el líquido iónico $\text{C}_{10}\text{C}_{10}[\text{2-mim}]\text{Cl}$, donde el polímero se excluye formando una fase isotrópica con parte

del líquido iónico. Esto indica que la interacción de la PNIPA con el C₁₄[3-mim]Cl es más fuerte que con el C₁₀C₁₀[2-mim]Cl.

Se ha comprobado que el hidrógeno unido al C2 del grupo imidazolio tiene un carácter ácido. También tienen carácter ácido los hidrógenos unidos a los carbonos 4 y 5, aunque en menor medida. El H-C2 puede interaccionar con el carbonilo de la PNIPA habiendo sido detectada dicha interacción por espectroscopía IR [Wang 2011]. La interacción del polímero con el líquido iónico produce un aumento de la LCST a medida que se incrementa el contenido de líquido iónico [Nayak 2013]. Por el contrario, en los LI con el C2 metilado, la pérdida del protón ácido hace que sean menos propensos a formar estas interacciones por enlaces de hidrógeno [Rani 2011]. En el C₁₀C₁₀[2-mim]Cl el C2 está metilado, lo que explica su menor interacción con la PNIPA con respecto al C₁₄[3-mim]Cl.

En las Series 3 y 4 se forman dos fases laminares, no siendo posible determinar la distribución del polímero entre ellas, o incluso si se forma una tercera fase isotrópica.

Finalmente se puede analizar la variación del espaciado con la concentración de polímero a 25°C, donde se forma una sola fase laminar para todas las muestras preparadas. La Figura III-77 muestra que para la Serie 1 *d* no cambia, mientras que para las otras series disminuye con el contenido de polímero. Esta variación se hace más notable a medida que aumenta el contenido de agua, siendo por tanto mayor en la Serie 4. Como se mencionó anteriormente, cuando aumenta el contenido de agua la interacción repulsiva entre las bicapas es menor y como resultado, la interacción atractiva producida por el polímero gana importancia.

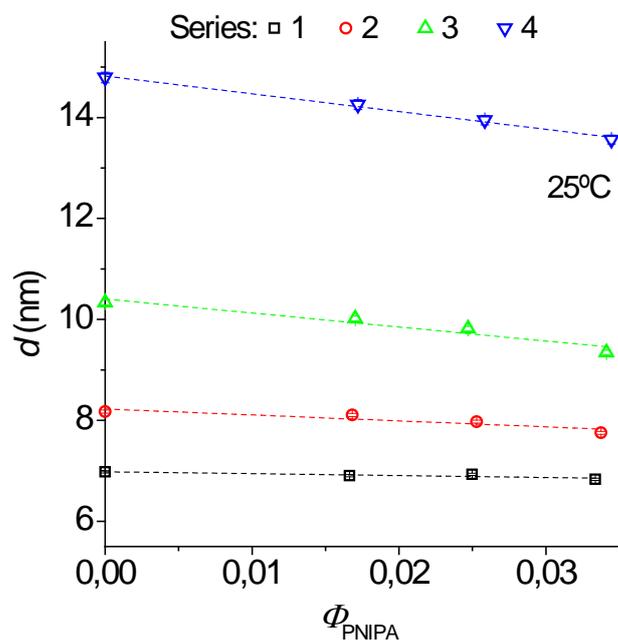


Figura III-77 Espaciado laminar para las muestras monofásicas a 25 °C del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con PNIPa en función de la fracción en volumen de polímero.

IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En esta tesis se han estudiado sistemas liotrópicos obtenidos con tres líquidos iónicos surfactantes: cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolio ($C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$), cloruro de 1-tetradecil-3-metilimidazolio ($C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$) y cloruro de 1-hexadecil-3-metilimidazolio ($C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$). Adicionalmente para cada medio se ha analizado la incorporación de un polímero hidrofílico, investigando el efecto de la poli(*N,N*-dimetilacrilamida) y la poli(*N*-isopropilacrilamida). Para su selección se ha considerado que ambos son polímeros hidrofílicos, no obstante el segundo tiene un grupo hidrofóbico, el isopropilo, y además es sensible a la temperatura, puesto que presenta una temperatura de disolución crítica inferior.

Se han realizado dos tipos de experimentos: i) a bajas concentraciones, donde se han investigado los tres líquidos iónicos antes mencionados, determinando la temperatura de Krafft, la formación de micelas y la interacción polímero-surfactante y ii) a altas concentraciones, donde se estudia la mesofase laminar formada por el $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ o el $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ en presencia de 1-decanol y de agua, analizándose además el efecto de la incorporación de un polímero hidrosoluble.

Para el estudio a bajas concentraciones se han empleado técnicas como: microcalorimetría diferencial de barrido, conductimetría, tensión superficial y calorimetría de valoración isotérmica. Mientras que para el estudio a altas concentraciones se ha utilizado la microscopía óptica con y sin polarizadores cruzados, la criomicroscopía óptica de barrido, la calorimetría diferencial de barrido, la dispersión de rayos X de ángulo bajo y de ángulo ancho, ambas con radiación sincrotrón.

A partir de los datos obtenidos para el sistema liotrópico con $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ a bajas concentraciones, se concluye que:

- La temperatura Krafft de este líquido iónico es de 7,5°C.
- Su proceso de micelización es exotérmico a temperaturas superiores a 28,6°C.
- En las micelas, cuatro grupos metileno de cada cadena alquílica se encuentran en contacto con el agua circundante, formando los restantes metilenos el núcleo hidrofóbico de la micela.

- Existe una interacción con la poli(*N*-isopropilacrilamida) con el líquido iónico de carácter predominantemente hidrofóbico.

A altas concentraciones se ha estudiado el sistema formado por $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ con 1-decanol para diferentes relaciones molares de alcohol/líquido iónico (R), diferentes concentraciones de agua y para diferentes temperaturas, llegando a las siguientes conclusiones:

- Se forma una fase laminar L_{α} que es estable a temperatura ambiente para todas las muestras estudiadas ($R= 0,9-2,0$ y 53-82 % de agua).
- El 1-decanol se incorpora en la bicapa formada por el líquido iónico actuando como un cosurfactante, con el grupo hidroxilo orientado hacia la capa de agua.
- La morfología de la fase laminar se conforma a partir de bicapas apiladas.
- Cambios conformacionales en la cabeza polar podrían estar asociados a la variación en el espesor de la bicapa encontrado entre las muestras con $R \leq 1,0$ y el resto las muestras con $R > 1,0$.
- El espesor de la bicapa disminuye con la temperatura.
- El contenido de alcohol en la bicapa y el contenido de agua no influyen en el coeficiente isobárico de expansión térmica de la fase laminar.
- La fase laminar es estable en un amplio intervalo de temperaturas (10-60°C), aunque cuando $R \geq 1,7$, en la región de mayor contenido de líquido iónico y alcohol también se presenta en equilibrio con una fase esponja.

El análisis del efecto de la poli(*N,N*-dimetilacrilamida) en la fase laminar del sistema liotrópico con $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ y 1-decanol se ha realizado manteniendo constante la proporción alcohol/líquido iónico ($R=2$) y de su estudio se concluye que:

- En la región de mayor contenido de líquido iónico, la adición de poli(*N,N*-dimetilacrilamida) desestabiliza la fase laminar favoreciendo la formación de una fase esponja que coexiste con la laminar.

- En la región de menor contenido de surfactante, la presencia de poli(*N,N*-dimetilacrilamida) en la capa de agua disminuye ligeramente la interacción repulsiva entre las bicapas de la fase laminar lo que da lugar a una disminución del espaciado.
- En la muestras con una sola fase, el espaciado laminar varía con la temperatura de manera similar al sistema sin polímero

Siguiendo el mismo procedimiento se ha realizado el estudio de la incorporación de poli(*N*-isopropilacrilamida) en la fase laminar del sistema liotrópico con C₁₀C₁₀[2-mim]Cl y 1-decanol con $R=2$ llegando a las siguientes conclusiones:

- Cuando el contenido de líquido iónico es mayor del 10%, la interacción específica de la poli(*N*-isopropilacrilamida) con el líquido iónico induce la formación de dos fases macroscópicas a temperatura ambiente, una isotrópica y otra laminar.
- Con una concentración de líquido iónico del 10% se obtiene una sola fase laminar a temperatura ambiente. Como en el caso de la poli(*N,N*-dimetilacrilamida), la presencia de poli(*N*-isopropilacrilamida) en la capa de agua disminuye ligeramente la interacción repulsiva entre las bicapas de la fase laminar lo que da lugar a una disminución del espaciado.
- En la zona de una sola fase laminar, se distinguen dos comportamientos diferentes con la temperatura: i) por encima de la LCST, el espaciado de la fase laminar aumenta con la temperatura debido a que el polímero colapsa y se excluye formando una nueva fase con una fracción de líquido iónico y del alcohol ii) por debajo de la LCST, el espaciado de la fase laminar disminuye con la temperatura de la misma forma que el sistema sin polímero.

Se han estudiado a bajas concentraciones los sistemas liotrópicos con C₁₄[3-mim]Cl o con C₁₆[3-mim]Cl. Con los datos obtenidos se concluye que:

- No se detecta temperatura Krafft para el C₁₄[3-mim]Cl por ser inferior a los 0°C mientras que para el C₁₆[3-mim]Cl está en torno a los 7,4°C. Esto sugiere

que las interacciones hidrofóbicas que se llevan a cabo entre las cadenas alquílicas del surfactante son un factor determinante en el valor de la temperatura de Krafft.

- El aumento de la longitud de la cadena alquílica, produce un aumento de las interacciones hidrofóbicas y por tanto una disminución en los valores de la concentración micelar crítica, de la entalpía de micelización y de la temperatura a la cual el proceso de formación de las micelas pasa de ser exotérmico a endotérmico (23,9°C, para el C₁₄[3-mim]Cl y 20,6°C para el C₁₆[3-mim]Cl).
- El número de grupos metileno (CH₂), que se encuentran en contacto con el agua circundante una vez se forma la micela, es parecido para los dos líquidos iónicos estudiados. Por lo tanto, los grupos metileno adicionales que se tienen al aumentar la longitud de la cadena alquílica son incorporados en el núcleo de la micela.
- Ambos líquidos iónicos interaccionan con la poli(*N*-isopropilacrilamida), debido a interacciones de tipo hidrofóbico y por enlaces de hidrógeno, pero no hay indicios de interacción con la poli(*N,N*-dimetilacrilamida), ya que el polímero carece de una cadena alquílica de suficiente longitud para que se lleven a cabo interacciones hidrofóbicas y los enlaces de hidrógeno están menos favorecidos.
- La energía libre de Gibbs de interacción PNIPA-LI, es mayor para el C₁₆[3-mim]Cl que para el C₁₄[3-mim]Cl, debido al incremento de las interacciones hidrofóbicas con el aumento de la longitud de la cadena alquílica del surfactante. Los valores de esta energía no varían con la concentración de polímero a causa de la compensación entalpía-entropía.

Los resultados correspondientes al sistema formado por C₁₄[3-mim]Cl con 1-decanol para diferentes relaciones molares de alcohol/líquido iónico (*R*), diferentes concentraciones de agua y para diferentes temperaturas, permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- Se forma una fase laminar L_{α} a temperatura ambiente para valores de *R* entre 1 y 2,3. La fase laminar está en equilibrio con una fase isotrópica cuando $R=0,9$ o cuando $R=1,0$ y el contenido de agua es superior al 70%.

