

R.9162

# UNIVERSIDAD DE SEVILLA

## Facultad de Química

X  
6.15 11

copie 844064

### COMPORTAMIENTO FASICO Y REOLOGICO DE UN SISTEMA TENSIOACTIVO NO IONICO/TOLUENO/AGUA

Sevilla, Diciembre de 1996

M<sup>a</sup> del Carmen Alfaro Rodríguez



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Depositado en DPTO. INGENIERIA QUIMICA  
de la FAD. QUIMICA  
de esta Universidad desde el día 8-ENERO-97  
hasta el día 29-ENERO-97  
Sevilla 29 de ENERO do 1997

Departamento de EL DIRECTOR DEL DPTO. INGENIERIA QUIMICA

### INGENIERIA QUIMICA

### VOL. II

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral  
al folio 2 número 13 del libro  
correspondiente.

Sevilla, 20-12-96

El Jefe del Negociado de Tesis.

D.A. [Signature]

**COMPORTAMIENTO FASICO Y REOLOGICO DE UN**  
**SISTEMA TENSIOACTIVO NO IONICO/TOLUENO/AGUA**

Memoria que presenta M<sup>a</sup> DEL CARMEN ALFARO RODRIGUEZ para aspirar al Grado  
de Doctor en Ciencias Químicas

Sevilla, Diciembre de 1996



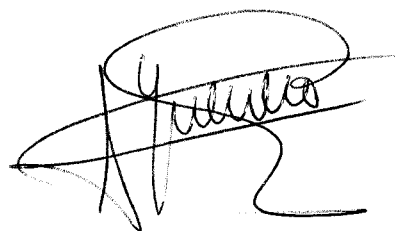
Fdo. M<sup>a</sup> del Carmen Alfaro Rodríguez

Este trabajo ha sido dirigido por los Profesores Titulares de Ingeniería Química  
Dr. D. **JOSE MUÑOZ GARCIA** y Dr. D. **ANTONIO GUERRERO CONEJO**.

Sevilla, Diciembre de 1996

A stylized, cursive handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the left.

Fdo. Dr. José Muñoz

A stylized, cursive handwritten signature in black ink, featuring a large, rounded loop at the top and a long, sweeping horizontal stroke at the bottom.

Fdo. Dr. Antonio Guerrero

D. **Antonio Roselló Segado**, Director del Departamento de Ingeniería Química, de la Universidad de Sevilla

CERTIFICA:

Que la Tesis Doctoral presentada por Dña. **M<sup>a</sup> del Carmen Alfaro Rodríguez** ha sido realizada dentro del Programa de Doctorado "INGENIERIA QUIMICA".

Sevilla, a 19 de Diciembre de 1996

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'AR', written in a cursive style.

Fdo. Antonio Roselló Segado

## ***Agradecimientos***

*La presente memoria es el resultado de muchos años de trabajo en los que, afortunadamente, no me he encontrado sola. Quiero expresarle a los profesores Dr. José Muñoz García y Dr. Antonio Guerrero Conejo mi más sincero agradecimiento por su dirección, continua e inestimable colaboración y, especialmente por su amistad. Al grupo de investigación de Reología y a los restantes miembros del Departamento de Ingeniería Química, donde incluyo al personal técnico y de administración, por haber conseguido un ambiente de trabajo agradable.*

*A Juan porque ha sabido apoyarme y estimularme en todos aquellos momentos de dificultad que en esta larga trayectoria no han sido pocos.*

*M<sup>a</sup> Carmen Alfaro*

*A mis padres*

**Mari**

**INDICE**

<b>1. INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS</b>	<b>5</b>
<b>3. EXPERIMENTAL</b>	<b>58</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>68</b>
<b>5. CONSIDERACIONES ESTRUCTURALES</b>	<b>218</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>230</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>235</b>
<b>8. APENDICES</b>	<b>244</b>

## **V. INTERPRETACION ESTRUCTURAL DE LOS RESULTADOS**

<b>1. DISPERSIONES DE CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES</b>	<b>219</b>
<b>2. CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES</b>	<b>228</b>



***Dispersiones de cristales líquidos laminares***

Como paso previo al análisis estructural de los resultados reológicos obtenidos para estas dispersiones es conveniente revisar el origen de su formación. Aparecen en el diagrama de fases relativamente cerca del vértice correspondiente al 100% de agua. Los sistemas estructuralmente más sencillos son los formados por dispersiones de porciones líquido-cristalinas laminares en un medio acuoso isótropo, que lógicamente debe corresponder a una estructura micelar de estructura de disco o bicapa precursora del cristal líquido laminar. Como se ha mencionado en la parte de antecedentes bibliográficos, el orden líquido cristalino se alcanza como consecuencia de la existencia de interacciones micelares fuertes. Dado que se ha utilizado un tensioactivo no iónico, la naturaleza de dichas interacciones debe estar relacionada con la existencia de fuerzas de repulsión estéricas entre los grupos hidrófilos de micelas adyacentes y fuerzas asociadas a la solvatación de dichos grupos (Tiddy, G.J.T. 1980). El uso de tensioactivos no iónicos con grupos polietilenglicol en su molécula, como es el caso del Triton N-101, implica una solvatación basada en la formación de puentes de hidrógeno con moléculas de agua. Dentro del campo de existencia de las micelas es posible encontrar manifestaciones de propiedades viscoelásticas, atribuibles al hecho de que al aumentar la concentración de tensioactivo en un sistema determinado, lo hace también el número y tamaño de las micelas. Esto llega a provocar un solapamiento de las capas de hidratación de micelas adjuntas, impidiendo el movimiento libre de dichas micelas en un campo de flujo. El inicio del orden líquido-cristalino está ligado al aumento de las interacciones intermicelares, provocando una transición desorden-orden sin cambio de forma micelar. La existencia de dispersiones de cristales líquidos debe estar favorecida por la distribución del número de grupos etoxi del Triton N-101, que presenta un valor medio de 10. Un menor número de grupos etoxilados disminuye el carácter hidrófilo del tensioactivo y por tanto también el balance hidrófilo-lipófilo (HLB). La existencia de fracciones del tensioactivo con distinto HLB puede implicar tendencias distintas al conseguimiento del orden líquido-cristalino. Algo parecido se ha constatado en dispersiones acuosas de un estearato de sacarosa comercial, en las que se forman dispersiones acuosas de mesofases laminares a concentraciones muy bajas de tensioactivo; hecho que se ha atribuido

a la existencia de significativas proporciones de fracciones di y triester, comparadas con las de monoester (Calahorra et al, 1992).

La estructura de las dispersiones de porciones líquido-cristalinas en un medio continuo isótropo de naturaleza micelar basada en formas de disco, probablemente consiste en “microgotas” esféricas o elipsoidales de naturaleza líquido-cristalina, como se deduce de la textura de esferulitas distribuidas sobre un fondo isótropo que se observa en las fotomicrografías correspondientes (Figuras IV-1.1 a IV-1.3). Otra forma de denominar a estas pequeñas esferas cerradas con estructura básica de bicapa es vesículas. En otros estudios se han detectado estas estructuras con mayor seguridad utilizando microscopía electrónica de transmisión con crio-fractura de muestras (FFTEM), habiéndose detectado la existencia de vesículas multilaminares o unilaminares con distintas distribuciones de tamaños, siempre en sistemas extremadamente acuosos en los límites de la región líquido-cristalina laminar (Hoffmann et al, 1992).

Las dispersiones caracterizadas por un medio continuo dominado por la mesofase laminar deben presentar una textura fundamentalmente constituida por grandes dominios laminares en forma de placas planas que colisionan formando la imagen de pliegues o láminas estratificadas que se observa en algunas de las fotomicrografías obtenidas (Figura IV-1.5). Normalmente el campo completo de observación entre el porta y el cubre, permite visualizar para una misma muestra no una única textura. De hecho se pueden observar también texturas blanquecinas poco definidas y la coexistencia de esferulitas asociables a la formación de vesículas. La coexistencia de vesículas con amplios campos formados por bicapas se puede avalar por los estudios realizados para sistemas de estructura similar mediante microscopía óptica con contraste de fases y sobre todo mediante FFTEM. Para sistemas ternarios octanoato de sodio/ decanol/ agua se utilizaron ambas técnicas ( James y Heathcock, 1981). Hoffmann (1994), ha utilizado FFTEM para definir diagramas de fases de tensioactivo anfóteros: óxido de alquildimetil amina/ hexanol/ agua en regiones de alto contenido en agua, caracterizando fases monofásicas y dispersiones con estructuras laminares y bicontinuas ( $L_3$ ). Ambos estudios indican que a medida que el porcentaje de agua disminuye lo hace también el número de vesículas en relación al espacio ocupado por estructuras de mayor tamaño del tipo placas planas, más propias de lo que sería esperable para la mesofase laminar. Hoffmann (1994) ha propuesto que la turbidez de las dispersiones,

también observada en las estudiadas en este proyecto, se podría deber a la coexistencia de vesículas y bicapas. El mismo autor relaciona la baja birrefringencia de estas dispersiones con la existencia de vesículas de gran tamaño.

Respecto a los resultados obtenidos en ensayos oscilatorios para las dispersiones de cristales líquidos laminares, se puede destacar la forma en que se produce la salida del dominio viscoelástico lineal.  $G''$  aumenta con el esfuerzo aproximadamente cuando  $G'$  cae en las dispersiones más estructuradas. Esto ha sido también detectado en dispersiones  $L_1/L\alpha$  del tensioactivo aniónico AOT, tanto con sensores cono-placa como placa-placa. (McKay et al, 1991) En este trabajo se demostró también que barridos de frecuencia a deformaciones por cizalla progresivamente mayores que la máxima para comportamiento lineal causaba un aumento inicial de  $G''$ , pero a la mayor deformación utilizada,  $G''$  comenzaba a disminuir a las frecuencias más bajas. Desafortunadamente, no hubo constatación de si a deformaciones superiores  $G''$  seguía disminuyendo o no. Aunque en el estudio realizado en este proyecto no se ha alcanzado un esfuerzo de cizalla suficientemente elevado para constatarlo, los resultados encontrados para el sistema 20/50 son reveladores. Por un lado,  $G''$  aumenta con el esfuerzo de cizalla aplicado al producirse el inicio de la salida de zona lineal. Por otro, la curva de flujo de la muestra no precizallada refleja un comportamiento newtoniano, al igual que la curva de la muestra precizallada, siendo la viscosidad inferior a la viscosidad dinámica en los intervalos de frecuencias y velocidades de cizalla cubiertos experimentalmente. Por tanto, es lógico pensar que  $G''$  en un barrido de esfuerzos terminaría cayendo como consecuencia de un descenso significativo de estructuración. Esto si se ha podido comprobar experimentalmente tanto para algunos sistemas monofásicos de estructura  $L\alpha$  de este estudio como en sistemas similares  $L\alpha$  que solubilizan heptano en lugar de tolueno (Cordobés, F. 1996). En resumen, se puede proponer que este mecanismo de salida de comportamiento lineal implica una reorganización estructural transitoria del polidominio líquido-cristalino que conduce a un aumento de la componente viscosa antes de que se produzca un descenso definitivo. Se podría argumentar que el fenómeno se debe a un proceso de relajación estructural del polidominio tras la carga en el sistema sensor. No obstante, el hecho de que los valores de  $G''$  a bajos esfuerzos de cizalla se mantengan prácticamente constantes, así como que no se aprecie el fenómeno para  $G'$ , pone en duda dicha interpretación. Otras publicaciones sobre sistemas dispersos concentrados, tales como

suspensiones (Tadros, 1990) y emulsiones estabilizadas con un palmitato de sacarosa (Partal, 1995) dan cuenta de salidas de zona lineal del mismo tipo aunque no aportan información sobre el origen de dicha respuesta. El caso de las dispersiones caracterizadas por un medio continuo laminar es más complejo ya que en los intervalos en que es posible un comparación fiable entre la viscosidad y la viscosidad dinámica, ésta presenta menores valores que aquélla, indicando que se ha producido un claro efecto de estructuración inducida por cizalla..

Las dispersiones menos estructuradas, las de tipo unidades  $L\alpha$  distribuidas sobre un medio continuo micelar y baja relación tensioactivo/agua, presentan una salida de zona lineal con caídas tanto de  $G'$  como  $G''$ . Este comportamiento y la forma de sus espectros mecánicos son similares al mostrado por dispersiones del mismo tipo formadas por un estearato de sacarosa de alto HLB 15 (Calahorro, et al 1992).

El hecho de que a baja relación tensioactivo/agua, 0,3, la incorporación de tolueno provoque inicialmente un cambio del tipo de dispersión con un descenso de la extensión de la zona viscoelástica lineal y un cambio drástico del espectro mecánico, más importante al aumentar dicha concentración de tolueno, demuestra que un exceso de la cantidad de tolueno solubilizado distorsiona la incipiente estructura laminar dando lugar a un descenso de orden en el sistema. No obstante, se debe resaltar la importancia de la relación tensioactivo/agua como variable muy sensible ya que es capaz de compensar el efecto destructor de estructura de la voluminosa molécula de tolueno, como demuestran los resultados obtenidos con el sistema 20/50 (relación: 0,4). En cualquier caso, los bajos valores de sus funciones viscoelásticas dinámicas y la distinta forma de las curvas normalizadas tanto de  $G'$  como de  $G''$  permite diferenciar claramente esta dispersión de las dominadas por la estructura  $L\alpha$ . Las diferencias se confirman al comparar el complicado comportamiento de flujo de estas últimas dispersiones con el comportamiento newtoniano del sistema 20/50, atribuible a una severa destrucción estructural causada por cizalla. Esto es una indicación del efecto distorsionador de una alta concentración de tolueno solubilizado cuando esta dispersión es obligada a fluir.

Por otro lado, un aumento de la relación tensioactivo/agua en las dispersiones dominadas por la mesofase laminar conduce a un aumento progresivo de  $G_N^0$ , atribuible a un desarrollo paralelo de la estructura laminar, con un mayor nivel de interacciones entre los

monodominios, de mayor tamaño, que conforman el incipiente polidominio líquido-cristalino.

De hecho, la forma del espectro mecánico llega a ser muy parecida (el mínimo de  $G''$  a frecuencia intermedia es menos pronunciado) a la de los cristales líquidos monofásicos que aparecen a mayores concentraciones de Triton N-101, aunque los valores de las funciones viscoelásticas dinámicas son inferiores. Las distintas respuestas viscoelásticas lineales son coherentes con la existencia de una menor restricción al movimiento en el caso de las dispersiones, como consecuencia de una inferior concentración de puntos o zonas de contacto entre unidades estructurales del mismo tipo: los monodominios que conforman la estructura policristalina de la matriz de la dispersión o el continuo en el caso de sistemas monofásicos.

Es de resaltar que los comentarios anteriores se pueden apoyar igualmente en los espectros de relajación y ecuación de ajuste correspondiente, siendo el parámetro más importante el asociado con la pendiente de la zona plateau.

El comportamiento de flujo de estas dispersiones ha resultado ser muy sensible a ligeros cambios de composición y muy complejo debido a las diferentes modificaciones estructurales causadas por la cizalla. Los distintos efectos causados por cizalla se pueden atribuir a que:

- a) en una relativamente pequeña zona del diagrama de fases se encuentran dispersiones de distinto tipo: dominadas en su medio continuo por una fase líquida micelar o por una estructura  $L\alpha$  incipiente.
- b) independientemente del tipo de dispersión que se considere, un alto contenido en agua propicia comportamientos aparentemente antitixotrópicos, atribuibles a la existencia de una mayor densidad de defectos en la estructura. Esta situación se ha asociado en la literatura a regiones del diagrama de fases en que la mesofase laminar está próxima a una transición a una fase líquida isotrópica (Oswald y Allain, 1988) sobre todo a alta temperatura (Oswald y Allain, 1985). También se ha asociado a intervalos de composición cercanos a una transición de fases (Hoffmann, 1994), no necesariamente conducente a una fase isotrópica (Franco et al, 1995). En este caso, se asoció a la zona de transición  $L\alpha/V_1$  en el sistema binario Triton N-101/agua.

Una forma de clasificar los defectos es en estables (poros, canales, etc), de origen termodinámico, e inestables (también denominados defectos de textura), mecánicamente inducidos y que se suponen pueden desaparecer transcurrido un tiempo de relajación suficiente. Estos defectos son los responsables de la aparición de fenómenos tales como el “stress undershoot” en experimentos de crecimiento del esfuerzo (Franco et al, 1995) y el mayor descenso de la cantidad de sobreesfuerzo al aumentar la velocidad de cizalla observado para sistemas laminares con alto contenido en agua (Gallegos et al, 1991).

c) una mayor concentración de tolueno parece favorecer la proliferación de defectos mecánicamente inducidos en los sistemas más estructurados. En las dispersiones de medio continuo micelar conduce finalmente a la aparición de un comportamiento newtoniano como consecuencia de la destrucción de la débil estructura bajo cizalla.

d) el porcentaje de tensioactivo en la región estudiada no es una variable tan importante como las anteriores ya que no provoca cambios cualitativos substanciales, a igual contenido de tolueno, tan sólo un esperado aumento de viscosidad y en el caso del sistema 25/60 una manifestación más clara del fenómeno de estructuración por cizalla.

Un análisis de la literatura revela que los defectos termodinámicamente estables están relacionados con la existencia de regiones extremadamente curvadas de las bicapas (Allain y Kleman, 1987 *J.Physique* 48: 1799) (Allain, 1985, *J. Physique* 46, 225) (Oswald y Allain, 1985 *J.Physique* 46, 831). Por otro lado, es conocido que la presencia de tales defectos provoca un fuerte aumento de viscosidad (Horn y Kleman, 1978, *J. Phys.* December) (Oswald y Allain, 1988, *J. Colloid Interface Sci.*, 126, 45) al formarse una zona de enmarañamiento entre interfases curvadas de bicapas vecinas. Además, se ha propuesto que los defectos inducidos mecánicamente, cuya concentración se ve favorecida por la de los defectos estables, también dan lugar a una mayor viscosidad (Gallegos, et al 1988/Jornadas 19) (Barnes, 1990).

La comparación de las representaciones doblemente logarítmicas de la viscosidad compleja frente a la frecuencia y las viscosidades calculadas a partir de curvas de flujo frente a la velocidad de cizalla, permite evaluar el impacto causado por la cizalla en la estructura original. Como era de esperar la regla Cox- Merz no se cumple al tratarse de sistemas muy estructurados y muy sensibles a su textura policristalina inicial.

Las dispersiones de medio continuo dominado por una mesofase  $L\alpha$  incipiente presentan un comportamiento similar para las dos composiciones con mayor porcentaje de agua (20/70 y 25/65). La aplicación de cizalla provoca una estructuración del sistema en tanto en cuanto se aprecia un comportamiento aparentemente antitixotrópico pero en ningún momento la viscosidad es superior a la viscosidad compleja, asociable a la consistencia de la dispersión en condiciones no destructivas. Las distintas propiedades pseudoplásticas indican la existencia de distintos mecanismos de modificación estructural con la cizalla en flujo oscilatorio en el dominio viscoelástico lineal y en flujo viscosimétrico, siendo probable que el tratamiento a alta velocidad de cizalla haya generado un material muy distinto al original, a pesar de los valores relativamente cercanos de la viscosidad de la muestra precizallada y la viscosidad compleja.

Una comparación entre las dispersiones 25/65 y 25/60, de relación tensioactivo/agua similar ( $\approx 0,4$ ), permite analizar el efecto de la sustitución de un 5% de agua por tolueno solubilizado. Conviene insistir en que estas dos dispersiones muestran espectros mecánicos similares en condiciones viscoelásticas lineales, lo cual indica una microestructura muy parecida y por tanto que las posibles diferencias en el número de defectos termodinámicamente estables debido a los distintos contenidos en agua y tolueno no influyen significativamente en las propiedades viscoelásticas lineales.

No obstante, el comportamiento de flujo es muy diferente. La curva de la muestra no precizallada muestra una primera zona pseudoplástica en la que la viscosidad es inferior a la viscosidad compleja. En esta zona se ha tomado una fotomicrografía (Figura XX), deteniendo una experiencia a una velocidad de cizalla de  $10 \text{ s}^{-1}$  y observarla bajo microscopía con luz polarizada. La manipulación que lleva consigo recoger la muestra del sensor y colocarla entre el porta y cubre para su observación por microscopía con luz polarizada se ha realizado con el mayor cuidado posible para conseguir una imagen que se corresponda con la textura alcanzada a la velocidad de cizalla de que se trate. A medida que la velocidad de cizalla máxima a que se han sometido las muestras retiradas para observación aumenta este problema es cada vez menos preocupante. Se observa una textura en la que se aprecia claramente el alineamiento de dominios laminares en el sentido del flujo. En la figura YY, se presenta la textura observada al retirar una muestra cizallada a una velocidad de cizalla del orden de  $30 \text{ s}^{-1}$  (zona dilatante), pudiéndose ver un claro descenso de birrefringencia y una

menor densidad de dominios alineados. En torno a esta velocidad de cizalla la creación de estructura es tal que la viscosidad supera a la viscosidad compleja. Finalmente, se ha fotografiado la textura correspondiente a retirar una muestra sometida a las mayores velocidades de cizalla ( $270 \text{ s}^{-1}$ ), intervalo de velocidades en que se encuentra una segunda zona pseudoplástica. (Figura zz). Se observa un claro cambio de textura, apreciándose una imagen de micromosaico fino que ocupa todo el campo de observación. Dado que esta situación se corresponde a) con valores de viscosidad superiores a la viscosidad compleja; de hecho esta textura es claramente distinta a la que presentaba la muestra sin haber aplicado intencionadamente velocidad de cizalla alguna (Figura IV 1-5) y b) con valores de viscosidad superiores a la primera zona pseudoplástica, se puede proponer, en comparación con las dos situaciones anteriores, la existencia de un mayor nivel de interacciones entre los numerosos microdominios al haber una mayor interfase de contacto, y por tanto una restricción al movimiento más alta, entre ellos. Respecto a la curva obtenida en sentido decreciente de velocidad, decir que la nueva textura creada por la cizalla muestra una mayor viscosidad que la viscosidad compleja hasta valores del orden de  $2\text{s}^{-1}$  e inferiores, en que se igualan. No es lógico pensar que se haya recuperado la estructura inicial durante el ensayo de bajada progresiva de la velocidad de cizalla, sino que más bien se trata de la respuesta del nuevo "material" creado por cizalla. Recuérdese que es necesario un tiempo de relajación extremadamente alto para conseguir la recuperación estructural tras el cese de la cizalla. Bohlin y Fontell (1978/*J. Colloid and Interface Sci*, 67,2) estimaron un tiempo superior a 6 meses para la mesofase laminar del sistema CTAB/hexanol/agua.

Un comportamiento similar se ha encontrado para dispersiones del tensioactivo aniónico AOT en agua. No obstante, en ese caso se producen algunas diferencias: a) la velocidad de cizalla a la que aparece un máximo de viscosidad parece ser relativamente independiente de la concentración de tensioactivo, b) dicha viscosidad máxima no supera a la viscosidad compleja y c) a alta velocidad de cizalla, la viscosidad es inferior a la viscosidad compleja. En cualquier caso, merece la pena destacar la gran similitud de la respuesta reológica de la mesofase laminar originada en sistemas tan dispares como este sistema binario AOT/agua y el ternario objeto de este estudio, teniendo en cuenta que las interacciones responsables del orden líquido-cristalino en el AOT son esencialmente de tipo electrostático y en el Triton N-101 de tipo estérico via hidratación por puentes de hidrógeno.



El comportamiento encontrado por la dispersión 25/60 se puede relacionar con el descrito por Diat et al, (1993) y Roux et al (1994) para mesofases laminares diluidas en el sistema dodecilsulfato sódico/dodecano/pentanol/agua. Estos autores explican la respuesta dilatante como consecuencia de un reordenamiento de la estructura laminar, de bicapas orientadas en paralelo al flujo a bicapas formando vesículas multilaminares. El origen de esta transición lo atribuyen al hecho de que a una cierta velocidad de cizalla crítica las dislocaciones (defectos) no pueden seguir el flujo, produciéndose una restricción al movimiento perpendicular al flujo que provoca una inestabilidad ondulatoria que finalmente da lugar a una red de unidades cónico-focales, responsable del incremento de viscosidad. Se trata, en otras palabras, de un reordenamiento estructural debido a que el sistema tiene que encontrar una forma distinta de orientar las láminas para responder a las condiciones de flujo impuestas. La hipótesis de estos autores es que se pueden formar esferulitas, vesículas, que pueden rodar unas sobre otras. Predicen una dependencia respecto al nivel de dilución para la velocidad de cizalla crítica a la que se produce dicho reordenamiento, lo cual está de acuerdo con resultados obtenidos en este proyecto. Estos mismos autores han presentado fotomicrografías similares a la mostrada en la Figura zz de este estudio, resultando ser la textura de mosaico observada progresivamente más fina a medida que aumentaba la velocidad de cizalla, hecho atribuido a un descenso continuado del tamaño de las vesículas que finalmente provocaría su destrucción y un alineamiento completo a una velocidad de cizalla suficientemente alta. La justificación del comportamiento pseudoplástico hace pensar que la forma de las vesículas que conforman la textura de micromosaico debe evolucionar de esférica a elipsoidal y además, como predicen los autores a una textura en la que coexisten con microdominios totalmente orientados. En definitiva, probablemente se produce una reducción inducida por cizalla de las interacciones existentes entre ellas.

Una forma de comprobar la estructuración que provoca la cizalla en las dispersiones cuyo medio continuo está dominado por una mesofase  $L\alpha$  es reparar en el hecho de que las viscosidades calculadas tanto de las curvas de flujo de muestras no precizalladas como de precizalladas son superiores a las viscosidades dinámicas ( $\eta'$ ) obtenidas en condiciones no destructivas. Este comportamiento supone una forma adicional de distinguir la respuesta reológica de los dos tipos de dispersiones encontrados.

## *Interpretación Estructural de los Resultados*

Las dispersiones de medio continuo líquido micelar se caracterizan porque la viscosidad de las curvas de muestras no precizalladas es inferior a  $\eta'$ . La progresiva influencia del tolueno se aprecia también en la comparación viscosidad compleja/viscosidad calculada a partir de curvas de flujo. La dispersión 20/65 experimenta claros fenómenos de estructuración inducida por cizalla: a) en la curva de flujo de la muestra no precizallada se observa un pequeño intervalo de velocidades en que se da una ligera respuesta dilatante, b) al mantener la velocidad a  $300 \text{ s}^{-1}$  se observa una respuesta aparentemente antitixotrópica y c) la viscosidad de la muestra precizallada supera a la viscosidad compleja (asociable a la consistencia que presenta la muestra en un ensayo “no destructivo”) a velocidades de cizalla superiores a  $10 \text{ s}^{-1}$ . El flujo de esta dispersión puede estar muy influido por la existencia de una alta concentración de defectos, como consecuencia de su contenido relativamente alto en agua y el porcentaje de tolueno solubilizado, todavía insuficiente para causar un fuerte efecto de destrucción estructural por cizalla. Un aumento del 5% de tolueno (dispersión 20/60) muestra a  $300 \text{ s}^{-1}$  una ligera tixotropía, aunque las viscosidades de la curva obtenida en la rampa de descenso de velocidad superan a las de la muestra no precizallada a velocidades inferiores a  $50 \text{ s}^{-1}$ . Sin embargo, en este caso la viscosidad compleja es siempre superior en el intervalo de velocidades de cizalla cubierto. Finalmente, la solubilización de un 30% de tolueno provoca una drástica destrucción estructural bajo cizalla como demuestra la caída de valores de viscosidad si se compara con la viscosidad compleja.

### *Cristales líquidos laminares ( $L\alpha$ ) monofásicos*

La estructura líquido-cristalina laminar completamente desarrollada se organiza disponiendo las bicapas de tensioactivo, en este caso con tolueno solubilizado entre las cadenas hidrocarbonadas, en forma de polidominio constituido por láminas estratificadas, unidades cónico-focales con presencia de dislocaciones (defectos estructurales) en las tres direcciones del espacio (ver fotomicrografías obtenidas con FFTEM, Heusch y Kopp (1987), Jousma et al (1987)). Téngase en cuenta que las láminas presentan una cierta ondulación, razón por la cual la superficie de fractura observadas en algunas fotomicrografías fluctua en ocasiones (da sensación de relieve) Heusch y Kopp (1988). Es interesante comentar que los planos de fractura de las muestras congeladas se producen mayoritariamente en la zona más débil, es

decir a lo largo de las superficies hidrófobas ya que las zonas hidrófilas se encuentran firmemente unidas al agua tanto de forma lateral como interlaminar gracias a las fuerzas de hidratación basadas en la formación de puentes de hidrógeno. La microscopía con luz polarizada confirma la coexistencia de texturas diferentes en una misma muestra. Así una muestra no sometida a cizalla voluntaria suele evolucionar en días a texturas de fondo oscuro, que se corresponden con una orientación homeotrópica con las cadenas hidrocarbonadas esencialmente paralelas al eje óptico, separadas por redes más o menos extensas de defectos, unidades cónico-focales (“oily streaks”). Cuando el cristal líquido laminar empieza a fluir se ha propuesto (Roux et al, 1994) que las bicapas se disponen esencialmente en paralelo al flujo con el vector director paralelo a la dirección del gradiente de velocidad, existiendo un número variable de defectos que inicialmente se mueven con el flujo (Diat et al, 1993). Esta situación debe ser muy similar a la de la muestra en reposo.

Respecto a los resultados obtenidos en cizalla oscilatoria, destacar en primer lugar, que los barridos de esfuerzo indican que la extensión de la zona lineal es muy baja, sobre todo a baja relación N-101/agua, aunque generalmente superior a la de las dispersiones. De nuevo, es interesante reparar en la forma general de salida del dominio viscoelástico lineal, consistente en una subida de  $G''$  coincidente con una caída de  $G'$ . La respuesta de algunos sistemas permite afirmar que a esfuerzos suficientemente elevados  $G''$  termina cayendo. Al igual que para las dispersiones más estructuradas, se puede proponer que la mesofase laminar probablemente se reorganiza al ser sometida a cizalla oscilatoria con amplitudes máximas de la función esfuerzo de cizalla cercanas al límite del dominio viscoelástico lineal, de manera que se produce un incremento de la componente viscosa. Los sistemas menos estructurados se comportan de forma distinta al producirse dicha salida como consecuencia de la caída de valores tanto de  $G'$  como de  $G''$ . Merece la pena recordar la rápida y drástica destrucción estructural del sistema 70/20, de composición cercana a la transición a la fase líquida  $L_2$ , a la salida del dominio viscoelástico lineal.

## **VI. CONCLUSIONES**

### **DIAGRAMA DE FASES**

1º) En el diagrama de fases del sistema Triton N101/Tolueno/Agua a 25°C se han localizado diferentes zonas, combinando técnicas reológicas y microscopía con luz transmitida polarizada:

- a) una región de dispersiones líquido-cristalinas laminares que se subdivide en
  - \* una región de dispersiones de porciones líquido-cristalinas laminares en un medio continuo micelar y
  - \* una región de dispersiones cuyo medio continuo está dominado por una estructura líquido-cristalina laminar
  
- b) una región de cristales líquidos laminares estables
  
- c) una región líquida isotrópica  $L_2$

La secuencia de estructuras encontradas es coherente con la previsible evolución del parámetro crítico de empaquetamiento con la composición

### **DISPERSIONES DE CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES**

1º) En todos los casos la extensión de la zona viscoelástica lineal es muy reducida indicando una microestructura policristalina extremadamente sensible a la cizalla. La forma en que se produce la salida del dominio lineal depende de la estructuración de la dispersión.

2º) La respuesta viscoelástica lineal dinámica de las dispersiones se puede describir mediante el modelo de Maxwell Generalizado, determinándose el espectro de relajación utilizando el método de regresión lineal iterativo. Dicho espectro se ajusta a una ecuación

empírica que incluye parámetros relacionados con las pendientes características de las zonas de transición, plateau y terminal.

3º) Las diferencias encontradas en los espectros mecánicos de las dispersiones con ligeros cambios de composición reflejan las transiciones entre dispersiones de medio continuo micelar y laminar.

La transición de una dispersión de medio continuo laminar a micelar va generalmente acompañada de: a) una reducción en la extensión de la zona plateau, b) un cambio de signo del parámetro asociado a la pendiente de dicha zona como consecuencia de un descenso de las interacciones entre monodominios líquido-cristalinos y c) la aparición de la zona de relajación terminal. Estos efectos son progresivamente más pronunciados a medida que aumenta la concentración de tolueno debido probablemente a la distorsión que causa en la incipiente estructura laminar la voluminosa molécula de tolueno. La única excepción corresponde al sistema 20/50 debido a su alta relación tensioactivo/agua.

