

T-692 ✓

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FISICA

ESTUDIO DE UNA FASE LAMELAR EN PRESENCIA DE UN POLÍMERO ANFIFÍLICO

Tesis

que para obtener el Grado de:

LICENCIADO EN FISICA

Presenta:

Efren Alberto Andablo Reyes

Mayo del 2002

C. EFRENS
15/47

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Agradecimientos

Aprovecho este espacio para expresar mi agradecimiento sincero al Dr. Francisco Castro Román por su acertada dirección de este trabajo de tesis, así como su siempre gentil apoyo y buena disposición para la conclusión del mismo.

Agradezco también, al Oak Ridge National Laboratory (ORNL), en Tennessee E.U. por las facilidades brindadas para la realización de los experimentos de RX.

Deseo agradecer igualmente la amistad brindada por mis compañeros de la UNISON: Eduardo Peinado Rodriguez, Felix Fco. Gonzales Canales, Victor Soto Verdugo, Larissa Yeomans, Silvia Nohemí Gutierrez, Jazet Denisse Vera, ..., así también pido disculpas por las muchas omisiones.

No puedo olvidar agradecer la dirección y apoyo brindados durante mi carrera al Dr. Heriberto Acuña Campa y la Dra. Laura Yeomans Reyna.

Así mismo agradezco el apoyo económico de las siguientes instituciones:

Al CONACyT por la beca que me fue otorgada a través del proyecto de investigación 489100-5-I35699E.

A FOMES por los fondos que permitieron la adquisición de material, equipo y reactivos.

976

Dedico a mis padres y hermanas el siguiente trabajo

Introducción	1
Capítulo 1 Sistemas Autoasociativos	3
1.1 El efecto hidrofóbico	3
1.2 Hidrofilidad	4
1.3 Moléculas anfífilas	5
1.4 Estructuración a nivel mesoscópico	10
1.5 Energía elástica de una membrana	12
1.6 Interacción intermembranal en la fase lamelar	13
1.7 Propiedades elásticas de una fase lamelar	15
Capítulo 2 Técnicas experimentales de caracterización del sistema	17
2.1 Microscopía de luz polarizada	17
2.2 Defectos en la Fase Lamelar	19
2.3 Dispersión por rayos X a ángulos pequeños	24
2.4 Sistemas monodispersos	30
Capítulo 3 Sistema experimental	33
3.1 Componentes del sistema	33
3.2 Protocolo experimental	35
3.3 La fase lamelar L_{α} de referencia	37
3.4 Diagramas de Fase	39
Capítulo 4 Resultados	41
4.1 Textura de una fase lamelar	41
4.2 Dispersión de rayos X a ángulos pequeños	48
Conclusiones	60
Bibliografía	61

Introducción

Los tensoactivos son materiales ampliamente utilizados en una gran cantidad de aplicaciones. Esto se debe principalmente a la capacidad de estos a autoasociarse en solución acuosa y formar microestructuras, tales como micelas, fases lamelares, fase esponja, etc. Estos sistemas han sido estudiados ampliamente en los últimos 30 años [3].

Los copolímeros anfífilicos son comunmente usados como estabilizadores en dispersiones coloidales y de agregados tales como los mencionados arriba. Estos polímeros consisten en un bloque hidrofóbico pequeño, el cual se adhiere fuertemente a la superficie de las partículas en suspensión, y de una cadena hidrofílica la cual se encuentra libre en el solvente acuoso. En años recientes, esta idea ha sido aplicada a biomateriales tales como liposomas y vesículas [29], donde la presencia de este polímero incrementa dramáticamente su tiempo de vida en el flujo sanguíneo, permitiendo el envío de sustancias a partes específicas dentro del cuerpo.

Además de modificar las interacciones intermembranales, el polímero anfífilico también ejerce una fuerte influencia sobre las propiedades mecánicas de la membrana. Una membrana fluida se caracteriza por tres constantes elásticas: el módulo elástico de curvatura media K , el módulo elástico de curvatura Gaussiana \bar{K} y módulo de compresibilidad isotérmica de área ϵ . El módulo elástico de curvatura ha sido estudiado extensamente tanto teórica como experimentalmente [22, 23, 30], puesto que sus valores típicos son del orden de $k_B T$, y por lo tanto sus efectos pueden ser comprobados mediante el análisis de las fluctuaciones térmicas. La influencia del polímero sobre las propiedades de curvatura también ha sido investigado; esperando la formación espontánea de vesículas, lo cual ya ha sido observado. Contrario a esto, se tiene muy poca información sobre el módulo elástico ϵ .

En este trabajo se describe un sistema mixto de membranas fluidas formando una estructura lamelar en presencia de polímero. En este sistema las membranas están compuestas por un surfactante catiónico y un cosurfactante. Por otro lado, un polímero anfífilico es un polímero que presenta al menos dos secuencias ligadas químicamente: una hidrofóbica, la cual en este caso se absorbe sobre la membrana, y otra hidrofílica, la cual es soluble en agua. De esta forma, el incorporar un polímero anfífilico en una fase lamelar de tensoactivo, se tiene como resultado un arreglo periódico de membranas fluidas decoradas de cada lado por una capa de polímeros.

Para llevar a cabo este estudio se utilizaron dos técnicas distintas. La microscopia de luz polarizada y la dispersión de rayos X a ángulos pequeños (SAXS). Mediante la técnica de microscopía de luz polarizada se realiza un estudio de los defectos de textura alojados en la estructura lamelar.

Por otra parte, por medio de dispersión de radiación se estudian las interacciones entre membranas, así como también sus propiedades mecánicas.

Este trabajo consiste de 4 capítulos organizados como se describe a continuación: en el capítulo 1 se discuten los conceptos generales de la teoría de los sistemas autoasociativos. En el capítulo 2 se realiza una revisión de la teoría relacionada con las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización del sistema. En el capítulo 3 se describe la composición del sistema de estudio y el protocolo experimental para la preparación de las muestras. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos mediante las 2 técnicas mencionadas. Por último, se presentan algunas de las conclusiones del trabajo.

Capítulo 1

Sistemas Autoasociativos

En este capítulo se presenta una introducción a los sistemas autoasociativos, describiendo los principios físicos que dan lugar al autoensamblaje de moléculas anfifílicas en solución acuosa, y la consecuente formación de agregados en la escala mesoscópica. Asimismo, se discuten las propiedades físicas de algunas de las diferentes estructuras que tales agregados pueden generar, centrandó particularmente la atención en la fase lamelar.

Comenzaremos este capítulo introduciendo algunos conceptos básicos tales como efecto hidrofóbico, enlace hidrógeno, hidrofiliidad y surfactante, que serán de gran utilidad para entender el fenómeno de la autoasociación de moléculas en solución acuosa.

1.1 El efecto hidrofóbico

El enlace hidrógeno es una interacción obicua en el agua y en la estructura tridimensional de proteínas, ácidos nucléicos y carbohidratos. Su único prerrequisito es la existencia de dipolos permanentes, por ejemplo, los dipolos hidrógeno-oxígeno e hidrógeno-nitrógeno, donde el hidrógeno tiene carga parcial positiva, el átomo de oxígeno tiene carga parcial negativa y el átomo de nitrógeno tiene carga parcial negativa. En este caso un átomo de hidrógeno de un dipolo puede formar un enlace débil con el átomo de oxígeno o de hidrógeno de otro dipolo. Para dar una idea de la magnitud de esta interacción, podemos comparar la entalpía de los enlaces hidrógenos: $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ y $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$, la cual va de 15 a 20 KJ/mol [1], con la entalpía del enlace covalente, que es de 400 KJ/mol aproximadamente. El puente de hidrógeno es pues un enlace débil, sin embargo la presencia de varios puentes de hidrógeno de acción conjunta proveen de estabilidad a la estructura.

En el caso del agua, el átomo de hidrógeno de la mayoría de las moléculas está enlazado con dos átomos hidrógeno de otras dos moléculas de agua por medio de puentes de hidrógeno, y los átomos de hidrógeno de la mayoría de las moléculas de agua forman enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno de otras dos moléculas. Es por eso que las moléculas de agua forman una red móvil, donde las moléculas interactúan principalmente, por medio de enlaces de hidrógeno, con 4 vecinos orientados tetrahédricamente. Esta red no es rígida, y los cambios de vecinos ocurren rápidamente

debido a los movimientos térmicos.

Las moléculas de agua tienen la tendencia de formar enlaces de hidrógeno, mientras que las moléculas no polares tales como hidrocarburos, fluorocarburos y átomos inertes son incapaces de formar este tipo de enlaces. Así, si se ponen en contacto estos dos tipos de moléculas, se obtendría por resultado la pérdida de algunos de los enlaces de hidrógeno. La mejor configuración posible es aquella donde se pierden menos enlaces H, de lo contrario se tendría como consecuencia el reacomodo de las moléculas de agua lo cual no resulta viable entrópicamente ya que esto destruye la estructura ya existente del agua e impone una nueva estructura más ordenada. Es por esta razón que los hidrocarburos son insolubles en el agua, caracterizados por una energía libre de solubilización principalmente de origen entrópico la cual no resulta favorable. Por ejemplo, la energía libre necesaria para introducir moléculas de metano y n-butano en agua a $25^{\circ}C$ es alrededor de 14.5 y 24.5KJmol^{-1} respectivamente [12]. Desglosando para las moléculas de n-butano tenemos que la energía libre es:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -4.3 + 28.7 = +24.5 \text{KJmol}^{-1}$$

Se puede observar que la disminución en la entropía contribuye en un 85% a esta interacción, y para muchos otros hidrocarburos la contribución entrópica a la energía libre es aun mayor. De lo anterior podemos concluir que para varios hidrocarburos la energía libre es proporcional al área de las moléculas, lo cual indica que el número de moléculas que son reorientadas está más o menos determinada por las áreas que no presentan enlaces de hidrógeno. Para el metano, el cual tiene un radio de Van Der Waals de 2 \AA , el área por molécula es aproximadamente de 0.5nm^2 , la energía libre por unidad por area es aproximadamente de 48 mJm^{-2} .

Muy relacionada al efecto hidrofóbico está la interacción hidrofóbica, la cual describe la fuerte atracción entre moléculas hidrofóbicas y superficies inmersas en agua, por lo general más fuerte que sus interacciones en el espacio libre. Por ejemplo, la energía de interacción de Van der Waals entre dos moléculas de metano en contacto en el espacio libre es $-2.5 \times 10^{-21} \text{J}$, mientras que en agua es de $-14 \times 10^{-21} \text{J}$ [12].

1.2 Hidrofilidad

Al contrario de los grupos hidrofóbicos, los grupos hidrofílicos tienden a desordenar la estructura formada por las moléculas de agua a su alrededor. Es por eso que los grupos hidrofílicos son altamente solubles en solventes como el agua. El orden de hidrofilidad de los grupos moleculares es importante para entender las interacciones y asociaciones de las moléculas anfifílicas tales como los surfactantes, lípidos y ciertos copolímeros.

1.3 Moléculas anfifílicas

Existe un tipo de moléculas, llamadas anfifílicas, que están compuestas por dos partes que presentan un comportamiento diferente al ser sumergidas en un solvente polar (en este trabajo nos referiremos exclusivamente al caso de un solvente acuoso). Una molécula anfifílica consta de un grupo hidrofílico conocido comúnmente como cabeza polar, y de una, dos o hasta tres cadenas alifáticas (cadenas hidrocarbonadas de 12 a 20 monómeros de CH_2) a menudo referidas como colas hidrofóbicas. Estas moléculas reciben también el nombre de surfactante, el cual proviene originalmente de los términos en inglés *surface-active agent*, esto debido a que los surfactantes tienen la propiedad de segregarse en la interface aire-agua y provocar la disminución de la tensión superficial del agua. Por la misma razón otra forma de referirse a los surfactantes es con el término *tensoactivo*, el cual utilizaremos a menudo en este manuscrito.

En la figura 1.1 se muestra una representación esquemática de una molécula anfifílica.

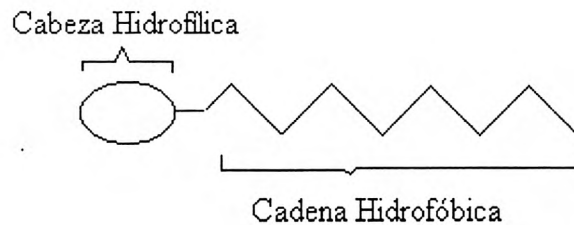
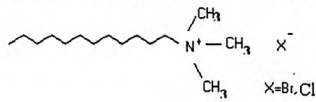


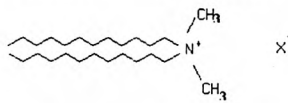
Figura 1.1 Representación esquemática de una molécula anfifílica

En base a las propiedades eléctricas de su cabeza polar podemos distinguir 4 tipos de surfactantes: iónicos, no iónicos, zwitteriones y anfotéricos. Los surfactantes iónicos pueden dividirse a su vez en aniónicos que tienen carga negativa en su cabeza y en catiónicos que tienen carga positiva en su cabeza. En las figuras 1.2 y 1.3 se muestra la representación química de algunos surfactantes catiónicos y aniónicos respectivamente.

Haluro de alquiltrimetilamonio



Haluro de dialquilamonio



Haluro de dialquilesterdimetilamonio

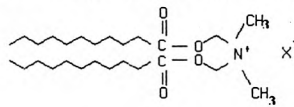
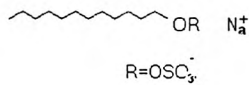
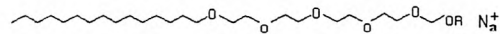


Figura 1.2 Representación química de algunos surfactantes catiónicos.

Alquileter sulfato de sodio



Alquil eter sulfato de sodio



bis (2-etilhexil) sulfosucinato de sodio

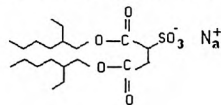


Figura 1.3 Representación química de algunos surfactantes aniónicos.

Los surfactantes no iónicos, como su nombre lo indica, presentan una cabeza polar eléctricamente neutra, la cual por lo general es un cadena polioxietilen. La cola hidrofóbica es casi siempre una cadena de hidrocarburos. En la figura 1.4 se muestra la representación química de dos tipos comunes de estos surfactantes.

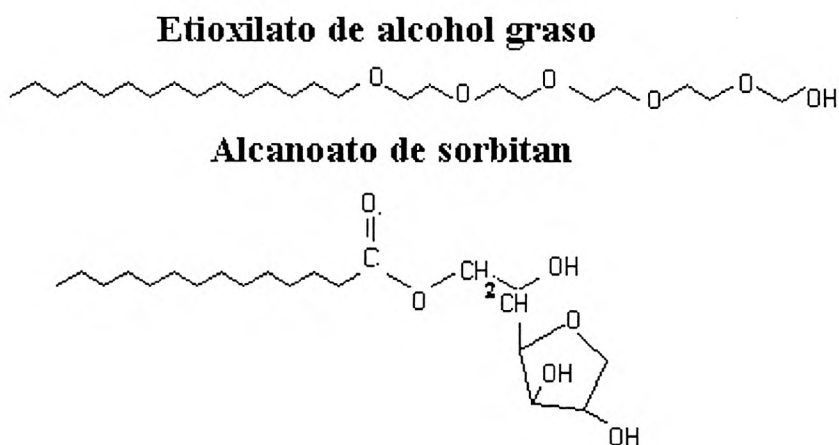


Figura 1.4 Representación química de algunos surfactantes no iónicos.

Los surfactantes zwiteriones contienen tanto carga positiva como negativa en su cabeza. Generalmente la carga positiva esta asociada con un grupo amonio mientras que la carga negativa esta asociada con un carboxilato. Por último, los surfactantes anfotéricos pueden ser catiónicos, aniónicos o zwiteriones, dependiendo del pH. Pero mientras que los anfotéricos pasan de catiónicos a aniónicos incrementando el pH, los zwiteriónicos son estables sólo en un cierto rango de pH.

Una versión más compleja de una molécula anfifílica la presentan algunos polímeros, llamados copolímeros anfifílicos, que presentan una o más macromoléculas hidrofóbicas e hidrofílicas unidas covalentemente.

1.3.1 Parámetro de empaquetamiento

Cuando se introducen moléculas anfifílicas a un solvente, como el agua, estas tienden a agruparse en una variedad de agregados y estructuras, buscando dar un ambiente favorable a sus dos partes; las colas hidrofóbicas se encuentran fuera de contacto con las moléculas polares del solvente mientras que la parte hidrofílica se encuentra en contacto con ellas. De esta forma encontramos a las cabezas polares en contacto con las moléculas del agua, "ocultando" a las colas hidrofóbicas del solvente. Estas estructuras poseen tamaños característicos mayores a los que posee una molécula.

