

AFINIDAD

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA
EDITADA POR LA ASOCIACION DE QUIMICOS DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

*Cizalla oscilatoria de baja amplitud en cristales
líquidos laminares ternarios que contienen
un tensioactivo no iónico:
influencia de la concentración de tolueno.*

M.^º Carmen Alfaro Rodríguez , José Muñoz García y Antonio Guerrero Conejo.
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

Cizalla oscilatoria de baja amplitud en cristales líquidos laminares ternarios que contienen un tensioactivo no iónico: influencia de la concentración de tolueno.

M.^ª Carmen Alfaro Rodríguez, José Muñoz García y Antonio Guerrero Conejo.
Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

Low amplitude oscillatory shear in ternary lamellar liquid crystals that contain a nonionic surfactant: influence of toluene concentration.

Cisalla oscil·latòria d'amplitud baixa en cristalls líquids laminars terciaris que contenen un tensioactiu no iònic: influència de la concentració de toluè.

Recibido: 11-VII-1997

RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido determinar la influencia del contenido en tolueno, a relación tensioactivo/agua constante, sobre las propiedades viscoelásticas lineales de cristales líquidos laminares de un sistema ternario constituido por un tensioactivo no iónico, un hidrocarburo aromático y agua. Para la consecución de este objetivo se han realizado ensayos dinámicos por cizalla oscilatoria dentro del dominio viscoelástico lineal previamente determinado. Los valores del módulo plateau han resultado ser consistentes con el contenido en tolueno. Adicionalmente el espectro de relajación se ha determinado a partir de la dependencia de la frecuencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas.

Palabras Claves: cristal líquido laminar, viscoelasticidad lineal, tensioactivo no iónico, espectro de relajación, reología, cizalla oscilatoria.

SUMMARY

The aim of this paper was to study the influence of the toluene content, at a constant surfactant-water ratio, on the linear viscoelastic properties of lamellar liquid crystals of a ternary nonionic surfactant/aromatic hydrocarbon/water system. In order to obtain this objective linear dynamic viscoelastic tests were carried out. The values of the plateau modulus were found to be consistent with the toluene content. Additionally, the relaxation spectrum was derived from the frequency dependence of both the storage and the loss moduli.

Key words: lamellar liquid crystal, linear viscoelasticity, nonionic surfactant, relaxation spectrum, rheology, oscillatory shear.

RESUM

Determinació de la influència del contingut de toluè, a relació constant tensioactiu/agua, sobre les propietats viscoelàstiques lineals de cristalls líquids laminars d'un sistema ternari format per un tensioactiu no iònic, un hidrocarbure aromàtic i aigua. Realització d'assaigs dinàmics per cisalla oscil·latòria dins del domini viscoelàstic lineal, prèviament determinat. Els valors del mòdul plateau són consistents amb el contingut de toluè. Determinació de l'espectre de relaxació a partir de la dependència de la freqüència dels mòduls d'emmagatzematge i pèrdues.

Mots clau: cristall líquid laminar, viscoelasticitat lineal, tensioactiu no iònic, espectre de relaxació, reologia, cisalla oscil·latòria.

1. INTRODUCCIÓN

Los tensioactivos en dispersiones acuosas diluidas pueden asociarse dando lugar a una gran variedad de agregados micelares por encima de la denominada concentración micelar crítica y de una temperatura también crítica. Estos agregados pueden adoptar diversas formas geométricas dependiendo en cada caso de cual implique un mínimo de energía libre para el sistema. Cuando las interacciones intermicelares adquieren un nivel crítico se alcanza un estado intermedio de la materia entre el sólido y el líquido, el estado líquido-cristalino o mesomórfico⁽¹⁾. Los cristales líquidos, a pesar de considerarse un estado intermedio de la materia poseen algunas características propias⁽²⁾.

No hay un método simple para clasificar el estado líquido-cristalino. Sin embargo, se suelen clasificar en termotrópicos y liotrópicos^{3,4}. Son los sistemas liotrópicos los más comunes en las estructuras biológicas.

Los sistemas liotrópicos se forman al mezclar ciertas sustancias (generalmente algunos tensioactivos o polímeros) con un disolvente apropiado, pudiéndose generar diversas geometrías. De ellas la más frecuente es la estructura laminar.