- El 1-decanol actúa como un cosurfactante en la bicapa, con el grupo hidroxilo orientado hacia la capa de agua.
- La fase laminar presenta una morfología con estructuras tipo cebolla, formadas por agrupaciones concéntricas de bicapas separadas por capas de agua. Estas estructuras se originan debido a una asimetría entre la parte externa e interna de la bicapa asociada a una distribución no-ideal de los dos componentes que la forman.
- Por debajo de la temperatura ambiente se forma una fase gel interdigitada, L_{β}^I , para valores de R entre 1,3 y 2,3. Cuando $R=0,9 - 1,0$ esta fase está en equilibrio con una fase isotrópica. La entalpía de transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ disminuye ligeramente al aumentar el contenido de alcohol.
- El espesor de la bicapa cambia con el contenido de alcohol y con el contenido de agua. La primera variación es debida al menor tamaño de la cadena hidrocarbonada alcohol con respecto a las cadenas hidrocarbonadas del líquido iónico y la segunda está asociada a las estructuras tipo cebolla de la fase laminar. Estas variaciones son más importantes en la fase L_{β}^I debido a la menor movilidad de las cadenas hidrocarbonadas en esta fase.
- El coeficiente isobárico de expansión térmica de la fase L_{α} no varía con el contenido de alcohol en la bicapa ni con el contenido de agua y es superior en valor absoluto al determinado para la fase laminar del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$.

Se ha analizado la incorporación de la poli(*N,N*-dimetilacrilamida) en la fase laminar del sistema formado con $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$, 1-decanol y agua, con una proporción molar alcohol/líquido iónico $R=2$ y se concluye que:

- En la región de mayor contenido de surfactante, la adición de poli(*N,N*-dimetilacrilamida) induce la formación de una fase isotrópica rica en polímero que coexiste con la fase laminar. Esta separación de fases se produce porque existe una fracción de moléculas de polímero cuyo diámetro hidrodinámico es superior al espesor de la capa de agua.

- Al igual que en el sistema con $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$, en la región de menor contenido de surfactante, la presencia de poli(*N,N*-dimetilacrilamida) en la capa de agua disminuye ligeramente la interacción repulsiva entre las bicapas de la fase laminar lo que da lugar a una pequeña disminución del espaciado.
- La localización del polímero en la capa de agua de las muestras con la fase L_{α} no modifica la variación del espaciado con la temperatura con respecto al sistema sin polímero.

Finalmente se ha analizado la incorporación de poli(*N*-isopropilacrilamida) en la fase laminar del sistema liotrópico con $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con una relación molar alcohol/líquido iónico $R=2$.

- El sistema presenta una fase laminar a temperatura ambiente en el intervalo de concentraciones estudiado. La interacción del polímero con el líquido iónico favorece su inclusión en la capa de agua para todas las concentraciones estudiadas.
- La presencia de polímero en la capa de agua disminuye la interacción repulsiva entre las bicapas de la fase laminar lo que da lugar a una disminución del espaciado que se evidencia en mayor medida cuando disminuye el contenido de surfactante.
- Cuando la temperatura es inferior a 25°C , la gelificación de las cadenas hidrocarbonadas en las bicapas rigidiza el sistema lo que favorece una desestabilización de la mesofase, dando lugar a dos fases laminares cuando el contenido de líquido iónico es del 18%.
- Por encima de 30°C y cuando el contenido de líquido iónico es igual o superior al 18%, la fuerte interacción entre el polímero y el líquido iónico inhibe la transición ovillo-glóbulo, por lo que el polímero permanece confinado en la fase laminar. Esto indica que la interacción de la PNIPA con este líquido iónico es mayor que con el cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolio.

V. REFERENCIAS

- [Abbot 2008] A. P. Abbott, K. Taib, S. Ryder, E. L. Smith, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **86**, 234 (2008).
- [Acharya 2003] D. P. Acharya, M. A. López-Quintela, H. Kunieda, E. Oshimura, K. Sakamoto, *J. Oleo Sci.*, **52**, 407 (2003).
- [Agzenai 2012] Y. Agzenai, C. S. Renamayor, I. E. Pacios, *J. Colloid Interface Sci.*, **290**, 1123 (2012).
- [Agzenai 2013] Y. Agzenai, C. S. Renamayor, I. E. Pacios, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 3019 (2013).
- [Andersen 2000] S. I. Andersen, S. D. Cristensen, *Energy Fuels*, **14**, 38 (2000).
- [Anthony 1994] O. Anthony, R. Zana, *Langmuir*, **10**, 4048 (1994).
- [Anthony 1996] O. Anthony, R. Zana, *Langmuir*, **12**, 3590 (1996).
- [Anthony 2002] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7315 (2002).
- [Asaadi 2016] S. Asaadi, M. Hummel, S. Hellsten, T. Haerkaesalmi, Y. Ma, A. Michud, H. Sixta, *ChemSusChem.*, **9**, 3250 (2016).
- [Asai 2013] H. Asai, K. Fujii, T. Ueki, S. Sawamura, Y. Nakamura, Y. Kitazawa, M. Watanabe, Y. S. Han, T. H. Kim, M. Shibayama, *Macromolecules*, **46**, 1101 (2013).
- [Baek 2017] C. S. Baek, Y. J. Lee, S. J. Lee, S. G. Lee, H. C. Kim, S. W. Jeong, *J. Mol. Liq.*, **234**, 111 (2017).
- [Bagheri 2007] M. Bagheri, H. Rodríguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, R. D. Rogers, *Biomacromolecules*, **9**, 381 (2007).
- [Bai 2002] G. Bai, Y. Wang, H. Yan, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2153 (2002).
- [Bai 2005] G. Bai, M. Nichifor, A. Lopes, M. Bastos, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21681 (2005).
- [Bai 2008] G. Bai, A. Lopes, M. Bastos, *J. Chem. Thermodynamics*, **40**, 1509 (2008).

- [Baltazar 2007] Q. Q. Baltazar, J. Chandawalla, K. Sawyer, J. L. Anderson, *Colloids Surf. A*, **302**, 150 (2007).
- [Bao 2008] H. Bao, L. Li, L. H. Gan, H. Zhang, *Macromolecules*, **41**, 9406 (2008).
- [Barón 2001] M. Barón, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 845 (2001).
- [Bashford 1985] M. T. Bashford, E. M. Woolley, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3173 (1989).
- [Basín 2015] M. C. Basín, *Revista Digital Universitaria UNAM*, **16**, Núm 1 (2015).
- [Bechthold 1999] N. Bechthold, B. Tiersch, J. Kötz, S. E. Friberg, *J. Colloid Interface Sci.*, **215**, 106 (1999).
- [Belskii 2003] V. E. Belskii, *Russian Chem. Bull.*, **52**, 1347 (2003).
- [Benrraou 2003] M. Benrraou, B. Bales, R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 519 (2003).
- [Bernardes 2006] J. S. Bernardes, J. Norrman, L. Piculell, W. Loh, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23433 (2006).
- [Bhadani 2016] A. Bhadani, T. Misono, S. Singh, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **36**, 231 (2016).
- [Bi 2015] Y. Bi, L. Zhao, Q. Hu, Y. Hao, L. Yu, *Langmuir*, **31**, 12597 (2015).
- [Biedron 2003] T. Biedron, P. Kubisa, *Polym. Int.*, **52**, 1584 (2003).
- [Bijma 1997] K. Bijma, J. B. F. N. Engberts, *Langmuir*, **13**, 4843 (1997).
- [Binder 2001] H. Binder, K. Gawrisch, *Biophys. J.*, **81**, 969 (2001).
- [Binnemans 2005] K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **105**, 4148 (2005).
- [Biswas 2006] A. Biswas, R. L. Shogren, D. G. Stevenson, J. L. Willett, P. K. Bhowmik, *Carbohydr. Polym.*, **66**, 546 (2006).

- [Blanchard 2001] L. A. Blanchard, Z. Y. Gu, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2437 (2001).
- [Blesic 2007] M. Blesic, M. H. Marques, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, A. Lopes, *Green Chem.*, **9**, 481 (2007).
- [Blokzijl 1993] W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1545 (1993).
- [Bloor 1995] D. M. Bloor, W. M. Z. W. Yunus, W. A. W. Badhi, Y. Li, J. F. Holzwarth, E. W. Jones, *Langmuir*, **11**, 3395 (1995).
- [Bó 2005] A. Bó, B. Schweitzer, A. C. Felipe, D. Zanette, B. Lindman, *Colloids Surf. A*, **256**, 171 (2005).
- [Boltenhagen 1991] P. Boltenhagen, O. Lavrentovich y M. Kleman, *J. Phys. II France*, **1**, 1233 (1991).
- [Bonhote 1996] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- [Bonnaud 2010] M. Bonnaud, J. Weiss, D. J. Clements, *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 9770 (2010).
- [Bouglet 1999] G. Bouglet, C. Ligoure, *Eur. Phys. J.*, **B 9**, 137 (1999).
- [Bowers 2004] J. P. Bowers, C. J. Butts, P. C. Martín, M. Vergara-Gutierrez, *Langmuir*, **20**, 2191 (2004).
- [Brackman 1991] J. C. Brackman, J. B. F. N. Engberts, *Langmuir*, **7**, 2097 (1991).
- [Bradley 2002] A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.*, **14**, 629 (2002).
- [Brinatti 2014] C. Brinatti, L. B. Mello, W. Loh, *Langmuir*, **30**, 6002 (2014).
- [Brummel 2016] O. Brummel, F. Fairas, T. Bauer, K. Pohako-Esko, P. Wasserscheid, *Electrochim. Acta*, **188**, 825 (2016).
- [Burrows 2004] H. D. Burrows, V. M. M. Lobo, J. Pina, M. L. Ramos, J. S. de Melo, A. J. M. Valente, M. J. Tapia, S. Pradhan, U. Scherf, *Macromolecules*, **37**, 7425 (2004).

- [Burrows 2005] H. D. Burrows, V. M. M. Lobo, J. Pina, M. L. Ramos, J. S. de Melo, A. J. M. Valente, M. J. Tapia, S. Pradhan, U. Scherf, S. I. Hintschich, C. Rothe, A. P. Monkman, *Colloids Surf. A*, **270**, 61 (2005).
- [Burrows 2009] H. D. Burrows, M. J. Tapia, S. M. Fonseca, S. Pradhan, U. Scherf, C. L. Silva, A. C. Pais, A. J. M. Valente, K. Schillen, V. Alfredsson, A. M. Carnerup, M. Tomsic, A. Jamnik, *Langmuir*, **25**, 5545 (2009).
- [Cabane 1982] B. Cabane, R. Duplessix, *J. Phys. France*, **43**, 1529 (1982).
- [Cabane 1984] P. Kekicheff, B. Cabane, M. Rawiso, *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 51 (1984).
- [Caboi 1996] F. Caboi, M. Monduzzi, *Langmuir*, **12**, 3548 (1996).
- [Cammarata 2001] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5192 (2001).
- [Cardew 1985] P. T. Cardew, R. J. Davey, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A 398**, 415 (1985).
- [Carpena 2002] P. Carpena, J. Aguiar, P. B. Galván, C. C. Ruiz, *Langmuir*, **18**, 6054 (2002).
- [Champertier 1973] G. Champetier y L. Monnerie, *Introducción a la química Macromolecular*, Editorial Espasa-Calpe, Madrid (1973).
- [Chatterjee 2001] A. Chatterjee, S. P. Moulik, S. K. Sanyal, B. K. Mishra, P. M. Puri, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12823 (2001).
- [Chen 1998] L. J. Chen, S. Y. Lin, C. C. Huang, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4350 (1998).
- [Chen 2011] J. Chen, X. Gong, H. Yang, Y. Yao, M. Xu, Q. Chen, R. Cheng, *Macromolecules*, **44**, 6227 (2011).
- [Chen 2012] J. Chen, X. Gong, H. Yang, Y. Yao, A. Li, M. Xu, Q. Chen, R. Cheng, *Macromolecules*, **45**, 5524 (2012).
- [Chen 2014] N. Cheng, Q. Hu, Y. Bi, W. Xu, Y. Gong, L. Yu, *Langmuir*, **30**, 9076 (2014).