4º) La aplicación de cizalla produce un comportamiento de flujo muy complejo y extremadamente sensible a ligeros cambios de composición, independientemente de la historia de cizalla.

Un alto contenido en agua propicia comportamientos aparentemente antitixotrópicos atribuibles a la existencia de una mayor densidad de defectos en la estructura.

Una mayor concentración de tolueno parece favorecer la proliferación de defectos mecánicamente inducidos en los sistemas más estructurados mientras que en las de medio continuo micelar conduce a la aparición de un comportamiento newtoniano, consecuencia de la destrucción inducida por cizalla de la débil estructura de la dispersión.

El efecto de un aumento de la concentración de tensioactivo se observa principalmente en el sistema 25/60 donde se manifiesta de forma más clara el fenómeno de estructuración inducida por cizalla

5°) La comparación de las viscosidades compleja y dinámica obtenidas a partir de ensayos oscilatorios de baja amplitud y las viscosidades calculadas a partir de curvas de flujo sin y con cizalla permite afirmar la existencia de una gran sensibilidad a la cizalla durante el flujo, llegando incluso a provocar cambios de textura y generando un material con propiedades de flujo muy diferentes a las de la dispersión original.

### CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

1°) El estudio por microscopía óptica con luz polarizada no permite establecer diferencias de textura con la composición. Sin embargo, los ensayos viscoelásticos lineales bien mediante ensayos dinámicos por cizalla oscilatoria ( extensión de la zona viscoelástica lineal,  $G_N^\circ$ , tangente de  $\delta$ , parámetros asociados a la zona plateau del espectro de relajación) bien mediante ensayos de fluencia ( $J$ ,  $J_g$ ,  $\eta_0$ ) revelan que el cristal líquido laminar presenta un nivel de interacciones entre monodominios máximo a relaciones tensioactivo/agua relativamente altas y una concentración de tolueno en torno al 10% en peso, zona en la que presumiblemente se alcanzan los valores óptimos del parámetro de empaquetamiento.

2°) A relación tensioactivo/agua constante, la adición de tolueno a un sistema binario provoca un aumento de las propiedades viscoelásticas de los sistemas salvo en los límites de existencia del cristal líquido laminar a altos contenidos en tolueno.

3°) La forma del espectro mecánico es muy similar a la que presentan las dispersiones de medio continuo laminar tipo gel débil, presentando siempre valores de la componente elástica claramente superiores a la viscosa pero con interacciones superiores en el caso del cristal líquido laminar. Esto confirma la existencia de una estructura líquido-cristalina laminar como medio continuo de la dispersión.

4°) El comportamiento viscoelástico dinámico se puede describir por el modelo de Maxwell Generalizado aplicando un método de regresión lineal iterativo y el de fluencia por el de Kelvin-Voigt Generalizado aplicando el método de regularización de Tikhonov habiéndose

obtenido los correspondientes espectros de relajación y retardación. Se ha comprobado mediante la determinación del espectro de retardación a partir del de relajación y de las funciones viscoelásticas dinámicas que las interrelaciones aproximadas entre funciones viscoelásticas son aplicables a sistemas líquido-cristalinos laminares.

5°) El módulo de relajación no lineal puede factorizarse como producto del módulo de relajación lineal y la función amortiguación. Los valores de la función amortiguación se han ajustado al modelo de Soskey-Winter y revelan un alto grado de destrucción estructural por cizalla.

6°) Cuando la estructura laminar se somete a cizalla se vuelven a localizar máximos de viscosidad  $\eta_{100}$  y de carácter pseudoplástico en la zona de existencia del cristal líquido laminar correspondiente a alta relación tensioactivo/agua y porcentaje de tolueno en torno al 10% en peso.

7°) La aplicación de una determinada historia de cizalla trae consigo propiedades de flujo similares ; de hecho en ambos casos (precizalla y sin precizalla) se cumple Sisko. La tendencia a alcanzar una viscosidad constante a alta velocidad de cizalla significa que se está próximo a alcanzar un alineamiento completo en la dirección del flujo.

8°) Las curvas de flujo de los sistemas de estructura líquido-cristalina laminar son el resultado de una destrucción estructural causada por la aplicación de una cizalla energética como se comprueba de la comparación de  $\eta^*$  y  $\eta$ . Esta destrucción de la estructura original se traduce en un descenso de la viscosidad, siendo independiente de los fenómenos tixotrópicos y/o antitixotrópicos aparentes encontrados.

9°) La viscosidad de los cristales líquidos laminares estables es, en general, del mismo orden que el de las dispersiones, lo cual confirma el importante papel que desempeñan los defectos mecánicamente inducidos.

FASE L<sub>2</sub>

1º) El comportamiento de flujo de la fase líquida isotrópica L<sub>2</sub> es newtoniano, aumentando la viscosidad con los porcentajes de agua y tensioactivo y disminuyendo con el de tolueno. Estos resultados avalan la existencia de una estructura de micelas inversas.



## **VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

Alexopoulos, A.H.; Puig, J.E.; Franses, E.I. J. Colloid Interface Sci., 1989, **128**, 26-34

Allain, M.J. J. Physique, 1985, **46**, 225

Allain, M.J. y Kleman, M. J. Physique, 1987, **48**, 1799

Aplicaciones Industriales de la Reología, 1993

Barnard, B.T.S. et al., Nature, 1969, **222**, 1159-1162

Barnes, H.A. en "Theoretical and Applied Rheology", 1992, **2**. Eds. P. Moldenaers y R. Keunings. Elsevier

Barnes, H.A., in "Rheometry Industrial Applications". De. Walters, K. John Wiley and Sons, N. York, 1980, 31

Barnes, H.A.; Walters, K.; Rheological Acta, 1985, **29**, 323

Barragan, A, Vale, D., Salinas, S. y Gracia, J., Jorn. Com. Esp. Deterg., 1990, **21**, 273

Baumgaertel, M.; Winter, H.H. Rheol. Acta, 1989, **28**, 511

Belloq, A.M. en "Emulsions and Emulsion Stability". ed: Sjoblom, J. Marcel Dekker, N. York, 1996, 181-237

Beneyto, F.J.; Lema, J.M.; Sola, C.; Afinidad, 1980, **37**, 306

Bird, R.B.; Armstrong, R.C.J.; Hassager, O.; " Dynamics of Polymeric Liquids", **I**, Fluid Mechanics. John Wiley and Sons. N. York, 1977

Bohlin, I. y Fontell, K. J. Colloid Interface Sci., 1978, **67**, 272

Bohlin, I. y Fontell, K. J. Colloid Interface Sci., 1979, **69**, 194

Bohlin, L. J. Colloid Interface Sci., 1980, **74**, 423

Bourgorn, J. y Shankland, W. Rheol. Acta, 1980, **19**, 226-238

- Boyd, J.; Parkinson, C.; Sherman, P., *J. Colloid Interface Sci.*, 1972, **41**, 359
- Brown, G.H. y Wolken, J.J., "Liquid Crystals and Biological Structures", Academic Press, N. York, 1979, 9.
- Brown, G.H.; Crooker, P.P.; *Chem. Eng.*, 1983, **31**, 24-37
- Calahorro, C, Muñoz, J., Berjano, M., Guerrero, A. y Gallegos, C. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1992, **69**, 660-666 a
- Calahorro, C. Tesis de Licenciatura. Universidad de Sevilla, 1991
- Calahorro, C., Muñoz, J., Guerrero, A., Berjano, M. y Gallegos, C. en *Theoretical and Applied Rheology*. eds: Moldenaers, P.M. and Keunings, R. Elsevier. Amsterdam, 1992, 669-671 b
- Cates, M.E. en "Structure and Flow in Surfactant Solutions". eds: Herb, C.A. y Prud'homme, R.K. American Chemical Society. Washington D.C., 1994, 30
- Clark, A.H. y Ross Murphy, S.B., *Advances in Polymer Science*, 1987, **83**, 60-191
- Collyer, A.A; Clegg, D.W. *Rheological Measurement, I*. Elsevier Applied Science, London and N. York, 1988
- Cordobés, F.; Muñoz, J. y Gallegos, C. *J. Colloid Interf. Sci.* (en prensa)
- Cordobés, F.; Muñoz, J.; Gallegos, C. *Afinidad*, LIII, 1996, **464**, 255-261
- Cordobés, F.; Muñoz, J.; Gallegos, C. *J. Colloid Interface Sci.* (en prensa)
- Cornelius, S. y Hurlbut, Jr. en "Manual de Mineralogía de Dana", Ed. Reverté, 151-165
- Christian, S.D.; Scamehorn, J.F. en "Solubilization in Surfactant Aggregates". Marcel Dekker. N. York, 1995, 496
- Chwala, A. y Anger V., *Endeavour*, 1971, **30**, 90-100
- Darby, R.. en "Viscoelastic Fluids", Ed. Marcel Dekker, N. York, 1976.
- De Rosa, M.E.; Winter, H.H.; *Rheol. Acta*, 1994, **33**, 221
- Dealy, J.M. en "Rheometers for Molten Plastics". Van Nostrand Reinhold Company, N. York, 1982

Dewald, E. Applied Rheology

Diat et al, 1993

Duke, R.W. y Chapoy, L.L. Rheol. Acta, 1976, **15**, 548-557

Ekwall, P. en "Advances in Liquid Crystals", Academic Press, N. York, 1975, **1**, 1-139

Elliot, J.H. y Ganz, A. J., J. Texture Stud., 1977, **8**, 359

Engstrom, S. Lipid Technol., 1990, **2**, 42

Fennell, D.; Wennerstrom, H. en "The Colloid Domain". VCH Publishers, Inc., 1994, 143

Ferry, J.D. en "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley and Sons, N. York, 1980.

Franco, J.M. Tesis de Licenciatura, 1992

Franco, J.M. Tesis Universidad de Sevilla, 1995

Franco, J.M., Muñoz, J. y Gallegos, C. Langmuir, 1995, **11**, 669-673

Franses, E.I. y Hart, T.J. J. Colloid Interf. Sci., 1983, **94**, 1-13

Friberg, S. en "Lyotropic Liquid Crystals". ed. Adv. Chem. Ser. No. 152. Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1976

Friberg, S. y Larsson, R. en "Advances in Liquid Crystals", Academic Press, N. York, 1976, **2**, 173-196

Friberg, S.E., Adv. Colloid Interface Sci., 1990, **32**, 167

Friedel, G. Anns. Phys., 1922, **18**, 273

Gallegos, C, Nieto, M., Nieto, C. y Muñoz, J. Progr. Colloid Polym. Sci., 1991, **84**, 236-240

Gallegos, C., Calahorro, C., Muñoz, J., Berjano, M. y Guerrero, A. Jorn. Com. Esp. Deterg., 1991, **22**, 283-295

Gallegos, C., Muñoz, J. y Flores, V. Jorn. Com. Esp. Deterg., 1987, **18**, 357-373

- Gallegos, C.; García, F.P.; Muñoz, J. y Flores, V. *Jorn. Com. Esp. Deterg.*, 1990, **21**, 225-240
- Gallegos, C.; Muñoz, J.; Rodríguez, J.M. y Flores, V. *Progress and Trends in Rheology II*, 1988. ed: Giesekus, H. Steinkopff. Darmstadt. 282-284
- Gallegos, C. et al. *Jorn. Com. Esp. Deterg.*, 1988, **19**
- Goldstein, R.E. y Leibler, S., *Phys. Rev. Letters*, 1987, **61**, 2213
- Gray, G.W. y Winsor, P.A. en "Liquid Crystal and Plastic Crystals", John Wiley and Sons, New York, 1974, **1**.
- Gray, G.W. y Winsor, P.A. en "Lyotropic Liquid Crystal", Ed. Frieberg, S. and Gould, R.F., Washington, 1976, 1-13
- Groetsch, C.W. en "The theory of Tikhonov Regularization for Fredholm Equations of the first kind", Pitman, Londeres, 1984
- Hartshone, N.H. en "The Microscopy of Liquid Crystals". Microscope Publications Ltd., London, 1974
- Helenius, A. y Simons, K., *Biochimica et Biophysica Acta*, 1975, **415**, 29-79
- Hirsch, E., Wittmann, J.C. y Candau, F. J. *Dispersion Sci. and Technol.*, 1982, **3**, 351-372
- Hoffmann, H. *Ber. Bunsengen. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 1078-1093
- Hoffmann, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 1433-1455
- Holmes, M.C. ; Charvolin, J.; *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 810-818
- Honerkamp, J. y Weese, J., *Rheol. Acta*, 1993, **32**, 65
- Honerkamp, J.; Weese, J. *Cont. Mech. Thermodyn.*, 1990, **2**, 17
- Honerkamp, J.; Weese, J. en " Determination of the Relaxation Spectrum by a Regularization". *Method. Macromolecules*, 1989, **22**, 4372
- Horn y Kleman, M. *J. Phys.*, 1978, December

- Israelachvili, J.N. en "Intermolecular and Surface Forces". Academic Press. London, 1985
- James, C.J.; Heathcock, J.F.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1980, **77**, 2857-2865
- Kilpatrick, P.K., Khan, S.A., Tayal, A. y Blackburn, J.C. en "Structure and Flow in Surfactant Solutions". eds: Herb, C.A. y Prud'homme, R.K. American Chemical Society. Washington D.C., 1994, 229
- Kléman, M. en "Advances in Liquid Crystals" 1. ed: Brown, G.H. Academic Press. N. York, 1975, 267-311
- Kléman, M. en "Liquid Crystals and Plastic Crystals" 1. ed: Gray, G.W. y Winsor, P.A. Ellis Horwood Ltd. Chichester, 1974, 76-91
- Lange, H., Tenside Detergents, 1975, **12**, 27-34
- Lapasin, R., L'Industria della Vernice, 1980, **5**, 16
- Larson, R.G. en "Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions", Ed. Butterwoths, London, 1988.
- Larsson, K. en "Lipids-Molecular Organization, Physical Functions and Technical Applications". The Oily Press. Dundee (G.B.), 1994
- Larsson, K. J. Colloid Interface Sci., 1979, **72**, 152
- Laughlin, R.G. J. Am. Oil Chem. Soc., 1990, **67**, 705-710
- Lehmann, O.Z. Phys. Chem., 1889, **4**, 462
- Leigh, I.D.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1981, **77**, 2867-2873
- Linemann, R., Lauger, J.; Schmidt, G., Katzat, K. y Richtering, W. Rheol. Acta 34, 1995, **5**, 440-449
- Lipids Organisation, Function, Applications, 77-79
- Lockwood, F.E., Benchaita, M.T. y Friberg, S.E. Asle Transactions, 1987, **30**, 539-548
- Luhmann, B.; Finkelmann, H.; Colloid and Polymer Sci., 1986, **264**, 189-192
- Luhmann, B.; Finkelmann, H.; Rehage, G.; Makromol. Chem., 1985, **186**, 1059-1073

Madiedo, J.M. Rheolab 2.0 for Windows, 1995

Madiedo, J.M. Tesis, 1996. Universidad de Sevilla

Madiedo, J.M., Berjano, M., Guerrero, A., Muñoz, J. y Gallegos, C. *Colloids and Surfaces A.*, 1994, **82**, 59-69

Martínez, F. Tesis Universidad de Huelva, 1996

Matsumoto, S. y Sherman, P., J. *Colloid Interface Sci.*, 1970, **33**, 294

Maxwell, J.C., *Phil. Trans. Royal Soc., London*, 1867, **A157**, 49

Mckay, K.W., Miller, W.G., Puig, J.E. y Franses, E.I. *J. Dispersion Sci. and Technology*, 1991, **12**, 37-58

Melle-Bezons, "Agents of Surface"

Miller, C.A. ; Gradzielski, M.; Hoffmann, H.; Kramer, V. y Thurning, C. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 1991, **84**, 243-249

Missel, P.J.; Mazer, N.A.; Benedek, G.B.; Young, C.Y.; Carey, M.C., *Phys Chem.*, 1980, **84**, 1044-1057

Mittal, K.L. en " *Solution Chemistry of Surfactants*". Plenum Press, New York, 1979

Montalvo, G.; Valiente, M y Ródenas, E. *Langmuir* (en prensa)

Montalvo, G.; Valiente, M. y Ródenas, E. XIII Curso de Verano. Univ. de Alcalá: *Coloides e Interfases*. Julio, 1996

Muller-Goymann, C.C., *Acta Pharm. Technol.*, 1987, **33**, 126

Muñoz, J. en " *Aplicaciones Industriales de la Reología*", 1992. Universidad de Sevilla.

Muñoz, J. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, 1986

Muñoz, J., Gallegos, C. y Flores, V. *Afinidad*, 1989, **46**, 487-491

- Muñoz, J., Gallegos, C. y Flores, V. *Tenside Surf. Det.*, 1991, **28**, 204-207
- Muñoz, J., Rodríguez, J.M., Flores, V. y Gallegos, C. *Progress and Trends in Rheology II*, eds: Giesekus, H. Steinkopff. Darmstadt. 1988, 280-282
- Muñoz, J., Rodríguez, J.M., Flores, V. y Gallegos, C., *Progress and Trends in Rheology II*, 1988
- Muñoz, J.; Gallegos, C. y Flores, V. *Jorn. Com. Esp. Deterg.*, 1987, **18**, 375-389  
Muñoz, J.; Gallegos, C. y Flores, V., *Tenside Surf. Det.*, 1991, **28**, 204-207
- Muñoz, J.; Gallegos, C. y Santamaría, A. en *Third European Rheology Conference*. ed: D.R. Olives. Elsevier Applied Science. Londres, 1990, 371
- Muñoz, J.; Gallegos, C.; Flores, V. *Jorn. Com. Esp. Deterg.*, 1989, **20**, 117-131
- Muñoz, J.; Gallegos, C.; Flores, V. y Pérez, J. en *NATO ASI SERIES: Physicochemical Hydrodynamics, Interfacial Phenomena*. Ed. M.G. Velarde. Plenum Press. N. York, 1988, 833-843
- Natoli, J., Benton, W.J., Miller, C.A. y Fort, T., J. *Dispersion Sci. Technol.*, 1986, **7**, 215
- Orbey, N.; Dealy, J.M. *Journal of Rheology*, 1991, **35 (6)**, 1035-1049
- Osipow, LL.; Snell, F.D.; Marra, D.; York, W.C., *Ind. Eng. Chem.*, 1956, **48**, 1462-1464
- Oswald, P. y Allain, M. J. *Colloid Interf. Sci.*, 1988, **126**, 45-53
- Oswald, P. y Allain, M. J. *Physique*, 1985, **46**, 831-838
- Paasch, S., Schambil, F. y Schwuger, M.J. *Langmuir*, 1989, **5**, 1344-1346
- Partal, P. Tesis Universidad de Sevilla, 1995
- Pilpel, N. y Rabbani, M.E., *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, **119**, 550
- Quemada, D.; Fland, P.; Jezequel, P.H. en *Proc. IX Int. Congress on Rheology, Mexico*, 1984, **3**, 481
- Reich, J.G.C. en " *Curve Fitting and Modeling for Scientists and Engineers*", McGraw-Hill, Inc. N. York, 1992

Richtering, W.; Linemann, R. y Lauger, J. en *Progress and Trends in Rheology IV*, 1994, eds: Gallegos, C.; Guerrero, A.; Muñoz, J. y Berjano, M. Steinkopff. Darmstadt, 597

Riego, M.B. y Gómez Herrera, C., *Grasas y Aceites*, 1988, **39**, 111

Rizvi, S.; *Food Technol.*, 1981, **35**, 238

Robles-Vásquez, O., Corona-Galván, S., Soltero, J.F.; Puig, J.E., Tripodi, S.B., Vallés, E. y Manero, O. J. *Colloid Interf. Sci.*, 1993, **160**, 65-71

Rodríguez, M.; Muñoz, J. y Gallegos, C., *Afinidad IL*, 1992, **440**, 252-256

Rosevear, F.B. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1968, **19**, 581

Rosevear, F.B.; *Jaocs*, 1954, **31**, 628-638

Roux, D.; Nallet, F. y Diat, O. *Europhys. Lett.*, 1993, **24**, 53-58

Roux, D.; Nallet, F.; Diat, O. *American Chem. Soc.*, 1994, 300-305

Schramm, G. en "Introduction to Practical Viscometry". Van Nostrand Reinhold Company. N. York, 1982

Soderberg, Y. y Ljusberg-Wahren, H., *Chem Phys. Lipids*, 1990, **55**, 97

Solans, C. XIII Curso de Verano. Univ. de Alcalá: Coloides e Interfases. Julio, 1996

Soltero, J.F.A., Robles-Vásquez, O., Puig, J.E. y Manero, O. J. *Rheol.*, 1995, **39**, 235-240

Soltero, J.F.A.; Puig, J.E. y Manero, O. en *Progress and Trends in Rheology IV*, 1994, eds: Gallegos, C.; Guerrero, A.; Muñoz, J. y Berjano, M. Steinkopff. Darmstadt, 602

Soskey, P.R.; Winter, H.H.; *J. Rheol.*, 1984, **28**, 625

Tandford, C., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, 1971, 1811-1815

Thomson, J.J. en "Applications of Dynamics to Physics and Chemistry". Macmillan and Co., London, 1888

Tiddy, G.J.T. y Walsh, M.F., "Aggregation Processes in Solution", Elsevier Sci. Publishing Co., Oxford, 1983, 151-185



Tshoegl, N.W. en "The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour", Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1989.

Valdés, M. Manero, O., Soltero, J.F.A. y Puig, J.E. J. Colloid Interf. Sci., 1993, **160**, 59-64

Voigt, W.; Ann. Phys., 1892, **47**, 671

Weese, J., Comput. Phys. Commun., 1992, **69**, 99

Wiechert, W., Ann. Phys. Chem., 1945, **16**, 700

Winsor, P.A. en "Liquid Crystals and Plastic Crystals", Ed. Gray, G.W. and Winsor, P.A., N. York, 1974, **1**, 199-288

Winsor, P.A., Chemical Reviews, 1968, **68**, 1-40

Wu, S.; J. Polymer Sci., 1989, **27**, 723

## **VIII APENDICES**

<b>1. APENDICE A: ENSAYOS DINAMICOS POR CIZALLA OSCILATORIA</b>	
1.1 Cristales Líquidos Laminares	245
1.2 Dispersiones de Cristales Líquidos Laminares	255
<b>2. APENDICE B: ENSAYOS DE FLUENCIA Y RECUPERACION</b>	258
<b>3. APENDICE C: ENSAYOS DE RELAJACION DEL ESFUERZO</b>	265
<b>4. APENDICE D: COMPORTAMIENTO VISCOSO</b>	
4.1 Curvas de Flujo Sin Precizalla	273
4.1.1 Cristales Líquidos Laminares	273
4.1.2 Dispersiones de Cristales Líquidos Laminares	283
4.2 Curvas de Flujo Con Precizalla	286
4.2.1 Cristales Líquidos Laminares	286
4.2.2 Dispersiones de Cristales Líquidos Laminares	296

## 1. APENDICE A

### 1.1 CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

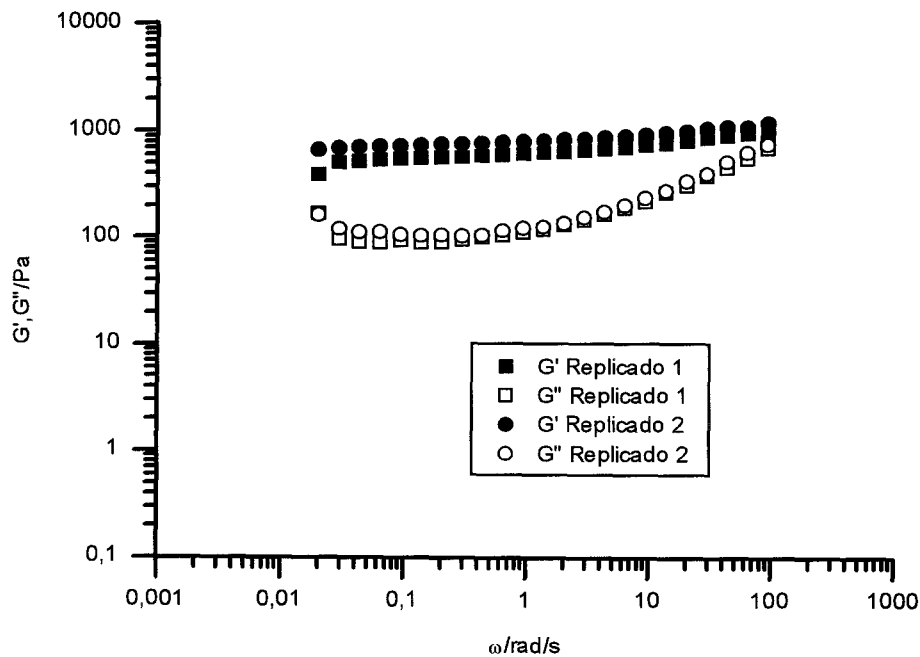


Fig.1 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema binario 70/30.

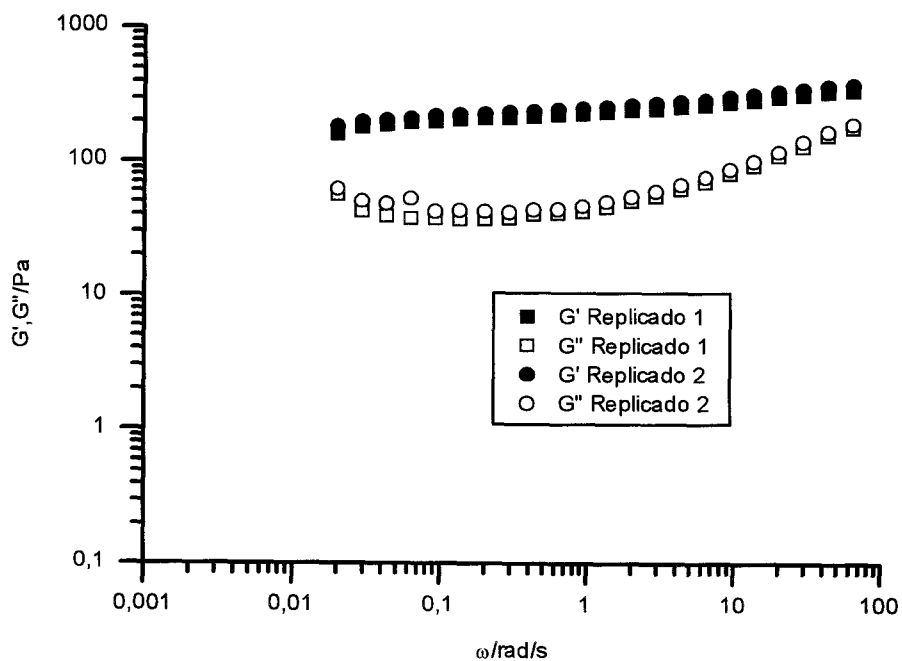


Fig.2 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema ternario 47,9/48.

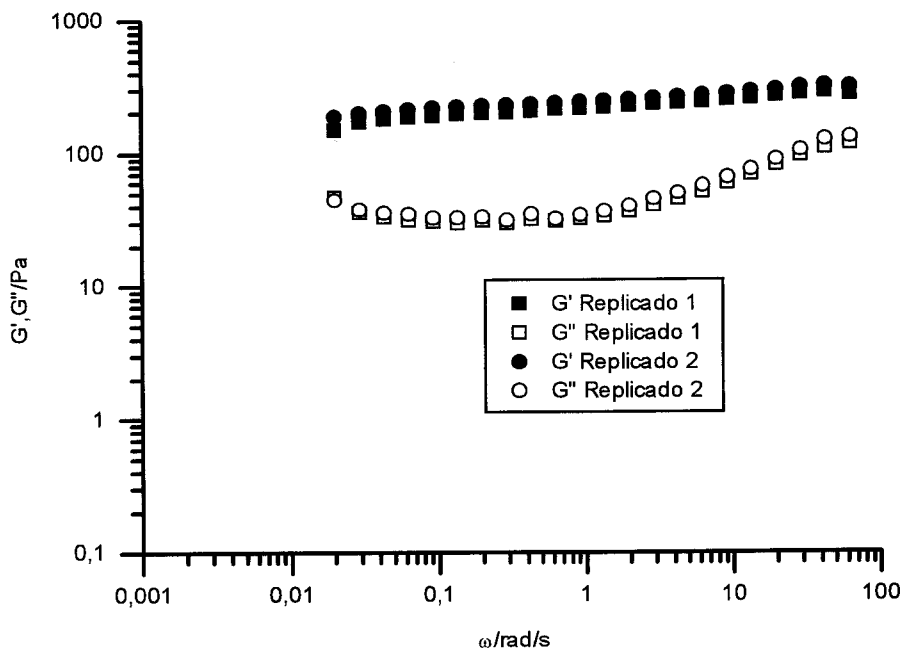


Fig. 3 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 38,2/57,5.

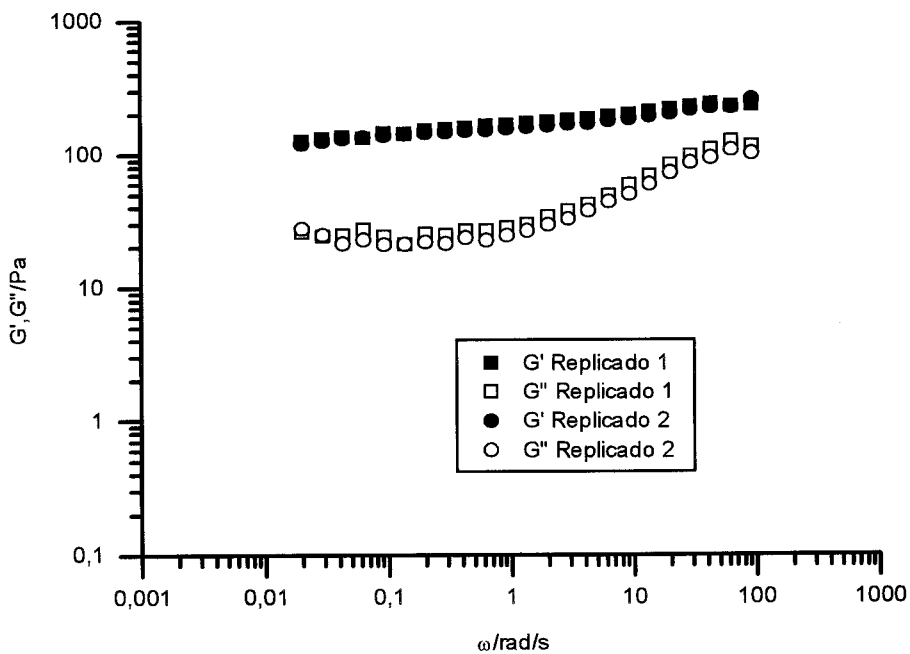


Fig.4 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 45/50.

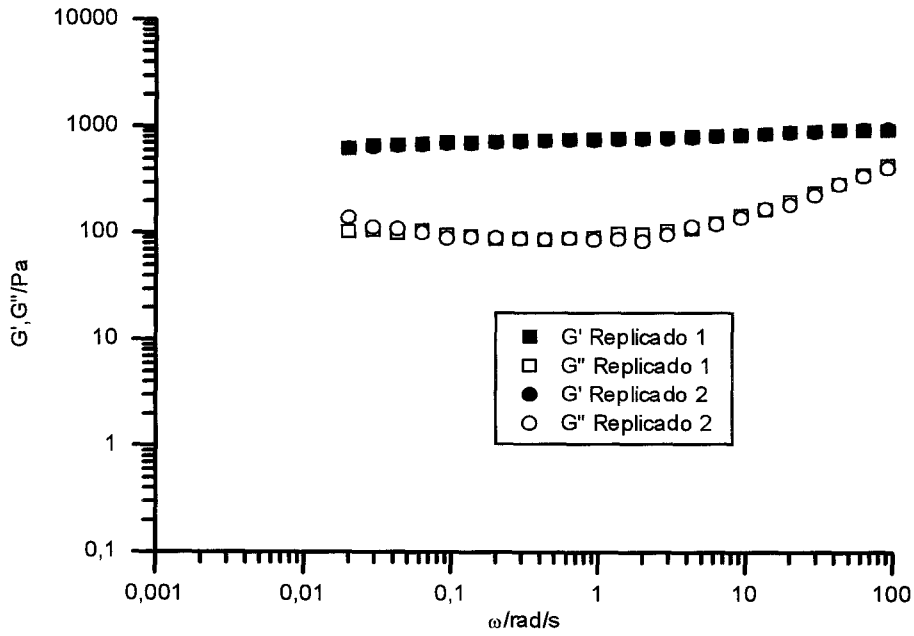


Fig.5 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 55/40.