Es un hecho bien conocido que ligeros cambios de composición y/o temperatura pueden provocar transiciones estructurales y con ellas significativas modificaciones de las propiedades reológicas⁵ de ahí la importancia de establecer con detalle el diagrama de fases de un sistema dado. Es importante destacar que los cristales líquidos liotrópicos formados con la presencia de tensioactivos encuentran numerosas aplicaciones en diversos campos. En la industria de detergentes y productos afines forman parte de diversas formulaciones⁶. En cosmética⁷ y farmacia^{7,8,9} se usan como vehículos o medio de solubilización de principios activos. En la tecnología de emulsiones se pueden utilizar como estabilizantes dado que forman bicapas o multicapas líquido-cristalinas que rodean la gota confiriéndole una mayor resistencia mecánica y desfavoreciendo procesos de coalescencia^{10,11}. En biología se utilizan para simulación de membranas, formación de vesículas y extracción de péptidos y proteínas¹². Se han estudiado sus posibilidades como lubricantes similares a grasas utilizando disolventes no acuosos¹³. En la preparación de partículas finas monodispersas¹⁴, etc.

A pesar de las diversas aplicaciones que poseen los cristales líquidos y de la importancia que tiene una caracterización reológica, el número de publicaciones al respecto es escaso. Hasta ahora la mayoría de los estudios realizados se ha centrado únicamente en la determinación de las propiedades de flujo en cizalla, mediante curvas de flujo y en el estudio del flujo transitorio de sistemas binarios tensioactivo/agua. Por otro lado, es aún más acusada la escasez de estudios sobre la reología de sistemas líquido-cristalinos más complejos, como los encontrados en sistemas ternarios en los que se solubiliza un tercer componente en el medio hidrófilo o hidrófobo, según su naturaleza química.

Por todo lo mencionado anteriormente el objetivo del presente trabajo se centra en el estudio de la influencia de la concentración de tolueno, a relación tensioactivo/agua constante, en el comportamiento viscoelástico lineal de sistemas líquido-cristalinos laminares ternarios que contienen un tensioactivo no iónico, hidrocarburo aromático y agua.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Productos y Preparación

El tensioactivo empleado es de la firma SIGMA, se conoce comercialmente como Triton N-101 y su nombre químico es polietilenglicol (EOM = 10) nonilfenil éter. En este trabajo se utilizará la siguiente nomenclatura para referirse a este tensioactivo PGNE-10.

Como hidrocarburo aromático se ha utilizado el tolueno, de calidad analítica, suministrado por la firma PANREAC. Los sistemas ternarios se han preparado a partir de los sistemas binarios tensioactivo/agua obtenidos: a) pesando la cantidad de tensioactivo correspondiente a la concentración de estudio; b) incorporando la cantidad de agua requerida y c) calentando el conjunto a unos 60°C para facilitar la dispersión. Una vez preparado se añade el tolueno poco a poco homogeneizando con la ayuda de un agitador magnético. Finalmente se mantienen a la tempera-

TABLA I
Composición de los sistemas estudiados

Sistema	% N-101	% Agua	% Tolueno	N101/agua
38,2/57,5	38,2	57,5	4,3	0,66
34,5/52	34,5	52,0	13,5	
47,9/48	47,9	48,0	4,1	1,00
44,5/45	44,5	45,0	10,5	
40,5/41	40,5	41,0	18,5	
56/38	56,0	38,0	6,0	1,50
53,9/36,1	53,9	36,1	10,0	
49/33	49,0	33,0	18,0	

tura ambiente hasta el momento de ser estudiado a la temperatura de trabajo.

Las composiciones, en tanto por ciento en peso, de los sistemas estudiados se muestran en la Tabla I.

2.2. Aparatos y Técnicas

Se han determinado las propiedades viscoelásticas lineales mediante ensayos dinámicos de baja amplitud en un reómetro de esfuerzo controlado RS100 de la firma «Haake» utilizando un sensor de geometría cono-placa de 4° de ángulo y 60 mm de diámetro.