La mayoría de las fuerzas que gobiernan este autoensamblaje derivan de las interacciones hidrofóbica e hidrofílica, la primera de ellas tiende a incrementar y la segunda tiende a disminuir el área por molécula expuesta al solvente. Al agregar la contribución de estas dos interacciones a la energía

interfacial libre total por molécula μ_n , esta puede ser escrita como [1]:

$$\mu_n = \gamma a + Z/a \quad (1.1)$$

donde a es el area ocupada por cada cabeza y Z es una constante. Si suponemos que ambas fuerzas actuan en el mismo plano, obtenemos que la energía mínima es:

$$\mu_n(\text{min}) = 2\gamma a_o$$

donde $a_o = \sqrt{K/a}$ y se le llama area óptima por molécula.

De esta forma la energía libre puede expresarse como :

$$\mu_n = 2\gamma a_o + \frac{\gamma}{a}(a - a_o)^2. \quad (1.2)$$

El parámetro a_o , junto con el volumen V de la cadena hidrocarbonada y la longitud maxima l_c (longitud crítica) que dicha cadena puede adoptar, determinan la geometría del agregado. La cantidad $V/a_o l$ se conoce como parámetro de empaquetamiento del surfactante, este parámetro controla la forma de la estructura en la cual el surfactante prefiere autoensamblarse.

En la tabla 1.1 se muestra esquemáticamente la forma en que el parámetro de empaquetamiento define la tendencia de la asociación [1].






micelas esfericas	$V/al=1/3$	
micelas cilindricas	$1/3 < V/al < 1/2$	
vesiculas bicapas flexibles	$1/2 < V/al < 1$	
lamelas bicapas planas	$V/al \approx 1$	
micelas inversas	$V/al > 1$	

Tabla 1.1. Representación esquemática del parámetro de empaquetamiento

Los factores que controlan la morfología de los arreglos formados por las moléculas son la temperatura, la salinidad del solvente y la adición de un cotensoactivo. En el caso de surfactantes iónicos la salinidad del solvente juega un papel importante, ya que los iones disueltos en el solvente apantallan

las cargas existentes en las cabezas polares de las moléculas, lo cual da como resultado un cambio en la dimensión del área efectiva de estas (ver figura 1.5).

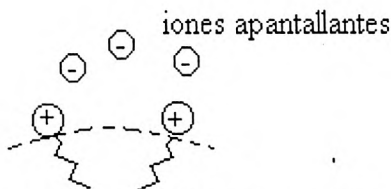


Figura 1.5 Representación esquemática de apantallamiento de carga en la membrana

En el caso de los surfactantes no iónicos, donde la cabeza hidrofílica es por lo general una cadena polioexetilen, el volumen de expansión de esta cadena depende de la calidad del solvente. La conformación de la cadena en el solvente depende de las interacciones entre los segmentos de la cadena y las moléculas del solvente [13]. En un buen solvente una cadena se expande para maximizar el número de estos contactos, al contrario que en un solvente pobre donde la cadena se contrae con el fin de minimizar el número de las interacciones con el solvente. Existe una temperatura para la cual repulsión y atracción de los segmentos se cancela completamente, esta temperatura se conoce como temperatura Θ . Para temperaturas mayores que este valor la interacción repulsiva prevalece lo que hace del solvente un buen solvente, mientras que a temperaturas menores la interacción atractiva es la que prevalece dando como resultado un mal solvente. A este tipo de sistemas donde la temperatura controla la forma de los agregados se les llama termotrópicos.

Otra forma de controlar la morfología del sistema es modulando la relación entre las masas de un surfactante y de un cosurfactante. El cosurfactante, generalmente un alcohol de cadena corta (entre 5 y 10 monómeros de CH_2) actúa como una cuña incrustándose entre las moléculas de surfactante en los agregados [27], controlando así la curvatura del agregado y por lo tanto la morfología del mismo (ver figura 1.6). A estos sistemas, donde la forma de los agregados es controlada por medio de las concentraciones de los componentes del sistema se les conoce como *liotrópicos*.

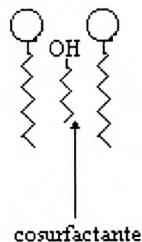


Figura 1.6 Representación esquemática del control de curvatura por la adición de surfactante

1.4 Estructuración a nivel mesoscópico

Una superficie puede ser descrita por dos tipos fundamentales de curvatura en cada uno de sus puntos, estas son la curvatura media y la curvatura Gaussiana [2]. Estas a su vez están definidas en términos de las curvaturas principales $c_1=1/R_1$ y $c_2=1/R_2$, donde R_1 y R_2 son los radios de curvatura. La curvatura media se define por la relación:

$$H = \frac{c_1 + c_2}{2} \quad (1.3)$$

Mientras que la curvatura Gaussiana se define como:

$$G = c_1 c_2 \quad (1.4)$$

Para definir el signo de los radios de curvatura se debe definir la normal a la superficie en un punto.

Existen tres tipos de agregados fundamentales [3]: micelas esféricas, micelas cilíndricas y membranas. Los agregados micelares se refieren a la dispersión de moléculas anfifílicas en un solvente puro, donde al menos una de las dimensiones del agregado es comparable con el tamaño de una sola molécula. A las micelas esféricas se les conoce como agregados de orden 0, y a las micelas cilíndricas como agregados de orden 1. Los agregados de orden 2 son las membranas. Las membranas fluidas consisten de una bicapa de moléculas anfifílicas, en la cual las moléculas tienen la capacidad de trasladarse o difundirse a lo largo de la membrana, confiriéndole a ésta una estructura desordenada. En la figura 1.7 se muestra una representación esquemática de estos tres agregados.

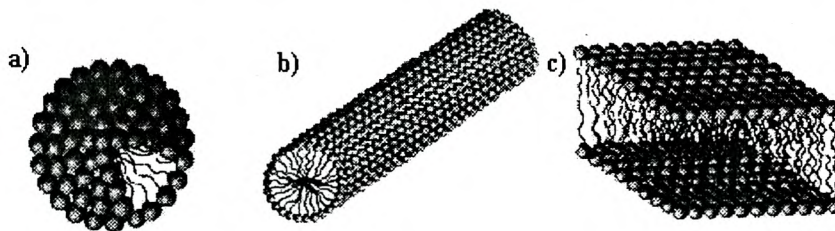


Figura 1.7 (a)Micela esférica; (b)Micela cilíndrica; (c)Membrana fluida.

A altas concentraciones de tensoactivo, tanto las micelas esféricas como cilíndricas pueden formar estructuras bien ordenadas como la fase cúbica (micelas globulares) de la fig 1.8a y la fase hexagonal

(micelas cilíndricas), que se muestra en la figura 1.8b.

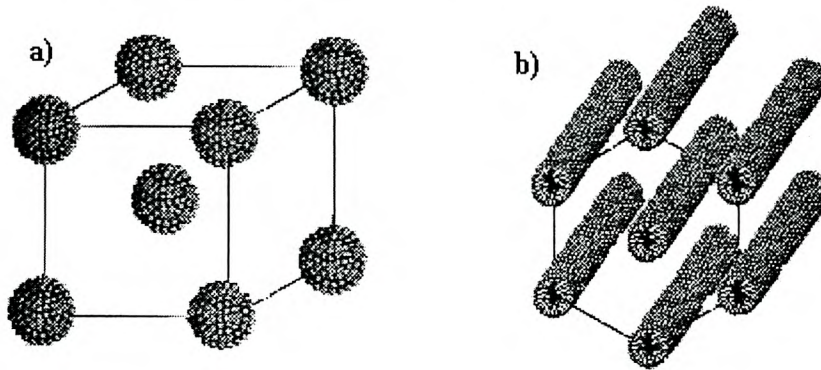


Figura 1.8 (a) Fase cúbica ; (b) Fase hexagonal.

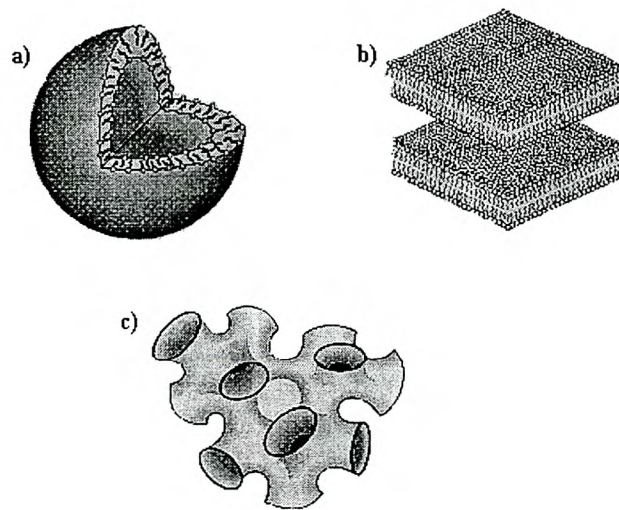


Figura 1.9 (a) Fase vesicular; (b) Fase lamelar; (c) Fase esponja

Por otro lado, a nivel mesoscópico las membranas pueden dar lugar a tres diferentes estructuras, cada una con diferente topología, estas son: la fase de vesículas, la fase esponja y la fase lamelar.

Las vesículas consisten en un cascarón esférico, donde la membrana se cierra sobre de ella misma de tal forma que el solvente se encuentra tanto fuera como dentro de las vesículas (Fig. 1.9a). Si el cascarón esta construido solamente por una membrana a este se le llama vesícula unilamelar. Si las

vesículas forman conjunto de membranas concéntricas estas reciben el nombre de vasícula multicapa, fase de cebollas, o liposomas en el caso de fosfolípidos.

La fase esponja consiste de una membrana infinita multiconectada la cual divide el espacio en dos regiones de solvente acuoso entrelazados pero desconectados, formando una estructura bicontinua (Fig. 1.9c)

En este trabajo nos enfocaremos en la llamada fase lamelar, la cual consiste en un arreglo regular de membranas paralelas con una periodicidad d , la cual se incrementa con la fracción de solvente en el sistema (Fig. 1.9b).

1.5 Energía elástica de una membrana

En el caso de una bicapa, bidimensional isotrópica, la expresión más general para la energía elástica fue derivada por Helfrich [4] y tiene la forma:

$$dF = \left[\frac{1}{2}k(c_1 + c_2 - c_0)^2 + \bar{k}c_1c_2 \right] dA \quad (1.5)$$

donde c_1 y c_2 son las 2 curvaturas principales y dA el elemento de área. Las tres cantidades que requieren ser caracterizadas son: el módulo elástico de curvatura media de una membrana k , el módulo de curvatura Gaussiana elástico \bar{k} , y la curvatura espontánea de la membrana.

La constante c_0 esta ligada intrínsecamente con la simetría especular de las monocapas de tensoactivo con respecto al plano de la membrana. En el caso de una bicapa bidimensional, esta está constituida por 2 monocapas de tensoactivo idénticas y en contacto mutuo de manera simétrica. En este caso la constante de curvatura espontánea c_0 es igual a cero y la expresión (1.5) se reduce a:

$$dF = \left[\frac{1}{2}k(c_1 + c_2)^2 + \bar{k}c_1c_2 \right] dA$$

En lo que se a k y \bar{k} , estas tienen significados muy diferentes. k está relacionada con la energía necesaria para llevar a cabo una deformación cilíndrica de la superficie. Es decir, su efecto en la curvatura estática de la superficie es controlar el promedio cuadrado de la amplitud de los módulos de curvatura de la superficie. Por otra parte el teorema de Gauss-Bonnet, establece que la integral de la curvatura gaussiana sobre una superficie dada que no contiene bordes es una invariante topológica. Expresado matematicamente como:

$$\int_A c_1c_2dA = 4\pi(n_p - n_h)$$

donde n_p es el número de partes desconectadas de toda la superficie A y n_h es el número total de conexiones de la misma. De ahí se deduce que \bar{k} se interpreta como el potencial químico del

grado de conexión de la estructura. Para valores extremadamente negativos de \bar{k} se favorece la formación de muchas piezas desconectadas, tales como vesículas esféricas, mientras que para valores de \bar{k} positivos se favorece la formación de un gran agregado, el cual debe tener una estructura interconectada. Entonces \bar{k} entra en función cuando la membrana se ve involucrada en cambios topológicos.

1.6 Interacción intermembranal en la fase lamelar

Cuando las ondulaciones de las membranas son despreciables la energía libre de interacción entre membranas planas está dada por la suma de tres términos:

$$F = F_{vdW} + F_{elec} + F_{hid} \quad (1.6)$$

El primer término, describe la interacción de Van der Waals, y sin tomar en cuenta efectos de retardo, este término está dado por la integración del potencial $1/r^6$, lo cual nos lleva a la siguiente expresión:

$$F_{vdW} = -\frac{A}{2\pi} \left[\frac{1}{r^2} + \frac{1}{(r+2\delta)^2} - \frac{2}{(r+\delta)^2} \right] \quad (1.7)$$

Esta interacción es atractiva y varía como $1/r^2$ para r menores que d y como $1/r^4$ para r mucho mayores de δ .

El segundo término de la ecuación (1.6), es debido a las repulsiones electrostáticas, y es relevante sólo para membranas cargadas en solventes polares, esta interacción se obtiene resolviendo la ecuación unidimensional de Poisson-Boltzman. En este trabajo sólo consideraremos dos casos límite: primero, el régimen de débil apantallamiento donde no existen otros iones en el solvente a parte de los iones del surfactante, y segundo, el régimen de fuerte apantallamiento, el cual es logrado mediante la adición de sal en una concentración tal que la longitud de Debye sea menor que la distancia entre membranas.

En el primer caso se conoce la solución exacta, su expansión [5] es:

$$F_{elec} = \frac{\pi k_B T}{4L_B r} \left[1 - \frac{\sigma}{L_B r} + \left(\frac{\sigma}{L_B r} \right)^2 + \dots \right] \quad (1.8)$$

En la cual L_B es la longitud de Bjerrum de el solvente la cual para el agua a temperatura ambiente es aproximadamente 7\AA y σ es el área por carga, es notable que el término dominante en esta ecuación que varía como $1/r$ es de largo alcance, lo cual significa que el apantallamiento por los iones del surfactante no es eficiente, adicionalmente, el primer término no depende del área a .

En el régimen de fuerte apantallamiento la interacción presenta el decaimiento exponencial usual [1]:

$$F_{elec} = E_o e^{-r/\lambda_D} \quad (1.9)$$

donde λ_D , la longitud de Debye depende de la concentración iónica del solvente.

El tercer y último término de la ecuación 1.6 describen la repulsión estérica de muy corto rango que resulta cuando las regiones de dos cabezas polares de dos capas se aproximan, y está representada experimentalmente por:

$$F_{hid} = F_o e^{-r/l_h} \quad (1.10)$$

donde l_h es una longitud molecular, debido a su decaimiento exponencial, esta interacción es importante sólo para longitudes menores de 10\AA .

Cuando la constante de curvatura elástica media, k , es del orden de la energía térmica $k \sim k_B T$ las membranas que forman estructuras como la fase lamelar se caracterizan por sufrir fuertes fluctuaciones. Estas fluctuaciones deben ser consideradas al escribir la energía de interacción.

En el caso de una membrana aislada de área $S = \pi L^2$ sus fluctuaciones están restringidas sólo por la energía térmica y longitud de la membrana. El promedio del cuadrado de estas fluctuaciones está dado por [8]:

$$\langle |u(\rho)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi^3 k_c} L^2 \quad (1.11)$$



Figura 1.10 Representación de una membrana fluctuante aislada.

Por otro lado, en una fase lamelar cada membrana del apilamiento está confinada en promedio a una porción del espacio limitada por dos planos definidos por las posiciones promedio de sus 2 vecinas (Fig. 1.11). Es decir, las fluctuaciones de gran amplitud se ven limitadas por el espesor del solvente $\bar{d} = d - \delta$, es decir:

$$\langle |u(\rho)|^2 \rangle < \bar{d}$$

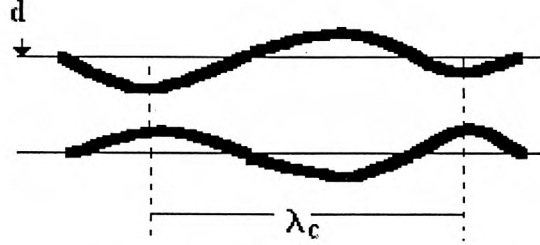


Figura 1.11 Representación de una membrana fluctuante confinada por sus vecinas

Tomando en cuenta la disminución de entropía debido a esta restricción, Helfrich [9] cuantificó la energía libre por unidad de área del sistema, la cual está dada por:

$$F/A = \frac{3\pi^2}{128} \frac{(k_B T)^2}{k_c} \frac{1}{d^2} \quad (1.12)$$

La anterior representa una interacción repulsiva de largo alcance entre membranas. Esta estabiliza la fase lamelar cuando la periodicidad del sistema es grande ($d \gg \delta$) y cuando las membranas son neutras, o bien cargadas en un solvente de alta salinidad ($\lambda_D \ll d$).