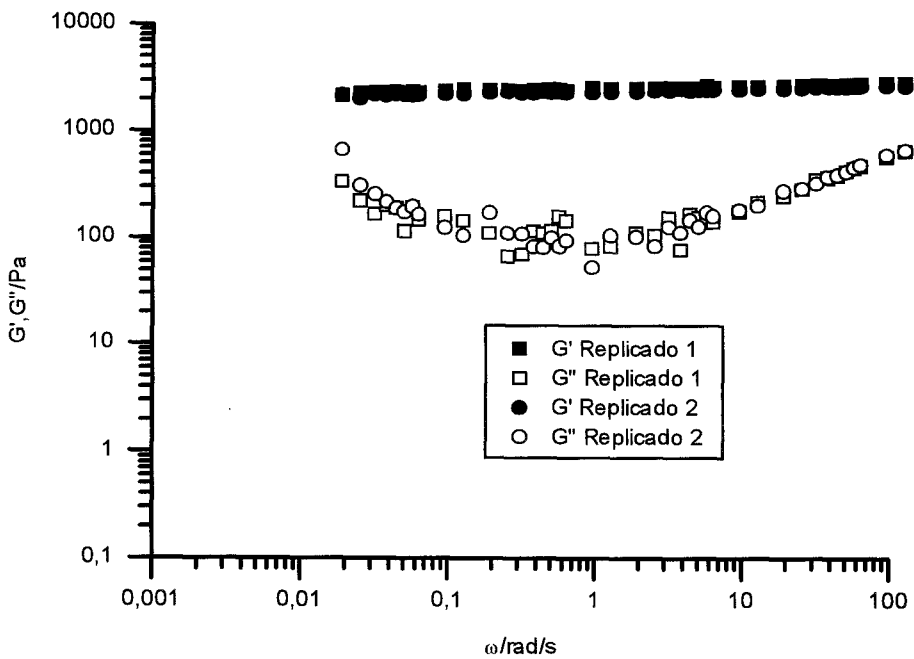


Fig.6 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 70/25.

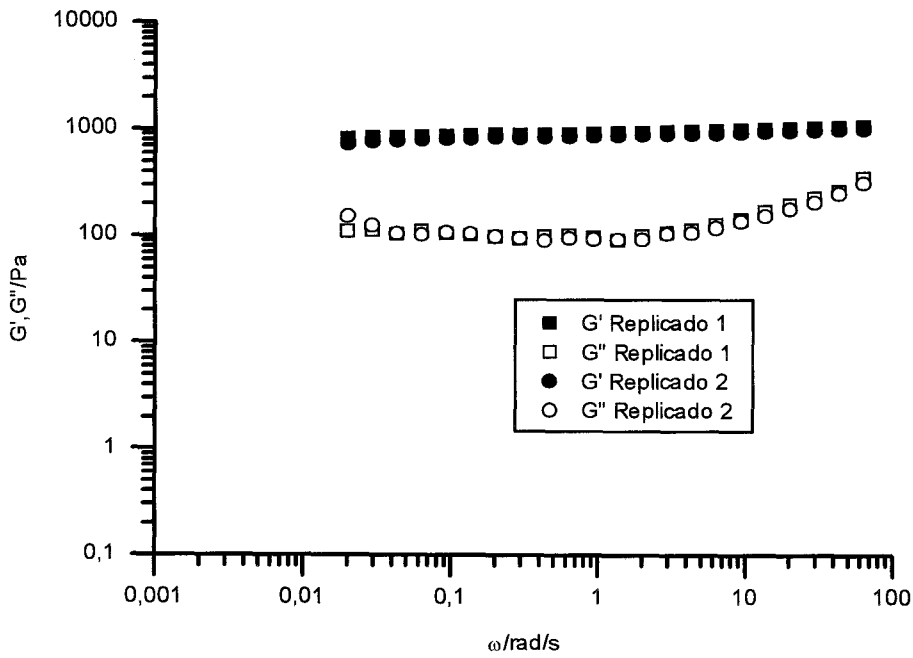


Fig.7 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 56/38

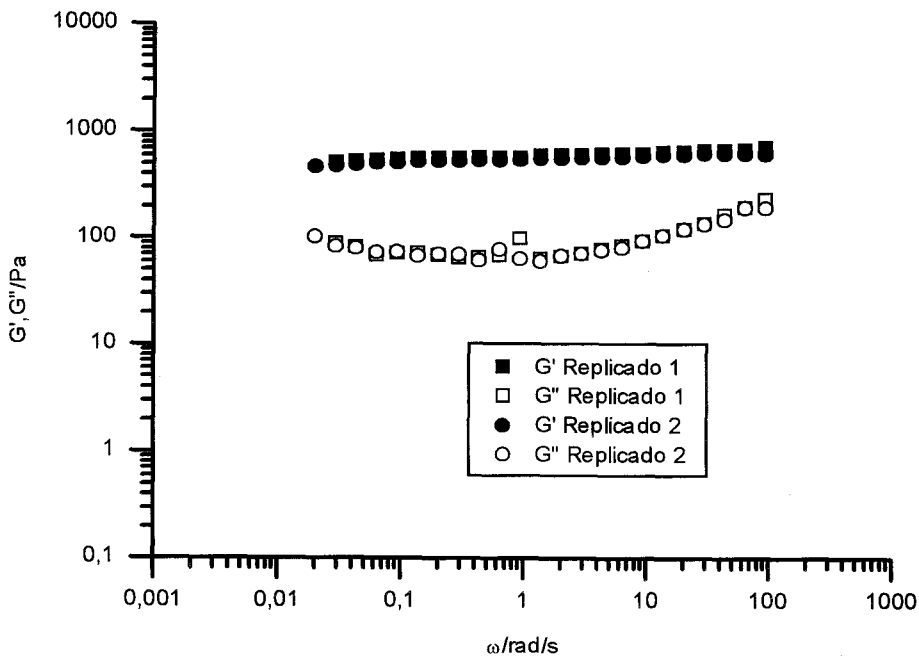


Fig.8 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 50/40

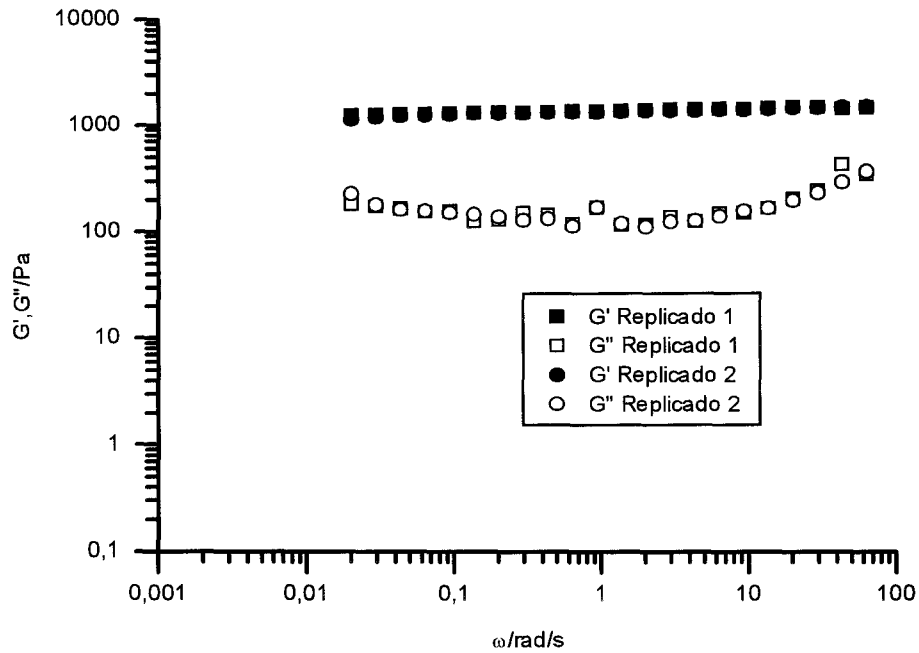


Fig.9 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 53,9/36,1.

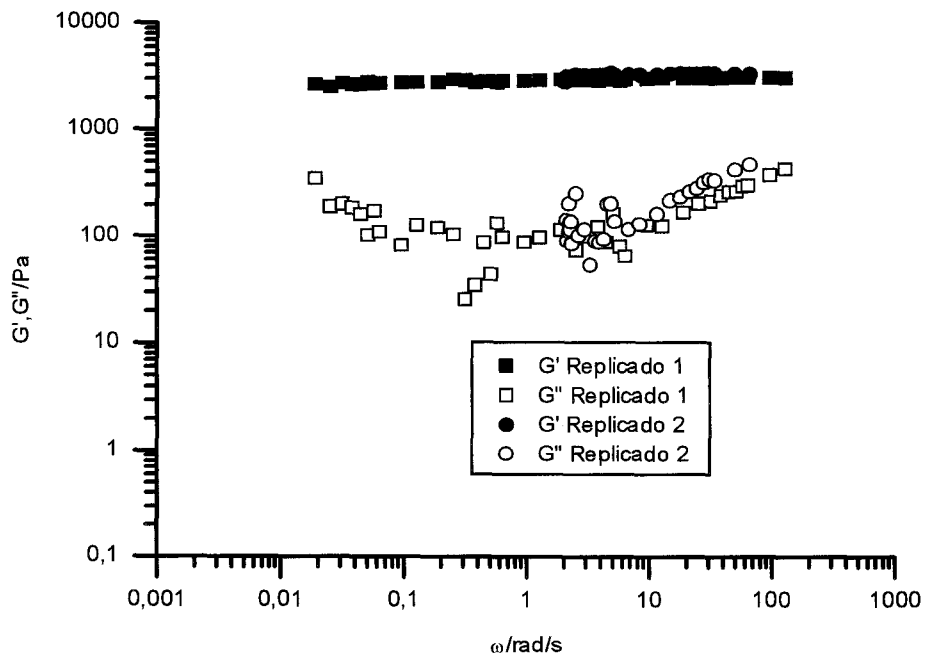


Fig.10 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 60/30.

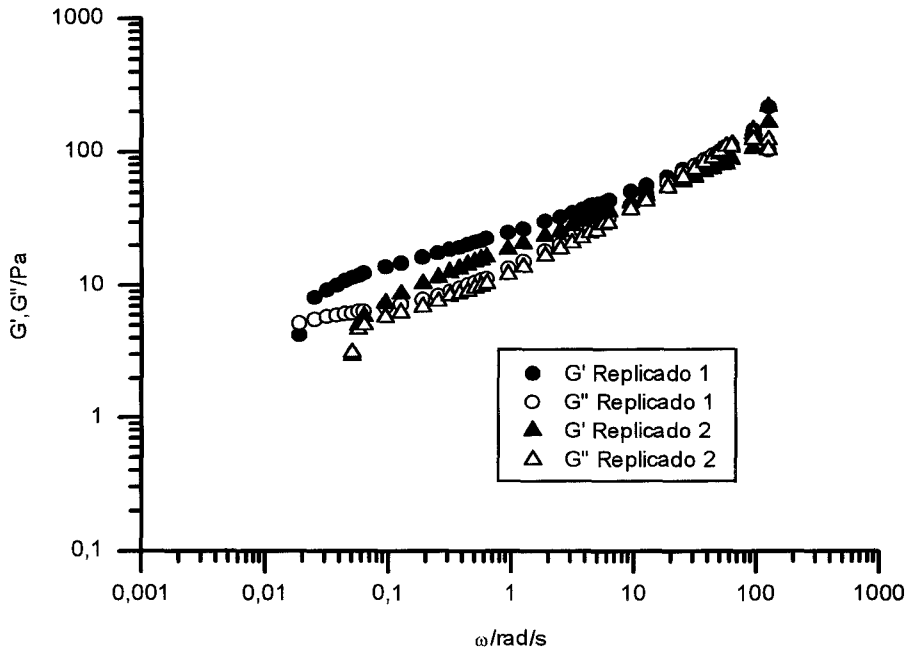


Fig.11 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 70/20.

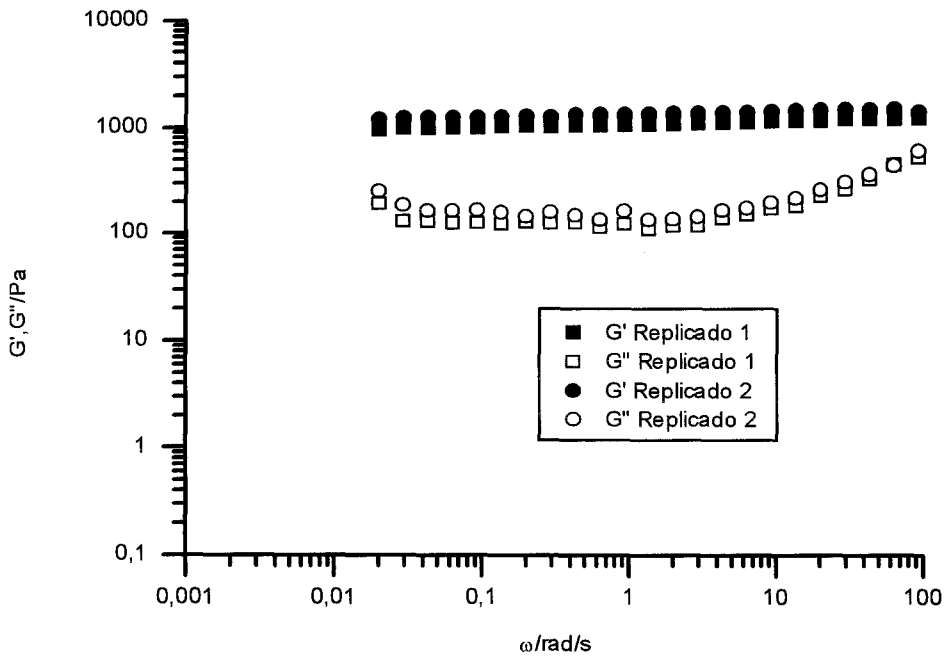


Fig.12 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 63/27,5.



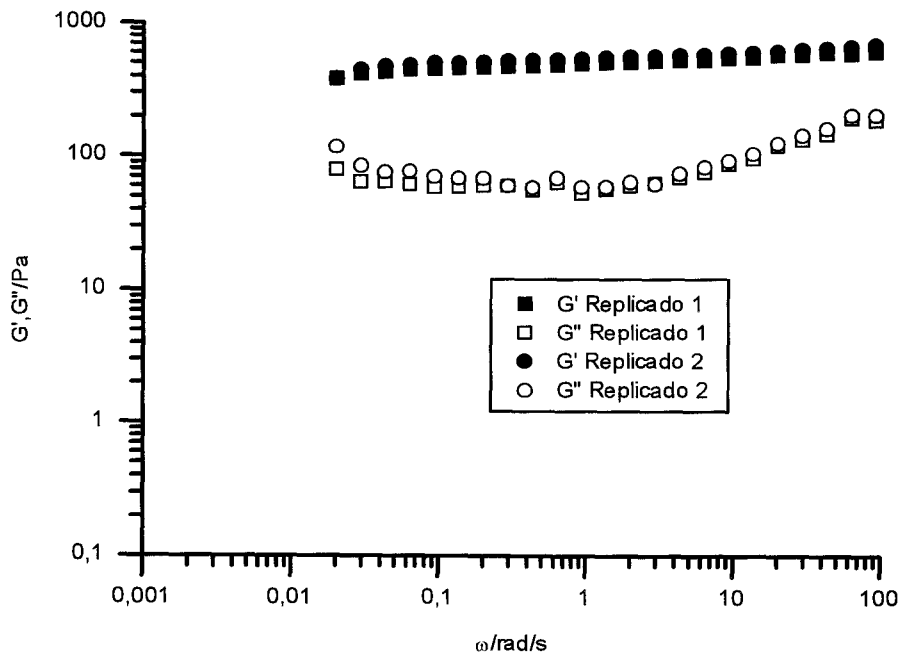


Fig.13 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 44,5/45

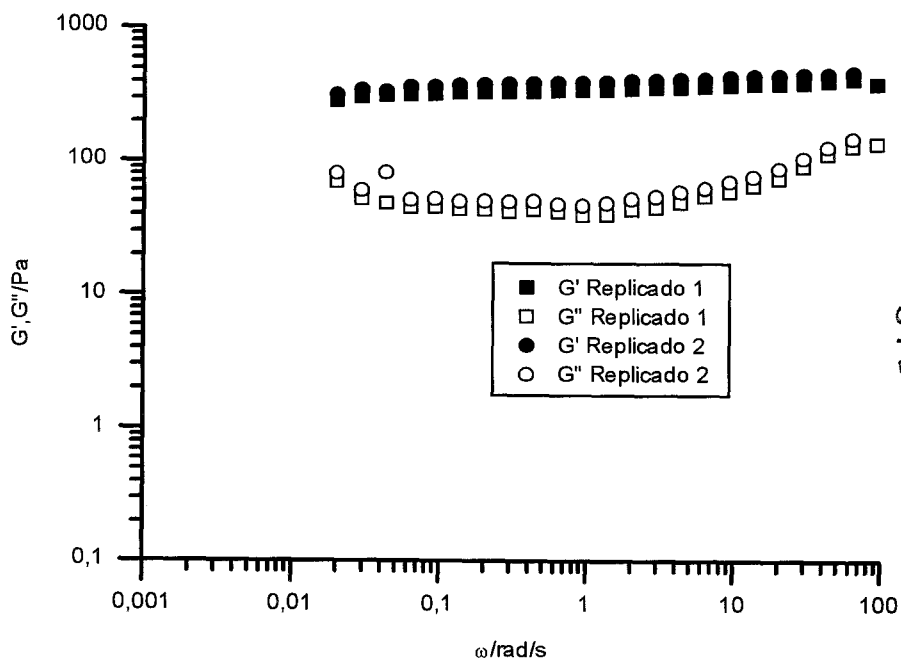


Fig.14 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 34,5/52.



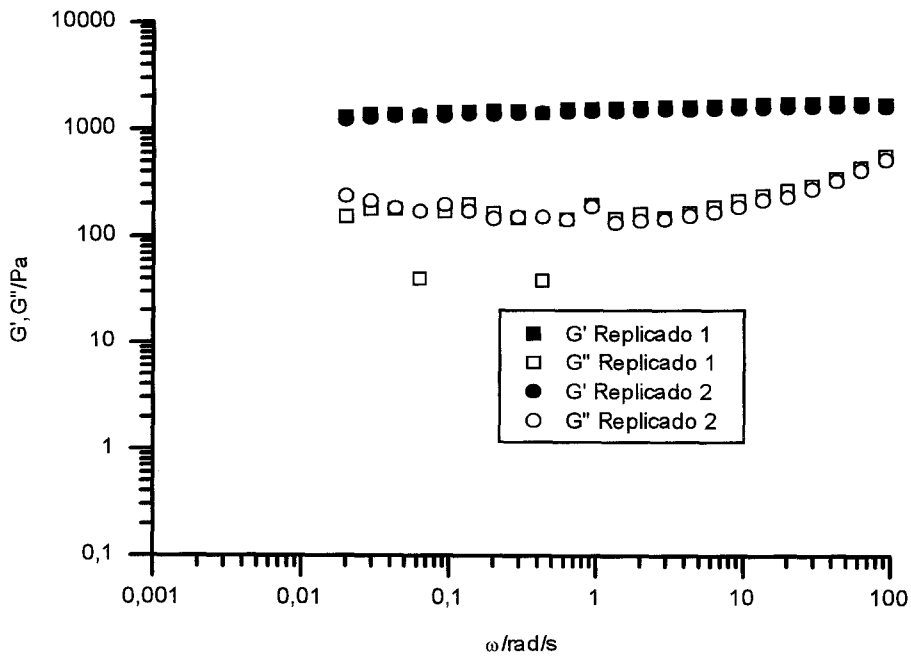


Fig.15 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 60/26,3.

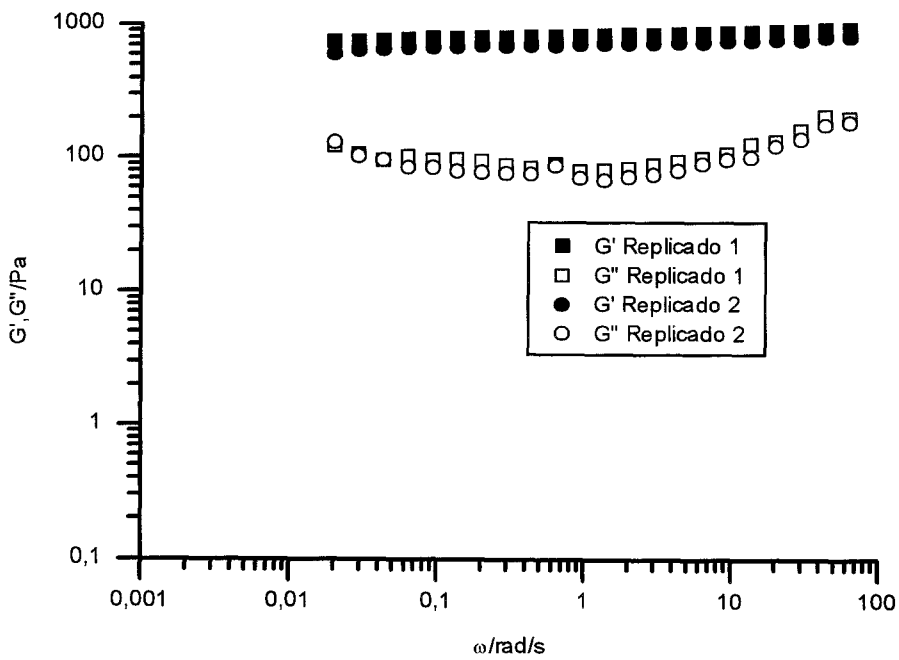


Fig.16 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 49/33.

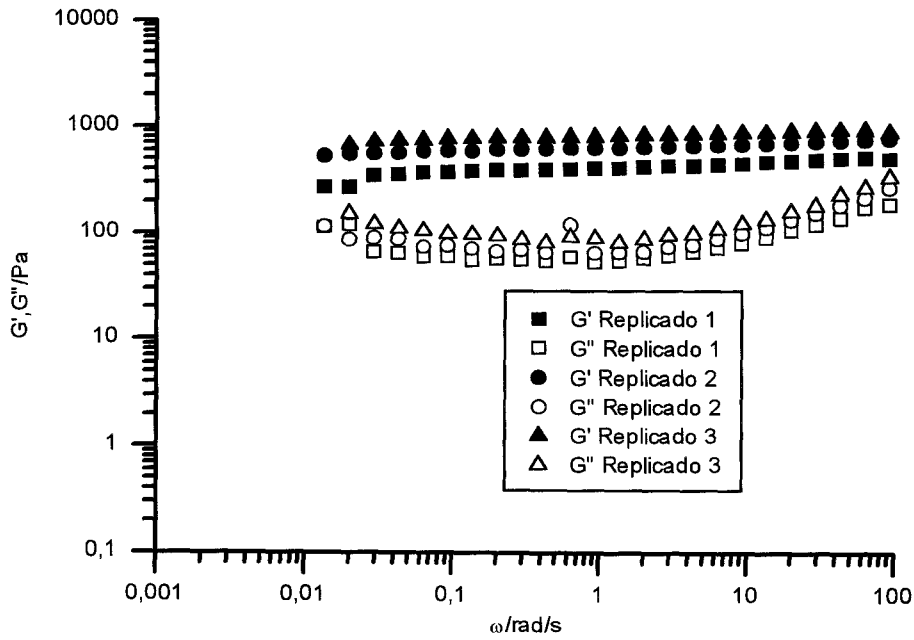


Fig.17 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 57/25.

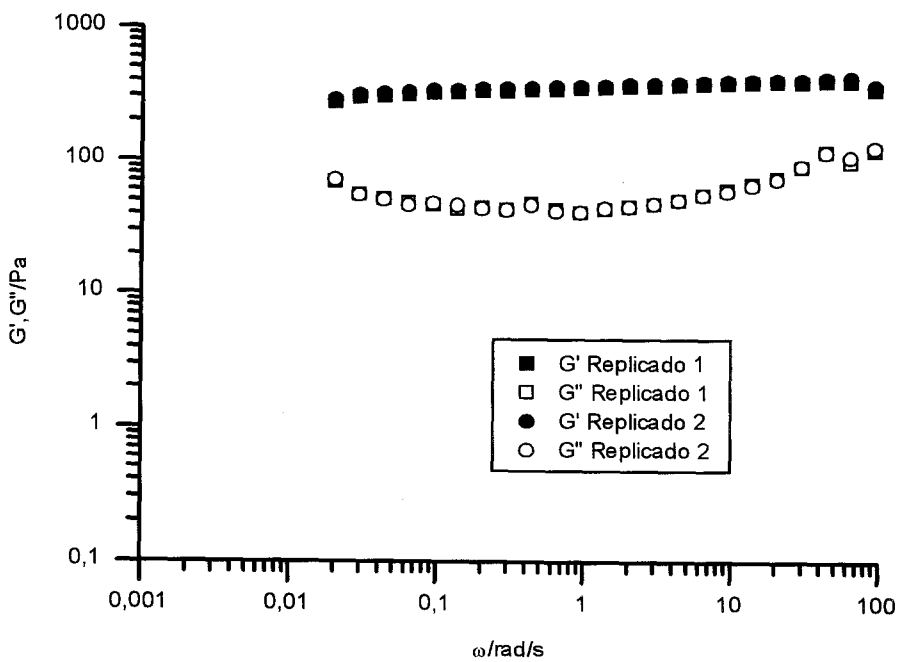


Fig.18 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 40,5/41.

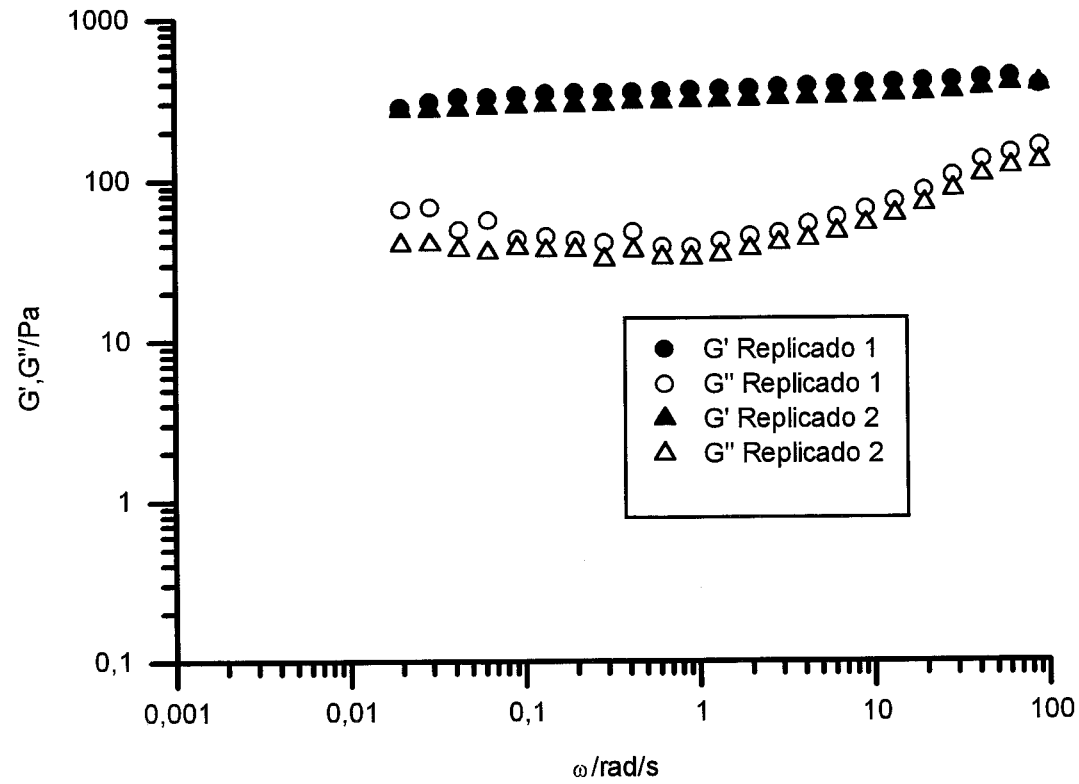


Fig.19 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 50/30

## 1.2 DISPERSIONES DE CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

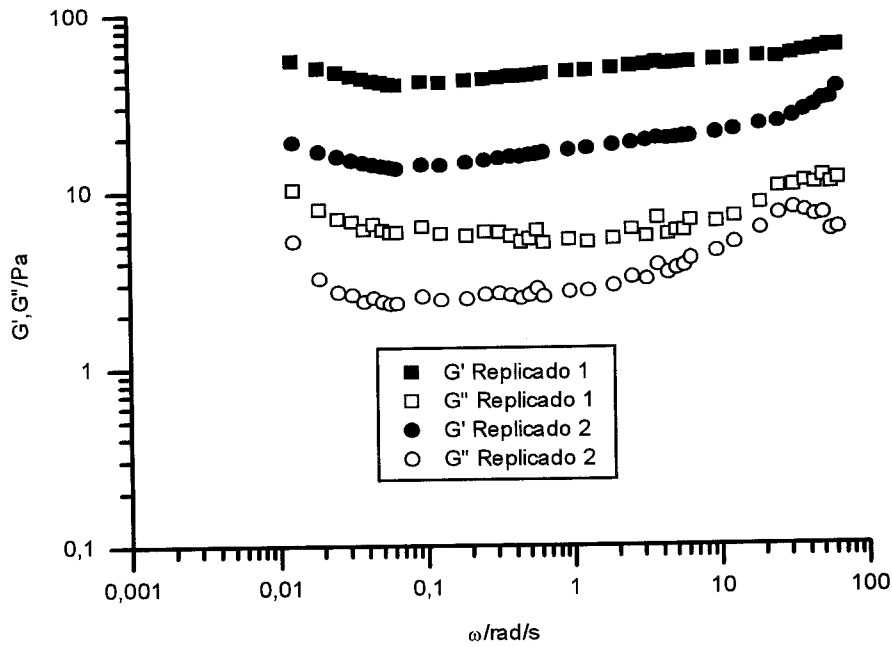


Fig.20 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 20/50.

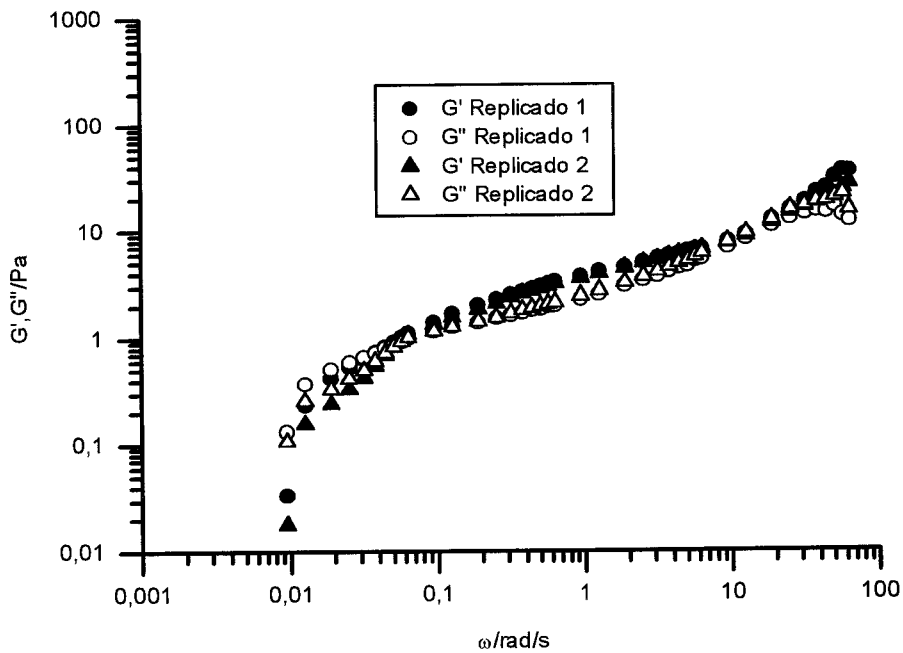


Fig.21 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 20/60.