2.3. Protocolo experimental

Todas las muestras se han sometido a la misma historia termomecánica previa consistente en termostatarlas durante al menos 30 minutos a la temperatura de trabajo, 25 °C, en un circulador Haake «DC1», que asegura una precisión de $\pm 0,1$ °C, que además bombea agua a la temperatura seleccionada al circuito de atemperación del reómetro. Posteriormente se cargan en el sistema sensor donde se mantienen 20 minutos antes de iniciar las medidas, para asegurar que todas las muestras presenten el mismo proceso de relajación estructural.

La determinación del intervalo viscoelástico lineal se ha realizado mediante barridos de esfuerzos a una frecuencia fijada de 6,28 rad/s.

La influencia de la frecuencia, el espectro viscoelástico mecánico, se ha estudiado mediante un programa de subida de frecuencias desde $2 \cdot 10^{-3}$ a 10^2 rad/s a un esfuerzo de cizalla que se localiza dentro del intervalo viscoelástico lineal previamente determinado.

Los resultados presentados son la media de al menos dos replicados.

De acuerdo con el diagrama de fases del sistema PGNE-10/Tolueno/Agua, previamente establecido¹⁵, las composiciones bajo estudio, caracterizadas por presentar una misma relación tensioactivo/agua, muestran una estructura de cristal líquido laminar.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Determinación del Intervalo Viscoelástico Lineal

El intervalo de esfuerzos de cizalla en el que las funciones viscoelásticas módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdidas (G'') se mantienen esencialmente constantes delimita el dominio viscoelástico lineal. La realización de ensayos dinámicos en este intervalo garantiza la no destrucción irreversible de la muestra y por tanto permite relacionar los resultados obtenidos con la microestructura de la misma.

Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 1 a 3 donde se representan G' y G'' , frente al esfuerzo de cizalla para sistemas líquido-cristalinos laminares que poseen la misma relación tensioactivo/agua. Como se puede observar la mayoría de los sistemas presentan la peculiaridad de que la componente viscosa, G'' , sale del intervalo viscoelástico lineal por ligero aumento con el esfuerzo

de cizalla seguido de un acusado descenso. Este comportamiento no es común aunque se ha encontrado para algunas dispersiones de cristales líquidos laminares¹⁶, suspensiones^{17,18} y emulsiones concentradas o/w¹⁹. Los valores de los esfuerzos de cizalla críticos a los que se inicia la salida del dominio viscoelástico lineal se representan frente a la relación tensioactivo/agua en la Figura 4.

En los dos sistemas de relación tensioactivo/agua en torno a 0,66 el dominio viscoelástico lineal crece con el contenido en tolueno.

Cuando la relación tensioactivo/agua aumenta hasta un valor de aproximadamente 1 se tiende a alcanzar un máximo en el esfuerzo de cizalla crítico con la concentración de tolueno; concretamente a un valor de ésta de 10,5%. Esta misma tendencia es la que se observa cuando la relación tensioactivo/agua es de aproximadamente 1,5. En este caso, el dominio viscoelástico lineal mayor lo presenta el sistema con 10% de tolueno.

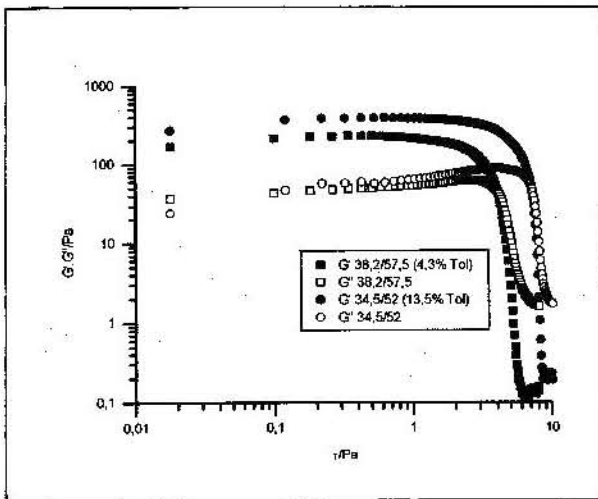


Fig. 1. Intervalo viscoelástico lineal para sistemas líquido-cristalinos laminares que poseen una relación tensioactivo/agua en torno a 0,66.

