UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANA MARIA PERCEBOM SETTE DA SILVA

AUTOASSOCIAÇÃO DE SAIS COMPLEXOS DE SURFATANTES E COPOLÍMEROS ALEATÓRIOS E ENXERTADOS

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS.

ORIENTADOR: PROF. DR. WATSON LOH

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR(ANA MARIA PERCEBOM SETTE DA SILVA), E ORIENTADA PELO PROF.DR. (WATSON LOH).

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 - BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Si38a

Silva, Ana Maria Percebom Sette da (1986-).
Autoassociação de sais complexos de surfatantes e copolímeros aleatórios e enxertados / Ana Maria Percebom Sette da Silva. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Watson Loh.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Polieletrólitos. 2. Surfatantes. 3. Comportamento de fases. 4. Cristal líquido. 5. Caracterização estrutural. I. Loh, Watson. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Self-assembly of complex salts formed by surfactants and random or grafted copolymers

Palavras-chave em inglês:
Polyelectrolyte
Surfactant
Phase behavior
Liquid crystal
Structural characterization

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:
Watson Loh [Orientador]
Harry Westfahl Junior
Nádya Pesce da Silveira
Francisco Benedito Teixeira Pessine
Ricardo Aparício

Data de defesa: 20/06/2012

Programa de pós-graduação: Química

Aos meus pais Jorgina e José Percebom pelo amor incondicional.

Ao meu esposo Sergio Sette da Silva pela escolha de amar.

Quando a natureza termina de criar suas espécies,
é que o ser humano demonstra ser divino,
porque começa a usar as espécies naturais
em uma infinidade de criações.

Leonardo da Vinci (adaptado de "Disegni Anatomici")

AGRADECIMENTOS

Prof. Watson Loh: que além de ter me orientado, sempre me incentivou e me garantiu oportunidades para crescer como pesquisadora.

Prof. Lennart Piculell: por ser uma pessoa muito receptiva e por transmitir tanta sabedoria em poucas palavras. *For being very receptive and for transmitting so much wisdom in few words.*

Prof. Karin Schillén: pela sua simpatia e pelo entusiasmo contagiante com o trabalho. *For being so friendly and for your contagious enthusiasm for the job.*

Prof. Rosângela Itri e Prof. Leandro Barbosa: por ajudarem no tratamento dos dados de SAXS e por serem tão acessíveis.

Agências de fomento: FAPESP e CNPq que propiciaram a realização do projeto através da bolsa de doutorado direto e de apoios financeiros.

LNLS e equipe da linha de SAXS: pelo uso da infraestrutura do laboratório e pelo apoio técnico.

Professores e funcionários do IQ, especialmente os vidreiros: que com diferentes formas de assistência, facilitaram a execução deste projeto.

Amigos do laboratório: Ana Paula Justo, Bruno Morandi, César Brinatti, Daniel Catini, Daniel Walker, Eduardo Iamazaki, Fernanda Egídio, Fernanda Poletto, Fernanda Rosa, Gabriela Souza, Henrique Piva, Jacks Priebe, Juliana Bernardes, Kelly Francisco, Larissa Carvalho, Letícia Vitorazi, Lilian Padula, Maira Ferreira, Maíra Simões, Marcelo Rodrigues, Marcus Cangussu, Marina Novelli, Melissa Alkschbirs, Professores Edvaldo Sabadini e Marcelo Ganzarolli, Rafael Vercelino, Rafael Ungarato, Regiane Silva, Regina Adão, Renata Mello, Renato Bachi, Rogério Sassônia, Roberta Kamei, Thiago Ito, Vanessa Bizotto e Victor Baldim. Por terem me ajudado de

diversas formas: sendo simplesmente amigos ou colaborando no trabalho (principalmente nas noites no LNLS).

Amigos de Lund: por me fazerem sentir-me em casa, mesmo estando tão distante. Em especial: John Janiak e Agnieszka Nowacka que me auxiliaram nos experimentos de DLS e RMN. ***Friends in Lund:*** *For making me feel at home, even when I was so far away. Especially, John Janiak and Agnieszka Nowacka for the help with DLS and NMR measurements.*

Meus Pais: Jorgina e José Percebom, que muitas vezes não conseguiram entender minhas escolhas e minhas ausências, mas que nunca deixaram de me apoiar totalmente.

Minha irmã: Mila, por ser tão diferente e tão parecida comigo, foi necessário muito tempo para descobrir a verdadeira amizade entre nós.

Toda minha família: cada um de vocês contribuiu um pouco para eu ser quem eu sou. Em especial, agradeço à Tia Lourdes, que foi fundamental para a minha educação, ensinando-me desde criança a gostar de aprender.

Meu esposo e parceiro: Sergio Sette da Silva, que me incentivou durante todo este projeto de doutorado. Sempre me ouviu e me compreendeu quando eu falava sobre o trabalho de cada dia. Com isso, você me ajudou a fazer as melhores escolhas, mesmo quando elas foram difíceis para você. Também me apoiou quando eu estava distante e entendeu quando eu estava ausente. Acreditou no meu potencial mais do que eu mesma e mostrou que eu posso chegar mais longe do que eu imagino.

Finalmente, agradeço ao único que esteve ao meu lado em todos os momentos, protegendo-me nas viagens diárias entre Mogi Guaçu e Campinas e também nas viagens mais distantes: **Deus –** que me confortou, deu forças e me sustentou para chegar até aqui.

ANA MARIA PERCEBOM SETTE DA SILVA (PERCEBOM A.M.)

quimica_ana@yahoo.com.br ou apercebom@iqm.unicamp.br
Nascida em 19 de fevereiro de 1986 em Mogi Guaçu. Casada
Informações atualizadas na Plataforma Lattes:
http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4551195E6

Formação Acadêmica

Doutorado Direto em Química 2008-2012
Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Tese: Autoassociação de sais complexos de surfatantes e copolímeros aleatórios e enxertados. **Orientador:** Prof. Dr. Watson Loh **Agência Financiadora:** FAPESP

Experiência internacional Set-Dez 2010
Instituição: Universidade de Lund (Suécia)
Estágio como parte do projeto de doutorado, com orientação dos Professores Lennart Piculell e Karin Schillén.

Bacharelado em Química 2008-2011
Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Licenciatura em Química 2004-2007
Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Idiomas

Inglês Fluente
Alemão Básico

Prêmios

Melhor Poster na Seção de Físico-Química 2008
31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ)

Melhor Poster do Encontro 2012
3º Encontro sobre Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e Interfaces (AutoOrg)

Atividade Docente

Programa de Estágio Docente 1º Sem - 2010
Disciplina de Físico-Química Experimental (Módulo de Soluções Poliméricas) do Instituto de Química da UNICAMP.
Atividades: ministrar aulas, preparar e acompanhar alunos nas atividades experimentais, corrigir relatórios, elaborar e corrigir provas.

Publicações

Percebom, A.M.; Piculell, L.; Loh, W.; "Polyion–Surfactant Ion Complex Salts Formed by a Random Anionic Copolyacid at Different Molar Ratios of Cationic Surfactant: Phase Behavior with Water and *n*-Alcohols", *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 2376-2384.

Participação em Eventos

Participação em conferências, congressos, reuniões e simpósios, totalizando 5 eventos internacionais e 8 eventos nacionais, através de 4 apresentações orais (português ou inglês) e de pôsteres. Os eventos mais relevantes são mencionados abaixo:

Gordon Conference - Chemistry of Supramolecules & Assemblies Jun 2011
Local: Lucca, Itália. Título: "*How does grafting of polyelectrolytes affect the self-assembly of polyanion-cationic surfactant complex salts in water and n-alcohols?*".

24th Conference on the European Colloid and Interface Science – ECIS Set 2010
Local: Praga, República Tcheca. Título: "*Soluble complex salts formed by an ethoxylated polyelectrolyte and an oppositely charged surfactant*".

RESUMO

Este trabalho se insere em uma linha de pesquisa de nosso grupo sobre a autoassociação de surfatantes iônicos que são neutralizados por contraíons poliméricos, formando os chamados sais complexos. A proposta do presente projeto trata da verificação do efeito de diferentes arquiteturas ou composições químicas de poliânions sobre as propriedades de autoassociação do surfatante catiônico hexadeciltrimetilamônio, utilizando copolímeros aleatórios. A mistura estequiométrica de poli-íons e surfatantes opostamente carregados geralmente leva à separação de uma fase concentrada em sal complexo. Esta fase pode apresentar diferentes estruturas (cristais líquidos ou sistemas micelares) e é interessante para aplicações como moldes para matérias mesoporosos e alguns cosméticos, mas inviabiliza o seu uso em soluções aquosas, como por exemplo, para carreadores de fármacos.

Para evitar a separação de fases de sais complexos em água, a estratégia utilizada neste trabalho foi usar copolímeros que possuem comonômeros aniônicos e cadeias laterais hidrofílicas. Dentro do contexto de se estudar complexos de copoli-íons, este projeto também envolve o estudo de sais complexos formados por um copolímero que possui comonômeros hidrofóbicos e hidrofílicos, para verificar seu efeito sobre o comportamento de fases. Para identificar e caracterizar as fases formadas, a principal técnica usada foi a de espalhamento de raios-X a baixos ângulos, que permitiu determinar os diagramas de fases. Também permitiu, em conjunto com o resultado de outras técnicas (espalhamento de luz dinâmico, difusão por ressonância magnética nuclear, tensiometria e fluorescência), mostrar que alterações na estrutura dos polímeros diversifica as estruturas formadas pela autoassociação do surfatante e, consequentemente, suas propriedades.

ABSTRACT

This project is part of a research in our group involving the self-assembly of ionic surfactants neutralized by polymeric counterions, forming the so-called complex salts. The main goal of this study is to verify the effect of different architectures or different chemical compositions of polyanions on the self-assembly of the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium, by using different random copolymers. The stoichiometric mixture of poly-ions and oppositely charged surfactants generally leads to the separation of a phase concentrated in complex salt. This phase can display different structures (liquid crystal or micellar systems) and is interesting for applications such as templates for mesoporous materials or cosmetics, but forbids the use in aqueous solutions, such as for drug carriers.

To avoid phase separation of complex salts in water, the strategy was to use copolymers with anionic comonomers and hydrophilic neutral side-chains. In the context of studying complex salts of copolyions, this project also involves the study of complex salts formed by a copolymer with both hydrophilic and hydrophobic comonomers, to verify the effect on the phase behavior. In order to identify and characterize the obtained phases, the main technique used was small angle X-ray scattering, which provided information to determine the phase diagrams. These data along with the results from other techniques (dynamic light scattering, nuclear magnetic resonance, surface tension measurements and fluorescence) show that changes on the polymer structure provide a diversification of the surfactant assembles and, as a consequence, of the resulting properties.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....**xx**

LISTA DE TABELAS.....**xxiii**

LISTA DE FIGURAS.....**xxiv**

1. INTRODUÇÃO.....**1**

1.1. Polímeros.....**1**

1.2. Surfatantes.....**4**

Autoassociação.....**5**

Parâmetro Crítico de Empacotamento (CPP).....**6**

Cristais Líquidos.....**7**

1.3. Polímeros + Surfatantes.....**9**

O que são sais complexos?.....**10**

1.4. Revisão da Literatura.....**12**

Comportamento de fases de sais complexos.....**12**

Alterações na arquitetura polimérica.....**18**

2. OBJETIVOS.....**20**

3. EXPERIMENTAL.....**21**

3.1. Materiais.....**21**

3.2. Síntese de copolímeros.....**22**

3.3. Síntese de sais complexos.....**23**

3.4. Determinação de diagramas de fases.....**24**

3.5. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos.....**25**

3.6. Difração de raios-X (DRX).....**26**

3.7. Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....**26**

3.8. Difusiometria por ressonância magnética nuclear (RMN).....**28**

3.9. Tensiometria.....**29**

3.10. Fluorescência em estado estacionário.....**29**
3.11. Medidas de absorção (UV-Vis).....**30**
3.12. Condutimetria.....**30**
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....**32**
4.1. Sais complexos de um copoliânion aleatório com comonômeros de natureza química diferente e com diferentes razões molares de surfatante catiônico.....**32**
Considerações iniciais.....**32**
Comportamento de fases.....**33**
Comparação com sistemas formados por homopolímeros.....**35**
Coexistência de duas fases isotrópicas desordenadas (L_1'+L_1").....**36**
Forma dos agregados.....**38**
4.2. Efeito de cadeias laterais hidrofílicas enxertadas ao poli-íon no comportamento de fases de sais complexos.....**39**
Considerações iniciais.....**39**
Características dos copolímeros ácidos.....**40**
Solubilidade dos sais complexos em água.....**40**
Comportamento de fases.....**41**
Efeito da temperatura.....**49**
4.3. Estudo da micelização e dos agregados formados por sais complexos solúveis em água.....**52**
Considerações iniciais.....**52**
Processo de micelização.....**52**
Agregados de sais complexos solúveis.....**57**
4.4. Adição de *n*-butanol e *n*-decanol: influência sobre o comportamento de fases e das estruturas formadas por sais complexos.....**70**
Considerações iniciais.....**70**

Estratégia para investigação do comportamento de fases.....**71**
Diagramas de fases com n-decanol.....**71**
Fase Lamelar (L).....**75**
Coexistência de L_α e L_β.....**77**
Fase Cúbica Bicontínua (I).....**79**
Fase Hexagonal Reversa (H_2).....**81**
Fase Micelar Decanólica (L_2).....**82**
Diagramas de fases com n-butanol.....**84**
Fase Micelar Aquosa (L_1).....**87**
Fase Bicontínua Isotrópica (L_3).....**88**
Fase Micelar Butanólica (L_2).....**91**
5. CONCLUSÕES.....**100**
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....**103**
7. ANEXOS.....**111**
Anexo 1.....**112**
Anexo 2.....**133**
Anexo 3.....**173**

LISTA DE ABREVIATURAS

Ac – acetato

C – fase cúbica do tipo *Pm3n*

$C_{12}EO_5$ / C_nEO_m – penta(etileno glicol) monododecil éter / poli(etileno glicol) monoalquil éter

CMC – concentração micelar crítica

C_xTA – alquiltrimetilamônio (x = número de carbonos na cadeia alquila)

CPP – parâmetro crítico de empacotamento

d – distância de correlação

D – coeficiente de difusão

DAM – dimetilacrilamida

DLS – espalhamento de luz dinâmico

DRX – difração de raios-X

H – Fase hexagonal normal de cilindros

H_2 – Fase hexagonal reversa de cilindros

HCP – Fase hexagonal com empacotamento compacto de esferas

I – Fase cúbica bicontínua do tipo *Pn3m*

I_1/I_3 – razão entre as intensidades de emissão da primeira e segunda banda vibrônica do pireno

L – fase lamelar

L – comprimento do cilindro/elipsoide

L_1 – fase desordenada aquosa

L_2 – fase desordenada orgânica

L_3 – fase desordenada bicontínua

L_α – fase lamelar comum

L_β – fase lamelar do tipo gel

MAA – ácido metacrílico

$MAEO_{\mathbf{n}}$ – metacrilato de óxido de etileno

M_w – massa molar do polímero

M_w/M_n – polidispersão

n – número de unidades de óxido etileno nas cadeias laterais

N – grau de polimerização

N_{MAA} – número médio de comonômeros ácidos por cadeia

N_{MAEO} – número médio de comonômeros neutros etoxilados por cadeia

NaPSS – poli(4-estireno sulfonato) de sódio

PA – poliacrilato

PAA – poli(ácido acrílico)

PMA – polimetacrilato

PMAA – poli(ácido metacrílico)

PEO – poli(óxido de etileno)

P(MAA-MAEO) – poli(ácido metacrílico-co-metacrilato etoxilado)

P(SS-Ma) – poli(4-ácido estireno sulfônico-co-ácido maleico)

q – magnitude do vetor de espalhamento

R_H – raio hidrodinâmico

R – raio do cilindro

RMN – ressonância magnética nuclear

SAXS – espalhamento de raios-X a baixos ângulos

t – tempo

T – temperatura

THF - tetrahidrofurano

UV-Vis – radiação ultravioleta e visível

$x:y$ – proporção entre comonômeros MAA:MAEO

γ – tensão superficial

Γ – frequência de relaxação

λ – comprimento de onda

σ – condutividade elétrica

τ – tempo de relaxação

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características moleculares dos copolímeros P(MAA-MAEO$_n$) *x:y*.....**40**

Tabela 2: Valores de razão I_1/I_3 para soluções aquosas de C_{16}TACl, C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* acima da CMC.....**54**

Tabela 3: Valores de CMC para o surfatante hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TA^+$) com diferentes contraíons.....**55**

Tabela 4: Parâmetros de ajustes obtidos utilizando modelos para partículas com duas densidades de cargas **63**

Tabela 5: Valores calculados de volume do agregado e número de surfatantes e cadeias laterais por agregado formados em soluções de sais complexos.....**64**

Tabela 6: Estimativas de valores de razão molar máxima de *n*-decanol/C_{16}TA em fases de diferentes sais complexos.....**74**

Tabela 7: Estimativas de valores de razão molar máxima de água/C_{16}TA em fases lamelares de diferentes sais complexos.....**74**

Tabela 8: Estimativas de valores de razão molar máxima de *n*-butanol/C_{16}TA em fases hexagonais de diferentes sais complexos.....**86**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representações dos principais tipos de arquiteturas de polímeros: (a) Polímero linear; (b) Polímero ramificado; (c) Polímero reticulado; (d) Copolímero alternado; (e) Copolímero aleatório; (f) Copolímero em bloco; (g) Copolímero enxertado.....**3**

Figura 2: Estruturas moleculares de polímeros relevantes para esta tese: (a) PEO; (b) PAA; (c) PMAA; (d) NaPSS; (e) P(SS-Ma); (f) P(MAA-MAEO)....**4**

Figura 3: Estruturas moleculares de surfatantes relevantes para esta tese: (a) $C_{12}EO_5$; (b) $C_{16}TABr$.....**5**

Figura 4: Representação de uma micela, onde a parte azul é a cadeia apolar e a parte vermelha é a cabeça polar.....**6**

Figura 5: Representação de formas de agregados relacionadas com as estruturas das moléculas de surfatante e seus respectivos valores de CPP.....**7**

Figura 6: Representação de estruturas das seguintes fases líquido-cristalinas: (a) Cúbica *Pm3n*, formada por micelas discretas ligeiramente alongadas; (b) Hexagonal *P6mm*; (c) Lamelar.....**9**

Figura 7: Ilustração esquemática da separação de fases resultante da mistura de surfatantes iônicos com polieletrólitos de cargas opostas, em água..... **11**

Figura 8: Diagrama de fases em forma de pirâmide descrevendo as quatro possíveis combinações da mistura de polieletrólitos e surfatantes iônicos de cargas opostas. A área sombreada representa o plano convencional de mistura. Adaptado de (30).....**13**

Figura 9: Diagramas de fases binários em água a 25 ºC (a) do surfatante $C_{16}TAAc$ e dos sais complexos (b) $C_{16}TAPA_{30}$ e (c) $C_{16}TAPA_{6000}$. Adaptados de (32, 33).....**16**

Figura 10: Diagrama de fases binários a 25 ºC em água do sal complexo C_{16}TAP(A-DAM) com diferentes frações de comonômeros carregados. Adaptado de (34).....**17**

Figura 11: Composição média estequiométrica dos dois sais complexos: (a) $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma) e (b) $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma). Note que o copoli-íon é na realidade aleatório, mas contém a mesma fração de unidades SS e Ma. Os grupos neutros de ácido carboxílico são distribuídos livremente ao longo da cadeia.....**33**

Figura 12: Diagramas de fases binários a 25 ºC em água dos sais complexos: (a) $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma) e (b) $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma).....**34**

Figura 13: Curvas de SAXS de sais complexos em água: (a) fases cúbica+hexagonal em uma amostra com 63% de $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma); (b) fase hexagonal em uma amostra com 70% de $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma).....**35**

Figura 14: Representação da estrutura molecular do sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{n}}$) *x:y*.....**39**

Figura 15: Curvas de SAXS de amostras com diferentes estruturas (composição de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *72:28*): (a) – fase *HCP*, *P6$_3$/mmc* (60%); (b) fase cúbica, *Pm3n* (66%); (c) fase hexagonal de cilindros, *p6mm*, com fase cúbica, *Pm3n* (72%). As setas indicam a posição relativa dos picos de reflexão da estrutura de maior interesse.....**42**

Figura 16: Representação da evolução das estruturas formadas pelo sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *72:28* em água com o aumento da concentração, evidenciando o crescimento unidimensional das micelas: (a) *HCP*; (b) Cúbica e (c) Hexagonal.....**43**

Figura 17: Curvas de SAXS de amostras com diferentes concentrações de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64*.....**45**

Figura 18: Curvas de SAXS de amostras com diferentes concentrações de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.....**46**
Figura 19: Representação da estrutura hexagonal de cilindros formados por micelas esféricas alinhadas que é sugerida para a fase formada pela amostra de 68,4 % de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* em água.....**48**
Figura 20: Diagramas de fases binários de sais complexos em água: (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*; (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*; (c) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.....**49**
Figura 21: Absorbância de soluções aquosas de polímeros ou sais complexos em função da temperatura. Para cada curva são apresentados os respectivos valores de temperatura em que ocorre turvação (obtidos através do máximo da primeira derivada).....**50**
Figura 22: Medidas de tensão superficial de soluções aquosas dos sais complexos: (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*; e (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*; em diferentes concentrações de surfatante.....**53**
Figura 23: Distribuições de tempo de relaxação de amostras de soluções aquosas a 25 ºC com diferentes concentrações de sal complexo: (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*; (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.....**57**
Figura 24: Coeficientes de difusão a 25 ºC em função da concentração de sal complexo. As barras de erro representam o desvio padrão das três medidas. As linhas tracejadas correspondem a ajustes lineares.....**58**
Figura 25: Coeficientes de autodifusão a 25 ºC em função da concentração de sal complexo. As linhas tracejadas correspondem a ajustes lineares.....**59**
Figura 26: Funções de distribuição radial de pares obtidas para soluções aquosas com diferentes concentrações dos sais complexos: (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64;* (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.....**61**

Figura 27: Curva experimental de SAXS e o melhor ajuste obtido para uma solução aquosa de 1,21% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*.....**62**

Figura 28: Curvas experimentais de SAXS e os melhores ajustes obtidos para soluções aquosas com diferentes concentrações de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*: (a) 0,31%; (b) 0,48%.....**63**

Figura 29: Distribuição dos tempos de relaxação obtidos a 25 ºC no equipamento Malvern usando θ = 173º, antes e após o aquecimento até 85 ºC.....**67**

Figura 30: Representação do modelo proposto para os agregados formados pelos sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* em soluções aquosas diluídas.....**68**

Figura 31: Representação de duas linhas de diluições (A→C e B→C) em um diagrama de fases ternário de sal complexo/água/*n*-álcool.....**72**

Figura 32: Diagramas de fases ternários de diferentes sais complexos/água/*n*-decanol a 25 ºC. As áreas brancas representam regiões de uma fase; áreas listradas representam regiões de duas fases; áreas cinzas representam regiões de três fases.....**73**

Figura 33: Curvas de SAXS de fases lamelares com diferentes concentrações de água e razões fixas entre massas de: (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*/*n*-decanol = 1,7; (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*/*n*-decanol = 3.....**76**

Figura 34: Curva de SAXS de amostra com fases L_α + L_β e composição de 37% de $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), 25% de água e 38% de *n*-decanol.....**78**

Figura 35: Difratograma de raios-X de amostra de L_α + L_β indicando a presença de um pico correspondente à distância de 4,2 Å.....**78**

Figura 36: Curva de SAXS de amostra com fases I + L_α + L_β e composição de 45% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, 29% de água e 26% de *n*-decanol.....**80**

Figura 37: Curva de SAXS de amostra com fase H_2 e composição de 27% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*, 14% de água e 59% de *n*-decanol.....**81**

Figura 38: Curva de SAXS de amostra com fase L_2 e composição de 30% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, 12% de água e 58% de *n*-decanol.....**83**

Figura 39: Diagramas de fases ternários de diferentes sais complexos/água/*n*-butanol a 25 ºC. As áreas brancas representam regiões de uma fase; áreas listradas representam regiões de duas fases; áreas cinzas representam regiões de três fases.....**85**

Figura 40: Curvas de SAXS de amostras de L_1 com diferentes concentrações de *n*-butanol e razão fixa entre massas de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*/água = 1.....**88**

Figura 41: Valores de condutividade como função da % de água em sistemas formados por uma razão fixa entre massas de sal complexo/*n*-butanol = 1. (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*; (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.....**89**

Figura 42: Curvas experimentais de SAXS de amostras de L_3, com os respectivos ajustes pelo modelo de Teubner-Strey e pela Lei de Porod. As composições das amostras são: (a) 44% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*, 41% de água e 15% de *n*-butanol; (b) 38% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*, 38% de água e 24% de *n*-butanol; (c) 27% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, 47% de água e 27% de *n*-butanol; e (d) 38% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, 38% de água e 24% de *n*-butanol.....**91**

Figura 43: Curvas de SAXS de amostras de L_2: (a) $C_{16}TA_2P$(SS-Ma)/água = 1,4; (b) $C_{16}TA_2P$(SS-Ma)/*n*-butanol = 1; (c) $C_{16}TA_3P$(SS-Ma)/água = 1,8; (d) $C_{16}TA_3P$(SS-Ma)/*n*-butanol = 0,6; (e) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*/água = 1,8; (f) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*/*n*-butanol = 1.....**94**

Figura 44: Curvas de SAXS de amostras de L_2: (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*/água = 1; (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*/*n*-butanol = 0,3; (c)

C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*/água = 2,4; (d) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*/*n*-butanol = 0,9.....**95**

Figura 45: Curvas experimentais de SAXS de amostras de L_2, com os respectivos ajustes usando o modelo de cilindros do SASFit (107) e os parâmetros obtidos para amostras com composição em % de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* / água / *n*-butanol: (a) 3,5 / 16,3 / 80,2; (b) 4,2 / 8,8 / 87,0; (c) 4,3 / 4,9 / 90,8; (d) 4,9 / 2,1 / 93,0.....**96**

Figura 46: Curvas experimentais de SAXS de amostras de L_2, com os respectivos ajustes usando o modelo de cilindros do SASFit (107) e os parâmetros obtidos para amostras com composição em % de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* / água / *n*-butanol: (a) 4,1 / 8,7 / 87,2; (b) 4,8 / 4,9 / 90,3; (c) 5,0 / 2,1 / 92,9.....**97**

Figura 47: Curva experimental de SAXS de amostras de L_2 com composição de 9,1 % de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*, 7,8% de água e 83,1% de *n*-butanol, e o respectivo ajuste usando o modelo de cilindros do SASFit (107) e os parâmetros obtidos.....**98**

1. INTRODUÇÃO

Na química supramolecular, a estrutura de cada molécula – formada por ligações covalentes entre os átomos que a compõem – é importante por ser quem determina as interações que ocorrem entre as moléculas. Mas são essas interações intermoleculares não covalentes que têm o papel principal nesta área da química, porque são responsáveis pela associação das moléculas, formando as estruturas auto-organizadas de interesse. No presente projeto, nós investigamos o efeito da arquitetura molecular de polieletrólitos na autoassociação de surfatantes de cargas opostas e, consequentemente, nas propriedades dos sistemas formados. Foram analisadas, principalmente, características estruturais, o que permitiu também compreender como as fases evoluem com variações na composição do sistema.

Polieletrólitos são capazes de alterar consideravelmente a autoassociação e o comportamento de fases de soluções aquosas de surfatantes iônicos de cargas opostas (1). Devido a esta possibilidade, estudos envolvendo as interações presentes, bem como o comportamento destas misturas em água, são de interesse acadêmico e para aplicações como moldes de materiais mesoporosos e cosméticos, por exemplo (2, 3). Para melhor compreensão das propriedades destas substâncias, das interações entre elas e de sua relevância para este trabalho, os aspectos mais importantes sobre polímeros, surfatantes, suas misturas e estudos prévios na área estão sumarizados a seguir.

1.1. Polímeros

Um polímero é uma macromolécula formada por ligações covalentes entre unidades químicas repetidas, chamadas de monômeros (A). Existem

vários tipos de polímeros conforme a distribuição dos monômeros. A Figura 1 mostra que o polímero pode ser linear, ramificado ou reticulado e também que ele pode ter mais de um tipo de unidade monomérica (A,B,...) sendo, então, chamado de copolímero. Neste caso, ele pode ser dos tipos bloco, alternado, aleatório ou enxertado. Polímeros também podem ser classificados como neutros ou iônicos (catiônicos ou aniônicos). No último caso, suas unidades monoméricas são carregadas e eles são chamados de poli-íons, sendo que cada monômero possui um contraíon de carga oposta neutralizando-o, de forma que o poli-íon junto com seus contraíons constitui um polieletrólito. A Figura 2 mostra exemplos de estruturas moleculares de alguns polímeros que são relevantes para esta tese. Poli(óxido etileno), PEO, é um exemplo de polímero neutro hidrofílico linear. Poli(ácido acrílico), PAA, poli(ácido metacrílico), PMAA e poli(4-estireno sulfonato de sódio), NaPSS, são exemplos de polieletrólitos aniônicos lineares. Poli(4-ácido estireno sulfônico-co-ácido maleico), P(SS-Ma), é um exemplo de copolímero aniônico aleatório e o poli(ácido metacrílico-co-metacrilato etoxilado), P(MAA-MAEO) é um exemplo de copolímero aniônico aleatoriamente enxertado com comonômeros neutros.

Polímeros são substâncias conhecidas por suas propriedades plásticas quando no estado sólido. Entretanto, eles também são de grande importância quando em solução. As grandes cadeias poliméricas afetam fortemente as propriedades reológicas dos sistemas e estas propriedades podem ser controladas de acordo com as interações entre polímero e solvente. Por isso, eles têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações (cosméticos, tintas, alimentos, etc.) para aumentar a viscosidade do meio ou a estabilidade de emulsões.

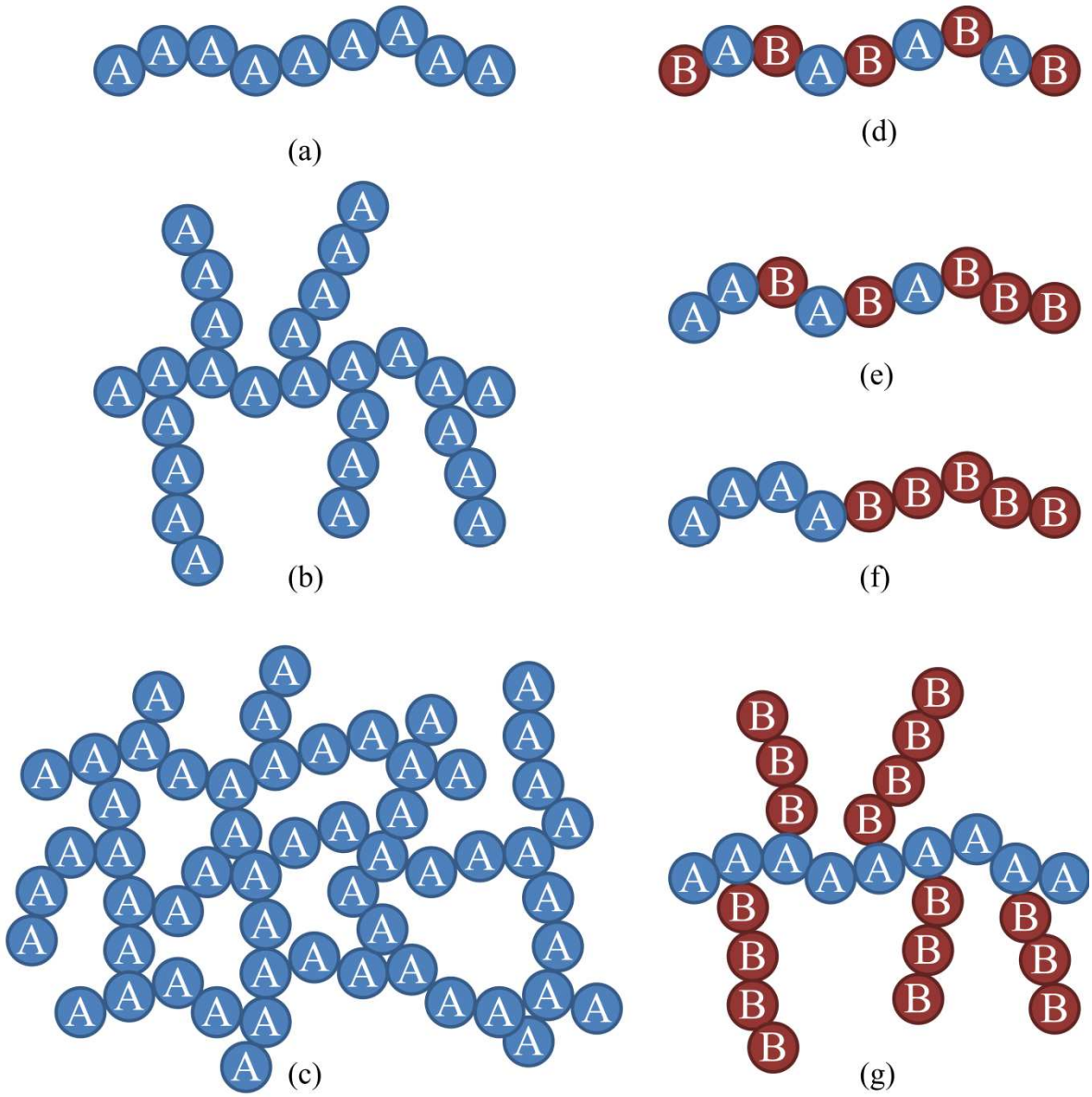


Figura 1: Representações dos principais tipos de arquiteturas de polímeros: (a) Polímero linear; (b) Polímero ramificado; (c) Polímero reticulado; (d) Copolímero alternado; (e) Copolímero aleatório; (f) Copolímero em bloco; (g) Copolímero enxertado.

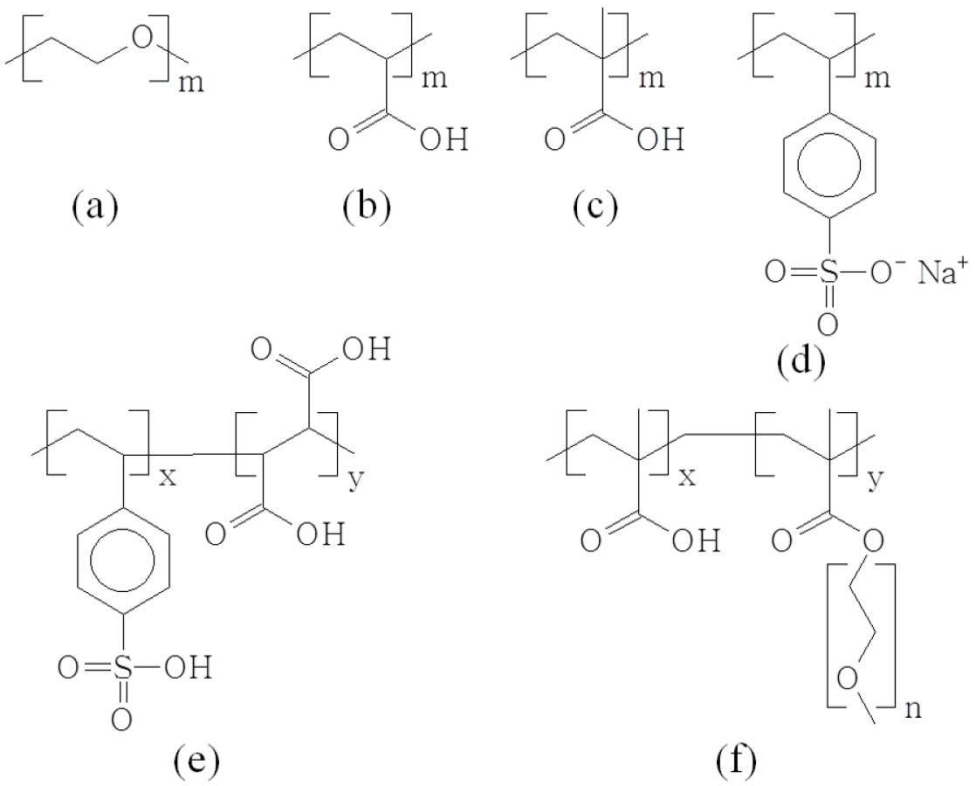


Figura 2: Estruturas moleculares de polímeros relevantes para esta tese: (a) PEO; (b) PAA; (c) PMAA; (d) NaPSS; (e) P(SS-Ma); (f) P(MAA-MAEO).

1.2. Surfatantes

Surfatantes são substâncias conhecidas por suas propriedades detergentes. O nome *surfatantes* vem do fato de que são substâncias ativas em superfícies, o que se deve à estrutura da molécula que é formada por uma parte polar e outra apolar. Desta forma, moléculas de surfatantes podem se posicionar em interfaces entre uma fase polar e outra apolar para diminuir a energia livre entre elas. As propriedades interessantes dos surfatantes os tornam úteis em muitas aplicações, principalmente para aumentar a molhabilidade e promover emulsificação, como em produtos de higiene pessoal e de limpeza. Existem diferentes tipos de surfatantes: neutros, iônicos

(catiônicos ou aniônicos), zwitteriônicos e com uma ou mais cadeias. A Figura 3 apresenta um surfatante neutro, o penta(etileno glicol) monododecil éter, $C_{12}EO_5$, e um surfatante iônico, o brometo de hexadeciltrimetilamônio, $C_{16}TABr$, que são exemplos de surfatantes relevantes para este estudo.

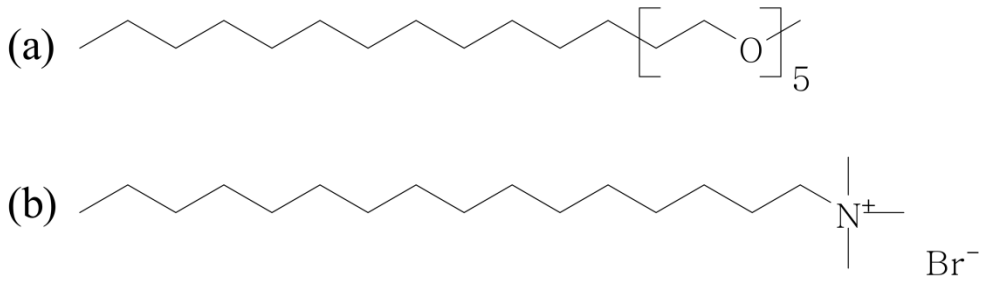


Figura 3: Estruturas moleculares de surfatantes relevantes para esta tese: (a) $C_{12}EO_5$; (b) $C_{16}TABr$.

Autoassociação

Quando a concentração de surfatante aumenta de forma que as moléculas não podem mais se posicionar na interface de duas fases macroscópicas, ocorre um dos fenômenos mais importantes apresentados por essas substâncias. Este fenômeno é a autoassociação de surfatantes, que é a organização das moléculas em entidades chamadas micelas, graças a interações intermoleculares específicas. Por possuírem duas partes com naturezas químicas tão diferentes, as moléculas podem se associar formando estruturas de forma a promover as interações intermoleculares mais favoráveis. Quando o meio apresenta boa afinidade química com uma das partes da molécula, mas não com a outra, estas partes são respectivamente chamadas de liofílica e liofóbica. Em meio aquoso, por exemplo, as cadeias apolares são liofóbicas. Então, as moléculas de surfatante se associam

formando micelas, reduzindo a exposição destas cadeias ao meio aquoso e promovendo interação entre as cabeças polares, liofílicas, com as moléculas de água, conforme representado na Figura 4.

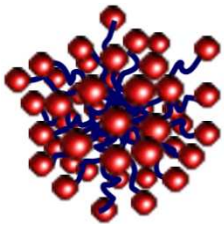


Figura 4: Representação de uma micela, onde a parte azul é a cadeia apolar e a parte vermelha é a cabeça polar.

A faixa de concentração em que a autoassociação ocorre, levando à formação de micelas, é característica para um determinado surfatante e é chamada de concentração micelar crítica (CMC).

Parâmetro de Empacotamento Crítico (CPP)

Agregados formados por surfatantes podem exibir diferentes formas, dependendo da estrutura molecular do surfatante, mas também das condições do meio em que ele se encontra. Para relacionar a estrutura molecular com a estrutura da micela, pode se usar o parâmetro de empacotamento crítico (CPP) descrito pela Equação 1.

$$\mathrm{CPP} = \frac{v}{l a_0} \quad \text{Equação 1}$$

em que v é o volume da cadeia hidrofóbica, l é o comprimento da mesma e a_0 é a área efetiva ocupada pela cabeça polar (4). Desta forma, quanto maior o valor de CPP, mais significante é a parte apolar do surfatante e maior sua tendência a formar agregados de baixa curvatura, podendo até favorecer a

formação de micelas reversas (quando CPP > 1). A Figura 5 representa a relação entre os valores de CPP, as geometrias das moléculas de surfatante e as formas dos agregados formados.

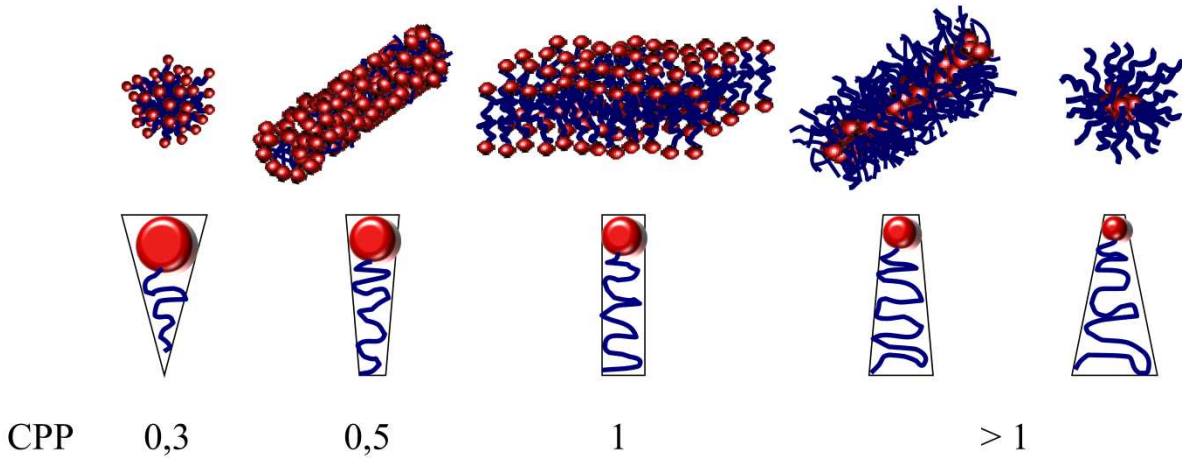


Figura 5: Representação de formas de agregados relacionadas com as estruturas das moléculas de surfatante e seus respectivos valores de CPP.

Entretanto, fatores como temperatura, presença de outros cossolutos e concentração de surfatante podem alterar a forma da micela. O aumento da concentração geralmente leva à redução da curvatura da micela, o que pode fazer com que uma micela esférica cresça unidimensionalmente formando micelas cilíndricas, alongadas ou gigantes e até mesmo cresça bidimensionalmente formando bicamadas.

O contínuo aumento de concentração pode levar a uma situação onde ocorre uma transição de fases, na qual os agregados se ordenam em fases líquido-cristalinas.

Cristais líquidos

Cristais líquidos são materiais formados por autoassociação e são assim

chamados porque podem fluir como líquidos, mas apresentam estrutura ordenada como cristais. O estado líquido-cristalino é termodinamicamente estável assim como o sólido, o líquido e o gasoso, mas por terem propriedades intermediárias a sólidos e líquidos, as fases líquido-cristalinas também podem ser chamadas de mesofases. Os cristais líquidos liotrópicos são os que se formam pela adição de surfatantes a um dado solvente em uma faixa de concentração e temperatura adequada (5). Fases líquido-cristalinas liotrópicas geralmente não são notadas no dia-a-dia, mas podem ser encontradas em produtos de higiene pessoal, ou podem se formar durante a dissolução de um detergente, por exemplo. Além disso, as diferentes estruturas formadas podem ser usadas para garantir diferentes propriedades reológicas a uma solução, enquanto o ordenamento das estruturas nanométricas pode ser explorado através do uso dos cristais líquidos como moldes para obter materiais mesoporosos com geometria e tamanho definido de poros (6).

Entre os tipos de fases líquido-cristalinas liotrópicas mais comuns, existem as fases: cúbica (C), Hexagonal (H), Lamelar (L) e intermediárias (7). A fase cúbica e a hexagonal podem ser formadas por micelas discretas. As micelas da fase cúbica são esféricas ou ligeiramente alongadas, enquanto as da fase hexagonal são cilíndricas. Além disso, as micelas podem ser normais (em meio aquoso) ou reversas (em meio orgânico). Mas também existem fases cúbicas bicontínuas, em que os dois meios contínuos estão organizados em um arranjo cúbico que pode ter diferentes grupos espaciais. A fase lamelar é formada por bicamadas, ou seja, quando a curvatura do agregado é nula. Já as fases intermediárias são assim chamadas por possuírem intermediária às curvaturas das fases hexagonal e lamelar. Entretanto, a elucidação de suas estruturas é geralmente complicada, tornando difícil sua identificação. Os

diferentes tipos de fase cúbica, a fase hexagonal (formada por micelas cilíndricas) e a fase lamelar (formada por bicamadas) são bem descritas na literatura (7, 8). Portanto, podem ser facilmente identificadas pelos seus padrões de picos de Bragg em curvas obtidas por difração ou espalhamento de raios-X. Algumas das estruturas mais relevantes para este trabalho estão apresentadas na Figura 6. Além das fases líquido-cristalinas e das fases de soluções micelares (L_1 e L_2, para soluções aquosas e orgânicas, respectivamente), as soluções de surfatante podem apresentar fases isotrópicas desordenadas bicontínuas (L_3), como será apresentado nesta tese. Há uma sequência de fases que segue a tendência de variação na curvatura dos agregados de acordo com a composição do sistema (7), o que também auxilia na identificação das estruturas e determinação dos diagramas de fases.

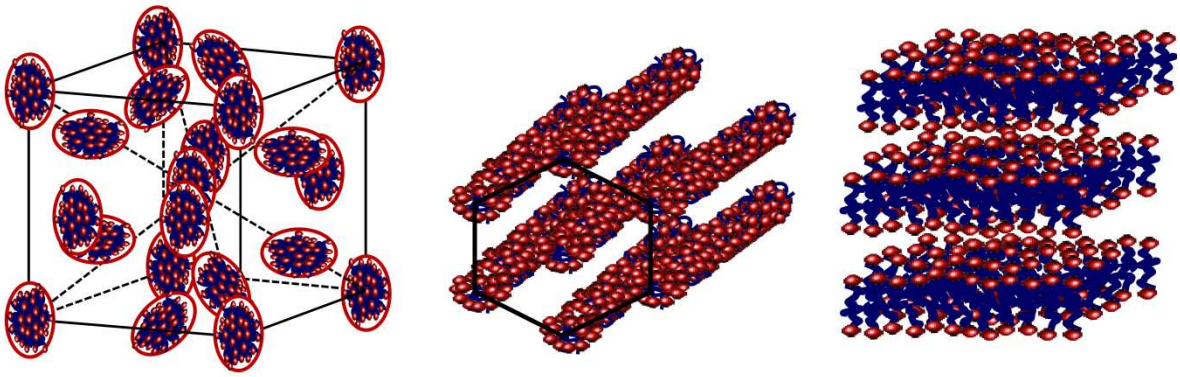


Figura 6: Representação de estruturas das seguintes fases líquido-cristalinas: (a) Cúbica *Pm3n*, formada por micelas discretas ligeiramente alongadas; (b) Hexagonal *P6mm*; (c) Lamelar.