1.7 Propiedades elásticas de una fase lamelar

Vamos ahora a extender la noción de elasticidad de una membrana fluida a la elasticidad de una fase lamelar. La definición de constantes elásticas de la fase lamelar permite describir la respuesta elástica del sistema a las diferentes deformaciones posibles de su estructura. La fase lamelar se puede describir como un cristal líquido esméctico A [4] de dos componentes incompresibles. A partir de la densidad de energía de curvatura elástica de un cristal líquido [10] Helfrich derivó la correspondiente densidad de energía de curvatura para un sistema de membranas fluidas [4]:

$$F_{cur} = \frac{1}{2} K (c_1 + c_2)^2 + \bar{K} c_1 c_2 \quad (1.13)$$

donde K es la constante elástica de curvatura media del sistema, la cual define la energía necesaria para curvar el apilamiento lamelar. Por otro lado \bar{K} es la constante elástica de curvatura gaussiana del sistema la cual describe la energía necesaria para provocar un cambio topológico del conjunto de membranas. Estos módulos elásticos están directamente relacionados con la periodicidad d del sistema y con las constantes elásticas de curvatura de la membrana individual:

$$\begin{aligned} K &= k/d \\ \bar{K} &= \bar{k}/d \end{aligned} \quad (1.14)$$

A fin de tomar en cuenta la energía elástica de compresión perpendicular al plano de las bicapas, introducimos un término de la forma [11]:

$$F_B = \frac{1}{2} \bar{B} \left(\frac{\bar{d} - d}{d} \right)^2 = \frac{1}{2} \bar{B} \varepsilon^2 \quad (1.15)$$

donde ε representa la variación relativa intermembranal y \bar{B} , el módulo elástico de compresibilidad, esta directamente relacionado con el potencial de interacción F entre membranas como:

$$\bar{B} = d \frac{\partial^2 F}{\partial d^2} \quad (1.16)$$

De acuerdo con las ecuaciones (1.13) y (1.15) la densidad de energía elástica de una fase lamelar se escribe como:

$$F_{el} = \frac{1}{2} K (c_1 + c_2)^2 + \bar{K} c_1 c_2 + \frac{1}{2} \bar{B} \varepsilon^2 \quad (1.17)$$

Esta última expresión nos será de utilidad en el siguiente capítulo para cuantificar y comparar las energías asociadas a una deformación por compresión y una deformación por curvatura ejercidas sobre el apilamiento, con el fin saber cual de ellas tiene mayor probabilidad de presentarse en una fase lamelar.

Capítulo 2

Técnicas experimentales de caracterización del sistema

En este capítulo se estudiarán con detalle los principios físicos involucrados en las técnicas que se utilizarán para la caracterización experimental del sistema. En la primera parte se describen los defectos observados comúnmente en una estructura lamelar utilizando la técnica de microscopía con luz polarizada, mientras que en la segunda parte se revisan los conceptos necesarios para entender la técnica de dispersión de rayos X a ángulos pequeños.

2.1 Microscopía de luz polarizada

Esta sección está dedicada a la descripción de los conceptos necesarios para entender la técnica de microscopía de luz polarizada. Empezaremos por describir lo que se conoce como luz linealmente polarizada y después se describirá el fenómeno de birrefringencia, en el cual se basa ésta técnica.

2.1.1 Polarización de la luz

La luz puede ser representada como una onda electromagnética, en la cual los planos que contienen a los campos magnético y eléctrico son mutuamente perpendiculares, tal como se muestra en la figura 2.1. Por lo general la luz blanca está compuesta por ondas cuyos campos eléctricos y magnético fluctúan en todas las direcciones posibles, en este caso hablamos de luz polarizada al azar. Por otra parte la luz linealmente polarizada está compuesta por ondas que fluctúan sólo en un plano específico. La luz polarizada al azar puede filtrarse para obtener luz linealmente polarizada, esto se consigue por medio de un *polarizador*. Un polarizador es un material que filtra las ondas de la luz y deja pasar sólo aquellas que fluctúan en la dirección que se conoce como el eje preferencial.

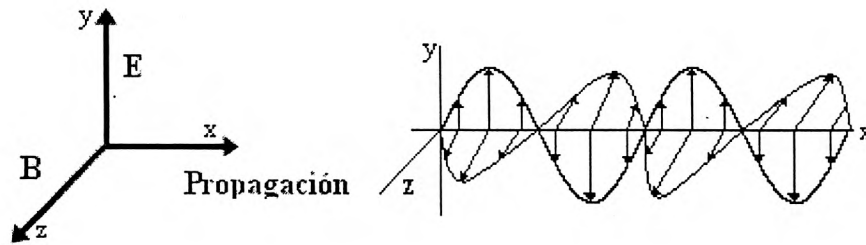


Figura 2.1 Representación de las ondas electromagnéticas de la luz

Por lo tanto si se colocan dos polarizadores de tal forma que sus ejes preferenciales sean paralelos entre sí toda la luz que pase a través del primer polarizador pasará a través del segundo. Por el contrario si los polarizadores son colocados de tal forma que sus ejes preferenciales sean mutuamente perpendiculares, la luz que pase a través del primero será totalmente bloqueada por el segundo (ver figura 2.2).

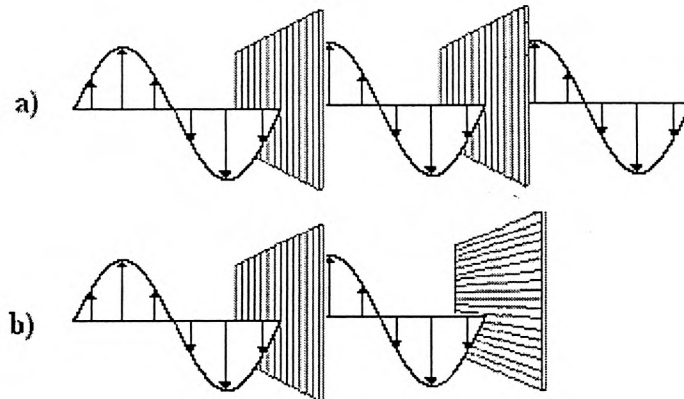


Figura 2.2 (a) Ondas a través de polarizadores paralelos; (b) Ondas a través de polarizadores cruzados

2.1.2 Birefringencia en cristales líquidos

La fase lamelar, al igual que un cristal líquido esméctico, presenta lo que se conoce como doble refracción, esto significa que la luz polarizada en la dirección perpendicular al vector director es afectada por un índice de refracción diferente al que ve la luz con polarización paralela al vector

director. Esta diferencia en los índices de refracción se traduce en una diferencia de velocidades de propagación. Ya que las dos componentes viajan a diferentes velocidades las ondas salen de fase. De esta forma, cuando los rayos se recombinan al salir del material birefringente la dirección de polarización habrá cambiado con respecto a la polarización de la luz incidente en el cristal. Esto es, la luz a través del cristal tiene polarización elíptica.

Consideremos ahora el caso en el que se coloca una muestra de un sistema lamelar entre dos polarizadores cruzados. Debido a la naturaleza birefringente de la muestra, la luz que es polarizada linealmente por el primer polarizador adquiere una polarización elíptica, la cual dura sólo mientras esta luz pasa a través de la muestra. Por lo tanto, cuando este rayo llega al segundo polarizador existe un componente que logra pasar a través de este, lo que ocasiona que aparezca brillante.

En general la birefringencia no es homogénea en el sistema, lo cual se traduce en la aparición de zonas oscuras y zonas brillantes a través del arreglo descrito.

2.2 Defectos en la Fase Lamelar

Un sistema formado por bicapas planas e infinitas, paralelas y al mismo tiempo equidistante entre sí, es lo que se conoce como una fase lamelar perfecta, es decir una fase lamelar libre de defectos. En este caso los radios de curvatura de las bicapas que forman este sistema son infinitos.

La creación de defectos en el sistema implica romper las condiciones que definen a la fase lamelar perfecta. Los defectos se pueden crear cuando el sistema sufre deformaciones elásticas de distorsión, de compresión, o una combinación de ambas. Estas deformaciones se muestran esquemáticamente en la figura 2.3.

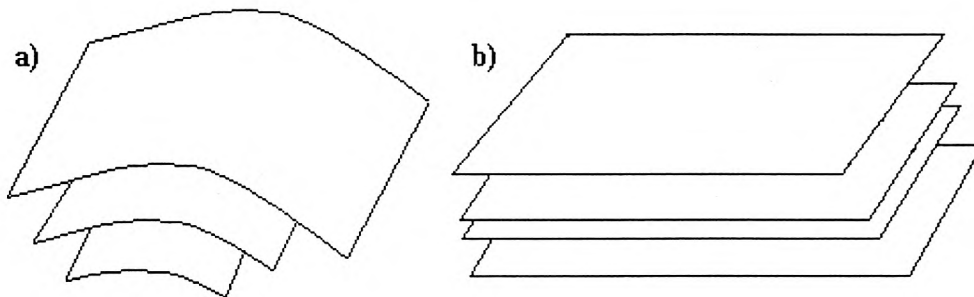


Figura 2.3 (a) Deformación elástica de curvatura; (b) Deformación por compresión.

Con el fin de determinar qué tipo de defectos son más factibles energéticamente, conviene calcular y comparar las energías de deformación elástica por curvatura y de deformación por compresión

del sistema.

Empezemos calculando la energía de curvatura elástica F_{curv} para una deformación de radio de curvatura R en un volumen de aproximadamente R^3 .

De acuerdo con las ecuaciones (1.3), (1.4) y (1.17) la densidad de energía elástica de la fase lamelar esta dada por:

$$dF_{curv} = KH^2 + \overline{K}G \quad (2.1)$$

Dado que en nuestro caso no hay cambios de topología ($\overline{K} = 0$) la expresión anterior se reduce a:

$$dF_{curv} \sim \frac{K}{R^2}$$

Tomando en cuenta que la deformación se lleva a cabo en un volumen $\sim R^3$, la densidad de energía elástica de curvatura queda finalmente como:

$$F_{curv} \sim \frac{K}{R^2} R^3 = KR \quad (2.2)$$

Ahora calculemos la energía debida a una deformación por compresión del apilamiento lamelar en el mismo volumen R^3 . En este caso el diferencial de energía de compresión está dada por la expresión (1.15):

$$dF_{com} = \frac{1}{2} \overline{B} \varepsilon^2$$

donde ε es la variación relativa en la periodicidad debida a la compresión.

De aquí la energía necesaria para dar lugar a una deformación por compresión del apilamiento lamelar es:

$$F_{com} = \frac{1}{2} \overline{B} \varepsilon^2 R^3 \quad (2.3)$$

Igualando la energía de curvatura con la energía de compresión, dadas por las ecuaciones (2.2) y (2.3) respectivamente obtenemos que, para que la energía de compresión sea del orden de la energía de curvatura, ε debe ser del orden de λ_p/R donde $\lambda_p = \sqrt{\frac{K}{B}}$ es una cantidad microscópica conocida como longitud de penetración [10], mientras que R es macroscópica, por lo tanto $\varepsilon \approx 0$, es decir, sólo cuando el cambio en la periodicidad es despreciable las energías son del mismo orden.

Esto significa que los defectos macroscópicos factibles energéticamente son aquellos que mantienen la periodicidad del sistema inalterado, es decir los defectos de curvatura, implicando necesariamente singularidades. Estas singularidades pueden encontrarse en líneas, planos, o puntos.

De lo anterior concluimos que los defectos de la fase lamelar son estructuras donde las bicapas

se encuentran curvadas, pero manteniéndose equidistantes entre sí y formando singularidades de punto o de línea.

En el caso en que en que la estructura forma singularidades de punto, la única forma en que las membranas satisfacen las condiciones anteriores es estando enrolladas de manera concéntrica alrededor de un punto.

Cuando se trata de estructuras que forman singularidades de línea, la forma en que se acomodan las bicapas es más complicada. Como veremos la única forma de satisfacer las condiciones es que el sistema adopte la geometría conocida como dominio focal[14].

2.2.1 Dominios Focales

Un dominio focal consiste de un sistema de bicapas enrolladas alrededor de una elipse y de una hipérbola conjugadas, es decir, tales que los planos que contienen a las curvas sean perpendiculares, se corten a lo largo del eje mayor de la elipse y sean tales que los extremos de una son los focos de la otra (ver figura 2.4). Las curvas que cumplen con las condiciones anteriormente expuestas se conocen como cónicas focales [14].

En los dominios focales, las bicapas son perpendiculares a toda recta que une a dos puntos cualesquiera de la hipérbola y la elipse.

Es posible crear varios tipos de dominios focales, los cuales pueden ser clasificados por el signo de su curvatura gaussiana.

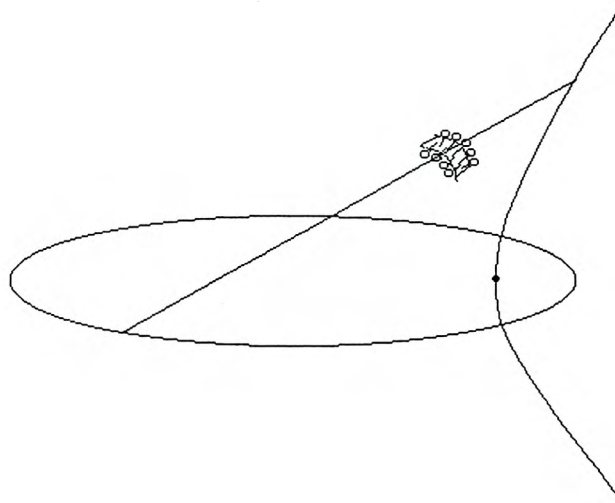


Figura 2.4 Dominio focal.

2.2.1.1 Dominio focal de primera especie

En el dominio focal de primera especie todos los puntos de las bicapas tienen curvatura gaussiana negativa, es decir sus radios de curvatura tienen signos opuestos. Ejemplos de este tipo de dominio son el dominio toroidal y el conocido como estrías aceitosas [15][16].

Estrías aceitosas La estructura básica de las *estrías aceitosas* es un par de disclinaciones positivas [15]. Los dos puntos P son los extremos de la elipse, mientras que el punto L es el extremo de la hipérbola. Las dos disclinaciones que componen este defecto se juntan en una línea que pasa por el punto L , perpendicular al plano de la figura 2.5. Esta línea ondula en forma sinusoidal en el plano de los centros de las disclinaciones (figura 2.6).



Figura 2.5 Formación de una estría a partir de dos dislocaciones.

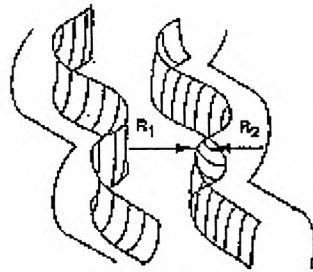


Figura 2.6 Ondulación de la línea de propagación de la estría.

Por medio de la técnica de microscopía con polarizadores cruzados las estrías aceitosas se observan como se muestra en la figura 2.7.

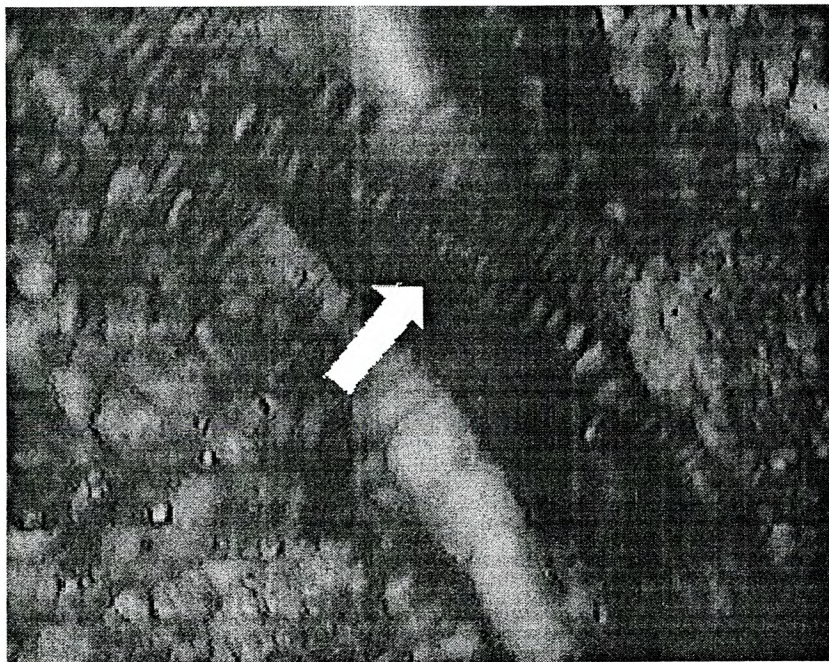


Figura 2.7 Estría vista por microscopía de luz polarizada

2.2.1.2 Dominio focal de segunda especie

En el dominio focal de segunda especie, todos los puntos de las bicapas tienen curvatura gaussiana positiva. Un ejemplo de este tipo de dominios es el que se conoce comúnmente como cebollas [17] o

liposomas (en el caso de fosfolípidos), las cuales aparecen cuando las membranas forman un conjunto de cascarones esféricos concéntricos (figura 2.8).