- [Chen 2015] L. Chen L, X. Huang, Y. Zhang, D. Yuan, *J. Chromatography A*, **1403**, 37 (2015).
- [Chiefari 1998] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, L. Jeffery, R. T. A. Mayadunne, *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998).
- [Chu 1986] D. Y. Chu, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6270 (1986).
- [Claessens 2007] M. M. A. E. Claessens, F. A. M. Leermakers, F. A. Hoekstra, M. A. Cohen Stuart, *Langmuir*, **23**, 6315 (2007).
- [Clough 2015] M. T. Clough, K. Geyer, P. A. Hunt, S. Son, U. Vagt, T. Welton, *Green Chem.*, **17**, 231 (2015).
- [Cornellas 2011] A. Cornellas, L. Perez, F. Comelles, I. Ribosa, A. Manresa, M. T. Garcia, *J. Colloid Interface Sci.*, **355**, 164 (2011).
- [Couderc 2001] S. Couderc, Y. Li, D. Bloor, J. Holzwarth, E. W. Jones, *Langmuir*, **17**, 4818 (2001).
- [Da Silva 2004] R. C. da Silva, W. Loh, G. Olofsson, *Thermochim. Acta*, **417**, 295 (2004).
- [Dai 2001 a] S. Dai, K. C. Tam, *Macromolecules*, **34**, 7049 (2001).
- [Dai 2001 b] S. Dai, K. C. Tam, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10759 (2001).
- [Dai 2004 a] S. Dai, K. C. Tam, *Langmuir*, **20**, 2177 (2004).
- [Dai 2004 b] S. Dai, K. C. Tam, E. W. Jones, R. D. Jenkins, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4979 (2004).
- [Dan 2007] A. Dan, I. Chakraborty, S. Ghosh, S. P. Moulik, *Langmuir*, **23**, 7531 (2007).
- [Daoud 1977] M. Daoud, P. G. de Gennes, *J. Phys. (Paris)*, **38**, 85 (1977).
- [Davey 1998] T. Davey, W. A. Ducker, A. R. Hayman, J. Simpson, *Langmuir*, **14**, 3210 (1998).
- [Demé 1997] B. Demé, M. Dubois, T. Zemb, B. Cabane, *Colloids Surf. A*, **121**, 135 (1997).

- [Di Michele 2011] A. Di Michele, L. Brinchi, P. Di Profio, R. Germani, G. Savelli, G. Onori, *J. Colloid Interface Sci.*, **358**, 160 (2011).
- [Diamant 1999] H. Diamant, D. Andelman, *Europhys. Lett.*, **48**, 170 (1999).
- [Ding 2005] S. Ding, M. Radosz, Y. Shen, *Macromolecules*, **38**, 5921 (2005).
- [Domanska 2007] U. Domanska, A. Pobudkowska, M. Krolikowski, *Fluid Phase Equilib.*, **259**, 173 (2007).
- [Domínguez 1997] A. Domínguez, A. Fernández, N. González, E. Iglesias, L. Montenegro, *J. Chem. Educ.*, **74**, 1227 (1997).
- [Dong 2007] B. Dong, N. Li, L. Zhang, L. Yu, T. Inoue, *Langmuir*, **23**, 4178 (2007).
- [Ekwall 1970] P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 215 (1970).
- [El Seoud 2007] O. A. El Seoud, P. A. R. Pires, T. A. Moghny, E. L. Bastos, *J. Colloid Interface Sci.*, **313**, 296 (2007).
- [El-Dossoki 2013] F. I. El-Dossoki, *J. Solution Chem.*, **42**, 125 (2013).
- [Fadnavis 1984] N. W. Fadnavis, J. B. F. N. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2636 (1984).
- [Fadnavis 1985] N. W. Fadnavis, H. Berg, J. B. F. N. Engberts, *J. Org. Chem.*, **50**, 48 (1985).
- [Farzin 2016] L. Farzin, M. Shamsipur, S. Sheibani, *Microchim. Acta*, **183**, 2623 (2016).
- [Feitosa 1996] E. Feitosa, W. Brown, M. Vasilescu, M. S. Vethamuthu, *Macromolecules*, **29**, 6837 (1996).
- [Feitosa 2012] E. Feitosa, R. D. Adati, P. Hansson, M. Malmsten, *PLOS ONE*, **7**, 1 (2012).
- [Ferreira 2016] G. A. Ferreira, W. Loh, *J. Braz. Chem. Soc.*, **27**, 392 (2016).
- [Ficheux 1995] M. F. Ficheux, A. M. Bellocq, F. Nallet, *J. Phys II*, **5**, 823 (1995).

- [Firestone 2002] M. A. Firestone, J. A. Dzielawa, P. Zapol, L. A. Curtiss, S. Seifert, M. L. Dietz, *Langmuir*, **18**, 7258 (2002).
- [François 1985] J. François, J. Dayantis, J. Sabbadin, *Eur. Polym. J.*, **21**, 165 (1985).
- [Freemantle 2010] M. Freemantle, *An Introduction to Ionic Liquids*, RSC Publishing (2010).
- [Freyssingeas 1999] E. Freyssingeas, D. Antelmi, P. Kékicheff, P. Richetti, A. M. Bellocq, *Eur. Phys. J. B*, **9**, 123 (1999).
- [Froehner 1998] S. J. Froehner, A. Belarmino, D. Zanette, *Colloids Surf. A*, **137**, 131 (1998).
- [Fujimura 2016] K. Fujimura, T. Ichikawa, M. Yoshio, T. Kato, H. Ohno, *Chem. Asian J.*, **11**, 520 (2016).
- [Fujishige 1987] S. Fujishige, *Polymer Journal*, **19**, 297 (1987).
- [Fukaya 2006] Y. Fukaya, A. Sugimoto, H. Ohno, *Biomacromolecules*, **7**, 3295 (2006).
- [Galán 2010] J. J. Galán, J. R. Rodríguez, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **101**, 359 (2010).
- [Galgano 2010] P. D. Galgano, O. A. El Seoud, *J. Colloid Interface Sci.*, **345**, 1 (2010).
- [García 1997] I. García, S. Pérez, M. M. Velázquez, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 356 (1997).
- [García 2013] M. T. García, I. Ribosa, L. Perez, A. Manresa, F. Comelles, *Langmuir*, **29**, 2536 (2013).
- [Gerlache 1997] M. Gerlache, Z. Sentürk, J. C. Viré, J. M. Kauffmann, *Anal. Chim. Acta*, **349**, 59 (1997).
- [Gharibi 1998] H. Gharibi, A. A. Rafati, A. Feizollahi, B. M. Razavizadeh, M. A. Safarpour, *Colloids Surf. A*, **145**, 47 (1998).
- [Ghoreishi 1999 a] S. M. Ghoreishi, Y. Li, D. M. Bloor, J. Warr, E. W. Jones, *Langmuir*, **15**, 4380 (1999).

- [Ghoreishi 1999 b] S. M. Ghoreishi, G. A. Fox, D. M. Bloor, J. F. Holzwarth, E. W. Jones, *Langmuir*, **15**, 5474 (1999).
- [Gill 1976] S. J. Gill, I. Wadso, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **73**, 2955(1976).
- [Giongo 2003] C. V. Giongo, B. L. Bales, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5398 (2003).
- [Goddard 1993] E. D. Goddard, K. P. Ananthapadmanabhan, *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, CRC Press (1993).
- [Goddard 2002] E. D. Goddard, *J. Colloid Interface Sci.*, **256**, 228 (2002).
- [Goebel 1994] K. H. Goebel, K. Stahler, H. Von Berlepsch, *Colloids Surf. A*, **87**, 143 (1994).
- [Gonzalez 2013] M. F. Gonzalez, V. Francisco, L. G. Rio, E. F. Marques, M. Parajo, P. R. Dafonte, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 2926 (2013).
- [Goodchild 2007] I. Goodchild, L. Collier, S. L. Millar, I. Prokes, J. C. D. Lord, C. P. B. Butts, J. Bowers, J. R. P. Webster, R. K. Heenan, *J. Colloid Interface Sci.*, **307**, 455 (2007).
- [Goujon 2015] N. Goujon, M. Forsyth, L. F. Dumée, G. Bryant, N. Byrne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 23059 (2015).
- [Gray 1974] G. W. Gray, P. A. Winsor, "*Liquid crystals & plastic crystals*". Vol2. Ellis Horwood limited, Chichester (1974).
- [Green 1971] F. A. Green, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 481 (1971).
- [Grosmaire 2000] L. Grosmaire, M. Chorro, C. Chorro, S. Partika, R. Zana, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **115**, 31 (2000).
- [Gulik 1994] A. Gulik, P. Tchoreloff, J. Proust, *Biophys. J.*, **67**, 1107 (1994).
- [Haerens 2009] K. Haerens, E. B. Matthijs, B. V. Bruggenb, *Green Chem.*, **11**, 1357 (2009).
- [Hallet 2011] J. P. Hallet, T. Velton, *Chem. Rev.*, **111**, 3508 (2011).
- [Hameed 2009] N. Hameed N, Q. P. Guo, *Carbohy. Polym.*, **78**, 999 (2009).

- [Hansson 1996] P. Hansson, B. Lindman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1**, 604 (1996).
- [Heckmann 1987] K. Heckmann, R. Schwarz, J. Strnad, *J. Colloid Interface Sci.*, **120**, 115 (1987).
- [Heintz 2010] A. Heintz, J. K. Lehmann, S. A. Kozlova, E. V. Balantseva, A. B. Bazyleva, D. Ondo, *Fluid Phase Equilib.*, **294**, 187 (2010).
- [Helfrich 1973] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.*, **28c**, 693 (1973).
- [Helfrich 1978] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.*, **83a**, 305 (1978).
- [Holbrey 1999] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2133 (1999).
- [Holbrey 2008] J. D. Holbrey, I. L. Martin, G. Rothenberg, *Green Chem.*, **10**, 87 (2008).
- [Holmberg 2002] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, 2nd Edition, Wiley & Sons (2004).
- [Hu 2016] X. M. Hu, S. Li, H. H. Ma, B. X. Zhang, Y. F. Gao, *BioResources*, **11**, 7672 (2016).
- [Huddleston 1998] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **16**, 1765 (1998).
- [Huggins 1942] M. L. Huggins, *Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
- [Hurley 1948] F. H. Hurley, *Rice Institute.*, **US 2446331**, (1948).
- [Hussey 1988] C. L. Hussey, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1763 (1988).
- [Hyde 2001] S. T. Hyde, *Handbook of applied surface and colloid chemistry*, John Wiley & Sons, (2001).
- [Inoue 2007 a] T. Inoue, H. Ebina, B. Dong, L. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.*, **314**, 236 (2007).
- [Inoue 2007 b] T. Inoue, B. Dong, L. Q. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.*, **307**, 578 (2007).

- [Israelachvili 1976] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **72**, 1525 (1976).
- [Israelachvili 1992] J. N. Israelachvili, *"Intermolecular & surface forces" 2^a ed.* Academic Press, London (1992).
- [Jaeger 1989] D. A. Jaeger, C. E. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1785 (1989).
- [Jean 2005] B. Jean, L. T. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5162 (2005).
- [Johnson 1987] I. Johnson, G. Olofsson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **83**, 3331 (1987).
- [Jolicoeur 1974] C. Jolicoeur, P. R. Philip, *Can. J. Chem.*, **52**, 1834 (1974).
- [Jones 1967] M. N. Jones, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 36 (1967).
- [Joshi 2016] N. Joshi, K. Rawat, H. B. Bohidar, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 4249 (2016).
- [Jungnickel 2008] C. Jungnickel, J. Luczak, J. Ranke, J. F. Fernández, J. Müller, J. Thöming, *Colloids Surf. A*, **316**, 278 (2008).
- [Kaasgaard 2006] T. Kaasgaard, C. J. Drummond, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4957 (2006).
- [Kamenka 1994] N. Kamenka, I. Burgaud, C. Treiner, R. Zana, *Langmuir*, **10**, 3455 (1994).
- [Kaneshina 1989 a] S. Kaneshina, *Langmuir*, **5**, 1383 (1989).
- [Kaneshina 1989 b] S. Kaneshina, M. Yamakana, *J. Colloid Interface Sci.*, **131**, 493 (1989).
- [Kaper 2006] H. Kaper, B. Smarsly, *Z. Phys. Chem.*, **220**, 1455 (2006).
- [Karimi 2016] M. Karimi, A. M. H. Shabani, S. Dadfarnia, *J. Braz. Chem. Soc.*, **27**, 144 (2016).
- [Karousos 2016] D. S. Karousos, E. Kouvelos, A. Sapalidis, K. P. Esko, M. Bahlmann, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, E. Siranidi, O. Vangeli, P. Falaras, N. Kanellopoulos, N. Romanos, G. E. Romanos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 5748 (2016).