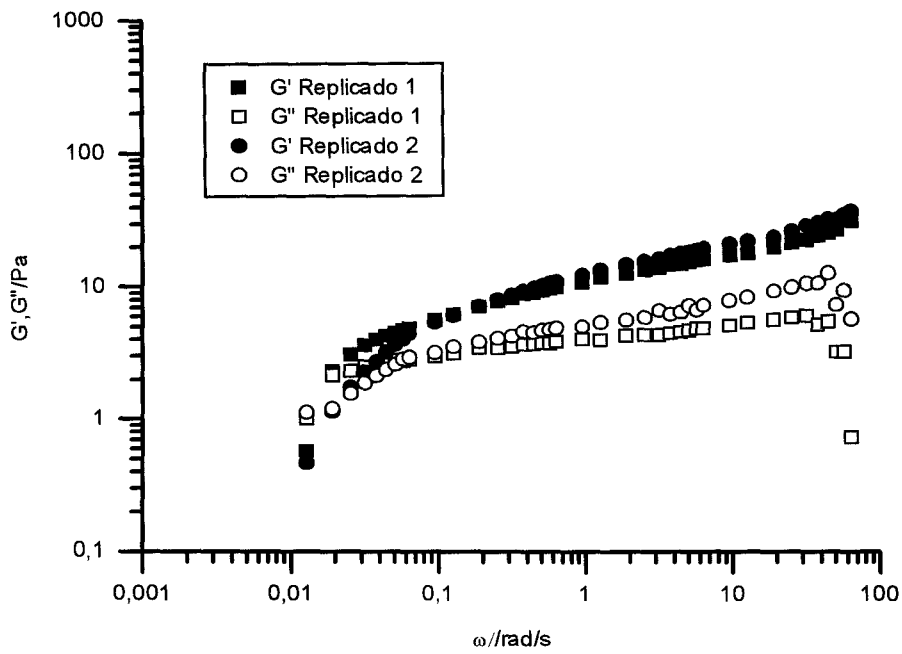


Fig. 22 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 20/65.

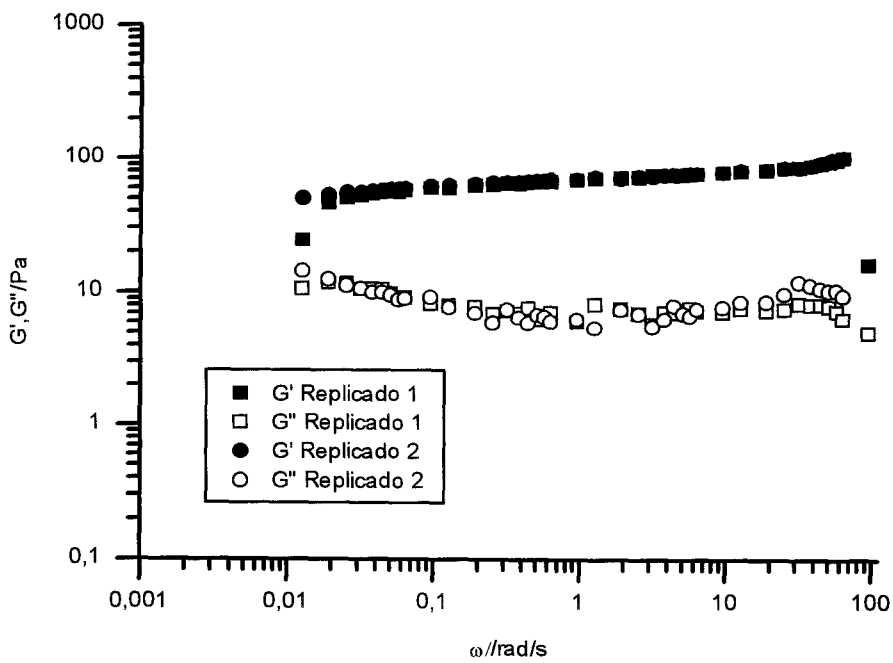


Fig.23 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 20/70.

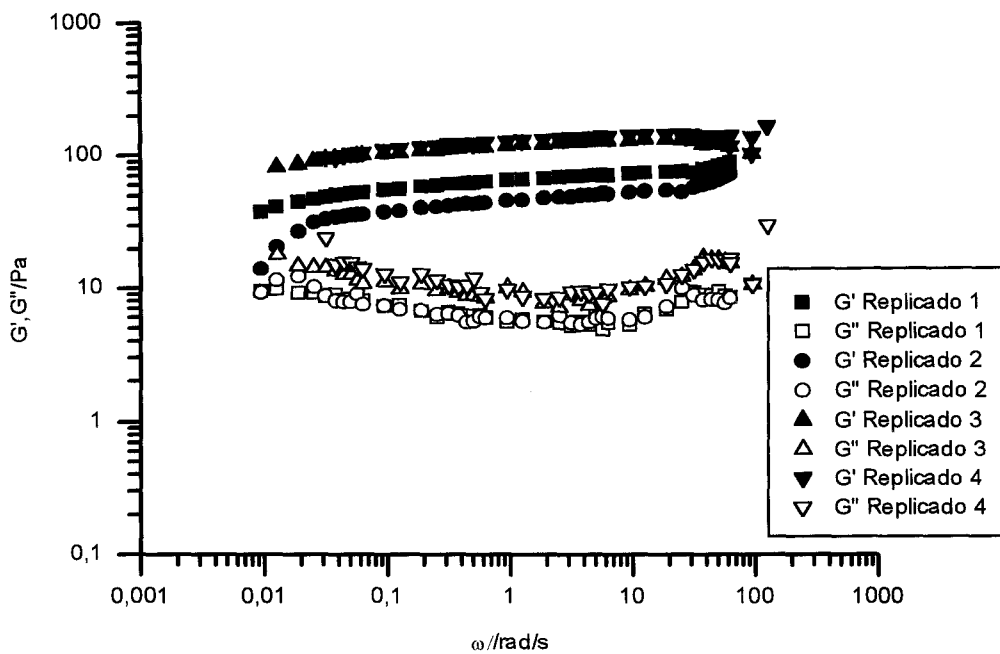


Fig.24 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 25/60.

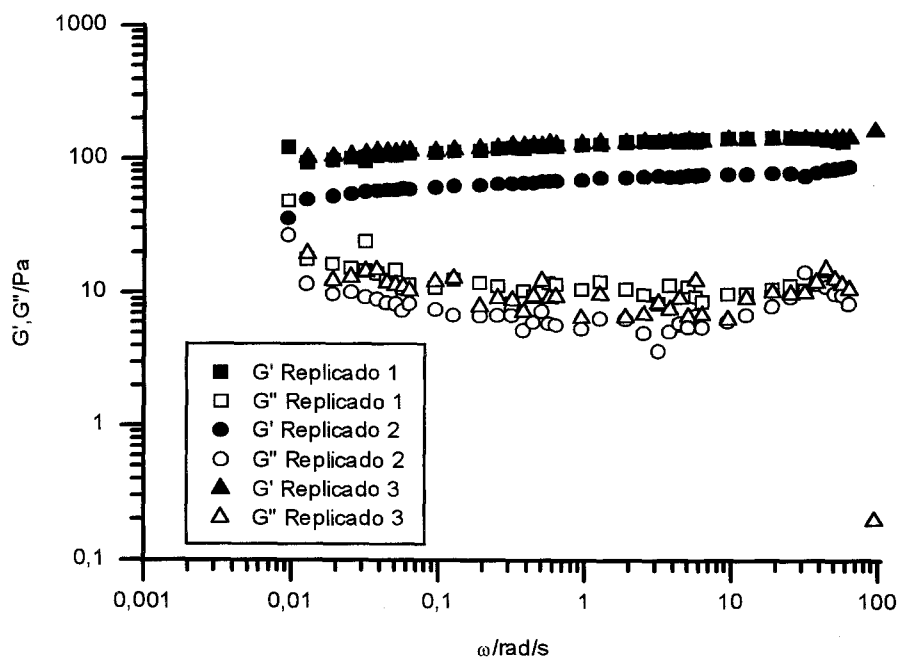


Fig.25 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 25/65.

## 2. APENDICE B

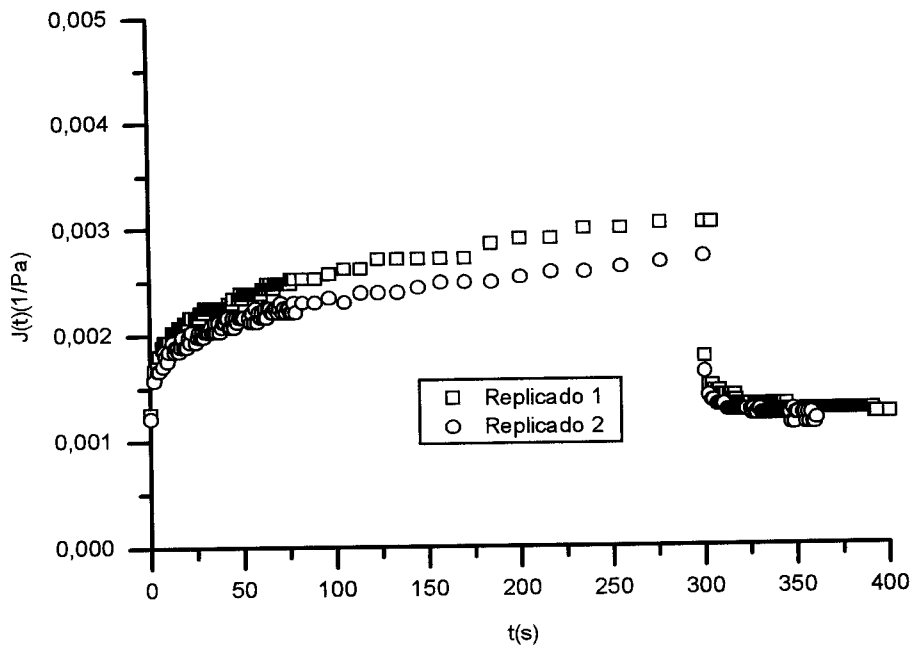


Fig.1 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema binario 70/30.

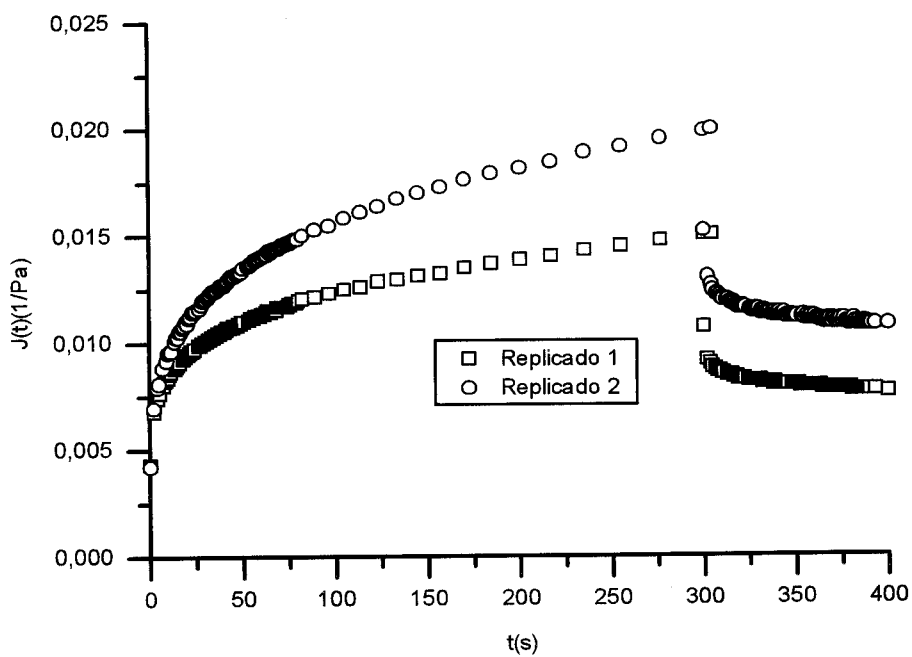


Fig.2 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema ternario 47,9/48.



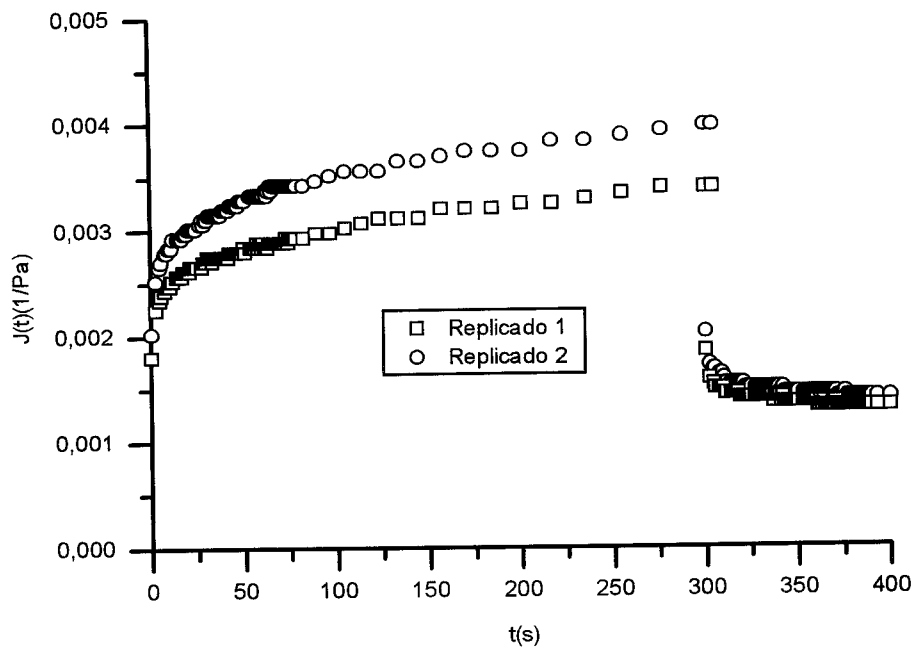


Fig.3 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema 55/40.

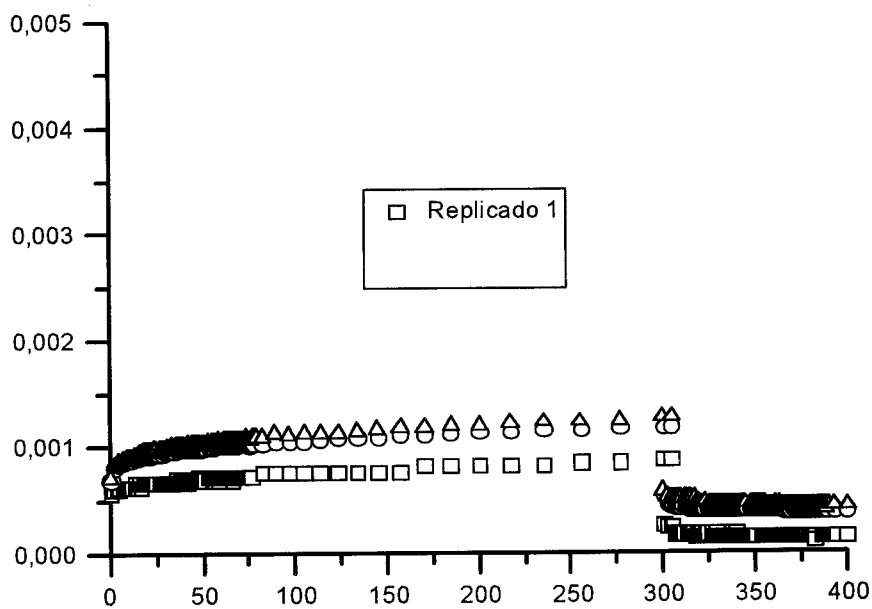


Fig.4 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema 70/25.

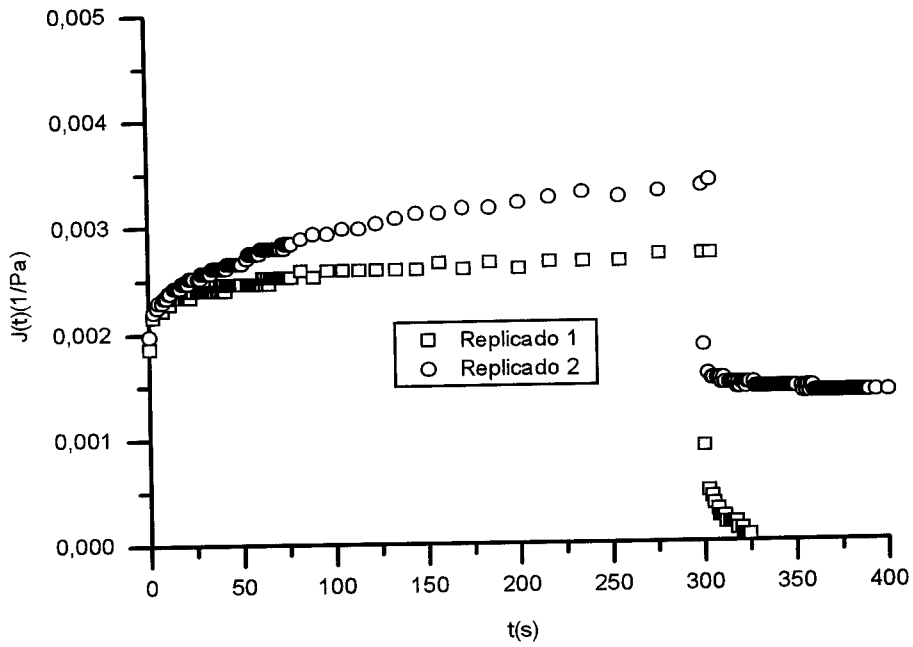


Fig.5 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema 50/40

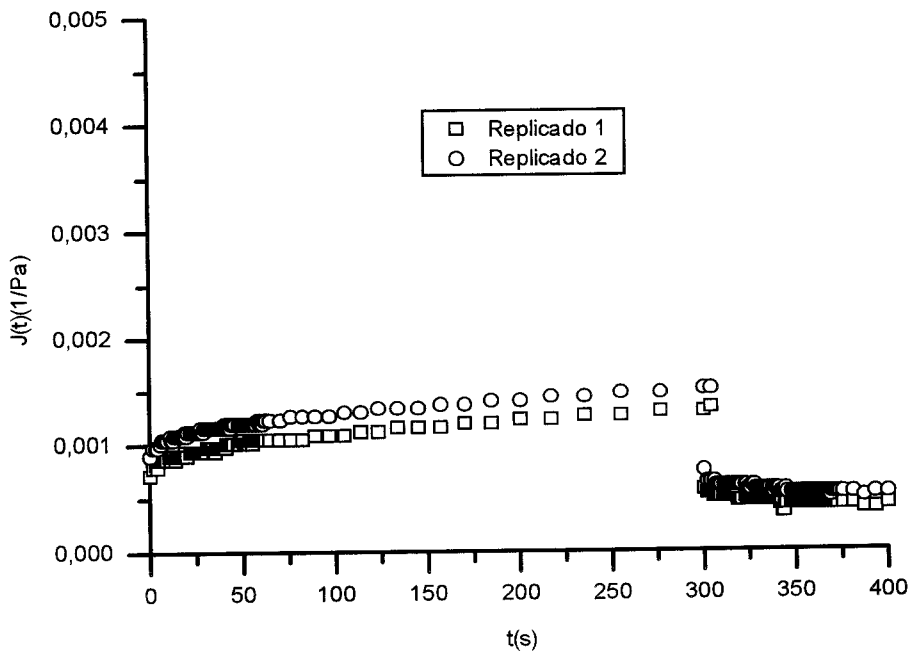


Fig.6 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema 53,9/36,1.

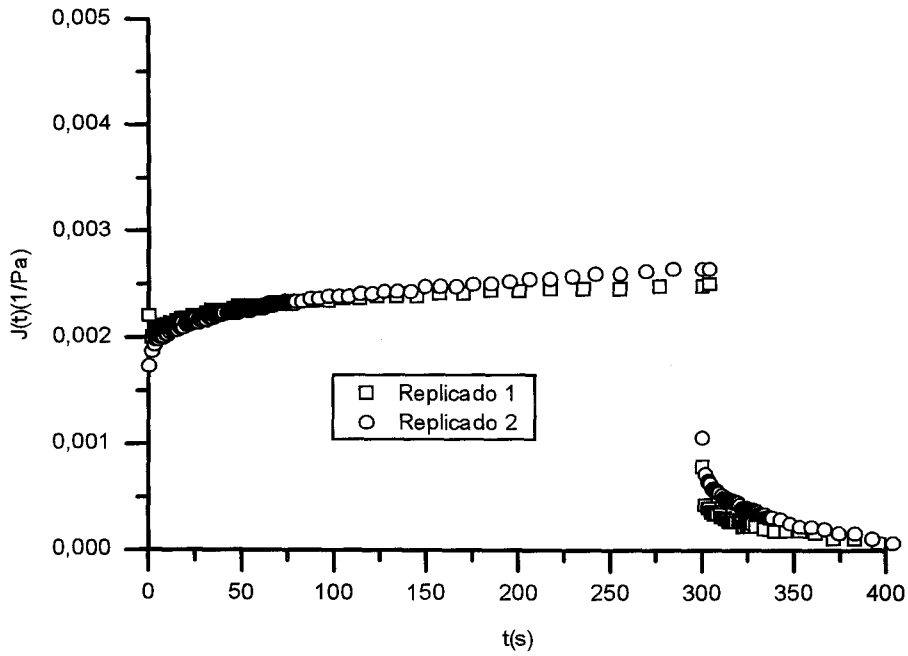


Fig.7 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema 60/30.

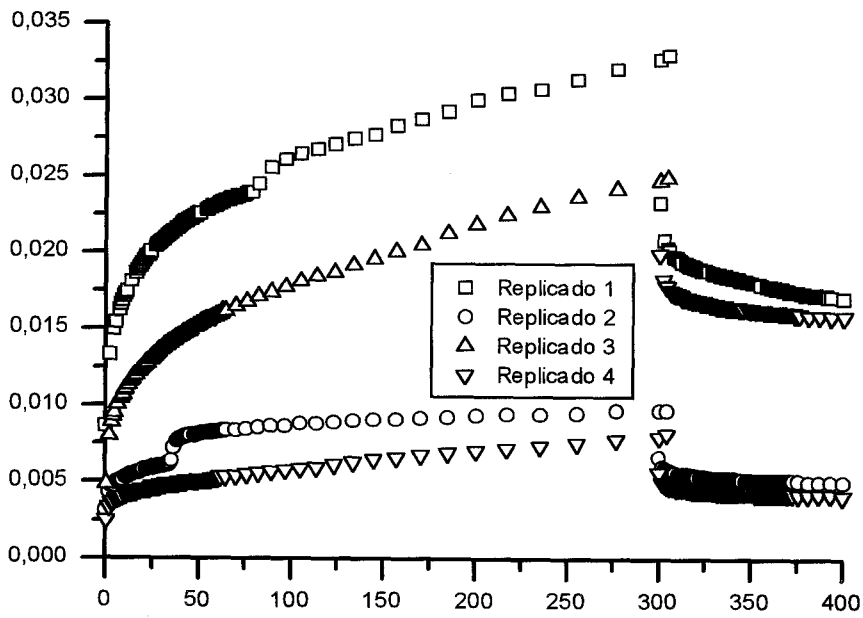


Fig.8 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema 70/20.

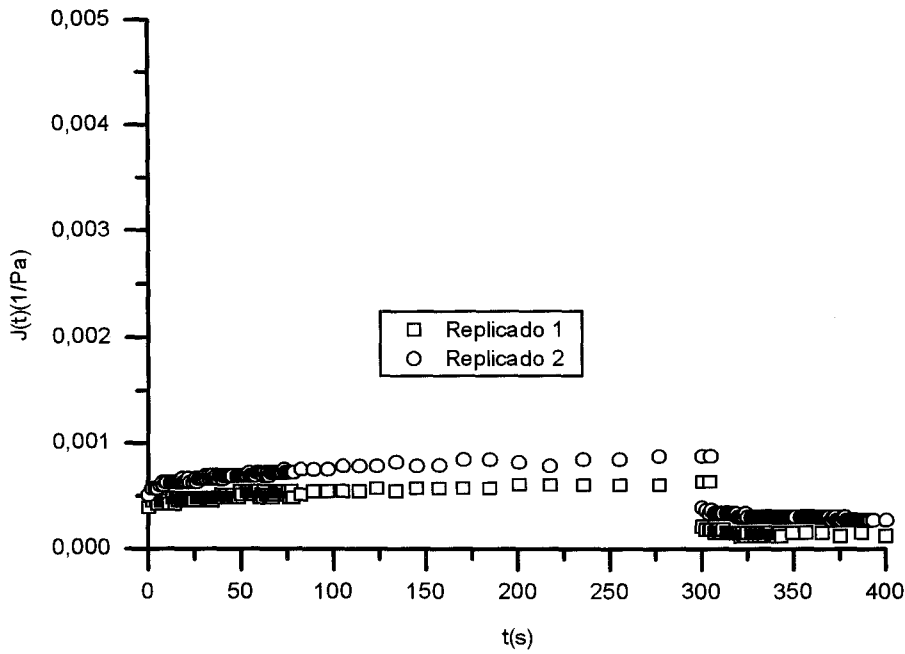


Fig.9 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema 63/27,5.

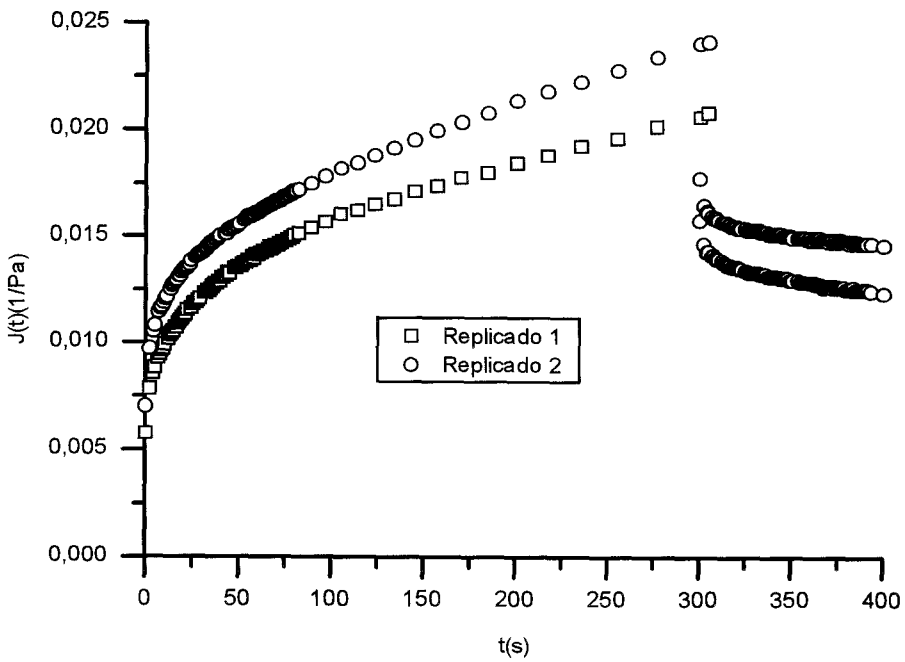


Fig.10 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema 44,5/45

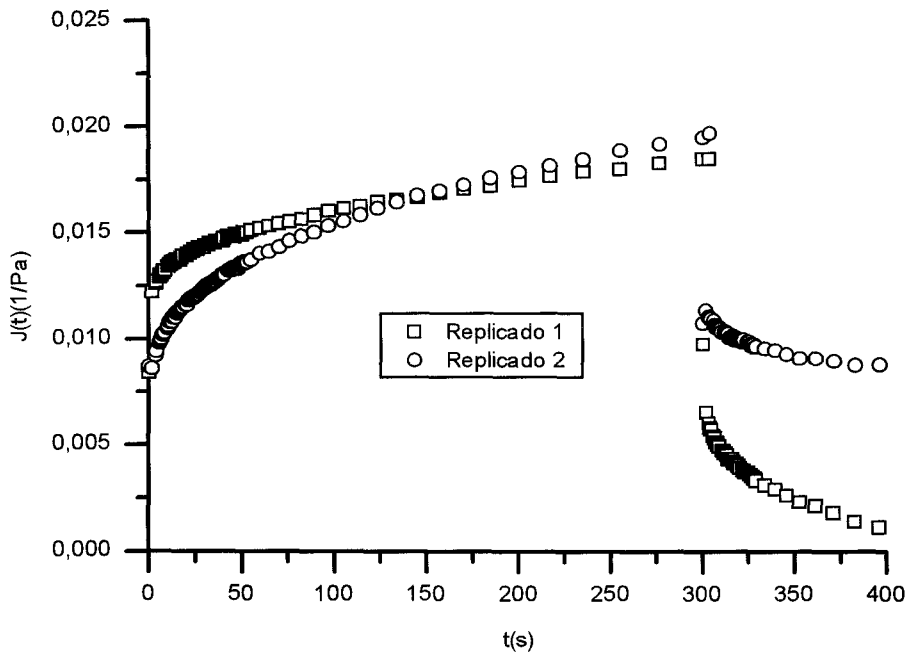


Fig.11 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema 34,5/52.

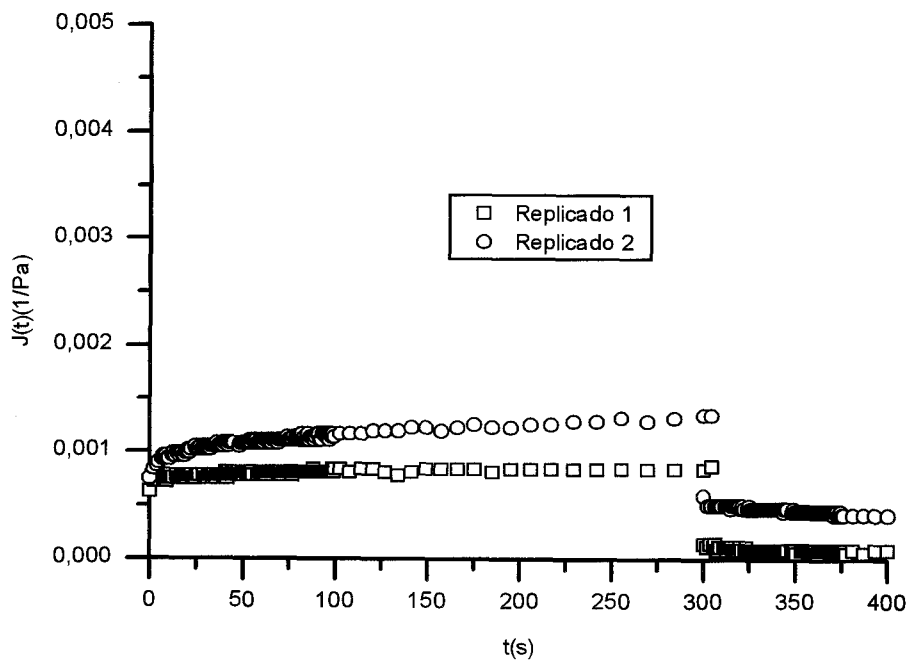


Fig.12 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema 60/26,3.

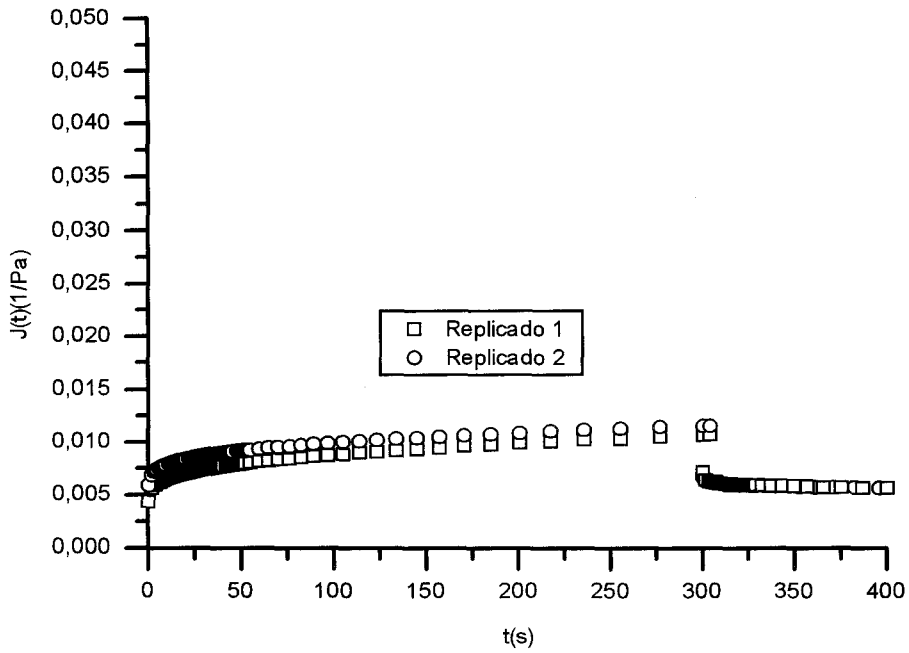


Fig.13 Variación de la capacitancia con el tiempo para el sistema 40,5/41.