1.3. Polímeros + Surfatantes

Como discutido anteriormente, tanto polímeros quanto surfatantes são

substâncias de grande importância para indústrias como a alimentícia, a farmacêutica, a de cosméticos, a de produtos de limpeza, entre outras. Em muitas situações, é necessário adicionar ambas as substâncias a um mesmo produto, e o que se observa é que as propriedades resultantes da mistura de polímeros e surfatantes podem ser muito diferentes de suas propriedades individuais. Se essas diferenças não forem previstas, elas podem ser consideradas indesejáveis. Por outro lado, se forem bem conhecidas, elas podem ser exploradas para conferir as características necessárias para a formulação do produto. Por exemplo, ao adicionar polímeros a uma solução de surfatantes, é possível diminuir a concentração de formação de micelas (CMC), reduzindo a concentração de moléculas livres de surfatante (9), que geralmente é responsável por provocar irritações na pele (10, 11). A concentração em que os cristais líquidos se formam também diminui, o que resulta em economia de materiais para preparar as mesofases.

O que são sais complexos?

Entre muitas combinações possíveis de diferentes tipos de polímeros e surfatantes, uma é mais relevante para esta tese: a mistura de polímeros e surfatantes de cargas opostas em água, formando os chamados sais complexos. Sabe-se que este tipo de mistura, em proporções estequiométricas de cargas e na ausência de sais simples, geralmente leva a uma separação de fases associativa (1). Devido à forte atração eletrostática entre o poli-íon e o surfatante iônico, formam-se uma fase aquosa diluída e uma fase concentrada em sal complexo, conforme representado na Figura 7.

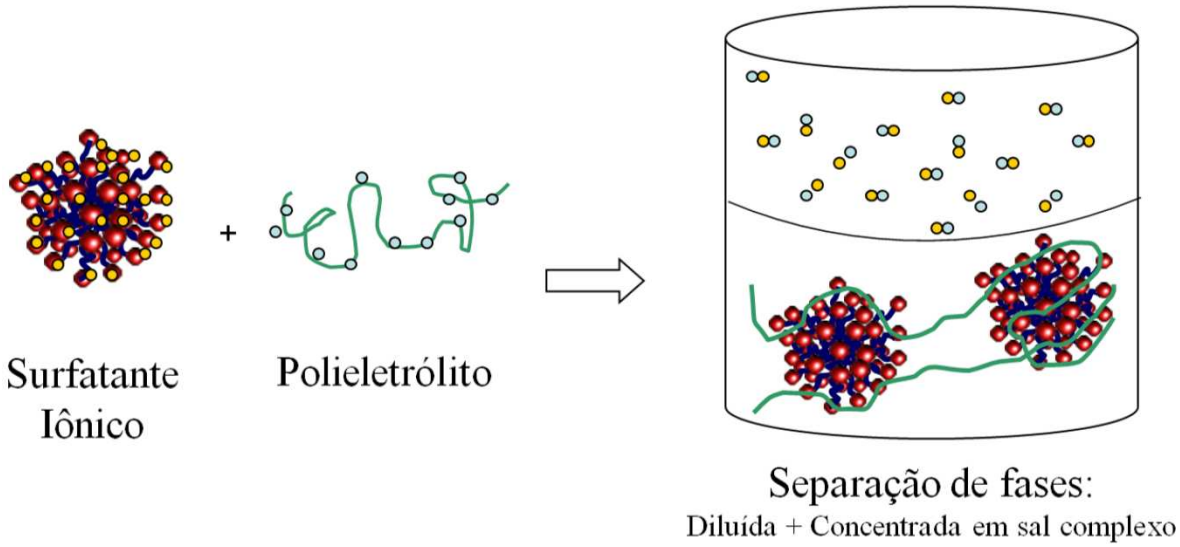


Figura 7: Ilustração esquemática da separação de fases resultante da mistura de surfatantes iônicos com polieletrólitos de cargas opostas, em água.

As propriedades de sais complexos começaram a ser utilizadas há algumas décadas e novas aplicações continuam a surgir até os dias de hoje. Um dos exemplos mais comuns é na área de cosméticos em geral (12, 13), incluindo produtos para limpeza de pele (14), condicionadores comuns (15) ou sem enxágue (16) e xampus condicionadores (conhecidos como 2 em 1) (3, 17–19). Isto porque a mistura de surfatantes e polímeros permite que o produto final seja usado para limpar a superfície, mas também, para lhe proporcionar textura mais agradável ao toque.

A fase concentrada em sal complexo pode apresentar diferentes estruturas, desde soluções micelares concentradas até diversos tipos de fases líquido-cristalinas. Por isso, polímeros e surfatantes de cargas opostas podem ser usados para preparar materiais mesomórficos, bem como filmes e revestimentos destes materiais (20, 21). Por serem capazes de formar fases líquido-cristalinas a concentrações mais baixas, também são interessantes para

atuarem como moldes de materiais mesoporosos (2, 22).

Como as diferentes estruturas levam a diferentes propriedades reológicas, sais complexos também podem ser usados para controlar viscosidade ou atuar como agentes de gelificação (23–26). Entre outras aplicações, podem ser mencionados os usos como fluidos em perfuração (27), em preparo de emulsões (28) e em preparo ou estabilização de partículas com estrutura interna líquido-cristalina (29).

Como em todos os casos mencionados acima, o conhecimento do sistema e das estruturas resultantes é sempre importante para a aplicação, e há um crescente interesse na pesquisa dos chamados sais complexos evidenciado pelo grande número de estudos realizados para compreender o comportamento de fases e as interações envolvidas nestes sistemas, como será descrito a seguir.

1.4. Revisão da Literatura

Comportamento de fases de sais complexos

Ao misturar um polieletrólito (poli-íon + contraíon simples) com um surfatante iônico (íon surfatante + contraíon simples) de cargas opostas em água, a mistura resultante não consiste apenas do complexo polímero-surfatante. Devido à presença dos contraíons simples, o sistema precisa ser descrito pelos seguintes componentes: o sal complexo, o polieletrólito, o surfatante iônico e o sal simples (formado pelos contraíons) em água. Isto torna este sistema complicado e, para estudá-lo, Thalberg e colaboradores propuseram o uso do diagrama de fases em forma de pirâmide (30), ilustrado na Figura 8.

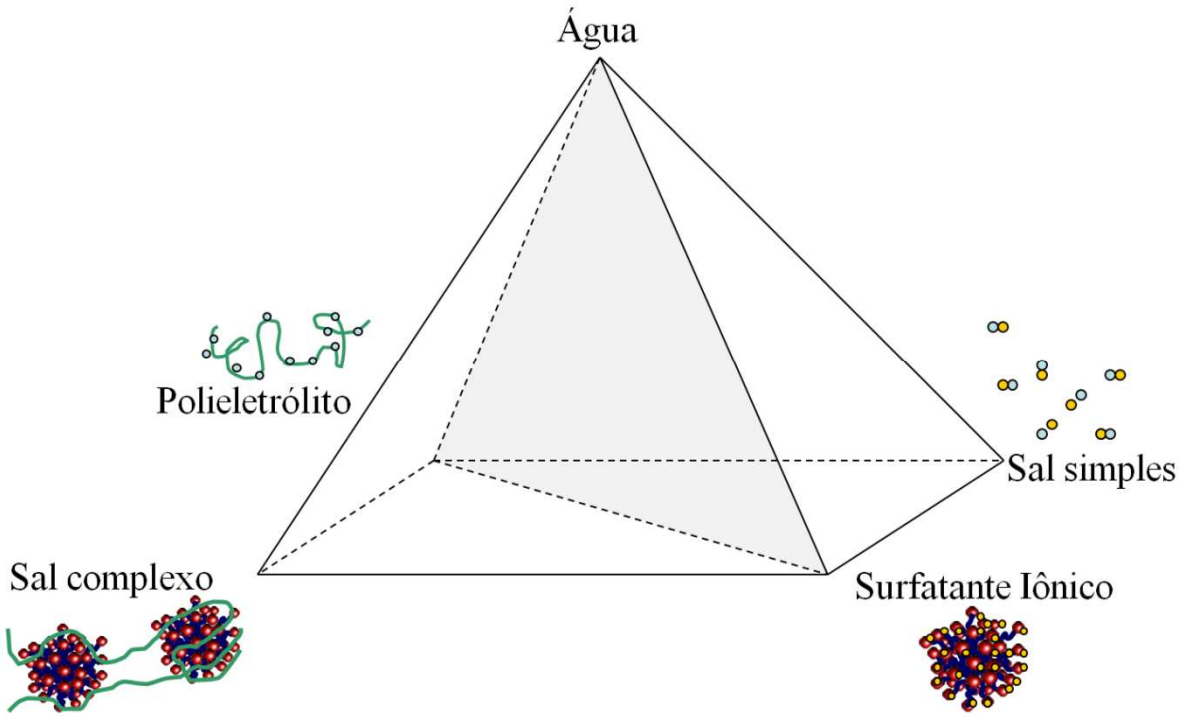


Figura 8: Diagrama de fases em forma de pirâmide descrevendo as quatro possíveis combinações da mistura de polieletrólitos e surfatantes iônicos de cargas opostas. A área sombreada representa o plano convencional de mistura. Adaptado de (30).

Para simplificar o estudo do comportamento de fases, Svensson e colaboradores desenvolveram um método para obtenção do sal complexo puro (31). A estratégia consiste na remoção dos contraíons simples do polímero e do surfatante através do uso de resinas de troca iônica, obtendo a espécie catiônica na sua forma básica e a espécie aniônica na sua forma ácida. Assim, através de uma titulação potenciométrica até o ponto de equivalência destas duas espécies, é possível obter o sal complexo puro (com razão estequiométrica de cargas) em água. Com esta nova abordagem é possível determinar diagramas de fases dos sais complexos puros, tornando possível a

comparação direta com seus surfatantes análogos. Além de facilitar o estudo do comportamento de fases, a partir do sal complexo puro é possível isolar o efeito da estrutura do sal complexo nas propriedades do sistema e, por isso, esta estratégia tem sido usada em diferentes estudos do nosso grupo (inclusive na presente tese) e do grupo do Prof. Lennart Piculell da Universidade de Lund na Suécia, com o qual temos desenvolvido projetos em colaboração.

O grupo do Prof. Piculell estudou sistematicamente os efeitos no comportamento de fases das variações na estrutura do sal complexo, como comprimento da cadeia do surfatante, comprimento da cadeia polimérica e densidade de cargas do poli-íon, utilizando complexos de poliacrilato de alquiltrimetilamônio, C_xTAPA_y.

Comparando o comportamento de fases, em água, de 10 diferentes sais complexos deste tipo, em que são variados o tamanho da cadeia do surfatante (x = 6 a 16) e o grau de polimerização do poli-íon (y = 30 ou 6000), observa-se que a diminuição no tamanho da cadeia do surfatante leva a um aumento na miscibilidade entre sal complexo e água. Quanto menor a cadeia do surfatante, maior é a fração de íons surfatantes livres. Então, a mistura de sal complexo e água pode ser vista como uma solução de poli-íons neutralizados por uma mistura de contraíons surfatantes livres e micelizados. Desta forma, a miscibilidade é maior porque é como se o sistema fosse formado por sal complexo em excesso de polieletrólito (32). Para o surfatante de cadeia mais longa (x = 16) – que é o mesmo utilizado nesta tese – observa-se uma separação de fases a altas concentrações de água: a fase diluída consiste essencialmente de água e a concentrada tem estrutura líquido-cristalina. Comparando com o surfatante análogo com contraíon simples, o acetato de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TAAc$), é possível observar claramente o efeito

do contraíon polimérico (Figura 9). Em sistemas binários em água, enquanto o surfatante com contraíon simples forma uma solução micelar em concentrações de até 24%, os sais complexos separam de fase mesmo em excesso de água. Esta separação é devida às fortes interações atrativas causadas pelo contraíon polimérico (33). A Figura 9 mostra os diagramas obtidos para os sais complexos $C_{16}TAPA_{30}$ e $C_{16}TAPA_{6000}$. Para o primeiro, a mesofase coexistindo com a fase diluída tem estrutura cúbica *Pm3n*. Com o aumento de concentração de $C_{16}TAPA_{30}$, a fase diluída desaparece permanecendo apenas a cúbica, e em seguida, ocorre uma transição para fase hexagonal. Com o aumento no comprimento da cadeia polimérica, a fase cúbica não é observada, e a fase diluída coexiste com uma fase concentrada de estrutura hexagonal. A ausência da fase cúbica no diagrama binário de $C_{16}TAPA_{6000}$ foi justificada por dois possíveis mecanismos. O primeiro é que o poli-íon de cadeia longa diminui a curvatura do agregado, levando ao seu crescimento unidimensional. O segundo é que a interação entre os agregados é mais forte para o complexo com cadeias poliméricas mais longas, de forma que o sistema se comporta como se tivesse sido deslocado para uma região mais concentrada que corresponde à região de fase hexagonal (32).

A densidade de cargas do poli-íon também é importante no comportamento de fases dos sais complexos, como demonstrado através do uso de três diferentes sais complexos, cada um com fração de comonômeros carregados variável (34). Como exemplo, a Figura 10 ilustra o comportamento de fases de um deles, o C_{16}TAP(A-DAM), que é formado pelo surfatante hexadeciltrimetilamônio e pelo copolímero poli(acrilato-co-dimetilacrilamida) com diferentes proporções de carga.

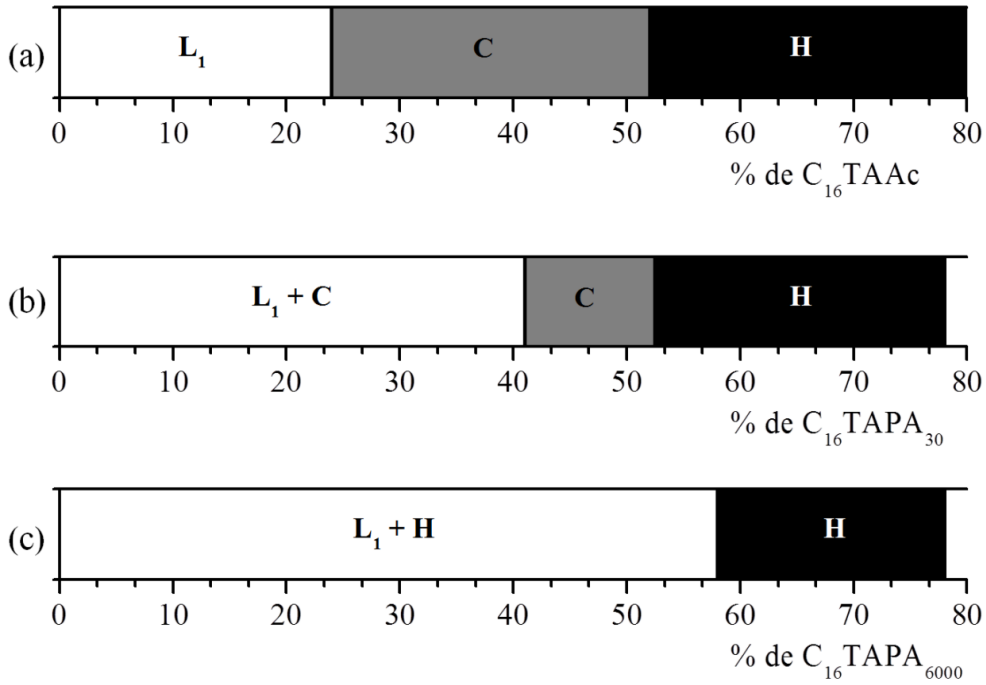


Figura 9: Diagramas de fases binários em água a 25 ºC (a) do surfatante C_{16}TAAc e dos sais complexos (b) $C_{16}TAPA_{30}$ e (c) $C_{16}TAPA_{6000}$. Adaptados de (32, 33).

A diminuição da fração de comonômeros eletricamente carregados leva a quatro efeitos principais: crescimento da região de fase cúbica sobre a região de fase hexagonal; diminuição da região de separação de fases (indicando maior miscibilidade); desaparecimento da fase cúbica que é trocada por uma fase micelar desordenada; e diminuição do número de agregação (calculado a partir de resultados de espalhamento de raios-X a baixo ângulo). A explicação para estes efeitos é que os comonômetros neutros formam alças que se posicionam ao redor das micelas no domínio aquoso. A repulsão entre as alças formadas favorece um aumento de curvatura, que causa uma mudança na geometria do agregado (de cilindros para esferas) e, em seguida, uma contração das esferas (34).

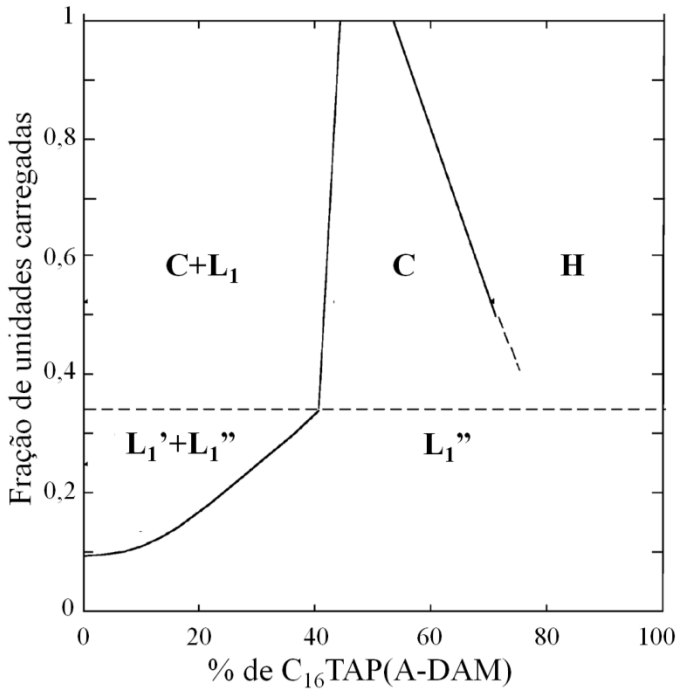


Figura 10: Diagrama de fases binários a 25 ºC em água do sal complexo C_{16}TAP(A-DAM) com diferentes frações de comonômeros carregados. Adaptado de (34).

Nesse contexto, a adição de um surfatante não iônico como terceiro componente do sistema foi utilizada por Janiak e colaboradores como tentativa de aumentar a solubilidade dos sais complexos em água (37). Eles verificaram que a adição de penta- e octa(etileno glicol) monododecil éter ($C_{12}EO_5$ e $C_{12}EO_8$) a sistemas de $C_{16}TAPA_y$ leva à formação de agregados formados por micelas mistas (não iônicas e catiônicas) conectadas pelas cadeias do poliânion. Devido à presença do surfatante não iônico, ocorre um aumento na repulsão entre os agregados, levando a um pequeno aumento na solubilidade do sal complexo. Entretanto, mesmo a máxima dissolução obtida ainda é baixa, sendo ela menor que 20% para o $C_{16}TAPA_{25}$, e requerendo a adição de cerca de 30% de $C_{12}EO_8$ (37).

Alterações na arquitetura polimérica

O grupo do professor Alexander V. Kabanov da Universidade de Nebraska nos Estados Unidos foi o primeiro a estudar complexos de surfatantes e poli-íons com variações na arquitetura polimérica. Para isso, foram utilizados copolímeros em bloco – sendo um dos blocos formado por comonômeros neutros e hidrofílicos e o outro por comonômeros iônicos – e surfatantes de cargas opostas. Pela associação de poli(óxido de etileno)-*bloco*-poli(metacrilato de sódio) com surfatantes catiônicos, foram formados agregados de complexos com diferentes razões de composição entre polímero e surfatante (inclusive razão estequiométrica) dispersos em água, sendo estabilizados por uma camada externa formada pelos blocos hidrofílicos (38–44).

Outros grupos empregaram a mesma estratégia usando diferentes copolímeros diblocos com surfatantes de cargas opostas (45–49). Berret e colaboradores ampliaram o estudo deste tipo de complexos, realizando a caracterização estrutural dos agregados através de técnicas de espalhamento. Os estudos propõem que os agregados são estruturas fora do equilíbrio termodinâmico (estabilidade apenas cinética) e são formados por duas partes: um núcleo interno constituído por micelas de surfatante conectadas entre si e neutralizadas pelos blocos iônicos e uma camada externa formada pelos blocos neutros hidrofílicos que estabilizam os agregados no meio aquoso (50–55).

Outros grupos estudaram complexos de surfatantes iônicos com outro tipo de copolímero que é formado por um esqueleto iônico e cadeias laterais hidrofílicas distribuídas aleatoriamente. Foi observada formação de dispersões de agregados em água em diferentes proporções de surfatante e polímeros.

Apesar de não terem realizado uma caracterização estrutural detalhada, os autores também sugerem que os agregados são formados por um núcleo interno de micelas de surfatante neutralizadas pelas unidades carregadas do polímero e por uma camada externa formada pelas cadeias laterais neutras (56–59).

Pelos trabalhos descritos, é possível notar a carência de trabalhos sistemáticos que descrevam o papel da arquitetura de poli-íons no comportamento de fases de sais complexos. Os estudos envolvendo copolímeros em bloco ou enxertados apenas descrevem o sistema em misturas diluídas, na presença de sal, e com diferentes razões de composição polímero/surfatante.

Todavia, já foi demonstrado que a compreensão dos efeitos da estrutura química nas propriedades de sais complexos é necessária para controlar os sistemas de forma que se possa obter materiais com as propriedades necessárias. Neste contexto, a presente tese apresenta um estudo dos efeitos de vários copolímeros iônicos com diferentes estruturas moleculares na autoassociação, nas estruturas e no comportamento de fases de sais complexos (livres de contraíons simples) em água e na presença de um terceiro componente.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é verificar o efeito de diferentes estruturas de copolímeros iônicos nas propriedades de autoassociação de surfatantes iônicos de cargas opostas, nas características estruturais dos agregados formados e no comportamento de fases dos sais complexos resultantes. Para isso, foram investigados sistemas aquosos de sais complexos:

- formados por copolímeros iônicos aleatórios com dois tipos de comonômeros com natureza química diferente (hidrofóbicos e hidrofílicos) e com diferentes proporções de surfatante;
- formados por poli-íons enxertados com cadeias laterais hidrofílicas neutras de diferentes tamanhos e em diferentes proporções;
- sob efeito da adição de um terceiro componente (*n*-butanol ou *n*-decanol).

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Para a síntese de copolímeros etoxilados, foram utilizados os monômeros metacrilato de poli(etileno glicol) monometil éter com massas molares médias de 300 e 1100 g mol^{-1} ($MAEO_5$ e $MAEO_{24}$, Sigma-Aldrich) e ácido metacrílico (MAA, 99%, Sigma-Aldrich), o iniciador radicalar azo-bis(isobutironitrila) (AIBN, ≥ 98% GC, Fluka) e o solvente tetrahidrofurano (THF, grau HPLC, Tedia) destilado com $LiAlH_4$ e em seguida com Na.

O polímero aniônico poli(4-ácido estireno sulfônico-*co*-ácido maleico) na forma de sal de sódio (P(SS-Ma), massa molar média de $2x10^4$ g mol^{-1}, proporção entre monômeros de 1:1) e o surfatante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TABr$, ≥ 98%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Para a remoção de íons brometo do $C_{16}TABr$ e sódio do P(SS-Ma), foram usadas as resinas de troca iônica Dowex® Monosphere® 550A e Dowex® Monosphere® 650C adquiridas da Sigma-Aldrich. Elas foram ativadas através de agitação em soluções de NaOH (1 mol L^{-1}) e HCl (1 mol L^{-1}), respectivamente, por uma hora, seguida de lavagem com água deionizada.

Para o preparo de amostras, foi utilizada água purificada por um sistema Milli-Q® (porosidade de 0,2 μm e resistividade de 18,2 $M\Omega \cdot cm^{-1}$). Foram utilizados também os álcoois *n*-butanol e *n*-decanol (Fluka) e óxido de deutério (D_2O, com pureza de 99,8% em deutério, ARMAR Chemicals, Döttingen).

3.2. Síntese de copolímeros

Os copolímeros com distribuição aleatória poli(ácido metacrílico)-*g*-oligo(etileno glicol) denominados neste trabalho como poli(ácido metacrílico-*co*-metacrilato etoxilado) ou P(MAA-MAEO$_n$) *x:y*, foram sintetizados por copolimerização radicalar, adaptada do método descrito por Jones e colaboladores (60). Os monômeros MAA (destilado a vácuo para remoção de água e inibidores) e MAEO$_n$ foram adicionados – conforme a proporção desejada e somando um total 40 g – a um frasco reacional juntamente com 0,5 g de AIBN e 360 mL de THF anidro. Iniciou-se agitação magnética e borbulhou-se gás argônio na solução por 30 minutos para remoção de oxigênio. Então, por cerca de 30 minutos, a mistura foi aquecida lentamente até atingir a temperatura de 60 ºC. Esta temperatura e a agitação foram mantidas por 24 horas.

Para purificação, o produto foi precipitado gotejando lentamente a mistura reacional obtida, em 500 mL de *n*-pentano com agitação vigorosa. Manteve-se a agitação por uma noite, obtendo-se um gel no fundo do frasco. O gel foi lavado com 250 mL de *n*-pentano e levado para estufa a 50 ºC por cinco dias, para secar.

Para caracterização dos copolímeros obtidos, medidas de ressonância magnética nuclear de próton (^{1}H RMN) foram realizadas em DMSO-d_6 em espectrômetros Bruker Avance 250 MHz ou Bruker Avance III 400 MHz. Os resultados confirmaram a ausência de monômeros não reagidos (que apresentariam sinal de dupla ligação entre carbonos) e permitiram calcular o número de unidade de óxido de etileno (EO$_n$) e a razão monomérica (*x:y*), que foi confirmada por titulação potenciométrica com solução de hidróxido de sódio (0,1 mol L^{-1}) para calcular a quantidade de grupos MAA.

Os valores de incremento do índice de refração (*dn/dc*) de cada polímero em THF foram determinados por um refratômetro diferencial Brookhaven BI-DNDC, para serem usados na determinação das distribuições de massa molar por cromotografia de permeação em gel (GPC). Para isso, foi usado um Viscotek GPCmax VE 2001, equipado com detector duplo Viscotek 270 e três colunas KF-806M Shodex calibradas com padrões de poliestireno.

3.3. Síntese de sais complexos

Para obter sais complexos puros (livres de contraíons simples), foi usado o método desenvolvido por Svensson e colaboradores (31). Para isto, primeiramente, o surfatante catiônico C_{16}TABr foi convertido para sua forma de hidróxido (C_{16}TAOH) usando a resina de troca iônica Dowex® Monosphere® 550A. O surfatante P(SS-Ma), que foi adquirido na forma de sal de sódio, foi convertido para sua forma ácida através de troca iônica usando a resina Dowex® Monosphere® 650C.

Após a remoção dos contraíons simples, as soluções de surfatante (básica) e de copolímero (ácida) foram utilizadas para fazer uma titulação potenciométrica até o ponto de equivalência (checado previamente) para obter os sais complexos estequiométricos (em termos de carga).

No caso do polímero P(SS-Ma), que possui grupos ácidos com diferentes valores de pK_a, foi possível preparar diferentes sais complexos, através da interrupção da titulação em diferentes pontos de equivalência. Para preparar $C_{16}TA_2$P(SS-Ma), a titulação foi interrompida no segundo ponto de equivalência (determinado como pH 3), correspondendo à ligação dos íons de surfatante à metade dos grupos carboxílicos dos monômeros de ácido maleico (depois de já ter ligado a todos os grupos 4-estireno sulfonato). De modo

similar, para preparar o $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), a titulação foi interrompida no terceiro ponto de equivalência (determinado como pH = 6), correspondendo à neutralização de todos os grupos ácidos por surfatantes.

Após titulação até o pH desejado, a solução final foi mantida em geladeira até o dia seguinte para checar novamente o pH. Então, a solução foi congelada e liofilizada para remover água e obter os sais complexos puros. Medidas de análise elementar e ^{1}H RMN foram realizadas para confirmar a estequiometria (que variou no máximo em 10%).

3.4. Determinação de diagramas de fases

Diagramas de fases são importantes porque podem ser usados como mapas para orientar sobre como alterações na composição afetam uma dada característica do sistema ou levam a uma determinada tendência. O trabalho de elaboração dos diagramas de fase começa desde o preparo das amostras.

As amostras foram preparadas imediatamente após liofilização dos sais complexos para evitar absorção de água. Para isso, massas de sal complexo e solvente (água e/ou *n*-álcoois) na proporção desejada foram pesadas em tubos de vidro que, em seguida, foram selados com maçarico. A composição das amostras será representada em fração mássica nos diagramas e ao longo desta tese, pelo símbolo %, a menos que seja mencionada outra unidade. Para homogeneização completa das amostras, elas foram misturadas em agitador do tipo Vortex e centrifugadas invertendo os tubos de cabeça para baixo várias vezes. Em seguida, as amostras foram armazenadas por, pelo menos, 30 dias a 25 ºC para garantir que elas atingiram a situação de equilíbrio, antes de serem analisadas.

Finalmente, as amostras foram observadas visualmente em luz normal e

entre polarizadores cruzados. Então, foram agrupadas de acordo com suas características (como número de fases, birrefringência e viscosidade), possibilitando esboçar diagramas e selecionar algumas amostras para serem analisadas por espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS).

Pelos resultados de SAXS, as estruturas foram identificadas, permitindo a determinação das regiões no diagrama de fases. Para estabelecer o diagrama completo, a regra das fases de Gibbs foi usada para determinar regiões que não puderam ser observadas. Um exemplo comum é observar duas regiões de uma fase muito próximas, mas não observar uma região de duas fases entre elas. Isto ocorre quando a região de duas fases é tão pequena, que não são encontradas amostras desta região. Porém, para respeitar a regra das fases de Gibbs, determina-se esta região de duas fases que necessariamente deve existir entre duas regiões de uma fase. Nos diagramas, as fronteiras entre as regiões foram definidas por linhas contínuas e para fronteiras cujas posições não tinham a precisão da espessura da linha, foram usadas linhas tracejadas.

3.5. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas nas linhas SAXS1 e SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS. As amostras foram posicionadas em uma cela com janela de mica ou coberta com fita de kapton e com controle de temperatura. Os comprimentos de ondas utilizado foram de 1,488, 1,550 ou 1,608 Å, dependendo do turno de medidas no LNLS, e a distância entre porta-amostras e detector foi variada de 0,5 a 2,5 m. As imagens obtidas foram integradas com o software Fit2D (61), subtraindo a inomogeneidade do sinal e o espalhamento do solvente quando necessário, para obter as curvas de intensidade em função do vetor de espalhamento (q).

3.6. Difração de raios-X (DRX)

Um equipamento Shimadzu, modelo XRD 7000 com fonte de Cu (comprimento de onda de 1,5418 Å) foi utilizado para diferenciar fases lamelares do tipo L_α e L_β, conforme será detalhado adiante.

3.7. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Para as análises de DLS, as soluções foram preparadas diretamente em celas limpas, de vidro borossilicato, através da pesagem do soluto e adição de solvente filtrado em membranas com porosidade de 0,20 μm. As soluções foram, então, homogeneizadas em agitador basculante e armazenadas a 25 ºC por pelo menos um dia antes das medidas. Algumas soluções foram reanalisadas após 8 e 30 dias, garantindo que os resultados não apresentavam alterações com o tempo.

As análises foram realizadas em três equipamentos diferentes. Dois deles são sistemas de goniômetros compactos da ALV-GmbH dos modelos CGS-5022F e CGS-3 que são equipados com sistema de detecção de fibra óptica formados por dois fotodiodos avalanche combinados em geometria pseudo cruzada, e um laser de He-Ne de 22 mW como feixe incidente com comprimento de onda de 632,8 nm. O correlator de ambos os equipamentos é um multi-tau ALV 7004 que cobre cerca de 12 décadas em intervalo de tempo (t). O líquido usado para correção de índice de refração foi o tolueno e as medidas foram feitas, com controle de temperatura, a 25,00 ± 0,01 ºC. O ângulo de espalhamento (θ) foi variado de 30 a 140º. O terceiro equipamento utilizado foi um Zetasizer Nano ZS da Malvern, que pode medir a altas temperaturas em um único ângulo de espalhamento de 173º e é equipado com um laser de He-Ne de 4 mW e um detector de fotodiodo avalanche. As

funções de autocorrelação de intensidade foram analisadas pelo software do próprio equipamento.

As funções de autocorrelação de intensidade de radiação espalhada normalizada, $g^{(2)}(t)$, obtidas pelos experimentos com os equipamentos ALV foram analisadas para obter as distribuições de tempo de relaxação (τ) através do algoritmo REPES que aplica uma transformada inversa de Laplace de acordo com a Equação 2 (62–65).

$$g^2(t) = 1 + \beta\left[\int_{-\infty}^{\infty} \tau A(\tau)\, exp(-t/\tau)\, d\ln\tau\right]^2 \qquad \text{Equação 2}$$

em que β é um fator relacionado ao desvio da correlação ideal e à geometria experimental. As distribuições obtidas são apresentadas como $\tau A(\tau)$ em função de log(τ/ms) para representação de áreas equivalentes.

Após verificar que as distribuições de populações de partículas eram monomodais, o método dos cumulantes foi usado, através do software do próprio equipamento da ALV, para obter o valor do tempo de relaxação a partir da função de correlação do campo elétrico, $g^{(1)}(t)$, aplicando uma expansão em série da função polinomial descrita pela Equação 3.

$$\ln g^1(t) = -\bar{\Gamma}t + \frac{1}{2!}\mu_2\left(\bar{\Gamma}t\right)^2 - \ldots \qquad \text{Equação 3}$$

em que Γ é a frequência de relaxação ($\Gamma = \tau^{-1}$) e μ_2 é o segundo cumulante. Assim, o coeficiente de difusão aparente dos agregados pode ser calculado pela Equação 4.

$$D_{app} = \left(\frac{1}{\tau q^2}\right) \qquad \text{Equação 4}$$

sendo q a magnitude do vetor de espalhamento:

$$q = \left(\frac{4\pi\eta_0}{\lambda}\right) sen(\theta/2) \qquad \text{Equação 5}$$

em que n_0 é o índice de refração da água e λ é o comprimento de onda do feixe

incidente.

Valores de raio hidrodinâmico podem ser estimados a partir do coeficiente de difusão, D, através da relação de Stokes-Einstein para a difusão translacional de partículas esféricas rígidas.

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} \qquad \text{Equação 6}$$

sendo k_B a constante de Boltzmann, η_0 a viscosidade do solvente e T a temperatura absoluta da amostra durante o experimento.

3.8. Difusiometria por ressonância magnética nuclear (RMN)

Medidas de coeficiente de difusão, *D*, também foram realizadas através da técnica de RMN. Os experimentos foram conduzidos a 25 ºC em um espectrômetro Bruker DMX 200 MHz equipado com uma sonda de difusão Bruker DIFF-25. O método utilizado consiste na aplicação de dois gradientes de campo magnético pulsados (PFGs) no período de atenuação de um eco estimulado (STE), conforme a sequência: 90º-τ_1-90º-τ_2-90º-τ_1-eco. Os decaimentos obtidos foram então analisados pela expressão de Stejskal-Tanner:

$$I = I_0 \exp[-(\gamma g \delta)^2 (\Delta - \delta/3) D] \qquad \text{Equação 7}$$

em que γ é a razão giromagnética do próton. O gradiente máximo utilizado, g, foi de 9,6 T/m, a duração do pulso de gradiente, δ, foi 0,5 ms e o tempo de difusão, Δ, foi variado de 25 a 55 ms. Uma descrição detalhada destes métodos pode ser encontrada na literatura (66–68).

Para obter o coeficiente de difusão do surfatante hexadecil-trimetilamônio, foram utilizados os sinais com deslocamento químico de 3,1 ppm (referente às metilas ligadas ao átomo de nitrogênio), enquanto para o

copolímero, foram utilizados os sinais com deslocamento químico de 3,7 ppm (referentes aos grupos metileno das unidades de óxido de etileno).

3.9. Tensiometria

Para as medidas de tensão superficial de soluções aquosas de sal complexo em diferentes concentrações a 25 ºC, foram utilizados dois tensiômetros ópticos: um Krüss Easydrop DSA20 equipado com agulha com 1,8 mm de diâmetro e um Attension Theta equipado com agulha de 0,7 mm de diâmetro. Todas as medidas foram realizadas após um período necessário para a estabilização da tensão superficial (que variou de 30 a 200 minutos, dependendo da concentração da solução). Imagens da gota foram digitalizadas 10 vezes a cada 10 segundos e usadas para calcular a tensão superficial. Este procedimento foi realizado em duplicata, de forma que os valores apresentados são as médias e as barras de erros são os desvios padrões estimados a partir das duas medidas. A partir dos resultados de tensiometria, foi possível também calcular a CMC das soluções de sal complexo, como será descrito na seção Resultados e discussões.

3.10. Fluorescência em estado estacionário

A razão entre as intensidades de emissão da primeira (374 nm) e da terceira (385 nm) bandas vibrônicas do pireno (razão I_1/I_3) está relacionada com o ambiente químico local da sonda (69, 70). Para obter informações da natureza química dos agregados formados, medidas de fluorescência usando pireno como sonda foram realizadas em soluções aquosas de sal complexo, em concentrações acima da CMC, a 25 ºC e em equilíbrio com o ar. Foi utilizado um fluorímetro Cary Eclipse-Varian e cubetas de quartzo com caminho óptico

de 1 cm. As medidas foram realizadas com resolução de 1 nm, com comprimento de onda de excitação de 337 nm, com fenda de excitação com abertura de 5,0 nm e de emissão com abertura de 2,5 nm. A partir dos espectros obtidos, a razão I_1/I_3 foi calculada para cada solução.

3.11. Medidas de absorção de luz (UV-Vis)

Para avaliar a turbidez causada pelo aumento de temperatura de algumas amostras, foram realizadas medidas de absorção de luz utilizando um espectrofotômetro HP 8453 com comprimento de onda de 410 nm, o software UV-Visible ChemStation e um controlador de temperatura HP 89090A. As amostras tinham concentração entre 0,4 e 0,6% de copolímero ou sal complexo e foram colocadas em cubetas de vidro. Elas foram aquecidas a uma taxa de 1,5 ºC/min de 20 a 80 ºC e, em seguida, foram resfriadas novamente a 20 ºC. O experimento foi repetido para garantir a reprodutibilidade das medidas. Os dados estão apresentados como absorção em função da temperatura e os pontos de turvação foram obtidos a partir do máximo da derivada da curva experimental.

3.12. Condutimetria

Medidas de condutividade foram realizadas para algumas amostras, realizando a adição de pequenos volumes de água, com uma pipeta volumétrica automática, a uma amostra inicial, com agitação contínua. Para cada adição, aguardava-se a estabilização do valor de condutividade por alguns segundos para registrá-lo antes da adição seguinte. As medidas foram realizadas com um condutivímetro Digimed DM-32 com compensação de temperatura e equipado com uma célula de condutividade DMC-010M. Para

calibração, foi utilizada uma solução padrão (DM-S6A) de condutividade de 1,412 μS/cm, fornecida pelo fabricante do equipamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Sais complexos de um copoliânion aleatório com comonômeros de natureza química diferente e com diferentes razões molares de surfatante catiônico

Considerações iniciais

O poli(4-ácido estireno sulfônico-*co*-ácido maleico), P(SS-Ma), possui grupos ácidos com valores diferentes de pK_a, o que possibilitou a obtenção de sais complexos com diferentes frações de grupos aniônicos neutralizados por surfatante catiônico, através de uma titulação, controlada, com hidróxido de hexadeciltrimetilamônio, C_{16}TAOH. Além disso, o P(SS-Ma) possui comonômeros hidrofóbicos e hidrofílicos. Com isto, o objetivo deste estudo é investigar os efeitos destas variações nas propriedades do sal complexo. Sabe-se que a natureza química dos monômeros influencia as interações envolvidas na formação do sal complexo e consequentemente no seu comportamento de fases. Por exemplo, Hansson e colaboradores compararam complexos formados pelo poliacrilato de sódio, NaPA, e pelo poli(4-estireno sulfonato de sódio), NaPSS, com o surfatante catiônico brometo de dodeciltrimetilamônio, C_{12}TABr e observaram que a contribuição hidrofóbica é importante para as interações entre NaPSS e C_{12}TABr, enquanto a interação entre NaPA e C_{12}TABr é essencialmente eletrostática (71). Mas qual é a consequência de se utilizar um poli-íon que possui comonômeros hidrofóbicos e hidrofílicos na mesma cadeia, distribuídos aleatoriamente? E, ainda, qual o efeito de variar a fração dos comonômeros hidrofílicos carregados e neutralizados pelo surfatante catiônico? Este estudo mostra que sais complexos dos copolímeros apresentaram diferenças importantes no comportamento de fases em

comparação com os complexos de homopolímeros contendo apenas grupos carboxilato ou estireno sulfonato.

Para isto, foram preparados os sais complexos $C_{16}TA_2P(SS\text{-}Ma)$ e $C_{16}TA_3P(SS\text{-}Ma)$, sendo que ambos possuem 100% dos grupos estireno sulfonato neutralizados pelo $C_{16}TA^+$, mas a fração de grupos carboxilato ligados ao surfatante é de 50% e 100%, respectivamente, conforme representado na Figura 11.

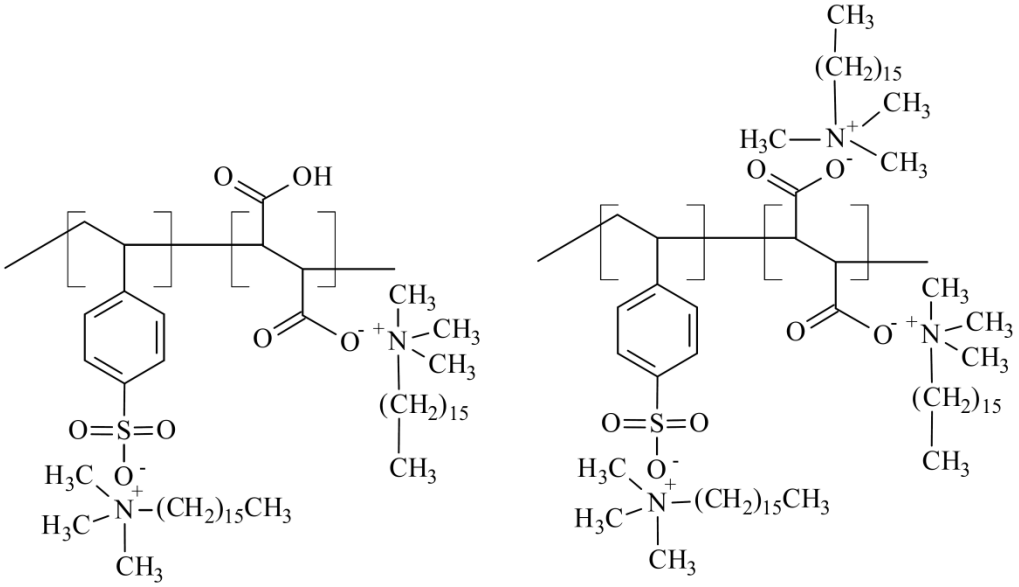


Figura 11: Composição média estequiométrica dos dois sais complexos: (a) $C_{16}TA_2P(SS\text{-}Ma)$ e (b) $C_{16}TA_3P(SS\text{-}Ma)$. Note que o copoli-íon é na realidade aleatório, mas contém a mesma fração de unidades SS e Ma. Os grupos neutros de ácido carboxílico são distribuídos livremente ao longo da cadeia.

Comportamento de fases

Para a determinação de cada diagrama de fases binário apresentado na Figura 12, foram analisadas cerca de 15 amostras com diferentes composições. Para os dois sais complexos, $C_{16}TA_2P(SS\text{-}Ma)$ e $C_{16}TA_3P(SS\text{-}Ma)$, as

amostras contendo grande quantidade de água apresentam duas fases isotrópicas desordenadas: uma superior formada essencialmente por água (diluída – L_1') e uma inferior muito viscosa (concentrada – L_1"). Essa separação de fases ocorre mesmo a concentrações muito baixas de sal complexo (cerca de 0,05%). A concentrações intermediárias de sal complexo, apenas a fase concentrada, L_1", persiste. A altas concentrações, finalmente, ocorre a formação de fases líquido-cristalinas, que foram analisadas por SAXS, conforme exemplificado na Figura 13.

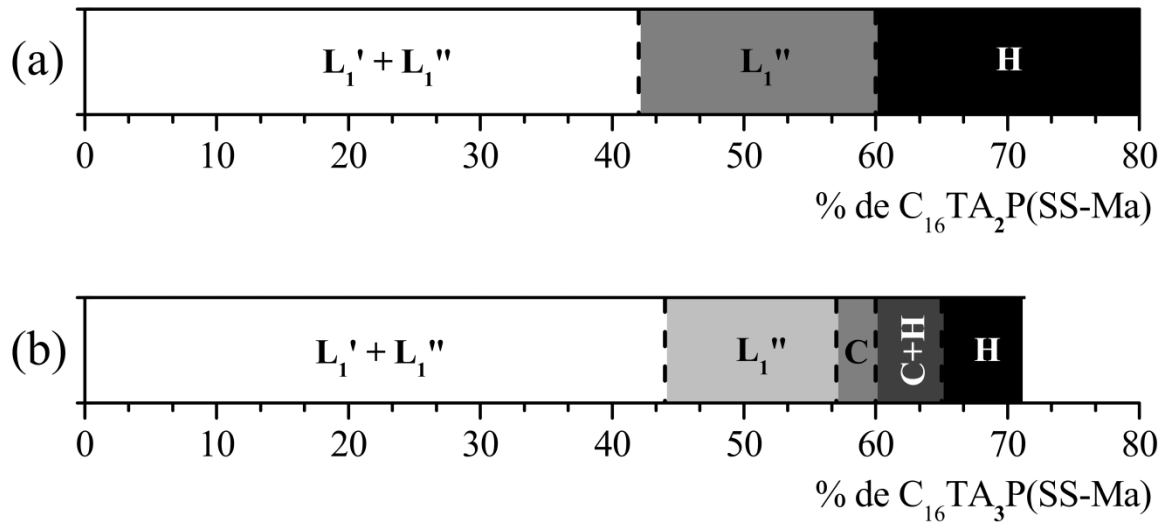
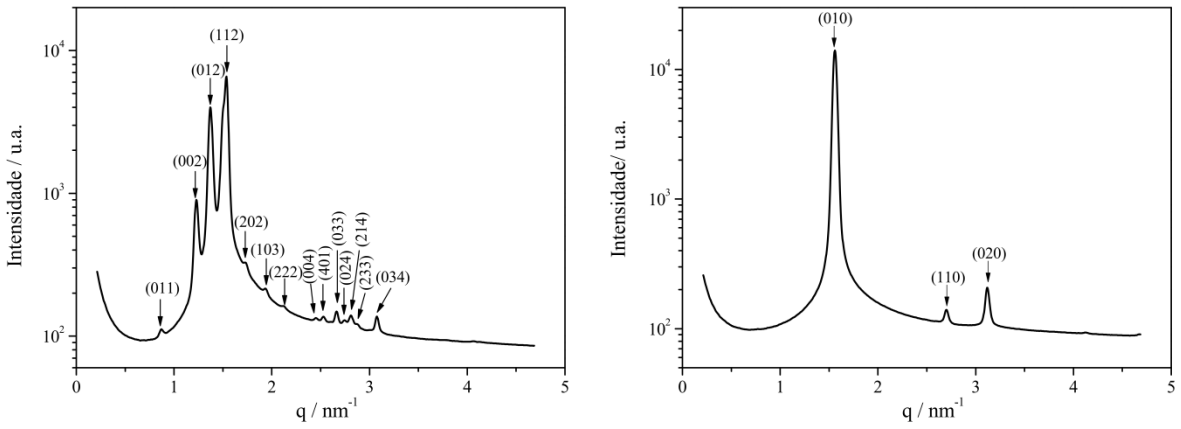


Figura 12: Diagramas de fases binários a 25 ºC em água dos sais complexos: (a) $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) e (b) $C_{16}TA_3P$(SS-Ma).