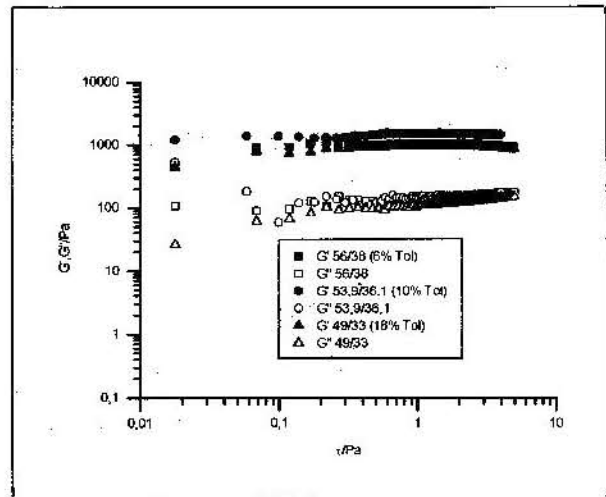


Fig. 3. Intervalo viscoelástico lineal para sistemas líquido-cristalinos laminares que poseen una relación tensioactivo/agua en torno a 1,5.

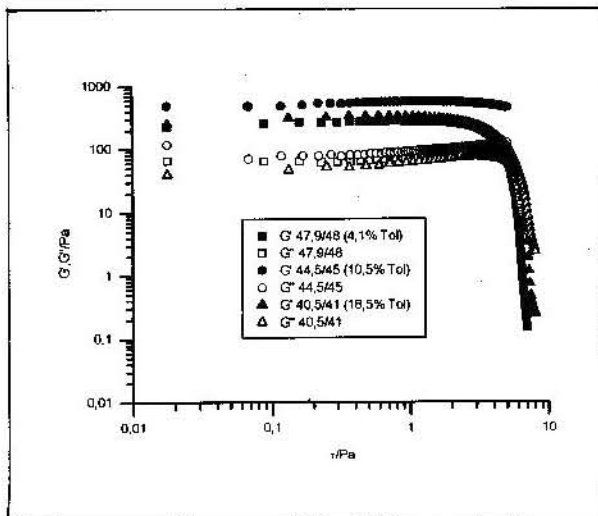


Fig. 2. Intervalo viscoelástico lineal para sistemas líquido-cristalinos laminares que poseen una relación tensioactivo/agua en torno a 1.

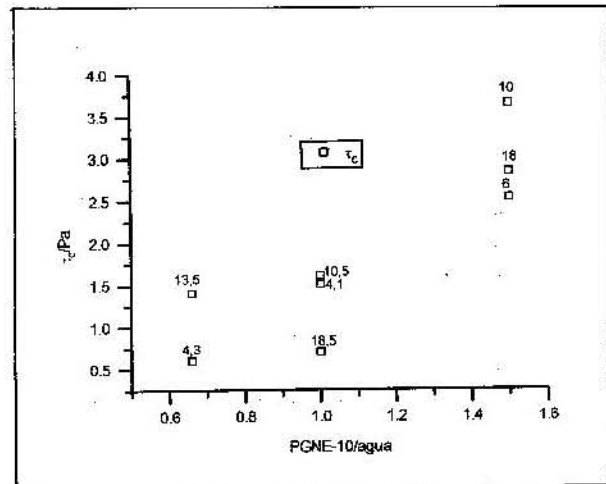


Fig. 4. Esfuerzos de cizalla críticos a los que se inicia la salida del dominio viscoelástico lineal frente a la relación tensioactivo/agua. Junto a cada punto se detalla el porcentaje de tolueno.

En la Figura 4 también se puede observar que a medida que aumenta la relación tensioactivo/agua también lo hace el esfuerzo crítico.

Es importante destacar que la variación del esfuerzo crítico resulta ser dependiente del módulo complejo, G^* , de ahí que, como veremos más adelante, su variación con la concentración de tolueno sea similar a la variación del módulo «plateau».

Por otro lado, la deformación crítica para que se produzca la salida del dominio viscoelástico lineal del sistema se mantiene constante en un 95% de los casos, siendo su valor de aproximadamente $3,3 \cdot 10^{-3} \pm 0,9 \cdot 10^{-3}$.