- [Katritzky 2002] A. R. Katritzky, A. Lomaka, R. Petrukhin, R. Jain, M. Karelson, A. E. Visser, R. D. Rogers, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **42**, 71 (2002).
- [Kaur 2013] R. Kaur, S. Kumar, V. K. Aswal, R. K. Mahajan, *Langmuir*, **29**, 11821 (2013).
- [Kim 2010] J. K. Kim, A. Matic, J. H. Ahn, P. Jacobsson, *J. Power Sources*, **195**, 7639 (2010).
- [Kimizuka 2001] N. Kimizuka, T. Nakashima, *Langmuir*, **17**, 6759 (2001).
- [Király 2001] Z. Király, I. Dekány, *J. Colloid Interface Sci.*, **242**, 214 (2001).
- [Klacsová 2011] M. Klacsová, M. Bulacu, N. Kučerka, D. Uhríková, J. Teixeira, S. J. Marrink, P. Balgavý, *Biochim. Biophys. Acta*, **1808**, 2136 (2011).
- [Klančnik 2010] G. Klančnik, J. Medved, P. Mrvar, *RMZ-Materials and Geoenvironment*, **57**, 127 (2010).
- [Klevens 1953] H. B. Klevens, *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 74 (1953).
- [Knaapila 2006] M. Knaapila, L. Almasy, V. M. Garamus, C. Pearson, S. Pradhan, M. C. Petty, U. Scherf, H. D. Burrows, A. P. Monkman, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10248 (2006).
- [Kranenburg 2005] M. Kranenburg, B. Smit, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6553 (2005).
- [Kresheck 1981] G. C. Kresheck, W. A. Hargraves, *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 1 (1981).
- [Kresheck 2006] G. C. Kresheck, *J. Colloid Interface Sci.*, **298**, 432 (2006).
- [Kokufuta 1993] E. Kokufuta, Y. Q. Zhang, T. Tanah, A. Mamada, *Macromolecules*, **26**, 1053 (1993).
- [Kousari 2014] E. Kousari, M. Payami, R. Amini, B. Ramezanzadeh, M. Javanbakht, *Appl. Surf. Sci.*, **289**, 478 (2014).
- [Koyama 2008] M. Koyama, D. Kaneko, K. Sakamoto, *J. Disper. Sci. Technol.*, **29**, 665 (2008).

- [Koynova, 1998] R. Koynova, M. Caffrey, *Biochim. Biophys. Acta*, **1376**, 91 (1998).
- [Kraemer 1938] E. O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1200 (1938).
- [Kuberský 2015] P. Kubersky, J. Altsmid, A. Hamacek, S. Nespurek, O. Zmeskal, *Sensors*, **15**, 28421 (2015).
- [Kubota 1990] K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando, *Polymer J.*, **22**, 15 (1990).
- [Kunieda 1998] H. Kunieda, K. Ozawa, K. L. Huang, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 831 (1998).
- [Kunieda 2001] H. Kunieda, M. Horii, M. Koyama, K. Sakamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 78 (2001).
- [Kwak 1998] J. C. T. Kwak, *Polymers Surfactant Systems*, **Vol. 77**, CRC Press (1998).
- [La Mesa 1989 a] C. La Mesa, L. Coppola, *Colloids Surf.*, **35**, 325 (1989).
- [La Mesa 1989 b] C. La Mesa, L. Coppola, *Colloids Surf.*, **35**, 329 (1989).
- [Lafuente 2016] L. Lafuente, G. Diaz, R. Bravo, A. Ponzinibbio, *Lett. Org. Chem.*, **13**, 195 (2016).
- [Lah 2006] J. Lah, M. B. Rogac, T. M. Perger, G. Vesnaver, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23279 (2006).
- [Lava 2009] K. Lava, K. Binnemans, T. Cardinaels, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 9506 (2009).
- [Lee 2010] S. Y. Lee, T. Yasuda, M. Watanabe, *J. Power Source*, **195**, 5909 (2010).
- [Li 1999] Y. Li, S. M. Ghoreishi, J. Warr, D. M. Bloor, J. F. Holzwarth, E. Wyn-Jones, *Langmuir*, **15**, 6326 (1999).
- [Li 2004] X. Li, S. D. Wettig, R. E. Verrall, *Langmuir*, **20**, 579 (2004).
- [Li 2005] X. Li, S. D. Wettig, R. E. Verrall, *J. Colloid Interface Sci.*, **282**, 466 (2005).

- [Li 2009] X. W. Li, J. Zhang, B. Dong, L. Q. Zheng, C. H. Tung, *Colloids Surf. A*, **335**, 80 (2009).
- [Li 2010 a] X. W. Li, Y. A. Gao, J. Liu, L. Q. Zheng, B. Chen, L. Z. Wu, C. H. Tung, *J. Colloid Interface Sci.*, **343**, 94 (2010).
- [Li 2010 b] C. Li, J. He, J. Liu, Z. Yu, Q. Zhang, C. He, W. Hong, *J. Colloid Interface Sci.*, **342**, 354 (2010).
- [Li 2016] L. Li, F. Liu, H. Duan, X. Wang, J. Li, Y. Wang, C. Luo, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **141**, 253 (2016).
- [Ligoure 1993] C. Ligoure, G. Bouglet, G. Porte, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3600 (1993).
- [Ligoure 1997] C. Ligoure, G. Bouglet, G. Porte, O. Diat, *J. Phys. II France*, **7**, 473 (1997).
- [Liu 1999] H. Y. Liu, X. X. Zhu, *Polymer*, **40**, 6985 (1999).
- [Liu 2011] J. Liu, M. Zhao, Q. Zhang, D. Sun, X. Wei, L. Zheng, *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1711 (2011).
- [Liu 2014] C. K. Liu, G. G. Warr, *Soft Matter*, **10**, 83 (2014).
- [Liu 2017 a] X. Liu, Y. Nie, X. Meng, Z. Zhang, X. Zhang, S. Zhang, *RSC Adv.*, **7**, 1981 (2017).
- [Liu 2017 b] Z. Liu, L. Qiao, H. Gu, F. Yang, L. Yang, *Sep. Pur. Tech.*, **173**, 326 (2017).
- [Loh 2004] W. Loh, L. A. C. Teixeira, L. T. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3196 (2004).
- [Loh 2016] W. Loh, C. Brinatti, K. C. Tam, *Biochim. Biophys. Acta*, **1860**, 999 (2016).
- [Lozano 2017] P. Lozano, C. Gomez, S. Nieto, G. S. Gomez, E. G. Verdugoc, S. V. Luis, *Green Chem.*, **19**, 390 (2017).
- [Luczak 2009] J. Luczak, C. Jungnickel, M. Joskowska, J. Thoming, J. Hupka, *J. Colloid Interface Sci.*, **336**, 111 (2009).

- [Luczak 2010] J. Luczak, C. Jungnickel, I. Lacka, S. Stolte, J. Hupka, *J. Green Chem.*, **12**, 593 (2010).
- [Luzzati 1962] V. Luzzati, F. Husson, *J. Cell. Biol.*, **12**, 207 (1962).
- [MacFarlane 2007] D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Aust. J. Chem.*, **60**, 3 (2007).
- [Madunic 2012] C. D. Madunic, B. M. Sak, P. R. Matesic, M. Samardzic, *Inter. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 875 (2012).
- [Mahajan 2012] S. Mahajan, R. Sharma, R. K. Mahajan, *Langmuir*, **28**, 17238 (2012).
- [Majhi 1998] P. R. Majhi, S. P. Moulik, *Langmuir*, **14**, 3986 (1998).
- [Majhi 2001] P. R. Majhi, S. P. Moulik, S. E. Burke, M. Rodgers, R. Palepuy, *J. Colloid Interface Sci.*, **235**, 227 (2001).
- [Maldonado 2007] A. Maldonado, R. Ober, T. Gulik-Krzywicki, W. Urbach, D. Langevin, *J. Colloid Interface Sci.*, **308**, 485 (2007).
- [Manojlovic 2012] J. Z. Manojlovic, *Thermal Sci.*, **16**, S631 (2012).
- [Marsh 2002] D. Marsh, L. I. Horvath, M. J. Swamy, S. Mantripragada, J. H. Kleinschmidt, *Mol. Membr. Biol.*, **19**, 247 (2002).
- [Mata 2005] J. Mata, D. Varade, P. Bahadur, *Termochim. Acta*, **428**, 147 (2005).
- [Matsuki 1996] H. Matsuki, R. Ichikawa, S. Kaneshina, H. Kamaya, I. Ueda, *J. Colloid Interface Sci.*, **181**, 362 (1996).
- [Mears 1997] S. J. Mears, Y. Deng, T. Cosgrove, R. Pelton, *Macromolecules*, **13**, 1901 (1997).
- [Mehrian 1993] T. Mehrian, A. de Keizer, A. J. Korteweg, J. Lyklema, *Colloids Surf. A*, **71**, 255 (1993).
- [Mikysek 2016] T. Mikysek, M. Stoces, K. Vytras, *Electroanalysis*, **28**, 2688 (2016).
- [Minatti 1996] E. Minatti, D. Zanette, *Colloids Surf. A*, **113**, 237 (1996).

- [Mohsenipour 2011] A. Mohsenipour, *Turbulent Drag Reduction by Polymers, Surfactants and Their Mixtures in Pipeline Flow*, Tesis doctoral Universidad de Waterloo (2011).
- [Mohsenipour 2015] A. A. Mohsenipour, R. Pal, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, 4th Edition, CRC Press (2015).
- [Mohtar 2017] S. S. Mohtar, M. B. Tengku, N. Z. Tengku, A. M. Noor, N. Shaari, H. Mat, *Carbohydr. Polym.*, **166**, 291 (2017).
- [Moulik 2009] S. P. Moulik, D. Mitra, *J. Colloid interface Sci.*, **337**, 569(2009).
- [Mukerjee 1967] P. Mukerjee, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1**, 241 (1967).
- [Mukherjee 2014] A. Karumbamkandathil, S. Ghosh, U. Anand, P. Saha, M. Mukherjee, S. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, **593**, 115 (2014).
- [Mullarney 2006] M. P. Mullarney, T. A. P. Seery, R. A. Weiss, *Polymer*, **47**, 3845 (2006).
- [Murugappan 2015] K. Murugappan, D. S. Silvester, *Sensors*, **15**, 26866 (2015).
- [Mya 2000] K. Y. Mya, A. M. Jamieson, A. Sirivat, *Langmuir*, **16**, 6131 (2000).
- [Myers 1999] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications*, 2nd Edition, Wiley-VCH (1999).
- [Mylonas 1998] Y. Mylonas, K. Karayanni, G. Staikos, *Langmuir*, **14**, 6320 (1998).
- [Nagarajan 1980] R. Nagarajan, *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 282 (1980).
- [Nagarajan 1989] R. Nagarajan, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1980 (1989).
- [Nagarajan 2001] R. Nagarajan, *Am. Oil Chem. Soc.*, R. Polymer-Surfactant Interactions. In "New Horizons: Detergents for the New Millennium Conference Invited Papers" (2001).
- [Nagle 1976] J. F. Nagle, *J. Mem. Biol.*, **27**, 233 (1976).
- [Nagle 1987] S. T. Nagle, M. C. Wiener, C. P. Yang, J. F. Nagle, *Biochemistry*, **26**, 4288 (1987).