Duas diferenças importantes foram observadas entre os comportamentos de fases de $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) e $C_{16}TA_3P$(SS-Ma). A primeira foi a evolução da fase L_1" para uma mesofase cúbica (C) do tipo *Pm3n*, seguida por uma mesofase hexagonal (H), no sistema de $C_{16}TA_3P$(SS-Ma). Já no sistema de $C_{16}TA_2P$(SS-Ma), a fase L_1" evolui diretamente para uma mesofase H. A

segunda diferença observada foi o tipo de agregado das fases L_1". Quando as amostras de L_1" de $C_{16}TA_2P(SS\text{-}Ma)$ são perturbadas mecanicamente, como por agitação, elas se tornam birrefringentes (fenômeno chamado de *shear-birefringence*, em inglês), enquanto as amostras de L_1" preparadas a partir de $C_{16}TA_3P(SS\text{-}Ma)$ continuam isotrópicas. Este efeito indica que os agregados de $C_{16}TA_2P(SS\text{-}Ma)$ na fase L_1" são anisométricos e se alinham com o fluxo, o que é consistente com o fato de que a primeira estrutura líquido-cristalina formada com aumento de concentração de $C_{16}TA_2P(SS\text{-}Ma)$ é a fase hexagonal (formada por agregados cilíndricos) e não cúbica (formada por agregados quase esféricos).



(a) (b)

Figura 13: Curvas de SAXS de sais complexos em água: (a) fases cúbica+hexagonal em uma amostra com 63% de $C_{16}TA_3P(SS\text{-}Ma)$; (b) fase hexagonal em uma amostra com 70% de $C_{16}TA_3P(SS\text{-}Ma)$.

Comparação com sistemas formados por homopolímeros

Em misturas estequiométricas de $C_{16}TABr$ e NaPSS a altas concentrações de água, uma fase líquido-cristalina com estrutura hexagonal se

forma em coexistência com uma fase aquosa diluída (72). Conforme já descrito na introdução, complexos estequiométricos do mesmo surfatante com polímeros formados por unidades de carboxilato, os $C_{16}TAPA_y$, também formam fase líquido-cristalina (cuja estrutura depende do comprimento do contraíon polimérico) coexistindo com água (32), mesmo a baixas concentrações de sal complexo. Desta forma, podemos afirmar que as propriedades dos sais complexos de $C_{16}TA_nP(SS\text{-}Ma)$ não são intermediárias – e são totalmente distintas – das propriedades apresentadas pelos sais complexos análogos formados pelo mesmo surfatante e por homopolímeros com monômeros de mesma natureza química de cada um de seus comonômeros.

Coexistência de duas fases isotrópicas desordenadas (L_1'+L_1")

A segregação de duas fases desordenadas já foi relatada por Svensson e colaboradores para sais complexos com cadeias curtas de surfatante (C_8TAPA e $C_{10}TAPA$) (32). Nestes sistemas, há uma maior proporção de surfatante não micelizado em solução, conforme é esperado para surfatantes de cadeias menores. Por isso, o sistema se comporta como se estivesse com excesso de surfatante e é capaz de incorporar mais água (aumento de miscibilidade), de forma que não é necessário se ordenar em fases líquido-cristalinas. Norrman e colaboradores mostraram que a diminuição de grupos carregados no poli-íon favorece a formação de estruturas desordenadas de sais complexos. Mas a coexistência de duas fases isotrópicas desordenadas (Figura 10 e ref. (34)) só foi observada em sistemas cujos copolímeros continham razão molar de, pelo menos, 60% de comonômeros hidrofílicos neutros (não ligados a surfatantes). Esta observação é interessante para ser comparada com as observações nos

sistemas de $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P(SS\text{-}Ma)$ e $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P(SS\text{-}Ma)$, porque eles são formados por surfatantes de cadeia longa e porque a segregação de fases L_1'+ L_1" em baixas concentrações de sal complexo ocorre mesmo quando os poli-íons tem alta densidade de carga, ou seja, frações molares de comonômeros carregados de 67% e 100%, respectivamente.

Para os sistemas de $C_{16}TA_{\mathbf{n}}P(SS\text{-}Ma)$, nós sugerimos que a formação da fase concentrada desordenada, L_1", em coexistência com a fase diluída formada essencialmente por água, se deve à presença simultânea de dois grupos com natureza química diferente na cadeia polimérica: os grupos carboxilato do comonômero maleato que são hidrofílicos e os grupos estireno sulfonato que são hidrofóbicos quando neutralizados pelo surfatante.

As estruturas dos agregados sofrem grande influência da natureza do poli-íon, conforme demonstrado por medidas de deslocamento químico por RMN de soluções aquosas de $C_{12}TABr$ com diferentes polieletrólitos (73). Os resultados indicam que, para misturas com NaPSS, os anéis aromáticos estão solubilizados no interior do agregado, enquanto os íons sulfonato se posicionam próximos às cabeças dos surfatantes. Nós sugerimos que a sequência aleatória dos grupos maleato e estireno sulfonato cause uma flutuação nas interações dependentes da distância entre os agregados de surfatante, devido ao caráter hidrofóbico/hidrofílico variante dos segmentos do poli-íon que neutralizam os agregados. Esta variação deve inibir os agregados de se organizarem em uma estrutura regular com ordem de longo-alcance e, consequentemente, a fase concentrada em sal complexo é desordenada: L_1".

Forma dos agregados

Conforme mencionado anteriormente, a birrefringência induzida pela agitação da amostra, que foi observada para o $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma), indica que os agregados são anisométricos na fase L_1". Além disso, ao se ordenarem em uma fase líquido-cristalina, os agregados formam estrutura hexagonal, que é necessariamente formada por objetos cilíndricos. Por outro lado, o sistema de $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma) não apresenta evidências de anisometria dos agregados na fase L_1", que evolui primeiramente para uma fase cúbica do tipo *Pm3n* formada por agregados quase esféricos.

Com base em estudos prévios (34), seria esperado que os agregados do sal complexo com maior densidade de cargas, o $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma), apresentasse menor curvatura do que o $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma). Entretanto, observamos uma tendência oposta, que indica que os anéis aromáticos do $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma) devem estar – ao menos parcialmente – incorporados no interior da micela, conforme observado para soluções aquosas de NaPSS e C_{12}TABr (73). Esta incorporação aumenta a contribuição da parte hidrofóbica da micela, reduzindo a repulção entre as cabeças de surfatante e, consequentemente, diminuindo a curvatura do agregado, o que leva à formação de micelas alongadas. Embora o $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma) também possua grupos estireno sulfonato, todos os seus grupos carboxilato estão ionicamente ligados a íons surfatantes, de forma que os trechos formados por estes grupos hidrofílicos devem puxar o poli-íon para a superfície da micela, em direção ao meio aquoso. Assim, os grupos aromáticos não são suficientes para reduzir a curvatura das micelas de $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma).

Este estudo está relacionado ao artigo publicado na *Journal of Physical Chemistry B* (74), que se encontra no Anexo 1.

4.2. Efeito de cadeias laterais hidrofílicas enxertadas ao poli-íon no comportamento de fases de sais complexos

Considerações iniciais

Este estudo avalia como o enxerto de cadeias laterais hidrofílicas a cadeias de poli-íons pode afetar o comportamento de fases e a autoassociação de sais complexos, através da caracterização de estruturas formadas em misturas aquosas com concentrações de até 80% de sal complexo. Para isso, usando o surfatante catiônico hexadeciltrimetilamônio e copolímeros aniônicos do tipo poli(ácido metacrílico-*co*-metacrilato etoxilado), foram preparados três sais complexos diferentes de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{n}}$) *x:y*, em que **n** é o número médio de unidades de óxido de etileno em cada cadeia lateral, e *x:y* é a proporção entre os comonômeros MA e MAEO$_{\mathbf{n}}$, conforme representado na Figura 14.

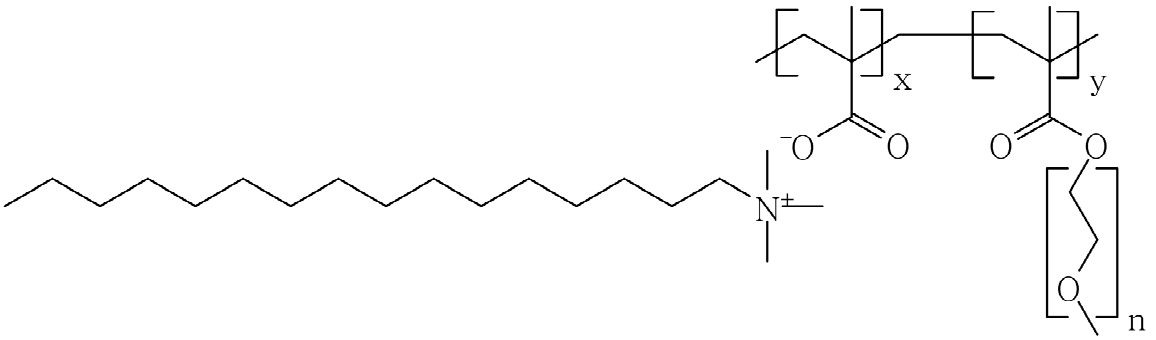


Figura 14: Representação da estrutura molecular do sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{n}}$) *x:y*.

Através da comparação dos resultados de três sais complexos diferentes: C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *72:28*, C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* foi possível estudar o efeito de variar a fração de

comonômeros enxertados ou o comprimento das cadeias laterais no comportamento de fases e nas estruturas formadas.

Características dos copolímeros ácidos

A Tabela 1 apresenta os três copolímeros sintetizados e usados no preparo dos sais complexos, os resultados obtidos por GPC e estimativas referentes às suas características moleculares: massa molar média obtida (M_w), polidispersão (M_w/M_n), fração média de grupos óxido de etileno na massa total do copolímero (% de EO), número médio de comonômeros ácidos em cada cadeia (N_{MAA}) e número médio de comonômeros neutros em cada cadeia (N_{MAEO}).

Tabela 1: Características moleculares dos copolímeros P(MAA-MAEO$_\mathbf{n}$) *x:y*.

Copolímero	M_w (Da)	M_w/M_n	% de EO	N_{MAA}	N_{MAEO}
P(MAA-MAEO$_\mathbf{5}$) *72:28*	1,6 x 10^5	2,7	17	329	128
P(MAA-MAEO$_\mathbf{5}$) *36:64*	1,0 x 10^5	3,8	42	212	377
P(MAA-MAEO$_\mathbf{24}$) *69:31*	1,4 x 10^5	1,6	53	161	72

Solubilidade dos sais complexos em água

Os sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_\mathbf{5}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_\mathbf{24}$) *69:31* apresentam solubilidade em água em uma faixa ampla de concentração. Entretanto, em excesso de água, o C_{16}TAP(MA-MAEO$_\mathbf{5}$) *72:28* forma uma fase concentrada com estrutura líquido-cristalina que coexiste com uma fase diluída formada essencialmente por água. A comparação entre os três sistemas mostra que uma fração mínima significativa de grupos óxido de etileno (% de EO) é necessária para que os sais complexos sejam solúveis em

água (ver Tabela 1).

Comportamento de fases

Para a determinação dos diagramas de fases de cada sal complexo, foram preparadas em média 18 amostras com diferentes concentrações. A partir de uma inspeção visual preliminar, foram escolhidas 8 amostras de cada sistema em média para serem analisadas por SAXS. Resultados representativos obtidos para amostras dos sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *72:28*, C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* estão apresentados nas Figuras 15, 17 e 18, respectivamente.

As amostras com concentrações de até 54% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *72:28* possuem duas fases: uma formada essencialmente por água (L_1) e uma concentrada em sal complexo com estrutura líquido-cristalina. A fase concentrada persiste a concentrações mais altas de sal complexo e sua estrutura foi identificada por SAXS como empacotamento hexagonal compacto de esferas, *P6$_3$/mmc*, também chamada de *HCP* (do inglês, *hexagonal close-packing of spheres*). Com o aumento da concentração de sal complexo, a estrutura da fase evolui para cúbica do tipo *Pm3n*, que é formada por micelas ligeiramente alongadas e, em seguida, para hexagonal de cilindros, *p6mm*, conforme evidenciado por SAXS (Figura 15).

A formação da fase *HCP* merece ser destacada, já que a observação desta mesofase foi relatada poucas vezes na literatura, sendo formada, na maioria das vezes, por surfatantes não iônicos (75–77). Para sais complexos formados por homopolímeros com grupos carboxilato, as mesofases observadas com maior frequência são: cúbica do tipo *Pm3n* e hexagonal de micelas cilíndricas (31, 32, 34, 78–80). Entretanto, Chu e colaboradores

observaram uma mesofase do tipo *P6₃/mmc* em sistemas formados por géis levemente reticulados de poli(metacrilato de sódio-*co*-N-isopropilacrilamida) complexados com C_{12}TABr ou C_{14}TABr em água (72, 81).

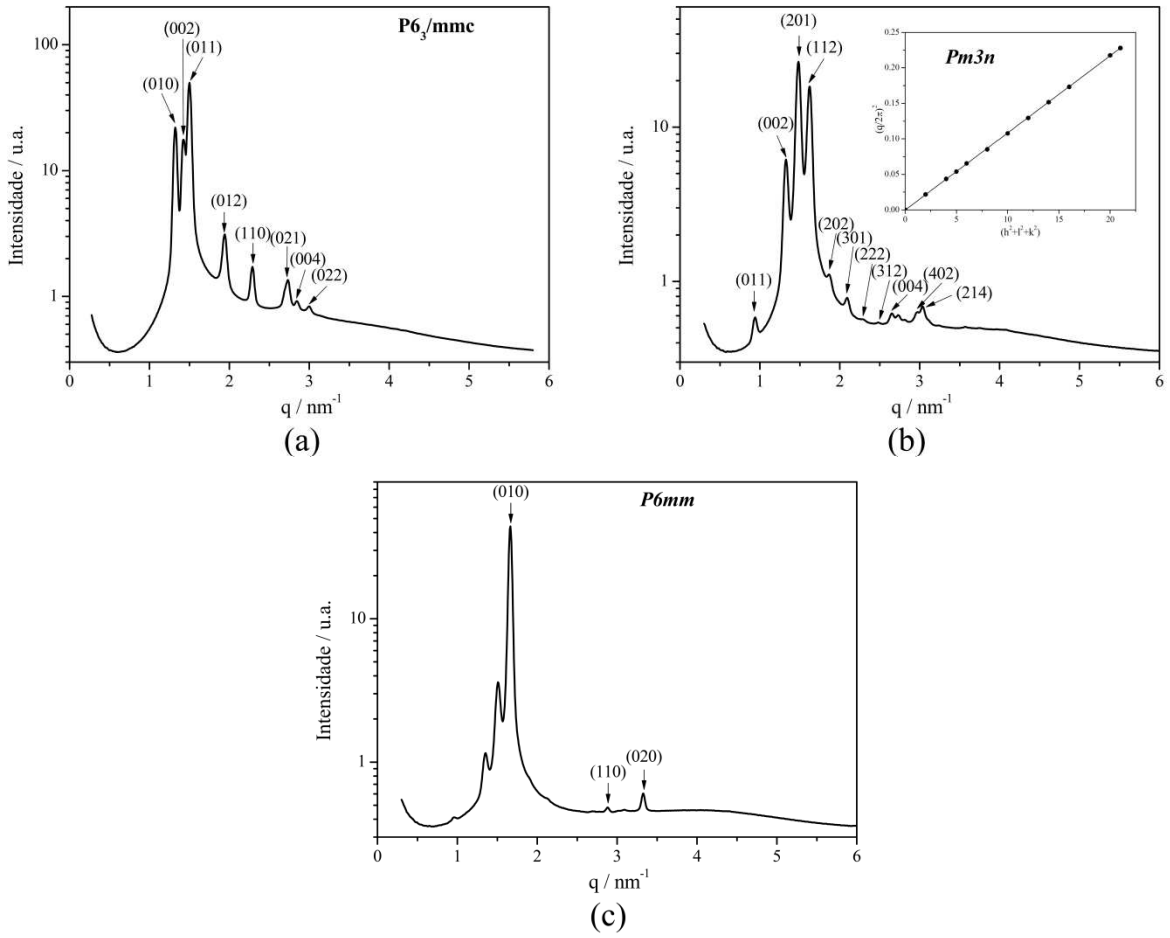


Figura 15: Curvas de SAXS de amostras com diferentes estruturas (composição de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*): (a) – fase *HCP*, *P6₃/mmc* (60%); (b) fase cúbica, *Pm3n* (66%); (c) fase hexagonal de cilindros, *p6mm*, com fase cúbica, *Pm3n* (72%). As setas indicam a posição relativa dos picos de reflexão da estrutura de maior interesse.

A razão para a formação da mesofase *HCP* ainda não é conhecida, mas

sabe-se que é necessário que as micelas sejam perfeitamente esféricas e o sistema tenha um empacotamento denso (82). Ou seja, o sistema tem uma fração de empacotamento máxima e uma área interfacial mínima entre micelas vizinhas (76). Considerando o sal complexo análogo feito a partir de homopolímero, o C_{16}TAPMA, observamos que a primeira mesofase formada tem estrutura cúbica do tipo *Pm3n* (79). Portanto, a alta curvatura das micelas de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* que formam a mesofase *HCP*, provavelmente, é devida à presença de comonômeros neutros capazes de reduzir o tamanho da micela, conforme já observado por Norrman e colaboradores (34). Com o aumento da concentração de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*, ocorrem transições de fases que indicam o crescimento unidimensional das micelas, da mesma forma que ocorre em sistemas de surfatantes comuns e de acordo com a representação da Figura 16.

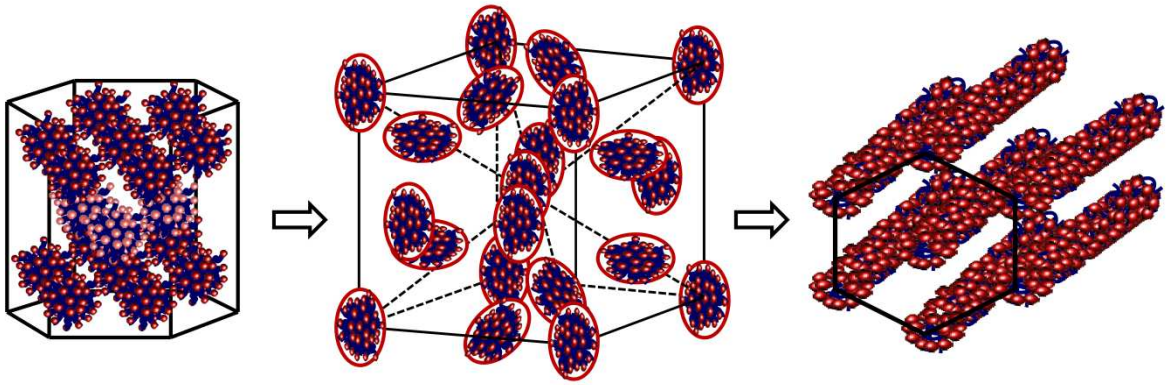
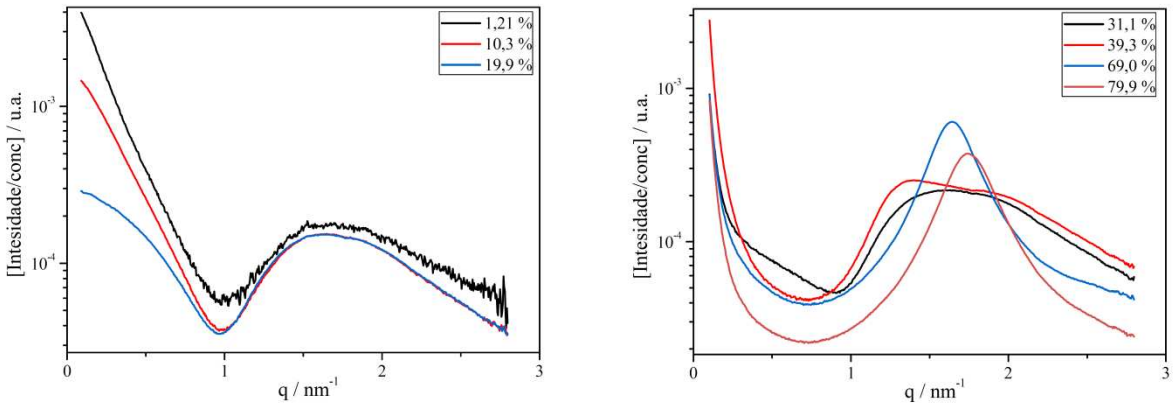


Figura 16: Representação da evolução das estruturas formadas pelo sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* em água com o aumento da concentração, evidenciando o crescimento unidimensional das micelas: (a) *HCP*; (b) Cúbica e (c) Hexagonal.

A utilização de um copolímero com cadeias laterais do mesmo comprimento que o anterior (**n** = 5), mas em proporções muito maiores (*y* = 64), torna o comportamento de fases do sal complexo totalmente diferente. No sistema do C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64*, todas as amostras são isotrópicas e as curvas de SAXS da Figura 17 indicam que, em toda a faixa de concentração analisada, as amostras são desordenadas: até cerca de 80% de sal complexo não ocorre formação de fase líquido-cristalina, o que é evidenciado pela ausência de picos de reflexão de Bragg. Isto indica que o simples aumento na proporção de cadeias laterais neutras enxertadas ao poli-íon é eficiente para aumentar a solubilidade do sal complexo (evitando a separação de fases) e impedir o ordenamento das micelas (formação de mesofases) em uma faixa muito ampla de concentrações. Mas na Figura 17, é possível observar a existência de dois regimes de concentração que exibem curvas de SAXS diferentes. No primeiro regime (Figura 17a), observa-se apenas o fator de forma com um mínimo em cerca de 1 nm^{-1}. Para amostras com concentrações maiores que 30% (Figura 17 b), o fator estrutura se torna importante, e é possível observar o aparecimento de um pico de correlação relacionado com a distância média entre partículas espalhadoras ($d = 2\pi/q$). O aumento da concentração torna o pico mais definido e o desloca para valores mais altos de q (distâncias menores). Estes efeitos são acompanhados de um aumento de viscosidade visualmente notável. Em conjunto, essas observações indicam que o sistema está evoluindo para um maior ordenamento devido à aglomeração dos agregados, mas é impedido de formar mesofases, presumivelmente devido ao grande número de cadeias laterais neutras distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia principal.



(a) (b)

Figura 17: Curvas de SAXS de amostras com diferentes concentrações de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64*.

Apesar de possuir baixa proporção de comonômeros enxertados (*y* = 31), o sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* é formado por cadeias laterais longas (**n** = 24) e é capaz de evitar a separação de fases e a formação de mesofases até a concentração de cerca de 62% de sal complexo. Neste regime, as amostras são isotrópicas, mas em particular, entre concentrações de 50 a 62% de sal complexo, as amostras se tornam birrefringentes quando cisalhadas. Em concentrações ainda mais altas, as amostras são géis birrefringentes. A partir dos resultados de SAXS apresentados na Figura 18, observa-se que primeiramente as curvas exibem o fator de forma do sistema, sendo que, para a amostra mais diluída (0,31% de sal complexo), o mínimo se encontra em torno de 0,9 nm^{-1}, enquanto para as outras amostras com concentrações de até 10% de sal complexo, as curvas são muito similares e apresentam o mínimo em torno de 0,65 nm^{-1}.

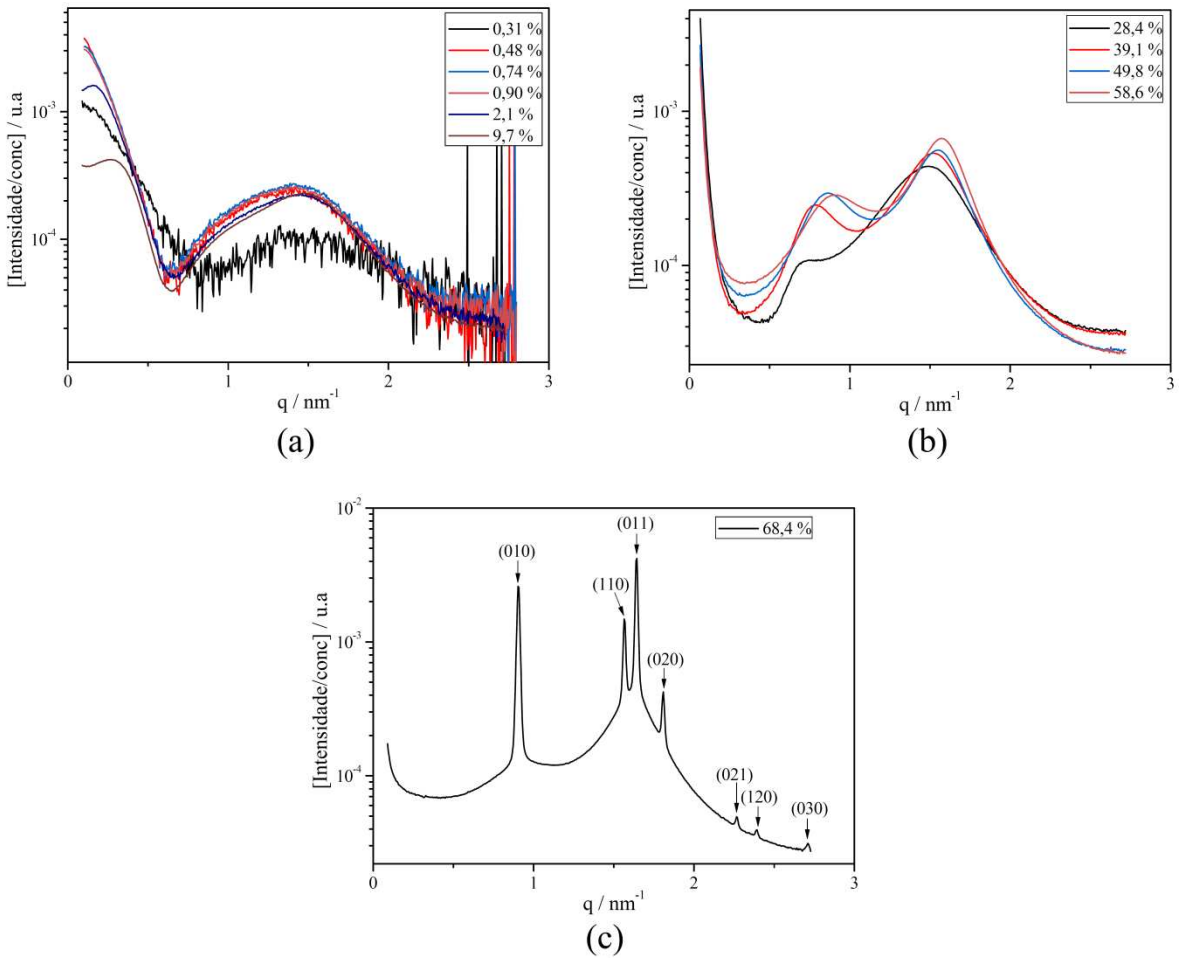


Figura 18: Curvas de SAXS de amostras com diferentes concentrações de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.

Em um segundo regime de concentrações, as curvas passam a exibir predominantemente o fator estrutura do sistema, sendo que são observados dois picos de correlação largos (Figura 18 b). O aumento da concentração de sal complexo torna os picos mais definidos e os desloca para valores de *q* mais altos (indicando distâncias mais curtas). Simultaneamente, observa-se neste regime que o aumento da concentração proporciona um aumento significativo da viscoelasticidade das amostras, que pode ser observado visualmente. A birrefringência exibida sob cisalhamento e a viscoelasticidade são evidências

de formação de agregados anisométricos. Além disso, a existência de dois picos de correlação largos (para amostras com concentrações entre 30 e 80% de sal complexo), com posições relativas de $1^{1/2}$ e $3^{1/2}$, respectivamente, indica que o sistema estaria na iminência de formar mesofase hexagonal.

Finalmente, as amostras com concentrações maiores que 68% apresentaram picos de reflexão de Bragg nas curvas de SAXS, indicando que formam fases líquido-cristalinas. Pela curva referente à amostra com 68,4% de sal complexo (Figura 18 c), é possível observar identificar a estrutura hexagonal formada por cilindros através dos picos com as seguintes posições relativas: $1^{1/2}$, $3^{1/2}$, $4^{1/2}$, $7^{1/2}$ e $9^{1/2}$, relacionados aos planos de difração com índices de Miller de 010, 110, 020, 120 e 030, respectivamente. Entretanto, dois outros picos podem ser associados à mesma estrutura como planos de difração 011 e 021. Nós sugerimos que eles são relativos a uma distância característica ao longo do eixo principal, o que pode ocorrer se, por exemplo, cada cilindro for formado por pequenas micelas alinhadas, conforme representado na Figura 19. Esta distância, calculada a partir do pico em 1,64 nm^{-1}, é de 38,2 Å e está de acordo com o esperado para a distância entre os centros de duas micelas vizinhas, considerando que o comprimento de uma cadeia estendida de $C_{16}TA^+$ é de 21 Å (4).

Em termos de *CPP* das micelas, esta observação é coerente se compararmos o sistema formado pelo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* com o sistema formado pelo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *72:28*. Ambos apresentam baixa proporção de comonômeros enxertados (y = 31 e 28, respectivamente), mas o primeiro possui cadeias laterais mais longas. As micelas formadas pelo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *72:28*, em baixas concentrações de sal complexo, são perfeitamente esféricas (já que formam mesofase *HCP*). Com o aumento no

número de unidades de óxido de etileno por cadeia, é esperado que o C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* exiba curvatura ainda maior, assim como ocorre com surfatantes não iônicos com cabeças polares de óxido de etileno maiores. Por outro lado, o sistema apresenta propriedades (birrefringência sob cisalhamento e viscoelasticidade) que sugerem a presença de agregados anisotrópicos. Assim, a formação de cilindros constituídos de micelas esféricas alinhadas é consistente com todas as observações e ainda pode explicar o aparecimento dos picos associados aos planos de difração 011 e 021 nas curvas de SAXS. Outra possibilidade é de que estes picos sejam provenientes de uma segunda mesofase. Entretanto, não foi possível observar separação de fases macroscópica nas amostras e nem turvação, o que indicaria que uma das fases está dispersa na outra.

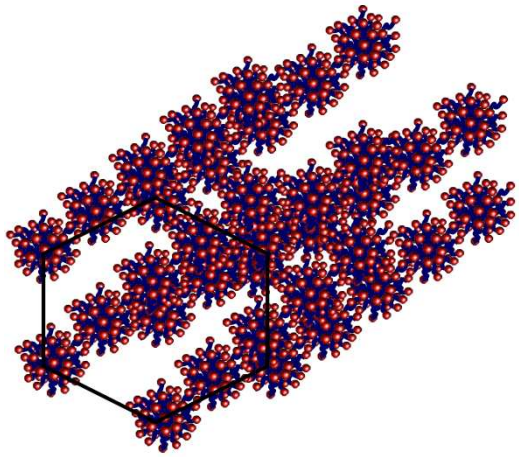


Figura 19: Representação da estrutura hexagonal de cilindros formados por micelas esféricas alinhadas que é sugerida para a fase formada pela amostra de 68,4 % de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* em água.

Através da observação visual das amostras e dos resultados de SAXS

descritos acima, foi possível determinar os diagramas de fases binários dos sais complexos em água apresentados na Figura 20.

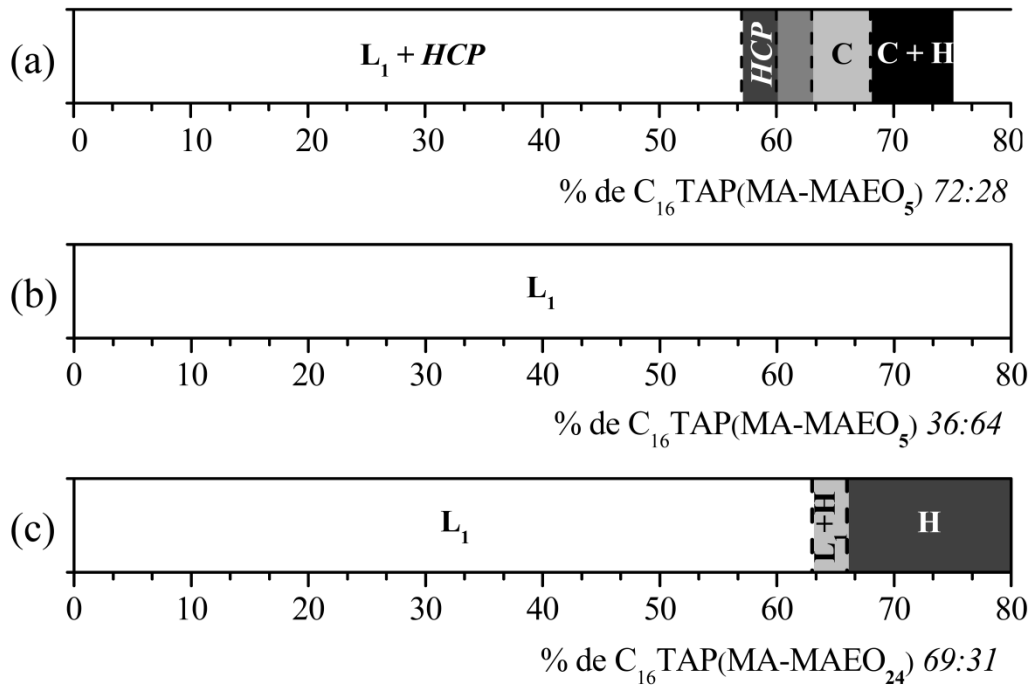


Figura 20: Diagramas de fases binários de sais complexos em água: (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*; (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*; (c) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.

Efeito da temperatura

Alguns polímeros exibem comportamento LCST (*lower critical solution temperature*) em alguns solventes, de forma que o aumento da temperatura leva à separação de fases. Este é o caso do PEO em água (83): como as interações entre o polímero e o solvente são principalmente do tipo ligação de hidrogênio, com o aquecimento a uma determinada temperatura, as cadeias de PEO se desidratam, colapsando e separando de fase, o que pode ser visualmente notado em um determinado ponto de turvação. Devido à presença

de cadeias de óxido de etileno na estrutura dos polímeros P(MAA-MAEO$_n$) *x:y* e seus respectivos sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_n$) *x:y*, foi possível observar que estes sistemas também apresentam sensibilidade à temperatura.

Através de medidas de absorbância a diferentes temperaturas, foram obtidos os pontos de turvação de soluções aquosas dos sais complexos solúveis em água: C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* e para os respectivos copolímeros, conforme apresentado na Figura 21.

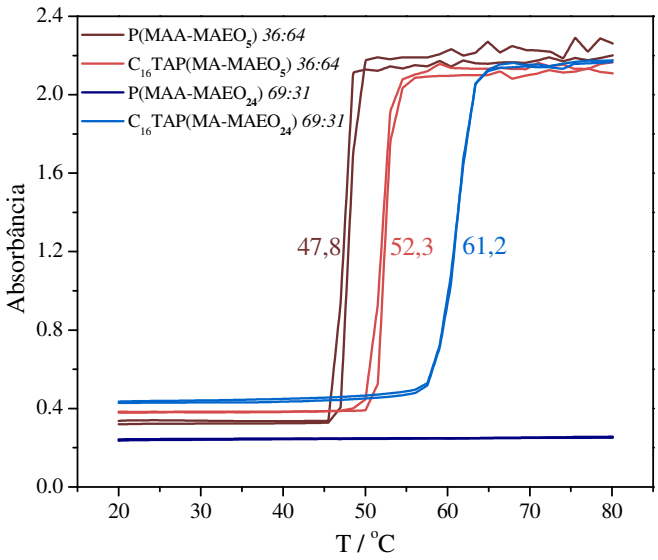


Figura 21: Absorbância de soluções aquosas de polímeros ou sais complexos em função da temperatura. Para cada curva são apresentados os respectivos valores de temperatura em que ocorre turvação (obtidos através do máximo da primeira derivada).

O P(MAA-MAEO$_{24}$) *69:31* não apresentou turbidez na faixa de temperaturas investigada indicando que seu ponto de turvação é muito mais alto que o do P(MAA-MAEO$_5$) *36:64*. Como o último é formado por cadeias laterais curtas, ele possui um número maior de grupos terminais metila para %

de EO similares, o que torna seu ponto de turvação mais baixo. Do mesmo modo, o sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* também apresenta ponto de turvação mais baixo que o C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*. Sendo assim, o comprimento das cadeias laterais pode ser uma forma de controlar a temperatura em que o sal complexo separa de fases em água. Entretanto, é possível notar que o efeito da presença de $C_{16}TA^+$ é de aumentar ligeiramente o ponto de turvação do P(MAA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64*, mas de diminuir drasticamente o do P(MAA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, o que provavelmente se deve à maior fração mássica de surfatante presente no sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* em relação ao C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64*.

A termossensibilidade exibida por estes sistemas é interessante para diversas aplicações em que a temperatura pode ser usada como uma forma de acionar um determinado efeito, como por exemplo, para preparo de emulsões pelo método PIT (método da temperatura de inversão de fase).

O estudo do comportamento de fases dos C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{n}}$) *x:y* em água está relacionado ao manuscrito disponível no Anexo 2, que apresenta maiores informações sobre este sistema.

4.3. Estudo da micelização e dos agregados formados por sais complexos solúveis em água

Considerações iniciais

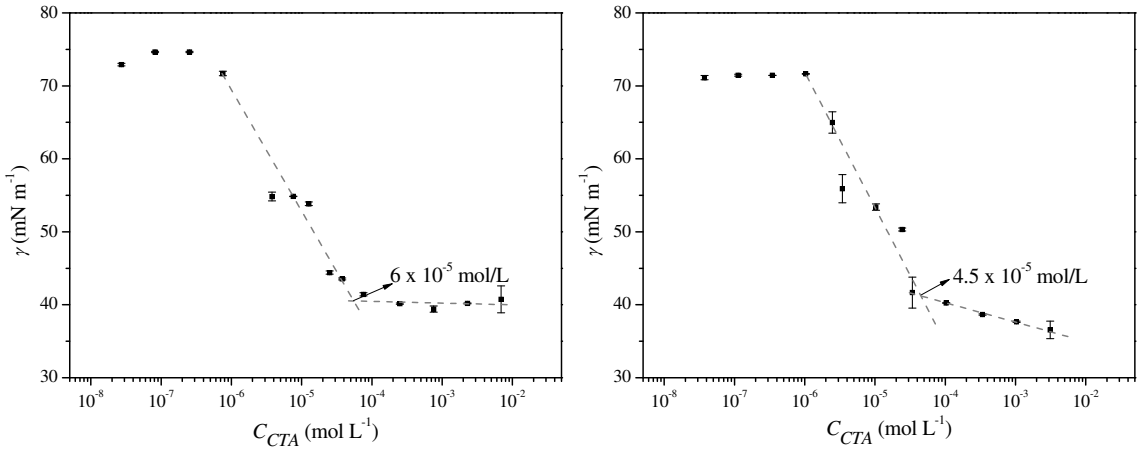
Geralmente, para surfatantes iônicos, a substituição de contraíons simples por contraíons poliméricos aumenta as interações atrativas entre as micelas, condensando-as em uma fase concentrada. Neste estudo, contraíons poliméricos enxertados com cadeias laterais hidrofílicas foram usados no preparo de sais complexos com o surfatante $C_{16}TA^+$, como uma estratégia para estabilizar os agregados em solução aquosa evitando a separação de uma fase concentrada em sal complexo. A obtenção de sais complexos totalmente solúveis em água permitiu estudar o processo de formação dos agregados em soluções aquosas diluídas, L_1, bem como caracterizar sua natureza química e sua estrutura, através das técnicas de tensiometria, fluorescência, DLS, difusiometria por RMN e SAXS.

Os poli-íons utilizados são constituídos de uma cadeia principal de poli(metacrilato) enxertada aleatoriamente com cadeias laterais formadas por grupo de óxido de etileno. Os sais complexos envolvidos no estudo são o C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e o C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, já mencionados na seção anterior.

Processo de micelização

Os resultados de medidas de tensão superficial de soluções aquosas de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* em diferentes concentrações estão apresentados na Figura 22, como valores de tensão superficial da solução, γ, em função da concentração de surfatante $C_{16}TA^+$, C_{surf}. Observa-se que estes sais complexos são capazes de reduzir a tensão

superficial da água a cerca de 40 mN m^{-1}, assim como surfatantes comuns. O aumento da concentração de sal complexo causa uma redução abrupta nos valores de tensão superficial da solução, indicando uma associação cooperativa correspondente ao o processo de micelização.



(a) (b)

Figura 22: Medidas de tensão superficial de soluções aquosas dos sais complexos: (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{5}$) *36:64*; e (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*; em diferentes concentrações de surfatante.

Os valores da razão I_1/I_3 obtidos por medidas de fluorescência do pireno se encontram na Tabela 2. Eles são muito menores do que os obtidos para água que é de 1,87. Valores baixos de I_1/I_3 indicam que a sonda se encontra em um meio hidrofóbico: por exemplo, em hexadecano o valor é de 0,6 e em benzeno é de 1,05 (69). Comparando os valores obtidos para as soluções de sais complexos com os valores obtidos para soluções aquosas contendo micelas de cloreto de hexadeciltrimetilamônio (84), C_{16}TACl, é possível observar que eles são muito próximos (Tabela 2), confirmando que os sais

complexos se autoassociam em água formando micelas com um interior hidrofóbico capaz de dissolver a sonda pireno.

Tabela 2: Valores de razão I_1/I_3 para soluções aquosas de C_{16}TACl, C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* acima da CMC.

Amostra	I_1/I_3
C_{16}TACl [a]	1,34
C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*	1,33
C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*	1,30

a – ref (84).

Confirmada a formação de micelas de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* em solução aquosa, é possível calcular a CMC dos sais complexos a partir dos valores obtidos por tensão superficial, assumindo que ela é a concentração inicial do platô referente à saturação da solução com moléculas livres de surfatante. Desta forma, os valores obtidos foram de (6 ± 1) x 10^{-5} mol L^{-1} para o C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e (4,5 ± 0,2) x 10^{-5} mol L^{-1} para o C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. Conforme esperado pelo efeito do polímero, os valores de CMC dos sais complexos são menores do que os valores dos surfatantes análogos com contraíons simples (Tabela 3).

Nós sugerimos que em soluções diluídas, antes de se iniciar o processo de micelização dos sais complexos solúveis (abaixo da CMC), o sistema consiste em uma solução aquosa de polieletrólitos rodeados por uma atmosfera de íons surfatantes que os neutralizam. Quando a concentração excede a CMC, cada cadeia de poli-íon colapsa ao redor dos seus contraíons surfatantes, que se autoassociam formando micelas. A natureza química e a

estrutura destes agregados formados pelos sais complexos solúveis em concentrações acima da CMC serão discutidas adiante.

Tabela 3: Valores de CMC para o surfatante hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TA^+$) com diferentes contraíons.

Contraíon para $C_{16}TA^+$	CMC (mol L^{-1})
Fluoreto [a]	190 x 10^{-5}
Cloreto [a]	130 x 10^{-5}
Brometo [a]	90 x 10^{-5}
P(MAA-MAEO$_5$) *36:64*	6 x 10^{-5}
P(MAA-MAEO$_{24}$) *69:31*	4,5 x 10^{-5}

a – ref (85).

A obtenção de sais complexos solúveis em água permitiu que a CMC e a tensão superficial de sais complexos fossem medidas pela primeira vez. Além do mais, ela torna possível estudar o sistema na ausência dos contraíons simples e tratá-lo como se fosse um surfatante comum, o que amplia a perspectiva de estudo dos sais complexos em solução aquosa.

Em outros trabalhos, já foram determinados valores de CAC (concentração de agregação crítica), que é determinada pela adição de surfatante a uma solução com concentração fixa de polieletrólito e é definida como a concentração em que se inicia a micelização. Apesar do processo que ocorre na CAC ser o mesmo que ocorre na CMC determinada no presente estudo, as condições da solução são notavelmente diferentes. Além de envolver medidas variando a razão entre as concentrações de surfatante e polímero, as medidas já relatadas na literatura foram realizadas na presença de

contraíons simples, o que pode afetar o resultado. Entretanto, assim como nesses casos já estudados medindo-se a CAC, o processo de micelização estudado no presente trabalho também é favorecido pela presença de poli-íons de cargas opostas, o que leva a um abaixamento da concentração de formação da micela em relação ao sistema livre de poli-íons.

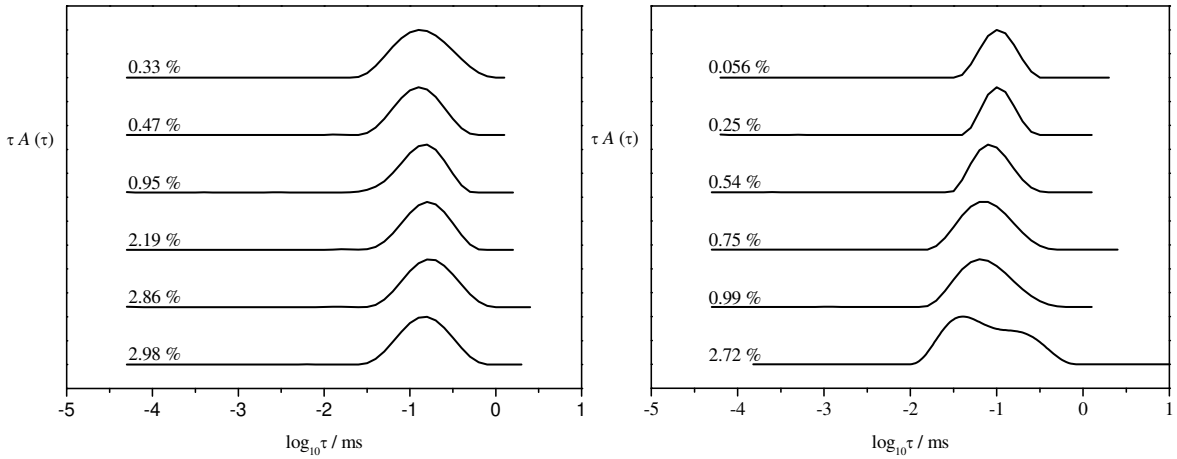
Geralmente, a CAC é muito menor que a CMC do mesmo surfatante, e o aumento da concentração de polieletrólito ou de sal simples aumenta os valores de CAC (86). Por exemplo, para surfatantes da família de alquiltrimetilamônio misturados com NaPA, os valores de CAC são mais do que duas ordens de magnitudes maiores do que os valores da CMC (86, 87). No presente estudo, os valores de CMC do sal complexo são obtidos a uma razão fixa (estequiométrica) de poli-íon/surfatante e na ausência de contraíons simples. Os resultados obtidos são apenas 15-50 vezes menores do que a CMC de surfatantes $C_{16}TA^+$ com contraíons monovalentes, dependendo do contraíon utilizado para comparação (Tabela 3).

Quanto menor a CAC em relação à CMC de um surfatante iônico, mais fortes são as interações com os poli-íons de cargas opostas, e a densidade de cargas na cadeia afeta diretamente estas interações (88), o que pode explicar porque os copolímeros P(MAA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e P(MAA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* diminuem menos a concentração de formação da micela quando comparados a homopolímeros análogos. A comparação de sistemas de surfatantes da mesma família interagindo com hialuronato, alginato e poliacrilato, que são poli-íons com densidade de carga crescente, mostra um aumento significativo nas forças de interação (88, 89). Portanto, a interação entre P(MAA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e P(MAA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* com o surfatante $C_{16}TA^+$ deve ser mais fraca do que quando é usado o poliacrilato, o que faz com que a concentração de surfatante

necessária para a micelização seja menos afetada pelos copolímeros, em comparação com o homopolímero.