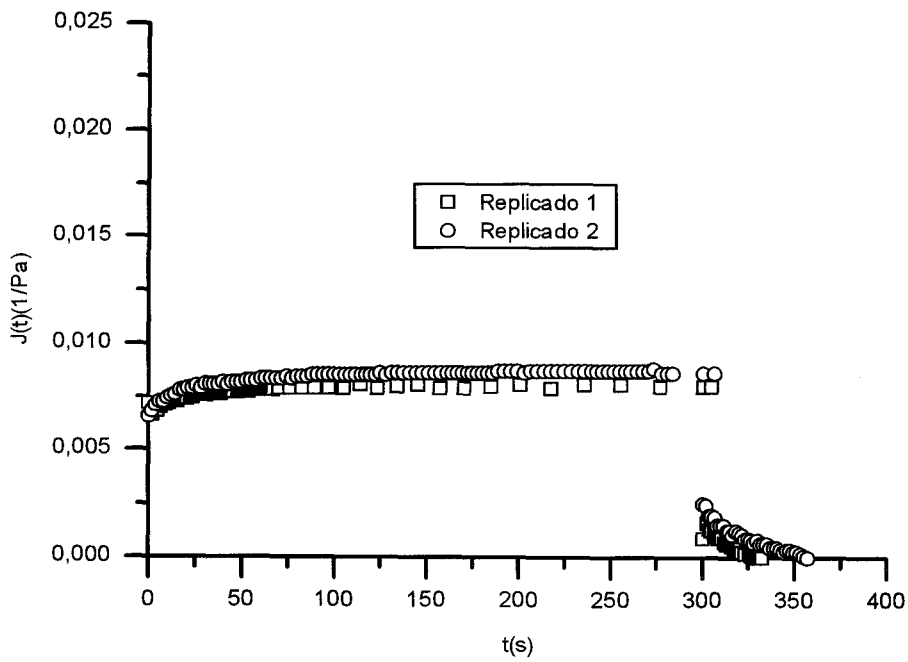


Fig.14 Valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas para el sistema 50/30.

### 3. APENDICE C

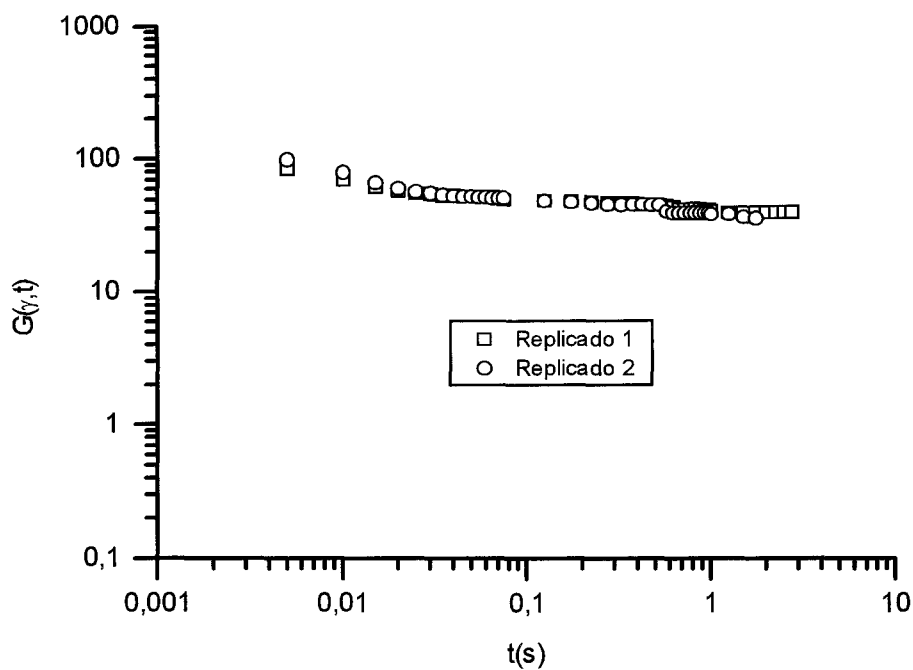


Fig. 1 Variación del módulo de relajación no lineal con el tiempo para el sistema 53,9/36,1 ( $\gamma = 0,45$ ;  $\dot{\gamma} = 0,3$  s<sup>-1</sup>)

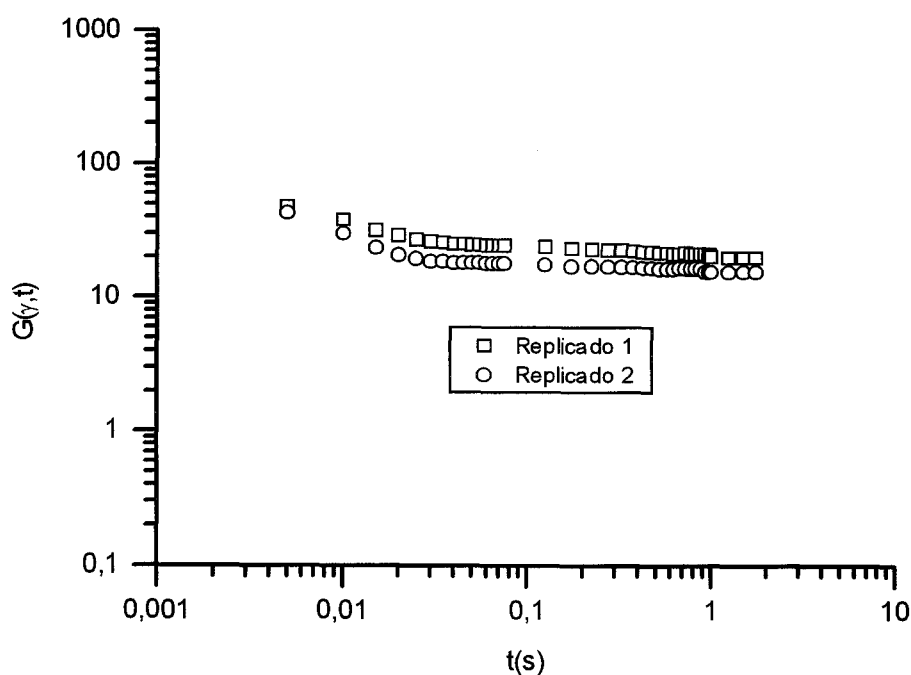


Fig. 2 Variación del módulo de relajación no lineal con el tiempo para el sistema 53,9/36,1 ( $\gamma = 0,90$ ;  $\dot{\gamma} = 0,6$  s<sup>-1</sup>)

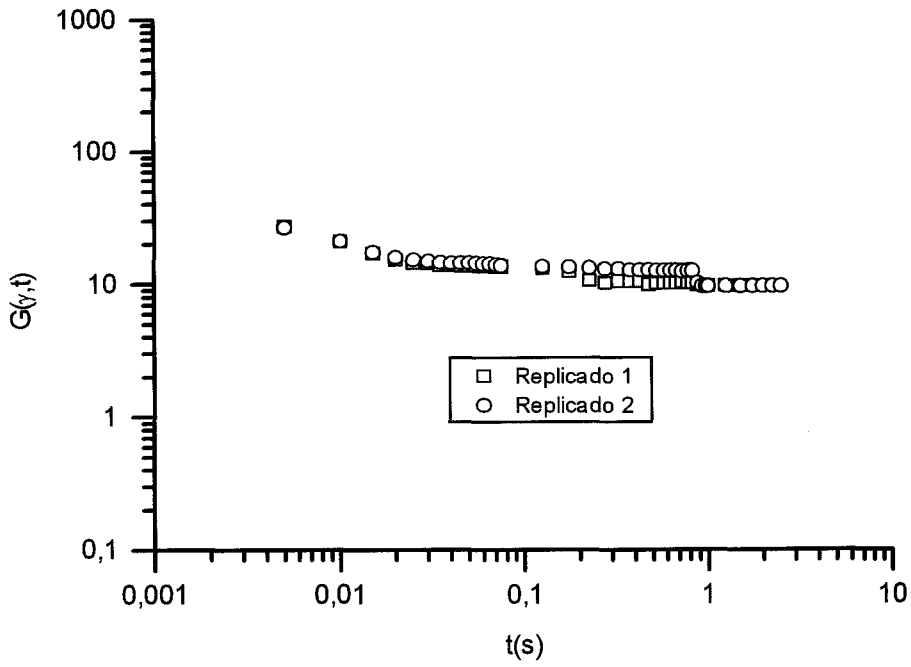


Fig 3. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 53,9/36,1 ( $\gamma = 1,35; \dot{\gamma} = 0,3 \text{ s}^{-1}$ ).

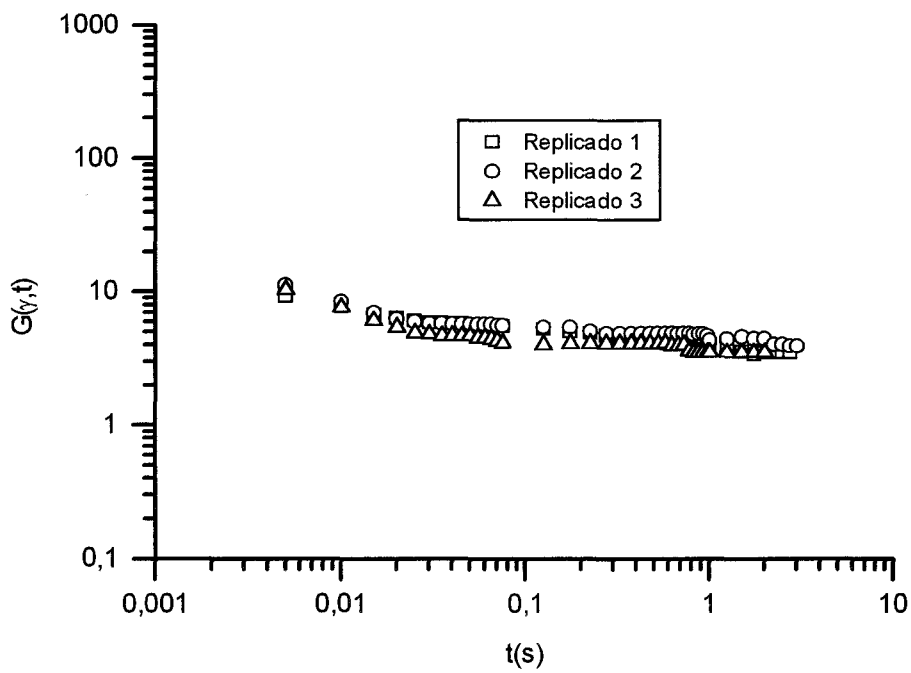


Fig 4. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 53,9/36,1 ( $\gamma = 2,25; \dot{\gamma} = 0,3 \text{ s}^{-1}$ ).



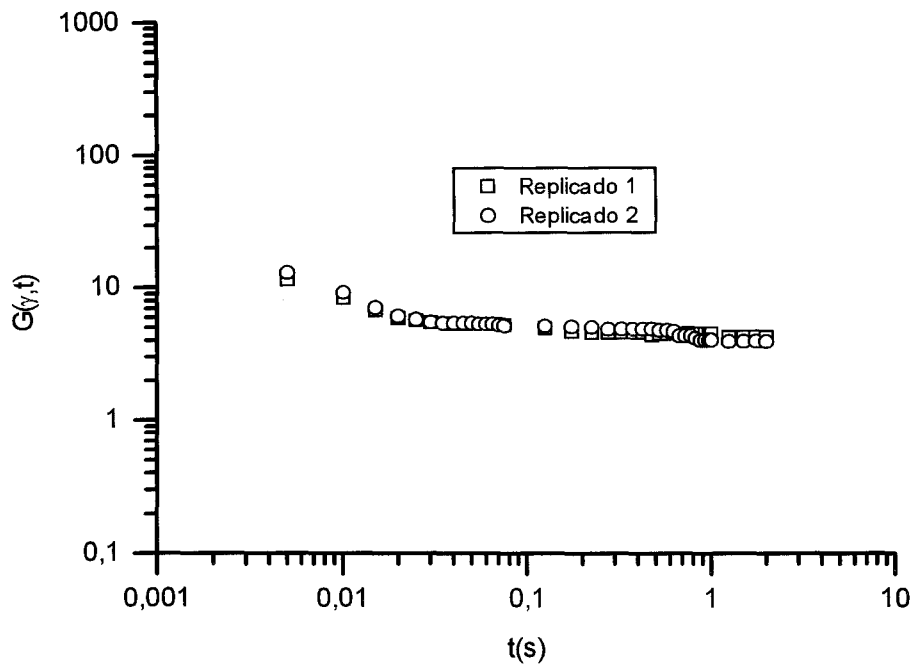


Fig 5. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 53,9/36,1 ( $\gamma = 2,70; \gamma = 0,6 \text{ s}^{-1}$ ).

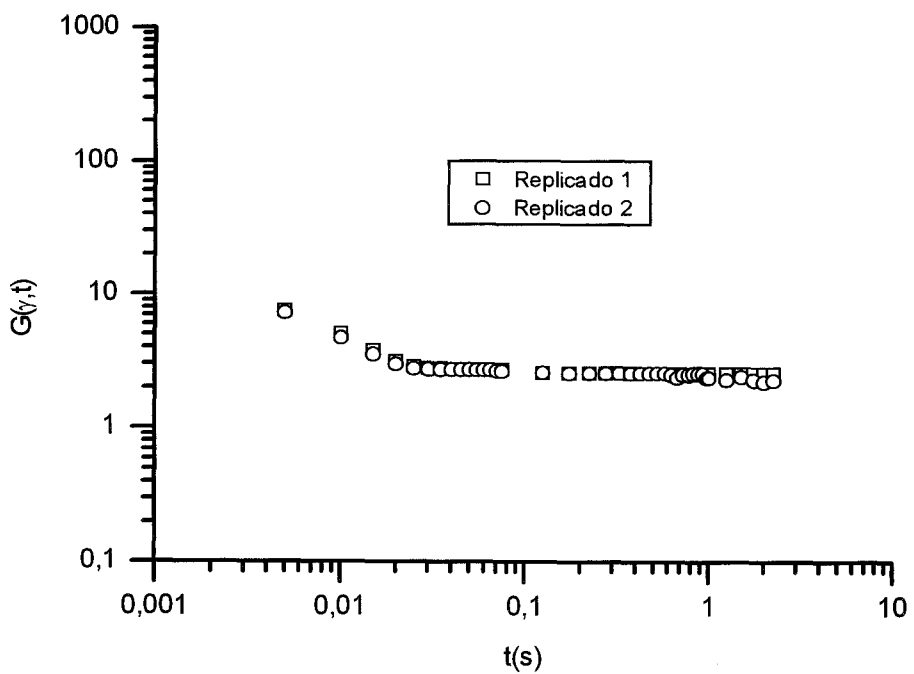


Fig 6. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 53,9/36,1 ( $\gamma = 4,05; \gamma = 0,9 \text{ s}^{-1}$ ).

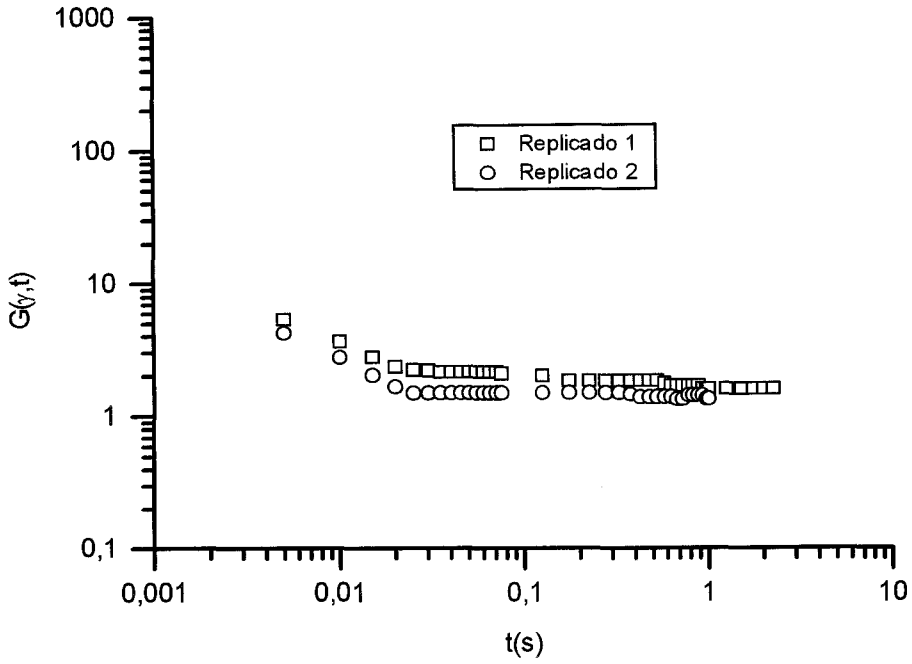


Fig 7. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 53,9/36,1 ( $\gamma = 4,50; \gamma = 0,6 \text{ s}^{-1}$ ).

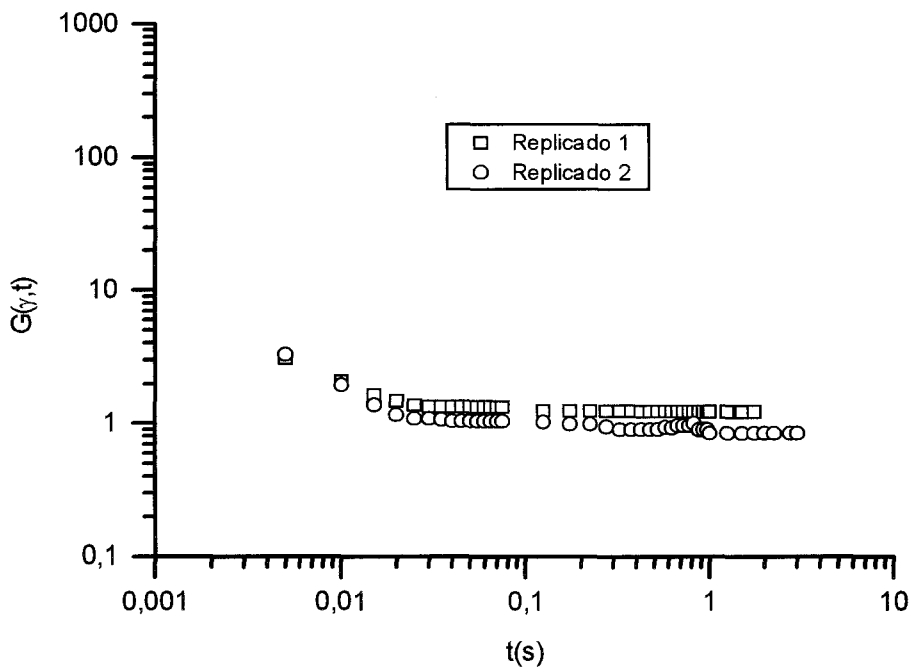


Fig 8. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 53,9/36,1 ( $\gamma = 6,75; \gamma = 0,9 \text{ s}^{-1}$ ).

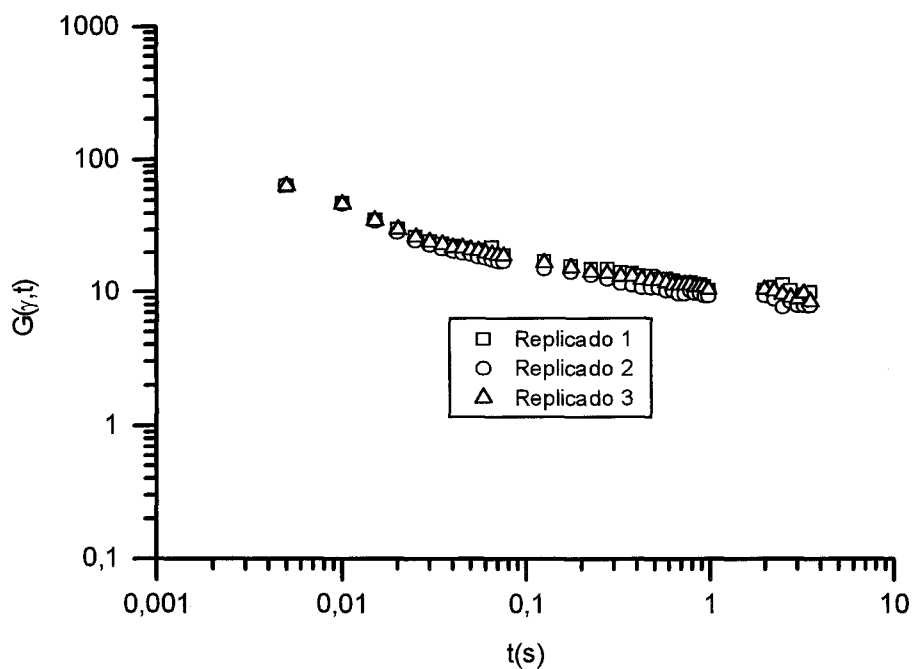


Fig 9. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 70/30 ( $\gamma = 0,45; \dot{\gamma} = 0,3 \text{ s}^{-1}$ ).

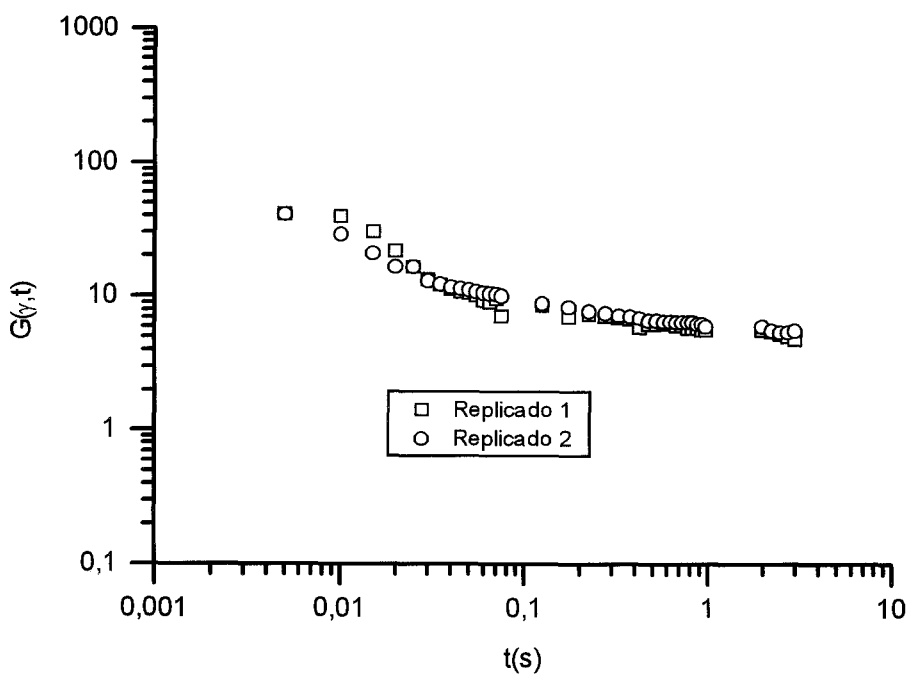


Fig 10. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 70/301 ( $\gamma = 0,90; \dot{\gamma} = 0,6 \text{ s}^{-1}$ ).

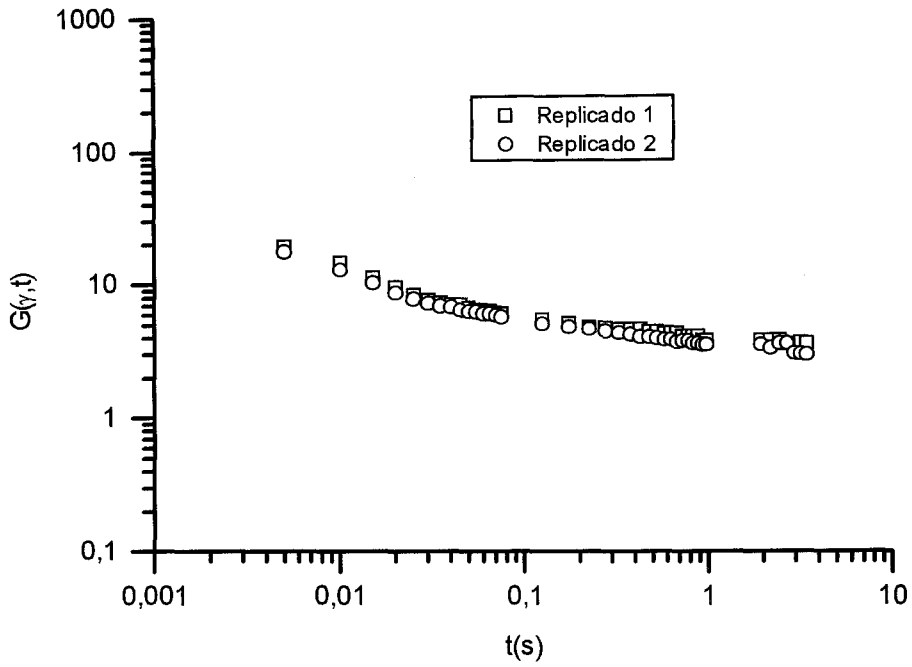


Fig 11. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 70/30 ( $\gamma = 1,35; \gamma = 0,3 \text{ s}^{-1}$ ).

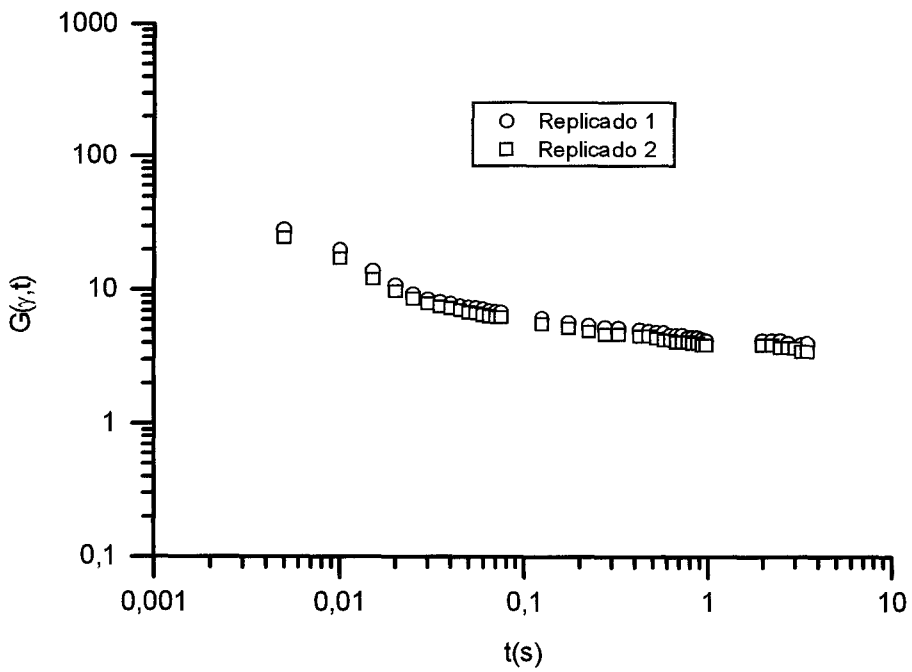


Fig 12. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 70/30 ( $\gamma = 1,35; \gamma = 0,9 \text{ s}^{-1}$ ).

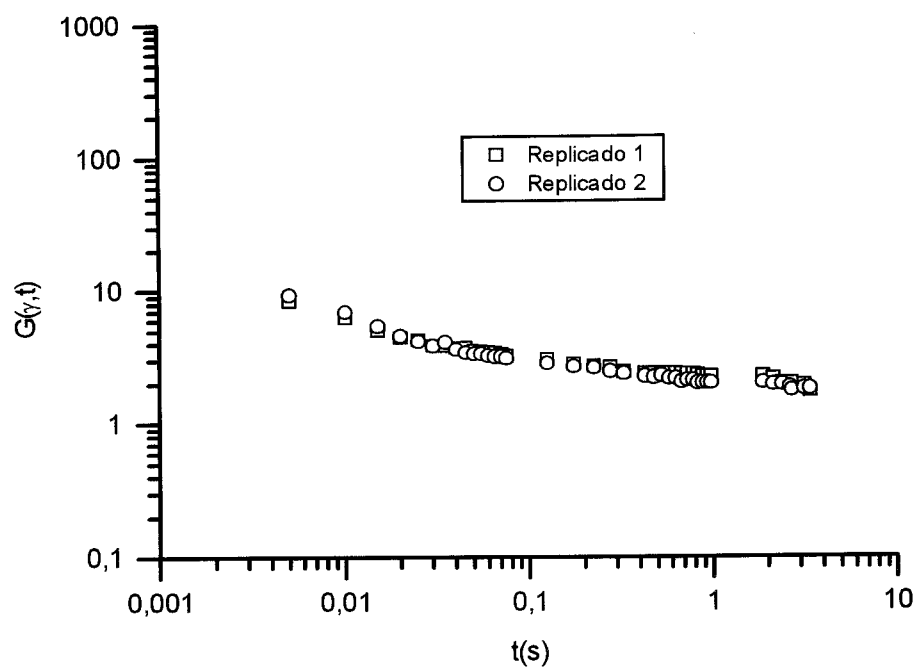


Fig 13. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 70/30 ( $\gamma = 2,25; \dot{\gamma} = 0,3 \text{ s}^{-1}$ ).

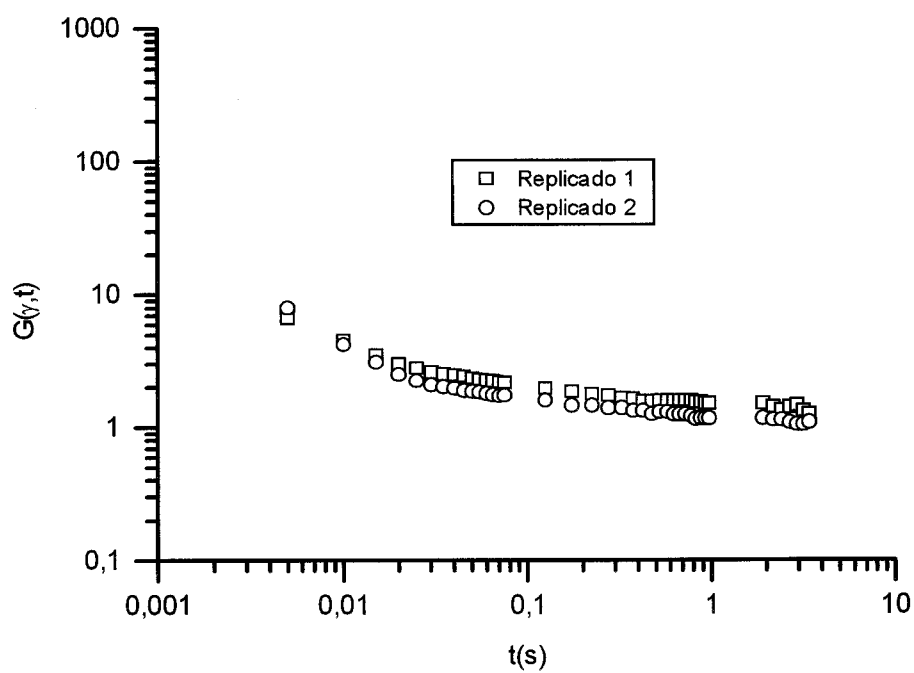


Fig 14. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 70/30 ( $\gamma = 4,05; \dot{\gamma} = 0,9 \text{ s}^{-1}$ ).