- [Naskar 2014] B. Naskar, S. Ghosh, S. P. Moulik, *J. Colloid Interface Sci.*, **414**, 82 (2014).
- [Nause 2008] R. G. Nause, D. A. Hoagland, H. H. Strey, *Macromolecules*, **41**, 4012 (2008).
- [Nayak 2013] P. K. Nayak, A. P. Hathorne, H. Bermudez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 1806 (2013).
- [Niemiec 2008] A. Niemiec, W. Loh, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 727 (2008).
- [Nusselder 1992] J. J. H. Nusselder, J. B. F. N. Engberts, *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 353 (1992).
- [Olofsson 1994] G. Olofsson, G. Wang, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 527 (1994).
- [Olofsson 1998] G. Olofsson, G. Wang, *Isothermal titration and temperature scanning calorimetric studies of polymer-surfactant systems. Surfactant science series* Vol. 77, J. C. T. Kwak Ed. Marcel Dekker Inc.: New York (1998).
- [Olofsson 2009] G. Olofsson, W. Loh, *J. Braz. Chem. Soc.*, **20**, 577 (2009).
- [Ostwald 1897] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, **22**, 289 (1897).
- [Özdil 2015] S. E. Özdil, H. Akbas, M. Boz, *J. Chem. Eng. Data*, **61**, 142 (2016).
- [Pacios 2002] I. E. Pacios, C. S. Renamayor, A. Horta, B. Lindman, K. Thuresson, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5035 (2002).
- [Pacios 2005] I. E. Pacios, C. S. Renamayor, A. Horta, K. Thuresson, B. Lindman, *Macromolecules*, **38**, 1949 (2005).
- [Pagonis 2004] K. Pagonis, G. Bokias, *Polymer*, **45**, 2149 (2004).
- [Pal 2016] A. Pal, A. Yadav, *J. Mol. Liq.*, **222**, 471 (2016).
- [Palma 2002] S. Palma, R. H. Manzo, D. Allemandi, L. Fratoni, P. Lo Nostro, *Langmuir*, **18**, 9219 (2002).
- [Paula 1995] S. Paula, W. Siis, J. Tuchtenhagen, A. Blume, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11742 (1995).

- [Pei 2009] M. S. Pei, Z. Y. Wu, L. Y. Wan, X. Z. Wu, X. T. Tao, *Chinese J. Chem. Phys.*, **22**, 453 (2009).
- [Pérez 2003] A. González-Pérez, J. Czapkiewicz, G. Prieto, J. R. Rodríguez, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 1191 (2003).
- [Pérez 2006] A. González-Pérez, L.M. Valera, M. García, J. R. Rodríguez, *J. Colloid Interface. Sci.*, **293**, 213 (2006).
- [Perrier 2002] S. Perrier, T. P. Davis, A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, *Chem. Commun.*, **19**, 2226 (2002).
- [Phillips 1955] J. N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 561 (1955).
- [Phillips 2004] D. M. Phillips, L. F. Drummy, D. G. Conrady, D. M. Fox, R. R. Naik, M. O. Stone, P. C. Trulove, H. C. De Long, R. A. Mantz, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14350 (2004).
- [Piculell 1992] L. Piculell, B. Lindman, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **41**, 149 (1992).
- [Pindzola 2000] B. A. Pindzola, D. L. Gin, *Langmuir*, **16**, 6750 (2000).
- [Plechkova 2007] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123 (2007).
- [Poghosyan 2009] A. H. Poghosyan, L. H. Arsenyan, H. H. Gharabekyan, J. Koetz, A. A. Shahinyan, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 1303 (2009).
- [Porte 1988] G. Porte, J. Marignan, P. Bassereau, R. May, *J. Phys. (France)*, **49**, 511 (1988).
- [Privalov 2007] P. L. Privalov, *Pure Appl. Chem.*, **79**, 1445 (2007).
- [Pu 2003] Y. Q. Pu, N. Jiang, A. J. Ragauskas, *J. Wood Chem. Technol.*, **27**, 23 (2003).
- [Radlinska 1997] E. Z. Radlinska, T. Gulik-Krzywicki, F. Lafuma, D. Langevin, W. Urbach, C. E. Williams, *J. Phys. II France*, **7**, 1393 (1997).
- [Raffie 2016] E. Raffie, M. Kahrizi, *J. Mol. Liq.*, **218**, 625 (2016).

- [Rani 2011] M. A. Rani, A. Brant, L. Crowhurst, A. Dolan, M. Lui, N. H. Hassan, J. P. Hallett, P. A. Hunt, H. Niedermeyer, J. M. P. Arlandis, M. Schrems, T. Welton and R. Wilding, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 16831 (2011).
- [Ranke 2007] J. Ranke, S. Stolte, R. Stormann, J. Arning, B. Jastorff, *Chem. Review*, **107**, 2183 (2007).
- [Ren 2010] R. Ren, C. Leng, S. Zhang, *Biosens. Bioelectron.*, **25**, 2089 (2010).
- [Rodríguez 1998] M. P. Rodríguez, G. Prieto, C. Rega, L. M. Varela, F. Sarmiento, V. Mosquera, *Langmuir*, **14**, 4422 (1998).
- [Rohini 2013] R. Rohini, C. J. Lee, J. T. Lu, I. J. B. Lin, *J. Chin. Chem. Soc.*, **60**, 1 (2103).
- [Romani 2009] A. P. Romani, A. E. H. Machado, N. Hioka, D. Severino, M. S. Baptista, L. Codognoto, M. R. Rodrigues, H. P. M. Oliveira, *J. Fluoresc.*, **19**, 327 (2009).
- [Rosen 2004] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd Edition, 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).
- [Roszak 2009] K. Z. Roszak, S. L. Torcivia, K. M. Hamill, K. R. Radloff, D. M. Crizer, A. M. Middleton, K. L. Caran, *J. Colloid Interface Sci.*, **331**, 560 (2009).
- [Roux 1994] D. Roux, C. R. Safinya, F. Nallet: *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*, W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux, Eds. Springer-Verlag, N. Y. (1994).
- [Ruckenstein 1987] E. Ruckenstein, G. Huber, H. Hoffmann, *Langmuir*, **3**, 382 (1987).
- [Safinya 1989] C. R. Safinya, E. B. Sirota, D. Roux, G. S. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **62** 1134 (1989).
- [Saito 1973] S. Saito, T. Taniguchi, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 114 (1973).

- [Santos 2016] J. Santos; M. Martins, A. Silvestre, J. Coutinho, S. Ventura, *Green Chem.*, **18**, 5569 (2016).
- [Sarbu 2001] T. Sarbu, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3379 (2001).
- [Sastry 2012] N. V. Sastry, N. M. Vaghela, V. K. Aswal, *Fluid Phase Equilib.*, **327**, 22 (2012).
- [Satake 1993] H. Satake, H. Matsuki, S. Kaneshina, *Colloids Surf. A*, **71**, 135 (1993).
- [Saveyn 2009] P. Saveyn, P. Van der Meeren, M. Zackrisson, T. Narayanan, U. Olsson, *Soft Matter*, **5**, 1735 (2009).
- [Schild 1991] H. G. Schild, D. A. Tirrell, *Langmuir*, **7**, 665 (1991).
- [Schrader 2002] W. Scharader, H. Ebel, P. Grabitz, E. Hanke, T. Heimbürg, M. Hoeckel, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6581 (2002).
- [Schulze 2013] N. Schulze, B. Tiersch, I. Zenke, J. Koetz, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 2551 (2013).
- [Schwuger 1973] M. Schwuger, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 491 (1973).
- [Seddon 1996] K. R. Seddon, *Kinet. Catal.*, **37**, 693 (1996).
- [Sengupta 2001] K. Sengupta, V. A. Raghunathan, Y. Hatwalne, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 055705 (2001).
- [Shanks 1992] P. C. Shanks, E. I. Franses, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1794 (1992).
- [Sharma 2015 a] M. Sharma, C. J. Prakash, D. Mondal, R. Meena, K. Prasad, *Green Chem.*, **17**, 2867 (2015).
- [Sharma 2015 b] R. Sharma, T. S. Kang, R. K. Mahajan, *RSC Adv.*, **5**, 16349 (2015).
- [Shen 2012] Z. L. Shen, H. L. Cheong, Y. C. Lai, W. Y. Loo, T. P. Loh, *Green Chem.*, **14**, 2626 (2012).
- [Shen 2016] J. Shen, X. Xin, T. Liu, S. Wang, Y. Yang, X. Luan, G. Xu, S. Yuan, *Langmuir*, **32**, 9548 (2016).

- [Shi 2012] L. Shi, M. Zhao, L. Zheng, *RSC Advances*, **2**, 11922 (2012).
- [Silva 2017] S. S. Silva, J. F. Mano, R. L. Reis, *Green Chem.*, **19**, 1208 (2017).
- [Singh 1993] M. A. Singh, S. S. Ghosh, R. F. Shannon, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 787 (1993).
- [Song 2001] L. Song, D. Liang, Z. Chen, D. Fang, B. Chu, *J. Chromatogr. A*, **915**, 231 (2001).
- [Song 2017] Z. Song, X. Xin, J. Shen, J. Jiao, C. Xia, S. Wang, Y. Yang, *Colloids Surf. A*, **518**, 7 (2017).
- [Strehmel 2014] V. Strehmel, H. Wetzels, A. Laschewsky, *Macromol. Symp.*, **342**, 78 (2014).
- [Su 2009] Y. Z. Su, Y. C. Fu, J. W. Yan, Z. B. Chen, B. W. Mao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 5148 (2009).
- [Suksamranchit 2007] S. Suksamranchit, A. Siriva, *Chem. Eng. J.*, **128**, 11 (2007).
- [Sun 2008] N. Sun, R. P. Swatloski, M. L. Maxim, M. Rahman, A. G. Harland, A. Haque, S. K. Spear, D. T. Daly, R. D. Rogers, *J. Mater. Chem.*, **18**, 283 (2008).
- [Sun 2011] N. Sun, H. Rodríguez, M. Rahman, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **47**, 1405 (2011).
- [Swatloski 2002] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974 (2002).
- [Tan 2016] X. Tan, X. Li, L. Chen, F. Xie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 27584 (2016).
- [Tanford 1972] C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3020 (1972).
- [Tardieu 1973] A. Tardieu, V. Luzzati, F. C. Reman, *J. Mol. Biol.*, **75**, 711 (1973).
- [Thalberg 1990] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4289 (1990).

-
- [Thalberg 1991 a] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3370 (1991).
- [Thalberg 1991 b] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **84**, 8 (1991).
- [Thalberg 1991 c] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6004 (1991).
- [Thalberg 1991 d] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström, *Langmuir*, **7**, 277 (1991).
- [Thalberg 1991 e] K. Thalberg, B. Lindman, K. Bergfelt, *Langmuir*, **7**, 2893 (1991).
- [Thomaier 2007] S. Thomaier, W. Kunz, *J. Mol. Liq.*, **130**, 104 (2007).
- [Thomaier 2009] S. Thomaier, *Formulation and Characterization of New Innovative Colloidal Systems Involving Ionic Liquids for the Application at High Temperatures*, Tesis Doctoral Universidad de Regensburg (2009).
- [Thuresson 1995] K. Thuresson, B. Nystroem, G. Wang, B. Lindman, *Langmuir*, **11**, 3730 (1995).
- [Thuresson 1996] K. Thuresson, O. Söderman, P. Hansson, G. Wang, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4909 (1996).
- [Tian 2016] T. Tian, J. Qin, Y. Gao, L. Yua, *J. Mol. Liq.*, **218**, 457 (2016).
- [Treiner 1992] C. Treiner, A. Makayasi, *Langmuir*, **8**, 794 (1992).
- [Trossarelli 1962] L. Trossarelli, M. Meirone, *J. Polym. Sci.*, **57**, 445 (1962).
- [Uemura 1995] Y. Uemura, J. McNulty, P. M. Macdonald, *Macromolecules*, **28**, 4150 (1995).
- [Umapathi 2017] R. Umapathi, T. Y. Mkhize, P. Venkatesu, N. Deenadayalu, *J. Mol. Liq.*, **225**, 186 (2017).
- [Vanyur 2007] R. Vanyur, L. Biczok, Z. Miskolczy, *Colloids Surf. A*, **299**, 256 (2007).