Agregados de sais complexos solúveis

A partir dos resultados de medidas de DLS, foram determinadas distribuições de tempo de relaxação (Figura 23) aplicando a transformada inversa de Laplace regularizada às funções de correlação obtidas. Estas distribuições indicam que a população dos agregados formados em concentrações mais altas que a CMC é monomodal, mas relativamente larga.



(a) (b)

Figura 23: Distribuições de tempo de relaxação de amostras de soluções aquosas a 25 ºC com diferentes concentrações de sal complexo: (a) C_{16}TAP(MA-MAE$O_{\mathbf{5}}$) *36:64*; (b) C_{16}TAP(MA-MAE$O_{\mathbf{24}}$) *69:31*.

Através de medidas a diferentes ângulos, foi observado que as taxas de relaxação (Γ) são linearmente dependentes dos valores de q^2 e, portanto, o sistema se encontra em regime difusivo. Por isso, o coeficiente de difusão

translacional aparente (D_m) dos agregados foi obtido através de medidas em triplicata no ângulo de 90º analisadas pelo método dos cumulantes. Os valores obtidos em função da concentração da solução estão apresentados na Figura 24 (e os valores de índice de polidispersão em todas as medidas variam entre 0,13 e 0,21).

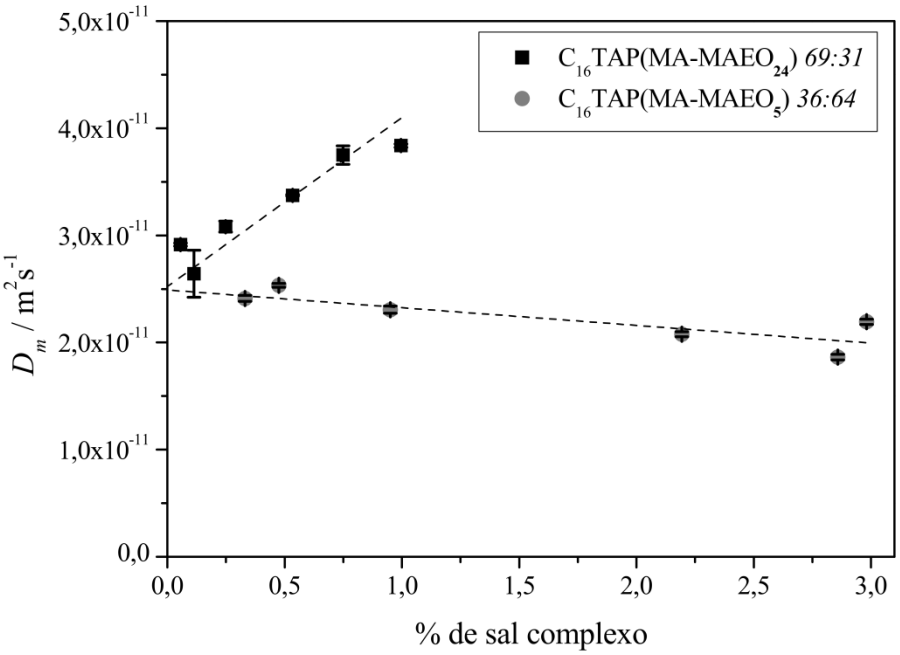


Figura 24: Coeficientes de difusão a 25 ºC em função da concentração de sal complexo. As barras de erro representam o desvio padrão das três medidas. As linhas tracejadas correspondem a ajustes lineares.

A partir da extrapolação à diluição infinita, obtêm-se os valores de coeficiente de difusão sem a influência de interações interpartículas: $D_{m,0}$ = 2,5 x 10^{-11} m^2 s^{-1} para os dois sais complexos estudados. A partir destes valores, foi possível calcular o raio hidrodinâmico de 10 nm, a partir da relação de Stokes-Einstein (Equação 6).

Para comparação, foram obtidos os coeficientes de autodifusão (D_{auto}) dos agregados de sais complexos em soluções de D_2O com diferentes concentrações através de medidas de ^1H RMN (Figura 25). Os valores de coeficientes de autodifusão obtidos para os íons surfatante ($C_{16}TA^+$) são mais altos do que os obtidos para os copolímeros, o que se deve à presença em solução de íons $C_{16}TA^+$ não micelizados. Se assumirmos que todos os poli-íons participam da formação dos agregados formados, então o coeficiente de difusão obtido do sinal do EO deve ser o coeficiente de autodifusão médio dos agregados (D^{agr}). A partir disso, a fração de íons de surfatante não micelizados pode ser calculada, com base no fato de que o valor observado do coeficiente de difusão (D^{obs}) é uma média de D^{agr} e D^{livre}, que é o coeficiente de difusão dos surfatantes não micelizados, conforme a Equação 8:

$$D^{obs} = \alpha \cdot D^{livre} + (1 - \alpha) \cdot D^{agr} \qquad \text{Equação 8}$$

em que, D^{livre} = 4,16 x 10^{-10} m^2s^{-1} é o coeficiente de difusão de $C_{16}TA^+$ não micelizado em D_2O segundo a literatura (90).

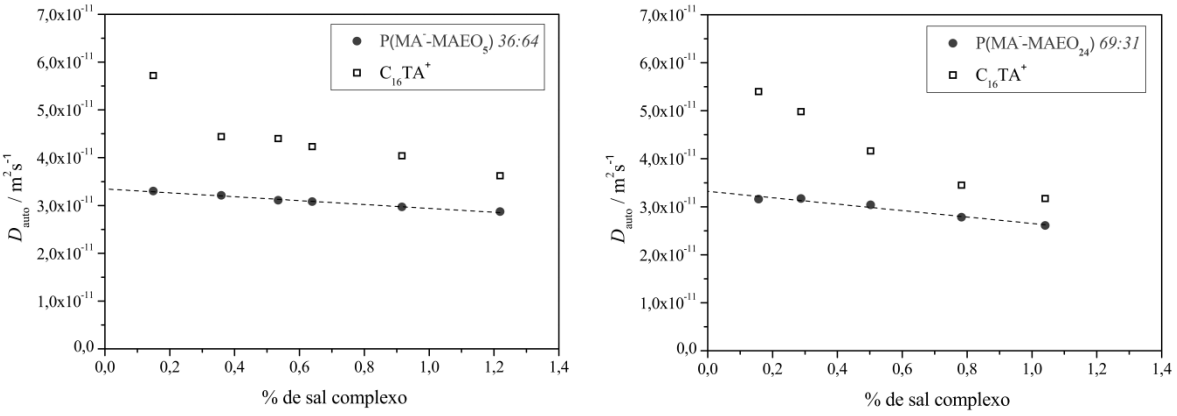


Figura 25: Coeficientes de autodifusão a 25 ºC em função da concentração de sal complexo. As linhas tracejadas correspondem a ajustes lineares.

Os valores calculados de α variam entre 0,01 e 0,06 para diferentes concentrações de sal complexo. A partir deles, foi possível estimar a concentração de surfatante não micelizado que varia entre 0,7 x 10^{-4} e 1,9 x 10^{-4} mol L^{-1} para o C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e entre 0,9 x 10^{-4} mol L^{-1} e 1,5 x 10^{-4} mol L^{-1} para o C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. Estes valores são mais altos, mas relativamente próximos aos valores de CMC obtidos pela técnica de tensão superficial.

Conforme mencionado acima, o coeficiente de autodifusão obtido pelo sinal do poli-íon pode ser atribuído ao coeficiente de difusão dos agregados. Assim, a extrapolação à diluição infinita dos valores de D_{auto} do polímero fornece o coeficiente $D_{auto,0}$ = 3,3 x 10^{-11} m^2s^{-1} e o raio hidrodinâmico correspondente de 7 nm (usando a Equação 6) para os sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. Isto mostra que resultados obtidos por diferentes técnicas (DLS e RMN) concordam entre si.

A partir dos resultados de SAXS das amostras de soluções mais diluídas dos sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, apresentados nas Figuras 17 e 18, foi possível obter mais informações sobre a estrutura dos agregados. Considerando que nestas condições, o sistema é formado por partículas que não interagem entre si, a curva experimental, *I(q)*, corresponde essencialmente ao fator de forma, *P(q)*. Então, a intensidade está relacionada à função de distribuição radial de pares, *P(r)*, por uma transformada de Fourier (91), que foi aplicada usando o programa GIFT (92–94).

$$I(q) = 4\pi \int_0^{D\max} P(r)\frac{\sin(qr)}{qr}dr \qquad \text{Equação 9}$$

onde D_{max} é a dimensão máxima das partículas (quando *P(r)* se iguala a zero).

As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 26.

A oscilação inicial indica que os agregados não são homogêneos, ou seja, possuem duas regiões com densidades eletrônicas distintas da do solvente. O máximo observado entre 50 e 60 Å é uma estimativa do raio dos agregados. O máximo secundário, observado para as amostras de 1,21% C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e 0,48% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* em distâncias de cerca de 90 Å, deve estar relacionado a uma distância entre objetos vizinhos que formam um mesmo agregado. Para todas as amostras, o valor de D_{max} é maior do que o dobro do raio estimado para os agregados, o que indica que eles devem ser anisométricos. Com base nessas informações, os modelos de cilindros ou elipsoides do tipo *core-shell* (estruturas que são formadas por um núcleo e por uma camada externa com densidades eletrônicas diferentes) foram aplicados para ajustar as curvas experimentais, conforme apresentado nas Figuras 27 e 28, usando o programa GENFIT (95).

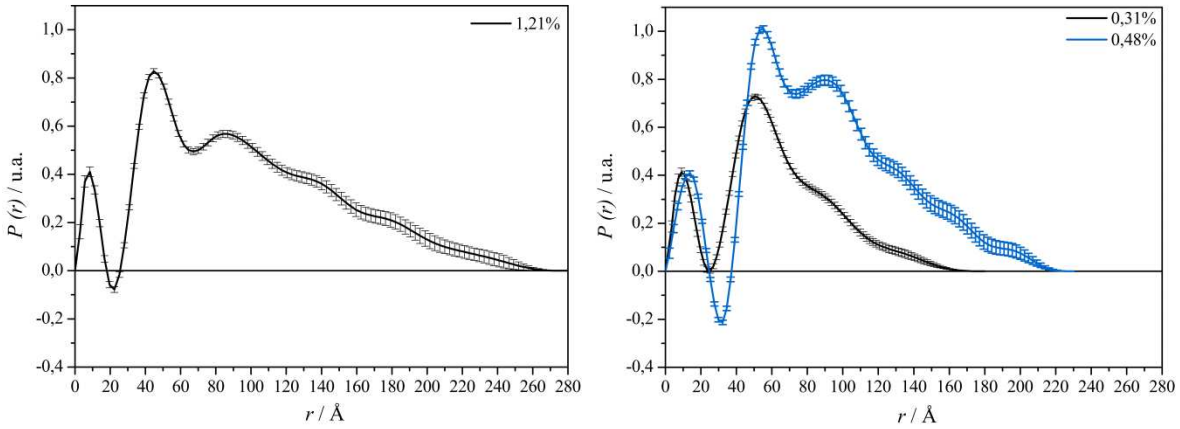


Figura 26: Funções de distribuição radial de pares obtidas para soluções aquosas com diferentes concentrações dos sais complexos: (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64;* (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.

Os parâmetros usados no ajuste são R_{par}: semi eixo ou raio do núcleo (para elipsoides triaxiais os semi eixos da seção transversal são definidos como R_{par1} e R_{par2}); L: eixo maior ou comprimento da partícula; σ: espessura da camada exterior; ρ_{int} ~ 0,27 e/Å^3: densidade eletrônica do núcleo parafínico (96); ρ_{cam} ~ 0,4 e/Å^3: densidade eletrônica da camada externa formada pelas cadeias de EO (97); ρ_{sol} ~ 0,33 e/Å^3: densidade eletrônica da água. Os parâmetros obtidos pelo ajuste de cada amostra estão apresentados na Tabela 4.

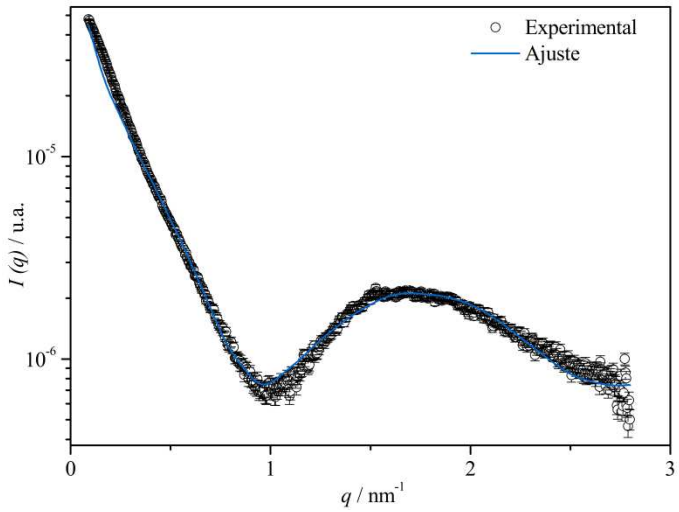
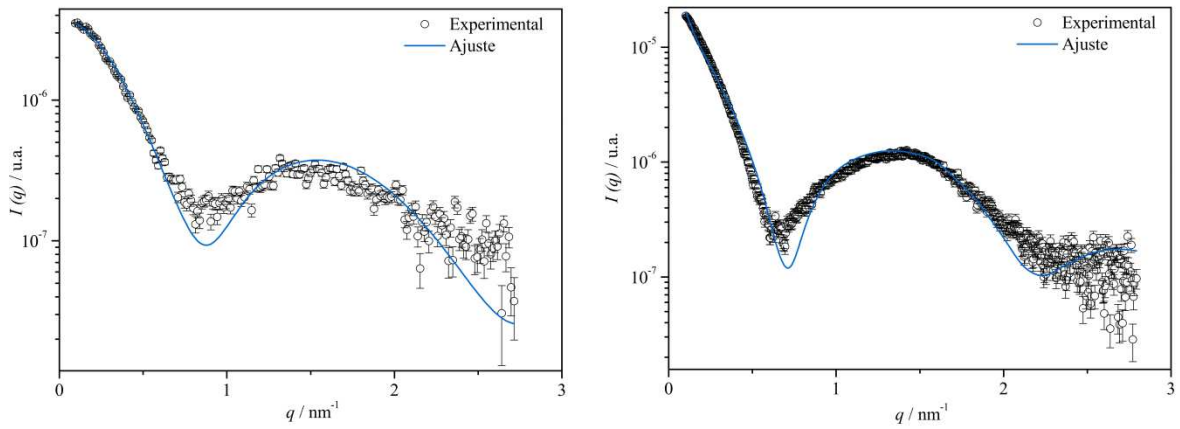


Figura 27: Curva experimental de SAXS e o melhor ajuste obtido para uma solução aquosa de 1,21% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*.



(a) (b)

Figura 28: Curvas experimentais de SAXS e os melhores ajustes obtidos para soluções aquosas com diferentes concentrações de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*: (a) 0,31%; (b) 0,48%.

Tabela 4: Parâmetros de ajustes obtidos utilizando modelos para partículas com duas densidades de cargas.

Sal complexo	%	Forma	R_{par1} / nm	R_{par2} / nm	L / nm	σ / nm
C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*	1,21	Cilindro	1,4	-	43	1,1
C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*	0,31	Elipsoide	1,7	1,4	13	1,3
C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*	0,48	Cilindro	1,7	-	43	1,6

Assumindo-se que uma cadeia de $C_{16}TA^+$ estendida tem comprimento de 2,1 nm (4) e que os raios de giração de EO$_5$ e EO$_{24}$ são próximos a 0,6 e 1,4 nm (98), respectivamente, pode-se afirmar que os parâmetros R_{par} e σ, apresentados na Tabela 4, são próximos aos esperados para agregados com uma parte interior formada pelos surfatantes e uma camada externa formada pelas partes neutras e hidrofílicas dos polímeros.

A partir dos parâmetros da Tabela 4, o volume dos agregados, V_{agr}, pode ser calculado geometricamente. Dividindo-o pelo volume de um surfatante com cadeia com 16 carbonos, 469 Å^3 (4), estima-se o número de íons surfatantes por agregado, N_{agr}. A partir da razão numérica de $C_{16}TA^+/EO_n$ em cada sal complexo, o número de cadeias laterais, N_{EOn}, em cada agregado também pode ser estimado (Tabela 5).

Tabela 5: Valores calculados de volume do agregado e número de surfatantes e cadeias laterais por agregado formados em soluções de sais complexos.

Sal complexo	%	V_{agr} / Å^3	N_{agr}	N_{EOn}
C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*	1,21	2,62 x 10^5	559	994
C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*	0,31	1,25 x 10^5	268	120
C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*	0,48	3,94 x 10^5	840	377

Considerando que a amostra de 0,31% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* é tão diluída que se encontra no mesmo regime em que foram obtidos os valores de $D_{m,0}$ e $D_{auto,0}$ (concentração→0), podemos comparar os resultados obtidos pelas diferentes técnicas para caracterizar a estrutura dos agregados em soluções infinitamente diluídas e propor um modelo para esta estrutura.

Primeiramente, os raios hidrodinâmicos calculados a partir de DLS e RMN dão uma ideia da ordem de grandeza das dimensões dos agregados, mas não são realísticos, dado que os resultados de SAXS indicam que os objetos são anisométricos, enquanto a equação de Stokes Einstein para calcular o raio hidrodinâmico dos objetos considera que eles são esféricos. Sendo assim, o coeficiente de difusão pode ser usado para estimar as dimensões de elipsoides prolatos pela fórmula de Perrin (Equação 10) (99). Neste caso, optamos por

utilizar os valores de $D_{m,0}$ obtidos pela técnica de DLS.

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \cdot \ln\left[\frac{1+\sqrt{1-(b/a)^2}}{b/a}\right] \Bigg/ \sqrt{1-\left(b/a\right)^2} \qquad \text{Equação 10}$$

onde a = semi eixo maior e b = semi eixo menor.

Com base no número de cargas por poli-íon, nós assumimos que cada agregado tem um número de agregação próximo a $2x10^2$. Este valor é próximo ao dobro do número de agregação esperado para uma micela esférica de surfatantes com cadeia de 16 carbonos (4). De fato, o N_{agr} calculado a partir dos resultados de SAXS para a amostra de 0,31% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* confirma a validade desta consideração (Tabela 5). Por esta razão, nós também assumimos que o elipsoide prolato deve ter uma razão de eixos *a*/*b* de 2/1. A partir dessas condições, foram estimados os valores de b = 7,4 nm e a = 14,8 nm. Estes valores são ligeiramente maiores do que os obtidos para a amostra com 0,31% de sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* pelas análises de SAXS, mas são da mesma ordem de magnitude. Não há informações de SAXS do sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* no mesmo regime de concentração. A diferença entre os resultados calculados a partir do coeficiente de difusão e a partir das curvas de SAXS é aceitável levando em conta que há moléculas de água hidratando os agregados, o que possivelmente diminui os valores de coeficientes de difusão.

Como os sais complexos do presente estudo têm uma alta fração de grupos EO, poderia ser esperada a formação de micelas esféricas, do mesmo modo que ocorre para surfatantes não iônicos com cadeias longas de EO devido à grande área ocupada por cada cabeça polar. Se a situação for esta, é possível que cada poli-íon envolva e conecte cerca de duas micelas esféricas

para garantir eletroneutralidade. Entretanto, dada à estrutura compacta dos agregados, consideramos que seja mais favorável a formação de apenas uma micela ligeiramente alongada por cadeia, do que de duas micelas esféricas muito próximas. Mas obviamente o sistema apresenta uma variedade de agregados devido à polidispersão intrínseca do poli-íon. É possível que haja algumas exceções como algumas cadeias muito longas que podem acomodar mais do que uma micela, e também algumas cadeias muito curtas que não podem neutralizar mesmo uma só micela esférica, sendo, então, necessário um número maior de cadeias de poli-íon para formar um agregado.

As análises de DLS também permitiram a obtenção de informações referentes à reversibilidade do sistema. Como descrito na seção 4.2., as soluções dos sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* apresentam um ponto de turvação, indicando que ocorre uma separação de fases induzida pelo aumento da temperatura. Este fenômeno foi usado para checar a reversibilidade dos agregados formados à temperatura ambiente. Uma solução aquosa de 0,5% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* foi analisada por DLS a 25 ºC, aquecida e mantida a 85 ºC por 30 minutos, resfriada a 25 ºC e analisada novamente a 25 ºC imediatamente após o resfriamento. Os resultados apresentados na Figura 29 indicam que as distribuições do tempo de relaxação são idênticas, o que demonstra a total reversibilidade do sistema. Esta reversibilidade observada, aliada à reprodutibilidade das medidas realizadas após longos períodos e com amostras preparadas de diferentes formas, indica fortemente que os agregados formados por C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* estão em um estado de equilíbrio termodinâmico.

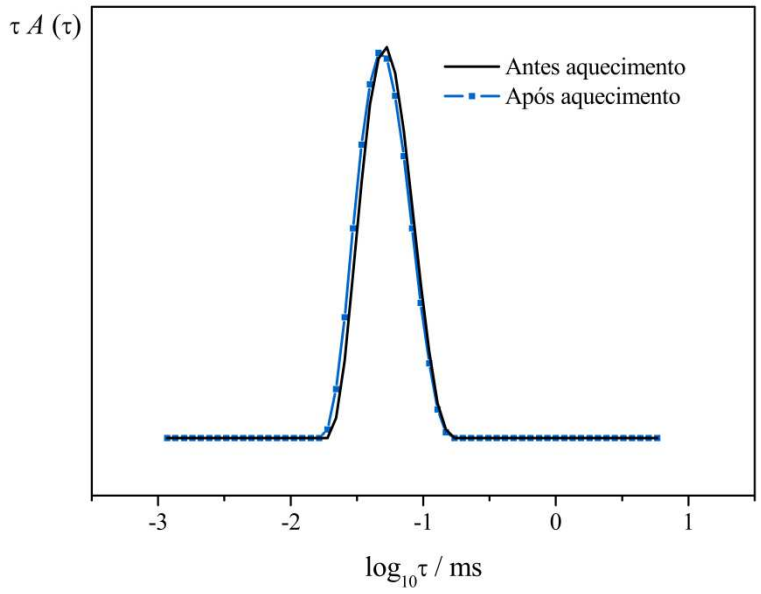


Figura 29: Distribuição dos tempos de relaxação obtidos a 25 ºC no equipamento Malvern usando $\theta = 173º$, antes e após o aquecimento até 85 ºC.

Considerando todos os resultados acima, podemos propor que os agregados formados em solução aquosa muito diluída possuem uma única população de tamanhos com polidispersão razoável e são estruturas em equilíbrio termodinâmico. Estes agregados são formados por uma cadeia de poli-íon que envolve e neutraliza uma micela de surfatantes um pouco alongada, definindo sua dimensão. As cadeias laterais de EO e eventuais trechos de comonômeros neutros se estendem em direção ao domínio aquoso formando uma camada externa hidrofílica que, certamente, é responsável por solubilizar os agregados de sais complexos em água, evitando a separação de uma fase concentrada em sal complexo. Uma representação do modelo proposto acima é apresentada na Figura 30.

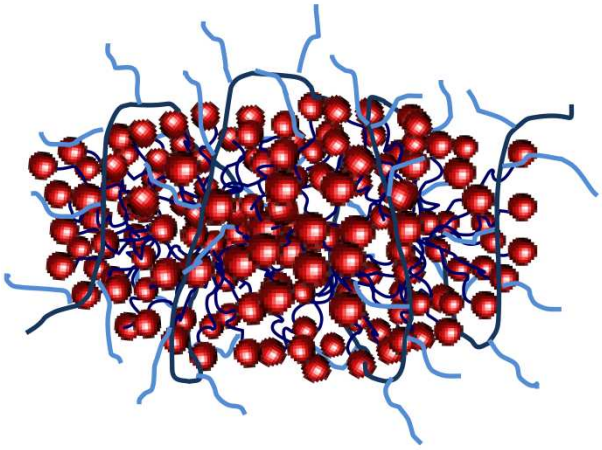


Figura 30: Representação do modelo proposto para os agregados formados pelos sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* em soluções aquosas diluídas.

Para um regime de concentrações um pouco mais altas, os agregados devem ter uma estrutura semelhante, mas não devem ser definidos por apenas uma cadeia de poli-íon. Pelos resultados de SAXS das amostras de 1,21% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e 0,48% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, os valores calculados de N_{agr} e $N_{EO\mathbf{n}}$ indicam que os agregados devem ser formados por mais de uma cadeia de poli-íon e, provavelmente, por mais de uma micela. De fato, o máximo secundário observado nas curvas de *P(r)* por volta de 90 Å, pode indicar a distância de correlação entre duas micelas vizinhas que formam um mesmo agregado. Sendo assim, neste regime de concentrações, cada agregado deve ser formado por várias micelas que se interconectam por cadeias de poli-íons que as envolvem e neutralizam, formando uma estrutura já proposta pelo modelo "colar de pérolas" para outros sistemas de surfatantes e polímeros ou proteínas (30, 100–102). Uma importante diferença no presente estudo é que as cadeias laterais e trechos de

comonômeros neutros dos copolímeros formam uma camada hidrofílica ao redor do núcleo hidrofóbico de surfatantes, tornando os agregados solúveis em água, assim como ocorre no regime mais diluído. A formação destes prováveis "colares de pérolas" possivelmente explica a distância observada ao longo do eixo principal dos cilindros que compõem a fase hexagonal formada pelo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* em concentrações maiores que 62% (conforme descrito na Seção 4.2.). Nesta proposta, com a formação da estrutura líquido cristalina, cada "colar de pérolas" passaria a ser um cilindro formado por diversas micelas alinhadas.

Este estudo está relacionado aos manuscritos que se encontram nos Anexos 2 e 3 (que serão submetidos em breve) e que fornecem mais informações e discussões sobre o sistema.

4.4. Adição de *n*-butanol e *n*-decanol: influência sobre o comportamento de fases e das estruturas formadas por sais complexos

Considerações iniciais

Este estudo estende um projeto de pesquisa do nosso grupo, que investigou sistematicamente como *n*-álcoois com diferentes comprimentos de cadeia e em diferentes concentrações alteram a geometria dos agregados formados por sais complexos em água (35). Entre as principais observações dos estudos prévios, destaca-se o efeito de cossurfatante de *n*-álcoois, devido à presença de uma hidroxila análoga à cabeça polar de um surfatante, e de uma cadeia hidrocarbônica análoga à cadeia apolar de um surfatante. Desta forma, as moléculas de *n*-álcoois se intercalam com as moléculas de surfatante nos agregados, levando à formação de estruturas com menor curvatura. Este efeito é mais pronunciado para *n*-álcoois com cadeias de hidrocarboneto mais longas. Quanto mais curtas são as cadeias, um segundo efeito se torna mais pronunciado: o *n*-álcool passa a atuar como cossolvente, favorecendo a formação de sistemas isotrópicos desordenados, como a fase L_2 (35).

A partir destes resultados, e como forma de verificar o efeito dos *n*-álcoois nas estruturas de sais complexos formados por copolímeros com diferentes estruturas, foram escolhidos dois álcoois para o presente estudo: o *n*-butanol, representando os álcoois de cadeia curta, e o *n*-decanol, representando os álcoois de cadeia longa. Os sais complexos utilizados foram: $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma), $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma), C_{16}TAP(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *72:28*, C_{16}TAP(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-$MAEO_{\mathbf{24}}$) *69:31*. Com isso, foi possível verificar e confirmar as mesmas tendências observadas com sais complexos de homopolímeros (de efeitos de cossurfatante e cossolvente), mas com a observação de novas estruturas de fases e de transições de fases

diferentes, como será apresentado a seguir.

Estratégia para investigação do comportamento de fases

A partir de análises visuais e por SAXS de amostras de diferentes sais complexos em água e *n*-decanol, foram determinados 10 diagramas de fases ternários. Para a determinação de cada diagrama, foram preparadas em média 42 amostras, a partir das quais foram selecionadas em média 25 amostras para serem analisadas por SAXS. A comparação entre os diferentes sistemas é feita através da avaliação de linhas de diluição em *n*-álcool, como as exemplificadas na Figura 31. Estas linhas representam a adição de *n*-álcool a um sistema com razão fixa de concentrações de sal complexo/água. A linha parte de um ponto do diagrama binário que representa o sistema com uma determinada razão de sal complexo em água (por exemplo, os pontos A e B representam misturas em água com 65% e 70% de sal complexo, respectivamente). Com a adição de *n*-álcool, a composição muda, sendo que a razão de concentrações de sal complexo e água permanece a mesma, mas a concentração de *n*-álcool aumenta, o que é representado pelas setas em direção ao ponto C, onde a composição é de 100% de *n*-álcool.

Diagramas de fases com n-decanol

Uma rápida observação dos diagramas de fase com *n*-decanol, apresentados na Figura 32, permite constatar que todos eles apresentam uma grande região de fase lamelar (L). Seguindo uma linha de diluição que parte da composição de 65% de sal complexo e 35% de água, observa-se que, em todos os sistemas, a fase existente no sistema binário (H ou L_1, dependendo do sal complexo), sofre uma transição para fase L, confirmando a tendência do *n*-

decanol de reduzir a curvatura do agregado. A Tabela 6 apresenta valores de razão molar máxima de *n*-decanol/C_{16}TA na fase formada antes da fase L. Estes valores indicam que as fases H ou L_1 dos diferentes sais complexos são capazes de incorporar quantidades diferentes de *n*-decanol antes da transição para fase L.

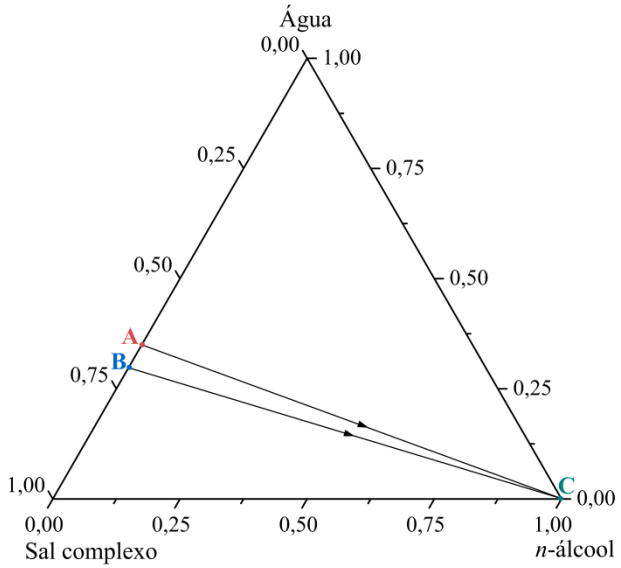


Figura 31: Representação de duas linhas de diluições (A→C e B→C) em um diagrama de fases ternário de sal complexo/água/*n*-álcool.

A fase lamelar também pode incorporar quantidades diferentes de água. Os sais complexos solúveis em água, C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, apresentam capacidade de incorporação de água significantemente maior do que os outros. A Tabela 7 mostra que a razão molar de água/C_{16}TA chega a cerca de 216 para C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e 350 para C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, enquanto para os outros sais complexos, os valores estimados para esta razão variam entre apenas 20 e 47.

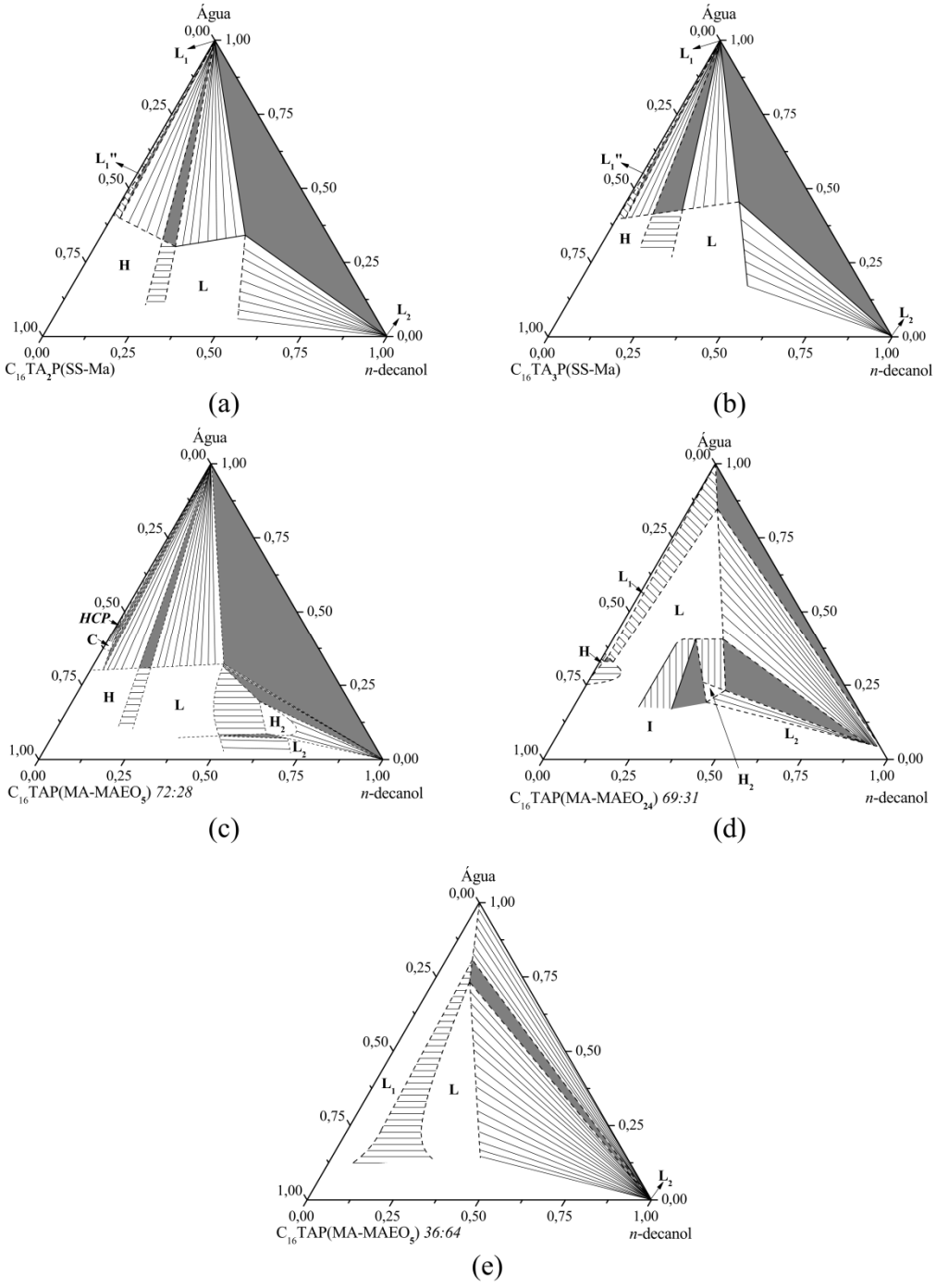


Figura 32: Diagramas de fases ternários de diferentes sais complexos/água/*n*-decanol a 25 ºC. As áreas brancas representam regiões de uma fase; áreas listradas representam regiões de duas fases; áreas cinzas representam regiões de três fases.

Tabela 6: Estimativas de valores de razão molar máxima de *n*-decanol/$C_{16}TA$ em fases de diferentes sais complexos.

Sal complexo	Fase	Razão molar *n*-decanol/$C_{16}TA$
$C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma)	H	0,7
$C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma)	H	0,4
$C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *72:28*	H	0,9
$C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *36:64*	L_1	0,8
$C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{24}}$) *69:31*	H	1,2
$C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{24}}$) *69:31*	L_1	06

Tabela 7: Estimativas de valores de razão molar máxima de água/$C_{16}TA$ em fases lamelares de diferentes sais complexos.

Sal complexo	Razão molar água/$C_{16}TA$
$C_{16}TAPMA$ [a]	20
$C_{16}TAPA_{30}$ [b]	47
$C_{16}TAPA_{6000}$ [b]	39
$C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma)	35
$C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma)	32
$C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *72:28*	25
$C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *36:64*	216
$C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{24}}$) *69:31*	350

Valores estimados a partir dos diagramas das referências: a – (79); b – (35).

A adição contínua de *n*-decanol leva a diferentes efeitos. Para os sais complexos $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma), $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma) e $C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *36:64*, a fase lamelar fica saturada em *n*-decanol, de forma que o solvente em excesso apenas separa de fase e, por isso, há uma grande região de fases $L+L_2$, sendo que, nestes casos, a fase L_2 é composta essencialmente por *n*-decanol. Para o $C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *72:28*, após a formação da fase L, a adição do solvente leva à formação de uma fase hexagonal reversa, H_2, e em seguida, de uma fase composta por micelas reversas, L_2. Estas fases são formadas em regiões pequenas de composição. Para o $C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{24}}$) *69:31*, a adição de *n*-decanol à fase L, leva a uma região de fases cujos padrões de SAXS são muito complexos para elucidar com clareza. Nós sugerimos que esta região seja composta de fase L coexistindo com uma fase aqui representada por I, que provavelmente é uma fase cúbica do tipo *Pn3m* (cúbica bicontínua). Em seguida, a adição de mais *n*-decanol leva à formação de uma fase H_2 e, finalmente uma fase L_2.

A formação e a estrutura de algumas fases formadas pela adição de *n*-decanol serão discutidas em maior detalhe nas próximas seções.

Fase Lamelar (L)

A Figura 32 mostra claramente que, nos sistemas de todos os sais complexos estudados, houve formação de fase lamelar na presença de *n*-decanol. Entretanto, nos diagramas dos sais complexos $C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *36:64* e $C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{24}}$) *69:31*, a região de L se estende mais em direção ao vértice da água, o que se deve à alta capacidade de incorporação de água mencionada anteriormente.

Para todos os sais complexos estudados, os padrões de SAXS das fases

lamelares indicam que o aumento da quantidade de água no sistema aumenta a distância característica (*d*) entre as bicamadas. Mas devido à incorporação de uma grande quantidade de água nas fases lamelares do C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, a distância entre bicamadas chegou a valores muito altos nestes sistemas (105 e 138 Å, respectivamente) e foi possível observar que com o aumento da concentração de água, os picos se tornam menos definidos (Figura 33). Para os outros sais complexos estudados, a distância máxima entre bicamadas observada foi de 47 Å.

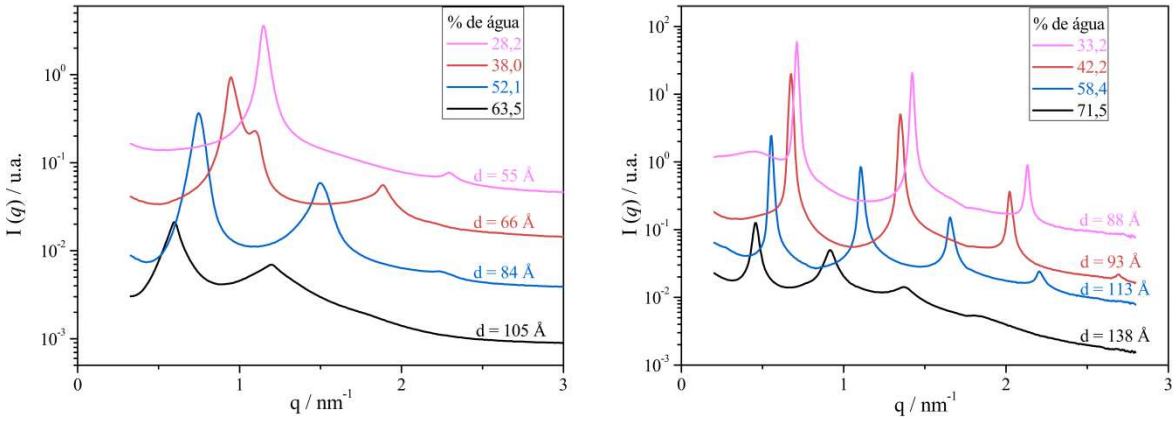


Figura 33: Curvas de SAXS de fases lamelares com diferentes concentrações de água e razões fixas entre massas de: (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*/*n*-decanol = 1,7; (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*/*n*-decanol = 3.

Esta capacidade de incorporar grande quantidade de água deve estar relacionada à alta solubilidade de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* em água, já observada em seus respectivos diagramas binários. Svensson e colaboradores mostraram que as interações entre as micelas de surfatante em meio aquoso são repulsivas quando os contraíons são simples e passam a ser fortemente atrativas quando os

contraíons são poliméricos, levando à separação de fases em água (33). Entretanto, apesar de serem formados por contraíons poliméricos, os sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* não separam de fase em uma ampla faixa de concentração em mistura com água, indicando que as cadeias laterais hidrofílicas aumentam a repulsão entre os agregados. O sistema continua a ser governado pela mesma natureza de interações com a adição de *n*-decanol, conforme já proposto por nosso grupo ao comparar diagramas ternários do surfatante C_{16}TABr e do sal complexo C_{16}TAPA$_{30/6000}$ em água e *n*-decanol (35). A fase lamelar formada no sistema do surfatante pode incorporar uma quantidade quase ilimitada de água devido às interações repulsivas de longo alcance entre as bicamadas (103), mas no diagrama dos sais complexos C_{16}TAPA$_{30/6000}$, existe uma grande região de separação de fases (lamelar + água), devido às interações atrativas entre as bicamadas. Com base nestes resultados observados anteriormente e nos diagramas de fase binários dos sais complexos deste estudo, podemos afirmar que apenas os sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* formam fases lamelares com grande capacidade de incorporação de água, porque as cadeias laterais hidrofílicas distribuídas ao longo do poli-íon tornam as interações entre as bicamadas repulsivas.

Coexistência de L_α e L_β

A adição de *n*-decanol leva à formação de fase lamelar em todos os sistemas estudados, mas no caso do sal complexo C_{16}TA$_{\mathbf{3}}$P(SS-Ma), ocorre a formação duas fases lamelares coexistentes, que puderam ser identificadas pelos padrões de SAXS, como exemplificado na Figura 34.

As duas fases são chamadas de L_α e L_β e diferem apenas no

ordenamento das cadeias alquila do surfatante. Resultados de difração de raios-X confirmam a formação de L_β através do aparecimento de um pico de correlação correspondente à distância de 4,2 Å, que é característico da distância entre as cadeias alquila na fase L_β (Figura 35).

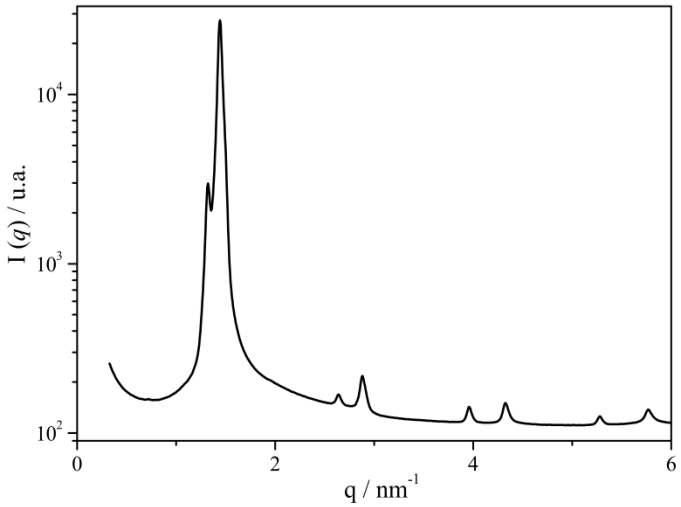


Figura 34: Curva de SAXS de amostra com fases L_α + L_β e composição de 37% de $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), 25% de água e 38% de *n*-decanol.

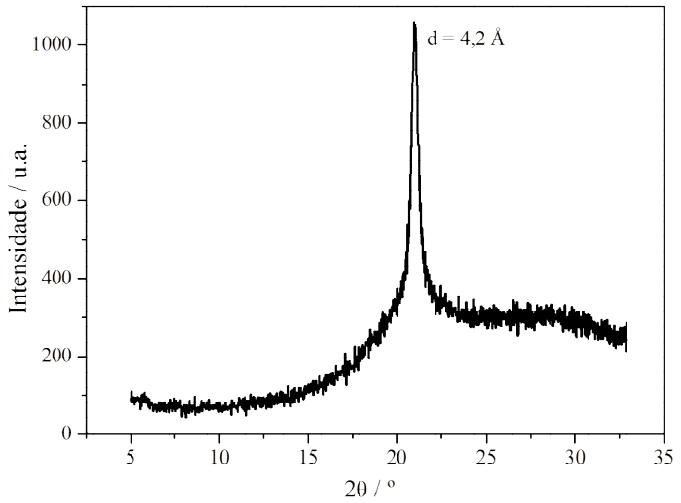


Figura 35: Difratograma de raios-X de amostra de L_α + L_β indicando a presença de um pico correspondente à distância de 4,2 Å.

Esta fase L_β, que coexiste com a L_α, também é conhecida como fase gel e corresponde a um estado em que as cadeias de surfatante e as moléculas de *n*-decanol estão organizadas, e por isso ela apresenta uma distância entre bicamadas maior do que a L_α. A formação da L_β ocorre geralmente com a diminuição da temperatura que aumenta o grau de organização, mas a fase L_β já foi observada à temperatura ambiente para outros sais complexos de $C_{16}TA$ como um resultado da adição de *n*-álcoois com cadeias longas (36, 104, 105). A coexistência das duas fases lamelares à temperatura ambiente reflete a ampla faixa de temperatura da transição de L_α para L_β, como foi demonstrado para outros sais complexos por calorimetria diferencial de varredura (105). Como o sistema está na condição em que ocorre a transição entre as duas fases coexistentes, $L_\alpha + L_\beta$ são representadas nos diagramas de fase apenas como L, para respeitar a regra das fases de Gibbs.

Na região de fases L + I (a fase I será discutida na seção seguinte) no diagrama do sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, nós sugerimos que a fase L também corresponda à coexistência de $L_\alpha + L_\beta$.

Fase Cúbica Bicontínua (I)

No diagrama do sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, após a fase L, observa-se uma região de duas fases (que sugerimos ser L + I), com a adição de *n*-decanol. O resultado de SAXS de uma das amostras desta região está apresentado na Figura 36. Não foi possível analisar amostras da região em que a fase I se forma sozinha, porque é uma região muito concentrada em sal complexo e, consequentemente, ocorrem problemas de homogeneização no preparo de amostras.

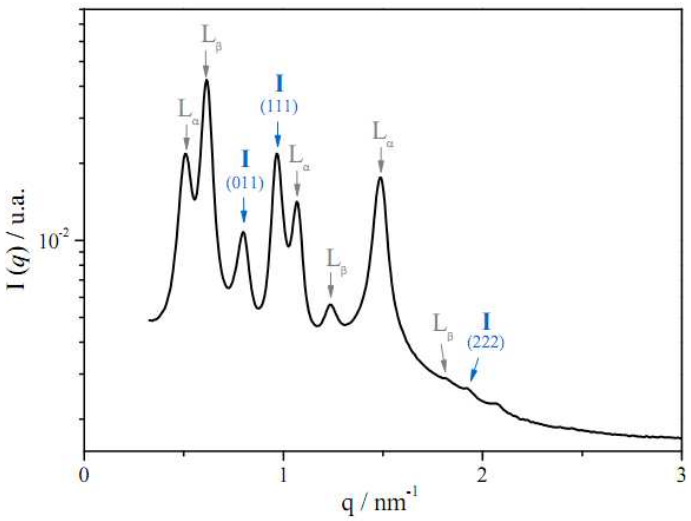


Figura 36: Curva de SAXS de amostra com fases I + L_α + L_β e composição de 45% de C_{16}TAP(MA-MAE**O_{24}**) *69:31*, 29% de água e 26% de *n*-decanol.