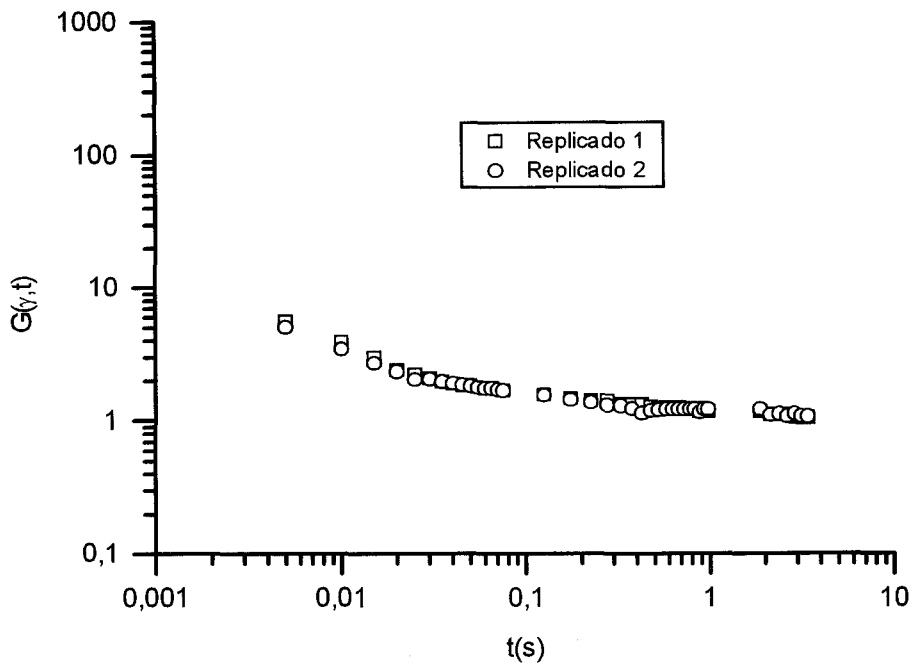


Fig 15. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 70/30 ( $\gamma = 4,50; \dot{\gamma} = 0,6 \text{ s}^{-1}$ ).

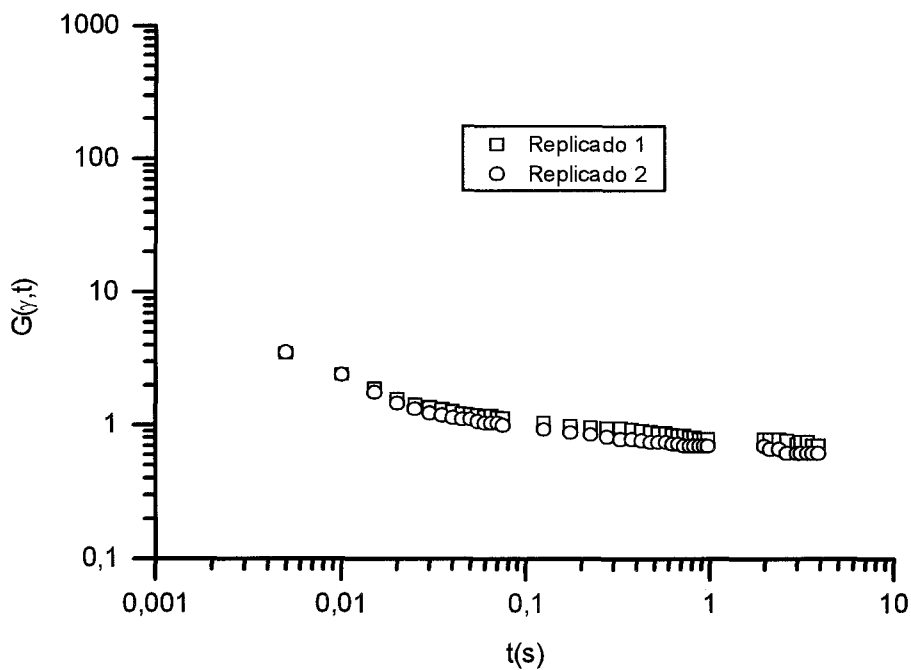


Fig 16. Valores del módulo de relajación no lineal para el sistema 70/30 ( $\gamma = 6,75; \dot{\gamma} = 0,9 \text{ s}^{-1}$ ).

## 4. APENDICE D

### 4.1 CURVAS DE FLUJO SIN PRECIZALLA

#### 4.1.1 CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

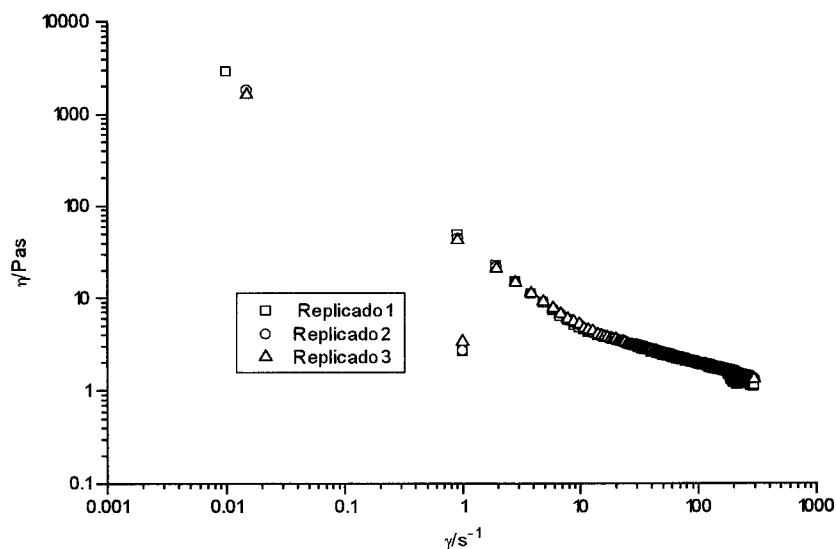


Fig.1 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema binario 70/30.

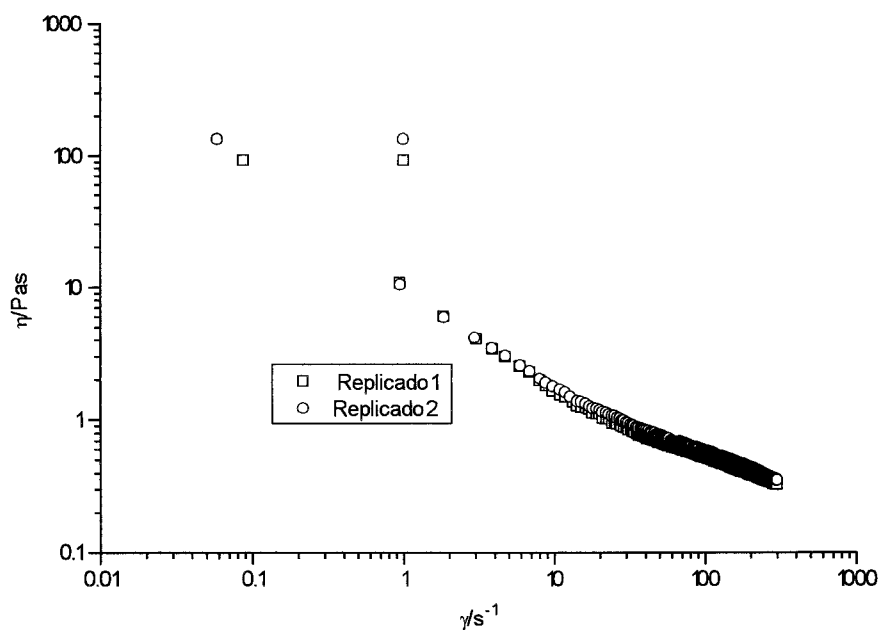


Fig.2 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema ternario 47,9/48.

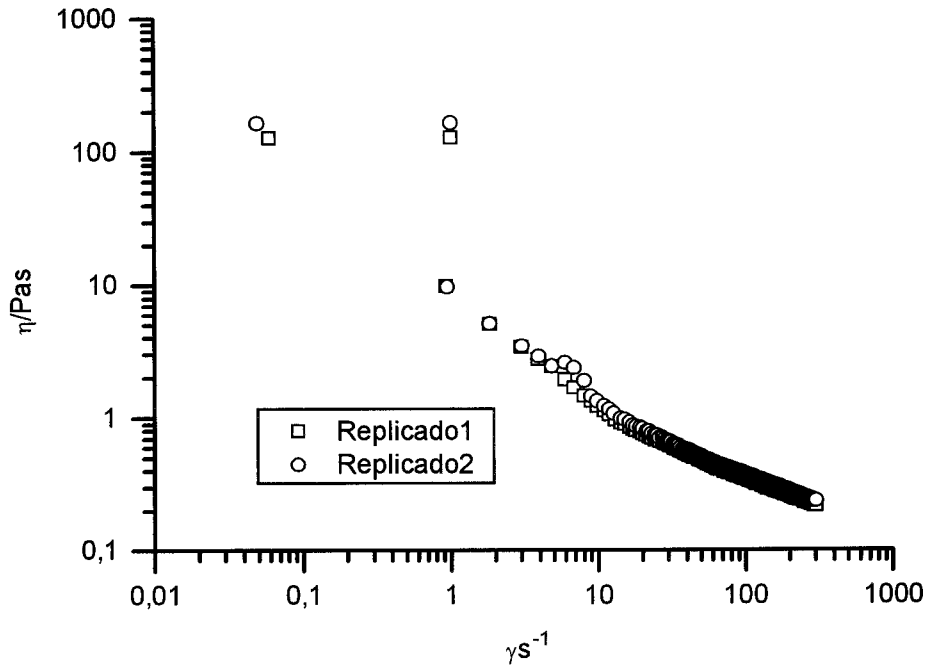


Fig. 3 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 38,2/57,5.

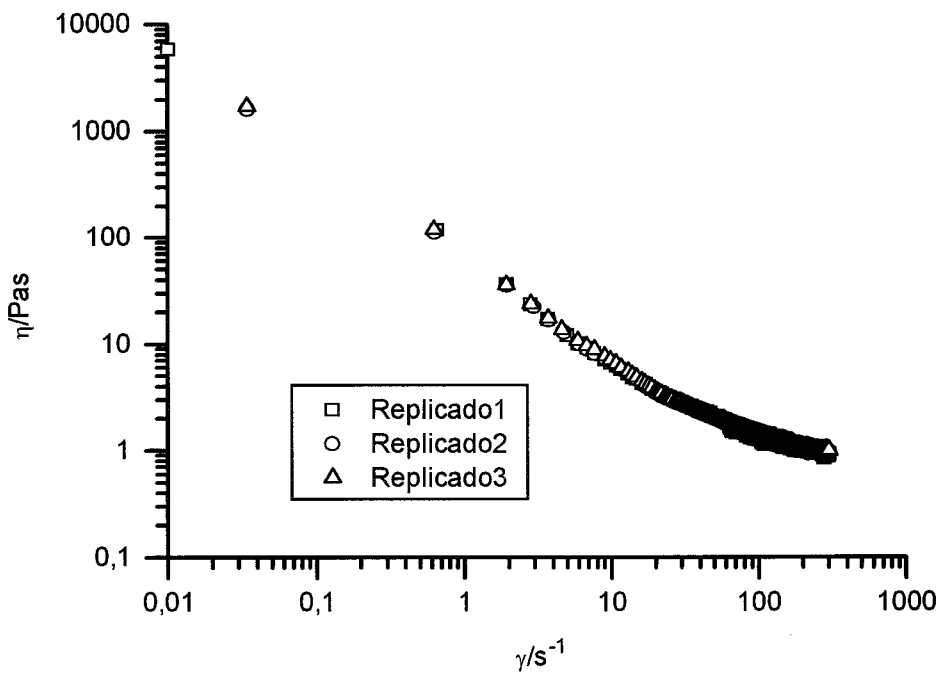


Fig.4 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 45/50.



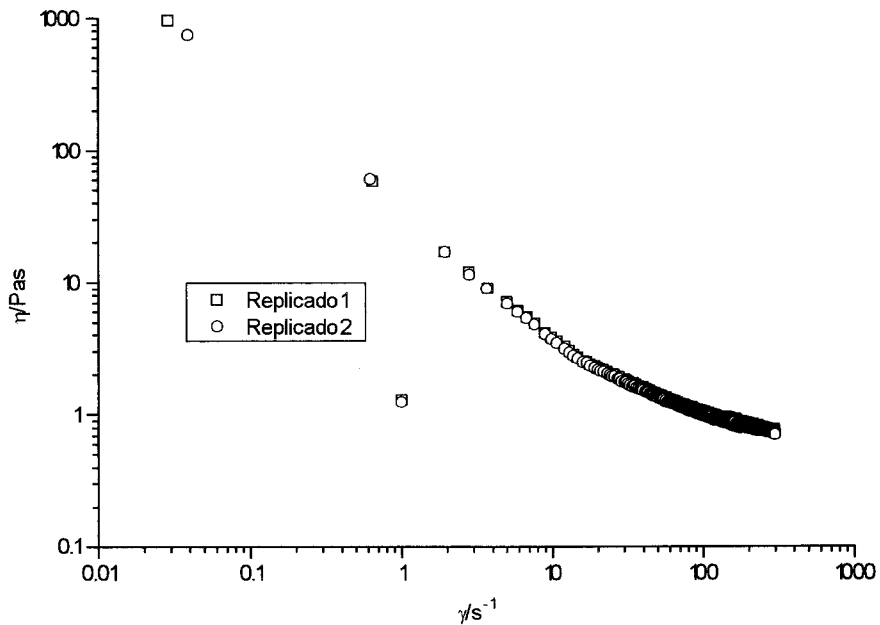


Fig.5 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 55/40.

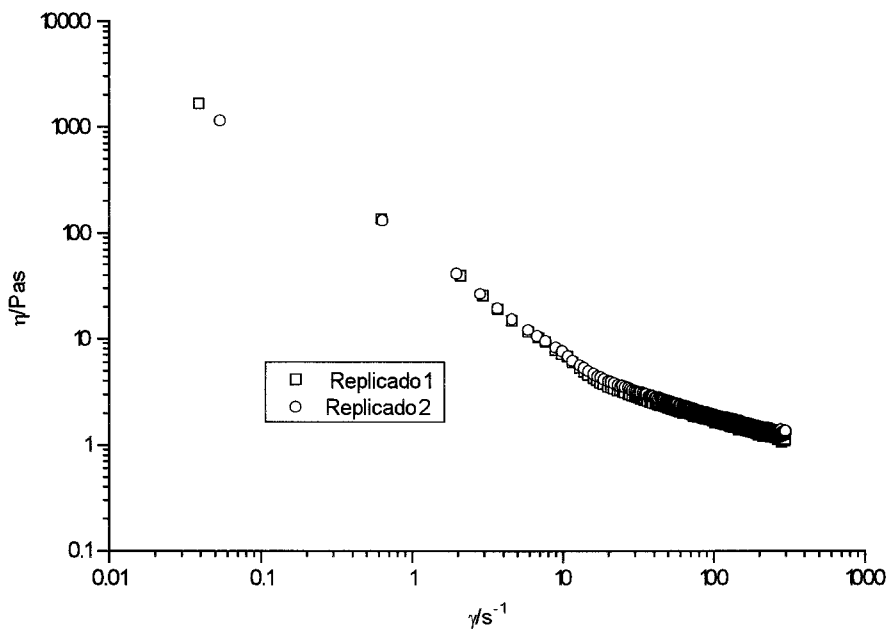


Fig.6 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 70/25.

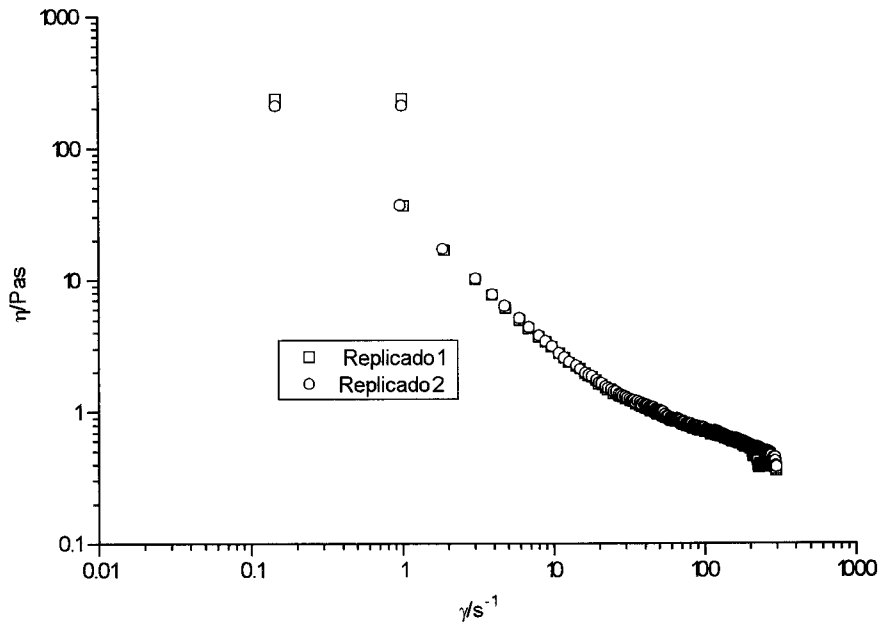


Fig.7 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 56/38

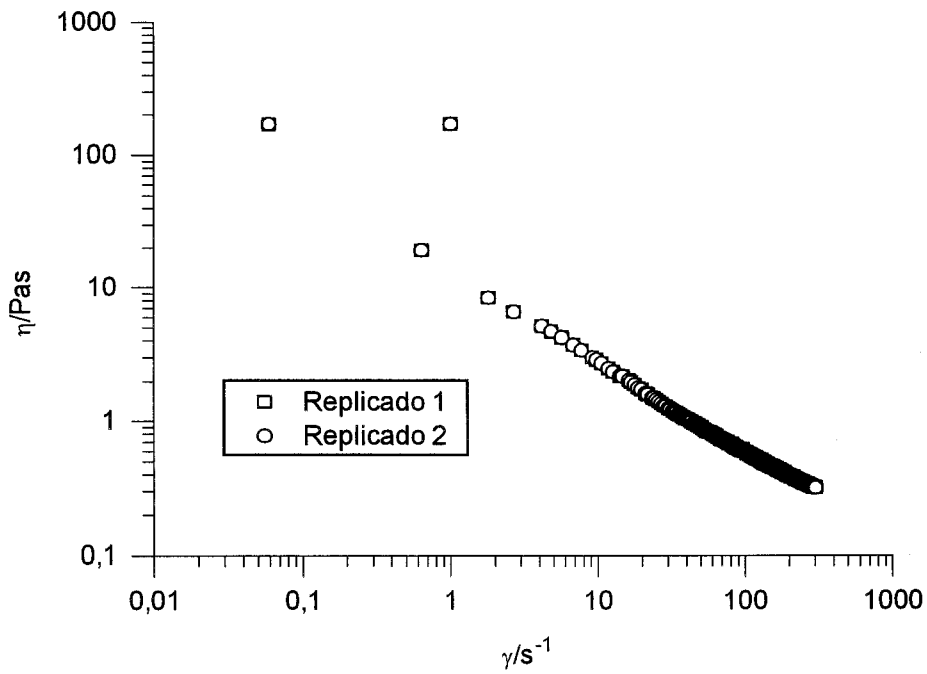


Fig.8 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 50/40

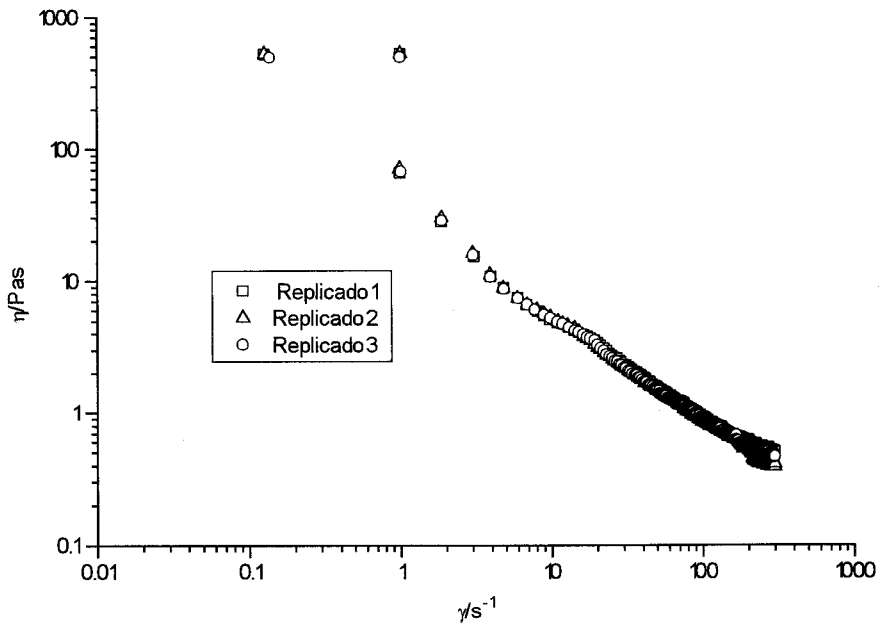


Fig.9 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 53,9/36,1.

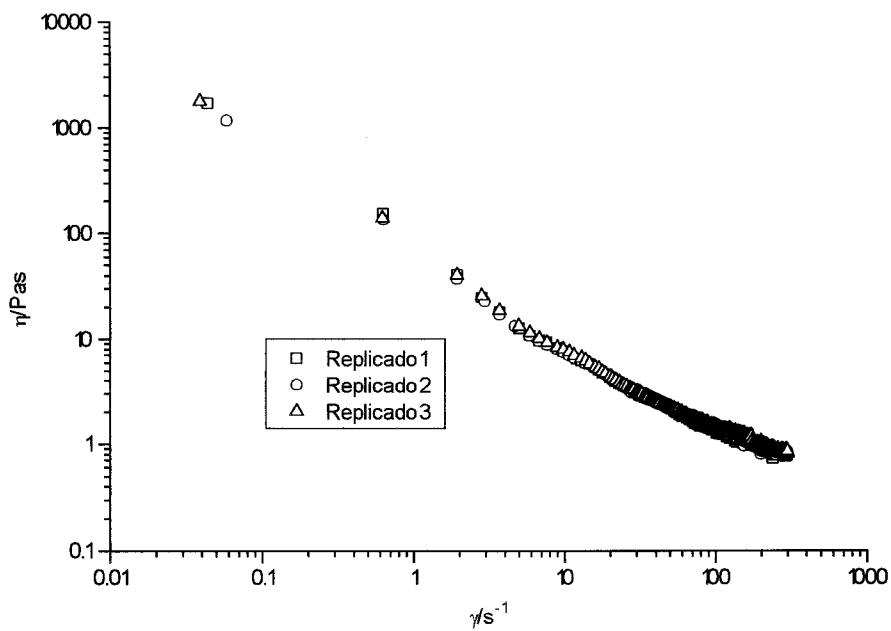


Fig.10 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 60/30.

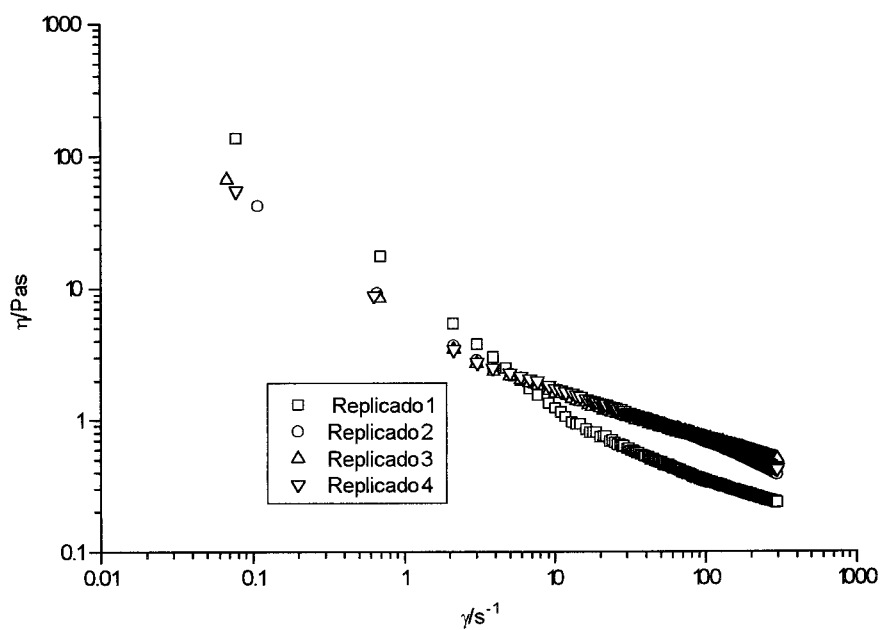


Fig.11 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 70/20.

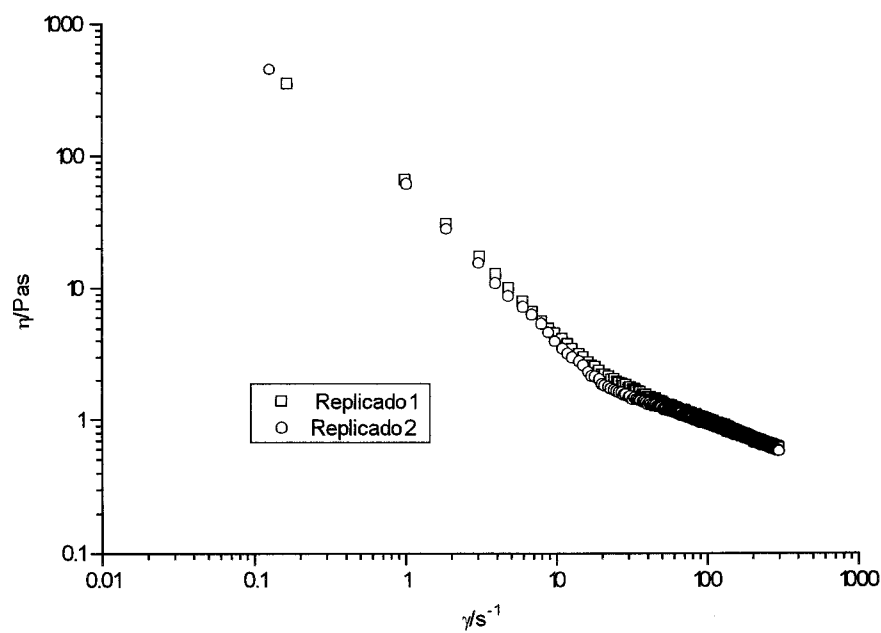


Fig.12 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 63/27,5.

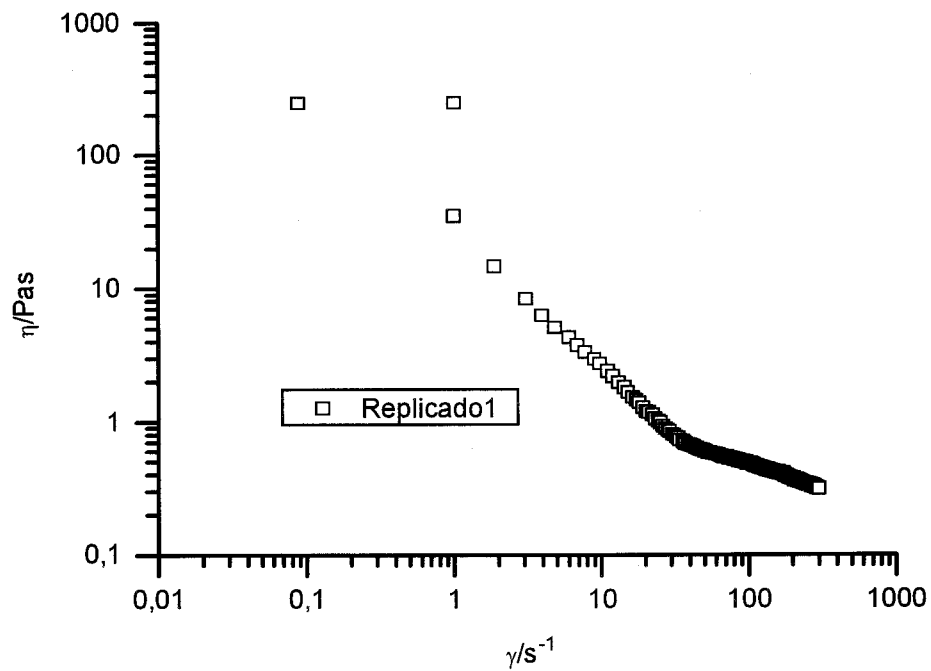


Fig.13 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 44,5/45

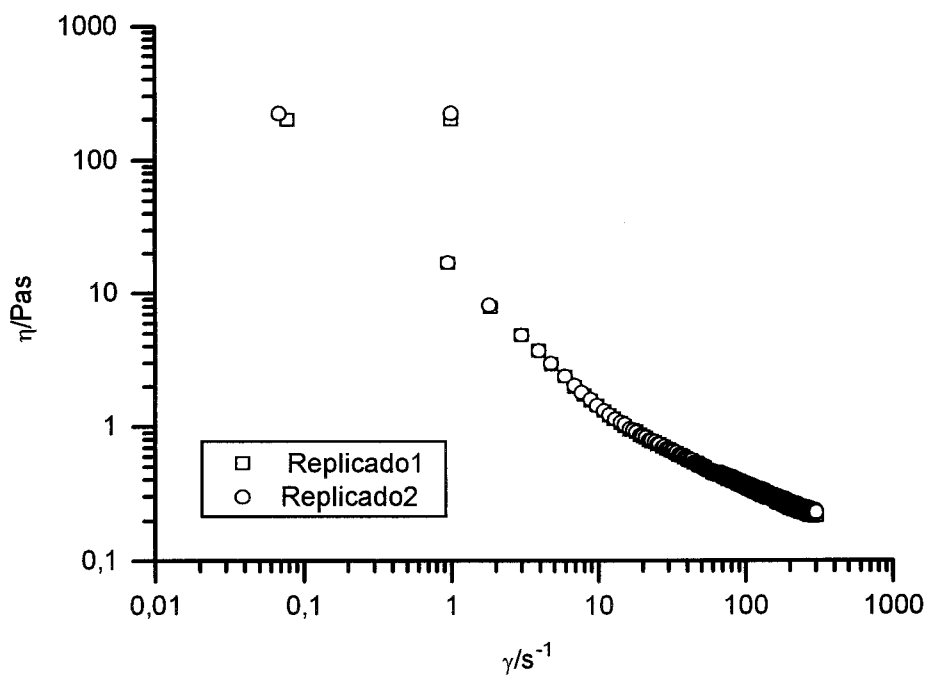


Fig.14 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 34,5/52.

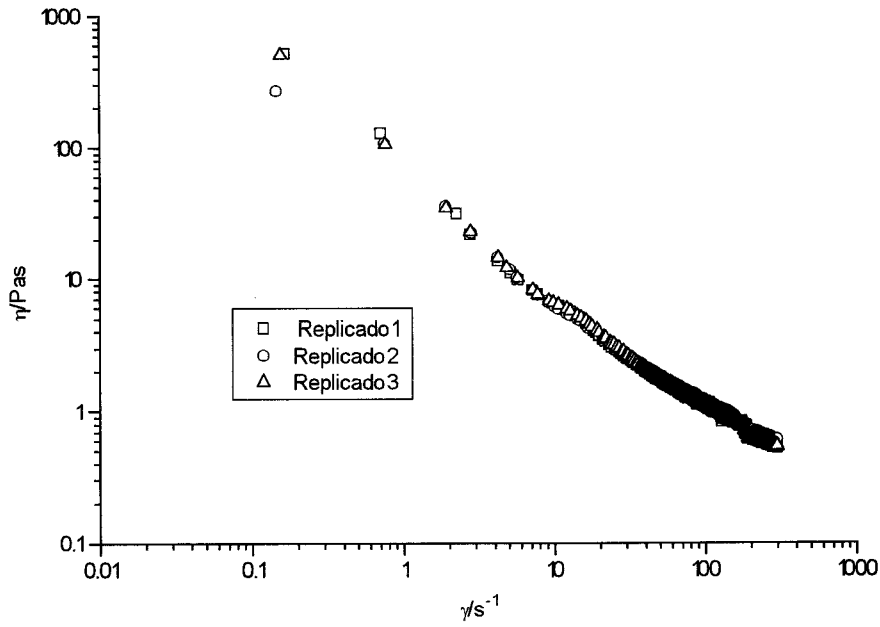


Fig.15 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 60/26,3.

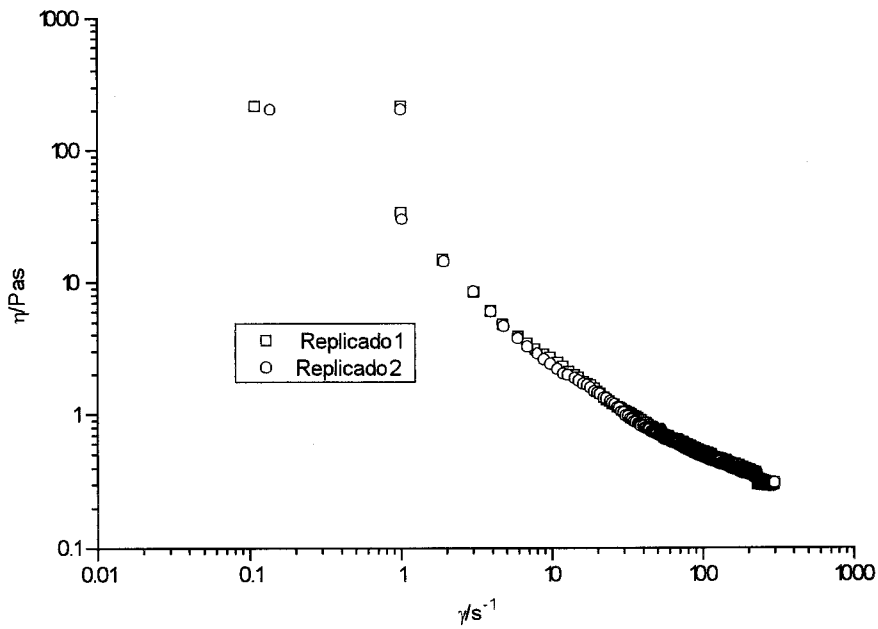


Fig.16 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 49/33.