Figura 2.8 Estructura de una esférula

A estos defectos se les conoce también como cruces de malta por la forma que presentan al ser observadas por la técnica de microscopía con polarizadores cruzados (figura 2.9).

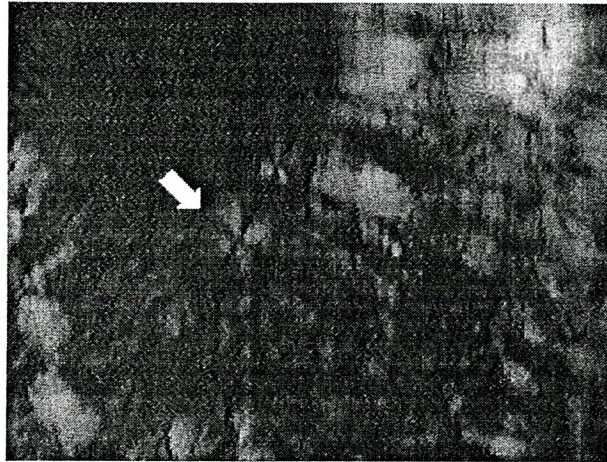


Figura 2.9 Esférula vista por microscopía de luz polarizada

2.3 Dispersión por rayos X a ángulos pequeños

Los sistemas dispersos, también llamados sistemas dispersores, son sistemas que por lo general poseen bajo orden. Es decir, en este tipo de sistemas las partículas no se encuentran ordenadas periódicamente, sino que se encuentran orientadas de forma arbitraria y formando una especie de

matriz con distancias irregulares entre ellas. Ejemplos de tales sistemas son los sistemas coloidales, sistemas poliméricos y sistemas autoasociativos.

En el estudio de objetos desordenados utilizando métodos de difracción la cantidad a medir es la intensidad dispersada, la cual es función del estado microscópico del sistema. Es por eso que los sistemas dispersos se deben describir usando una función estadística dependiente de las posiciones de sus centros dispersores. Contrariamente al análisis de estructuras cristalinas, donde el objetivo es encontrar las posiciones de los átomos en las celdas unitarias, el estudio por difracción de sistemas dispersos tiene como objetivo obtener características estructurales más generales de la muestra. Por lo tanto no se requiere de alta resolución y sólo se registra la parte central del patrón de difracción.

La amplitud de la dispersión esta relacionada con la densidad de distribución electrónica de los dispersores mediante una transformada de Fourier. En el caso de sistemas periódicos de centros de partículas idénticas, cuyo estudio le concierne a la cristalografía, la transformada de la amplitud de dispersión es en realidad una serie de Fourier, es decir una estructura periódica es representada por una serie de funciones periódicas. Para sistemas dispersos donde las partículas no se encuentran ordenadas, se usa la técnica de dispersión a ángulos pequeños, donde la transformada de la amplitud es una integral de Fourier. En términos matemáticos esta es la expansión de una función no periódica en términos de un sistema de funciones periódicas.

Por lo tanto las diferencias entre la cristalografía y la dispersión a pequeños ángulos son equivalente a las diferencias entre una serie de Fourier y una integral de Fourier. Puede parecer poco útil la expansión de una función no periódica utilizando un sistema de funciones periódicas, pero esa es la forma en que trabaja la dispersión y hasta el momento no se tiene otra técnica poderosa para estudiar este tipo de estructuras no periódicas.

El efecto principal de estas diferencias es que en la dispersión a ángulos pequeños medimos la intensidad de dispersión como una función continua dependiente del ángulo, mientras que en la cristalografía nuestro espectro es un conjunto de puntos con una distribución periódica.

Otro aspecto importante es que en la dispersión a ángulos pequeños es que la señal, es decir, la intensidad dispersada, incrementa linealmente con la cantidad de partículas que contiene el volumen de dispersión, ya que la intensidad total es la suma de las intensidades de todas las partículas. Por otro lado, en cristalografía se suman las amplitudes, por lo tanto la relación entre la señal y el número de partículas es cuadrática.

Lo que se conoce como el problema de la dispersión consiste en encontrar la función de dispersión para una estructura ya conocida. A partir de los datos obtenidos mediante los experimentos de dispersión es posible resolver el problema inverso, es decir, a partir de la función de dispersión,

encontrar la estructura del sistema. Debido a la pérdida de información al promediar la señal sobre todas las direcciones en el espacio, la función de dispersión obtenida durante el experimento es una función unidimensional de una estructura tridimensional, siendo esta función dependiente sólo del ángulo. Por esto, la estructura encontrada al resolver el problema inverso no es única. Para reducir el número de estructuras posibles es necesario tener alguna información independiente obtenida por otros experimentos.

Por medio de experimentos de dispersión a ángulos pequeños se pueden tratar dos tipos de sistemas, los sistemas monodispersos y los sistemas polidispersos. En el caso de sistemas monodispersos es posible determinar el tamaño, forma, y en ciertas condiciones la estructura interna. La polidispersidad no puede ser determinada por medio de los experimentos de dispersión a pequeños ángulos, por lo que esta debe ser determinada por medio de otros métodos independientes. Para los sistemas polidispersos es posible encontrar una distribución de tamaños, si se da por conocido la forma de las partículas. Todo lo anterior es válido sólo para sistemas altamente diluidos, donde la distancia entre partículas es grande comparada con sus dimensiones.

En el caso de sistemas semidiluidos los resultados de los experimentos de dispersión a ángulos pequeños están influenciados por la estructura de las partículas y por el tipo de arreglo que estas formen. Por lo tanto la curva de dispersión obtenida es producto de la función de dispersión de las partículas y de la función de interferencia entre ellas. Si el sistema es denso, es posible determinar la fracción de volumen de partículas. Observando las posibilidades dependiendo de la concentración del sistema, podemos notar que se obtienen resultados más importantes en el caso de sistemas altamente diluidos.

La longitud de onda de la radiación empleada en los experimentos de dispersión a ángulos pequeños se encuentra en el rango de 1 a 10 Å. En este intervalo se encuentran los rayos X y los neutrones. La forma en que estos dos tipos de radiación interactúan con la materia es diferente para cada una, mientras que los neutrones interactúan con los núcleos de los átomos, los fotones de los rayos X interactúan con los electrones. Por lo tanto la eficiencia de los rayos X incrementa linealmente con el número atómico de los constituyentes de las partículas. Mientras que para los neutrones la dependencia es mucho más complicada.

La longitud de onda y la eficiencia de la dispersión limitan los experimentos de dispersión a ángulos pequeños a sistemas en el rango de tamaños de unos pocos nanómetros hasta aproximadamente 100 nanómetros.

2.3.1 Principio de la dispersión

La técnica de dispersión consiste en hacer incidir en la muestra un rayo de radiación colimado con longitud de onda λ y medir la variación de la intensidad dispersada como función del ángulo θ . El rayo incidente tiene vector de onda \mathbf{k} con magnitud $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, mientras que el dispersado tiene vector de onda \mathbf{k}' . Debido a que todas las colisiones que sufren las partículas de la radiación son elásticas la magnitud del vector de onda del rayo dispersado es la misma que la del rayo incidente. En este experimento el parámetro físico de importancia es el vector \mathbf{q} el cual se define como $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$, por lo tanto su magnitud es:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta/2) \quad (2.4)$$

La elección de este vector como parámetro nos permite expresar en una sola variable los resultados obtenidos para diferentes valores de θ y de λ .

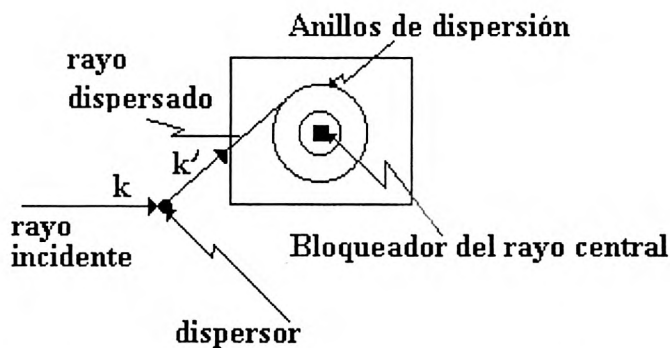


Figura 2.10 Configuración básica de un experimento de dispersión.

2.3.2 Longitudes de dispersión

Las longitudes de dispersión dan una representación cuantitativa de la intensidad de la interacción de la radiación con los dispersores. En el caso de la luz, para la cual la partícula es un fotón con energía de aproximadamente 10 eV, su interacción con la materia es electromagnética con la polarisabilidad α del dispersor, la longitud de dispersión se define como:

$$b(\alpha, \theta, \lambda) = f(\theta)\alpha k_0^2$$

La cual es una función compleja de la longitud de onda, la polarización del rayo incidente y del dispersado son lo que da lugar a la función del ángulo de dispersión ($f(0)=1$). En el caso de

dispersores isotr3picos con concentraci3n N/V la polarisabilidad α puede ser expresada como funci3n del 3ndice de refracci3n como [31]:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \frac{V}{N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}$$

Para el caso de rayos X, en el que las part3culas son fotones con energ3a de aproximadamente 10^4eV , de nuevo la interacci3n es electromagn3tica, pero en este caso est3 caracterizada por el n3mero z de electrones que contienen los 3tomos en su banda de valencia. As3, la longitud de dispersi3n esta dada por la relaci3n $b = b_0 z$; donde $b_0 = 0.282 \times 10^{-12}\text{cm}$, por lo tanto b es siempre positivo y muy sencillo de calcular.

En el caso de neutrones el problema de calcular la longitud de dispersi3n a3n no est3 resuelto, pero sus valores pueden ser encontrados experimentalmente.

2.3.3 C3lculo de la intensidad

En el caso de rayos X, cuando una onda choca con un electr3n adquiere una intensidad dada por la f3rmula de Thompson [31]:

$$I_e = I_p T_f \frac{1}{D^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

donde I_p es la intensidad primaria, D es la distancia entre el objeto y el detector. El factor T_f es el cuadrado del radio cl3sico del electr3n ($e^2/mc^2 = 7.90 \times 10^{-26}$). El 3ngulo 2θ es el 3ngulo entre el rayo incidente y el dispersado. Sin embargo, dado que $\theta \simeq 0$ la amplitud dispersada por cada electr3n es la misma, ser3 tomada como 1, por lo que estas solamente diferiran en su fase.

La amplitud A de la onda dispersada est3 dada por la transformada de Fourier de la densidad electr3nica $\rho(\mathbf{r})$. Es decir:

$$A(q) = \int \int \int \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{V} \quad (2.5)$$

La intensidad de dispersi3n es el m3dulo cuadrado de la amplitud, es decir:

$$I(q) = \langle A(q) \cdot A^*(q) \rangle = \langle \int \int \int \int \int \int \rho(\mathbf{r}_1) \cdot e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} \rho(\mathbf{r}_2) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_2} d\mathbf{V}_1 d\mathbf{V}_2 \rangle \quad (2.6)$$

Si definimos al vector $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, entonces la ecuaci3n (2.6) se transforma en:

$$I(q) = \langle \int \int \int \tilde{\rho}^2 \cdot e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{V} \rangle \quad (2.7)$$

donde:

$$\tilde{\rho}^2 = \int \int \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)d\mathbf{V}_1 \quad (2.8)$$

La densidad puede ser sustituida por la suma de la densidad promedio $\bar{\rho}$ más las fluctuaciones en la densidad $\Delta\rho$, es decir:

$$\rho = \Delta\rho + \bar{\rho} \quad (2.9)$$

sustituyendo la ecuación (2.9) en (2.7) obtenemos:

$$I(q) = \langle \int \int \int \widetilde{\Delta\rho^2} \cdot e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{V} \rangle \quad (2.10)$$

El promedio sobre todas las orientaciones del término $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ es:

$$\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \frac{\text{sen}qr}{qr} \quad (2.11)$$

Sustituyendo (2.11) en (2.10) tenemos:

$$I(q) = \int r^2 \widetilde{\Delta\rho^2} \cdot \frac{\text{sen}qr}{qr} dr \quad (2.12)$$

Definimos la función de correlación γ como:

$$\gamma = \frac{1}{V} \widetilde{\Delta\rho^2} \quad (2.13)$$

Podemos escribir la intensidad dispersada en función de γ introduciendo (2.13) en (2.12) para obtener:

$$I(q)/V = \int r^2 \gamma(r) \cdot \frac{\text{sen}qr}{qr} dr \quad (2.14)$$

Para despejar la función de correlación aplicamos la transformada inversa de Fourier, la cual está dada por la ecuación (2.15).

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi V} \int q^2 I(q) \frac{\text{sen}qr}{qr} dq \quad (2.15)$$

Sustituyendo $r=0$ en la ecuación (2.15) obtenemos que:

$$\gamma(0) = \frac{1}{2\pi V} \int q^2 I(q) dq \quad (2.16)$$

de esta ecuación vemos que la integral de la intensidad sobre todas las direcciones en el espacio recíproco esta relacionada con las fluctuaciones de la densidad electrónica, por lo tanto:

$$\gamma(0) = \frac{1}{V} \Delta\rho^2$$

2.4 Sistemas monodispersos

En los sistemas monodispersos todas las partículas en el volumen de dispersión tienen la misma forma y tamaño. En un sistema diluido, las partículas están separadas lo suficiente para que la contribución de una partícula a la intensidad difractada sea independiente de las demás. En estos sistemas sólo es necesario considerar la dispersión debida a una sola partícula.

2.4.1 Aproximación de Guinier

Para ciertas formas de partículas es posible obtener relaciones entre la intensidad dispersada y el tamaño de las partículas. Esto se hace utilizando lo que se conoce como aproximación de Guinier. Esta aproximación es válida para q tales que $qR \ll 1$, donde R es una de las dimensiones de los agregados del sistema. A continuación se presentan las relaciones para tres diferentes formas de partículas.

2.4.1.1 Partículas esféricas

En el caso de partículas esféricas la expresión para la intensidad dispersada dada por la ecuación (2.7) se reduce a:

$$I(q) = V_s \Delta \rho^2 \left(3 \frac{\text{sen}(qR_s) - qR_s \cos(qR_s)}{(qR_s)^3} \right)^2 \quad (2.17)$$

donde V_s y R_s son el volumen y el radio de una esfera respectivamente.

Expandiendo en series de Taylor las funciones seno y coseno y aplicando la aproximación de Guinier obtenemos que la ecuación (2.17) se reduce a:

$$I(q) = V_s \Delta \rho^2 e^{-\frac{1}{3}(qR_s)^2} \quad (2.18)$$

La relación interior indica que si se grafica $\ln(I(q))$ vs. q^2 , para q tales que $qR_s \ll 1$, se obtiene una recta, cuya pendiente está relacionada con el radio de las esferas R_s .

2.4.1.2 Partículas cilíndricas

Consideremos ahora un sistema constituido por partículas cilíndricas de largo L , con sección transversal $S = \pi R^2$. Para este caso se seleccionaran como componentes a los vectores \vec{r}_c y \vec{z} .

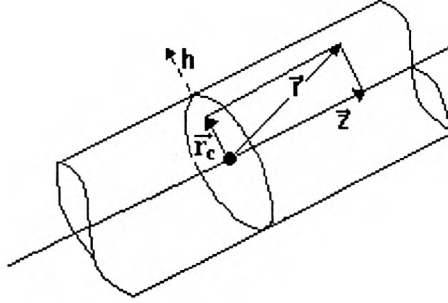


Figura 2.11 Partícula cilíndrica de radio r .

Entonces, la amplitud de las ondas dispersadas por una partícula cilíndrica está dada por la relación:

$$A(q) = \Delta\rho \int dz e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{z}} \iint e^{-iqr_c} dS \quad (2.19)$$

La relación anterior se puede resolver fácilmente separando las variables en z y S

$$A_z = \int dz e^{-iqz\alpha} = L \frac{\text{sen}(qL\alpha/2)}{qL\alpha/2} \quad (2.20)$$

donde α es el coseno del ángulo que forma el vector \mathbf{q} con la coordenada \mathbf{z} . Sea A_z la integral respecto a z

Elevando la ecuación (2.20) al cuadrado y promediando este resultado para todas las posibles orientaciones del vector \mathbf{q} y obtenemos que:

$$\langle A_z^2 \rangle = \int_0^1 \left(L \frac{\text{sen}(qL\alpha/2)}{qL\alpha/2} \right)^2 d\alpha = L \frac{\pi}{q} \quad (2.21)$$

El resultado de la otra integral con respecto a S , a la cual llamaremos A_{rc} se obtiene de la siguiente forma: primero debemos promediar la exponencial. En este caso donde la función depende solo de dos variables es decir el caso bidimensional el promedio de esta es una función Bessel de orden cero, por lo tanto la integral sobre S nos queda:

$$A_{rc} = \iint e^{-iqr_c} dS = 2\pi \int_0^R r dr J_0(qr) \quad (2.22)$$

La función Bessel puede ser aproximada usando una serie de potencias, de la siguiente forma:

$$J_0(qr) = 1 - \frac{q^2 r^2}{4} \dots \quad (2.23)$$

También podemos observar que en este caso en que la sección transversal es circular, no es necesario promediar.