A curva apresentada na Figura 36 e os resultados de SAXS de todas as amostras da mesma região são muito complexos: há muitos picos, sendo que alguns deles se sobrepõem, o que dificulta a elucidação da estrutura. Contudo, a partir da posição da região no diagrama de fases e das posições relativas dos picos na curva de SAXS, sugerimos que as amostras desta região sejam formadas por L = L_α + L_β, coexistindo com I, que é uma fase cúbica bicontínua do tipo *Pn3m*. A Figura 36 relaciona cada pico com a respectiva estrutura. Além de dois padrões de repetição típicos de fases lamelares, são observados picos com posições relativas de $2^{1/2}$ e $3^{1/2}$ e $12^{1/2}$ (relativos aos planos com índices de Miller de 011, 111 e 222, respectivamente). Para cristais líquidos, a presença dos dois primeiros picos ($2^{1/2}$ e $3^{1/2}$) é geralmente característica de fase do tipo *Pn3m*.

A hipótese das amostras da região em questão serem formadas por L + I concorda com a evolução das fases no diagrama: a região está posicionada entre regiões de L e H_2 e, portanto, as amostras devem necessariamente ser

formadas por estruturas de baixa curvatura, como é a fase cúbica bicontínua (I).

Fase Hexagonal Reversa (H_2)

Seguindo a linha de diluição proposta em *n*-decanol, o sistema do sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO**$_{24}$**) *69:31* apresenta, após a observação da fase I, uma fase hexagonal reversa (H_2). Já o sistema do sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO**$_5$**) *72:28* não apresenta a fase I, mas sofre uma transição de L para H_2. O resultado de SAXS de uma das amostras com fase H_2 analisadas está apresentado na Figura 37.

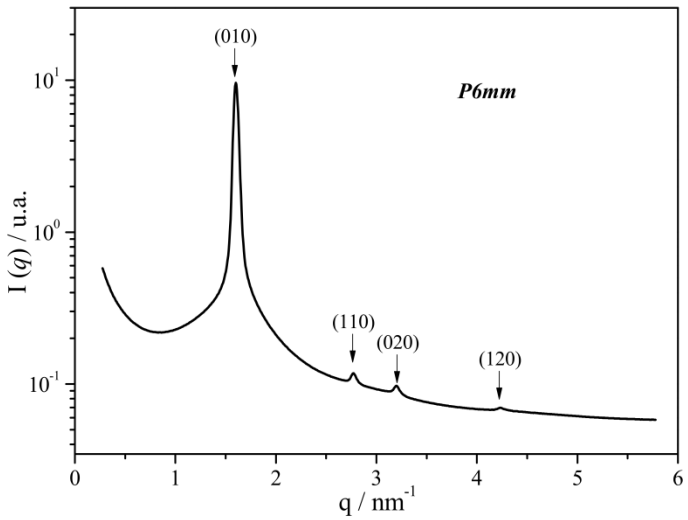


Figura 37: Curva de SAXS de amostra com fase H_2 e composição de 27% de C_{16}TAP(MA-MAEO**$_5$**) *72:28*, 14% de água e 59% de *n*-decanol.

A fase hexagonal reversa foi observada em trabalhos prévios do nosso grupo com sais complexos de C_{16}TAPMA, C_{16}TAPA$_{30}$ e C_{16}TAPA$_{6000}$ em *n*-octanol e água e de C_{16}TAPA$_{6000}$ em *n*-hexanol e água (35, 79), que sugerem que a tendência de formar H_2 está relacionada com a qualidade do solvente

para o sal complexo. No presente estudo, apenas os sistemas de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* apresentam formação de H_2 com a adição de *n*-decanol, indicando que este álcool é um solvente melhor para estes sais complexos do que para os outros investigados neste trabalho. Devido à menor miscibilidade dos outros sais complexos com o álcool, eles possuem uma capacidade limitada de incorporar *n*-decanol: a adição de excesso do solvente à fase lamelar não leva a mudanças na estrutura, mas simplesmente à formação de uma fase composta essencialmente por *n*-decanol.

Fase Micelar Decanólica (L_2)

A grande miscibilidade dos sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* com *n*-decanol é confirmada pela formação de uma fase isotrópica desordenada (L_2) com a adição do álcool à fase H_2. Os resultados de SAXS das amostras de L_2 apresentam um pico de correlação, como no exemplo apresentado na Figura 38.

A distância de correlação calculada a partir do valor de q do pico ($d = 2\pi/q$) é a distância média entre objetos espalhadores presentes na solução, sugerindo que a fase L_2 é composta por micelas reversas.

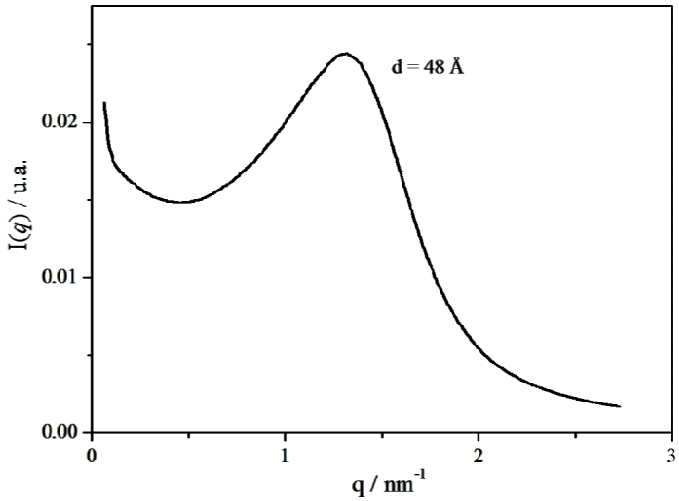


Figura 38: Curva de SAXS de amostra com fase L_2 e composição de 30% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, 12% de água e 58% de *n*-decanol.

Diagramas de fases com n-butanol

Conforme os resultados sumarizados nos diagramas da Figura 39, para todos os sais complexos investigados, a adição de *n*-butanol não leva à formação de fase lamelar (L). Entretanto, nos estudos prévios com os sais complexos $C_{16}TAPA_{30}$ e $C_{16}TAPA_{6000}$ (35), e mesmo com os surfatantes $C_{16}TABr$ e $C_{16}TASO_4$ (103), ocorre a transição para fase lamelar com adição de *n*-butanol, indicando que este álcool também é capaz de atuar como cossurfatante. Todavia, no presente estudo, o *n*-butanol induz sempre a formação de fases isotrópicas.

Para facilitar a comparação do efeito do *n*-butanol nos sistemas com diferentes sais complexos deste trabalho, vamos considerar uma linha de diluição que parte da composição de 70% de sal complexo e 30% de água.

A transição direta da fase hexagonal para fase micelar reversa ($H \rightarrow L_2$) observada para $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P(SS\text{-}Ma)$, $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P(SS\text{-}Ma)$ e $C_{16}TAP(MA\text{-}MAEO_{\mathbf{5}})$ *72:28* não é comum porque a curvatura do agregado geralmente muda gradualmente e, por isso, a fase lamelar é frequentemente intermediária às duas. Aparentemente, isto se deve a dois efeitos: ao aumento da região de fase hexagonal – que indica que a fase H destes sais complexos pode incorporar mais *n*-butanol do que a de $C_{16}TAPA_{30}$ e $C_{16}TAPA_{6000}$ (ver Tabela 8) (35); e ao aumento da região de fase micelar reversa – que indica uma melhor solubilidade dos sais complexos do presente estudo em *n*-butanol, demonstrando que, para estes sistemas, o mesmo atua predominantemente como cossolvente. A Tabela 8 apresenta as estimativas das razões molares de *n*-butanol/$C_{16}TA$ nas fases H formadas antes da transição para a fase L_2. Os resultados também indicam que a capacidade de incorporação de *n*-butanol pelas fases H é maior do que a de *n*-decanol para um mesmo sal complexo.

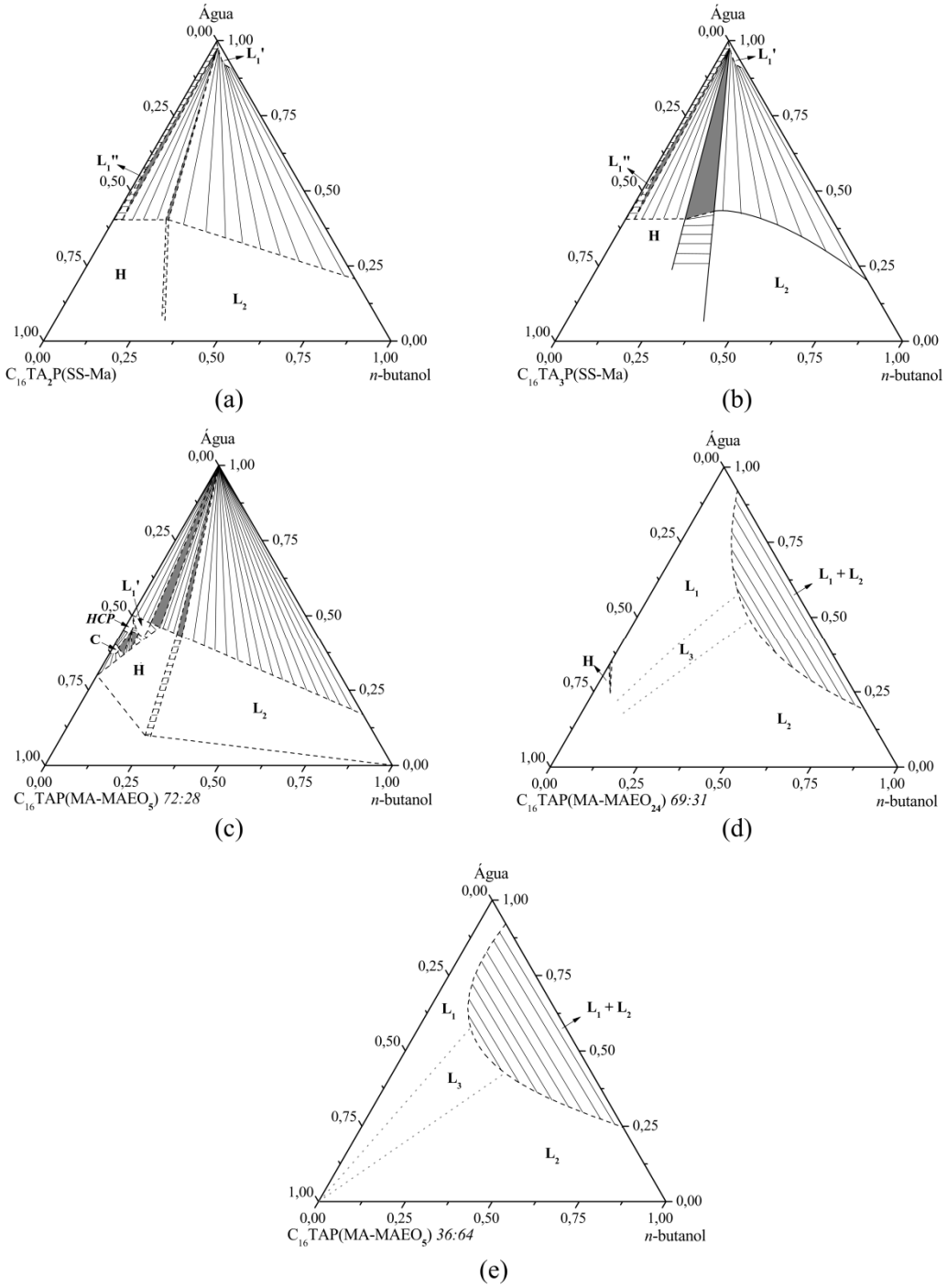


Figura 39: Diagramas de fases ternários de diferentes sais complexos/água/*n*-butanol a 25 ºC. As áreas brancas representam regiões de uma fase; áreas listradas representam regiões de duas fases; áreas cinzas representam regiões de três fases.

Tabela 8: Estimativas de valores de razão molar máxima de *n*-butanol/C_{16}TA em fases hexagonais de diferentes sais complexos.

Sal complexo	Razão molar *n*-butanol/C_{16}TA
$C_{16}TAPA_{30/6000}$ [a]	0,4
$C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma)	2,3
$C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma)	1,7
C_{16}TAP(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *72:28*	2,1

a – Valores estimados a partir dos diagramas da referência (35).

Os diagramas de fases de C_{16}TAP(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-$MAEO_{\mathbf{24}}$) *69:31* apresentam uma tendência que ainda não havia sido observada para sais complexos, de acordo com o nosso conhecimento. A adição de *n*-butanol leva a transformações na estrutura da fase L_1, que passa a ser bicontínua isotrópica (L_3) e, em seguida, micelar reversa (L_2). É importante ressaltar que as linhas mais claras e pontilhadas nos diagramas se referem a estas transformações de estrutura que não são transições de fases verdadeiras (por isso não há região de duas fases entre elas), e que são causadas devido à mudança gradual da qualidade do solvente. Como a água pura é capaz de dissolver cerca de 8% de *n*-butanol e o *n*-butanol é capaz de dissolver cerca de 20% de água, a adição do solvente orgânico à solução micelar aquosa de sal complexo diminui gradualmente a polaridade do meio. Esta variação de polaridade faz com que a curvatura das micelas normais em L_1 diminua até formar uma estrutura bicontínua (L_3), em que a curvatura média do sistema é nula. E a contínua diminuição da polaridade leva, finalmente, à inversão da curvatura das micelas (L_2). Esta tendência já foi

observada anteriormente com a adição de *n*-butanol a sistemas de surfatantes do tipo gemini (106), mas para o C_{16}TAB, a fase que os autores chamam de *L* possivelmente corresponde a este mesmo comportamento (103).

Sendo assim, a adição de *n*-butanol não induz a formação de fases líquido-cristalinas nos sistemas dos sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, que também apresentam uma região grande de fase L_2. Isto demonstra a alta solubilidade destes sais complexos em *n*-butanol e confirma que este álcool atua predominantemente como cossolvente também para estes sistemas.

A formação de cada estrutura induzida pela adição de *n*-butanol será discutida em maior detalhe nas próximas seções.

Fase Micelar Aquosa (L_1)

A fase L_1 existente nos diagramas binários dos sais complexos solúveis em água (C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*) é capaz de incorporar quantidades significativas de *n*-butanol, formando uma grande região de fase L_1 no diagrama ternário (Figura 39).

Os resultados de SAXS das amostras de L_1 contendo *n*-butanol apresentam perfis muito semelhantes aos observados para as amostras na ausência do solvente orgânico. Por exemplo, no caso do sal complexo C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, os dois picos de correlação observados no sistema binário podem também ser observados em misturas com composição de até quase 14% de *n*-butanol (Figura 40). A adição de *n*-butanol apenas torna os picos de correlação mais largos e deslocados para maiores valores de *q*, o que indica que a distância de correlação diminui e fica menos definida.

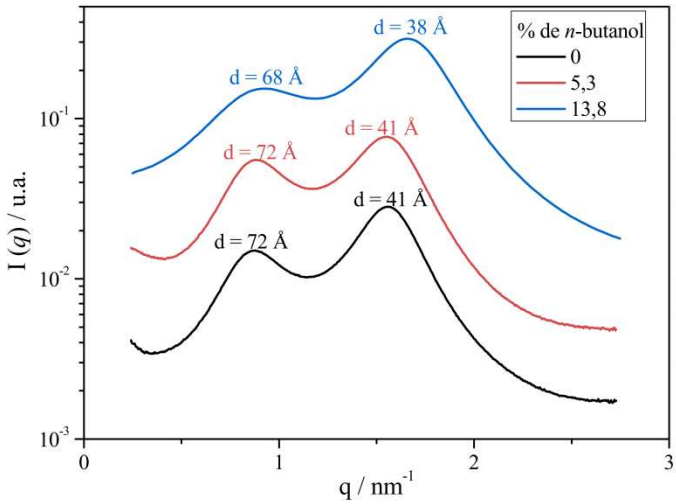


Figura 40: Curvas de SAXS de amostras de L_1 com diferentes concentrações de *n*-butanol e razão fixa entre massas de C_{16}TAP(MA-MAEO**$_{24}$**) *69:31*/água = 1.

Fase Bicontínua Isotrópica (L_3)

Com o contínuo aumento da quantidade de *n*-butanol nos sistemas de C_{16}TAP(MA-MAEO**$_5$**) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO**$_{24}$**) *69:31*, as amostras continuam isotrópicas e, a partir de uma determinada concentração do álcool, as curvas de SAXS apresentam um perfil diferente do observado para L_1. As propriedades das amostras preparadas, bem como resultados de análises das estruturas formadas, indicam que ocorre uma mudança na estrutura da fase que passa a ser bicontínua isotrópica, L_3.

Primeiramente, os resultados dos experimentos de condutimetria realizados durante a adição de água (Figura 41) mostram que existem três estágios diferentes de variação nos valores de condutividade elétrica (σ): A - aumento de σ com aumento da concentração de água; B – adição de água praticamente não altera σ; C – diminuição de σ com aumento da concentração de água.

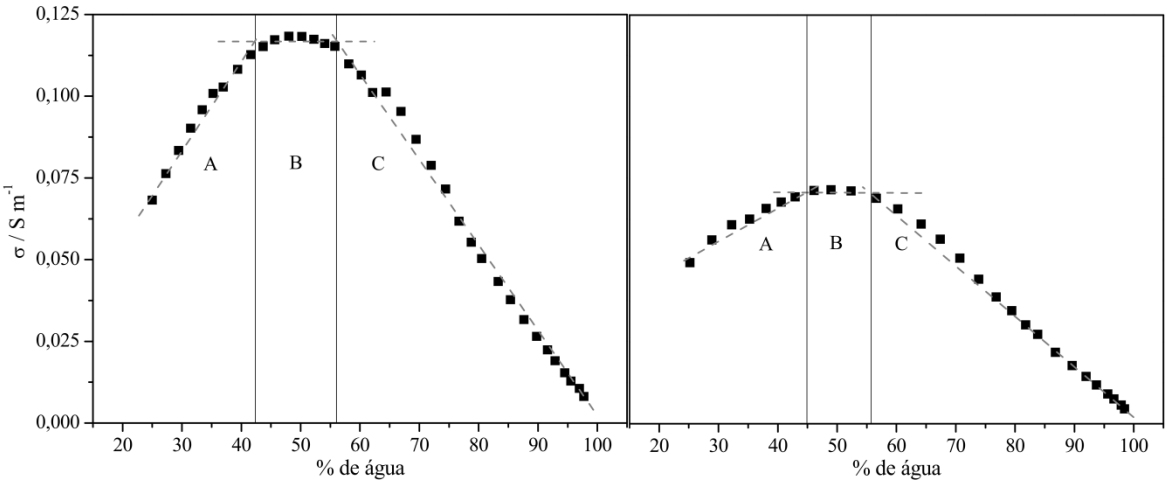


Figura 41: Valores de condutividade como função da % de água em sistemas formados por uma razão fixa entre massas de sal complexo/*n*-butanol = 1. (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64*; (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*.

No estágio A, a água atua como soluto no sistema, uma vez que causa um aumento de condutividade indica que ela está sendo dissolvida ao ser adicionada. No estágio B, os valores de condutividade permanecem constantes, o que é observado quando um dos meios contínuos é adicionado a um sistema bicontínuo. Em seguida, os valores de condutividade diminuem no estágio C, indicando um aumento na concentração do solvente do sistema. Com base nestes resultados é possível afirmar que os estágios A-B-C da adição de água correspondem às transformações na estrutura da fase: $L_2 \rightarrow L_3 \rightarrow L_1$.

Em segundo lugar, durante as medidas de condutividade, foi possível observar visualmente variações significativas na viscosidade do sistema, seguindo as mesmas tendências observadas para a condutividade em cada estágio de adição de água. Estas variações confirmam as transformações sugeridas acima, já que é esperado um aumento de viscosidade do sistema

quando o número de micelas aumenta e vice-versa, e em sistemas bicontínuos, a adição de uma das fases contínuas não altera a viscosidade.

A partir dos resultados da Figura 41, das tendências observadas com a adição de água e da viscosidade (observada visualmente) de todas as amostras preparadas, foi possível estimar as regiões de composição em que se forma L_3. Então, os resultados de SAXS das amostras destas regiões foram analisados para confirmar o tipo de estrutura proposto (Figura 42).

Por se propor uma estrutura bicontínua para o sistema, não foi realizada subtração do espalhamento do solvente. Entretanto, sabe-se que o n-butanol apresenta um pico de correlação em altos valores de q, e que a intensidade da sua curva de espalhamento começa a aumentar a partir de $q > 2$ nm^{-1}. Por isso, os pontos obtidos para esta faixa de q não foram considerados. Através do programa SASfit 0.92.3 (107), foi realizado um ajuste de cada curva ao modelo de Teubner-Strey que descreve o espalhamento de raios-X para sistemas bicontínuos, conforme proposto na referência (108). Através dos ajustes obtidos, foi possível calcular a distância média entre os canais bicontínuos que varia de 37 a 41 Å para todas as amostras analisadas. Além disso, para altos valores de q, observa-se que a intensidade apresenta uma dependência com q^{-4}, prevista pela Lei de Porod para sistemas com interfaces bem definidas, como o que é esperado para sistemas bicontínuos (91).

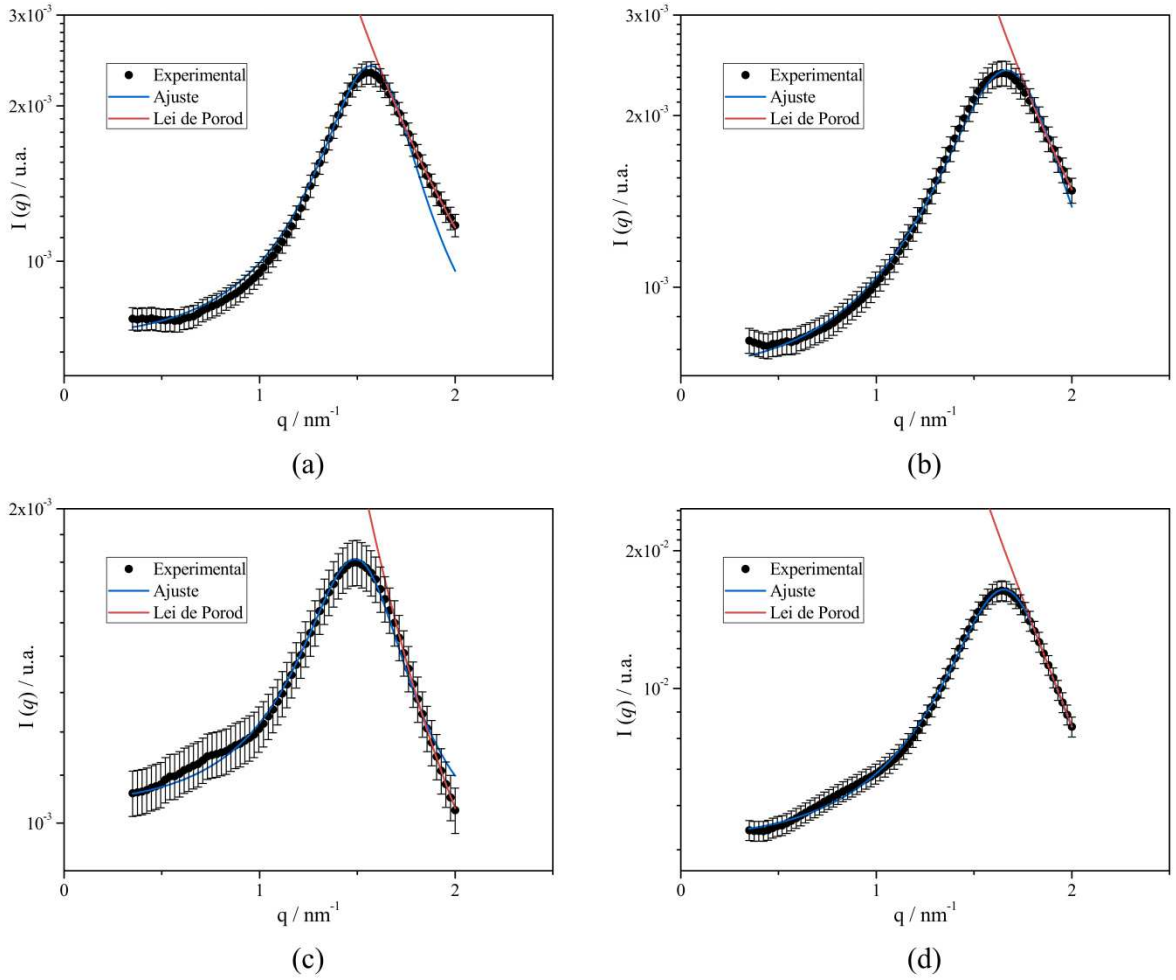


Figura 42: Curvas experimentais de SAXS de amostras de L_3, com os respectivos ajustes pelo modelo de Teubner-Strey e pela Lei de Porod. As composições das amostras são: (a) 44% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*, 41% de água e 15% de *n*-butanol; (b) 38% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*, 38% de água e 24% de *n*-butanol; (c) 27% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, 47% de água e 27% de *n*-butanol; e (d) 38% de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, 38% de água e 24% de *n*-butanol.

Fase Micelar Butanólica (L_2)

Todos os sais complexos estudados neste trabalho apresentam uma

grande região de fase L_2 no diagrama de fases ternário em água e *n*-butanol, demonstrando alta solubilidade neste solvente. Para os sais complexos $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma), $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma) e $C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *72:28*, a fase L_2 é formada através da transição que ocorre com adição de *n*-butanol à fase H, enquanto que para $C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *36:64* e $C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{24}}$) *69:31*, a fase L_2 surge de uma transformação na estrutura da fase isotrópica ($L_1 \rightarrow L_3 \rightarrow L_2$) com a adição do álcool. Além da diferença na maneira de se formar a fase L_2 com a adição de *n*-butanol, as estruturas da fase L_2 também parecem ser diferentes para os dois tipos de sais complexos (insolúveis e solúveis em água), de acordo com os resultados de SAXS.

Nas curvas de SAXS da fase L_2 formada a partir da adição de *n*-butanol à fase H dos sais complexos $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma), $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma) e $C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *72:28*, é possível observar um pico de correlação que fica menos definido, mas que praticamente não muda de posição com a diluição no álcool (Figura 43 a, c, e). Entretanto, um aumento na concentração de água torna os picos mais definidos e os desloca para valores mais baixos de *q*, ou seja, há um aumento nas distâncias de correlação, conforme apresentado na Figura 43 b, d, f. O mesmo comportamento foi observado previamente para o $C_{16}TAPA_y$ (109). Assim como no estudo mencionado, nós propomos que a fase L_2 dos sais complexos $C_{16}TA_{\mathbf{2}}P$(SS-Ma), $C_{16}TA_{\mathbf{3}}P$(SS-Ma) e $C_{16}TAP$(MA-$MAEO_{\mathbf{5}}$) *72:28* em *n*-butanol e água deve ser formada por um meio orgânico contendo micelas reversas, sendo que cada micela é formada por um poli-íon revestido por íons surfatantes que o neutralizam. No trabalho prévio (109), um modelo de cilindros em um arranjo hexagonal foi usado como referência para discutir a disposição das micelas na fase L_2 e as tendências observadas nos espectros de SAXS, e as conclusões podem ser

estendidas para o presente estudo. A adição de *n*-butanol torna os picos menos definidos, porque ocorre um aumento da quantidade de solvente no meio contínuo. Por outro lado, parte da água adicionada vai para o interior da micela e parte é dissolvida em *n*-butanol, aumentando a constante dielétrica do meio, o que permite uma maior dissociação de íons surfatante da micela reversa. Este efeito torna mais importante a repulsão da dupla camada entre os agregados carregados e, por isso, os picos de correlação ficam mais definidos. As tendências de variação na distância de correlação com a adição de álcool ou água foram explicadas pelo efeito da simples diluição e por uma variação na conformação (mais ou menos esticada) do poli-íon que forma a micela reversa (109).

Nos espectros de SAXS da fase L_2 dos sais complexos solúveis em água C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, os picos de correlação também ficam mais definidos com a adição de água e menos definidos com a adição de *n*-butanol, pelos mesmos motivos dos sistemas apresentados anteriormente. Porém, tanto a adição água quanto a adição de *n*-butanol levam a um aumento significativo da distância de correlação (calculada a partir dos picos) (Figura 44). Isto provavelmente significa que, para os sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, a conformação do poli-íon não tem a mesma relação com a variação da distância de correlação causada pela adição de *n*-butanol que existe para os outros sais complexos. Para os sais complexos solúveis em água, o aumento da distância de correlação com a adição de *n*-butanol é governado pelo simples efeito de diluição, que torna os agregados mais distantes.

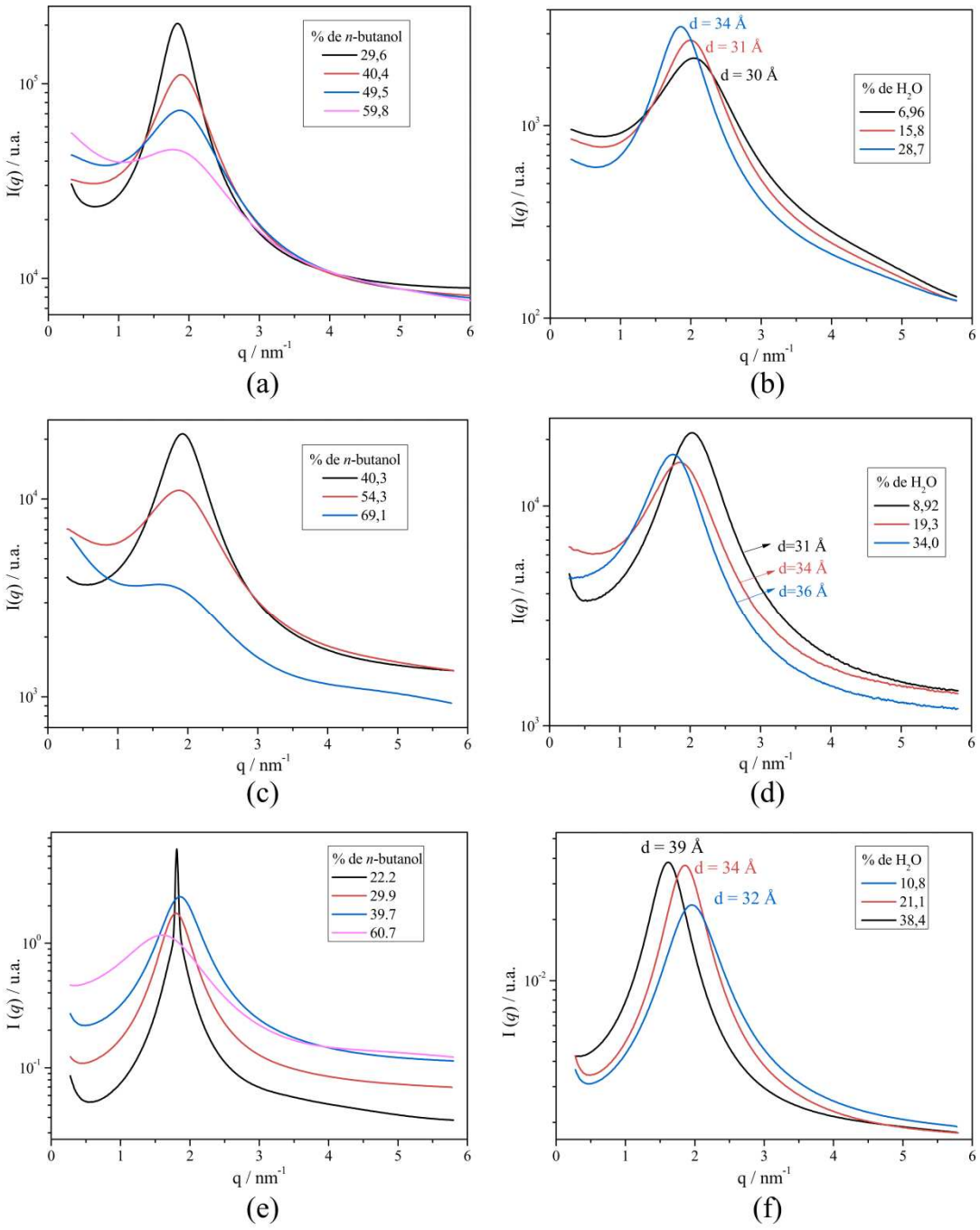


Figura 43: Curvas de SAXS de amostras de L_2: (a) $C_{16}TA_2P$(SS-Ma)/água = 1,4; (b) $C_{16}TA_2P$(SS-Ma)/*n*-butanol = 1; (c) $C_{16}TA_3P$(SS-Ma)/água = 1,8; (d) $C_{16}TA_3P$(SS-Ma)/*n*-butanol = 0,6; (e) $C_{16}TAP(MA\text{-}MAEO_5)$ *72:28*/água = 1,8; (f) $C_{16}TAP(MA\text{-}MAEO_5)$ *72:28*/*n*-butanol = 1.

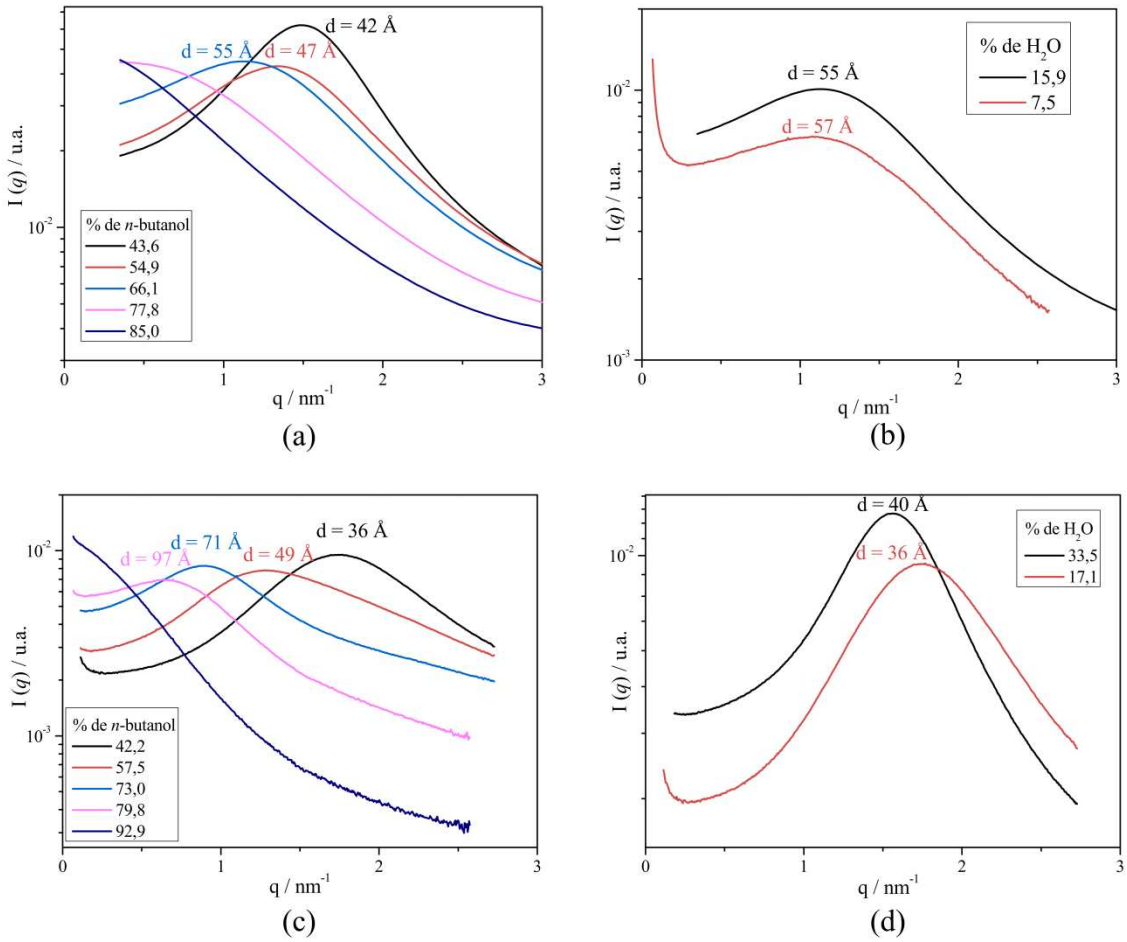


Figura 44: Curvas de SAXS de amostras de L_2: (a) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*/água = 1; (b) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*/*n*-butanol = 0,3; (c) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*/água = 2,4; (d) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*/*n*-butanol = 0,9.

Também foram obtidas curvas de SAXS de amostras muito diluídas dos sais complexos em que não foram observados picos de correlação. A partir destes resultados, foi possível utilizar o software SASfit (107) para buscar um modelo e ajustá-lo às curvas experimentais. O modelo que resultou nos melhores ajustes foi o de cilindro com raio *R* e comprimento *L*, conforme apresentado nas Figuras 45, 46 e 47.

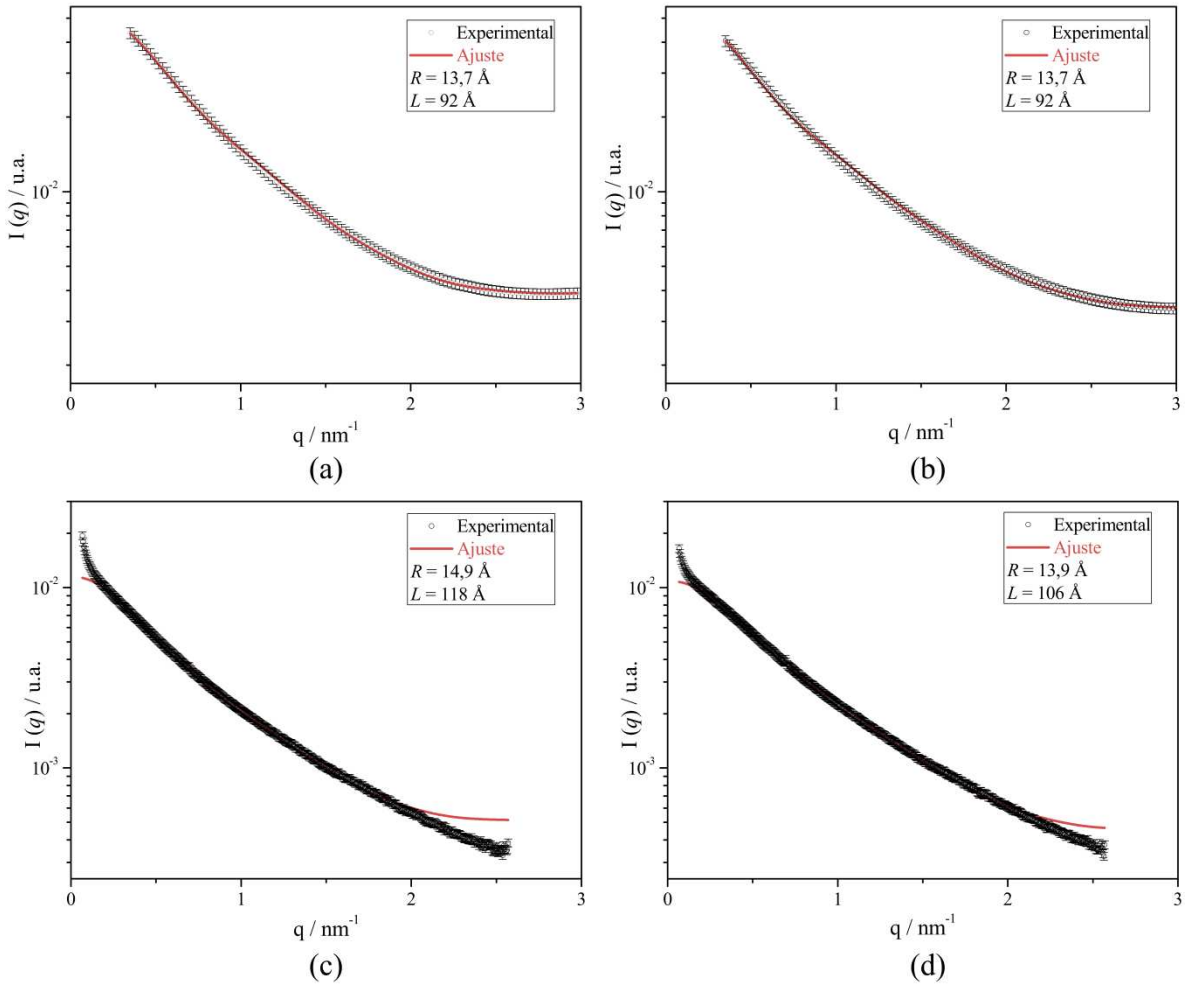


Figura 45: Curvas experimentais de SAXS de amostras de L_2, com os respectivos ajustes usando o modelo de cilindros do SASFit (107) e os parâmetros obtidos para amostras com composição em % de C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* / água / *n*-butanol: (a) 3,5 / 16,3 / 80,2; (b) 4,2 / 8,8 / 87,0; (c) 4,3 / 4,9 / 90,8; (d) 4,9 / 2,1 / 93,0.

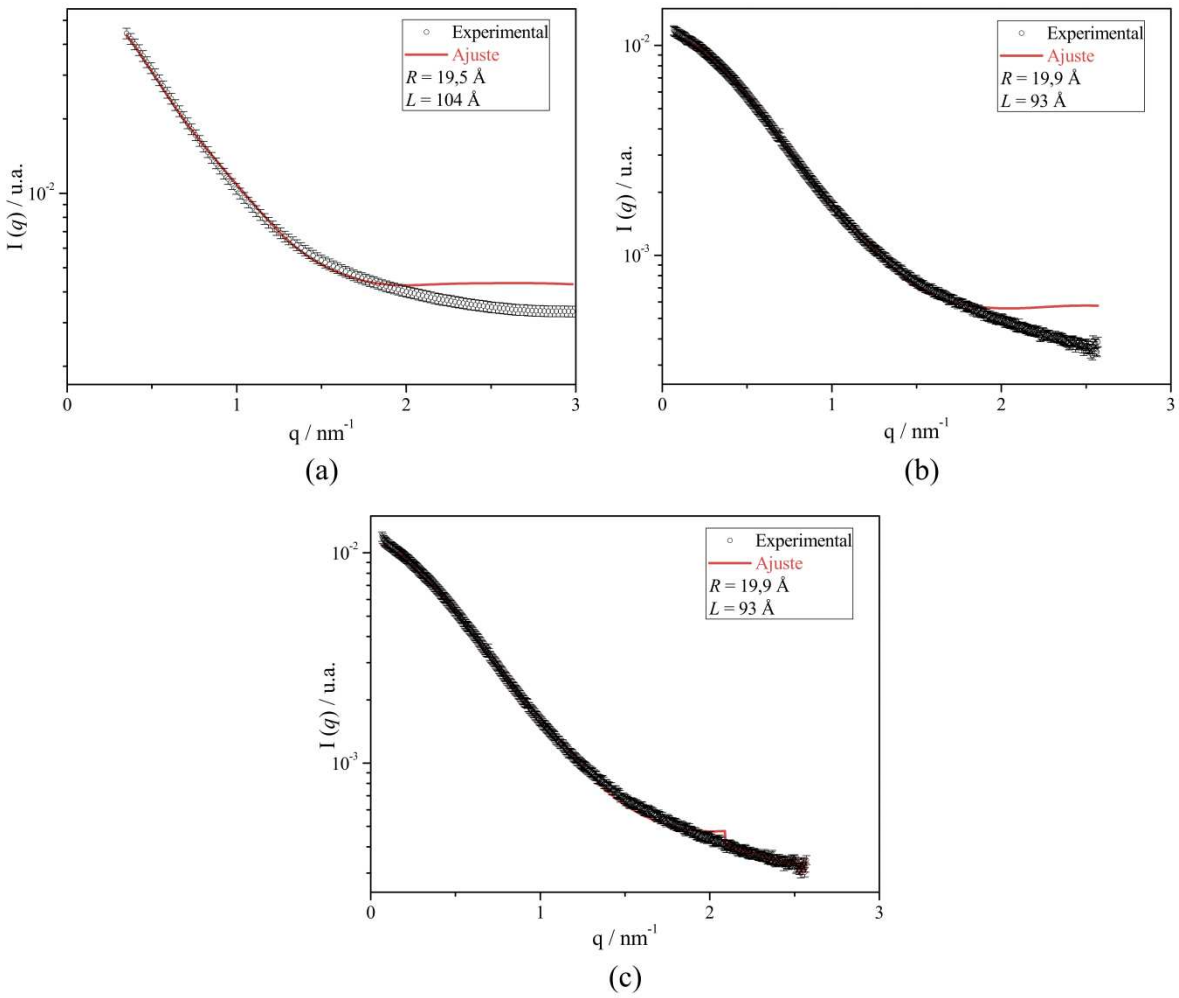


Figura 46: Curvas experimentais de SAXS de amostras de L_2, com os respectivos ajustes usando o modelo de cilindros do SASFit (107) e os parâmetros obtidos para amostras com composição em % de C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* / água / *n*-butanol: (a) 4,1 / 8,7 / 87,2; (b) 4,8 / 4,9 / 90,3; (c) 5,0 / 2,1 / 92,9.

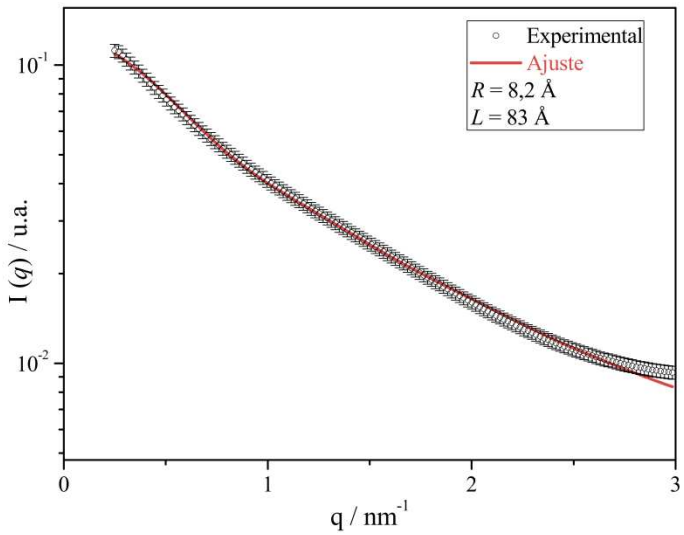


Figura 47: Curva experimental de SAXS de amostras de L_2 com composição de 9,1 % de C_{16}TAP(MA-MAEO**5**) *36:64*, 7,8% de água e 83,1% de *n*-butanol, e o respectivo ajuste usando o modelo de cilindros do SASFit (107) e os parâmetros obtidos.

É possível observar que os valores obtidos para o comprimento do cilindro (*L*), são muito menores (variando de 83 a 118 Å) do que os valores esperados para uma cadeia do poli-íon esticada (estimados a partir da massa molar dos copolímeros: 1132 Å para o C_{16}TAP(MA-MAEO**5**) *72:28*, 1459 Å para o C_{16}TAP(MA-MAEO**5**) *36:64* e 577 Å para o C_{16}TAP(MA-MAEO**24**) *69:31*). Uma possibilidade é de que, com a presença dos grupos EO, a estrutura formada em meio orgânico por estes sais complexos seja diferente da proposta no trabalho anterior para a fase L_2 dos sais complexos $C_{16}TAPA_y$.

Já os valores do raio do cilindro (*R*) são similares para um mesmo sal complexo e parecem estar relacionados à quantidade de grupos EO: quanto maior a % de EO no sal complexo (Tabela 1), maior o raio obtido para o agregado cilíndrico (Figuras 45, 46 e 47). Apesar de ainda não termos uma

proposta clara da estrutura dos agregados da fase L_2 dos sais complexos etoxilados, podemos afirmar que eles são capazes de incorporar grande quantidade de água que deve estar dissolvida no interior formado pelo polímero hidrofílico. Além disso, presumivelmente, a estrutura do copolímero (com cadeias laterais hidrofílicas neutras de diferentes tamanhos e diferentes quantidades) deve estar relacionada com a estrutura do agregado.