- [Verreli 2016] R. Verreli, N. Laszczynski, S. Passerini, J. Hassoun, *Energy Technol.*, **4**, 700 (2016).
- [Vijayaraghavan 2004] R. Vijayaraghavan, D. R. MacFarlane, *Chem. Commun.*, **6**, 700 (2004).
- [Walden 1914] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1800 (1914).
- [Walter 1996] R. Walter, J. Ricka, Ch. Quellet, R. Nyffenegger, Th. Binkert, *Macromolecules*, **29**, 4019 (1996).
- [Wang 1995] G. Wang, G. Olofsson, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5588 (1995).
- [Wang 1999] Y. Wang, K. Kimura, Q. Huang, P. L. Dubin, W. Jaeger, *Macromolecules*, **32**, 7128 (1999).
- [Wang 2000] Y. Wang, K. Kimura, Q. Huang, P. L. Dubin, W. Jaeger, *Macromolecules*, **33**, 3324 (2000).
- [Wang 2005] C. Wang, K. C. Tam, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5156 (2005).
- [Wang 2007] J. Wang, H. Wang, S. Zhang, H. Zhang, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 6181 (2007).
- [Wang 2011] Z. Wang, P. Wu, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 10604 (2011).
- [Wang 2012] Z. Wang, P. Wu, *RSC Adv.*, **2**, 7099 (2012).
- [Wang 2014] X. Wang, M. Sternberg, F. T. U. Kohler, B. U. Melcher, P. Wasserscheid, K. Meyer, *RSC Adv.*, **4**, 12476 (2014).
- [Wang 2016] Z. Wang, M. Guo, X. Mu, S. Sen, T. Insley, A. J. Mason, P. Král, X. Zeng, *Anal. Chem.*, **88**, 1959 (2016).
- [Wettig 2001] S. D. Wettig, R. E. Verrall, *J. Colloid interface Sci.*, **244**, 377 (2001).
- [Wettig 2002] S. D. Wettig, P. Nowak, R. E. Verrall, *Langmuir*, **18**, 5354 (2002).
- [Wilkes 1982] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263 (1982).

- [Williams 1955] R. J. Williams, J. N. Phillips, K. J. Mysels, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 728 (1955).
- [Winnik 1991 a] F. M. Winnik, H. Ringsdorf, J. Venzmer, *Langmuir*, **7**, 905 (1991).
- [Winnik 1991 b] F. M. Winnik, H. Ringsdorf, J. Venzmer, *Langmuir*, **7**, 912 (1991).
- [Winnik 1996] F. M. Winnik, S. T. A. Regismond, *Colloids Surf. A*, **118**, 1 (1996).
- [Witte 1987] F. M. Witte, J. B. F. N. Engberts, *J. Org. Chem.*, **52**, 4767 (1987).
- [Wu 2011] F. G. Wu, Q. Jia, R. G. Wu, Z. W. Yu, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 8559 (2011).
- [Wu 2012] F. G. Wu, J. S. Yu, S. F. Sun, H. Y. Sun, J. J. Luo, Z. W. Yu, *Langmuir*, **28**, 7350 (2012).
- [Wu 2016] Y. Wu, J. Chen, Y. Fang, M. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.*, **479**, 34 (2016).
- [Xie 2005] H. B. Xie, S. B. Zhang, S. H. Li, *Green Chem.*, **7**, 606 (2005).
- [Xie 2006] H. B. Xie, S. B. Zhang, S. H. Li, *Green Chem.*, **8**, 630 (2006).
- [Xie 2008] L. L. Xie, A. F. Reguillon, X. X. Wang, *Green Chem.*, **10**, 524 (2008).
- [Xu 2015] W. Xu, T. Wang, N. Cheng, Q. Hu, Y. Bi, Y. Gong, L. Yu, *Langmuir*, **31**, 1272 (2015).
- [Yang 2006] L. Yang, L. W. Xu, W. Zhou, L. Li, C. G. Xia, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 7723 (2006).
- [Yang 2013] F. Yang, M. Hai, *J. Chem. Eng. Data*, **58**, 2051 (2013).
- [Yeom 2007] C. E. Yeom, M. J. Kim, M. B. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **63**, 904 (2007).

- [Yousefi 2015] A. Yousefi, S. Javadian, N. Dalir, J. Kakemam, J. Akbari, *RSC Adv.*, **5**, 11697 (2015).
- [Yuan 2016] J. Yuan, Y. Dai, Y. Yu, P. Wang, Q. Wang, X. Fan, *Eng. Life Sci.*, **16**, 371 (2016).
- [Zana 1980] R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 330 (1980).
- [Zana 1992] R. Zana, W. B. Dimbelé, N. Kamenka, B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5461 (1992).
- [Zana 1996] R. Zana, *Langmuir*, **12**, 1208 (1996).
- [Zana 2002] R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, **252**, 259 (2002).
- [Zanette 1996] D. Zanette, A. A. Ruzza, S. J. Froehner, E. Minatti, *Colloids Surf. A*, **108**, 91 (1996).
- [Zanette 1999] D. Zanette, C. F. Lima, A. A. Ruzza, A. T. N. Belarmino, S. F. Santos, V. L. A. Frescura, D. M.O. Marconi, S. J. Froehner, *Colloids Surf. A*, **147**, 89 (1999).
- [Zhang 1995] K. Zhang, P. Linse, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9130 (1995).
- [Zhang 2007 a] G. Zhang, X. Chen, Y. Xie, Y. Zhao, H. Qiu, *J. Colloid Interface Sci.*, **315**, 601 (2007).
- [Zhang 2007 b] G. Zhang, X. Chen, Y. Zhao, Y. Xie, H. Qiu, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 11708 (2007).
- [Zhang 2008 a] H. Zhang, K. Li, H. Liang, J. Wang, *Colloids Surf. A*, **329**, 75 (2008).
- [Zhang 2008 b] J. Zhang, B. Dong, L. Zheng, N. Li, X. Li, *J. Colloid Interface Sci.*, **321**, 159 (2008).
- [Zhang 2015 a] Q. B. Zhang, X. L. Yu, Y. X. Hua, W. Xue, *J. Appl. Electrochem.*, **45**, 79 (2015).
- [Zhang 2015 b] Q. Zhang, S. Zhu, *Macro Lett.*, **4**, 755 (2015).
- [Zhang 2017] N. Zhang, X. Hu, P. Guan, C. Du, J. Li, L. Qian, X. Zhang, S. Ding, B. Li, *Chem. Eng. J.*, **317**, 356 (2017).

-
- [Zhao 2008] Y. Zhao, S. Gao, J. Wang, J. Tang, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2031 (2008).
- [Zhao 2009] Y. Zhao, X. Chen, X. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 2024 (2008).
- [Zhao 2010 a] M. Zhao, Y. Gao, L. Zheng, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 11382 (2010).
- [Zhao 2010 b] M. Zhao, Y. Gao, L. Zheng, *Colloids Surf. A*, **369**, 95 (2010).
- [Zhao 2013] Y. Zhao, X. Yue, X. Wang, X. Chen, *J. Colloid interface Sci.*, **389**, 199 (2013).
- [Zhou 2004] Y. Zhou, M. Antonietti, *Chem. Mater.*, **16**, 544 (2004).
- [Zhu 2009] J. Zhu, L. Bai, B. Chen, W. Fei, *Chem. Eng. J.*, **147**, 58 (2009).

VI. ANEXO

VI.1. LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

A	Coficiente isobárico de expansión térmica
α_{mic}	Grado de ionización micelar
$\Delta C_{P mic}$	Calor específico de micelización
ΔG_{agr}	Energía libre de Gibbs de agregación polímero-surfactante
ΔG_{int}	Energía libre de Gibbs de interacción entre el polímero y el surfactante
ΔG_{mic}	Energía libre de Gibbs de micelización
ΔH_{int}	Entalpía de interacción entre el polímero y el surfactante
ΔH_{mic}	Entalpía de micelización
ΔS_{int}	Entropía de interacción entre el polímero y el surfactante
Φ_{H_2O}	Fracción en volumen de agua
Φ_{LI}	Fracción en volumen de líquido iónico
Φ_{pol}	Fracción en volumen de polímero
Φ_{ROH}	Fracción en volumen de alcohol
Φ_S	Fracción en volumen del surfactante
Φ_{LI+ROH}	Fracción en volumen de la bicapa
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca
A	Área transversal de la cabeza polar del surfactante
AIBN	2,2'-azobis(metilpropionitrilo)
\bar{B}	Módulo de compresibilidad de la bicapa

C_1	Concentración en la que la conductividad pierde su comportamiento lineal para la región 1
C_1'	Punto de intersección de las rectas correspondientes a la región comprendida entre C_1 y C_2
C_2	Concentración a la que se forman micelas libres para los sistemas polímero-surfactante
C_{10} $C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$, C00	Cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolio
$C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$, C14	Cloruro de 1-tetradecil-3-metilimidazolio
$C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$, C16	Cloruro de 1-hexadecil-3-metilimidazolio
CAC	Concentración de agregación crítica
C_{LI}	Concentración líquido iónico (mmol/L)
CMC	Concentración micelar crítica
D	Espaciado laminar
D_h	Diámetro hidrodinámico
d_o	Espesor de la bicapa
d_w	Espesor de la capa de agua
Dob	Doblete
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
H	Curvatura media de la superficie de la bicapa
$^1\text{H-RMN}$	Resonancia magnética nuclear de protón
I	Fase isotrópica
ITC	Calorimetría de valoración isotérmica
k	Conductividad
L_3	Fase esponja

L_{α}	Fase laminar fluida
L_{β}	Fase laminar gel
L_{β}^I	Fase laminar gel interdigitada
LCST	Temperatura de disolución crítica inferior
LI	Líquidos iónicos
\bar{M}_n	Peso molecular promedio en número
\bar{M}_w	Peso molecular promedio en peso
\bar{M}_v	Peso molecular promedio viscoso
M_{LI}	Molaridad de líquido iónico
N_{ag}	Número de agregación micelar
n_c	Número de átomos de carbono de la cadena alquílica del surfactante
P	Parámetro de empaquetamiento crítico
PDMAA	Poli(<i>N,N</i> -dimetilacrilamida)
P_k	Punto de Krafft
PNIPA	Poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida)
PSP	Punto de saturación del polímero
q	Vector de dispersión o posición del pico en el difractograma obtenido mediante SAXS
quint	Quintuplete
R	Relación molar 1-decanol/líquido iónico
R_g	Radio de giro
ROH	1-Decanol
SAXS	Difracción de rayos X de bajo ángulo

SEM	Microscopía electrónica de barrido
Sin	Singlete
t	Tiempo de caída de la disolución de polímero
t_0	Tiempo de caída del disolvente puro
T_K	Temperatura de Krafft
T_{min}	Temperatura a la cual la entalpía de micelización es cero
t_{ter}	Tiempo de termostatación
trip	Triplete
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil
V_h	Volumen hidrodinámico
W_{H_2O}	Fracción en peso de agua
W_{LI}	Fracción en peso de líquido iónico
W_{Pol}	Fracción en peso de polímero
W_{ROH}	Fracción en peso de 1-decanol
WAXS	Difracción de rayos X de ángulo ancho
X_{CMC}	Concentración micelar crítica expresada como fracción molar