3.2. Espectro viscoelástico. Influencia de la frecuencia

La dependencia de los módulos G' y G'' respecto a la frecuencia (Figs.5 y 6) es, en todos los casos, propia de sistemas muy estructurados en los que G' presenta valores muy superiores a los de G'' . A las frecuencias más bajas se puede observar la zona "plateau" del espectro mecánico, con un mínimo en G'' . A partir de la frecuencia que

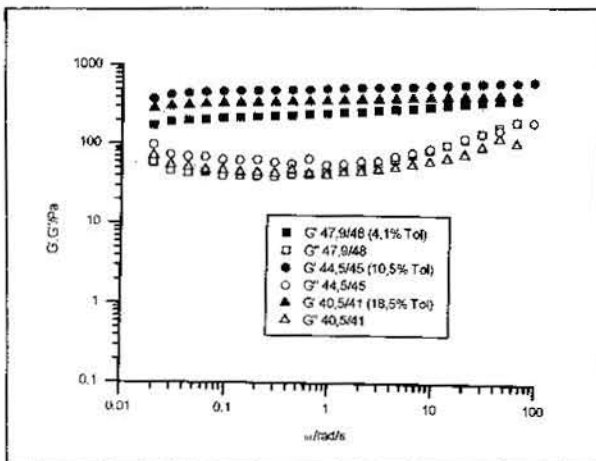


Fig. 5. Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares que poseen una relación tensioactivo/agua en torno a 1.

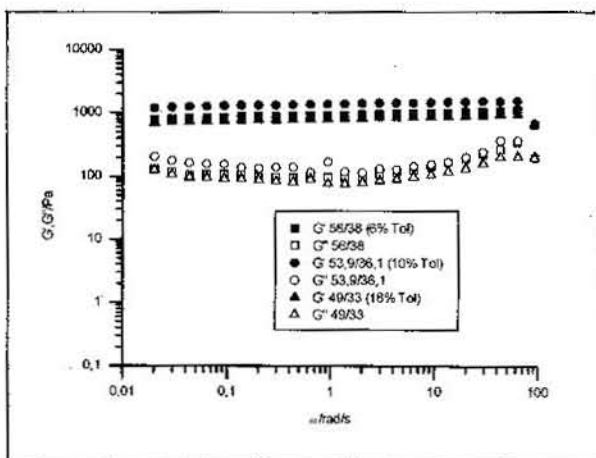


Fig. 6. Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares que poseen una relación tensioactivo/agua en torno a 1,5.

localiza dicho mínimo de G'' , aumentan los valores tanto de G' como de G'' , de forma más pronunciada para ésta última. Esta frecuencia crítica localiza el valor de G' conocido como módulo "plateau" y el inicio de la zona de transición⁽²⁰⁾.

A un valor de la relación tensioactivo/agua en torno a 0,66, tanto G' como G'' crecen con el contenido en tolueno si bien las diferencias en G'' son mucho menores (gráfica no presentada).

Cuando la relación tensioactivo/agua es del orden de 1 se encuentra que la adición de tolueno da lugar a un máximo en los valores de G' para un contenido del 10,5% mientras que los valores de G'' son similares. Este mismo comportamiento es el encontrado para un valor de la relación tensioactivo/agua en torno a 1,5, es decir, aparece un máximo en la componente elástica para contenido de tolueno en torno al 10%.

Respecto al aumento de la relación tensioactivo/agua se observa que para el valor más alto estudiado de ésta se obtienen los mayores niveles de elasticidad, y dado que los valores de G'' son similares, el mayor grado de estructuración.

A partir del mínimo en las gráficas doblemente logarítmicas de G'' o mejor de la tangente del ángulo de desfase, $\text{tg} \delta$, frente a la frecuencia se puede obtener de modo aproximado el valor del módulo "plateau", G_N^0 ⁽²¹⁾:

$$G_N^0 = [G']_{\text{tg} \delta \rightarrow \text{mínimo}}$$

Mediante el parámetro G_N^0 se pueden obtener valores reducidos de los módulos de almacenamiento y pérdidas, obteniéndose una normalización satisfactoria para la primera de estas dos funciones viscoelásticas⁽¹⁵⁾. Por otro lado, el módulo «plateau» es además interesante para comparar mediante un sólo parámetro las diferencias en niveles de valores de G' . Sus valores se representan en la Figura 7.