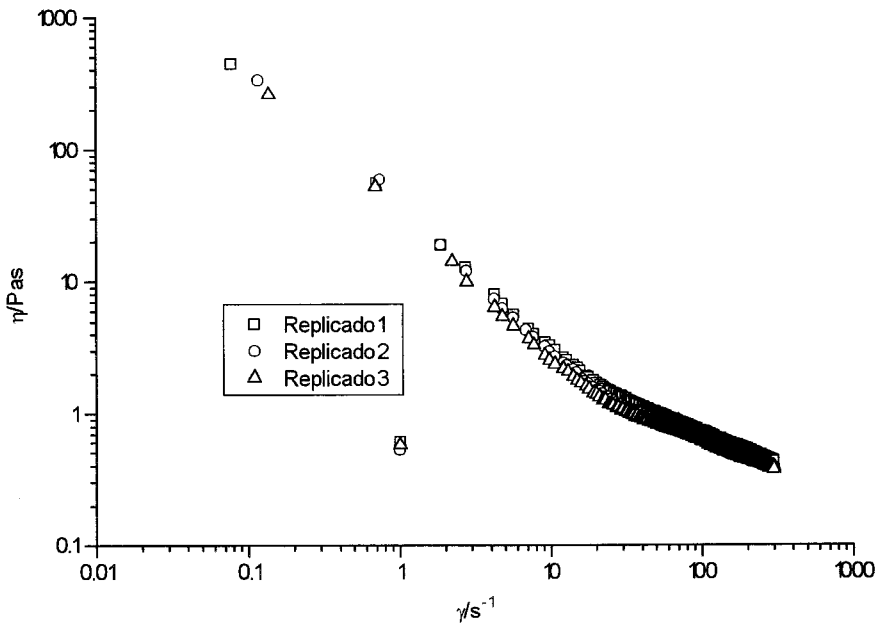


Fig.17 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 57/25.

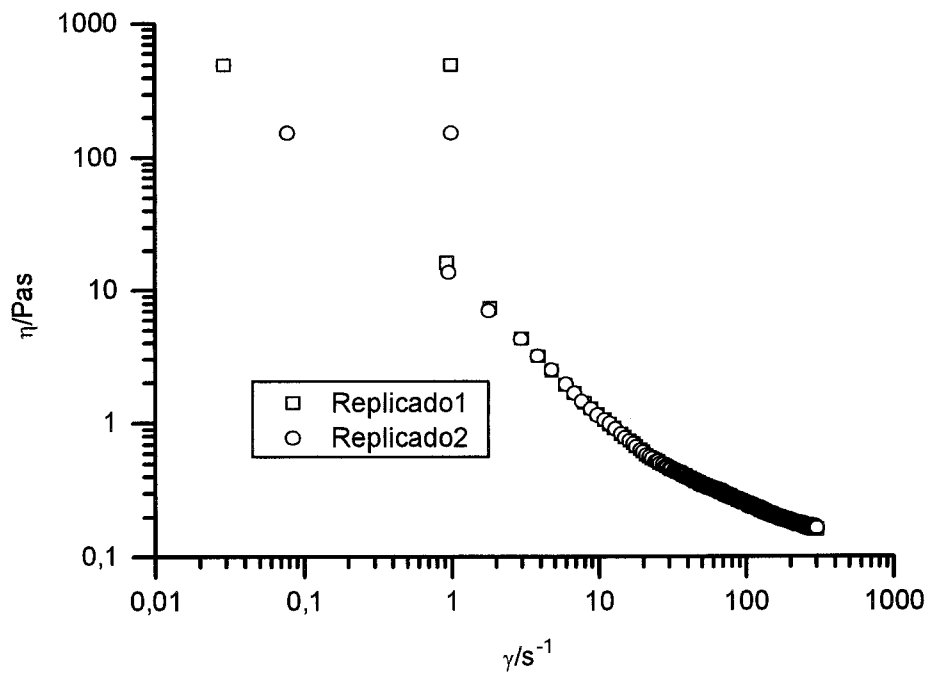
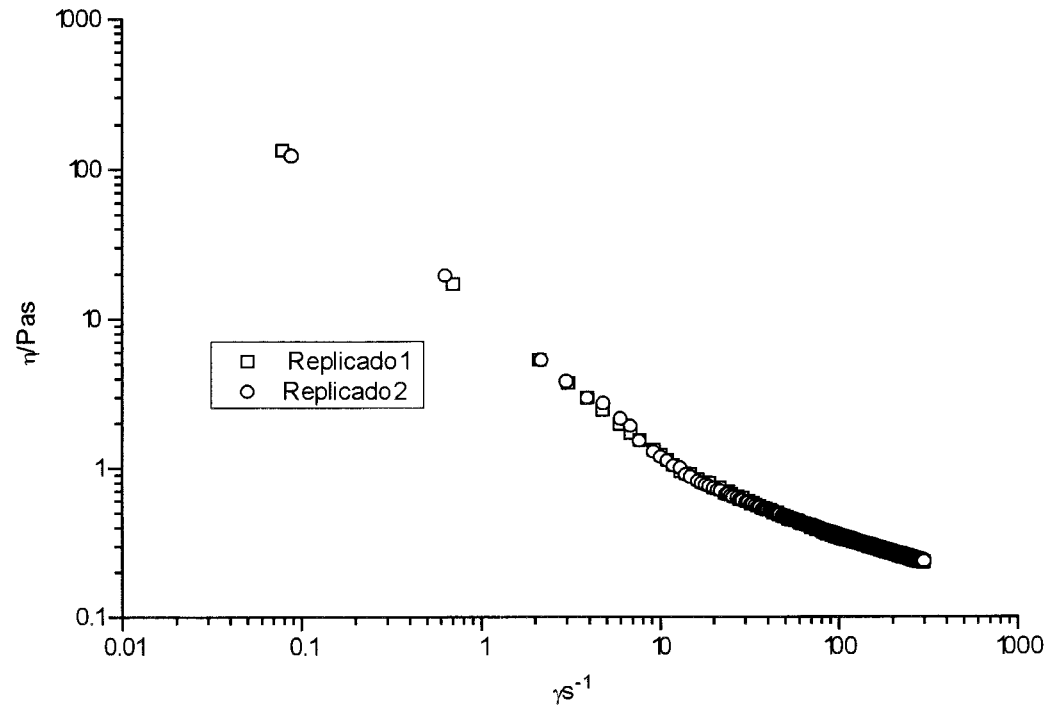


Fig.18 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 40,5/41.



**Fig.19** Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 50/30



### 4.1.2 DISPERSIONES DE CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

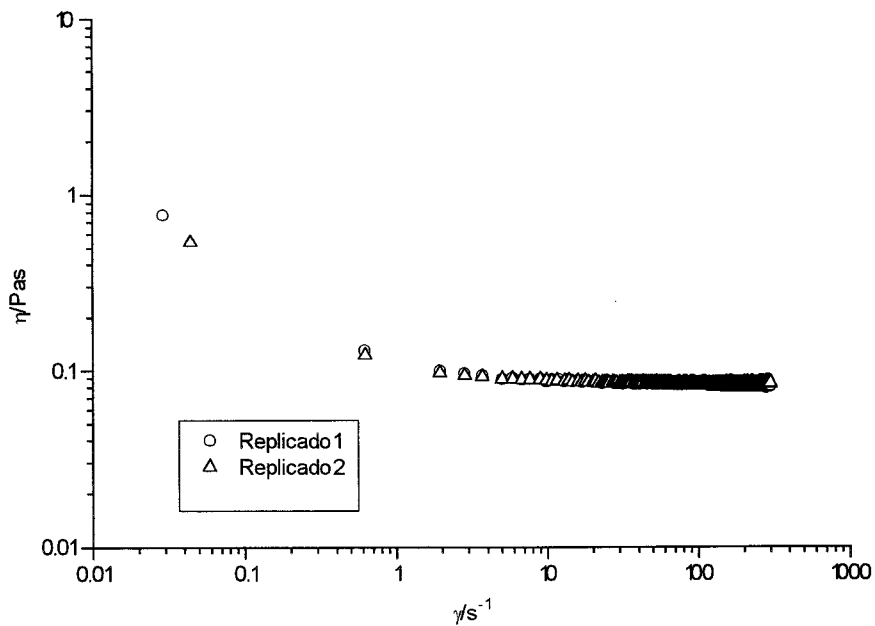


Fig.20 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 20/50.

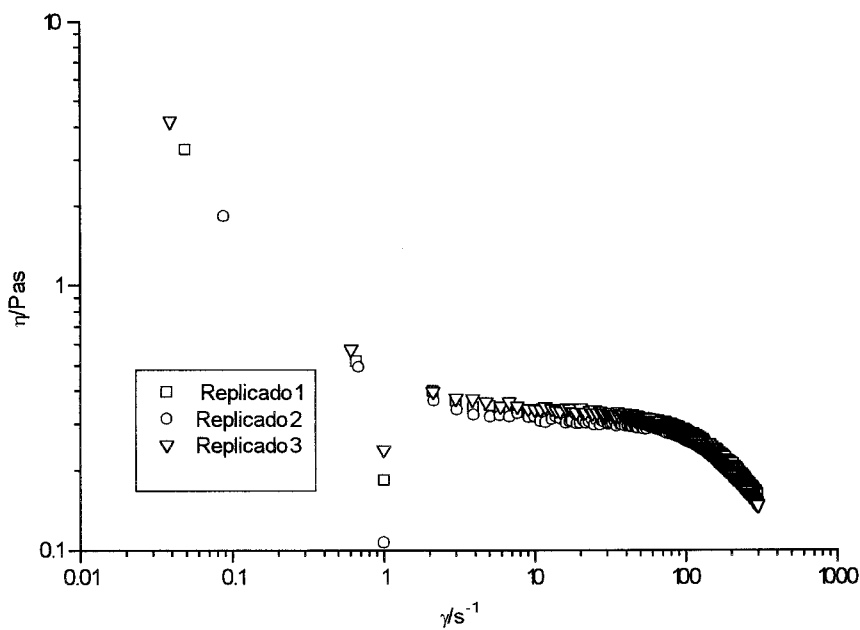


Fig.21 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 20/60.

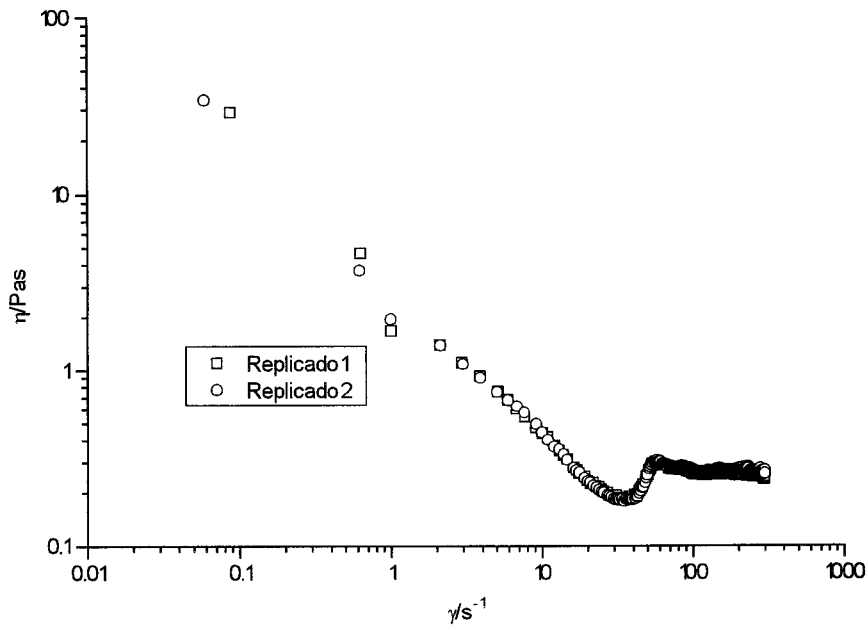


Fig 22. Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 20/65.

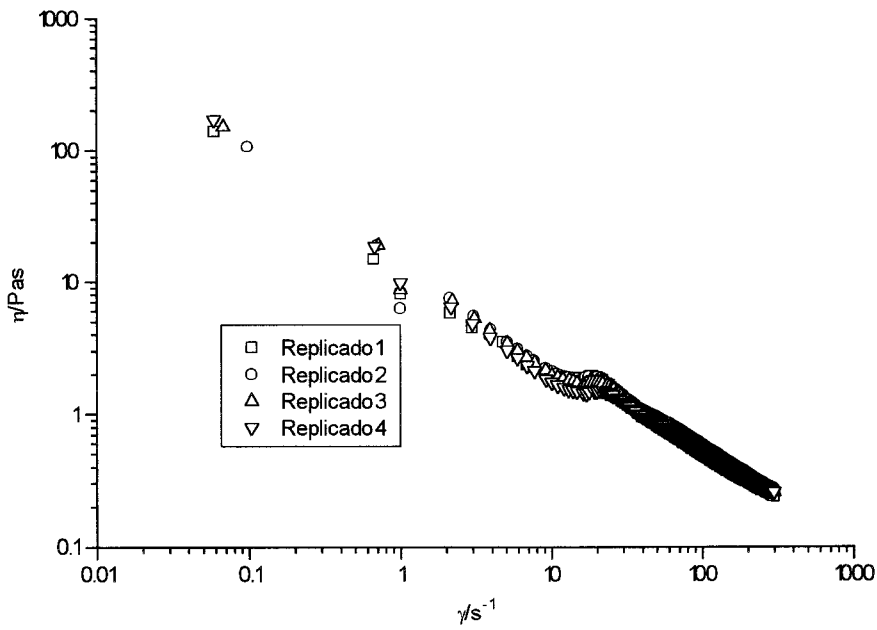


Fig.23 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 20/70.

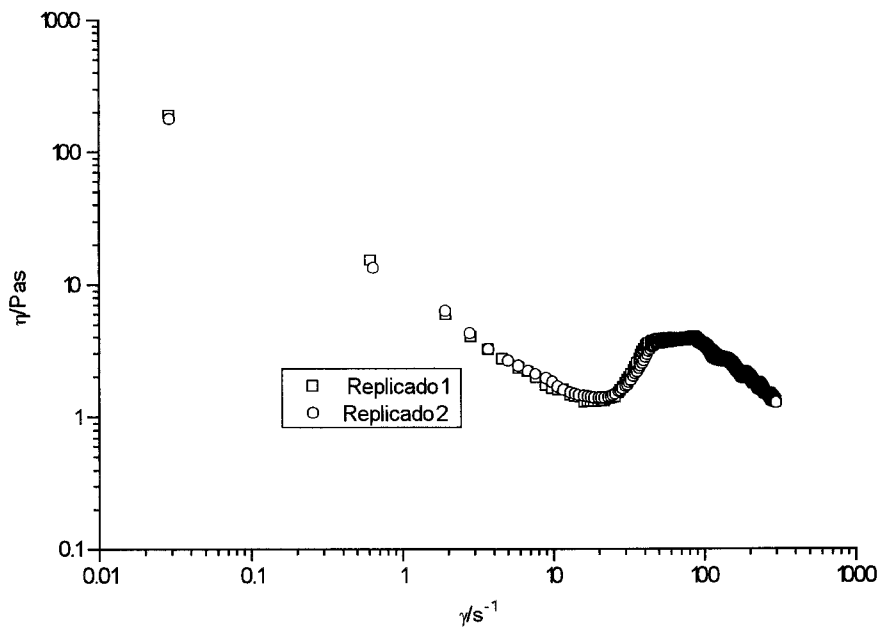


Fig.24 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 25/60.

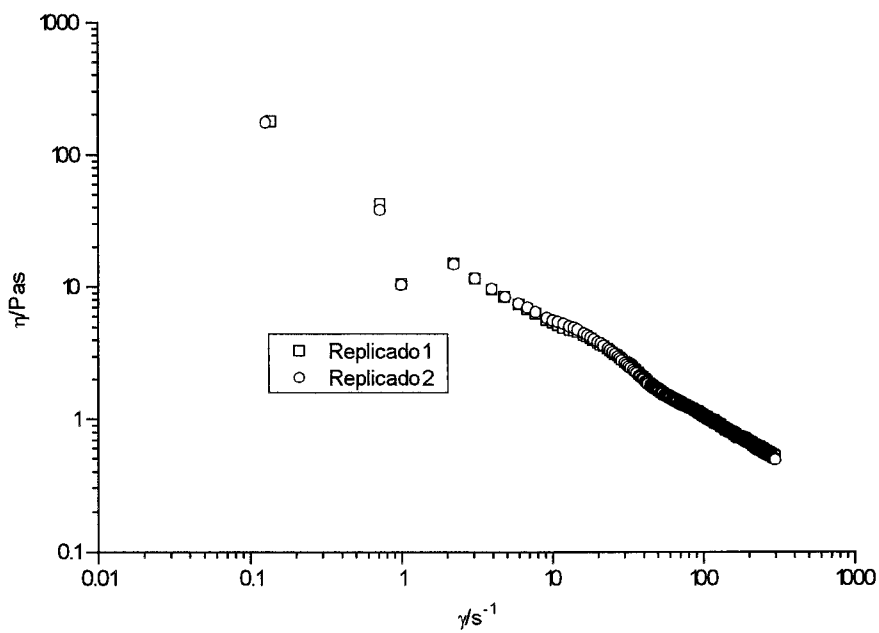


Fig.25 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 25/65.

## 4.2 CURVAS DE FLUJO DE MUESTRAS PRECIZALLADAS

### 4.2.1 CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

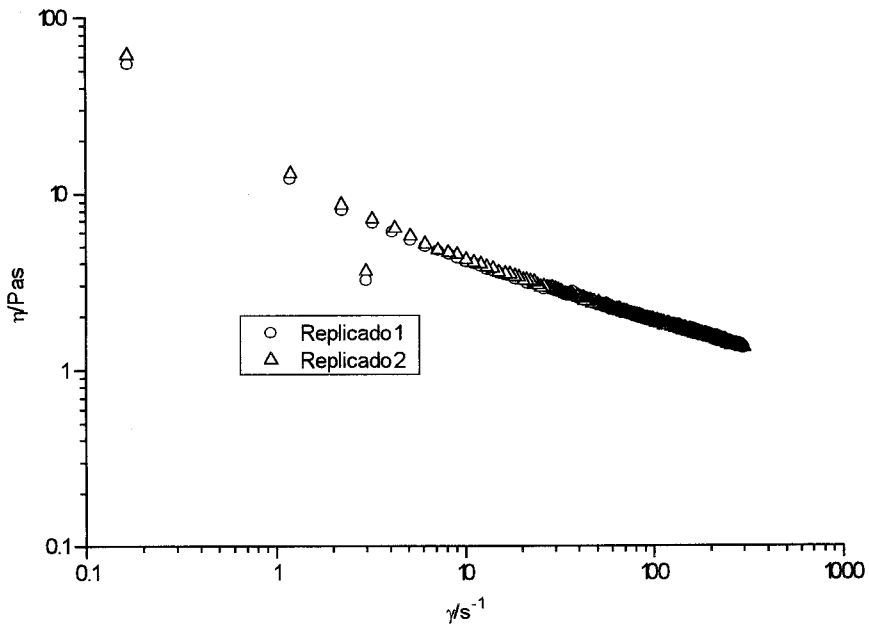


Fig.1 Curvas de flujo con precizalla para el sistema binario 70/30.

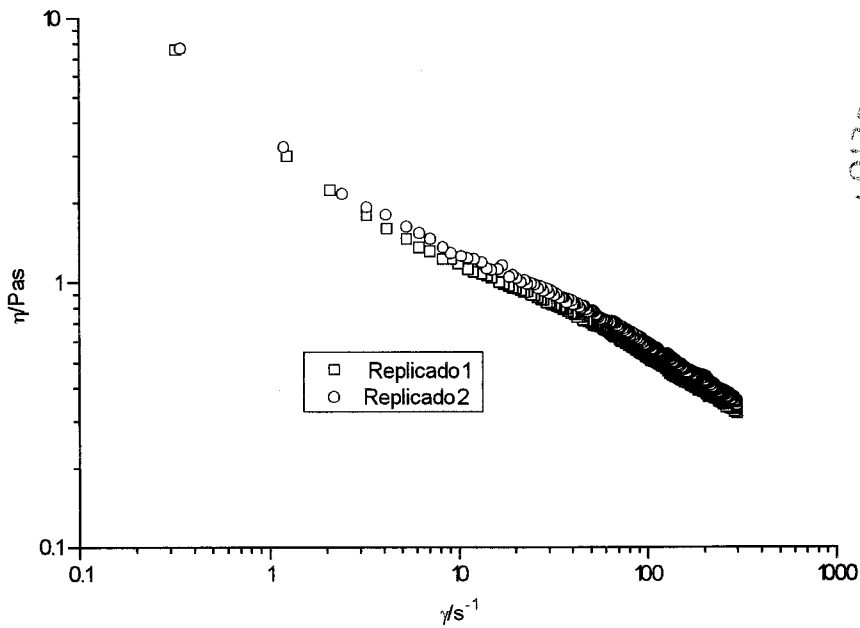


Fig.2 Curvas de flujo con precizalla para el sistema ternario 47,9/48.

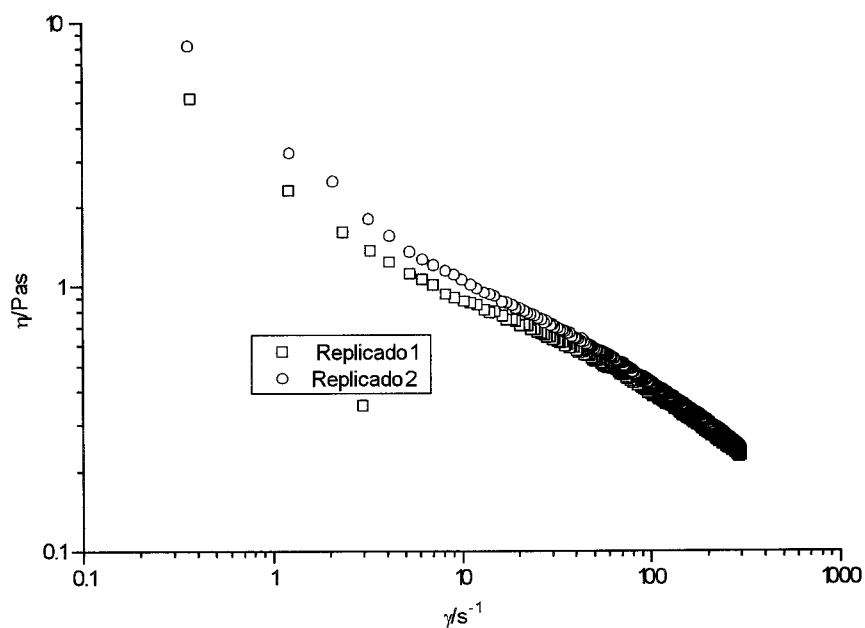


Fig.3 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 38,2/57,5.

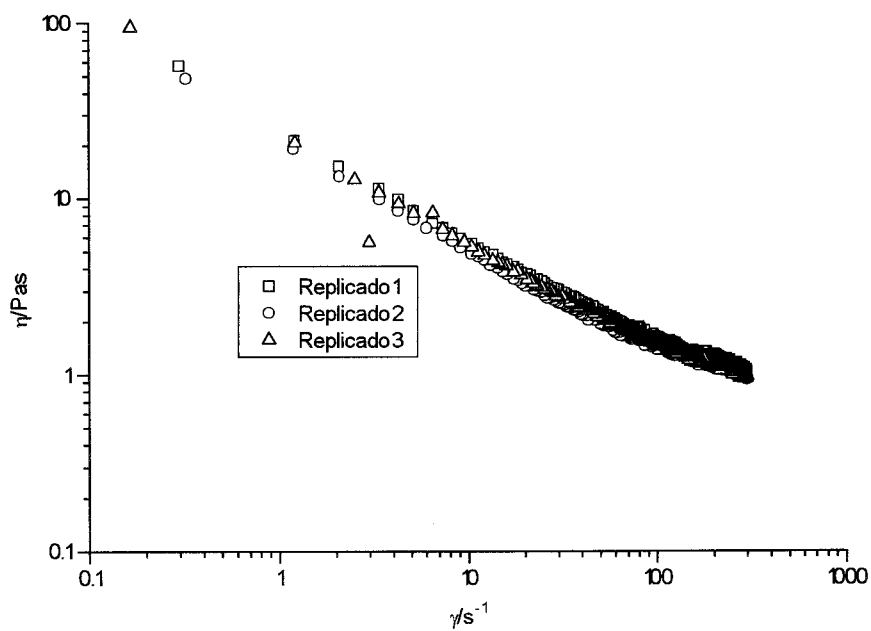


Fig.4 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 45/50.

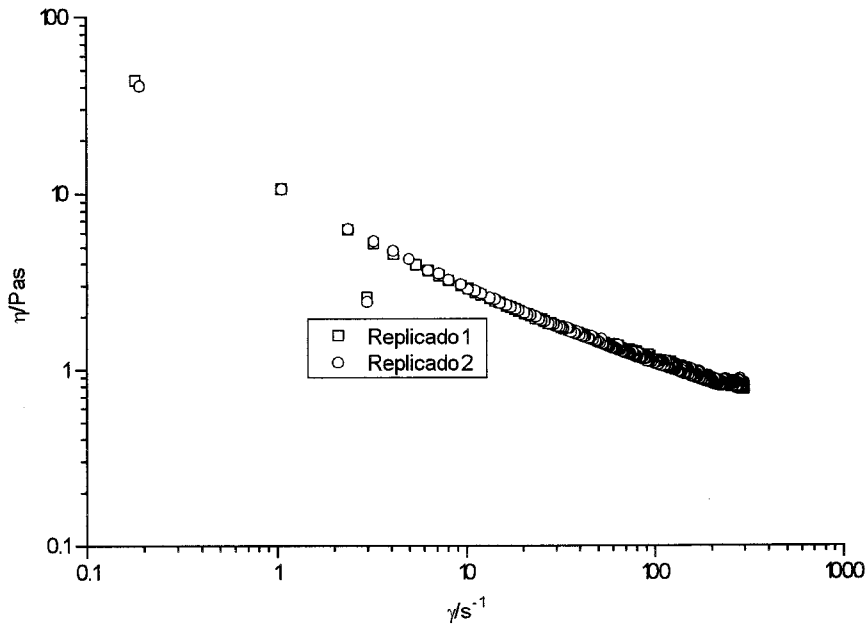


Fig.5 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 55/40.

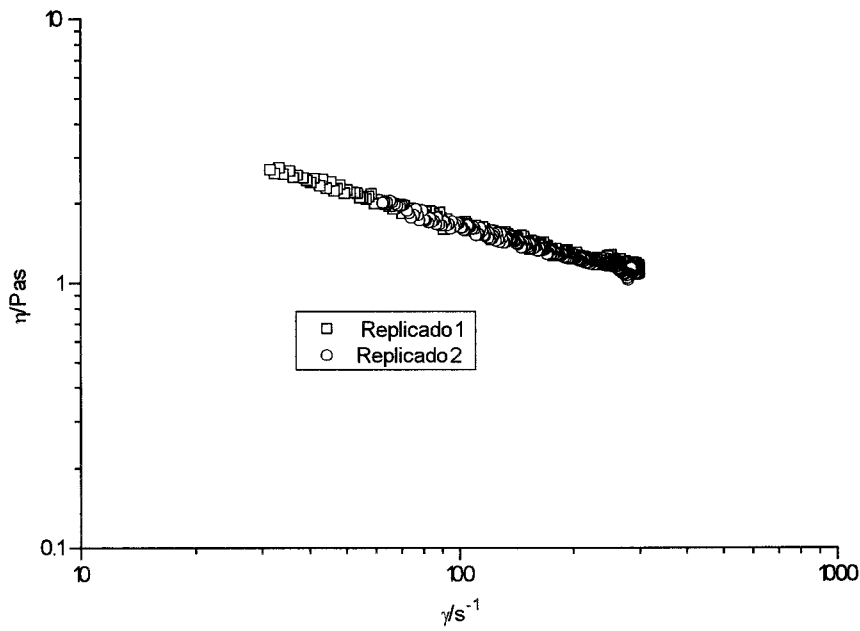


Fig.6 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 70/25.

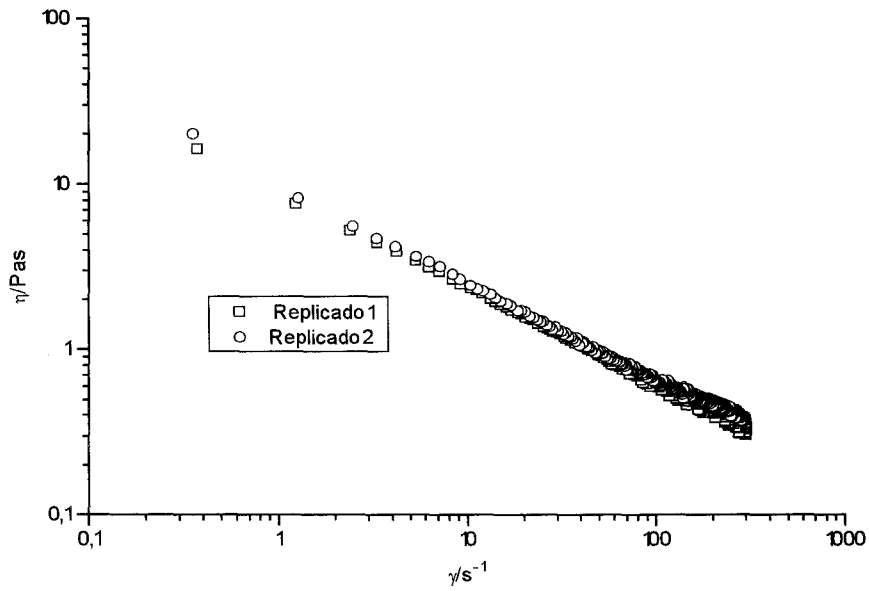


Fig.7 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 56/38

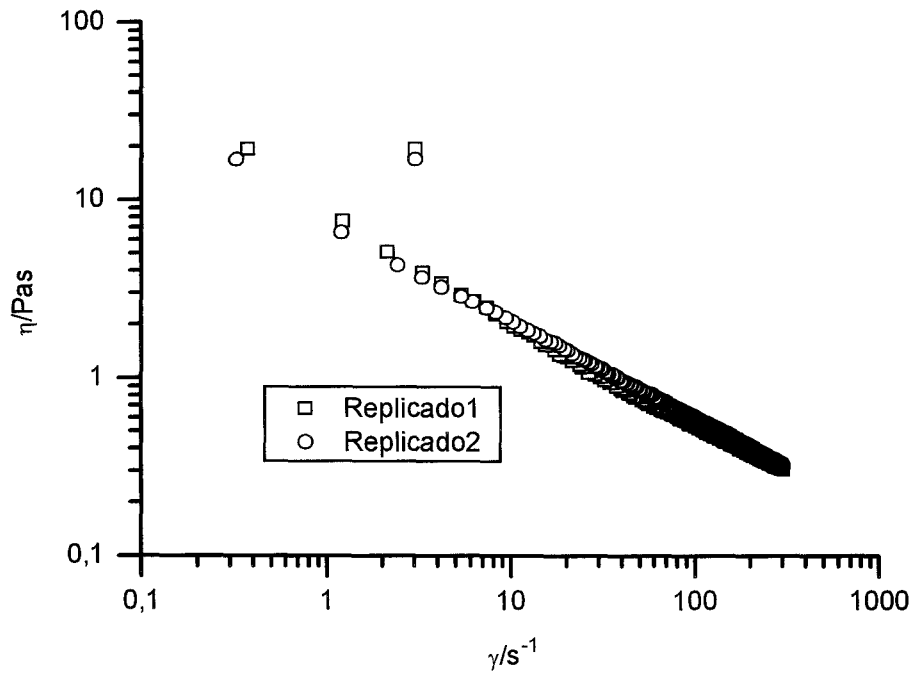


Fig.8 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 50/40

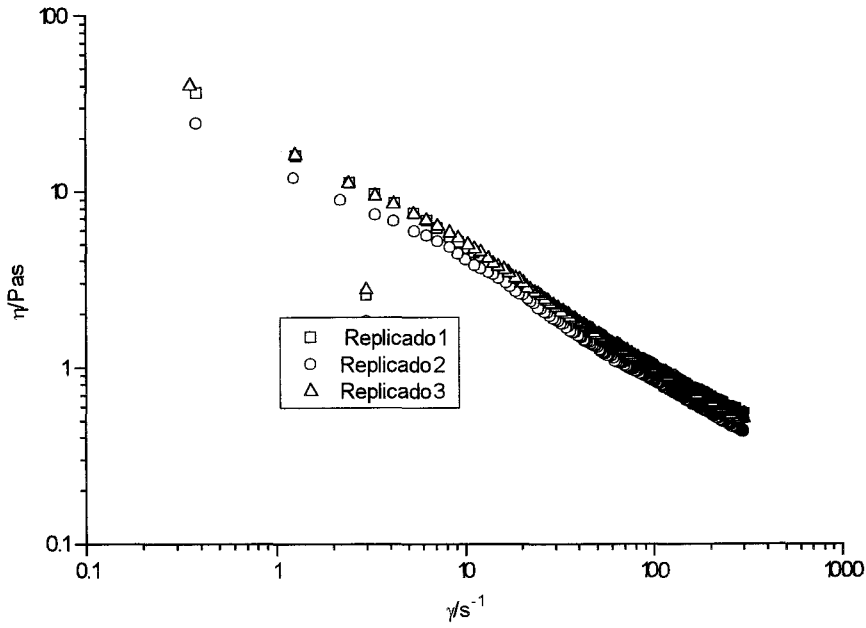


Fig.9 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 53,9/36,1.