Por lo tanto, sustituyendo (2.23) en (2.22), esta se reduce a :

$$A_{rc}^2 = S^2 e^{-\frac{q^2 R^2}{4}} \quad (2.24)$$

donde R es el radio de la sección transversal.

Sustituyendo (2.21) y (2.24) en (2.19) tenemos que la intensidad en el caso de partículas cilíndricas está dada por:

$$I(q) = \langle A(q)A^*(q) \rangle = \Delta\rho L \frac{\pi}{q} S^2 e^{-\frac{q^2 R^2}{4}} \quad (2.25)$$

De la ecuación anterior tenemos que si se grafica $\ln(qI(q))$ vs q^2 para q tales que $qR \ll 1$ se obtiene una recta cuya pendiente es relacionada directamente con el radio R de la micela.

2.4.2 Partículas planas

Ahora consideraremos el caso de partículas planas con espesor δ y extremadamente largas en las otras dos dimensiones. La forma de encontrar la relación para la intensidad es análoga a la usada para las partículas cilíndricas.

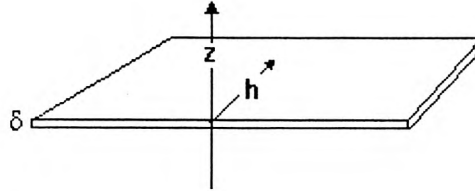


Figura 2.12 Partícula plana de espesor δ

La intensidad en este caso es de la forma:

$$I(q) = \Delta\rho S \frac{2\pi}{q^2} \delta^2 e^{-\frac{q^2 \delta^2}{4}} \quad (2.26)$$

Al igual que en los casos anteriores, la relación anterior indica una relación lineal entre $\ln(q^2 I(q))$ y q^2 , cuya pendiente esta determinada por el espesor δ de la partícula plana.

En este capítulo se introdujeron los conceptos básicos de las técnicas empleadas, las cuales serán descritas en detalle en el capítulo 4.

Capítulo 3

Sistema experimental

En este capítulo se describen los componentes y el protocolo experimental para la fabricación de las muestras en estudio. También se describen algunas propiedades del sistema lamelar de referencia $\text{CpCl}/\text{octanol}/\text{H}_2\text{O}[\text{NaCl}]=0.2$. Todos los reactivos utilizados son de la marca Sigma.

3.1 Componentes del sistema

La fase lamelar L_α consiste en el apilamiento de bicapas regularmente espaciadas por una capa de solvente acuoso. La membrana elemental de esta estructura esta compuesta por una mezcla de moléculas de tensoactivo y cotensoactivo. El tensoactivo o surfactante utilizado para la preparación de nuestro sistema es el cloruro de cetilpiridinio, conocido comunmente como CpCl, el cual se presenta en la figura 3.1. El CpCl es un surfactante catiónico. Su cabeza polar consiste en un grupo bencénico con un ión cloro (Cl) unido a este por un enlace iónico. Su grupo hidrofóbico (cola), es una cadena hidrocarbonada de 16 monómeros.

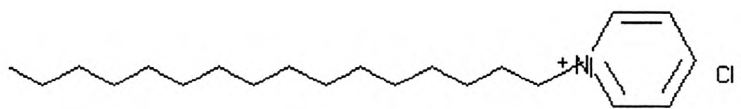


Figura 3.1 Representación química de una molécula de CpCl

El cosurfactante utilizado es el octanol, este alcohol tiene una cadena hidrocarbonada de 8 monómeros, tal como se muestra en la figura 3.2. La relación en masa cotensoactivo-tensoactivo se mantuvo fija para todas las muestras: masa octanol/masa surfactante=0.95. Esta fracción corresponde a una fase lamelar cercana a la fase esponja (ver fig. 1.9), esto con el objetivo de tener el menor número de defectos posibles en el sistema de referencia (fase sin polímero). Como consecuencia de su anisotropía se observó que la fase lamelar presenta una fuerte birefringencia entre polarizadores cruzados.



Figura 3.2 Representación química de una molécula de octanol.

El CpCl es un surfactante catiónico, por lo tanto las membranas de nuestro sistema están fuertemente cargadas. A fin de apantallar estas interacciones se introdujo cloruro de sodio (NaCl) en el solvente a una concentración de 0.2 mol/litro. En el caso de potenciales eléctricos fuertemente apantallados por altas concentraciones de sal, la longitud de Debye está dada por $\lambda_D = \frac{3.04\text{\AA}}{\sqrt{[NaCl]}}$ [1]. En nuestro caso la longitud de Debye es de 7\AA, es decir $\lambda_D \ll d$ ($d \sim 100\text{\AA} \sim 400\text{\AA}$), lo cual significa que las interacciones electrostáticas entre membranas son despreciables.

3.1.1 Polímeros

Se utilizaron dos tipos de polímero anfifílico para la preparación de las muestras. Estos polímeros se conocen comercialmente como Myrj 59 y Myrj52, ambos consisten en un polioxietilen-esterato, es decir, de una cadena hidrosoluble de polioxietileno (POE) y de un grupo hidrofóbico esterato. La diferencia entre los dos polímeros consiste en la longitud de su cadena POE. La cadena POE del Myrj 52 contiene 40 monómeros, mientras que la cadena del myrj 59 es de 100 monómeros. En ambos polímeros el grupo esterato contiene 18 carbonos y está unido covalentemente al grupo POE.

El radio de giro R_G de los polímeros esta dado por la siguiente relación obtenida experimentalmente [20]

$$R_G = 0.1078 * M_{W_{poe}}^{0.635}$$

donde $M_{W_{poe}}$ es el peso molecular de la cadena POE.

En la figura 3.3 se muestra la representación química de las moléculas de myrj 52 y mirj 59, donde N representa el número de monómeros de la cadena hidrofílica (N=40 para el Myrj 52 y N=100 para Myrj 59).

De acuerdo con la relación anterior el radio de giro del Myrj 59 tiene un valor de $R_G = 22.19 \text{\AA}$ mientras que para el Myrj 52, $R_G = 12.4 \text{\AA}$



Figura 3.3 Representación química de una molécula de polímero anfifílico.

3.2 Protocolo experimental

Se preparó cada muestra con una masa total de 5 gramos. Las cantidades que se variaron en las muestras son el porcentaje de membrana (W_s) y la relación en masa polímero/membrana (α), las cuales están dadas por las siguientes relaciones:

$$W_s = \frac{m_{oct} + m_{cpcl}}{m_{oct} + m_{cpcl} + m_{pol} + m_{H_2O}} \quad (3.2)$$

$$\alpha = \frac{m_{pol}}{m_{cpcl} + m_{oct}} \quad (3.3)$$

donde m_{oct} , m_{cpcl} , m_{pol} y m_{H_2O} son las masas de octanol, surfactante, polímero y CpCl respectivamente.

Siguiendo las relaciones anteriores, y tomando en cuenta que m_{oct}/m_{cpcl} se mantuvo siempre constante e igual a 0.95, se calcularon las masas de las diferentes sustancias para cada muestra.

Para poder determinar las dimensiones características de la estructura lamelar, para cada muestra se calculó la fracción en volumen de membrana Φ_s , la cual está dada por:

$$\Phi_s = \frac{V_{oct} + V_{cpcl} + V_{pol}}{V_{oct} + V_{cpcl} + V_{pol} + V_{H_2O}} \quad (3.4)$$

donde V_{oct} , V_{sur} , V_{pol} y V_{H_2O} son los volúmenes de octanol, surfactante, polímero y CpCl respectivamente.

Sustituyendo en la ecuación anterior la definición de densidad $V=m/\rho$, obtenemos que:

$$\Phi_s = \frac{w_s \left(\frac{x}{(1+x)\rho_{oct}} + \frac{1}{(1+x)\rho_{CpCl}} + \frac{M_{WPHOBE} \alpha w_s}{M_{WTOT} \rho_{PHOB}} \right)}{\frac{M_{WPHILE} \alpha w_s}{M_{WTOT} \rho_{PHILE}} + \frac{M_{WPHOBE} \alpha w_s}{M_{WTOT} \rho_{PHOB}} + \frac{x w_s}{(1+x)\rho_{oct}} + \frac{w_s}{(1+x)\rho_{CpCl}} + \frac{(1-w_s(1+\alpha))}{\rho_{agua}}} \quad (3.5)$$

donde M_{WPHILE} y M_{WPHOBE} son las masas molares de los bloques hidrofílico e hidrofóbico del polímero.

Para el myrj 59 se prepararon 5 series con un porcentaje de membrana W_s desde 5% hasta 25%. En cada serie se prepararon muestras con α variando desde 0 hasta 1.4.

Para el Myrj 52 se prepararon 4 series con un porcentaje de membrana desde 5% hasta 20%. Para cada muestra de esta serie se varió α desde 0 a 1.4.

En la tabla 1.1 se muestran las densidades de los reactivos que fueron utilizadas para el cálculo de Φ_s .

sustancia	densidad(gr/cm ³)
agua	1
cpcl	0.982
octanol	0.827
polímero	1.13

(Tabla 3.1)

3.2.1 Preparación de las muestras

Todos los tubos de ensaye (vidrio pyrex) utilizados para la preparación de las muestras fueron lavados con una solución de agua y jabón alconox al 5%. Los restos de jabon fueron retirados enjuagando con agua potable. Después se enjuagaron los tubos dos o tres veces con agua destilada. Para finalizar, la limpieza de los tubos se sometieron a un enjuague con agua ultrapura (resistividad de $1M\Omega$) con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de iones llevados al tubo por el agua potable. Los tubos se secaron introduciendolos a un horno a una temperatura de 80° C por un período de 3 horas.

Para la preparación del agua salada se utilizó un matraz aforado de 250 ml. Este fué lavado siguiendo el mismo procedimiento usado para los tubos de ensaye.

Para la preparación de las muestras se emplearon tubos de ensaye pyrex de 13mm de diámetro. La rosca de los tubos de ensaye fué cubierta con teflón para evitar la evaporación del octanol. Cada tubo fué etiquetado a fin de evitar confundir las muestras.

Todas las mediciones de masa se llevaron a cabo con la ayuda de una balanza analítica. La primer sustancia en ser agregada al tubo de ensaye era el agua, esto se hizo con ayuda de una pipeta pasteur desechable y de un bulbo de caucho de 2ml. Después de esto se agregó el CpCl utilizando una espátula limpia. Para acelerar la disolución del surfactante en el agua, se calentaba el tubo de ensaye cerrado hasta una temperatura de 50° y se agitaba hasta que el surfactante estuviera disuelto. El polímero se agregó una vez que el sistema había alcanzado la temperatura ambiente. Después de esto, se volvía a calentar la muestra a fin de acelerar la disolución del polímero. Con el fin de evitar su evaporación durante la preparación, la última sustancia en ser agregada siempre era

el octanol. El octanol se agregó utilizando una pipeta pasteur, sólo que en este caso utilizando un gotero de 1ml.

A fin de evitar el polvo cerca de la cabeza del tubo de ensaye, en todos los casos se cubrió con parafilm. Con el fin de homogenizar las muestras, estas fueron calentadas a una temperatura máxima de 60 grados, y mezcladas utilizando un vortex. Esto último además de homogenizar la muestra, da lugar a la creación de pequeñas, pero visibles burbujas de aire en la muestra. Para eliminar las burbujas de aire, todas las muestras fueron pasadas por un ciclo de centrifugado de 20 minutos.

3.3 La fase lamelar L_α de referencia

Para el sistema ternario CpCl/octanol/ H_2O $[NaCl]=0.2$, la cantidad que controla la morfología del sistema es la relación, m_{oct}/m_{cpcl} , donde m_{oct} y m_{cpcl} son las masas de octanol y surfactante respectivamente.

En la figura 3.4 se muestra el diagrama de fases encontrado experimentalmente [19] para el sistema ternario, donde L_1 corresponde a la fase de micelas esféricas, L_α II corresponde a la coexistencia de la fase lamelar y vesículas multilamelares, L_4 corresponde una fase de vesículas unilamelares, L_α corresponde a la fase lamelar y L_3 a la fase esponja.

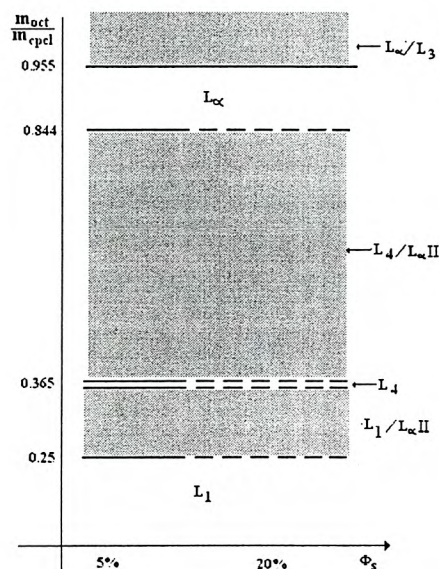


Figura 3.4 Diagrama de fases experimental para el sistema ternario.

La posición del primer máximo de la función $I(q)$ obtenida mediante el experimento de dispersión de radiación nos revela el valor de la distancia entre membranas. La relación que nos da este valor

es:

$$d = \frac{2\pi}{q_B} \quad (3.6)$$

donde q_{\max} el valor de q para el cual se obtiene el máximo para $I(q)$.

Dado que Φ_s representa la fracción en volumen de membrana, esta se puede expresar en términos del espesor de membrana δ y de la distancia intermembranal d por medio de la relación geométrica:

$$\Phi_s = \frac{\delta}{d} \quad (3.7)$$

La cual se puede reescribir como:

$$d = \delta \Phi_s^{-1} \quad (3.8)$$

La relación anterior establece una relación lineal entre d y Φ_s^{-1} , siendo δ la pendiente. En base a esto y a fin de obtener el espesor de la membrana sin polímero se midió la distancia intermembranal (apartir de los experimentos de RX) para sistemas a distintas concentraciones de membrana. En la figura 3.6 se muestra la variación de la periodicidad membranar en función del inverso de la fracción volumétrica de membrana (Φ_s^{-1}).

Ajustando los datos a la relación lineal dada por la ecuación (3.8), obtenemos que el espesor de la membrana compuesta por octanol y CpCl, es de $\delta = 27.34 \text{ \AA} \pm 0.6 \text{ \AA}$. En la figura 3.6 se muestra la gráfica del ajuste.

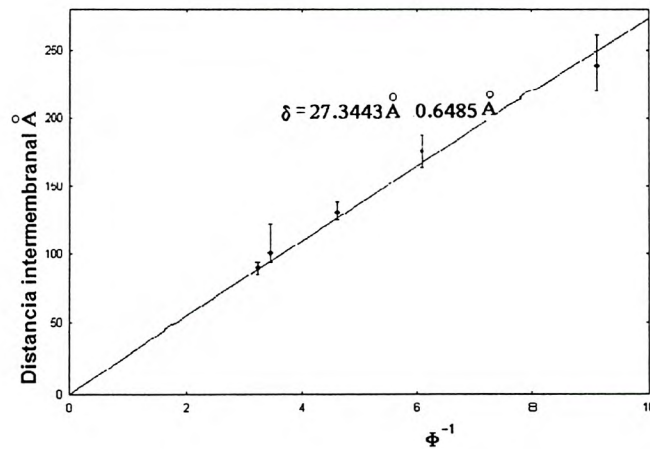


Figura 3.5 Puntos experimentales de d y ajuste lineal

3.4 Diagramas de Fase

En esta sección dirigimos nuestra atención al comportamiento de fases del sistema mixto polímero anfifílico/fase lamelar, esto con el fin de ver el efecto del polímero (Mirj 52 y Myrj 59) sobre la estabilidad de la fase lamelar .

Los diagramas de fase fueron establecidos por observación entre polarizadores cruzados y buscando a simple vista un menizco que indicara una separación de fases.