A la vista de los resultados se puede deducir que la mesofase laminar alcanza el mayor nivel de estructuración a aproximadamente 10% de tolueno y alta relación tensioactivo/agua. El comportamiento encontrado podría ser analizado en base al parámetro de empaquetamiento crítico, CPP, para la existencia de las distintas formas de agregados micelares y de cristal líquido⁽²²⁾. Cuando el contenido en tolueno es bajo, el CPP debe presentar un valor pequeño, alejado del intervalo óptimo para la formación del cristal líquido laminar, entre 1/2 y 1. Los sistemas con una concentración de tolueno en torno al 10% y alta relación tensioacti-

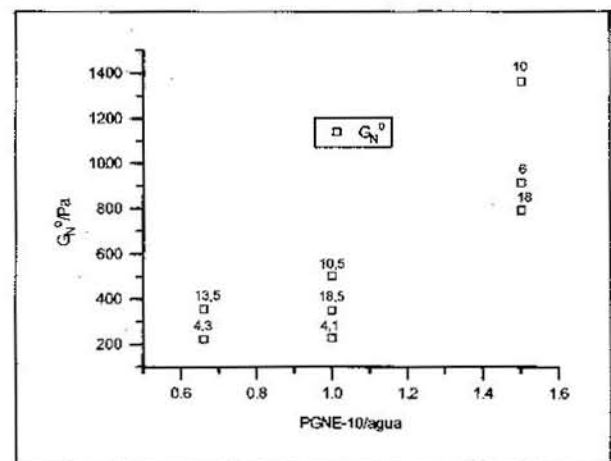


Fig. 7. Valores del módulo "plateau" frente a la relación tensioactivo/agua.

vo/agua se encuentran en la zona del cristal líquido laminar mejor definida, alejados de sus composiciones extremas por lo que es probable que dicho parámetro presente un valor óptimo para la mencionada estructura. Finalmente, la alta concentración de tolueno debe estar asociada a valores del CPP próximos a superar el valor 1, esto es, a la transición a la fase micelar inversa L_2 .

3.3. Espectros de Relajación

Haciendo uso de los datos de los ensayos viscoelásticos dinámicos obtenidos mediante cizalla oscilatoria de baja amplitud se han determinado los espectros de relajación, empleando para ello un método de regresión lineal iterativo²⁸. Básicamente consiste en promediar un número q de espectros en los que se emplean conjuntos de n tiempos de relajación, uno por década de frecuencia, desplazados unos con respecto a los otros de un espectro a otro. Para modelizar los espectros se ha usado la siguiente ecuación empírica²⁹:

$$H(\lambda) = (\alpha\lambda^m + \beta\lambda^n)/(1+(\lambda/\lambda_c)^p) \quad (1)$$

donde α y m hacen referencia a la zona de transición, β y n a la zona "plateau" y λ_c y $(n-p)$ a la zona de relajación terminal del espectro. Los parámetros α y β se definen de la forma siguiente:

$$\alpha = H_m/(m-n) \lambda_c^n$$

$$\beta = H_n/(n-m) \lambda_c^m$$

El parámetro H_0 viene dado por el valor que toma el espectro para $\lambda = \lambda_c$, siendo λ_c un tiempo de relajación crítico que define la transición entre la zona de caída inicial (transición) y la región "plateau".

A título de ejemplo, en las Figuras 8 y 9 se presentan algunos espectros calculados a partir del método de regresión lineal iterativo. Junto a ellos se muestra el ajuste correspondiente a la ecuación (1), resultando ser muy satisfactorio en todos los casos (ver parámetros en la Tabla II). Para relación tensioactivo/agua de 0,66 el sistema con contenido en tolueno inferior al 5% presenta un espectro diferente al de concentración en tolueno superior. En ambos casos se presenta el inicio de la zona de transición y una zona "plateau" pero las diferencias radican en la extensión de dichas zonas. En el primer caso la extensión de la zona

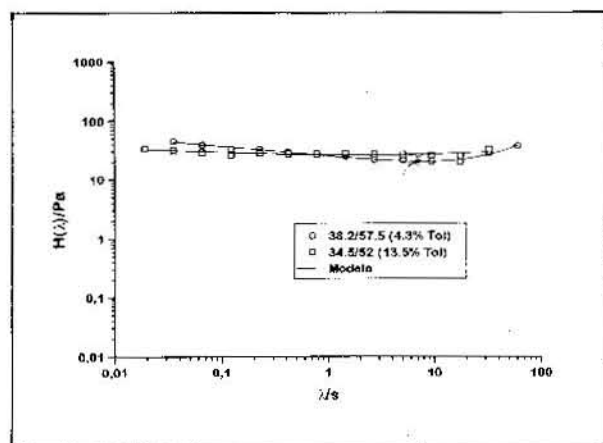


Fig. 8. Espectros de relajación y ajustes de los mismos para sistemas que poseen una misma relación tensioactivo/agua: 0,66.