No Anexo 1, é apresentado um artigo publicado no *Journal of Physical Chemistry B* (74) que descreve com maiores detalhes o efeito da adição de *n*-álcoois aos sistemas dos sais complexos $C_{16}TA_{\mathbf{n}}P(SS\text{-}Ma)$. O manuscrito referente aos sistemas ternários dos sais complexos $C_{16}TAP(MA\text{-}MAEO_{\mathbf{n}})$ *x:y* ainda está em fase de elaboração.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho trouxe importantes contribuições para a compreensão do efeito de diferentes copolímeros iônicos nas propriedades de soluções de surfatantes de cargas opostas, mostrando que há várias formas de controlar estas propriedades através de alterações na estrutura polimérica, que vão desde o tipo da natureza química dos comonômeros até a arquitetura macromolecular.

O estudo do comportamento de fases em água dos sais complexos $C_{16}TA_{\mathbf{n}}P(SS\text{-}Ma)$ mostrou que o copoliânion aleatório com comonômeros hidrofóbicos e hidrofílicos oferece novas possibilidades para controlar a forma das micelas e o grau de ordenamento das mesmas, o que tem consequência direta em propriedades como a reologia do sistema. Verificou-se que a distribuição aleatória de unidades hidrofóbicas e hidrofílicas presentes no mesmo poli-íon evita a formação de estruturas líquido-cristalinas na fase concentrada com excesso de água (L_1"). Os resultados indicaram também que os anéis aromáticos dos comonômeros estireno sulfonato são capazes de se incorporar mais no interior da micela reduzindo a sua curvatura. Mas esta incorporação pode ser contrabalanceada se houver mais grupos carboxilatos carregados e ligados aos surfatantes de cargas opostas, o que pode ser facilmente controlado através de uma titulação.

Através dos experimentos de SAXS, foram identificadas as estruturas formadas pelas misturas dos sais complexos de $C_{16}TAP(MA\text{-}MAEO_{\mathbf{n}})$ *x:y* com água em diversas concentrações, o que permitiu compreender o comportamento de fases de 3 novos sais complexos com cadeias laterais hidrofílicas neutras de diferentes tamanhos e em diferentes proporções. A

comparação entre os três diagramas de fases mostrou que alterações na estrutura de poli-íons de um mesmo tipo também podem afetar profundamente o comportamento de fases do sistema, levando a uma grande variedade de estruturas. Pela variação do comprimento da cadeia lateral, do número de comonômeros neutros e da concentração de sal complexos, é possível controlar características estruturais e, como consequência, controlar propriedades como solubilidade e comportamento reológico. Em particular, foi possível verificar que, a partir de uma determinada fração mássica de grupos de óxido de etileno, o enxerto de cadeias laterais é eficiente para tornar os sais complexos solúveis em água.

Com a obtenção do C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e do C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* que são solúveis em água, foi possível estudar pela primeira vez o processo de micelização de sais complexos puros, através de técnicas simples como tensiometria e fluorescência. Os agregados formados em solução aquosa diluída foram caracterizados pelas técnicas de DLS, difusiometria por RMN e SAXS, mostrando que as cadeias laterais formam uma camada externa hidrofílica, que é a responsável por evitar que os agregados se concentrem e ocorra uma separação de fases. Com a obtenção destes sais complexos solúveis em água, abre-se uma nova perspectiva para o estudo deste tipo de sistema e amplia-se o seu potencial de aplicações para meios aquosos, como por exemplo, para liberação controlada de fármacos. Outra propriedade muito interessante dos sais complexos C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* e do C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* é a sua termossensibilidade, que pode ser explorada como um gatilho em diferentes aplicações, tais como preparação de emulsões pelo método PIT (método da temperatura de inversão de fase). Todas estas propriedades, também ampliam

a possibilidade de utilização dos sais complexos em outras áreas acadêmicas, como pretendemos fazer futuramente, através do emprego destes sais complexos solúveis no preparo, revestimento e estabilização de nanopartículas inorgânicas, sendo que, variações de temperatura podem ser uma forma de induzir e controlar a associação destas nanopartículas.

Além da caracterização em sistemas binários com água, todos os sais complexos preparados neste trabalho foram investigados em sistemas ternários, para avaliar o efeito da adição de *n*-butanol e *n*-decanol nas estruturas formadas pelos sais complexos de copolímeros. Foi possível observar que, sais complexos preparados com um mesmo surfatante, mas com copolímeros de diferentes estruturas, apresentam diferenças significativas no comportamento de fases, que são governadas principalmente pela afinidade do sal complexo resultante com o solvente adicionado, e que pode levar à formação de novas estruturas ou a transições de fases não usuais.

Tendo em vista que a avaliação sistemática das informações obtidas é uma ferramenta importante para controlar um sistema de acordo com suas necessidades, o conjunto de todos os dados obtidos e interpretações feitas neste trabalho indica que através de variações na estrutura polimérica – que podem ser feitas de infinitas maneiras modificando apenas a síntese – é possível aumentar a gama de possíveis propriedades de sais complexos, expandindo o seu universo de possibilidades de aplicações.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) Piculell, L.; Lindman, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, *41*, 149-178.

(2) Faul, C. F. J.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 673-683.

(3) Hössel, P.; Dieing, R.; Nörenberg, R.; Pfau, A.; Sander, R. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2000**, *22*, 1-10.

(4) Evans, D. F.; Wennerström, H. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*; 2nd ed.; Wiley-VCH: New York, 1999.

(5) Singh, S. *Phys. Rep.* **2000**, *324*, 107-269.

(6) Bisoyi, H. K.; Kumar, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 306-319.

(7) Fairhurst, C. E.; Fuller, S.; Gray, J.; Holmes, M. C.; Tiddy, G. J. T. In *Handbook of Liquid Crystals Vol. 3*; Demus, D.; Goodby, J. W.; Gray, G. M.; Spiess, H. W.; Vill, V., Eds.; Weinhein, 1998.

(8) Tiddy, G. J. T. *Phys. Rep.* **1980**, *57*, 1-46.

(9) Kwak, J. C. T. *Polymer-Surfactant Systems*; Marcel Dekker: New York, 1998.

(10) Medcalf, Jr., R. F.; Visscher, M. O.; Knochel, J. R.; Dahlgren, R. M. *US Patent 5,064,555*. **1991**.

(11) Rhein, L. D.; Robbins, C. R.; Fernee, K.; Cantore, R. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1986**, *37*, 125-139.

(12) Decoster, S.; Beauquey, B. *US Patent 6,417,145 B1*. **2002**.

(13) Garnier, N.; Cauwet-Martin, D.; Restle, S. *US Patent 6,511,669 B1*. **2003**.

(14) Yamazaki, R. *US Patent 2004/0136942 A1*. **2004**.

(15) Wagman, J. *US Patent 4,210,161*. **1980**.

(16) Uehara, N. *US Patent 7,462,585 B2*. **2008**.

(17) Homma, I.; Okada, N. *US Patent 4,381,259*. **1983**.

(18) Sandhu, S. S.; Robbins, C. R.; Cheng, W.-M.; Patel, A. *US Patent 5,580,494*. **1996**.

(19) Wells, R. L. *US Patent 5,573,709*. **1996**.

(20) Ober, C. K.; Wegner, G. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 17-31.

(21) Kistenmacher, A.; Antonietti, M.; Conrad, J. *US Patent 5,863,956*. **1999**.

(22) Li, N.; Wang, J.-G.; Zhou, H.-J.; Sun, P.-C.; Chen, T.-H. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4241-4249.

(23) Leung, P. S.; Goddard, E. D.; Han, C.; Glinka, C. J. *Colloids Surf.* **1985**, *13*, 47-62.

(24) Goddard, E. D.; Leung, P. S.; Padmanabhan, K. P. A. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1991**, *42*, 19-34.

(25) Leung, P. S.; Goddard, E. D. *Langmuir*. **1991**, *7*, 608-609.

(26) Scholz, M. T. *US Patent 5,908,619*. **1999**.

(27) Schwartz, K. N.; Smith, K. W.; Chen, S.-R. T. *US Patent 7,575,057 B2*. **2009**.

(28) Argillier, J.; Henaut, I. *US Patent 7,521,482 B2*. **2009**.

(29) Bavouzet, B.; Beyermann, J.; Herve, P. *US Patent 7,579,400 B2*. **2009**.

(30) Thalberg, K.; Lindman, B.; Karlström, G. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6004-6011.

(31) Svensson, A.; Piculell, L.; Cabane, B.; Ilekti, P. *J. Phys. Chem. B*. **2002**, *106*, 1013-1018.

(32) Svensson, A.; Norrman, J.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 10332-10340.

(33) Svensson, A.; Piculell, L.; Karlsson, L.; Cabane, B.; Jönsson, B. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 8119-8130.

(34) Norrman, J.; Lynch, I.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 8402-8410.

(35) Bernardes, J. S.; Piculell, L.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B*. **2011**, *115*, 9050-9058.

(36) Bernardes, J. S.; Norrman, J.; Piculell, L.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 23433-23442.

(37) Janiak, J.; Piculell, L.; Olofsson, G.; Schillén, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3126-3138.

(38) Bronich, T. K.; Kabanov, A. V.; Kabanov, V. A.; Yu, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules*. **1997**, *30*, 3519-3525.

(39) Kabanov, A. V.; Bronich, T. K.; Kabanov, V. A.; Yu, K.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9941-9942.

(40) Bronich, T. K.; Nehls, A.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Colloids Surf., B*. **1999**, *16*, 243-251.

(41) Bronich, T. K.; Popov, A. M.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Langmuir*. **2000**, *16*, 481-489.

(42) Solomatin, S. V.; Bronich, T. K.; Bargar, T. W.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Langmuir*. **2003**, *19*, 8069-8076.

(43) Solomatin, S. V.; Bronich, T. K.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Langmuir*. **2004**, *20*, 2066-2068.

(44) Solomatin, S. V.; Bronich, T. K.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Langmuir*. **2007**, *23*, 2838-2842.

(45) Thunemann, A. F.; Beyermann, J.; Kukula, H. *Macromolecules*. **2000**,

33, 5906-5911.

(46) Gohy, J.-F.; Mores, S.; Varshney, S. K.; Jérôme, R. *Macromolecules*. **2003**, *36*, 2579-2581.

(47) Pispas, S. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 8351-8359.

(48) Pispas, S. *Soft Matter*. **2011**, *7*, 474-482.

(49) Stepanek, M.; Matejicek, P.; Procházka, K.; Filippov, S. K.; Angelov, B.; Slouf, M.; Mountrichas, G.; Pispas, S. *Langmuir*. **2011**, *27*, 5275-5281.

(50) Hervé, P.; Destarac, M.; Berret, J.-F.; Lal, J.; Oberdisse, J.; Grillo, I. *Europhys. Lett.* **2002**, *58*, 912-918.

(51) Berret, J.-F.; Cristobal, G.; Hervé, P.; Oberdisse, J.; Grillo, I. *Eur. Phys. J. E*. **2002**, *9*, 301-311.

(52) Berret, J.-F.; Hervé, P.; Aguerre-Chariol, O.; Oberdisse, J. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 8111-8118.

(53) Berret, J.-F.; Vigolo, B.; Eng, R.; Hervé, P.; Grillo, I.; Yang, L. *Macromolecules*. **2004**, *37*, 4922-4930.

(54) Berret, J.-F.; Oberdisse, J. *Phys. B*. **2004**, *350*, 204-206.

(55) Berret, J.-F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164703-164710.

(56) Nisha, C. K.; Basak, P.; Manorama, S. V.; Maiti, S.; Jayachandran, K. N. *Langmuir*. **2003**, *19*, 2947-2955.

(57) Nisha, C. K.; Manorama, S. V.; Jayachandran, K. N.; Maiti, S. *Langmuir*. **2004**, *20*, 8468-8475.

(58) Balomenou, I.; Bokias, G. *Langmuir*. **2005**, *21*, 9038-9043.

(59) Tsolakis, P.; Bokias, G. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 393-398.

(60) Jones, J. A.; Novo, N.; Flagler, K.; Pagnucco, C. D.; Carew, S.; Cheong, C.; Kong, X. Z.; Burke, N. A. D.; Stöver, H. D. H. *J. Polym. Sci. Part A:*

Polym. Chem. **2005**, *43*, 6095-6104.

(61) Hammersley, A. *FIT2D: an introduction and overview*; European Synchrotron Radiation Facility Internal Report, 1997.

(62) Jakes, J. *Czech. J. Phys.* **1988**, *B 38*, 1305-1316.

(63) Stepanek, P. *Dynamic light scattering: the method and some applications*; Brown, W., Ed.; Oxford University Press: Oxford, 1993; pp. 177-240.

(64) Jakes, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, *60*, 1781-1797.

(65) Stepanek, P.; Tuzar, Z.; Kadlec, P.; Cernoch, P.; Kriz, J. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2007**, *12*, 3-12.

(66) Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2523-2526.

(67) Price, W. S. *NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications*; 1st ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2009.

(68) Kimmich, R. *NMR: tomography, diffusometry, relaxometry*; 1st ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1997; Vol. 432.

(69) Dong, D. C.; Winnik, M. A. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2560-2565.

(70) Melo, J. S.; Costa, T.; Miguel, M. G.; Lindman, B.; Schillén, K. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 12605-12621.

(71) Hansson, P.; Almgren, M. *Langmuir*. **1994**, *10*, 2115-2124.

(72) Zhou, S.; Yeh, F.; Burger, C.; Chu, B. *J. Phys. Chem. B*. **1999**, *103*, 2107–2112.

(73) Gao, Z.; Kwak, J. C. T.; Wasylishen, R. E. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *126*, 371–376.

(74) Percebom, A. M.; Piculell, L.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B*. **2012**, *116*, 2376-2384.

(75) Clerck, M. *J. Phys. II France 6*. **1996**, 961-968.

(76) Imai, M.; Yoshida, I.; Iwaki, T.; Nakaya, K. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044906 1-9.

(77) Soni, S. S.; Brotons, G.; Bellour, M.; Narayanan, T.; Gibaud, A. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 15157-15165.

(78) Piculell, L.; Svensson, A.; Norrman, J.; Bernardes, J. S.; Karlsson, L.; Loh, W. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1419-1434.

(79) Bernardes, J. S.; Loh, W. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 411-420.

(80) Piculell, L.; Norrman, J.; Svensson, A.; Lynch, I.; Bernardes, J. S.; Loh, W. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *147-148*, 228-236.

(81) Zhou, S.; Burger, C.; Yeh, F.; Chu, B. *Macromolecules*. **1998**, *31*, 8157-8163.

(82) Zeng, X.; Liu, Y.; Impéror-Clerc, M. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 5174-5179.

(83) Saeki, S.; Kuwahara, N.; Nakata, M.; Kaneko, M. *Polymer*. **1976**, *17*, 685-689.

(84) Winnik, F. M.; Ringsdorf, H.; Venzmer, J. *Langmuir*. **1991**, *7*, 905-911.

(85) Paredes, S.; Tribout, M.; Sepulveda, L. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1871-1875.

(86) Hansson, P.; Almgren, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16684-16693.

(87) Choi, L.-S.; Kim, O.-K. *Langmuir*. **1994**, *10*, 57-60.

(88) Thalberg, K.; Stam, J. van; Lindblad, C.; Almgren, M.; Lindmant, B. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8975-8982.

(89) Hayakawa, K.; Santerre, J. P.; Kwak, J. C. T. *Macromolecules*. **1983**, *16*, 1642-1645.

(90) Cabaleiro-Lago, C.; Nilsson, M.; Söderman, O. *Langmuir*. **2005**, *21*,

11637-11644.

(91) Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press Inc.: London, 1982.

(92) Brunner-Popela, J.; Glatter, O. *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 431-442.

(93) Weyerich, B.; Brunner-Popela, J.; Glatter, O. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 197-209.

(94) Glatter, O. *J. Appl. Cryst.* **1979**, *12*, 166-175.

(95) Spinozzi, F. *http://www.isf.univpm.it/biophysics/software.htm*.

(96) Santos, S. F.; Zanette, D.; Fischer, H.; Itri, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *262*, 400-408.

(97) Manet, S.; Lecchi, A.; Impéror-Clerc, M.; Zholobenko, V.; Durand, D.; Oliveira, C. L. P.; Pedersen, J. S.; Grillo, I.; Meneau, F.; Rochas, C. *J. Phys. Chem. B*. **2011**, *115*, 11318-11329.

(98) Bhat, R.; Timasheff, S. N. *Protein Sci.* **1992**, *1*, 1133-1143.

(99) Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Application to Chemistry, Biology, and Physics*; Dover Publications Inc.: New York, 2000; pp. 143-144.

(100) Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*; 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2002.

(101) Ospinal-Jiménez, M.; Pozzo, D. C. *Langmuir*. **2011**, *27*, 928-935.

(102) Hassan, N.; Barbosa, L. R. S.; Itri, R.; Ruso, J. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *362*, 118-126.

(103) Fontell, K.; Khan, A.; Lindström, B.; Maciejewska, D.; Puang-Ngern, S. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 727-742.

(104) Norrman, J.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 13364-13370.

(105) Bernardes, J. S. University of Campinas, 2008.

(106) Wei, X.; Fu, S.; Yin, B.; Sang, Q.; Sun, D.; Dou, J.; Wang, Z.; Chen, L. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *287*, 146–150.

(107) Kohlbrecher, J. *SASfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data*; 2009.

(108) Teubner, M.; Strey, R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3195-3200.

(109) Bernardes, J. S.; Silva, M. A.; Piculell, L.; Loh, W. *Soft Matter*. **2010**, *6*, 144-153.

7. ANEXOS

A seguir são apresentados três manuscritos resultantes desta tese, sendo que o primeiro já foi publicado na Revista *Journal of Physical Chemistry B*, e os outros serão submetidos em breve.

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*. Copyright 2012 American Chemical Society.

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B

Article

pubs.acs.org/JPCB

Polyion–Surfactant Ion Complex Salts Formed by a Random Anionic Copolyacid at Different Molar Ratios of Cationic Surfactant: Phase Behavior with Water and *n*-Alcohols

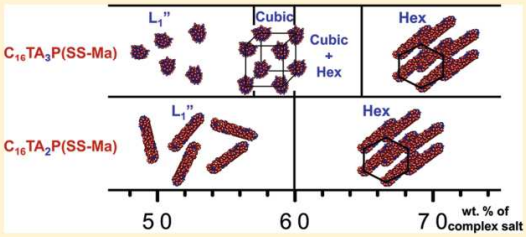
Ana Maria Percebom,[†] Lennart Piculell,[‡] and Watson Loh*[,†]

[†]Institute of Chemistry, University of Campinas (UNICAMP), Caixa Postal 6154, Campinas, SP 13083-970, Brazil

[‡]Physical Chemistry 1, Center for Chemistry and Chemical Engineering, Lund University, P.O. Box 124, S-221 00 Lund, Sweden

Supporting Information

ABSTRACT: The presence of acid groups with different pK_a values in the anionic copolymer poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid), P(SS-Ma), allowed the preparation of complex salts with a variable fraction of anionic groups neutralized by cationic surfactant in the copolymer via controlled titration with hexadecyltrimethylammonium hydroxide, C_{16}TAOH. Two new complex salts were selected for detailed phase studies, $C_{16}TA_2P$-(SS-Ma) and $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), where both had 100% charged styrene sulfonate groups, but the fraction of charged carboxylate groups on the polyion was 50% or 100%, respectively. These complex salts thus contained both hydrophobic (styrene sulfonate) and hydrophilic (carboxylate) charged groups, and the ratio between the two could be altered by titration. These features were found to have consequences for the phase behavior in water and in ternary mixtures with water and *n*-alcohols for the two complex salts, which differed compared to complex salts containing homo- or copolyions with only carboxylate or styrene sulfonate charged groups. For both complex salts, binary mixtures with water produced, in the dilute region, two isotropic phases in equilibrium, the bottom (concentrated) one displaying increasing viscosity with increasing concentration. For the complex salt $C_{16}TA_2P$(SS-Ma), there was evidence of micellar growth to form anisometric aggregates at high concentrations. For the $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) complex salt, this was not observed, and the isotropic phase was followed by a narrow region of cubic phase. In both cases, concentrations above ca. 60 wt % produced a hexagonal phase. For ternary mixtures with *n*-alcohols, the general trend was that a short-chain alcohol such as *n*-butanol acted as a cosolvent dissolving the aggregates, whereas with *n*-decanol, a cosurfactant effect was observed, inducing the formation of lamellar phases. Visual inspection (also between crossed polarizers), small angle X-ray scattering (SAXS) and diffusion nuclear magnetic resonance (NMR) were used in these studies.



INTRODUCTION

Mixtures of oppositely charged polymers and surfactants in water display associative phase separation as a notable feature.[1] Because of the strong electrostatic attraction, a phase enriched in polyion and ionic surfactant molecules is formed and can exhibit different types of structure (liquid crystalline or disordered micellar systems) making these systems suitable for several applications: as templates, for drug delivery, in cosmetics, and others.[2−4] A considerable number of studies has been developed in order to understand the phase behavior and the interactions involving these species formed by polyions and oppositely charged surfactants. In order to simplify the study of this complex phase behavior, Svensson and co-workers proposed a new strategy,[5] involving the preparation of pure polyion−surfactant ion complex salts (free of simple counterions), which has been applied in several recent studies.[5−19] These studies are important to elucidate how one may control the structure of the (meso)phases formed by these complex salts and their miscibility with water, in terms of the surfactant and polyion features as well as the nature of an added third component.

The focus of the present study is on the consequences of changing the polyion properties. The chemical nature of the charged units of the polyion plays an important role in the involved interactions as verified by Hansson et al.,[20] when comparing complexes formed by sodium polyacrylate, NaPA, and sodium poly 4-styrene sulfonate, NaPSS, with the same cationic surfactant, dodecyltrimethylammonium bromide, C_{12}TABr. The latter study concluded that the hydrophobic contribution to the interaction between NaPSS and the surfactant is important, whereas for the complex salt formed with polyacrylate, the interaction is essentially electrostatic. Although both polyions are vinyl based, their complexes presented different phase behavior in water, due to the difference in the hydrophobicity of the pendant ionic groups.

In the present work, the random anionic copolymer poly(4-styrene sulfonic-co-maleic acid), P(SS-Ma), containing equal

Received: October 27, 2011
Revised: January 5, 2012
Published: January 30, 2012

ACS Publications © 2012 American Chemical Society

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*. Copyright 2012 American Chemical Society.

amounts of the two acidic monomers, was used to prepare two complex salts to study the combined effect of carboxylate (hydrophilic) and benzenesulfonate (hydrophobic) ionic groups in the same polyion on the complex salt aqueous phase behavior. The present study is also concerned with the effects of varying the fraction of charged carboxylate units neutralized by cationic surfactant molecules along the chain. For this purpose, P(SS-Ma), was titrated with the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium hydroxide, C_{16}TAOH, to prepare the complex salts $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) and $C_{16}TA_3P$(SS-Ma). The first possessed surfactant molecules as counterions to all 4-styrene sulfonate groups and half of the carboxylate groups of the maleic acid monomers, the other half remaining as uncharged carboxylic acid groups. In the second complex salt, all titratable groups were charged and neutralized by $C_{16}TA^+$. Note that not only the total fraction of charged groups in the two complex salts was different but also the relative proportions of hydrophobic/hydrophilic charged groups.

Previously, Norrman et al. investigated the effect of varying the polyion charge density using $C_{16}TA^+$ complex salts containing copolyions of acrylate and *uncharged* comonomers in different proportions, namely, poly(acrylate-co-dimethylacrylamide), PA/DAM, and poly(acrylate-co-*N*-isopropylacrylamide), PA/NIPAM, and also partially titrated poly(acrylate/acrylic acid). A decrease in charge density was observed to result in more disordered systems.[8] The $C_{16}TA_nP$(SS-Ma) systems studied here can thus be compared with the results of Norman et al. to study the trend of decreasing the polyion charge density.[8] They can also be compared with previously studied systems formed by homopolymers, like C_{16}TAPA,[5] and the stoichiometric mixture of C_{16}TABr and NaPSS,[21] in order to observe the changes when using a polymeric counterion containing ionic comonomers of different chemical nature.

The preparation of pure complex salts (free of simple ions) enabled the direct study of the effect of a third component in mixtures of complex salt and water by determining their ternary phase diagrams. This approach has been previously applied for the addition of organic solvents, surfactants, and polymers.[5,6,9−14] The present work also involved the study of ternary systems containing alcohols with different polarities, *n*-butanol and *n*-decanol, extending the work recently reported by our group.[14]

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Hexadecyltrimethylammonium bromide (99% purity), poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt with an average molar mass of 2×10^4 g mol^{-1} and 1:1 monomer mole ratio and poly(acrylic acid-co-maleic acid) (50 wt % aqueous solution) with an average molar mass of 3×10^3 g mol^{-1} and 1:1 monomer mole ratio were purchased from Sigma. The alcohols used were *n*-butanol (from Acros) and *n*-decanol (from BDH) of the highest purity available. The deuterated solvents were *n*-butanol-d_{10} with purity greater than 99.00 atom % *d* obtained from Dr. Glaser A. G. Basel, and deuterium oxide 99.8 atom % *d* from ARMAR Chemicals, Döttingen. Ion exchange resins Dowex Monosphere 550A hydroxide form and Dowex Monosphere 650C hydrogen form were also purchased from Sigma and were activated by stirring in NaOH (1 mol L^{-1}) and HCl (1 mol L^{-1}), respectively, for one hour, followed by washing with Milli-Q water.

Syntheses of Complex Salts. The method developed by Svensson and co-workers[5] was used to prepare the complex salts, with the previous conversion of the anionic copolymer into its acid form by using the acid ion-exchange resin. Hexadecyltrimethylammonium bromide, C_{16}TABr, was converted into its hydroxide form, C_{16}TAOH, by using the basic resin, and the solution obtained was added dropwise to the acid solution of polymer, while the mixture pH was continuously monitored to produce a titration curve. To prepare the complex salt $C_{16}TA_2P$(SS-Ma), the titration was interrupted at the second equivalence point (determined from several titrations to be at pH = 3.0), corresponding to surfactant ions neutralizing half of the carboxylate groups of the maleic acid monomers (after all 4-styrene sulfonate groups have already been neutralized by surfactant ions). The other half remained in the form of uncharged carboxylic acid groups (since such groups are weak acids). In a similar way, $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) was prepared by interrupting the titration at the third equivalence point (determined to be at pH = 6.0), where all original acid groups were converted to anionic groups (note that the carboxylate ion is a weak base) neutralized by positively charged surfactant ions (Figure 1). No complex salt $C_{16}TA_1P$(SS-Ma), corresponding to a neutralization of only 4-styrene sulfonate groups, was produced, owing to the low pH of the first equivalence point. Such samples would have a very low pH and could possibly degrade during the necessary period for equilibration (at least 1 month).

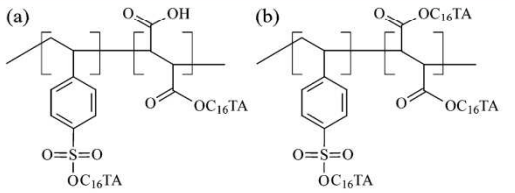


Figure 1. Average stoichiometric compositions of the two complex salts: (a) $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) and (b) $C_{16}TA_3P$(SS-Ma). Note that the copolyion is in reality random but contains an equal fraction of SS and Ma units. The uncharged carboxylic acid groups are free to distribute along the chain.

For comparison, another complex salt, $C_{16}TA_3P$(A-Ma), was prepared in a similar way, through the titration of aqueous poly(acrylic acid-co-maleic acid) with aqueous C_{16}TAOH up to the last equivalence point (pH = 8.0).

The obtained mixtures of $C_{16}TA_nP$(SS-Ma) and water were freeze-dried, and proton nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) analyses were performed. Integration of the peaks associated with the methyl protons at the surfactant headgroup, at δ = 3.1 ppm, and the protons of the copolymer aromatic ring, at $\delta = 6 - 8$ ppm, confirmed that the stoichiometries between the surfactant and a comonomer pair (SS + Ma) as 2:1 for $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) and 3:1 for $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), with average deviations around 10%.

Sample Preparation and Analyses. Samples were prepared immediately after freeze-drying the complex salts to avoid water absorption (the complex salts were relatively hygroscopic). Mixtures of complex salt, water, and when present, alcohol at desired proportions were prepared by weighing each component into glass tubes. The tubes were flame-sealed, mixed with a Vortex vibrator, and centrifuged turning over several times, in order to achieve complete mixing. Later, the samples were left to equilibrate at 25 °C for 30 days, at least, before being analyzed. After visual observation under normal light and between crossed polarizers, the samples could be grouped by features and some were selected to be analyzed by small angle X-ray scattering, SAXS, or nuclear magnetic resonance diffusion measurements.

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*. Copyright 2012 American Chemical Society.

SAXS Measurements. These measurements were performed at the SAXS beamline of the Brazilian Synchrotron Laboratory, LNLS, in Campinas, Brazil. The samples were positioned in a cell with a mica window and temperature control (at 25 °C), the wavelength of X-rays was 1.608 Å, and the sample-to-detector distance was around 0.6 m. The obtained CCD images were integrated and treated with the software Fit2D.[22]

NMR DOSY Measurements. Some samples were chosen to be analyzed by NMR diffusion measurements performed at 25 °C on a 200 MHz Bruker DMX spectrometer equipped with a Bruker diffusion probe. To determine the diffusion coefficient of hexadecyltrimethylammonium ions, two pulsed field gradients, PFGs, were applied in the dephasing and refocusing periods of a stimulated echo, STE, $90°-\tau1-90°-\tau2-90°-\tau1$ echo. The decays were analyzed with the Stejskal−Tanner expression.

$$I = I_0 \exp[-(\gamma g \delta)^2(\Delta - \delta/3)D] \quad (1)$$

Here, γ is the magnetogyric ratio of the proton, and D is the calculated diffusion coefficient. The maximum gradient strength, g, used was 9.6 T/m, the gradient pulse duration, δ, was 0.5 ms, and the diffusion time, Δ, was 25 ms. A detailed description of these methods can be found elsewhere.[23−25]

RESULTS

Note on Terminology. The notations used throughout to designate the various disordered or liquid crystalline phases found in this study are explained in Table 1.

Table 1. Abbreviations of the Various Phases Found in This Work

term	phase description
L_1	water-continuous disordered phase
L_1'	dilute L_1
L_1''	concentrated L_1
C	mesophase with cubic structure
H	mesophase with hexagonal structure
L	mesophase with lamellar structure
L_α	L without ordering between surfactant chains
$L_{\beta'}$	L with ordering between surfactant chains
L_2	alcohol-continuous disordered phase

Binary Systems (Complex Salt + Water). The determined binary phase diagrams are presented in Figure 2. Each diagram was based on analyses of around 15 samples. For comparison, a binary phase diagram of the complex $C_{16}TA_3P$-(A-Ma) was also determined and is presented in the same figure. At high water contents, both complex salts of C_{16}-TA_nP(SS-Ma) displayed two isotropic phases: the top phase had low viscosity (dilute-L_1') and the bottom phase was highly viscous (concentrated-L_1''). This phase splitting remained even at very low concentrations (around 0.05 wt % of complex salt), and for this reason, the L_1' phase region could be assumed to be almost pure water. At intermediate concentrations of complex salts, only the concentrated phase persisted. The transition boundary from the L_1' + L_1'' region to the L_1'' region was determined by the evolution from translucent to clear samples with increasing concentration of complex salt. Translucence in thoroughly mixed macroscopically homogeneous samples was considered to be due to droplets of the dilute phase dispersed in the concentrated phase; hence, such samples were considered to belong to the two-phase region. At higher concentrations of complex salts, the mixtures formed liquid crystalline structures that were investigated by SAXS.

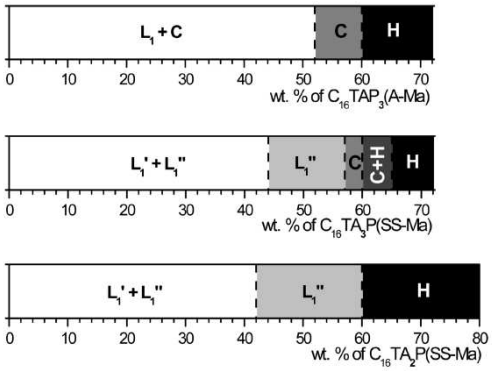


Figure 2. Binary phase diagrams of complex salts in water at 25 °C. Dashed lines represent estimated boundaries. From top to bottom, the complex salts are $C_{16}TA_3P$(A-Ma), $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), and $C_{16}TA_2P$-(SS-Ma). L_1', aqueous isotropic dilute phase; L_1'', aqueous isotropic concentrated phase; C, cubic mesophase; H, hexagonal mesophase.

In this context, we note that $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) is only a quasi-component: it may be regarded as a mixture of, e.g., $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) and the pure acidic polymer. Consequently, in multiphase systems, the proportions of $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) and the pure acidic polymer could be different in coexisting phases. In practice, this would only be an issue in wide two-phase areas where both phases contain significant amounts of complex salt. As it turns out, such two-phase areas are rare in the studied $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) mixtures here and below. Thus, in Figure 2, the L_1' phase of the wide $L_1' - L_1''$ two-phase region is almost pure water, and the two-phase regions at higher concentrations are quite narrow. Consequently, $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) will be regarded as one (quasi)component in the following.

The first difference between the two complex salts, observed by the scattering patterns shown in Figure 3, was the formation of a cubic (C) mesophase of the *Pm*3*n* type and of hexagonal (H) structures with the $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) system, whereas the system of $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) formed only a hexagonal structure (H). Samples with cubic and hexagonal structures were translucent with a pale yellow color, but they could be differentiated because the phase with cubic structure was isotropic and more rigid than the birefringent viscous phase with hexagonal structure.

Also, the L_1'' phases presented evidence of different aggregate shapes for the two complex salts. When L_1'' samples were perturbed by shearing upon mixing, those made from $C_{16}TA_2P$-(SS-Ma) became birefringent, whereas the $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) samples did not present such an effect. This indicated that the aggregates of $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) in the L_1'' phase were anisometric and aligned under flow. This is consistent with the observation that a hexagonal phase, rather than a cubic phase, was the first ordered structure formed by this complex salt at higher concentrations.

The unit cell size, a, for a sample with cubic structure was calculated by plotting $(q/2\pi)^2$ as a function of the Miller index according to the following expression:

$$\left(\frac{q_1}{2\pi}\right)^2 = \left(\frac{1}{a}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2)$$

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*. Copyright 2012 American Chemical Society.

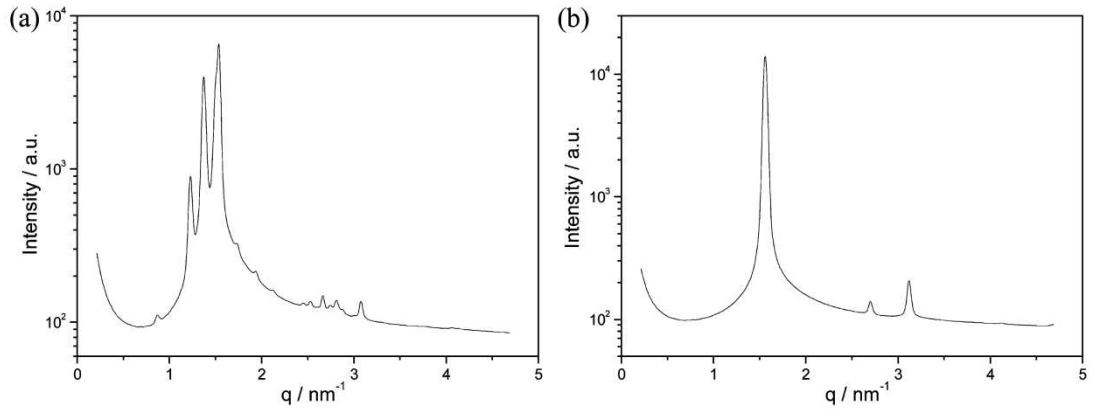


Figure 3. SAXS patterns of complex salts in water: (a) cubic + hexagonal phases at 63 wt % of $C_{16}TA_3P$(SS-Ma); (b) hexagonal phase at 70 wt % of $C_{16}TA_3P$(SS-Ma).

Here, the scattering vector, q_1, is taken as the position of the first peak.

For the system of $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), no sample of single cubic phase was detected because the cubic region was very narrow, but a sample with 63% of $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) was analyzed by SAXS and presented the spectra of a cubic phase coexisting with a hexagonal phase (Figure 3). As indicated in the diagram presented in Figure 2, the cubic phase was located within the concentration interval of 57−61% of complex salt. This range was used to calculate the aggregation number, N_{agg}, by dividing the number concentration of surfactant ions (assuming a density of 1 g/cm^3 for the samples) with the number concentration of micelles (assuming 8 micelles per unit cell with a volume of a^3). The results are compared in Table 2 with those previously obtained for the complex salts $C_{16}TAPA_{30}$ (with an average of 30 repeating units in the polyacrylate chain)[9] and $C_{16}TAPMA_{80}$ (hexadecyltrimethylammonium polymethacrylate, PMA, with 80 repeating units).[12]

Table 2. Size of Unit Cell, *a*, and Aggregation Number, N_{agg}, for Samples with Cubic Structure of Complex Salts with Different Counterions in Binary Mixtures with Water

sample	*a* (Å)	N_{agg}
$C_{16}TAPA_{30}$ (45 wt %)	101[a]	100[a]
$C_{16}TAPMA_{80}$ (45 wt %)	115[b]	143[b]
$C_{16}TA_3P$(SS-Ma) (57−61 wt %)	102	119−128

[a]Reference 9. [b]Reference 12.

For hexagonal samples, the radius of the hydrophobic core of the cylindrical aggregate, r_{hc}, was calculated as

$$r_{hc} = \sqrt{\frac{\varphi_{hc} 8\pi}{q_1^2 \sqrt{3}}} \quad (3)$$

using the scattering vector value of the first peak of SAXS spectra, q_1, and the volume fraction of the hydrocarbon portion of the aggregate, ϕ_{hc}, here assumed to be equal to the sum of volumetric contributions from surfactant alkyl chains. In the calculations, a density of 1 g/cm^3 was assumed both for the hydrophobic core and for the total sample. For more details on the procedure, see ref 6. The calculated radii are presented in Table 3, where they can be compared with the results for the surfactant $C_{16}TABr$[26] and the complex salts $C_{16}TAPA_{30}$[9] and $C_{16}TAPMA_{80}$.[12]

Table 3. Hydrophobic Cylinder Radii (r_{hc}) for Samples with Hexagonal Structure of Complex Salts with Different Counter-Polyions in Binary Mixtures with Water

sample	r_{hc} (Å)
$C_{16}TABr$ (47 wt %)	19.6[a]
$C_{16}TAPA_{30}$ (60 wt %)	16.1[b]
$C_{16}TAPMA_{80}$ (71 wt %)	17.5[c]
$C_{16}TA_3P$(SS-Ma) (70 wt %)	15.7
$C_{16}TA_2P$(SS-Ma) (77 wt %)	15.1

[a]Reference 26. [b]Reference 9. [c]Reference 12.

Ternary System (Complex Salt + Water + *n*-Decanol). For the ternary systems of $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) and $C_{16}TA_3P$-(SS-Ma) with water and *n*-decanol, 77 and 36 samples, respectively (numbers depending on the system complexity), were investigated and some (32 and 21, respectively) were selected to be analyzed by SAXS measurements. These data allowed the determination of the ternary diagrams shown in Figure 4.

The addition of even small amounts of *n*-decanol caused the concentrated isotropic phases (L_1″ and cubic), which were present in the binary mixtures, to disappear in favor of a hexagonal-L_1′ coexistence. Further addition of *n*-decanol induced the formation of lamellar mesophases (L), at intermediary alcohol contents, and of an additional organic isotropic phase (L_2), at still higher contents.

The lamellar structures were identified by SAXS analyses (Figure 5), and their samples were viscous (but less so than the hexagonal mesophase), white, and birefringent. For $C_{16}TA_2P$-(SS-Ma) systems, only one lamellar phase was observed, but for $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), the scattering pattern of some samples corresponded to the presence of two lamellar phases. The detection of two coexisting lamellar phases was only possible through SAXS analyses because they have very similar compositions and could neither be separated macroscopically nor distinguished visually. The two phases were tentatively identified as L_α and L_β, differing in the ordering of the surfactant alkyl chains, based on thorough analyses of previous similar findings for other complex salts in ternary systems with *n*-decanol, namely, $C_{12}TAPA$[10] and $C_{16}TA^+$

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*. Copyright 2012 American Chemical Society.

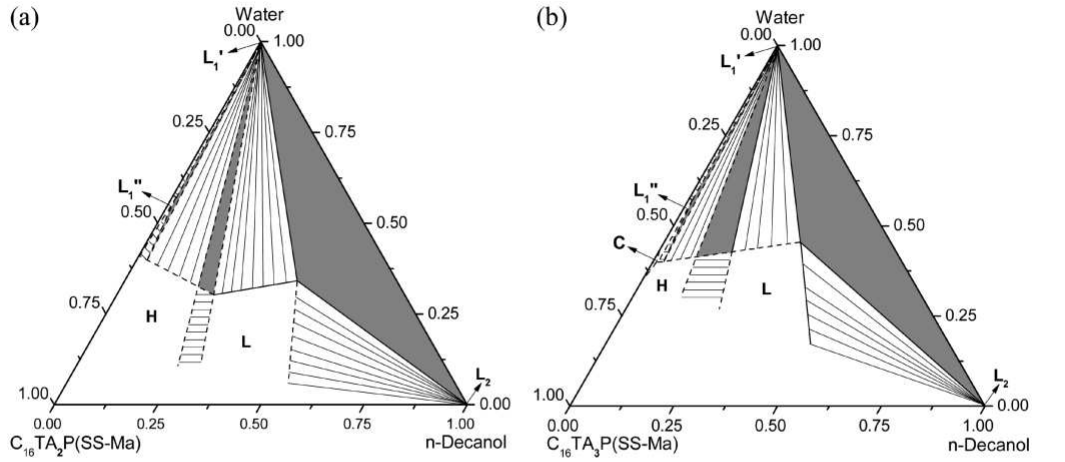


Figure 4. Ternary phase diagrams of $C_{16}TA_nP$(SS-Ma)/water/*n*-decanol at 25 °C. Concentrations are in wt %. (a) $n = 2$, (b) $n = 3$. L_1', dilute aqueous isotropic phase; L_1'', concentrated aqueous isotropic phase; H, hexagonal mesophase; L, lamellar mesophase; L_2, *n*-decanolic isotropic phase. Dashed lines represent estimated boundaries, and solid lines represent accurately determined boundaries. White areas represent one-phase regions; areas with a striped pattern represent two-phase regions; gray areas represent three-phase regions.

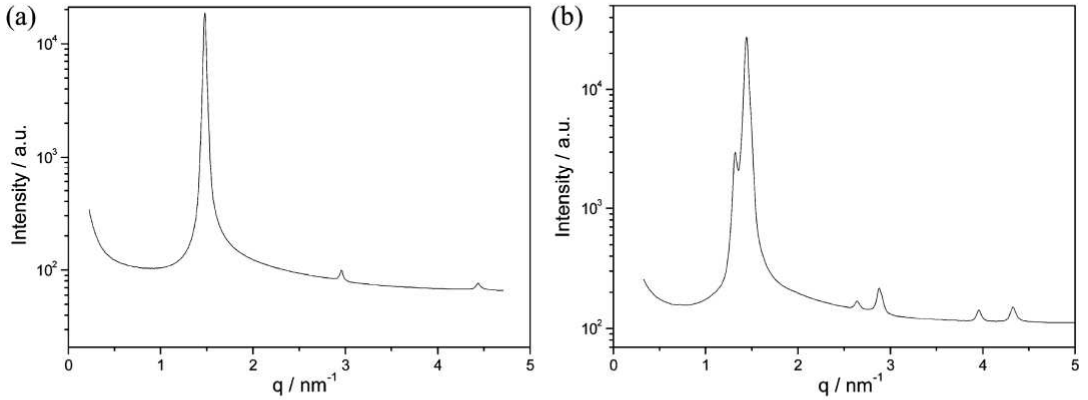


Figure 5. SAXS patterns of (a) sample with lamellar structure (37 wt % of $C_{16}TA_2P$(SS-Ma), 23 wt % of water, and 40 wt % of *n*-decanol); (b) sample with two coexisting lamellar mesophases (37 wt % of $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), 25 wt % of water, and 38 wt % of *n*-decanol).

neutralized by oligo carboxylates.[11] X-ray diffraction results for a lamellar sample containing $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) indeed confirmed (see Figure S3 in the Supporting Information) the presence of a correlation peak corresponding to the distance of 4.2 Å, which is characteristic for the distance between surfactant alkyl chains in the L_β phase.

The isotropic (L_2) phase displayed low viscosity, was transparent, and was observed only in coexistence with another phase (at least at concentrations above 0.05 wt % of complex salt), indicating that the L_2 phase was a very dilute system of nearly pure *n*-decanol, as a result of the low solubility of complex salt in *n*-decanol.

Ternary System (Complex Salt + Water + *n*-Butanol). Visual analyses of 64 samples of $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) and 40 of $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) with water and *n*-butanol and SAXS measurements on 29 and 24 selected samples of the respective systems provided the ternary phase diagrams exhibited in Figure 6. Again, the isotropic concentrated phases disappeared with only small amounts of added alcohol. The addition of more *n*-butanol to the $C_{16}TA_nP$(SS-Ma) systems leads eventually to a direct transition from the normal hexagonal (H) phase to a reverse micellar system (L_2).

The $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) system showed a significant region of coexistence of hexagonal and L_2 phases, whereas for $C_{16}TA_2P$-(SS-Ma), a similar two-phase coexistence was only observed upon slowly heating hexagonal samples with compositions close to the phase boundary. In the latter case, the observation of an L_2 phase coexisting with a hexagonal phase is a strong indication of the absence of lamellar phases in the system.

The L_2 region with *n*-butanol was large for both complex salts. The L_2 samples were translucent with a pale yellow color and viscous at higher concentrations of complex salt but became more fluid and transparent upon dilution with *n*-butanol. The SAXS spectra of these samples displayed an intense but broad peak indicating that there was a correlation distance between the scattering centers (Figures 7 and 8). The correlation distance, $d = 2\pi/q$, for these systems was determined from the position of

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*. Copyright 2012 American Chemical Society.

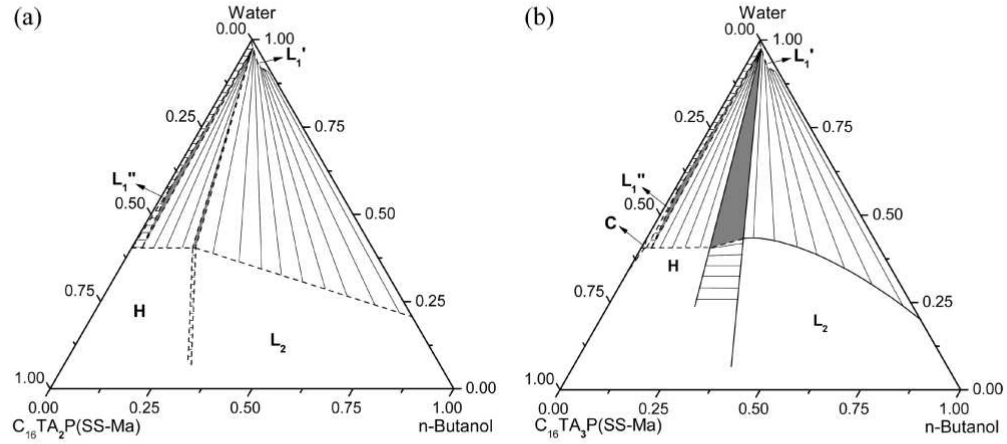


Figure 6. Ternary phase diagrams of $C_{16}TA_nP(SS\text{-}Ma)$/water/*n*-butanol at 25 °C. Concentrations are in wt %. (a) $n = 2$, (b) $n = 3$. L_1', dilute aqueous isotropic phase; L_1'', concentrated aqueous isotropic phase; H, hexagonal mesophase; L_2, *n*-butanolic isotropic phase. Dashed lines represent estimated boundaries, and solid lines represent accurately determined boundaries. White areas represent one-phase regions; areas with a striped pattern represent two-phase regions; gray areas represent three-phase regions.