En la figura 3.6 se presentan los diagramas de los sistemas Myrj 52/oct/CpCl/H₂O (0.2 M NaCl) y Myrj 59/oct/CpCl/H₂O (0.2 M NaCl) en función de dos variables de composición, W_s y la fracción de masa polímero/tensoactivo α . En los dos casos la fracción de masa octanol/CpCl se mantuvo fija e igual a 0.95. Ambos diagramas fueron registrados después de un mes de haber preparado las muestras. Sobre el eje horizontal ($\alpha = 0$) se encuentra el sistema "huésped", a partir del cual se lleva a cabo la sustitución del solvente por polímero.

En el caso del polímero Myrj 59 se observó un dominio bastante amplio donde la fase lamelar no experimenta separación de fases de fase. Por el contrario, para el Myrj 52 se observa una región monofásica más pequeña . En esta región observamos una zona particular (delimitada por una línea punteada en los diagramas de fase) donde la fase lamelar presenta las propiedades mecánicas de un gel.

El criterio para etiquetar como gel a una muestra consiste en colocar el tubo de forma horizontal: si la muestra no es capaz de fluir en los siguientes 15 segundos, entonces se etiqueta como gel [18].

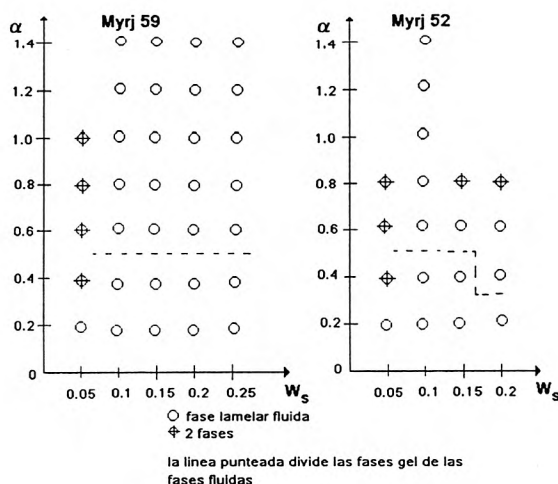


Figura 3.6 Diagramas de fase experimentales

En el capítulo se calculó el espesor de la membrana del sistema lamelar de referencia y se establecieron los diagramas de fase para los dos tipos de polímero. El diagrama de fases para el Myrj 59 muestra una gran zona en la cual el sistema permanece monofásico, es por eso que sólo las muestra que contiene este polímero serán utilizadas en el estudio realizado en el capítulo 4.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de nuestro sistema por medio de microscopía de luz polarizada y por dispersión de rayos X a ángulos pequeños. Los experimentos de microscopía con luz polarizada fueron realizados en los laboratorios del Departamento de Física en la universidad de Sonora, mientras que los experimentos de dispersión fueron realizados en el Oak Ridge National Laboratory (ORNL), en Tennessee, EU, por Francisco Castro Román.

4.1 Textura de una fase lamelar

De acuerdo a lo expuesto en la sección 2.4 las deformaciones de la fase lamelar que implican una variación de la distancia intermembranal están asociadas a energías mayores a la energía asociada a una deformación por curvatura. Por el contrario el deslizamiento de bicapas, unas sobre otras, favorece las deformaciones de curvatura de la fase lamelar. Entre los defectos de la fase lamelar observados más frecuentemente se encuentran las cónicas focales de primera especie (ej. estrías aceitosas) y de segunda especie (esferulitas).

4.1.1 Defectos estructurales en el sistema mixto polímero/fase lamelar

En la región monofásica de los diagramas de fase Myrj 59/ L_α y Myrj 52/ L_α (fig. 3.6) distinguimos dos fases lamelares que presentan propiedades viscoelásticas diferentes: una fase fluida viscosa y una fase fuertemente viscoelástica (gel lamelar). Esta última fase, cuyo origen no ha sido aún elucidado, ha sido observada recientemente [18, 19] en un sistema similar. En lo que sigue de esta sección estudiaremos la textura de la fase lamelar con y sin polímero.

4.1.2 Microscopía óptica de luz polarizada

Por medio de microscopía óptica se realizaron observaciones de las muestras entre polarizadores cruzados. Para hacer estas observaciones las muestras se introdujeron en capilares planos, rectangulares y transparentes de borosilicato (abiertos de ambos extremos), cuya cavidad tiene dimensiones

de $200\ \mu\text{m}$ de espesor, 4 mm de ancho y 5 cm de largo (fig. 4.1). El fino espesor del capilar permite coleccionar la muestra por capilaridad. La duraci3n de este proceso varía de un sistema a otro, siendo más rápido para las fases fluidas y más lento (aproximadamente de 1-2 horas) para los geles. Una vez introducida la muestra, se sellaron ambos extremos del capilar por medio de una resina epóxica. Por último se limpiaron los restos de resina sobre el vidrio utilizando acetona (grado reactivo).

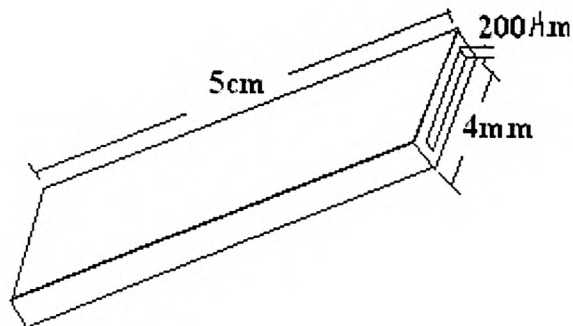


Figura 4.1 Capilar plano rectangular.

La observaci3n se hizo con ayuda de un microscopio 3ptico marca Iroscope, modelo Binolux EC-BLW-K. Se coloc3 uno de los polarizadores sobre el foco del microscopio, con el cual se obtiene la luz polarizada linealmente que incide directamente sobre la muestra. El segundo polarizador o *analizador*, se coloc3 dentro de la cabeza del microscopio, de tal forma que la luz, antes de llegar al ocular, pasa atraves de él. Antes de colocar la muestra, se gir3 el primer polarizador observando la intensidad de la luz atraves del objetivo hasta encontrar un mínimo en la intensidad, es decir hasta que los polarizadores se encontraron cruzados. Con esta configuraci3n se coloc3 el capilar en la platina del microscopio para realizar la observaci3n, utilizando para ello un objetivo 10X. Con ayuda de una c3mara CCD (marca IMAGRAPH, modelo 05-70D) se obtuvieron im3genes microsc3picas digitalizadas de la textura lamelar, donde se aprecia tanto la birefringencia como los defectos propios de la fase lamelar.

Con el fin de correlacionar las propiedades mecánicas macrosc3picas del sistema mixto con la textura y defectos del apilamiento lamelar, se registraron im3genes de sistemas con diferente fracci3n de polímero (Myrj 59) y fracci3n de membrana fija ($W_s = 15\%$, 20% y 25%). Para la serie a $W_s = 10\%$ no fu3 posible registrar im3genes "visibles" del sistema ya que en este caso la birefringencia, y por lo tanto la luminosidad disminuye considerablemente con la adici3n de polímero. Sin embargo

cabe mencionar que al observar directamente a través del microscopio se puede distinguir una gran cantidad de pequeñas cruces de malta, lo cual indica la presencia de pequeñas *cebollas* (ver fig. 2.9).

A continuación se presentan 2 series de fotos, las cuales corresponden a $Ws = 15\%$ (figuras. 4.2, 4.4, 4.6 y 4.8) y 20% (figs. 4.3, 4.5, 4.7 y 4.9). En ambas series α toma valores de 0 (figuras. 4.2 y 4.3), 0.2 (figuras. 4.4 y 4.5), 0.4 (figuras. 4.6 y 4.7), 0.8 (figuras. 4.8 y 4.9). En tales figuras se puede apreciar que la evolución de la textura de α es similar para ambas concentraciones de membrana.

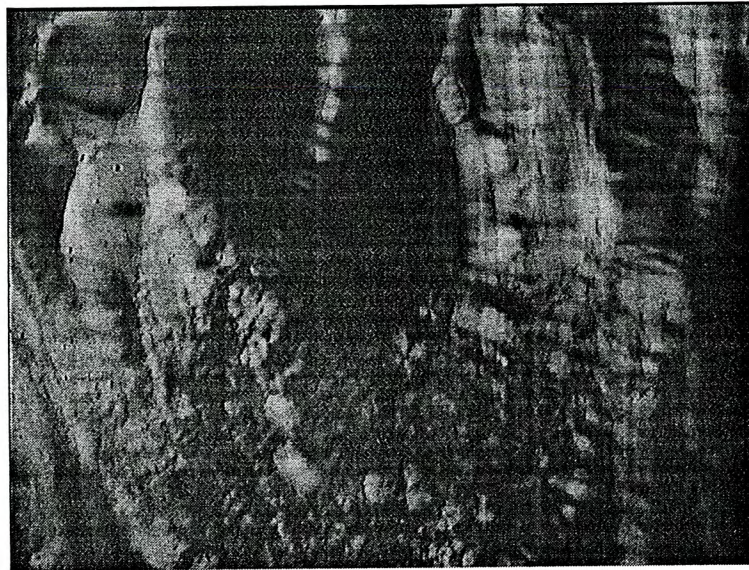


Figura 4.2 Fase fluida, 15% de membrana, $\alpha=0$



Figura 4.3 Fase fluida, 20% de membrana, $\alpha=0$

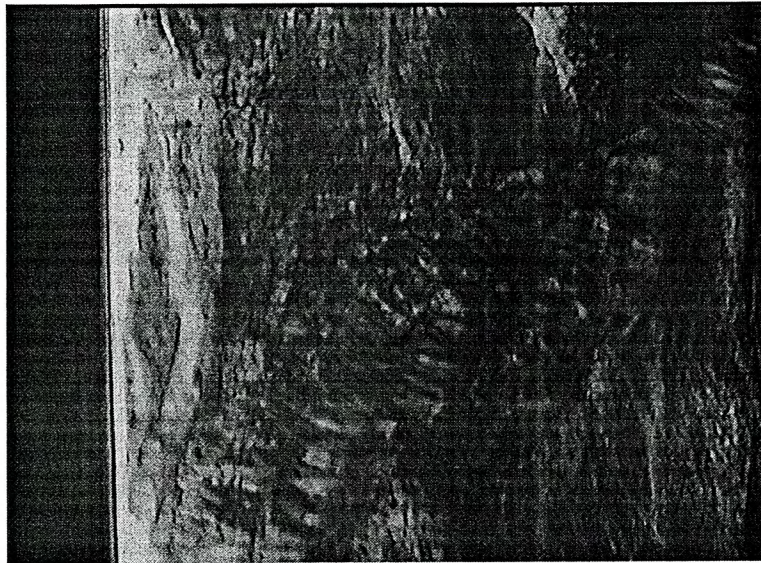


Figura 4.4 Fase fluida, 15% de membrana, $\alpha=.2$

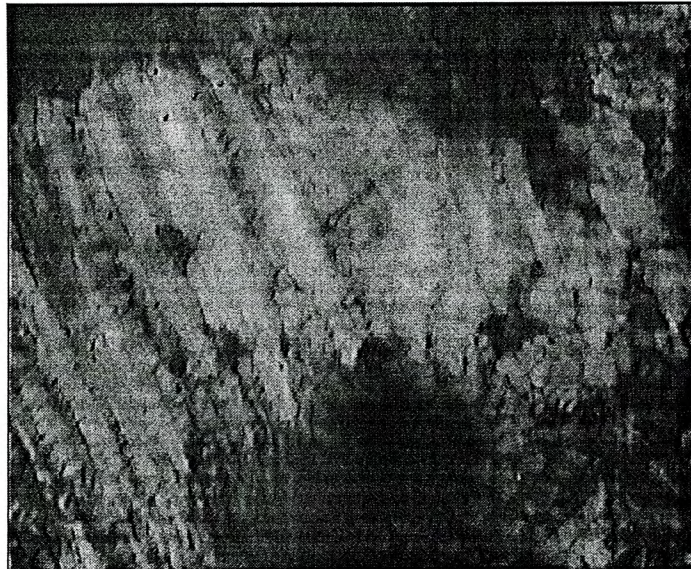


Figura 4.5 Fase fluida, 20% de membrana, $\alpha=0.2$



Figura 4.6 Fase gel, 15% de membrana, $\alpha=0.4$

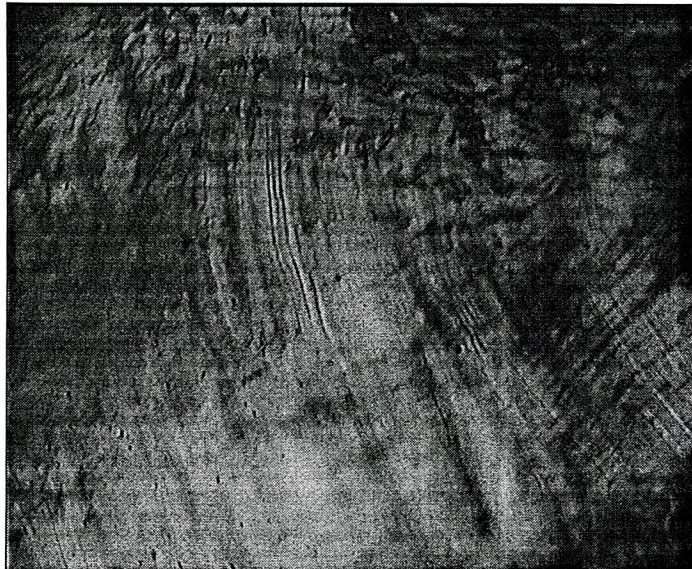


Figura 4.7 Fase gel, 20% de membrana, $\alpha=0.4$

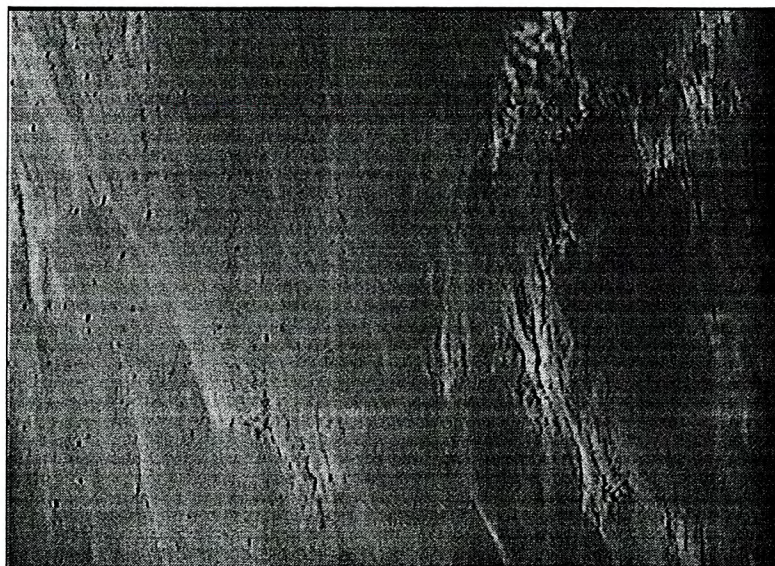


Figura 4.8 Fase gel, 15% de membrana, $\alpha=0.6$

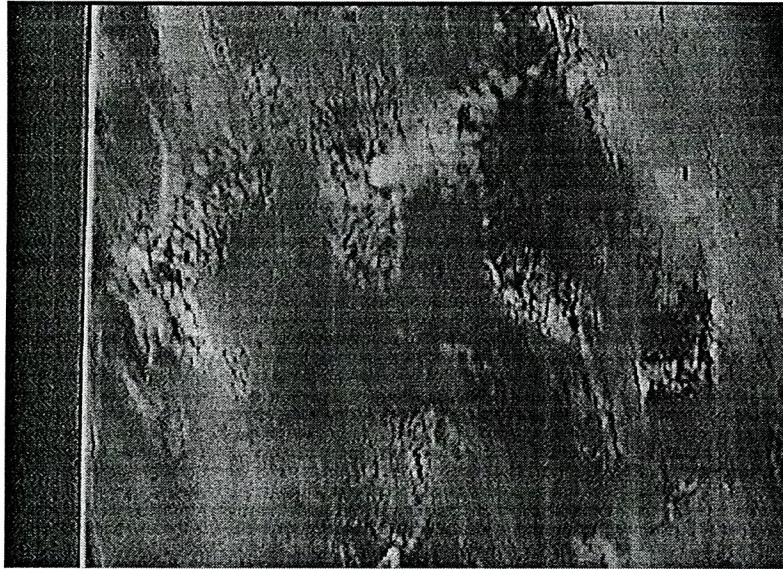


Figura 4.9 Fase gel, 20% de membrana, $\alpha=0.6$

En estas figuras se puede apreciar que la evolución de la textura en función de α es similar para ambas concentraciones de membrana. En efecto, en los casos $\alpha = 0$ y $\alpha = .2$ (fase fluida) se observan dominios de estrías aceitosas bien definidas, sin embargo al entrar a la fase lamelar gel, ($\alpha = .4$) el espaciamiento entre las estrías se hace mas fino, confiriendo a la textura un aspecto borroso, finalmente para $\alpha = 0.8$ (fase gel) las estrías desaparecen por completo, dando lugar a una textura donde no se observa ningun patrón regular así como tampoco la aparición de algun otro defecto típico de la fase lamelar (Ej. cruces de malta). La textura que se observa a todo lo largo de la muestra tiene el aspecto de una neblina muy fina en la cual se encuentran inmersos pequeños "agregados" de fuerte birrefringencia.