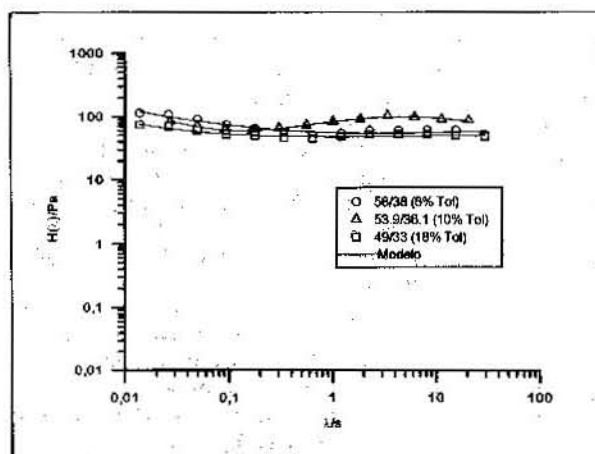


Fig. 9. Espectros de relajación y ajustes de los mismos para sistemas que poseen una misma relación tensioactivo/agua: 1,5.

TABLA II
Parámetros de ajuste correspondientes a la ecuación (1)

Sistema	α	β	λ_c	m	n	p
38,2/57,5	24,03	0,28	-	-0,18	1,08	-
34,5/52	0,03	25,77	-	-1,31	-0,03	-
47,9/48	16,03	1,76	-	-0,24	0,57	-
44,5/45	2,42	29,48	-	-0,76	0,06	-
40,5/41	0,53	23,75	-	-0,98	0,01	-
56/38	17,79	35,30	-	-0,40	0,11	-
53,9/36,1	9,97	101,8	2,33	-0,55	0,60	0,89
49/33	3,34	42,24	-	-0,58	0,04	-

"plateau" es sustancialmente inferior a la encontrada en el segundo. En este caso, por tanto no se pueden comparar los valores de las pendientes asociadas a la zona "plateau" puesto que en uno de los sistemas (38,2/57,5) este valor está degenerado, al estar poco definida dicha zona.

Cuando la relación tensioactivo/agua es del entorno de 1 de nuevo hay un sistema, el 47,9/48 (con porcentaje de tolueno inferior al 5%), que presenta una zona de transición mejor definida que la "plateau" estando, por tanto, el valor de la pendiente asociada a dicha zona degenerado. Del resto de sistemas es el de 10,5% de tolueno el que presenta una mayor pendiente asociada a la zona "plateau".

A relación tensioactivo/agua de 1,5 todos los espectros de los sistemas considerados se caracterizan por presentar una amplia zona "plateau" y una pequeña zona de transición. Es importante destacar que el sistema con 10% de

tolueno muestra una forma de $H(\lambda)$ en la zona "plateau" muy peculiar, caracterizada por la existencia de un máximo. Cuando el contenido en tolueno aumenta el espectro en la zona "plateau", ya no presenta valores máximos y su pendiente es menos positiva.

Los valores de $H(\lambda)$ y de "n" (pendiente asociada a la zona "plateau") varían de forma coherente con la existencia de una zona en la que se alcanzan valores próximos al óptimo del parámetro de empaquetamiento para la formación del cristal líquido laminar. Además, dado que un mayor valor de "n" se corresponde con un mayor desarrollo de entrelazamientos entre las unidades estructurales responsables del flujo, es decir, a un mayor nivel de interacciones entre las bicapas que constituyen los monodominios líquido-cristalinos y entre los monodominios que conforman la estructura policristalina, parece ser que la solubilización de tolueno, a relación tensioactivo/agua constante, provoca un máximo en estas interacciones para una concentración del orden del 10% en peso.