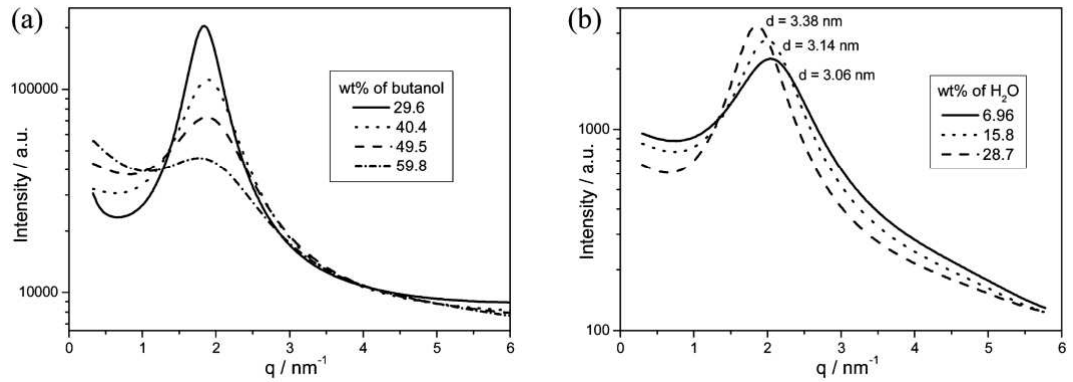


Figure 7. Scattering patterns of a series of $C_{16}TA_2P(SS\text{-}Ma)$/water/*n*-butanol mixtures. (a) Varying the *n*-butanol content at a constant complex salt:water mass ratio = 1.4. (b) Varying the water content at a constant complex salt:*n*-butanol mass ratio = 1.0.

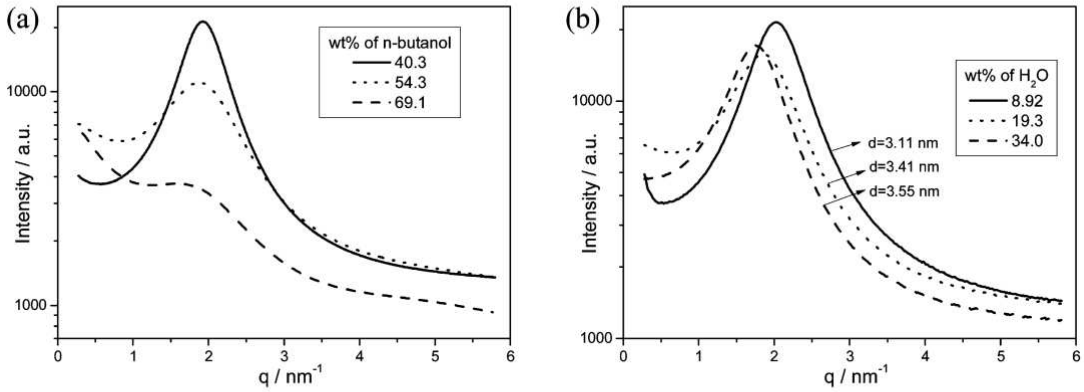


Figure 8. Scattering patterns for a series of samples for the systems *n*-butanol/water/$C_{16}TA_3P(SS\text{-}Ma)$. (a) Varying the *n*-butanol content at a constant complex salt:water mass ratio = 1.8. (b) Varying the water content at a constant complex salt:*n*-butanol mass ratio = 0.57.

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*. Copyright 2012 American Chemical Society.

the correlation peak, q, and the obtained values were in the range of 30 to 36 Å.

A previous investigation, using SAXS and diffusion NMR methods, on complex salts of C_{16}TAPA in *n*-butanol revealed that the L_2 phase consisted of a solution of aggregates where each aggregate was a surfactant-decorated polymer chain with an aqueous core, a so-called reverse micelle with a spine.[13] For the present systems, 10 L_2 samples with concentrations varying from 10 to 20 wt % of water and from 0.5 to 2 wt % of complex salt were prepared with deuterated solvents (*n*-butanol-d_{10} and D_2O) for NMR measurements of $C_{16}TA^+$ diffusion coefficients obtained from the signals located at δ = 3.1 ppm (from the methyl protons at the surfactant headgroup). For the analyzed range of concentrations, the obtained diffusion coefficients varied between 0.95×10^{-10} and 1.2×10^{-10} m^2 s^{-1} for both complex salts. No significant trend with composition was observed in this small variation. Assuming that the observed value was an average between the diffusion of free surfactant ions, dissociated from the reverse micellar aggregates, and surfactant ions bound to the aggregates, it was possible to calculate the degree of dissociation, α, using the following relationship:[13]

$$D_{obs} = \alpha D_{free} + (1 - \alpha) D_{mic} \quad (4)$$

Here, D_{obs} is the observed diffusion coefficient, D_{free} (= 1.88×10^{-10} m^2 s^{-1}, estimated as described in ref 13) is the free CTA^+ diffusion coefficient in *n*-butanol, and D_{mic} (= 1.42×10^{-11} m^2 s^{-1}) is the diffusion coefficient of the micelles. The latter was estimated using the expression appropriate for short rod-like aggregates.[27,28]

$$D = \frac{kT}{3\pi L \eta_0}(\ln(L/d) + \nu) \quad (5)$$

Here, L and d are the short rod length and diameter, respectively, η_0 is the solvent viscosity, and $\nu = 0.312 + 0.565/(L/d) - 0.1/(L/d)^2$. The expression is valid in a regime where $5 < L/d < 30$. Assuming that the present systems behave similarly as C_{16}TAPA systems allowed estimates of the values for L and d, respectively, as the length of a fully stretched P(SS-Ma) chain (2.9×10^2 Å) and the cross-sectional diameter of 36 Å, taken from a reverse hexagonal phase of a C_{16}TAPA complex salt. With these values, and using an *n*-butanol viscosity of 2.62 mPa, one obtains the value of D_{mic} given above. The obtained dissociation degrees for the various samples varied between 0.35 and 0.44. The latter values are considerably greater than the value 0.15 obtained for the C_{16}TAPA complex salt.[13]

DISCUSSION

Coexisting Disordered Phases (L_1' + L_1''). At low concentrations of $C_{16}TA_nP$(SS-Ma) in water, there is a segregation of two disordered phases: L_1' and L_1''. A coexistence of two disordered phases has previously been observed by Svensson et al.[6] for aqueous complex salts with shorter surfactant chain lengths (C_8TAPA and C_{10}TAPA). In the latter systems, the comparatively large maximum water uptake of the concentrated phase, leading to the formation of a disordered micellar solution, was attributed to a large proportion of nonmicellized surfactant ions and a concomitant increased solubility of the complexes. Norrman et al.[8] also observed a disordered concentrated phase for complex salts with copolyions containing uncharged hydrophilic units together with the charged acrylate units. However, in the latter systems, the disappearance of ordered liquid crystalline phases in favor of the disordered phase required a mole fraction of at least 60% uncharged units. By contrast, for the $C_{16}TA_nP$(SS-Ma) systems, concentrated disordered phases coexisting with excess water persist for highly charged polyions, that is, when the polyacids are 67% and 100% neutralized by C_{16}TAOH.

Comparisons with complex salts of two other polyions put the appearance of a disordered L_1'' phase for the $C_{16}TA_nP$(SS-Ma) systems in an interesting perspective. In a stoichiometric mixture of C_{16}TABr and NaPSS at high water contents, a hexagonal liquid crystalline phase separates out from a dilute aqueous phase.[21] In accordance with the latter observation, mixtures of the complex salt C_{16}TAPSS with excess water form a hexagonal phase in equilibrium with essentially pure water.[29] Thus, the styrene sulfonate unit per se does not give rise to a disordering of the concentrated phase. However, Figure 2 shows that $C_{16}TA_3P$(A-Ma), based on a copolyion of acrylate and maleate units, features an ordered liquid crystalline phase (in this case cubic, but this may be due to the short length of the copolyion[6]) when swollen in excess water. Taken together, these comparisons indicate that the appearance of a disordered concentrated L_1'' phase for the $C_{16}TA_nP$(SS-Ma) systems is due to the *simultaneous* presence of two very different charged groups in the random copolyion: the carboxylate groups of the maleate units are hydrophilic, whereas the 4-styrene sulfonate group is hydrophobic. NMR chemical shift measurements of aqueous solutions containing C_{12}TABr and different polyelectrolytes revealed that the aggregate structures are highly influenced by the nature of the polyion.[30] For mixture with NaPSS, the results indicated that the aromatic rings are solubilized in the nonpolar interior of the aggregates, while the sulfonate ion is paired with the surfactant headgroup. We speculate that the random sequence of maleate and styrene sulfonate units in the P(SS-Ma) polyion leads to a variation in the distance-dependent forces between the surfactant aggregates in water-swollen systems, owing to the varying hydrophilic/hydrophobic character of the polyion segments neutralizing the aggregates. This variation might preclude a packing of the aggregates in a regular structure with long-range ordering until, at high concentrations, the aggregate−aggregate interaction potential becomes steeply repulsive. A similar explanation, with locally differing attractive forces between micelles, was invoked to explain the cubic-to-disorder transition that occurs when the acetate counterions of a cubic cetyltrimethylammonium acetate phase are partially replaced by small fractions of short polyacrylate counterions.[9]

Aggregate Shapes in Binary Mixtures with Water. The observed shear-induced birefringence indicates the presence of anisometric aggregates, possibly cylindrical, in the concentrated micellar phase, L_1'', of $C_{16}TA_2P$(SS-Ma). By contrast, the concentrated micellar phase, L_1'', of $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) does not present shear birefringence and crystallizes into a cubic structure ($Pm3n$) before forming a hexagonal phase. These observations suggest that the latter complex salt forms aggregates that are closer to spherical. In a similar fashion as described for aqueous solution of NaPSS and C_{12}TABr,[30] it can be assumed that, for $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) in water, the aromatic rings should be at least partially incorporated into the micelle core with the sulfonate close to the surfactant quaternary ammonium groups, hence adding to the hydrophobic core of the micelle and reducing the repulsion between the surfactant polar heads, leading to a decrease in aggregate curvature and an aggregate elongation. Presumably, the presence of a large fraction of uncharged carboxylic acid groups in the copolyion does not prevent such an incorporation of SS units in the

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*. Copyright 2012 American Chemical Society.

micellar aggregate. However, in the complex salt $C_{16}TA_3P$-(SS-Ma), all carboxylate groups are ionic and may pull the polyion chain further out from the micellar surface toward the aqueous domain. Therefore, the aromatic groups no longer reduce the interface curvature to favor a formation of cylindrical aggregates. Note that on the basis of previous studies on polyions containing only carboxylate ionic groups,[8] the increased polyion charge density of $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), compared to $C_{16}TA_2P$-(SS-Ma), would by itself be predicted to give a *decreased* aggregate curvature, which is opposite to our observations.

Liquid Crystalline Phases (*Pm3n*, Hexagonal, and Lamellar). Binary mixtures of $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) with water feature a cubic structure. The unit cell size and aggregation numbers for the surfactant aggregates formed in cubic phases are presented in Table 2. Bernardes et al.[12] observed that the $C_{16}TAPMA_{80}$ system presents a larger micellar aggregation number than $C_{16}TAPA_{30}$. The aggregation number and unit cell size obtained for $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) are similar to the ones observed for the previously studied systems.

The addition of *n*-decanol favors a decrease in aggregate curvature and leads to a transition from the hexagonal phase into a lamellar phase, in agreement with previous findings for complex salts based on polyacrylate[10] and polymethacrylate.[12] However, the estimated maximum molar ratio of *n*-decanol/$C_{16}TA$ in the hexagonal phase is around 0.74 for ternary mixtures of $C_{16}TA_2P$(SS-Ma), 0.44 for $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), 0.32 for complexes with polymethacrylate as counterion,[12] 0.02–0.29 with polyacrylate,[10] 0.16 with sulfate, and 0.04 with bromide.[31] This shows that the hexagonal mesophases formed by $C_{16}TA_nP$(SS-Ma) systems, and especially $C_{16}TA_2P$(SS-Ma), can incorporate a larger amount of *n*-decanol. This may be related to the high aggregate curvature observed for the binary mixtures with water.

For the $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) system, the L_β phase, which coexists with the L_α one, corresponds to a state in which the chains of surfactant and alcohol molecules are ordered, typically achieved at low temperatures and favored by the addition of long chain *n*-alcohols, also referred to as a gel phase.[11] The observation of a L_β phase coexisting with a L_α phase around room temperature has been previously reported for other complex salts with hexadecyltrimethylammonium surfactants, as a result of increased order due to the presence of *n*-alcohols with long alkyl chains.[10,11,32] The previous studies suggest that increasing the amount of *n*-decanol favored the formation of a gel phase, which presented greater distance between the bilayers (lower q_1 value in SAXS spectra) and an extra characteristic distance of 4.2 Å (determined by wide angle X-ray scattering), corresponding to short distance order inside the bilayers, which is the same value obtained in the present study by X-ray diffraction measurement. In the Supporting Information, the area occupied by each hydrocarbon chain (or surfactant and *n*-decanol) and the bilayer thickness in L_α and L_β phases, among other structural parameters, are estimated. The obtained values indicate that, due to the ordering between the chains in the lamellar gel phase, the bilayer is thicker and that the area occupied by the hydrocarbon chain is smaller than in the L_α phase. The observed coexistence of the two lamellar phases at room temperature reflects the broad temperature range for the L_β to L_α transition, as determined for other complex salts by differential scanning calorimetry.[32] Only one lamellar phase was observed for samples of $C_{16}TA_2P$(SS-Ma) system, that was identified as an L_α phase from the range of q_1 (see Supporting Information).

The maximum amount of water that can be incorporated in the lamellar phases is significantly higher for $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) than for $C_{16}TA_2P$(SS-Ma). This trend agrees with the molecular picture proposed above, that the charged carboxylate group in the copolyion is more hydrated than the styrene sulfonate group.

Reverse Micellar Phase (L_2). The *n*-decanol rich L_2 phase was only observed coexisting with one or two other phases (L and L_1') indicating that there is a low solubility of $C_{16}TA_nP$-(SS-Ma) in *n*-decanol. Because of this low solubility, no investigations by either SAXS or diffusion NMR were conducted on these systems.

When *n*-butanol is added, the concentrated isotropic phases (disordered micellar or cubic) disappear in favor of a hexagonal phase that persists at low and intermediate alcohol contents until the system undergoes a transition into an *n*-butanolic disordered phase (L_2) containing aggregates as revealed by the presence of a broad correlation peak in the SAXS patterns (Figures 7 and 8). The correlation distance, *d*, calculated from such SAXS results varies little along an *n*-butanol dilution line (adding *n*-butanol at a fixed ratio of complex salt to water). However, with an increase in the water content, there is an increase in the correlation distances. Furthermore, the peaks become broader with *n*-butanol addition and narrower with water addition. This behavior is quite similar to what was previously observed for *n*-alcoholic isotropic phases of $C_{16}TA$-PA complex salts.[13] As in the latter system, the L_2 phase for $C_{16}TA_nP$(SS-Ma) in *n*-butanol and water should be composed of an organic continuous medium containing finite reverse micelles, each one formed by one polyion chain dressed with surfactant ions, able to incorporate water molecules in their cores. In the previous work,[13] the observed trends in the SAXS patterns were discussed in detail, using a hexagonal array of rods as a reference model for the local arrangement of the reverse micelles in the L_2 phase. Added water enters both in the micelle core and in the surrounding solvent. In the solvent, water increases the medium dielectric constant, which allows for an increased dissociation of surfactant ions from the reverse micelles. This makes the electrostactic double-layer repulsion between the charged aggregates more important and hence produces more well-defined correlation distances that correspond to thinner peaks. Conversely, with *n*-butanol addition, the correlation distances become less well-defined because the alcohol content increases in the continuous medium. The more or less strong variations in the most probable correlation distance *d* with added water or *n*-butanol were tentatively explained as a result of two effects: a trivial dilution effect, and a variation in the degree of stretching of a polyion spine in the reverse micelle.[13]

A direct phase transition from normal hexagonal to reverse micellar phases, as observed in the present diagrams, is unusual because the aggregate curvature normally displays gradual changes. We note that such a direct transition was not observed when *n*-butanol was added to aqueous $C_{16}TAPA$; there, a lamellar phase was found in-between the hexagonal and the reverse micellar phases. Comparing the *n*-butanolic systems for the PA-based complex salts with to the P(SS-Ma)-based complex salts studied here, we find that both the hexagonal phases and the L_2 phases are larger for the latter systems. The increased stability of the hexagonal phase on the addition of *n*-butanol in the P(SS-Ma)-based systems agrees with the pattern seen with added *n*-decanol, described above. The increased extension of the L_2 phase indicates a better solubility in butanol

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*. Copyright 2012 American Chemical Society. *Anexo 1*

of reverse $C_{16}TA_nP(SS\text{-}Ma)$ micelles, compared to $C_{16}TAPA$ reverse micelles. We note that the large degree of dissociation of the surfactant ions from the reverse $C_{16}TAP_n(SS\text{-}Ma)$ micelles, which was inferred from our NMR self-diffusion measurements, should contribute to such a large solubility. It is interesting in this context to note that for mixtures of $C_{16}TAPA$ with *ethanol*, the normal hexagonal phase is also dissolved directly into an L_2 phase when large amounts of ethanol are added.[14]

CONCLUSIONS

The present study has demonstrated that a random anionic copolyion, featuring acidic comonomers of different nature (hydrophobic and hydrophilic), offers new possibilities to tune both aggregate shape and aggregate packing in aqueous polyion−surfactant complex salts and their mixtures with alcohols. The simultaneous presence of hydrophobic and hydrophilic units in random sequences in the same polyion prevents the formation of ordered liquid crystalline structures in maximally swollen phases in equilibrium with excess water; instead, disordered micellar phases are formed. Our results support previous findings that the aromatic rings of the styrene sulfonate groups are partially incorporated into the micellar core of the surfactant aggregates, allowing for one-dimensional growth of the aggregates. Interestingly, the partial incorporation of the polyion can be counteracted by introducing charged carboxylate groups on the polyion, and this effect can easily be varied by a simple titration. This gives a possibility to change the shape of the surfactant aggregates, with consequences both for the rheology of the concentrated disordered phase and the preferred structure of the ordered liquid crystalline phase that forms at higher concentrations.

Although their mixtures with alcohols share many of the features previously observed for analogous complex salts based on PA or PMA, important differences were here established for complex salts based on P(SS-Ma). For the latter, the hexagonal phase can incorporate more alcohol, and the disordered L_2 phase in mixtures with *n*-butanol is larger. Again, the detailed features of the complex salt can be tuned by varying the fraction of charged carboxylate units. For the lamellar phase, in particular, 100% charged carboxylate groups leads to the appearance of an L_β phase and to a larger maximum swelling in water.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Ternary phase diagrams indicating the compositions of all prepared and analyzed by SAXS samples; the respective results and calculated structural parameters. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: + 55 19 3521 3148. Fax: + 55 19 3521 3023. E-mail: wloh@iqm.unicamp.br.

ACKNOWLEDGMENTS

Brazilian Agencies FAPESP and CNPq are gratefully acknowledged for the Ph.D. scholarship to A.M.P. and for a senior researcher grant to W.L., respectively. We thank the Brazilian Synchrotron Laboratory, LNLS, for support and the use of the SAXS beamline. We are grateful to Agnieszka Nowacka for her help with the NMR diffusion measurements.

REFERENCES

(1) Thalberg, K.; Lindman, B.; Karlström, G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4289−4295.
(2) Faul, C. F. J.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 673−683.
(3) Bronich, T. K.; Nehls, A.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Colloids Surf., B* **1999**, *16*, 243−251.
(4) Hössel, P.; Dieing, R.; Nörenberg, R.; Pfau, A.; Sander, R. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2000**, *22*, 1−10.
(5) Svensson, A.; Piculell, L.; Cabane, B.; Ilekti, P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1013−1018.
(6) Svensson, A.; Norrman, J.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10332−10340.
(7) Svensson, A.; Topgaard, D.; Piculell, L.; Söderman, O. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13241−13250.
(8) Norrman, J.; Lynch, I.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8402−8410.
(9) Svensson, A.; Piculell, L.; Karlsson, L.; Cabane, B.; Jönsson, B. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8119−8130.
(10) Bernardes, J. S.; Norrman, J.; Piculell, L.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23433−23442.
(11) Norrman, J.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13364−13370.
(12) Bernardes, J. S.; Loh, W. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 411−420.
(13) Bernardes, J. S.; Silva, M. A.; Piculell, L.; Loh, W. *Soft Matter* **2010**, *6*, 144−153.
(14) Bernardes, J. S.; Piculell, L.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9050−9058.
(15) Piculell, L.; Svensson, A.; Norrman, J.; Bernardes, J. S.; Karlsson, L.; Loh, W. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1419−1434.
(16) Piculell, L.; Norrman, J.; Svensson, A. V.; Lynch, I.; Bernardes, J. S.; Loh, W. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *147*, 228−236.
(17) Santos, S.; Gustavsson, C.; Gudmundsson, C.; Linse, P.; Piculell, L. *Langmuir* **2011**, *27*, 592−603.
(18) Janiak, J.; Piculell, L.; Olofsson, G.; Schillén, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3126−3138.
(19) Santos, S.; Piculell, L.; Karlsson, O. J.; Miguel, M. G. *Soft Matter* **2011**, *7*, 1830−1839.
(20) Hansson, P.; Almgren, M. *Langmuir* **1994**, *10*, 2115−2124.
(21) Zhou, S.; Yeh, F.; Burger, C.; Chu, B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 21072112.
(22) Hammersley, A. *FIT2D: An Introduction and Overview*; European Synchrotron Radiation Facility Internal Report, 1997.
(23) Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2523−2526.
(24) Price, W. S. *NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications*, 1st ed.; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2009.
(25) Kimmich, R. *NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, 1st ed.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1997; Vol. 432.
(26) Swanson-Vethamuthu, M.; Almgren, M.; Karlsson, G.; Bahadur, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 2173−2185.
(27) Tirado, M. M.; García de la Torre, J. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2581−2587.
(28) Tirado, M. M.; García de la Torre, J. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 1986−1993.
(29) Kogej, K. Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana. Personal communication.
(30) Gao, Z.; Kwak, J. C. T.; Wasylishen, R. E. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *126*, 371−376.
(31) Fontell, K.; Khan, A.; Lindström, B.; Maciejewska, D.; Puang-Ngern, S. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 727−742.
(32) Bernardes, J. S. *Equilíbrio de Fases e Caracterização Estrutural de Sistemas Contendo Poliânions e Surfatantes Catiônicos*. Ph.D. Thesis, University of Campinas, 2008.

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*. Copyright 2012 American Chemical Society.

Supporting Information

Polyion-surfactant ion complex salts formed by a random anionic copolyacid at different molar ratios of cationic surfactant. Phase behavior with water and n-alcohols

Ana Maria Percebom[1], *Lennart Piculell*[2] *and Watson Loh*[1]*

[1] Institute of Chemistry, University of Campinas (UNICAMP), Caixa Postal 6154, Campinas, SP, Brazil, and [2] Physical Chemistry 1, Center for Chemistry and Chemical Engineering, Lund University, P.O. Box 124, S-221 00 Lund, Sweden.

* E-mail : wloh@iqm.unicamp.br, Phone : + 55 19 3521 3148. Fax : + 55 19 3521 3023.

Supporting information of ternary phase diagrams

The concentration of all samples prepared and analyzed to obtain the ternary phase diagrams are indicated in Figures S1 and S2.

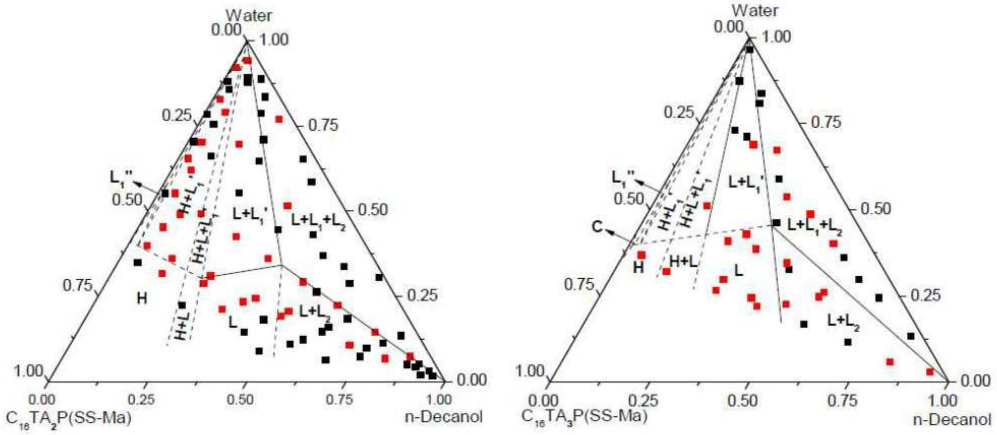


Figure S1. Ternary phase diagrams of $C_{16}TA_nP$(SS-Ma)/Water/n-Butanol at 25 ºC. Concentrations are in wt. %. (a) n = 2, (b) n = 3. L_1' – Dilute aqueous isotropic phase; L_1" – Concentrated aqueous isotropic phase; H – Hexagonal mesophase; L – Lamellar mesophase; L_2 – n-Decanolic isotropic phase. The concentration of all samples prepared are indicated by points and for samples analyzed by SAXS in red points.

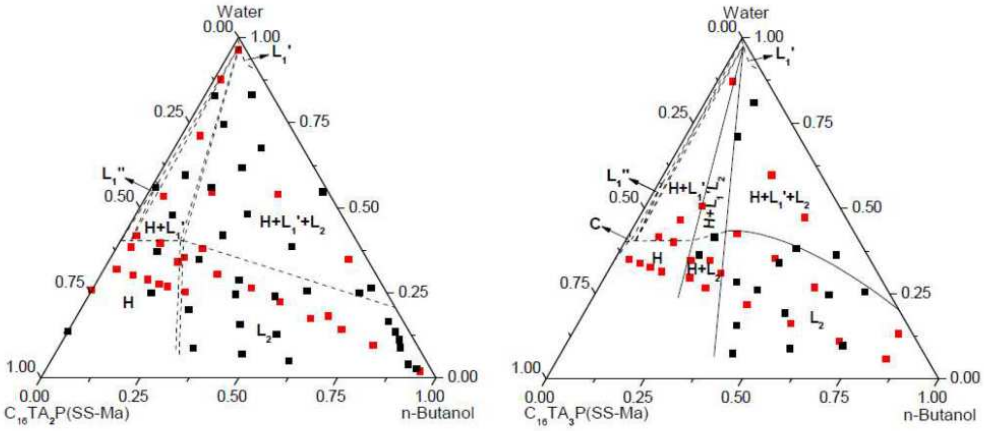


Figure S2. Ternary phase diagrams of $C_{16}TA_nP(SS\text{-}Ma)$/Water/n-Butanol at 25 ºC. Concentrations are in wt. %. (a) n = 2, (b) n = 3. L_1' – Dilute aqueous isotropic phase; L_1" – Concentrated aqueous isotropic phase; H – Hexagonal mesophase; L_2 – n-Butanolic isotropic phase. The concentration of all samples prepared are indicated by points and for samples analyzed by SAXS in red points.

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*. Copyright 2012 American Chemical Society.

Supporting information of SAXS results and structural parameters

The scattering vector value of the first peak presented on SAXS spectra, q_1, was used to calculate the lattice parameter, a, for liquid crystalline phases using Equation S1 for hexagonal and Equation S2 for lamellar phases.

$$a = \frac{4\pi}{q_1 \cdot \sqrt{3}}$$ (for hexagonal structure) Equation S1

$$a = \frac{2\pi}{q_1}$$ (for lamellar structure) Equation S2

Parameters such as the radius of the hydrophobic core of the cylindrical aggregate, r_{hc}, for hexagonal phases (cf. Equation 3 in Results section) and the hydrophobic bilayer thickness of lamellae, d_{hc}, (Equation S3) were also calculated using the volume fraction of hydrocarbon portion of the aggregate, ϕ_{hc}, and SAXS results.

$$d_{hc} = \frac{2\pi \cdot \phi_{hc}}{q_1}$$ Equation S3

The area occupied per surfactant molecule in the aggregate surface can be calculated dividing the total surface area by the number of molecules of surfactant using Equation S4 for hexagonal phases and S5 for lamellar phases.

$$a_s = \frac{2}{r_{hc}}\left(v_c + \frac{n_o}{n_s} v_o\right)$$ (for hexagonal structure) Equation S4

$$a_s = \frac{2 \cdot (n_s v_c + n_o v_o)}{n_s \cdot d_{hc}} \qquad \text{(for lamellar structure)} \qquad \text{Equation S5}$$

Here n_s is the number of surfactant ions, n_o is the number of molecules of organic solvent (n-alcohol), v_c is the volume of a hexadecyl chain and v_o is the volume of a molecule of n-alcohol. For more details on the calculation procedure of all structural parameters from SAXS results, see Bernardes *et al. J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 23433.

In a similar way, the area occupied per each hydrocarbon chain (surfactant and alcohol chain) in the aggregate surface can be calculated dividing the total surface area by the sum of the number of surfactant and alcohol molecules using Equation S6 for hexagonal phases and S7 for lamellar phases.

$$a_{ch} = \frac{2/r_{hc}(n_s v_c + n_o v_o)}{n_s + n_o} \qquad \text{(for hexagonal structure)} \qquad \text{Equation S6}$$

$$a_{ch} = \frac{2 \cdot (n_s v_c + n_o v_o)}{(n_s + n_o) \cdot d_{hc}} \qquad \text{(for lamellar structure)} \qquad \text{Equation S7}$$

All the calculated parameters for samples with different compositions are presented in Tables 1 to 4.

Table S1. Structural parameters determined from SAXS analyses of liquid crystalline systems formed by the mixture $C_{16}TA_2P$(SS-Ma), water and n-decanol with different compositions.

Sample	Wt. % of complex	Wt. % of water	Wt. % of n-decanol	Structure	q_1 (nm^{-1})	a (Å)	r_{hc}/d_{hc} (Å)	a_s ($Å^2$)	a_{ch} ($Å^2$)
1	57.88	29.38	12.74	Hexagonal	1.463	49.6	17.4	66.1	41.3
2	37.01	22.93	40.06	Lamellar α	1.477	42.5	26.6	76.9	19.5
3	48.47	26.83	24.70	Lamellar α	1.476	42.6	22.3	64.9	27.2
4	40.89	21.73	37.38	Lamellar α	1.545	40.7	25.1	74.5	21.3
5	47.90	18.71	33.39	Lamellar α	1.515	41.5	25.3	64.9	22.4

6	57.50	37.53	4.97	Hexagonal L_1	1.477 -	49.1 -	- -	- -	- -
7	52.92	33.98	13.10	Hexagonal L_1	1.438 -	50.5 -	- -	- -	- -
8	42.18	53.49	4.33	Hexagonal L_1	1.516 -	47.9 -	- -	- -	- -
9	38.30	47.82	13.88	Hexagonal L_1	1.459 -	49.7 -	- -	- -	- -
10	6.91	91.82	1.27	Hexagonal L_1	1.439 -	50.4 -	- -	- -	- -
11	16.55	78.43	5.02	Hexagonal L_1	1.449 -	50.1 -	- -	- -	- -
12	15.91	82.24	1.85	Hexagonal L_1	1.458 -	49.8 -	- -	- -	- -
13	27.12	69.44	3.44	Hexagonal L_1	1.444 -	50.2 -	- -	- -	- -
14	33.09	64.54	2.37	Hexagonal L_1	1.487 -	48.8 -	- -	- -	- -
15	33.81	61.28	4.91	Hexagonal L_1	1.425 -	50.9 -	- -	- -	- -
16	43.36	48.02	8.62	Hexagonal L_1	1.383 -	52.5 -	- -	- -	- -
17	49.66	44.29	6.05	Hexagonal L_1	1.423 -	51.0 -	- -	- -	- -
18	45.39	29.24	25.37	Lamellar α L_1	1.477 -	42.5 -	- -	- -	- -
19	32.72	41.18	26.10	Lamellar α L_1	1.465 -	42.9 -	- -	- -	- -
20	27.65	35.02	37.33	Lamellar α L_1	1.477 -	42.5 -	- -	- -	- -
21	17.77	69.08	13.15	Lamellar α L_1	1.467 -	42.8 -	- -	- -	- -
22	30.42	19.35	50.23	Lamellar α L_2	1.501 -	41.9 -	- -	- -	- -
23	22.16	28.39	49.45	Lamellar α L_2	1.482 -	42.4 -	- -	- -	- -
24	16.61	21.60	61.79	Lamellar α L_2	1.501 -	41.9 -	- -	- -	- -
25	10.80	13.99	75.21	Lamellar α	1.501	41.9	-	-	-

6

				L_2	-	-	-	-	-
26	5.41	7.08	87.51	Lamellar α L_2	1.511 -	41.6 -	- -	- -	- -
27	33.02	17.89	49.09	Lamellar α L_2	1.449 -	43.4 -	- -	- -	- -
28	12.30	6.25	81.45	Lamellar α L_2	1.477 -	42.5 -	- -	- -	- -
29	2.85	94.07	3.08	Lamellar α L_2	1.481 -	42.4 -	- -	- -	- -
30	14.51	51.10	34.39	Lamellar α L_1 L_2	1.482 - -	42.4 - -	- - -	- - -	- - -
31	3.56	76.60	19.84	Lamellar α L_1 L_2	1.485 - -	42.3 - -	- - -	- - -	- - -

Table S2. Structural parameters determined from SAXS analyses of liquid crystalline systems formed by the mixture $C_{16}TA_2P$(SS-Ma), water and n-butanol with different compositions.

Sample	Wt. % of complex	Wt. % of water	Wt. % of n-butanol	Structure	q_1 (nm^{-1})	a (Å)	r_{hc} / d_{hc} (Å)	a_s ($Å^2$)	a_{ch} ($Å^2$)
1	52.73	36.84	10.43	Hexagonal	1.550	46.8	15.4	73.1	34.0
2	60.41	36.07	3.52	Hexagonal	1.498	48.4	15.2	64.6	48.2
3	50.26	32.07	17.67	Hexagonal	1.716	42.3	15.1	85.7	28.1
4	64.88	31.86	3.26	Hexagonal	1.555	46.7	15.0	64.7	50.0
5	61.68	30.19	8.13	Hexagonal	1.609	45.1	15.2	69.4	39.3
6	56.29	27.60	16.11	Hexagonal	1.708	42.5	15.4	79.5	29.8
7	54.53	26.82	18.65	Hexagonal	1.735	41.8	15.4	83.1	27.8
8	53.02	36.65	10.33	Hexagonal	1.61	45.1	14.9	75.7	35.5
9	61.94	25.41	12.65	Hexagonal	1.664	43.6	15.6	72.6	33.2
10	44.07	51.55	4.38	Hexagonal L_1'	1.596 -	45.5 -	- -	- -	- -
11	25.54	69.71	4.75	Hexagonal L_1'	1.616 -	44.9 -	- -	- -	- -
12	57.81	38.91	3.28	Hexagonal L_1'	1.454 -	49.9 -	- -	- -	- -
13	11.07	87.20	1.73	Hexagonal L_1'	1.595 -	45.5 -	- -	- -	- -

7

Table S3. Structural parameters determined from SAXS analyses of liquid crystalline systems formed by the mixture $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), water and n-decanol with different compositions.

Sample	Wt. % of complex	Wt. % of water	Wt. % of n-decanol	Structure	q_1 (nm^{-1})	a (Å)	r_{hc} / d_{hc} (Å)	a_s ($Å^2$)	a_{ch} ($Å^2$)
1	58.58	36.89	4.53	Hexagonal	1.423	51.0	16.9	58.7	49.5
2	54.72	32.09	13.19	Lamellar α	1.458	43.1	-	-	-
				Hexagonal	1.388	45.3	-	-	-
3	34.89	40.85	24.26	Lamellar α	1.449	43.4	20.6	75.7	28.3
4	29.02	38.62	32.36	Lamellar α	1.393	45.1	23.7	81.9	22.2
5	41.68	29.72	28.61	Lamellar α	1.402	44.8	25.0	62.0	23.4
6	29.28	42.88	27.84	Lamellar α	1.463	42.9	20.7	86.9	26.4
7	37.22	24.45	38.33	Lamellar α	1.442	43.6	27.5*	67.8*	19.5*
				Lamellar β	1.321	47.6	30.1*	62.1*	17.8*
8	45.07	26.54	28.29	Lamellar α	1.454	43.2	24.8*	60.3*	24.0*
				Lamellar β	1.122	56.0	32.1*	46.5*	18.5*
9	37.06	22.04	40.90	Lamellar α	1.524	41.2	27.1*	71.5*	19.5*
				Lamellar β	1.463	42.9	28.2*	68.6*	18.7*
10	13.64	53.77	32.59	Lamellar α	1.461	43.0	-	-	-
				Lamellar β	1.334	47.1	-	-	-
				L_1	-	-	-	-	-
				L_2	-	-	-	-	-
11	9.36	67.29	23.35	Lamellar α	1.456	43.2	-	-	-
				Lamellar β	0.390	161	-	-	-
				L_1	-	-	-	-	-
				L_2	-	-	-	-	-
12	8.89	40.10	51.01	Lamellar α	1.449	43.4	-	-	-
				Lamellar β	0.407	154	-	-	-
				L_1	-	-	-	-	-

8

				L_2	-	-	-	-	-
13	10.36	48.64	41.00	Lamellar α Lamellar β L_2	1.458 1.340 -	43.1 46.9 -	- - -	- - -	- - -
14	18.27	26.06	55.67	Lamellar α Lamellar β L_2	1.458 1.340 -	43.1 46.9 -	- - -	- - -	- - -
15	11.74	5.81	82.45	Lamellar α Lamellar β L_2	1.467 1.384 -	42.8 45.4 -	- - -	- - -	- - -
16	20.27	24.61	55.12	Lamellar α L_2	1.468 -	42.8 -	- -	- -	- -
17	29.49	22.61	47.90	Lamellar α L_2	1.483 -	42.4 -	- -	- -	- -
18	23.39	34.47	42.14	Lamellar α L_2	1.454 -	43.2 -	- -	- -	- -
19	35.04	51.25	13.71	Lamellar α Hexagonal L_1	1.334 1.476 -	47.1 42.6 -	- - -	- - -	- - -

* For coexisting lamellar α and lamellar β phases, the parameters were estimated using the sample composition, considering that at lower temperatures lamellar α phase vanishes and the bilayer thickness of lamellar β phase does not vary. The estimations allows comparison between the two mesophases (since the latter was not obtained as a single phase) and suggests that L_β generally presents larger bilayer thickness (d_{hc}) and smaller area occupied by hydrocarbon chain (a_{ch}), as expected due to the high ordering between the chains.

Table S4. Structural parameters determined from SAXS analyses of liquid crystalline systems formed by the mixture $C_{16}TA_3P$(SS-Ma), water and n-butanol with different compositions.

Sample	Wt. % of complex	Wt. % of water	Wt. % of n-butanol	Structure	q_1 (nm^{-1})	a (Å)	r_{hc} (Å)	a_s ($Å^2$)	a_{ch} ($Å^2$)

1	54.79	31.40	13.81	Hexagonal	1.650	44.0	16.0	72.4	31.5
2	61.42	35.02	3.56	Hexagonal	1.536	47.2	15.7	61.8	47.6
3	58.98	34.01	7.01	Hexagonal	1.549	46.8	16.1	64.1	39.7
4	57.05	32.78	10.17	Hexagonal	1.589	45.7	16.1	67.4	35.2
5	47.44	40.14	12.42	Hexagonal	1.615	44.9	15.3	76.1	32.4
6	50.42	41.77	7.81	Hexagonal L_1	1.582 -	45.9 -	- -	- -	- -
7	8.87	87.15	3.98	Hexagonal L_1	1.607 -	45.1 -	- -	- -	- -
8	34.98	50.56	14.46	Hexagonal L_1	1.672 -	43.4 -	- -	- -	- -
9	42.50	46.53	10.97	Hexagonal L_1	1.602 -	45.3 -	- -	- -	- -
10	48.55	29.66	21.79	Hexagonal L_2	1.800 -	40.3 -	- -	- -	- -
11	45.73	34.79	19.48	Hexagonal L_2	1.701 -	42.7 -	- -	- -	- -
12	40.83	34.70	24.47	Hexagonal L_2	1.788 -	40.6 -	- -	- -	- -
13	39.89	31.05	29.06	Hexagonal L_2	1.805 -	40.2 -	- -	- -	- -
14	46.00	26.62	27.38	Hexagonal L_2	1.865 -	38.9 -	- -	- -	- -

Supporting information of X-ray Diffraction measurement

The X-ray diffractogram (Figure S3) of one sample formed by two lamellar phases was obtained using a Shimadzu equipment (model: XRD7000) with a Cu source (wavelength of 1.5418 Å). The original sample composition was 55.6 wt. % of n-decanol, 36.1 wt. % of water and 8.3 wt. % of $C_{16}TA_3P$(SS-Ma) and the lamellar phases coexisted with L_1 and L_2 phases, but only the liquid-crystalline phases were used in the measurement.

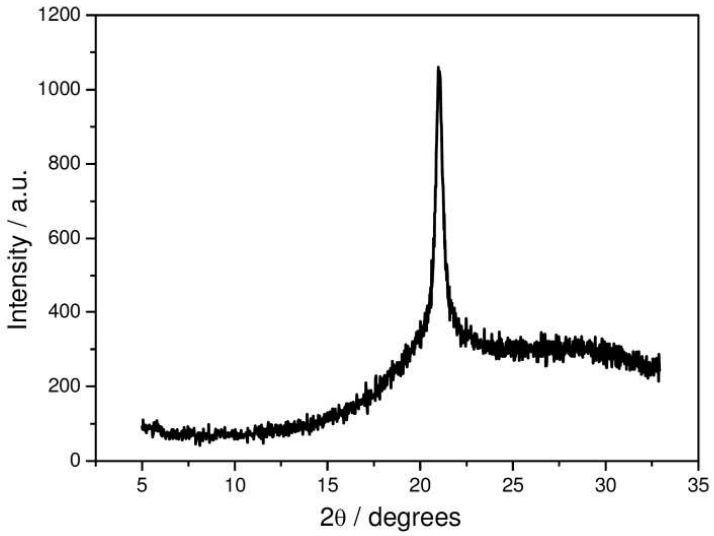


Figure S3. X-ray diffractogram of two lamellar coexistent phases.

The intense peak at 2θ = 20.98 ° indicates a characteristic distance of 4.2 Å, which is related to the distance between surfactant alkyl chains in a gel lamellar phase (L_β).

How does nonionic grafting of polyelectrolytes affect the phase behavior of polyanion-cationic surfactant complex salts?

*Ana Maria Percebom[1], Leandro Ramos Souza Barbosa[2], Rosangela Itri[2] and Watson Loh[1]**

[1] Institute of Chemistry, University of Campinas (UNICAMP), Caixa Postal 6154, Campinas, SP, Brazil, and [2] Institute of Physics, University of São Paulo (USP), Caixa Postal 66318, São Paulo, SP, Brazil.

* E-mail : wloh@iqm.unicamp.br, Phone : + 55 19 3521 3148. Fax: + 55 19 3521 3023.

Abstract

Complex salts formed by the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium ($C_{16}TA^+$) and random copolyanions grafted with neutral hydrophilic side chains (oligomers of ethylene oxide) were investigated in mixtures with water at different concentrations and the systems presented remarkable phase behavior. The structural characterization by Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) allowed understanding the changes on shape and size of aggregates with varying the concentration of complex salt. Besides, comparison of three systems formed by different anionic copolymers showed the effect of the comonomers proportion and of the length of grafted side-chains.

Although aqueous mixtures of stoichiometric complex salts formed by polyelectrolytes and oppositely charged surfactants generally phase separates, this study

shows that the presence of sufficient oligomers of ethylene oxide along the main chain of polymethacrylate can enhance the solubility of the complex salt aggregates in water, leading to formation of micelles and avoiding the separation of a concentrated phase. The longer or more numerous the hydrophilic side chains of the copolymer, the greater the solubility of the complex salt in water. SAXS results were essential to characterize the formed aggregates and to identify a variety of liquid crystalline phases (cubic, hexagonal packing of spheres – hcp, and hexagonal packing of cylinders) which indicates a rich phase behavior of the system with increasing concentration of complex salt.

Besides of affecting the phase behavior, the side chains of ethylene oxide give thermosensitivity to the system. Hence, some samples were characterized by SAXS and light spectroscopy at different temperatures in order to obtain information as temperature of cloud-point and type phase transition to relate them to the variations on the complex salts structure.

Introduction

It is well known that polymers can affect the self-assembly and change the phase behavior of surfactants. In particular, the systems formed by oppositely charged polyelectrolytes and ionic surfactants have been of growing interest for associative phase separation. Due to the strong electrostatic attraction between the two species, surfactant and polymers are associated as counterions forming the called complex salt, which separates out in a concentrated phase with different possible structures (disordered micellar or liquid crystalline phases) (1, 2). The formation of this concentrated phase has attracted attention to

complex salts due to the possibility of applications as gelling agents, for drug delivery, personal care products, DNA compaction or templates (3–9).

For all the purposes, knowledge about the effects of chemical structure on the properties of complex salts is necessary to obtain systems with the needed features. This fact highlights the importance of systematic studies on phase behavior and on structural characterization of complex salts formed by different polymers and surfactants. In collaboration with Professor Piculell and his group (Lund University – Sweden), we have methodically investigated complex salts formed by tetraalkylammonium surfactants and acrylate/methacrylate based polymers evaluating effects of changing the surfactant tail length or the polyion length, as described in recent reviews (10, 11). However, not much attention has been given for the role of different architectures of polyions on the phase behavior of complex salts. Most studies involving, e.g., block or graft copolymers, are only concerned with the characterization of the aggregates formed in dilute aqueous systems at different surfactant/polymer ratios (12–16).

The aim of this study is to investigate the effect of grafting ethylene oxide oligomers ethylene oxide to a methacrylate based polyion on the phase behavior and self-assembly of a cationic surfactant and characterize the structures formed in aqueous mixtures with concentrations up to 80 wt. % of complex salt. One could expect the formation of aggregates of complex salt solubilized in water due to the presence of hydrophilic oligomers of ethylene oxide. Hence, we also use the strategy of grafting in an attempt to obtain water-soluble complex salts, as better described in a separated study. We collate systems of complex salts with different fractions of grafted monomers or with side chains of different lengths and also contrast with the previously investigated complex salt

of the analogous homopolyion (polymethacrylate).

To highlight the effect of the copolymer and for an easier examination of the phase behavior, a strategy developed by Svensson et. al. is used to remove the simple counterion and prepare pure complex salts with stoichiometric charge ratio (17).

Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) is used for characterization of the different formed structures and allowed identifying a rich phase behavior. Disordered (micellar) phases are analyzed by fitting a core-shell model and liquid crystalline phases are analyzed by the Bragg reflections.

Due to the presence of chains of ethylene oxide, which exhibit lower critical solution temperature behavior in water, thermal effects are investigated by analyses at different temperatures.