En base a esta secuencia de textura entre la fase fluida y la fase lamelar gel podemos decir que el hecho mas remarcable en el "refinamiento" progresivo de las estrías hasta pasar a una textura que presenta grandes zonas de birrefringencia tenue e uniforme.

Un posible explicación a esto sería el aumento del número estrías y la disminución del número de membranas que forman cada uno de estos defectos. En efecto Warriener et al [18] han reportado recientemente que el tamaño de los defectos disminuye con el aumento de la concentración de polímero anfifílico.

De acuerdo con lo anterior y recordando que para la serie 10% se observa una gran cantidad de pequeñísimas cruces de malta apenas perceptibles, podemos correlacionar la proliferación de defectos

minúsculos con la aparición de la fase lamelar gel.

En otras palabras, en virtud de su tendencia a curvar la membrana, el polímero estaría favoreciendo la fabricación de zonas de alta curvatura sobre toda la muestra. El análisis anterior, aún cuando sugiere una explicación que puede resultar lógica y válida para explicar el fenómeno de la gelificación, es de carácter puramente cualitativo, de lo cual se desprende la necesidad de buscar formas alternativas de carácter más cuantitativo que permitan entender mejor el mecanismo físico que da origen a la fase lamelar gel.

4.2 Dispersión de rayos X a ángulos pequeños

En esta sección estudiaremos los efectos del polímero sobre las propiedades elásticas del sistema mixto. Se estudiará el efecto del polímero sobre la interacción intermembranal, y se presentará un método que permite medir el coeficiente de estiramiento lateral de la membrana.

4.2.1 Preparación de capilares

Para llevar a cabo la caracterización por dispersión de rayos X, es necesario encapsular la muestra en un capilar de paredes delgadas y de sección transversal pequeña (diámetro de aproximadamente 1 - 5 mm), esto con el fin de reducir al máximo la dispersión debida al capilar. Así pues, para todas las muestras se usaron capilares cilíndricos de vidrio (Charles Supper Company). Estos capilares tienen la forma de un embudo de cuello muy largo (aproximadamente 7 cm) cuya punta o fondo está sellada. La muestra se introduce en el capilar con ayuda de una jeringa de capacidad de 1 ml y de una aguja de lo suficientemente larga para alcanzar el fondo del capilar y depositar allí la muestra; una vez que ésta alcanza una altura de 1-1.5 cm, se retira la aguja y se aplica una flama al capilar (aproximadamente a 2 cm del menisco de la muestra) para cortarlo primero y luego sellarlo. Finalmente, afin de reforzar el sellado del capilar y evitar fugas por evaporación, se aplica una capa de pegamento epóxico en ambas puntas.

4.2.2 Descripción del montaje experimental

Los experimentos se realizaron en el Oak Ridge National Laboratory (ORNL), en Tennessee, EU. El dispersor de rayos X a ángulos pequeños es del tipo de ánodo giratorio de cobre. La longitud de onda de la radiación es de $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ (CuK_{α}). El detector bidimensional tiene dimensiones de 20x20 cm^2 y está compuesto por celdas elementales de aprox. 3 x 3 mm cada una. Con el fin de obtener un

amplio dominio de vectores de onda , se trabajó con dos diferentes configuraciones para la distancia muestra-detector: $D = 1.11$ m y $D = 5.11$ m. La configuración a $D = 1.11$ m permite explorar un dominio de vectores de onda entre $q = 0.022 \text{ \AA}^{-1}$ y $q = 0.462 \text{ \AA}^{-1}$, mientras que la configuración a $D = 5.11$ m, la gama entre $q = 0.0023 \text{ \AA}^{-1}$ y $q = 0.102 \text{ \AA}^{-1}$. En la figura 4.10 se presenta una representación esquemática del dispersor de rayos X utilizado.

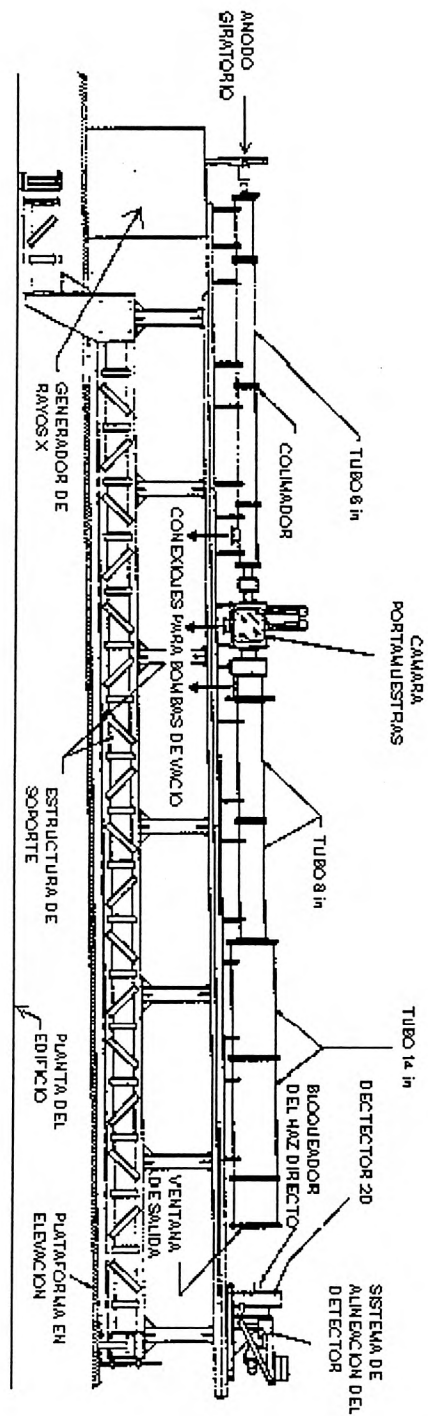


Figura 4.10 Montaje del equipo de dispersión de RX

4.2.3 Tratamiento de datos

En las fotos obtenidas mediante la técnica de microscopía por luz polarizada (figs. 4.2 - 4.9) podemos observar que la birrefringencia en la muestra no es homogénea, de lo cual podemos concluir que el sistema de membranas estudiado en este trabajo no presenta una orientación preferencial a lo largo de la muestra, esto es, consiste de un conjunto de dominios lamelares que presentan todas las orientaciones posibles, consecuentemente los espectros de dispersión sobre el detector consisten de anillos concéntricos cuyo radio corresponde a la posición de los picos de Bragg q_B .

Promediando azimutalmente la intensidad de los espectros 2D, obtenemos la intensidad como función de una sola variable, el vector de onda q . Llamamos a esta función *intensidad bruta*, $I_b(q)$, ya que depende tanto del espesor de la muestra e como del flujo incidente I_0 . Sin embargo, en general es conveniente trabajar con una intensidad absoluta $I(q)$ independiente de las características del equipo y de las dimensiones de la muestra. Tomando en cuenta que la intensidad absoluta o *sección eficaz diferencial por unidad de volumen* $(d\Omega/d\sigma)_V$ esta dada por [28]:

$$I(q) = \left(\frac{d\Omega}{d\sigma} \right)_V = \frac{1}{V} \frac{\text{número de fotones dispersados por seg por ángulo sólido}}{\text{número de fotones incidentes por seg por cm}^2}$$

donde $(d\Omega/d\sigma)_V = \langle A(q) \cdot A^*(q) \rangle_V$ (ver sección 2.5.3). A partir esta definición la relación entre la intensidad absoluta $I(q)$ y el número de fotones por segundo por ángulo sólido (intensidad bruta $I_b(q)$) sobre un elemento de área Δa del detector, situado a una distancia D de la muestra, esta dada por:

$$I(q) = \left(\frac{d\Omega}{d\sigma} \right)_V = \frac{I_b(q)D^2}{eT\Delta aI_0S}$$

donde I_0 es la intensidad o *flujo* (fotones por seg por cm^2) sobre una superficie de área S de la muestra y T es la transmisión del haz incidente, la cual se mide para cada muestra antes de realizar la dispersión y e es el espesor de la muestra. Finalmente se sustrae la intensidad dispersada por el capilar $I_{b(CV)}(q)$ la cual se mide una sola vez. De esta forma la intensidad absoluta $I(q)$, en unidades de cm^{-1} se obtiene de la siguiente relación:

$$I(q) = \left(\frac{I_b(q)}{eT} - \frac{I_{b(CV)}(q)}{eT_{(CV)}} \right) \frac{D^2}{\Delta aI_0S}$$

donde $T_{(CV)}$ es la transmisión del capilar vacío y D , Δa , I_0 y S son cantidades conocidas que dependen de las características y de la configuración del equipo utilizados.

4.2.4 Evolución de los espectros (SAXS).

Tomando como base el diagrama de fase del sistema polímero/oct/CpCl/H₂O 0.2 M NaCl (figura 3.6), el cual se estableció apantallando las interacciones electrostáticas, vamos a cuantificar el efecto del polímero anfifílico sobre las propiedades elásticas del apilamiento lamelar a fracción de membrana fija, esto en la región del diagrama de fases donde el sistema prevalece monofásico y lamelar. Este estudio sólo se realizó para el caso del Mirj 59 ya que para el Myrj 52 la región lamelar monofásica es muy reducida.

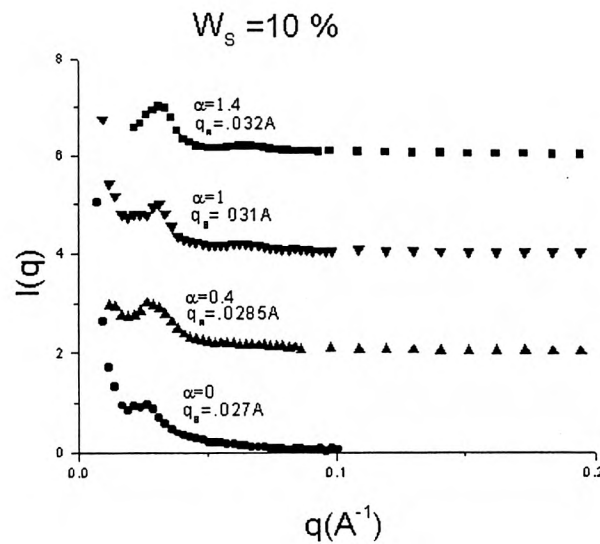


Figura 4.11 Espectros de RX para muestras con $W_s=10\%$

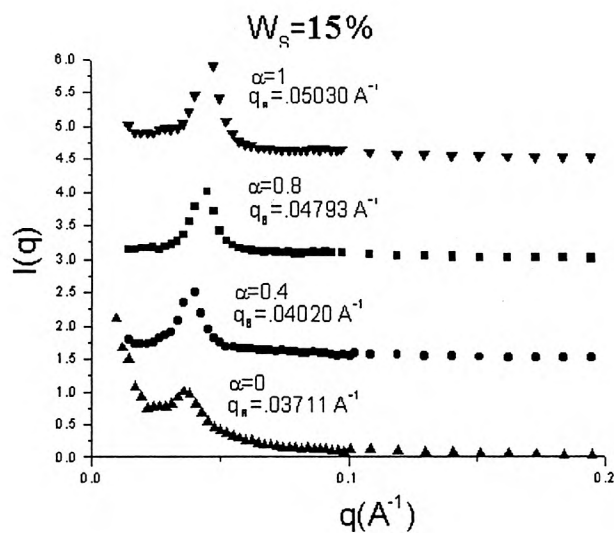


Figura 4.12 Espectros de RX para muestras con $W_s=15\%$

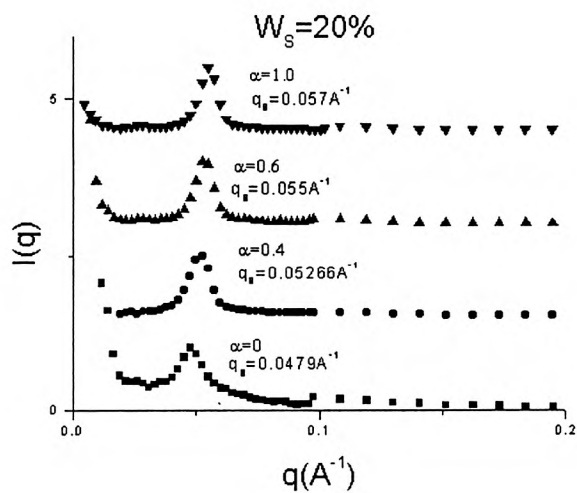


Figura 4.13 Espectros de RX para muestras con $W_s=20\%$

De esta forma seguimos la evolución de los espectros (RX) sobre líneas verticales del diagrama de fases de Myrj59/oct/CpCl/ H_2O 0.2 M. NaCl. En las figuras 4.11, 4.12 y 4.13 se muestra la evolución de los espectros para concentraciones de membrana igual a 10%, 15% y 20% respectivamente. Para

las 3 series se observaron dos fenómenos netos a medida que la fracción de polímero se incrementa en el sistema:

1.- Los picos de Bragg se agudizan y aparecen mejor definidos progresivamente.

2.- Los picos de Bragg se desplazan progresivamente hacia la derecha.

El primero está relacionado con la modificación de las interacciones intermembranales y el segundo implica una disminución en el espaciamiento intermembranal, ambos provocados por la presencia del polímero.

En lo que sigue de esta sección nos avocaremos a interpretar estos dos fenómenos.

4.2.5 Interacción intermembranal en el sistema mixto

La teoría de Caillé [21] relaciona la intensidad dispersada $I(q)$ (en la vecindad del pico de Bragg ($q > q_B$)) con el módulo elástico de compresibilidad \bar{B} y la constante elástica de curvatura media K . Para el caso policristalino, el modelo de Caille predice un comportamiento asintótico de $I(q)$:

$$I(q) \sim (q - q_B)^{-(1-\eta)} \quad (4.1)$$

donde η se conoce como el parámetro de Caillé y está dado por:

$$\eta = \frac{q_B^2 kT}{8\pi\sqrt{KB}} \quad (4.2)$$

Aplicando el modelo anterior al hecho experimental de que los picos de Bragg se agudizan en función de α (figuras 4.11 - 4.13) obtenemos que el parámetro de Caille η disminuye conforme el valor de α aumenta. Por otro lado tomando en cuenta que la constante elástica de curvatura media K , disminuye con la adición de polímero anfifílico [22, 23], de la ecuación (4.2) se deduce que \bar{B} aumenta en función de α y en consecuencia (ver ecuación 1.16) también el potencial de interacción intermembranal.[24]

Esto significa que las capas de polímero, ancladas en ambos lados de las membranas de tensoactivo, provocan un aumento en las interacciones intermembranales. En efecto, Castro-Román et al. [19] interpretan esta interacción en términos de una renormalización de la interacción estérica de Helfrich.

En sistemas formados por membranas electricamente cargadas, que como en nuestro caso la interacción electrostática ha sido apantallada para distancias menores a la distancia de periodicidad d ($\lambda_d \ll d$), la interacción dada por Helfrich esta a cargo de la estabilización del sistema.

4.2.6 Elasticidad lateral de las membranas de tensoactivo

En esta sección dirigiremos nuestra atención al fenómeno del desplazamiento progresivo de los picos de Bragg hacia la derecha a medida que la fracción de polímero aumenta (figuras 4.11 - 4.13).

Este desplazamiento, según la ecuación (3.6) indica que la periodicidad lamelar disminuye en función de α . De acuerdo con la relación geométrica $\Phi_s = \delta/d$, este cambio tiene dos posibles explicaciones: la disminución de la distancia intermembranal se debe sólo al aumento en la fracción de volumen de membrana Φ_s debido a la presencia del polímero en el sistema, ó a la combinación del aumento de Φ_s y el posible adelgazamiento de la membrana.

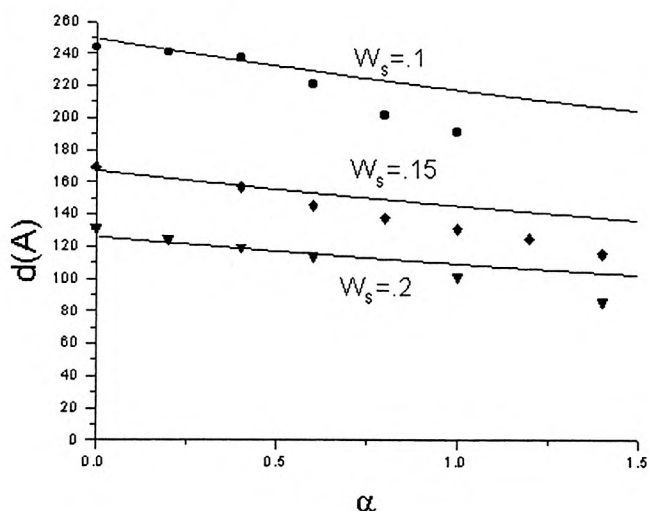


Figura 4.14 Puntos experimentales y predicción teórica del espesor de la membrana.