4. CONCLUSIONES

Se ha establecido que el comportamiento viscoelástico lineal de sistemas líquido-cristalinos ternarios que contienen el tensioactivo no iónico polietoxilado PGNE-10/tolueno/agua es tipo gel débil con valores de la componente elástica superiores a los de la viscosa y sin que aparezca, generalmente, a baja frecuencia tendencia alguna a alcanzar la zona de relajación terminal.

La caracterización viscoelástica lineal mediante ensayos dinámicos revela que el cristal líquido laminar presenta un nivel de interacciones entre monodominios máximo a relación tensioactivo/agua alta y concentración de tolueno en torno al 10% en peso. Es en esta zona donde se propone que el parámetro crítico de empaquetamiento debe adoptar un valor óptimo para la formación del cristal líquido laminar.

Se ha descrito el comportamiento viscoelástico lineal mediante el modelo de Maxwell Generalizado aplicando un método de regresión lineal iterativo obteniéndose los correspondientes espectros de relajación. Tanto la forma de los espectros como los valores de la pendiente asociada a la zona "plateau" son coherentes con la existencia de un óptimo en el parámetro CPP correspondiente a una región del diagrama de fases bien definida: alta relación tensioactivo/agua y concentración de tolueno en el entorno del 10% en peso.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es parte de un proyecto de investigación subvencionado por la CICYT (proyecto de investigación PB92-0664). Los autores hacen constar su agradecimiento por la ayuda financiera recibida.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Ekwall, P.: «Advances in Liquid Crystals. Volume 1». Academic Press. New York (1975).
- (2) Brown, G.H.; Crooker, P.P.: *Chem. Eng.*, 31, 24-37 (1983).
- (3) Brown, G.H. y Wolken, J.J.: «Liquid Crystals and Biological Structures». Academic Press, N. York, 9 (1979).
- (4) Hartshone, N.H.: «The Microscopy of Liquid Crystals». Microscope Publications Ltd. London (1974).
- (5) Rounds, R.S.: «Structure and Flow in Surfactant Solutions». Eds. C.,A. Herb, R.K. Prud'homme. American Chemical Society. Washington (1994).
- (6) Barnes, H.A.: «Rheometry Industrial Applications». Walters, John Wiley and Sons. N. York, 31 (1980).
- (7) Fördedal, H.; Sjöblom, J.; Saeten, J.O. and Gestblom, B. J.: *Colloid Interf. Sci.*, 150, 295-304 (1992).
- (8) Engström, S.: *Lipid Technol.*, 2, 42 (1990).
- (9) Müller-Goymann, C.C.: *Acta Pharm. Technol.*, 33, 126 (1987).
- (10) Friberg, S.E.: *Adv. Colloid Interface Sci.*, 32, 167 (1990).
- (11) Riego, M.B. y Gómez Herrera, C.: *Grasas y Aceites*, 39, 44-51 (1988).
- (12) Goldstein, R.E. y Leibler, S.: *Phys. Rev. Letters*, 61, 2213 (1987).
- (13) Lockwood, F.E.; Benchaita, M.T. y Friberg, S.E.: *Asle Transactions*, 30, 539-548 (1987).
- (14) O'Sullivan, E.C.; Patel, R.C. and Ward, A.J.I.: *J. Colloid Interf. Sci.*, 146, 582-585 (1991).
- (15) Alfaro, M.C et al.: Tesis Universidad de Sevilla (1997).
- (16) Mckay, K.W.; Miller, W.G.; Puig, J.E. y Franses, E.I.J.: *Dispersions sci. and Technology*, 12, 37-58 (1991).
- (17) Tadros, T.F.: *Langmuir*, 6, 28-35 (1990).
- (18) Raghavan, S.R. and Khan, S.A.: *J. Colloid Interf. Sci.*, 185, 57-67 (1997).
- (19) Partal, P.: Tesis de la Universidad de Sevilla (1995).
- (20) Collyer, A.A. y Clegg, D.W.: «Rheological Measurement». Elsevier Applied Science. London y N. York (1988).
- (21) Wu, S.J.: *Polymer Sci.*, 27, 723 (1989).
- (22) Israelachvili, J.N.: «Intermolecular and Surface Forces». Academic Press. London (1985).
- (23) Martínez, F.: Tesis de la Universidad de Huelva (1996).
- (24) Madiedo, J.M.: Tesis de la Universidad de Sevilla (1996).