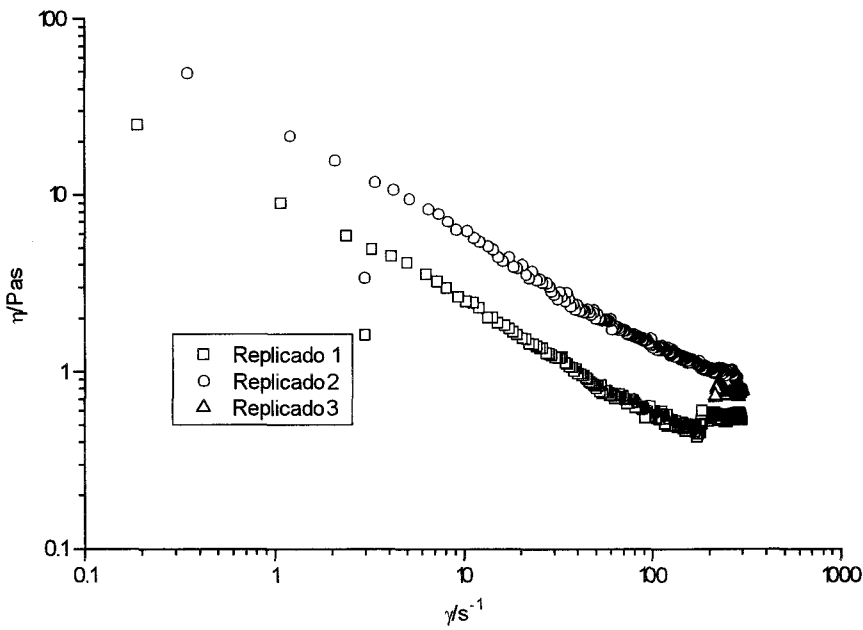


Fig.10 Curvas de flujo con precizalla para el sitema 60/30.



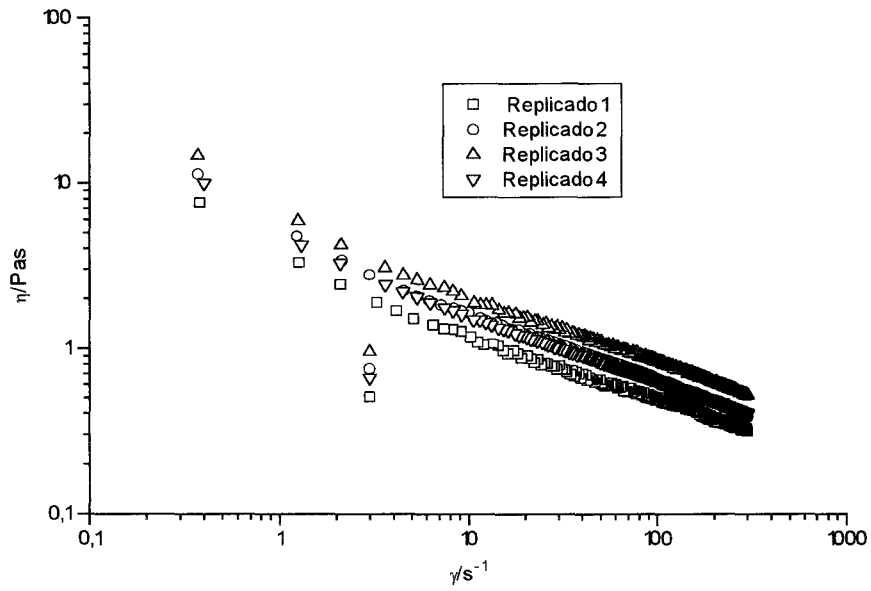


Fig.11 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 70/20.

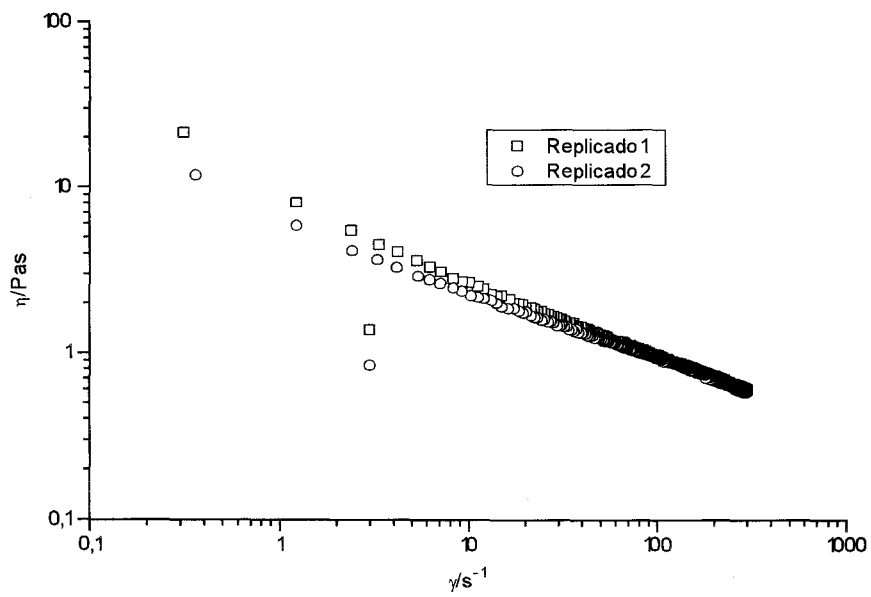


Fig.12 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 63/27,5.

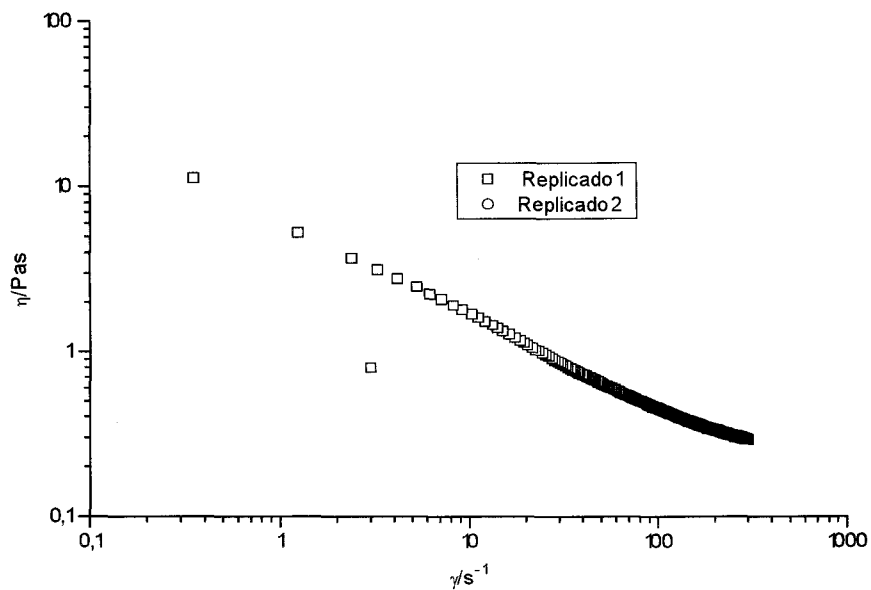


Fig.13 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 44,5/45

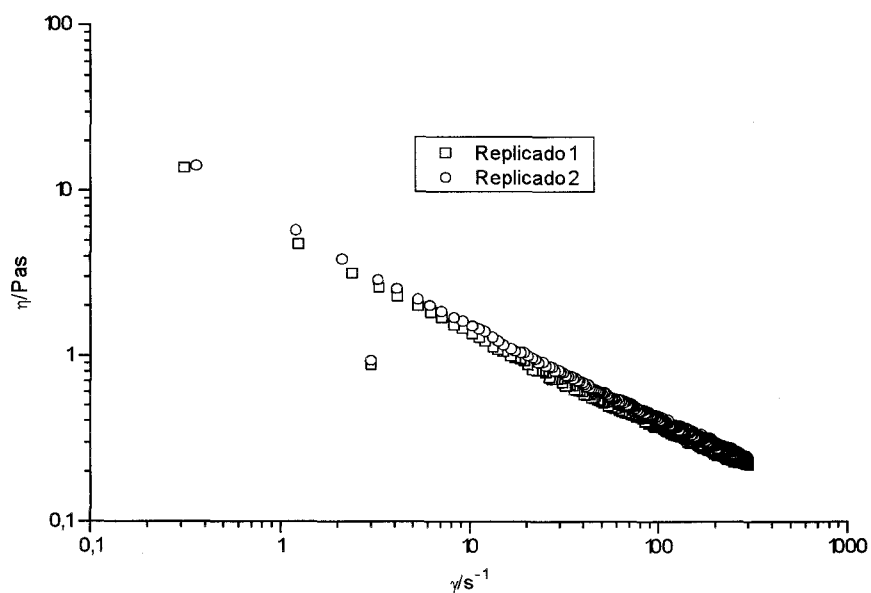


Fig.14 Curvas de flujo sin precizalla para el sistema 34,5/52

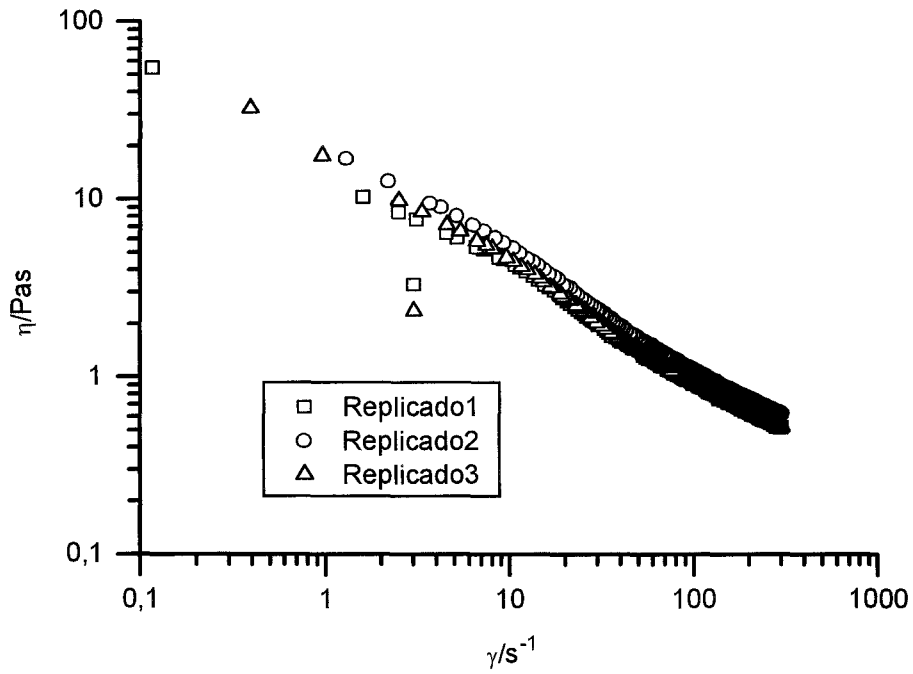


Fig.15 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 60/26,3

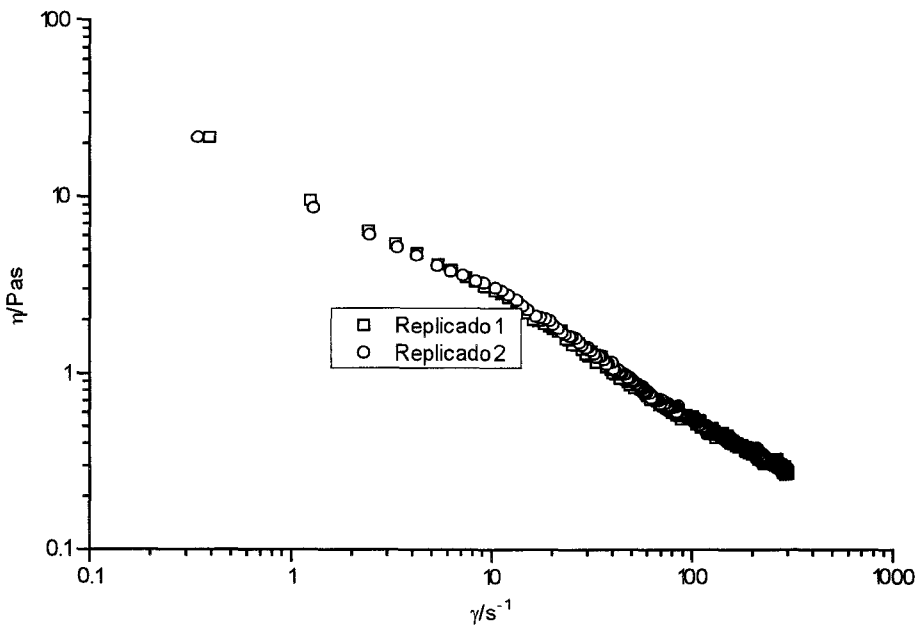


Fig.16 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 49/33.

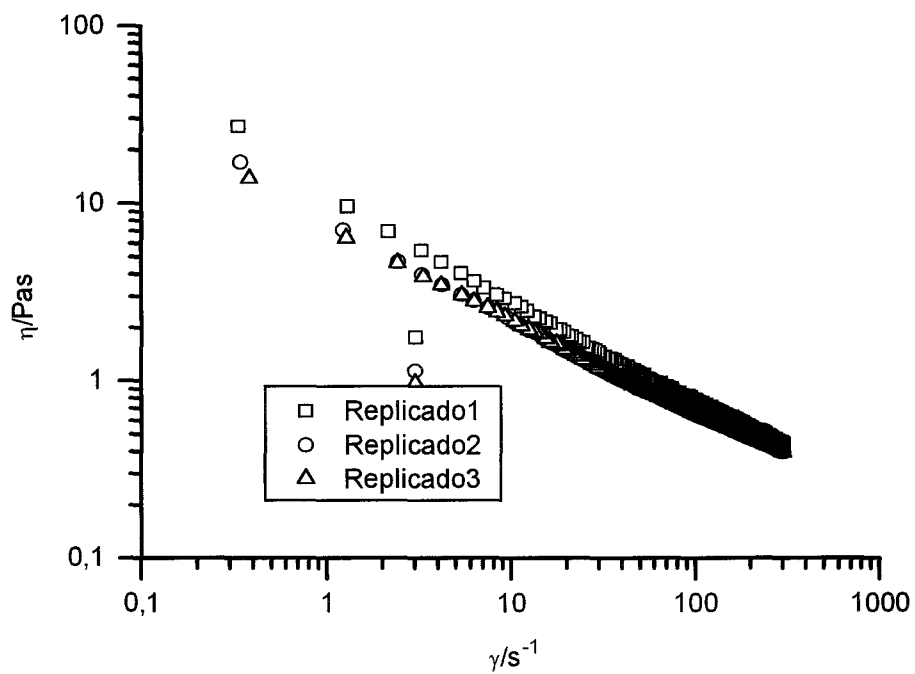


Fig.17 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 57/25

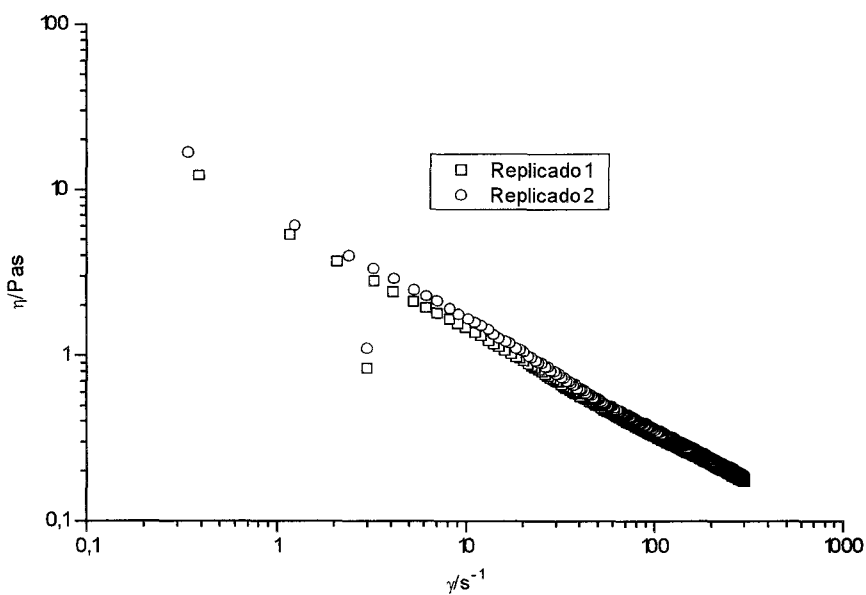


Fig.18 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 40,5/41.

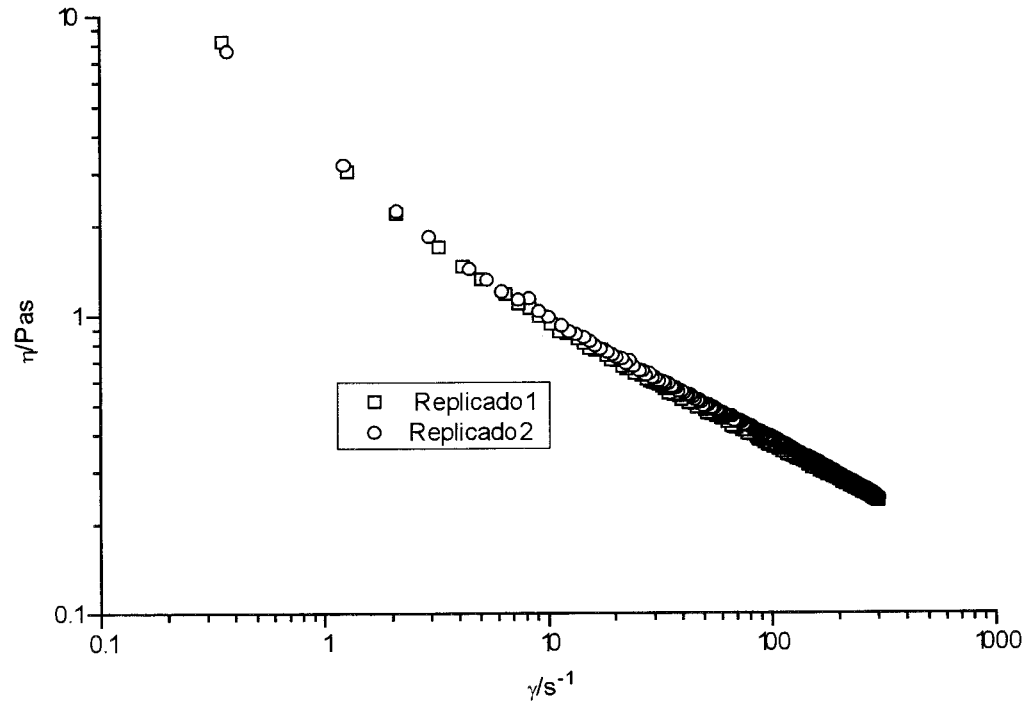


Fig.19 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 50/30

4.2.2 DISPERSIONES DE CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

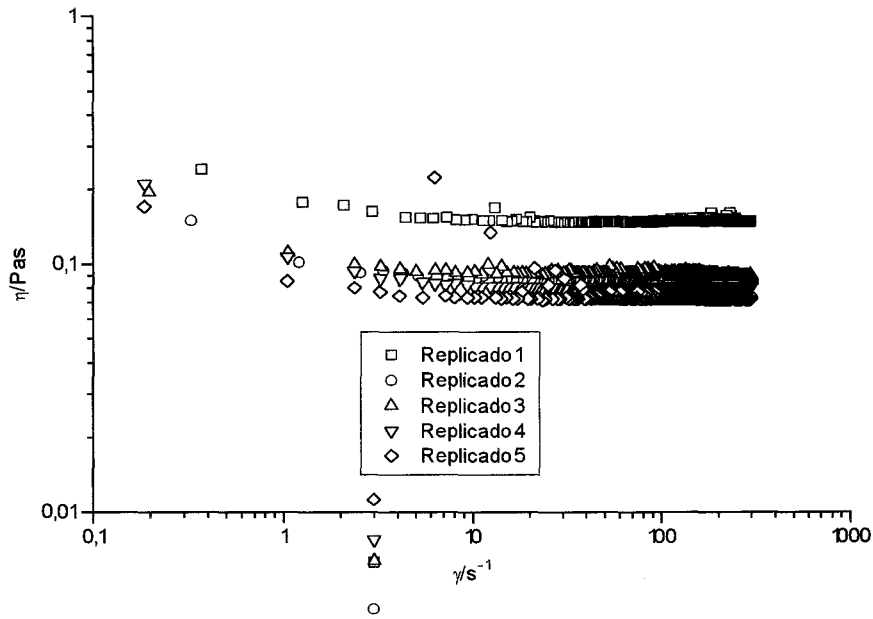


Fig.20 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 20/50.

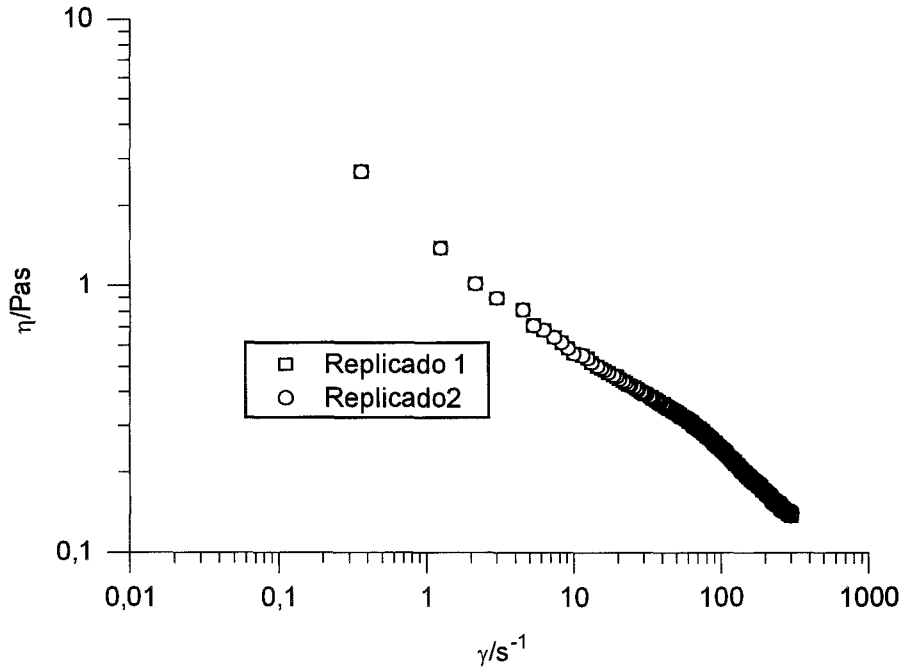


Fig.21 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 20/60.

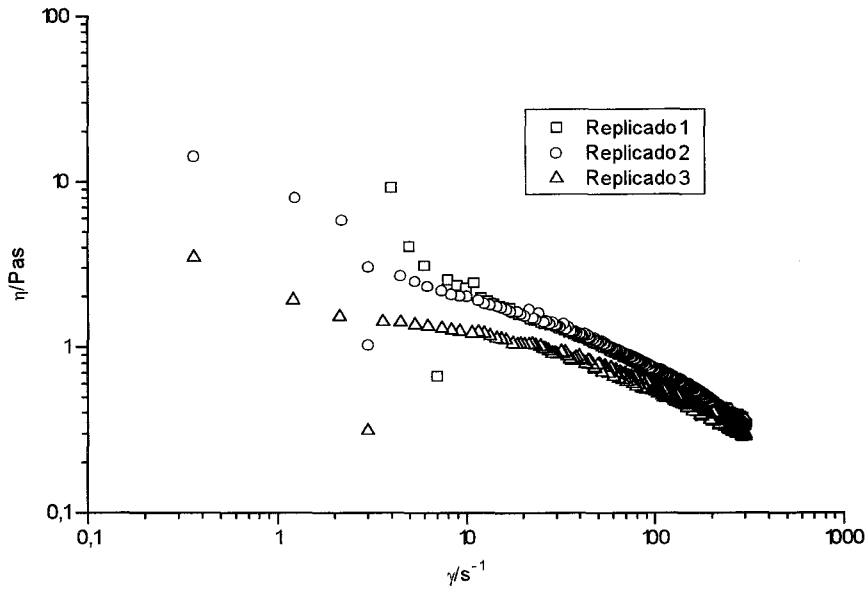


Fig 22 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 20/65.

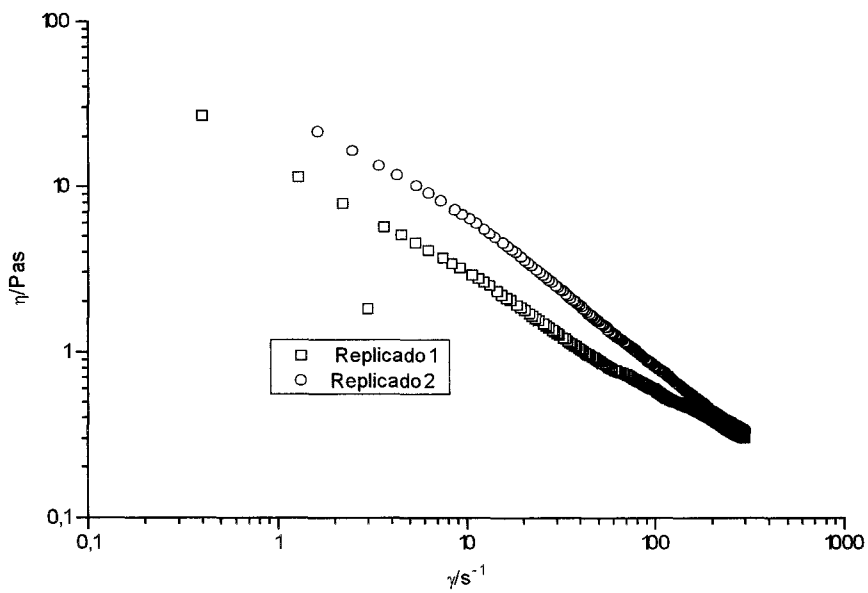


Fig.23 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 20/70.

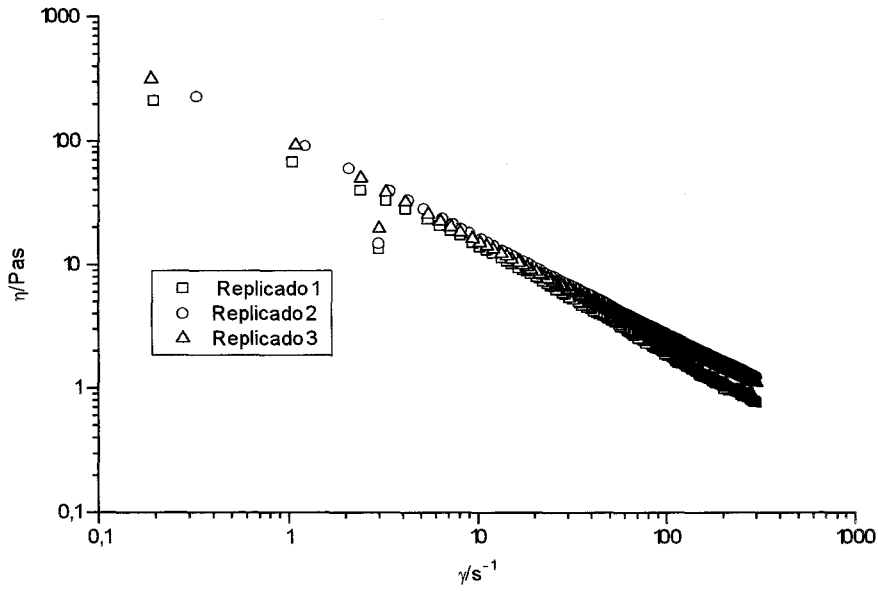


Fig.24 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 25/60.

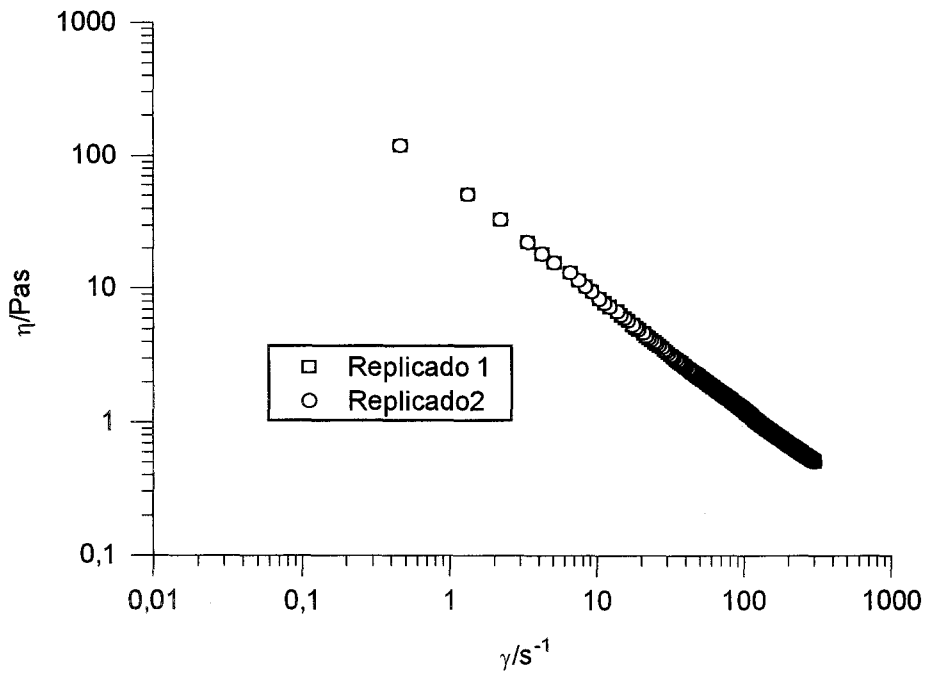


Fig.25 Curvas de flujo con precizalla para el sistema 25/65.



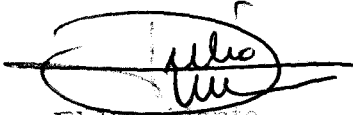
# UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal examinador por los señores firmantes  
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de  
D. M<sup>ª</sup> DEL CARMEN ALFARO RODRÍGUEZ  
titulada COMPORTAMIENTO FÍSICO Y REOLÓGICO DE UN SISTEMA  
TENSIOACTIVO NO IÓNICO / TOLUENO / AGUA

se acordó otorgarle la calificación de APTO. CUM LAUDE POR  
UNANIMIDAD

Sevilla, 21 de FEBRERO 19 97

El Vocal,



El Presidente



El Vocal,



El Secretario,



El Vocal,



El Doctorado,