VI.2. LISTA DE TABLAS

Tabla I-1	<i>Cationes y aniones más utilizados para los líquidos iónicos.</i>
Tabla I-2	<i>Estructuras que presentan los agregados de surfactante en función del valor del parámetro de empaquetamiento crítico.</i>
Tabla I-3	<i>Notación empleada para las diferentes mesofases de surfactante.</i>
Tabla I-4	<i>Reactividad de los diferentes tipos de surfactantes con polímero.</i>
Tabla II-1	<i>Procedencia, abreviatura usada y calidad de los reactivos usados en este trabajo.</i>
Tabla II-2	<i>Composición de las muestras $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 53% (p/p).</i>
Tabla II-3	<i>Composición de las muestras $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 63% (p/p).</i>
Tabla II-4	<i>Composición de las muestras $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 73% (p/p).</i>
Tabla II-5	<i>Composición de las muestras $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 82% (p/p).</i>
Tabla II-6	<i>Mezclas preparadas para completar la línea de dilución con $R=2,0$ del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$.</i>
Tabla II-7	<i>Muestras preparadas para el sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua/PDMAA 1}$.</i>
Tabla II-8	<i>Muestras preparadas para el sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua/PNIPA}$.</i>
Tabla II-9	<i>Composición de las muestras $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 53% (p/p).</i>
Tabla II-10	<i>Composición de las muestras $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 63% (p/p).</i>
Tabla II-11	<i>Composición de las muestras $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 72% (p/p).</i>
Tabla II-12	<i>Composición de las muestras $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua constante del 82% (p/p).</i>
Tabla II-13	<i>Mezclas preparadas para completar la línea de dilución con $R=2,0$ del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua}$.</i>
Tabla II-14	<i>Muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua/PDMAA 1}$.</i>
Tabla II-15	<i>Muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol/agua/PNIPA}$.</i>
Tabla II-16	<i>Características del tubo viscosimétrico.</i>

- Tabla II-17 Concentraciones de las disoluciones de surfactante preparadas para caracterizar la temperatura de Krafft, la CMC y la termodinámica del proceso de micelización.
- Tabla II-18 Composición de las disoluciones acuosas preparadas para estudiar las interacciones polímero-surfactante mediante medidas de conductividad.
- Tabla II-19 Muestras preparadas para las medidas de tensión superficial.
- Tabla II-20 Concentración de las disoluciones utilizadas en la determinación de la temperatura de Krafft.
- Tabla II-21 Resultados obtenidos para los ajustes de las curvas a diferente velocidad de barrido.
- Tabla II-22 Resultados obtenidos para los ajustes de las curvas a diferentes tiempos de termostatación.
- Tabla II-23 Disoluciones acuosas de surfactante preparadas para determinar la CMC y los parámetros termodinámicos de micelización mediante ITC.
- Tabla II-24 Disoluciones acuosas de surfactante preparadas para estudiar las interacciones polímero-surfactante por ITC.
- Tabla II-25 Temperatura y entalpía de fusión para los diversos IL analizados.
- Tabla II-26 Densidad a diferentes temperaturas de los líquidos iónicos estudiados y del 1-decanol.
- Tabla II-27 Temperatura y constantes de Mark-Houwink (k , a), viscosidad intrínseca, concentración crítica de solapamiento, peso molecular promedio viscoso de los polímeros y radio hidrodinámico.
- Tabla II-28 Densidad de los polímeros estudiados a diferentes temperaturas.
- Tabla III-1 Valores obtenidos para la CMC y la entalpía de micelización a diferentes temperaturas.
- Tabla III-2 Parámetros para la recta correspondiente a la gráfica de ΔH_{mic} en función de T y estimación del número de hidrógenos de la cola hidrofóbica que están en contacto con agua y de los que no lo están para el $C_{10}C_{10}[2-mim]Cl$.
- Tabla III-3 Aspecto macroscópico, con luz natural y luz polarizada, de las mezclas preparadas para el sistema $C_{10}C_{10}[2-mim]Cl/1-decanol/agua$.
- Tabla III-4 Composición expresada en fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2-mim]Cl/1-decanol/agua$ con contenido de agua del 53% en peso.
- Tabla III-5 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2-mim]Cl/1-decanol/agua$ con contenido de agua del 63% en peso.
- Tabla III-6 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2-mim]Cl/1-decanol/agua$ con contenido de agua del 73% en peso.

- Tabla III-7 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con contenido de agua del 82% en peso.
- Tabla III-8 Parámetros obtenidos para los ajustes de las rectas de dilución de las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ a diferentes temperatura.
- Tabla III-9 Parámetros obtenidos para los ajustes de las rectas correspondientes a la variación del espesor de la bicapa en función de la temperatura y coeficiente isobárico de expansión térmica, α .
- Tabla III-10 T_1 : Temperatura de la transición $L\alpha \rightarrow L\alpha + I$. T_2 : Temperatura de la transición $L\alpha + I \rightarrow I$, ambas detectadas mediante microscopía óptica para las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$.
- Tabla III-11 Datos obtenidos a partir del análisis de la transición endotérmica detectada por DSC en algunas mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$. Se indica la temperatura de inicio del escalón, T_i , la temperatura a la que finaliza, T_f , y la temperatura de inflexión, T_{inf} , así como la variación de la capacidad calorífica, ΔC_p .
- Tabla III-12 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las muestras de la Serie 1 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA a 25°C.
- Tabla III-13 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las muestras de la Serie 2 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.
- Tabla III-14 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 3 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.
- Tabla III-15 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 4 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.
- Tabla III-16 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las muestras de la Serie 1 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA a 25°C.
- Tabla III-17 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las muestras de la Serie 2 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA a 25°C.
- Tabla III-18 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las muestras de la Serie 3 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA a 25°C.
- Tabla III-19 Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 4 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA.

- Tabla III-20 *Temperatura de Krafft del $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$*
- Tabla III-21 *CMC, grado de disociación micelar y entalpía de micelización obtenidos para el $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$.*
- Tabla III-22 *Parámetros para las rectas correspondientes a las gráficas de ΔH_{mic} vs. T y estimación del número de hidrógenos de la cola hidrofóbica que están o no en contacto con agua.*
- Tabla III-23 *Valores para los diferentes parámetros obtenidos a partir de las medidas de conductividad de los sistemas polímero-surfactante estudiados mediante esta técnica*
- Tabla III-24 *Resultados obtenidos para $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$ con 0,50% de PNIPA y PDMAA 2.*
- Tabla III-25 *Valores de CAC, C_{max} , ΔH_{max} y PSP obtenidos para los diferentes sistemas estudiados en función de la concentración de PNIPA (W_{pol}).*
- Tabla III-26 *Energía libre de Gibbs de agregación y parámetros termodinámicos de interacción obtenidos para los sistemas estudiados.*
- Tabla III-27 *Aspecto macroscópico, con luz natural y luz polarizada, de las mezclas preparadas para el sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$.*
- Tabla III-28 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O} = 53\%$.*
- Tabla III-29 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O} = 63\%$.*
- Tabla III-30 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O} = 72\%$.*
- Tabla III-31 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O} = 82\%$.*
- Tabla III-32 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado laminar, d , para para las muestras con $R=2$ que se han preparado adicionalmente*
- Tabla III-33 *Parámetros obtenidos para los ajustes de las rectas de dilución de las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ a diferentes temperatura.*
- Tabla III-34 *Parametros obtenidos para los ajustes de las rectas correspondientes a la variación del espesor de la bicapa en función de la temperatura.*
- Tabla III-35 *Temperatura ($\pm 0,5$ oC) obtenida mediante microscopía óptica para la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$. En cada muestra las líneas superior e inferior corresponden, respectivamente, a las observaciones sin polarizadores y con polarizadores cruzados.*
- Tabla III-36 *Datos obtenidos a partir del análisis de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ detectada por DSC para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O} = 53\%$.*

- Tabla III-37 *Datos obtenidos a partir del análisis de la transición $L_{\beta}^I - L\alpha$ detectada por DSC para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O}=63\%$.*
- Tabla III-38 *Datos obtenidos a partir del análisis de la transición $L_{\beta}^I - L\alpha$ detectada por DSC para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O}=72\%$.*
- Tabla III-39 *Datos obtenidos a partir del análisis de la transición $L_{\beta}^I - L\alpha$ detectada por DSC para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con $W_{H_2O}=82\%$.*
- Tabla III-40 *Datos obtenidos a partir del análisis de la transición $L_{\beta}^I - L\alpha$ detectada por DSC para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con $R=2$ que se han preparado adicionalmente*
- Tabla III-41 *Entalpía por gramo de bicapa correspondiente a la transición $L_{\beta}^I - L\alpha$ de las mezclas preparadas para el sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$.*
- Tabla III-42 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 1 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.*
- Tabla III-43 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 2 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.*
- Tabla III-44 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 3 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.*
- Tabla III-45 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 4 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1.*
- Tabla III-46 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 1 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA.*
- Tabla III-47 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 2 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA.*
- Tabla III-48 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 3 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA.*
- Tabla III-49 *Fracción en volumen, Φ , posición de los picos, q , y espaciado, d , para las mezclas de la Serie 4 del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA.*

VI.3. LISTA DE FIGURAS

- Figura I-1* Estructura típica de una molécula de surfactante.
- Figura I-2* Estructura micelar para un surfactante de tipo catiónico.
- Figura I-3* Esquema de la variación de algunas propiedades fisicoquímicas de una disolución de surfactante en función de la concentración.
- Figura I-4* Representación esquemática de la estructura laminar.
- Figura I-5* Estructuras que puede presentar la fase laminar: (A) L_{β} , (B) L_{α} , (C) $L_{\beta'}$, (D) L_{β}^I , (E) L_{γ} y (F) P_{β} .
- Figura I-6* Diferentes regiones para la asociación entre homopolímeros no iónicos y surfactantes iónicos.
- Figura I-7* Modelo propuesto por Nagarajan.
- Figura I-8* Esquemas de diferentes modelos propuestos por: (a) [Singh 1993], (b) [Cabane 1984] y (c) [Radlinska 1997].
- Figura I-9* Estructura química del $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl$.
- Figura I-10* Estructura química del $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$.
- Figura I-11* Estructura química del $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$.
- Figura I-12* Estructura química de la poli(N,N-dimetilacrilamida) (PDMAA).
- Figura I-13* Estructura química de la poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPA).
- Figura II-1* Representación esquemática del comportamiento de la conductividad en función de la temperatura y de las especies existentes en disolución para cada intervalo de temperaturas.
- Figura II-2* Perfil típico de la representación de los valores de conductividad en función de la concentración de surfactante.
- Figura II-3* Representación esquemática de las especies existentes en función de la concentración para sistemas polímero-surfactante interaccionantes.
- Figura II-4* Variación de la conductividad con la concentración de surfactante para los sistemas polímero-surfactante donde ambos interaccionan.
- Figura II-5* Variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante.
- Figura II-6* Variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante, para: (a) surfactante en disolución acuosa y (b) surfactante en presencia de un polímero que interacciona con él.
- Figura II-7* Medida de la tensión superficial mediante el método de la placa de Wilhelmy.
- Figura II-8* Balance de fuerzas en la medida de tensión superficial mediante el método de la placa Wilhelmy.

- Figura II-9 Esquema general de un instrumento de DSC.
- Figura II-10 Diagrama de la celda para medir el flujo de calor.
- Figura II-11 Esquema de los componentes básicos de un microcalorímetro DSC.
- Figura II-12 Influencia de la velocidad de barrido en los termogramas DSC.
- Figura II-13 Ejemplo de una deconvolución realizada para $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ para $v = 5^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Figura II-14 Influencia del tiempo de termostatación en los termogramas DSC.
- Figura II-15 Esquema de los elementos básicos de un calorímetro para valoraciones isotérmicas.
- Figura II-16 Resultados obtenidos mediante un equipo de ITC: (a) datos sin tratar, (b) datos procesados.
- Figura II-17 Determinación de la CMC (a) y de la entalpía de micelización (b), a partir de las curvas de ITC para el $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ a 35°C .
- Figura II-18 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.
- Figura II-19 Textura que presentan los "oily streaks" observada por microscopía con polarizadores cruzados.
- Figura II-20 Esquema general de los componentes básicos de un equipo WAXS y SAXS.
- Figura II-21 Estructura química del catión para los líquidos iónicos $C_n[3\text{-mim}]^+$.
- Figura II-22 Estructura química del catión con la posición 2 del anillo metilada.
- Figura II-23 Termograma empleado en la determinación del punto de fusión de $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$.
- Figura III-1 Curvas obtenidas mediante conductimetría y Micro-DSC en la determinación de T_K para el $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$.
- Figura III-2 Tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ a 25°C .
- Figura III-3 Determinación de la CMC a 25°C mediante medidas de conductividad.
- Figura III-4 Perfil de las curvas obtenidas por ITC a diferentes temperaturas para $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$.
- Figura III-5 Representación del logaritmo neperiano de la fracción molar de surfactante en la CMC en función de la temperatura para el $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$.
- Figura III-6 Entalpía de micelización en función de la temperatura para el $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$.
- Figura III-7 Tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}$ a 25°C , para el sistema sin polímero y con PNIPA 0,10% (p/p). Con flechas se marcan las diferentes regiones.