A fin de ver cual de estas soluciones es la que tiene lugar en la figura 4.14 se muestra la evolución experimental de d en función de α para las 3 concentraciones de membrana ($W_s = 10\%$, 15% , 20%). Para esto, d fué calculada mediante la ecuación (3.6) usando los valores de q_B encontrados experimentalmente para las diferentes concentraciones de polímero. En esta misma gráfica se muestra también la evolución "teórica" de d , la cual se obtiene a partir de la relación $d = \delta/\Phi_s$ donde el espesor de la membrana se considera invariante e igual a $\delta = \delta_0 = 27.4 \text{ \AA}$, y Φ_s se obtiene a partir de la relación (3.5).

La diferencia que se observa entre las mediciones experimentales de d y los valores que se obtienen para esta suponiendo que el espesor se mantiene constante, deja en claro que la disminución de la distancia intermembranal se debe no sólo al aumento de Φ_s sino también al adelgazamiento de la

membrana.

Suponiendo que la membrana es incompresible, el hecho de que su espesor disminuya significa que la membrana se estira. El estiramiento de la membrana se puede interpretar como una consecuencia de la presión lateral que las cadenas poliméricas ancladas a ambos lados de la membrana ejercen sobre ella [19, 25].

Con el objeto de interpretar cualitativamente este fenómeno, conviene reportar nuestros datos en términos de la densidad normalizada de anclaje σ/σ^* , donde σ representa el número de polímeros anclados sobre la membrana por unidad de área y σ^* es la densidad crítica de recubrimiento de la membrana por las cadenas poliméricas.

El interés de llevar a cabo nuestro estudio en términos de σ/σ^* consiste en el hecho de que esta cantidad da una imagen clara del nivel de cubrimiento de las membranas por las cadenas de polímero. Así, cuando $\sigma/\sigma^* < 1$, los polímeros forman un gas bidimensional de "champiñones" separados, cada uno con radio igual al radio de giro. Por otro lado el caso donde $\sigma/\sigma^* > 1$ corresponde a la situación donde las cadenas poliméricas se entrelazan, se estiran en la dirección normal a la membrana y forman una capa uniforme en forma de "cepillo" de cada lado de la membrana de tensoactivo.

La densidad crítica de recubrimiento σ^* y σ están dadas por las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}\sigma^* &= \frac{Qa^2}{A_{mem}} \\ \sigma &= \frac{a^2}{\pi R_G}\end{aligned}\quad (4.3)$$

donde Q es el número total de cadenas poliméricas, a es el tamaño característico de un monómero, y A_{tot} la superficie total de membrana, la cual puede ser expresada en función del espesor de la membrana como:

$$A_{mem} = \frac{V_{mem}}{\delta} \quad (4.4)$$

Para el caso donde el espesor de la membrana se mantiene fijo independientemente de la cantidad de polímero en el sistema, es decir cuando la membrana no se estira, podemos expresar a partir de las relaciones (4.3) y (4.4) la densidad normalizada de anclaje como:

$$(\sigma/\sigma^*)_{no\text{per}} = \frac{\pi^2 R_G^2 Q \delta_0}{2V_{mem}} = \frac{2.74\alpha}{1.11 + 0.0663\alpha} \quad (4.5)$$

para el Myrj 59 el radio de giro es igual a $R_G = 22.19 \text{ \AA}$.

Cabe señalar que para obtener la relación anterior se tomó en cuenta el hecho de que la parte hidrofóbica del polímero se introduce y forma parte de la membrana. Así mismo, podemos expresar

la densidad de anclaje experimental en función de q_B y el volumen total del sistema como:

$$(\sigma/\sigma^*)_{\text{exp}} = \frac{\pi^2 R_G^2 Q}{q_B V_T} \quad (4.6)$$

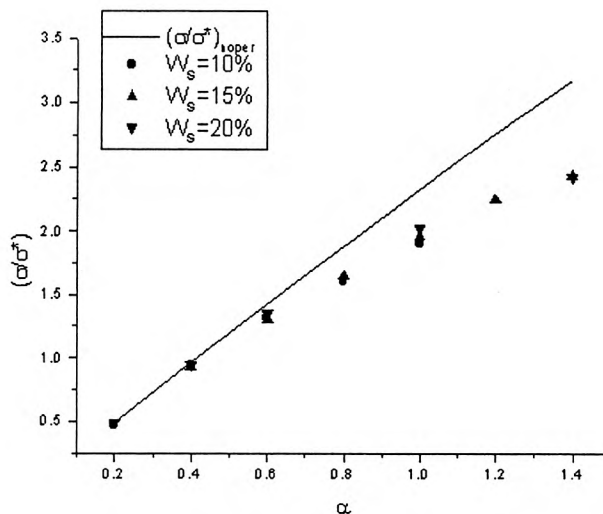


Figura 4.15 Puntos experimentales y predicción teórica de la densidad normalizada de anclaje

En la figura 4.15 se muestra la evolución de $(\sigma/\sigma^*)_{\text{oper}}$ y de $(\sigma/\sigma^*)_{\text{exp}}$ para las 3 concentraciones en función de α . Podemos observar que las curvas correspondientes a los valores experimentales difieren de la curva obtenida para $(\sigma/\sigma^*)_{\text{oper}}$, esto reafirma el hecho de que la membrana es estirada por las cadenas de polímero. De igual manera observamos que las curvas experimentales para las tres concentraciones se superponen, lo cual indica el fenómeno de estiramiento es independiente de la fracción de membrana en el sistema.

4.2.7 Modelo para medir el módulo elástico de estiramiento lateral de la membrana

Tomando como base el análisis de la sección anterior, es posible, como vemos medir el módulo de estiramiento lateral de la membrana, ϵ , el cual especifica la respuesta elástica de una membrana de superficie A al aplicarsele una tensión isotrópica τ :

$$\epsilon = A_0 \left(\frac{\partial \tau}{\partial A} \right)_T \quad (4.7)$$

Para esto definimos $\Delta = (\Sigma - \Sigma_0) / \Sigma_0$, donde Σ representa el área de membrana cubierta por

una sola cola hidrofílica, mientras que Σ_0 representa el área de esa misma porción de membrana en ausencia de polímero. Por lo tanto, Δ representa el adelgazamiento relativo de la bicapa el cual puede ser expresado matemáticamente como:

$$\Delta = -(\delta - \delta_0)/\delta = \frac{(\sigma/\sigma^*)}{(\sigma/\sigma^*)_{\text{exp}}} - 1 \quad (4.8)$$

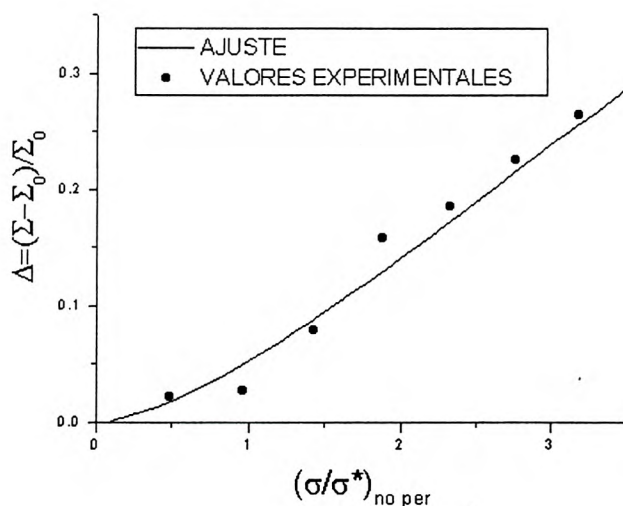


Figura 4.16 Puntos experimentales de Δ y curva de ajuste.

En la figura 4.16 se muestra una gráfica de los valores experimentales de Δ contra $(\sigma/\sigma^*)_{\text{no per}}$. En esta gráfica se puede apreciar que aun en el régimen champiñón la membrana es estirada significativamente, esto se debe a la presión osmótica ejercida por el gas bidimensional de champinones.

La energía libre de la membrana con los polímeros anclados en su superficie esta dado por la suma de tres contribuciones: la energía elástica de la bicapa de tensoactivo, la energía almacenada en el "cepillo" de polímeros y la energía libre traslacional de las cadenas sobre la superficie. Es conveniente expresar esta energía por unidad de cadena polimérica, es decir tomando como referencia una pieza de membrana Σ que contenga una cadena de polímero a cada lado. El estado de referencia en la pieza de membrana no estirada de área Σ_0 (con ausencia de polímero). La energía de estiramiento elástico que corresponde a esta porción de membrana esta dada por [1]:

$$F_{\text{elast}} = \frac{1}{2} \varepsilon \Sigma_0 \Delta^2$$

Por otro lado, para la energía almacenada en el cepillo de polímeros, tomaremos la expresión de campo medio obtenida por Miner et al:

$$F_{cepillo} = 2 \frac{9}{10} k_B T \left(\frac{\pi^2}{12} \right)^{1/3} N \sigma^{1/3}$$

donde N es el número de monómeros por segmento POE. El factor 2 aparece porque se tienen 2 polímeros, uno de cada lado de la membrana.

Por último, la contribución de la presión bidimensional de las cadenas poliméricas está dada por:

$$F_{tras} = 2k_B T \ln \sigma$$

De acuerdo con las tres relaciones anteriores la energía libre de esa porción de membrana está dada por la expresión:

$$F = \frac{9}{5} k_B T \left(\frac{\pi^2}{12} \right)^{1/3} N \sigma^{2/3} + \frac{1}{2} \varepsilon \Sigma_0 \Delta^2 + k_B T \ln(\sigma). \quad (4.9)$$

Minimizando la energía libre total en función de Δ obtenemos:

$$- \left(\frac{\pi^2}{12} \right)^{1/3} N \sigma^{*2/3} (\sigma/\sigma^*)_{nooper}^{2/3} (1 + \Delta)^{-5/3} + \frac{a^2 \bar{\varepsilon}}{(\sigma/\sigma^*)_{nooper} \sigma^*} \Delta - (1 + \Delta)^{-1} = 0 \quad (4.10)$$

donde $\bar{\varepsilon} = \varepsilon/kT$, $a = 5.6 \text{ \AA}$, $N=100$, $\sigma^*=0.02027$. Por otra parte, de acuerdo con la expresión (4.8) podemos traducir los resultados experimentales de la figura 4.15 en términos de Δ vs $(\sigma/\sigma^*)_{nooper}$ (ver figura 4.16). Ajustando por mínimos cuadrados la relación (4.10), cuyo único parámetro ajustable es $\bar{\varepsilon}$, a los datos experimentales, obtenemos una medición del módulo elástico de estiramiento lateral de $\varepsilon = 43.6 \text{ mJ/m}^2$ de la membrana. Este valor es del mismo orden de magnitud que el obtenido por Castro-Román et al [26] para un sistema similar.

Esto significa que el hecho de anclar polímero anfifílico en la membrana y cuantificar por dispersión de radiación el estiramiento que el polímero ejerce sobre ella, proporciona un método útil y sencillo para estimar el módulo de compresibilidad de la membrana

Conclusiones

En este trabajo se ha presentado un estudio de los efectos que tiene la incorporación de un polímero anfifílico a un sistema disperso el cual se encuentra formando una estructura lamelar consistente de un apilamiento de membranas paralelas entre sí, espaciadas periódicamente por un medio acuoso. En nuestro caso estas membranas están constituídas por un surfactante catiónico y un cosurfactante.

Los diagramas de fase obtenidos para dos tipos de polímero (Myrj 52 y Myrj 59), muestra que para ciertas concentraciones de membrana y polímero ambos provocan, gelificación del sistema y separación de fases del sistema, es decir la coexistencia de dos fases en la muestra.

Para el myrj 59, el dominio de estabilidad de la fase lamelar monofásica es mucho más amplio que en el caso del Myrj 52. Con la idea de investigar sobre el origen de la gelificación del sistema, se analizaron cualitativamente los defectos de textura de muestras fluidas y de fases gel. Las imágenes de microscopía óptica de luz polarizada muestran la desaparición de las estrías aceitosa en la fase gel, y la aparición de una fase "nebulosa" la cual consideramos puede deberse a la presencia de múltiples y diminutos defectos imposibles de ver individualmente por microscopía óptica. Sin embargo, es necesario realizar un análisis más profundo utilizando técnicas como reología, para poder determinar con mayor exactitud el origen de esta fase gel.

A partir de un análisis cualitativo de los espectros de dispersión de RX a ángulos pequeños se encontró que el polímero intensifica las interacciones intermembranales, independientemente de la concentración de membrana en el sistema.

Por último, como consecuencia de la presión lateral de las cadenas poliméricas, se observó que la membrana se adelgaza y en consecuencia se estira. En base a un modelo simple se analizó e interpretó cuantitativamente este fenómeno, lo cual permitió medir el módulo elástico de compresibilidad de la membrana de tensoactivo.

Bibliografía

- [1] J. Israelachvili, Intermolecular surfaces Forces, Academic Press, 1992
- [2] Martin M. Lipsechutz, Teoría y problemas de Geometría Diferencial, MacGraw-Hill, (1971)
- [3] Micelles, membranes, microemulsions and monolayers, Editado por Gelbart W., Ben Shaul A. y Roux D, Springer-Verlag New-York Inc., (1996)
- [4] W. Helfrich, Z. Naturforsh, **28c** (1973), p. 693
- [5] D. Roux and C. Safinya, J. de Physique **49**, (1988), p. 307.
- [6] A. V. Parsegian, N. L., Fuller and R. P. Rand, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76**, (1979), p. 2750
- [7] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, principles of condensed matter physics, Cambridge University Press, 1995
- [8] Samuel A. Safran, Statistical Thermodynamic of Surfaces, Interfaces, and Membranes, Perseus Books, (1994)}
- [9] W. Helfrich, Z. Naturforsh **33a** (1978), p. 305
- [10] P. G. de-Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Classendon Press, Oxford, (1976)
- [11] P.G. De Gennes, J. Phys., Coll 4. C4 Suppl au N. **Tome 30** (1969), p. 11
- [12] Tinoco, Sauer K., Wang J. Puglisi J., Physical Chemistry, principles and Applications in Biological Sciences Prentice Hall, 2002.
- [13] Des Cloiseaux et G. Jannink, Les Polymeres en solution, Ed. de Physique, (1978)
- [14] Bouligand Y. Journal de Physique, **33**, (1972), p. 525
- [15] Schneider and W.W. Webb J. Physique **45**, (1984), p. 273
- [16] C.E. Williams and M. Kleman, Journal de Phisique, Colloque Cl, Supplement au n.3, Tome **36**, (1975)
- [17] Bouligand Y., Journal de Physique **33**, 1972
- [18] Warriner H., Keller S., Idsiak N., Slack P., Davidson P., Zasadzinski J. and Safinya C., Biophysics J., **75** (1998), 315.
- [19] Castro-Roman, G. Porte and Christian Ligoure, Langmuir **17**, 2001, p. 5045.
- [20] B. Cabane and R. Duplessix, J. Physique **43**, (1982), p. 1529
- [21] A. Caille, C. R. Acad. Sci. Paris **274** (1972), p. 891.
- [22] G. Porte and C. Ligoure , J. Chem. Phys. **102** (1995), p. 3600.
- [23] C. Hiergest and Lipowsky, J. Phys. II France, **6** (1996), p. 1465.
- [24] Castro-Roman, F. Porte G., Ligoure C., Phys. Rev. Lett., **82**, (1999), p. 109.
- [25] K. Hristova and D. Needham, Macromolecules, **28**, (1995), p. 991.
- [26] F. Castro-Roman and C. Ligoure, Europhys. Lett, **53**, 2001, p. 483.
- [27] S. Alperine, Y. Hendrikx and J. Charvolin, J. Phys. Lett. **46** (1985), p. 27.
- [28] T. P. Russel, J. S. Lin, S. Spooner and G. D. Wignall, J. Appl. Cryst., **21** 1988, p. 629.
- [29] Needham, Hristova K., McIntosh T. J., Dewhirst M., Wu N. and Lasic D., J. Liposome Res., **2** (1992), p. 411.
- [30] C. R. Safinya, E. B. Sirata, D. Roux and G. S. Smith, PRL, **6** (1989), p. 621.

- [31] Neutron, X-Ray and light scattering: Introduction to an investigated tool for colloidal and polymers systems, editado por Lindhrens Zemb, 1990.