- Figura III-8 Fotografías con polarizadores cruzados de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ con 53% en peso de agua y $R= 0,90, 1,00, 1,30, 1,50, 1,70, 2,00$ de izquierda a derecha.
- Figura III-9 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo, de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ a 25 °C. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.
- Figura III-10 Difractogramas a 25 °C del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ mostrando la variación con R cuando se mantiene constante el contenido de agua. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.
- Figura III-11 Variación con la temperatura de los difractogramas obtenidos para las muestras $H53_{C00-21/26}$ y $H63_{C00-16/21}$, ambas con $R=2$. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.
- Figura III-12 Rectas correspondientes a la ley de dilución obtenidas para las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ a diferentes temperaturas.
- Figura III-13 Variación del espeso de la bicapa (d_0) con la temperatura, para las diferentes relaciones en las mezclas del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$.
- Figura III-14 Variación del espesor de la bicapa en el sistema sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ en función de la relación molar 1-decanol/líquido iónico.
- Figura III-15 Difractogramas de ángulo ancho a dos temperaturas de la serie con un contenido de agua del 53% en peso.
- Figura III-16 Área de la cabeza polar en función de R a diferentes temperaturas.
- Figura III-17 Micrografías con polarizadores cruzados de las muestras con $R=1,0$. Barra = 100 μm
- Figura III-18 Micrografías correspondientes a la muestra $H68_{C00-14/18}$ a diferentes temperaturas mostrando la evolución de los dominios isotrópicos. Barra = 100 μm .
- Figura III-19 Termogramas de muestras con $R=2,0$ y 1,7
- Figura III-20 Temperatura a la que se detecta la separación de fases mediante microscopía (negro) y DSC (rojo) en función de la fracción de peso en agua. Los cuadrados corresponden a la serie con $R=2$ y los círculos a la serie con $R=1,7$. Las curvas punteadas son líneas de tendencia.
- Figura III-21 Imágenes obtenidas por Cryo-SEM para las muestras: $H63_{C00-10/27}$ (izquierda) y $H63_{C00-16/21}$ (derecha). Barras de 30 y 10 μm , respectivamente.
- Figura III-22 Diagrama de fases del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ para varios valores de R en función de la temperatura y del contenido en agua.

- Figura III-23 *Aspecto de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N,N-dimetilacrilamida) cuando se observan con polarizadores cruzados*
- Figura III-24 *Difractogramas de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1 a 25°C. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica*
- Figura III-25 *Variación con la temperatura de los difractogramas obtenidos para las muestras $D1^2H61_{C00-16/21}$, $D1^3H60_{C00-16/21}$ y $D1^4H59_{C00-16/21}$. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.*
- Figura III-26 *Espaciado laminar del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N,N-dimetilacrilamida en función de la temperatura, para las muestras que son monofásicas a 25 °C.*
- Figura III-27 *Espaciado laminar para las muestras monofásicas a 25 °C del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA en función de la fracción en volumen de polímero.*
- Figura III-28 *Aspecto de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N-isopropilacrilamida) cuando se observan con polarizadores cruzados*
- Figura III-29 *Difractogramas de las muestras del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA a 25°C. Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.*
- Figura III-30 *Espaciados laminares de las muestras de la Serie 4 del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA en función de la temperatura.*
- Figura III-31 *Espaciado laminar para las muestras monofásicas a 25 °C del sistema $C_{10}C_{10}[2\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA en función de la fracción en volumen de polímero.*
- Figura III-32 *Curvas obtenidas en la determinación de T_K para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$*
- Figura III-33 *Curvas obtenidas en la determinación de la CMC por ITC y conductimetría a 25°C para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$.*
- Figura III-34 *Perfil de las curvas obtenidas por ITC a diferentes temperaturas para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$.*
- Figura III-35 *Representación del logaritmo neperiano de la fracción molar de surfactante en la CMC en función de la temperatura para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$.*
- Figura III-36 *Entalpía de micelización en función de la temperatura para el $C_{14}[3\text{-mim}]Cl$ y el $C_{16}[3\text{-mim}]Cl$.*

- Figura III-37 Gráficas de conductividad en función de la concentración de surfactante, C_{Li} , para los sistemas con y sin polímero, obtenidas para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$. Las curvas de los sistemas con polímero se han desplazado en el eje de las ordenadas para poder tener una mejor diferenciación de las respectivas representaciones.
- Figura III-38 Variación del grado de ionización micelar (α_{mic}) con el contenido de polímero, W_{pol} .
- Figura III-39 Variación de la CMC, C_1 , C_1' y C_2 con el contenido de polímero para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$.
- Figura III-40 Gráficas de conductividad obtenidas para los sistemas con polímero (0,5% p/p) y en ausencia del mismo: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$.
- Figura III-41 Entalpogramas obtenidos en disolución acuosa para diferentes concentraciones de PNIPA con: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$.
- Figura III-42 Entalpogramas obtenidos en disolución acuosa para los sistemas PNIPA-surfactante, en la región de concentraciones inferiores a la CAC: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$. Las curvas de los sistemas con polímero se han desplazado en el eje de las ordenadas para poder tener una mejor diferenciación de las respectivas representaciones.
- Figura III-43 Comportamiento de la CAC, C_{max} y PSP con el contenido de polímero para: (a) $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}$ y (b) $C_{16}[3\text{-mim}]\text{Cl}$.
- Figura III-44 Variación de la energía libre de Gibbs de agregación con el contenido de polímero
- Figura III-45 Variación de los parámetros termodinámicos de interacción LI-polímero en función del contenido de polímero.
- Figura III-46 Fotografías con polarizadores cruzados de algunas muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$. De izquierda a derecha: $W_{H_2O}=63\%$ y $R=1,0$, $W_{H_2O}=63\%$ y $R=1,5$, $W_{H_2O}=63\%$ y $R=2,0$, $W_{H_2O}=63\%$ y $R=2,3$, $W_{H_2O}=72\%$ y $R=0,9$, $W_{H_2O}=82\%$ y $R=1,0$.
- Figura III-47 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo, obtenidos para las series de dilución del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ a 25°C . Las líneas discontinuas corresponden a la fase superior de las muestras con separación de fases macroscópica. Intensidad en unidades arbitrarias en escala logarítmica.
- Figura III-48 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo de las fases superior e inferior correspondientes a la muestra $H72_{C4-9/9}$. Intensidad en unidades arbitrarias.
- Figura III-49 Difractogramas de rayos X de bajo ángulo del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ a 15 y 30°C , para las series con R variable. Las líneas discontinuas corresponden a la fase superior de las muestras con separación de fases macroscópica. Intensidad en unidades arbitrarias en escala logarítmica.

- Figura III-50 *Imágenes 2D correspondientes a los difractogramas de rayos X de bajo ángulo de las muestras con contenido de agua del 53% (w/w) y diferentes R a 15 °C.*
- Figura III-51 *Detalle de los difractogramas de rayos X de bajo ángulo correspondiente al primer pico de difracción de muestras con contenido de agua 72% (w/w) a diferentes temperaturas. Intensidad en unidades arbitrarias*
- Figura III-52 *Difractogramas de ángulo ancho de la serie con un contenido de agua del 53% en peso a 15, 20 y 25 °C*
- Figura III-53 *Rectas correspondientes a la ley de dilución obtenidas para las mezclas del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ a diferentes temperaturas.*
- Figura III-54 *Espesor de la bicapa del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ en función de la temperatura para las muestras correspondientes a las diferentes series de dilución.*
- Figura III-55 *Espesor de la bicapa del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$. En función de R a diferentes temperaturas.*
- Figura III-56 *Área de la cabeza polar en función de R a diferentes temperaturas.*
- Figura III-57 *Morfología de las muestras $H67_{C4}\text{-}12/11$ con $R=2$ (superior) y $H63_{C4}\text{-}12/25$ con $R=1$ (inferior) detectadas por microscopía óptica con y sin polarizadores cruzados (izquierda y derecha respectivamente). La barra corresponde a 100 μm .*
- Figura III-58 *Morfología de la muestra $H63_{C4}\text{-}20/17$ observada por microscopía óptica sin polarizadores cruzados a diferentes temperaturas.*
- Figura III-59 *Morfología de la muestra $H63_{C4}\text{-}15/23$ observada por microscopía óptica con polarizadores cruzados a diferentes temperaturas.*
- Figura III-60 *Imágenes obtenidas por Cryo-SEM para las muestras: $H72_{C4}\text{-}14/14$ (izquierda) y $H63_{C4}\text{-}19/18$ (derecha). Barra 10 μm .*
- Figura III-61 *Termogramas correspondientes a la rampa de calentamiento de las muestras con 63% de agua.*
- Figura III-62 *Temperatura de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ obtenida en las rampas de calentamiento. Izquierda: para las series de dilución en función de la fracción en peso de agua. Derecha: para las series con contenido de agua constante en función de R. Los símbolos abiertos corresponden a las muestras con separación de fases.*
- Figura III-63 *Entalpía de la transición $L_{\beta}^I - L_{\alpha}$ por gramo de bicapa para el sistema $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ en función de R.*
- Figura III-64 *Representación esquemática del diagrama de fases para $C_{14}[3\text{-mim}]\text{Cl}/1\text{-decanol}/\text{agua}$ en función de la temperatura.*

- Figura III-65 Aspecto de las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N,N -dimetilacrilamida) cuando se observan con polarizadores cruzados
- Figura III-66 Imágenes obtenidas por Cryo-SEM para la muestra $D1^3H69C_{14}\text{-}14/14$. Barra $10\ \mu\text{m}$.
- Figura III-67 Difractogramas de las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA 1 a 25°C . Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica.
- Figura III-68 Difractogramas de ángulo ancho y pequeño de la muestra con 4% de PDMAA 1 y un contenido de agua del 68% en peso a varias temperaturas. Se incluye también el difractograma de ángulo ancho del agua.
- Figura III-69 Espaciado laminar en función de la temperatura para las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N,N -dimetilacrilamida).
- Figura III-70 Análisis estadístico del espesor de la capa de agua a todas las temperaturas estudiadas para las muestras de las cuatro Series del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N,N -dimetilacrilamida), donde se señalan: el valor mínimo (Min), el máximo (Max), el promedio (\square) y los cuartiles (25, 50 y 75%) así como el D_h del polímero a $25\ ^\circ\text{C}$ (línea roja).
- Figura III-71 Espaciado laminar para las muestras monofásicas a 25°C del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PDMAA en función de la fracción en volumen de polímero.
- Figura III-72 Aspecto de las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N,N -isopropilacrilamida) cuando se observan con polarizadores cruzados
- Figura III-73 Difractogramas de las muestras del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA a 25°C . Intensidad en unidades arbitrarias representada en escala logarítmica
- Figura III-74 Difractogramas de ángulo ancho y pequeño de la muestra con 4% de PNIPA y un contenido de agua del 68% en peso a varias temperaturas. Se incluye también el difractograma de ángulo ancho del agua.
- Figura III-75 Espaciado laminar en función de la temperatura para las muestras monofásicas a 25°C del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N,N -isopropilacrilamida).
- Figura III-76 Análisis estadístico del espesor de la capa de agua, a temperaturas inferiores a $30\ ^\circ\text{C}$, para las muestras de las cuatro Series del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con poli(N -isopropilacrilamida), donde se señalan: el valor mínimo (Min), el máximo (Max), el promedio (\square) y los cuartiles (25, 50 y 75%), así como el D_h del polímero a $25\ ^\circ\text{C}$ (línea roja).
- Figura III-77 Espaciado laminar para las muestras monofásicas a 25°C del sistema $C_{14}[3\text{-mim}]Cl/1\text{-decanol/agua}$ con PNIPA en función de la fracción en volumen de polímero.