Experimental Section

Materials

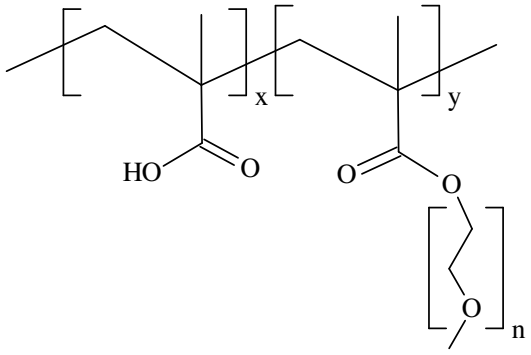
Initiator azobis(isobutyronitrile) (AIBN, ≥ 98 % GC, Fluka) and the monomers poly(ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate with molecular weights of 300 and 1100 g/mol ($MAEO_5$ and $MAEO_{24}$, Sigma-Aldrich) were used as received. The monomer methacrylic acid (MAA, 99%, Sigma-Aldrich) was vacuum distilled and the solvent tetrahydrofuran (THF, Inhibitor free, HPLC grade, Tedia) was distilled over $LiAlH_4$ and next over Na, before use. To obtain the surfactant in the hydroxide form ($C_{16}TAOH$), activated anionic resin Dowex® Monosphere® 550A (hydroxide form, Sigma-Aldrich) was used to perform an ion-exchange process of hexadecyltrimethylammonium bromide

(C_{16}TAB, ≥ 98 %, Sigma-Aldrich). A detailed procedure is described elsewhere (17). Water used throughout the study was purified by a Milli-Q® system (0.2 μm filter, resistivity of 18.2 MΩ·cm^{-1}).

Copolymerization

The copolymers poly(methacrylic acid-co-methacrylate ethoxylated), P(MAA-MAEO$_n$) *x:y*, were synthesized by free radical copolymerization of the monomers MAA and MAEO$_n$ in the desired ratio, using THF as solvent and AIBN as initiator at 60 ºC. The method was adapted from the description of Jones et. al. (18). General chemical structure of the products is shown in Scheme 1.

Scheme 1: Molecular structure of P(MAA-MAEO$_n$) *x:y*



Characterization of copolymers

From nuclear magnetic resonance measurements (^{1}H NMR – using a Bruker Avance 250 MHz or a Bruker Avance III 400 MHz spectrometer) of each copolymer, the absence of monomers, the number of ethylene oxide units (EO$_n$) and the comonomer ratio (*x:y*)

were verified. Potentiometric titration with sodium hydroxide 0.1 M solution provided MAA content, confirming the comonomer ratio. Molecular weight distributions were obtained by gel permeation chromatography (GPC), using a Viscotek GPCmax VE 2001, equipped with a Viscotek 270 Dual Detector (differential viscometer and low angle light scattering detectors), three KF-806M Shodex columns calibrated with narrow polystyrene standard and THF as solvent. For the calculation, the increment of refractive index (dn/dc) of each copolymer in THF was used and previously determined using a Brookhaven BI-DNDC differential refractometer. Table 1 provides molecular characteristic information of each studied copolymer.

Table 1: Molecular characteristic information of copolymers in this study.

Copolymer	M_w (Da)	M_w/M_n	wt. % EO	N_{MAA}	N_{MAEO}
P(MAA-MAEO$_5$) *72:28*	1.62 x 10^5	2.7	17	329	128
P(MAA-MAEO$_5$) *36:64*	1.99 x 10^5	3.8	42	212	377
P(MAA-MAEO$_{24}$) *69:31*	1.43 x 10^5	1.6	52	161	72

M_w: molecular weight;
M_w/M_n : polidispersity;
wt. % of EO : weight fraction of ethylene oxide groups in total copolymer weight;
N_{MAA} and N_{MAEO} : estimated average numbers of MAA and MAEO comonomers in each chain.

Preparation of complex salts

A method developed by Svensson *et. al.* (17) was used for obtaining pure complex salts free of simple counterions: C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* (a white powder), C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* (a gel) and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* (a white powder). After an ion-exchange process, the obtained aqueous solution of C_{16}TAOH was

immediately used to titrate a solution of 15 g of copolymer in 100 mL of water. The titration was interrupted at the equivalence point (previously checked) to ensure the complex salt stoichiometry, confirmed by elemental analyses and ^{1}H NMR. The final solution was freeze-dried to remove water.

Phase diagrams determination

To avoid water absorption by the complex salts, they were used immediately after freeze-drying in sample preparation. For that, complex salt and water were weighed at desired proportions into glass tubes. The tubes were flame sealed and centrifuged turning over several times, until complete mixing. Hence the samples were kept at 25 ºC for at least 30 days to equilibrate. From visual observation under normal light and between crossed polarizers, samples were grouped by features and some were selected to be analyzed by Small Angle X-Ray Scattering, SAXS.

Small Angle X-ray Scattering Experiments

SAXS measurements were performed in the beamline of the Brazilian Synchrotron Laboratory (LNLS) in Campinas, Brazil. Samples were positioned in a cell with mica or kapton window under temperature control. The distance between sample-holder and detector was varied between 500 mm or 1600 mm and the wavelength of x-rays was of 1.488, 1.550 or 1.608 Å. software Fit2D (19) was used to integrate CCD images and to subtract parasitic background and solvent scattering (blank) whenever necessary.

Small Angle X-ray Scattering Data Analysis

SAXS curves are presented as intensity as a function of scattering vector (*I(q) vs. q*), *q* being $(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, θ being the scattering angle and λ being the wavelength. The intensity can be described as (20):

$$I(q) = nP(q)S(q) \qquad \text{Equation 1}$$

to separate orientational average form factor of the particle (or intraparticle structure factor), *P(q)*, from interparticle interference effects (or interparticle structure factor), *S(q)*, being *n* the number density of scattering objects. Where systems are sufficiently diluted for *S(q)* being close to 1, the intensity is connected to pair distance distribution function, *P(r)*, by a Fourier transform (21):

$$I(q) = 4\pi \int_0^{D\max} P(r)\frac{\sin(qr)}{qr}dr \qquad \text{Equation 2}$$

Here, D_{max} is the maximum dimension of particles (when *P(r)* goes to zero). GIFT software (22–24) was used to apply the generalized indirect Fourier transformation method to obtain *P(r)* functions from SAXS curves of dilute samples, when the particles are considered to be noninteracting and experimental curves were considered to be $I(q) = nP(q)$.

Based on the obtained *P(r)* functions, the scattering objects were modeled as anisometric core-shell micelles (cylinders or ellipsoids) using GENFIT software (25) to obtain the parameters: R_{par}: shortest semiaxis or hydrophobic inner core radius (for triaxial ellipsoids the semiaxes in the cross-section are defined as R_{par1} and R_{par2}), *L*: largest semiaxis or particle length, σ: hydrophilic outer shell thickness, ρ_{par} ~ 0.27 e/Å^3: inner core electron density, ρ_{shell} ~ 0.4 e/Å^3: outer shell electron density and ρ_w ~ 0.33 e/Å^3: water

electron density.

For systems at different concentrations which present the same pattern of form factor, *P(q)*, the curves of samples with higher concentrations were divided by the curve of the most diluted sample. By considering equation 1 and assuming that $I(q) = nP(q)$ for the dilute sample, the experimental *S(q)* for the other samples can be estimated.

SAXS curves were used to identify the space group based on the peak relative positions for liquid-crystalline samples. The value of *q* for each peak is related to a distance $d = 2\pi/q$. For samples presenting cubic lattice, the distance is related to the unit cell parameter, *a*, and to the Miller indices of different planes by the following equation:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \qquad \text{Equation 3}$$

And the volume of unit cell is:

$$V = a^3 \qquad \text{Equation 4}$$

For samples presenting hexagonal lattice, the distance is related to the unit cell parameters, *a* and *c*, and to the Miller indices of different planes by the following equation:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad \text{Equation 5}$$

And the volume of unit cell is:

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2 c}{2} \qquad \text{Equation 6}$$

For samples with *p6mm* unit cell, the radius of the hydrophobic core of cylindrical aggregates, r_{hc}, can be calculated using the volume fraction of hydrocarbon portion of the

complex salt, ϕ_{hc}, the scattering vector value of the first Bragg peak, q_1, and Equation 8. An assumption of density = 1 g/cm^3 for the hydrophobic core and for the total sample was made to calculate ϕ_{hc}. For a detailed description, see reference (26).

$$r_{hc} = \sqrt{\frac{\phi_{hc} 8\pi}{q_1^2 \sqrt{3}}} \qquad \text{Equation 8}$$

Moreover, the average area occupied by each surfactant chain in the surface of an aggregate forming a hexagonal *p6mm* phase, a_s, can be calculated using Equation 9:

$$a_s = \frac{2v_c}{r_{hc}} \qquad \text{Equation 9}$$

where v_c is the volume of a hexadecyl chain. For a detailed description on this calculation, see reference (27).

Turbidity (cloud point measurements)

To study turbidity caused by increasing temperature, absorption measurements were performed using a HP 8453 UV-Visible spectrophotometer at a wavelength of 410 nm and the software UV-Visible ChemStation. Each sample in a glass cuvette was controlled heated at a rate of 1.5 ºC/min by a HP 89090A temperature controller in the range of 20 to 80 ºC. After reaching maxima temperature, the sample was cooled back to 20 ºC and after temperature equilibration, the experiment was repeated. The second curve was always identical to the curve of the first experiment. The data are reported as recorded absorption as a function of temperature. The cloud points of the samples were obtained at the inflection point of the experimental curve. The analyzed samples were dilute aqueous

solutions of copolymers or complex salts with concentrations between 0.4 and 0.6 wt. %.

Results

Solubility of the complex salts

The complex salt with lower weight fraction of ethylene oxide groups, C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*, phase-separates in water even at very low concentration (< 0.5 wt. %). C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* are soluble in a wide range of concentration at room temperature and the chemical nature of the aggregates formed in dilute solutions are being characterized in a separated study. Visual observation of solutions at different temperatures showed that aqueous solutions of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* are clear when cooled up to 3 ºC and become turbid when heated at higher temperatures, indicating the LCST (lower critical solution temperature) behavior of the water-soluble complex salts.

C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* + water

For the phase diagram determination, 14 samples with different concentrations were prepared and, based on visual inspection, 5 were selected to be analyzed by SAXS. Samples with concentrations up to 54 wt. % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* present two phases: a dilute one consisting essentially by pure water and a bottom one concentrated in complex salt and displaying a birefringent liquid-crystalline phase. The latter phase first persists at higher concentration and the structure identified by SAXS is a hexagonal close-packing of spheres (*P6$_3$/mmc*). With increasing the complex salt concentration, the phase structure evolves to cubic micellar (*Pm3n*) and henceforth to hexagonal packing of

cylinders *(p6mm*), also characterized by SAXS as shown in Figure 1.

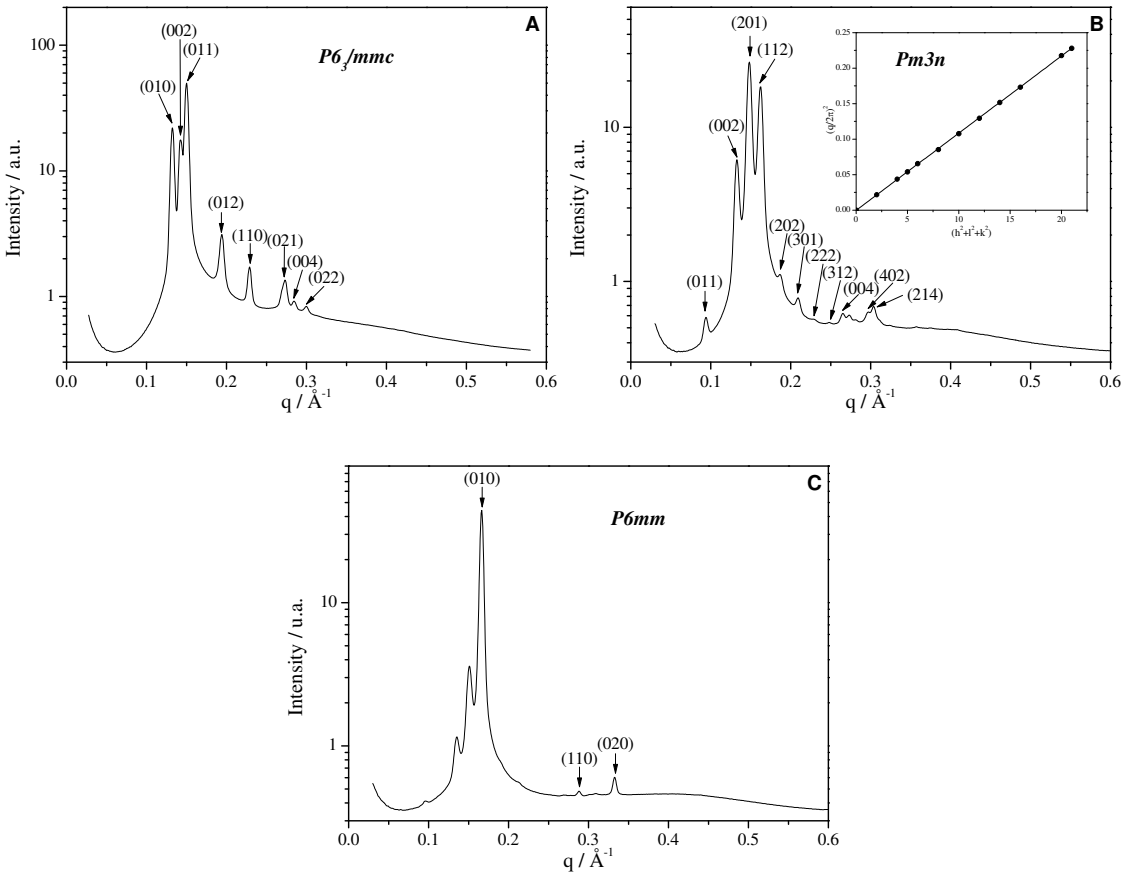


Figure 1: SAXS patterns of samples with different structures (composition of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*): **A** – hexagonal close-packing of spheres *P6₃/mmc* (60 wt. %); **B** – primitive cubic *Pm3n* (66 wt.%); **C** – hexagonal packing of cylinders *p6mm* and primitive cubic *Pm3n* (72 wt. %). Arrows indicate the relative peak position of Bragg reflections related to the structure of major importance.

Table 2 presents calculated parameters for liquid-crystalline samples of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* in water. A single phase of hexagonal *p6mm* structure could not be observed, but considering that the concentration to obtain this structure needs to be

greater than 72 wt. %, the minimal values of radius of aggregate core, r_{hc}, and area per surfactant chain in the aggregate surface, a_s, could be calculated. Aggregation numbers, N_{agg}, can be estimated by dividing the number concentration of micelles (assuming 8 micelles per *Pm3n* unit cell and 2 micelles per *P6₃/mmc* unit cell) by the number concentration of $C_{16}TA^+$ (assuming density = 1 g/cm^3). Since the number ratio of $C_{16}TA^+/EO_n$ is known for each complex salt, the number of ethylene oxide side chains on each micelle, N_{EOn}, can also be estimated using N_{agg}.

Table 2: Unit cell characteristics, dimensional parameters and aggregation numbers for samples of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* in water at different concentrations.

Concentration	Space group	*a* / Å	*c* / Å	*V* / Å^3	r_{hc} / Å	a_s / Å	N_{agg}	N_{EO5}
60 wt. %	*P6₃/mmc*	54.9	89.0	2.3 x 10^5	-	-	84	33
66 wt. %	*Pm3n*	97.2	-	9.2 x 10^5	-	-	86	33
72 wt. %	*p6mm*	43.6	-	-	< 13.1	< 70.1	-	-

C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* + water

For the binary phase diagram determination, 16 samples with different concentrations were prepared and, based on visual inspection, 7 were selected to be analyzed by SAXS. All the samples are isotropic and present increasing viscosity with concentration. SAXS curves indicate that the systems are disordered (no liquid-crystalline phase is formed up to 80 wt. %) (Figure 2). By inspection of SAXS curves (intensity normalized by concentration), two regimes can be distinguished. The same form factor is observed for samples with concentration up to 20 wt. %, with a minimum at around 0.1 Å^{-1},

but with different initial decays at lower *q* (scattering vector) range due to interparticle interference. For samples with concentration higher than 30 wt. %, the structure factor becomes important and a correlation peak appears, indicating the average distance between the scattering objects. Increasing concentration causes the peak to be more well-defined and shifted to higher *q* (shorter distances).

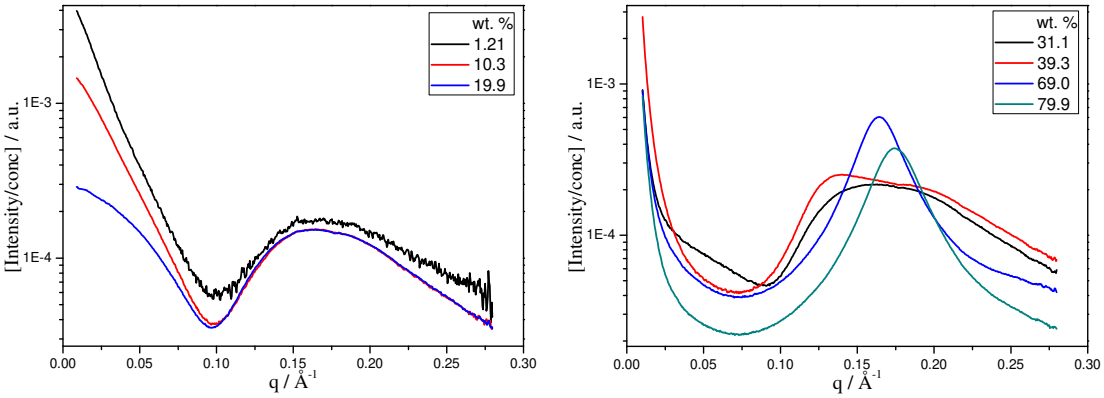


Figure 2: SAXS curves of samples with different concentrations of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*. Intensity is normalized by concentration.

From SAXS results the most dilute sample (1.21 wt. % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*) is considered to be formed by noninteracting particles and the respective experimental curve is essentially associated to the form factor, or $I(q) = nP(q)$. Hence, the $P(r)$ function can be obtained from generalized indirect Fourier transformation and is presented in Figure 3. The initial oscillation observed in the function (r < 20 Å) indicates the inhomogeneity of the system and the probable existence of two regions with electron density differing from the solvent. The maximum in the curve is observed at r ~ 50 Å as an estimation of the object radius. The secondary maximum observed at r ~ 90 Å might be

related to a distance between neighboring particles as discussed later. D_{max} (when *P(r)* goes to zero) indicates that the particles are anisometric with an estimated length of 260 Å.

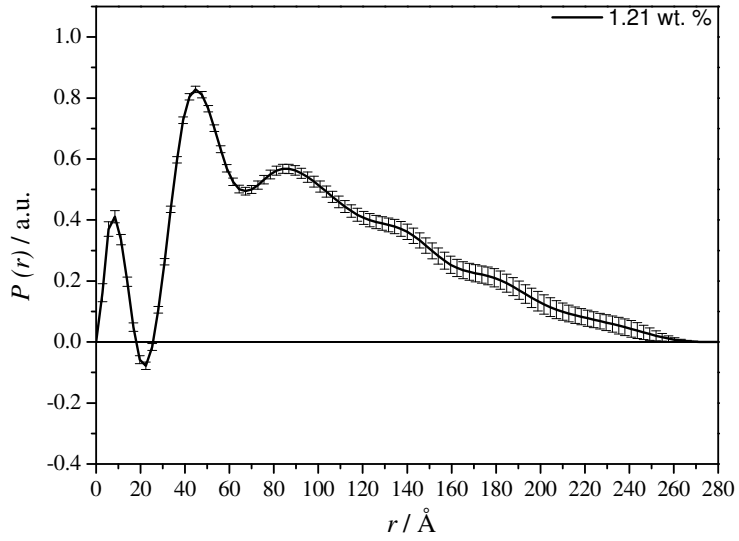


Figure 3: Corresponding pair-distance distribution function obtained for a sample of 1.21 wt. % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* in water.

Taking into account the results obtained for the dilute aqueous sample of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* (Figure 3), one can suggest a model of core-shell anisometric (cylindrical or ellipsoidal) particles. The best obtained fitting is presented in Figure 4 and the used parameters are in Table 3.

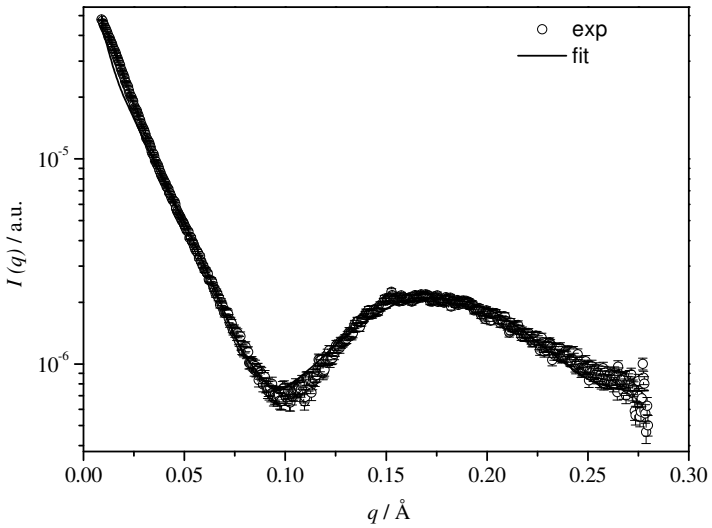


Figure 4: Experimental and theoretical scattering intensity as a function of scattering vector for C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* in water at 1.21 wt. %. The solid line represents the best fit for a cylindrical core-shell particle. The fitting parameters are presented in Table 3.

Table 3: Fitting parameters for samples of complex salts in water.

Complex salt	wt. %	Shape	R_{par1} / Å	R_{par2} / Å	L / Å	σ / Å
C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*	1.21	Cylinder	14	-	426	11
C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*	0.31	Ellipsoid	17	14	126	13
C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*	0.48	Cylinder	17	-	434	16

From the parameters in Table 3, volume of aggregates, V_{agg}, can be geometrically calculated. Hence, the aggregation numbers, N_{agg}, can be estimated by dividing V_{agg} by the known volume of a surfactant tail with 16 carbons, 469 Å^3 (28). From the number ratio of $C_{16}TA^+/EO_n$ each complex salt, the number of ethylene oxide side chains on each micelle, N_{EOn}, can also be estimated using N_{agg} (see Table 4). Estimated values of V_{agg} are of same

order of magnitude for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* because the aggregates may have similar core structure. These values are higher than the estimated for hcp and *Pm3n* structures of for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *72:28* because the latter aggregates are assumed as spherical. Obviously, the number of EO side chains per aggregates is much higher for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* than for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* probably due to the difference in proportions of neutral comonomers.

Table 4: Calculated values of volume, number of surfactants and number of side chains per aggregate of complex salts in water.

Complex salt	wt. %	Shape	V_{agg} / Å^3	N_{agg}	N_{EOn}
C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64*	1.21	Cylinder	2.62 x 10^5	559	994
C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*	0.31	Ellipsoid	1.25 x 10^5	268	120
C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*	0.48	Cylinder	3.94 x 10^5	840	377

In the first regime of concentration (up to 20 wt. %), all the SAXS curves present the same pattern of form factor, *P(q)*, and the experimental structure factor, *S(q)*, is obtained dividing the intensity by the experimental form factor (curve of the most diluted sample) as shown in Figure 5A. In the same way, the structure factor of samples with higher concentration can also be estimated to check the presence of interaction peaks (Figure 5B).

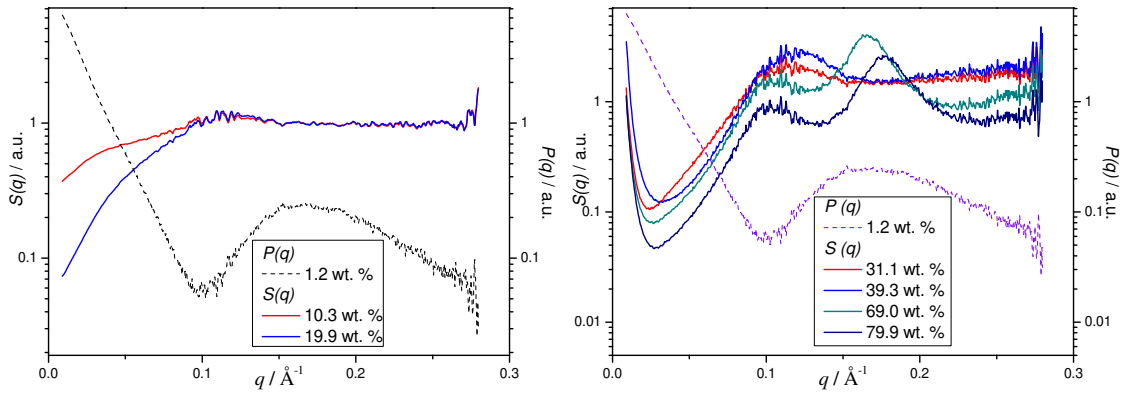


Figure 5: Experimental structure factor for samples of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* in water at different concentrations and the experimental form factor for comparison.

C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* + water

For the binary phase diagram determination, 23 samples with different concentrations were prepared and, based on visual inspection, 11 were selected to be analyzed by SAXS. Samples with concentration up to 62 wt. % are isotropic and present increasing viscoelasticity with concentration. In particular, samples with concentration between 50 and 62 wt. % present shear birefringence. For higher concentrations, the samples are birefringent gels. From SAXS results, the samples can be classified in 4 different main regimes (Figure 4). The first regime is observed for the most diluted sample (0.3 wt. %) with significant scattering. The curve presents only the form factor of the system with a minimum at around 0.09 Å^{-1}. In the second regime, all curves present form factor with a minimum at around 0.065 Å^{-1} but different initial decays varying concentration from 0.48 to 9.7 wt. %. Two broad correlation peaks are exhibited in the curves of the third regime (28.4 to 58.6 wt. %). In the fourth regime (68.4 wt. % or higher)

samples are liquid-crystalline and the relative positions of Bragg reflections indicate hexagonal structure.

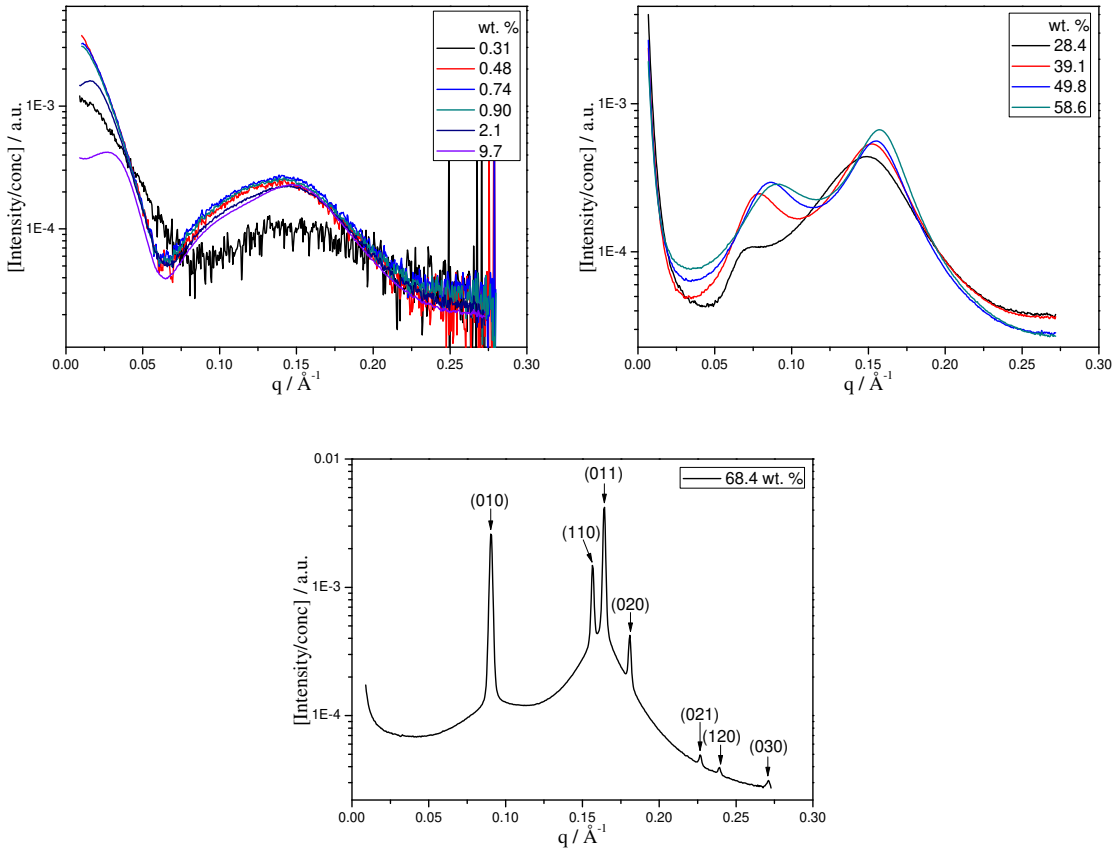


Figure 6: SAXS curves of samples with different concentrations of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* in water. Intensity is normalized by concentration.

Similarly to what has been done with the previous complex salt, the two most dilute samples (0.31 and 0.48 wt. % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*) are considered to be formed by noninteracting objects and the *P(r)* functions obtained from generalized indirect Fourier transformation are presented in Figure 7. The initial oscillation observed in the

functions (r < 30 Å) indicates the probable existence of two regions with electron density differing from the solvent. The maxima in the curves are observed at r ~ 50 and 60 Å and are an estimation of the particles radii. The observation of a secondary maximum at r ~ 90 Å might be related to a distance between neighboring particles as discussed later in detail. D_{max} (when $P(r)$ equals zero) indicates an estimated length of 170 and 220 Å, in other words, the particles are anisometric.

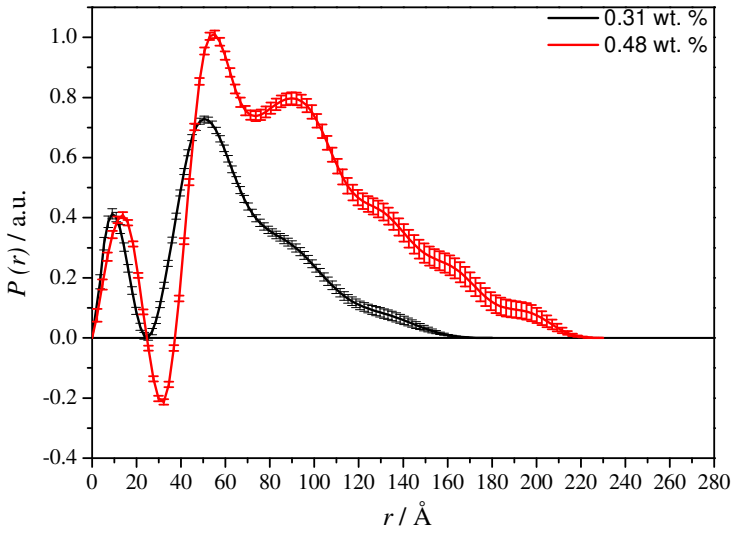


Figure 7: Corresponding pair-distance distribution functions obtained for samples with different concentrations of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* in water.

All the results obtained for the dilute aqueous samples of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* considered (Figure 7), a model of core-shell anisometric (cylindrical or ellipsoidal) particles is suggested. The parameters of the best fittings (Figure 8) are presented in Table 3.

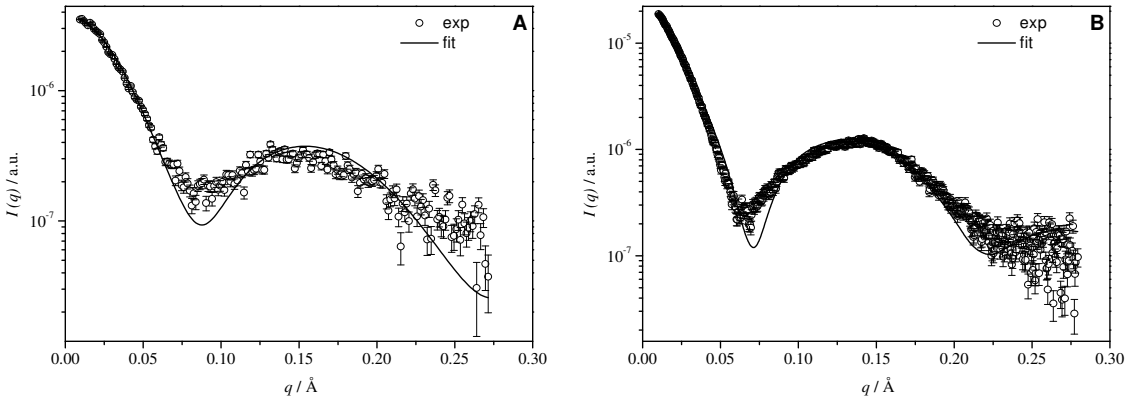


Figure 8: Experimental and theoretical scattering intensity as a function of scattering vector for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{25}$) *69:31* in water at (A) 0.31 wt. % and (B) 0.48 wt. % The solid line represents the best fit for a ellipsoidal and cylindrical core-shell particle, respectively. The fitting parameters are presented in Table 3.

SAXS curves of samples in the second regime of concentration (0.48 – 9.7 wt. %) exhibit the same pattern of form factor, *P(q)*. The experimental structure factor, *S(q)*, is obtained dividing the intensity by the experimental form factor (curve of the most diluted sample) as shown in Figure 9A. For samples with higher concentration (up to 58.6 wt. %) the structure factor can also be estimated to check the presence of interaction peaks (Figure 9B).

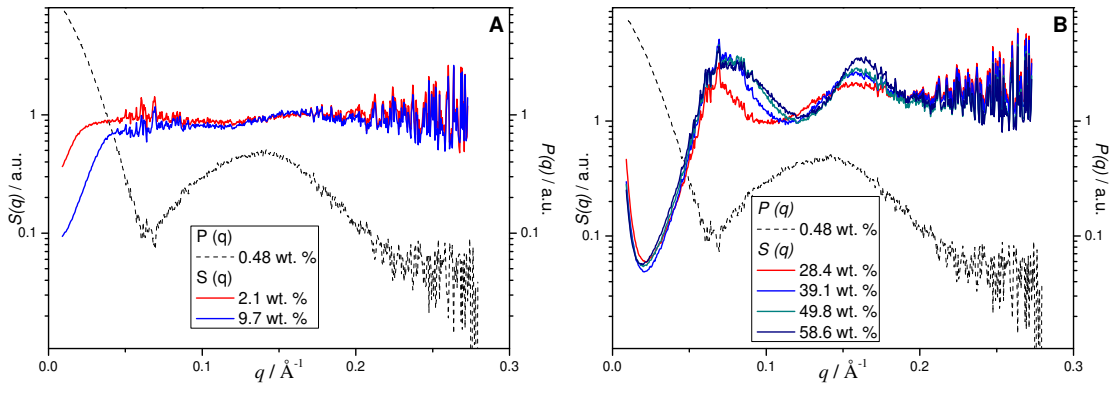


Figure 9: Experimental structure factor for samples of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* in water at different concentrations and the experimental form factor for comparison.

The SAXS curve of the sample with 68.4 wt. % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* in water allows the calculation of unit cell parameters: a = 80.3 Å, c = 45.9 Å, volume of unit cell: $V = 2.56 \times 10^5$ Å^3 and aggregation number: *Nagg = 53*.

Phase Diagrams

Based on visual inspection and on the results obtained by SAXS (described above) for samples of three complex salts at different concentrations in water, phase diagrams can be determined as presented in Figure 10.

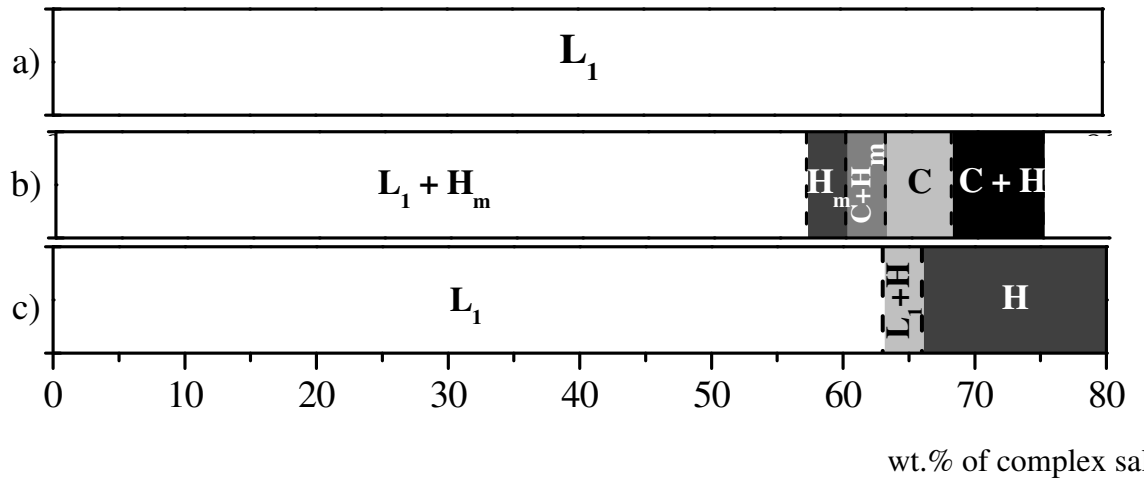


Figure 10: Binary phase diagrams in water of the following complex salts: **a)** C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*; **b)** C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*; **c)** C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. **L_1** – Disordered aqueous phase; **H_m** – Hexagonal close-packing of spheres; **C** – Cubic *Pm3n*; **H** – Hexagonal packing of cylinders.

Turbidity measurements

From absorption records at different temperatures, the cloud-points of aqueous solutions of the complex salts C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, which do not form liquid crystalline phases in dilute aqueous solutions at 25 ºC, were obtained from the maximum of the first derivative of the curve. For comparison, the same procedure was performed for the respective copolymers, as shown in Figure 11, but P(MAA-MAEO$_{24}$) *69:31* does not present turbidity in the range of temperature investigated.

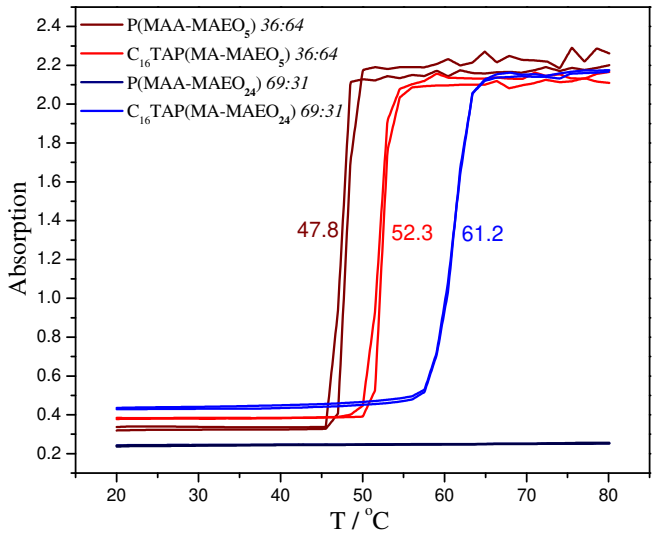


Figure 11: Turbidity of solutions of polymers or complex salts as a function of temperature and the respective cloud points obtained by differentiating the curves.

Temperature effects on SAXS results

In an attempt to characterize the structures formed at temperatures above the cloud-point, some samples were chosen to be analyzed at 70 ºC. For comparison, the same samples were also analyzed at 10 ºC to verify the possible existence of a general trend with temperature. From the phase behavior presented on the diagrams of Figure 10, the formation of a phase concentrated in complex salt could be the cause of the turbidity, forming for instance a liquid-crystalline phase dispersed in water in the case of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. However, SAXS patterns of samples at high temperature do not present the Bragg peaks expected for a liquid crystalline phase. The results present similar patterns for all temperatures, despite the curve is slightly shifted to higher *q*-values for samples at 70 ºC (a representative example is presented in Figure 12).

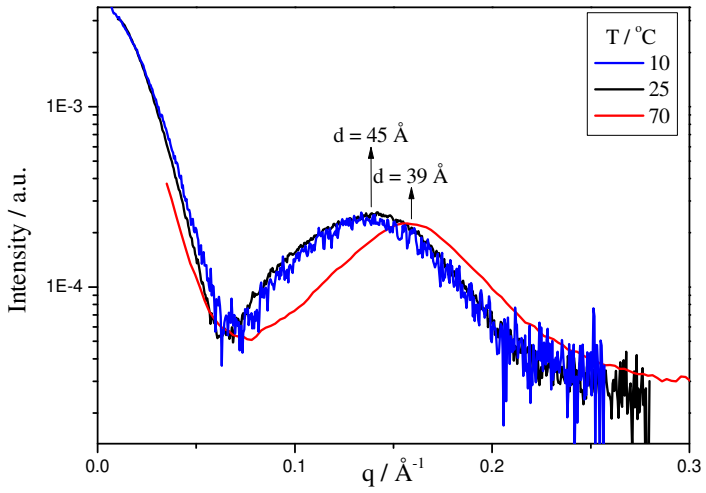


Figure 12: SAXS curves of an aqueous solution of 0.9 wt. % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* at different temperatures and the corresponding correlation distances.

Discussion

Effects of polymer structure on the phase behavior of complex salts

The goal of obtaining complex salts which do not phase separate in dilute aqueous solutions was achieved with C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. However the complex salt with shorter and fewer side chains, C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*, phase separates even at small concentration of complex salt (1 wt. %) – as previously observed for most of stoichiometric mixtures of oppositely charged polyions and surfactants in water – forming a liquid crystalline phase coexisting with a dilute phase of essentially water. It is an indication that the mass fraction of ethylene oxide groups in the complex salts is related to the solubility in water, because the water-soluble complex salts C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* have 42 and 53 wt.% of

EO, respectively, while C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* has only 17 wt.% of EO groups. A similar observation has been verified in a previous study of complexes formed by sodium dodecyl sulfate with different random cationic copolymers of methoxy poly(ethylene glycol) monomethacrylate and (3-(methacryloylamino)propyl)trimethylammonium chloride: turbidity measurements indicate that for contents of 68 mol % of comonomers with ethoxylated side-chains (EO_8), the complexes are insoluble in water, but for 89 and 94 mol % of comonomers with EO_8, the complexes form liophilic colloids in water (29).

A remarkable characteristic of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* is the structure formed in the phase concentrated in complex salt: hexagonal close-packing of spheres (hcp) with *P6$_3$/mmc* unit cell. To the best of our knowledge, surfactant hcp mesophases have been reported only in a few cases and the most well-known examples are for the nonionic surfactants $C_{12}EO_8$ in water (30, 31) and P123 in mixtures of water and ethanol (32). For complex salts of hexadecyltrimethylammonium with carboxylate-based polyions, the usually observed phases are cubic packing of discrete micelles (*Pm3n*) or hexagonal packing of cylindrical micelles (*p6mm*) (10, 11, 17, 26, 33, 34). However, Chu et. al. have observed a mesophase with *P6$_3$/mmc* unit cell in systems formed by complexation of slightly cross-linked poly(sodium methacrylate-co-N-isopropylacrylamide) with tetradecyl- or dodecyl-trimethylammonium bromide in water (35, 36). The reason for the formation of hcp mesophases is still unknown, but it is known to occur when the micelles are perfectly spherical and the system has a dense packing. In other words, the system has maximum packing fraction but minimum interfacial area between neighboring micelles. In all the cited studies, which report the observation of hcp structure – including the present one – either a nonionic surfactant ($C_{12}EO_8$ and P123) or a copolyion with some neutral

comonomers is used. It seems to us that a neutral part in the headgroup is important in the formation of hcp structure; however it is obviously not the only factor.

Considering a comparable complex salt of homopolymer, $C_{16}TAPMA_{80}$ (a previously studied complex salt of hexadecyltrimethylammonium surfactant with poly methacrylic acid with ca. 80 monomers units), it is seen that the first mesophase observed is *Pm3n* (34). Therefore, the high curvature of the micelles of $C_{16}TAP(MA\text{-}MAEO_{\mathbf{5}})$ *72:28* forming hcp structure is probably due to the presence of neutral comonomers which can reduce the size of the micelles as observed by Norrman et al. (33). Increasing the concentration of $C_{16}TAP(MA\text{-}MAEO_{\mathbf{5}})$ *72:28*, the hcp structure evolves to cubic *Pm3n*, which is formed by slightly distorted micelles, and furhter to hexagonal packing of cylinders *p6mm*, indicating the unidirectional growth of the micelles, as expected for usual surfactants. The slight increase of N_{agg} with increasing concentration agrees on that (Table 2).

The binary phase diagrams of $C_{16}TAP(MA\text{-}MAEO_{\mathbf{5}})$ *72:28* also displays a larger two-phase region (gap-miscibility) then the phase diagram for the complex salt with homopolymer, $C_{16}TAPMA_{80}$ (34). The hcp mesophase formed by $C_{16}TAP(MA\text{-}MAEO_{\mathbf{5}})$ *72:28* can incorporate only 44 wt. % of water against 68 wt. % that can be incorporated by *Pm3n* of $C_{16}TAPMA_{80}$. It means that, although the copolymer has EO hydrophilic side chains, it gives to the complex salt a lower miscibility with water than the homopolymer. A possible explanation for that concerns on the length of the polyion: $P(MAA\text{-}MAEO_{\mathbf{5}})$ *72:28* has around 329 acid and 128 neutral comonomers units, while the used poly(methacrylic) acid has only 80 monomers. It has been demonstrated in a previous study using poly(acrylic acid) with different number of monomers units (30 and 6000) that the longer the length of

the polyion, the lower the miscibility of the complex salt with water (26).

Changing the polymer structure leads to a completely different phase behavior of the complex salt. For C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*, the increase in proportion of neutral comonomers grafted with short side chains (64 % of MAEO$_5$) avoids the phase separation and the formation of liquid crystalline phases even at high concentrations of complex salt as evidenced by absence of Bragg peaks in Figure 2. However, increasing concentration of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* leads to the appearance of a correlation peak related to the correlation distance between the aggregates. With continuous increase of the concentration, the peak is shifted to higher q and becomes more well-defined. These effects are accompanied by a visual drastic increase in viscosity and indicate that the system is converting into a more-ordered structure due to the crowding of aggregates. However, it still does not form a liquid crystalline phase, probably owing to the great fraction of randomly distributed neutral side chains. Because C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* has a higher fraction of neutral comonomers than C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* it also must form (close-to-)spherical micelles. As discussed later on, SAXS analyses were performed to check this hypothesis.

Although C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* has low proportion of neutral comonomers (31 %), the long length of side chains (24 EO units) also avoids the phase separation up to ca. 62 wt. % of complex salt. However, a mesophase is formed at higher concentration as evidenced by SAXS (Figure 6). The shear-birefringence and the viscoelasticity presented by samples with concentration between 50 and 62 wt. % of complex salt confirm the formation of anisometric aggregates. In addition to these results, the existence of two correlation peaks in the SAXS curves (with relative positions of $1^{1/2}$ and $3^{1/2}$) of samples

with concentrations between 28 and 59 wt. % evidences that the system is imminent to form a hexagonal mesophase. For the sample with 68.4 wt. % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, the hexagonal packing of cylinders can be identified by the Bragg reflections with the relative positions: $1^{1/2}$, $3^{1/2}$, $4^{1/2}$, $7^{1/2}$, $9^{1/2}$, related to diffraction planes with Miller indices of 010, 110, 020, 120 and 030, respectively. However, two other peaks could be associated to the same structure as the diffraction planes 011 and 021. We suggest that they are related to a characteristic distance along the cylinder main axes, what could be expected if the cylinders are aggregates formed by aligned close-to-spherical micelles. From the comparison of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* with C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28*, the formation of micelles with high curvature is expected, inasmuch as both complex salts have similar proportions of neutral comonomers, but the former has longer side chains than the latter. In this case, as for nonionic surfactants, long chains of ethylene oxide must favor high curvatures due to the large area occupied by headgroup (37).

Water-soluble systems

Owing to the water-solubility of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, the structure of the assembles could be investigated in very dilute solutions using SAXS technique. Pair distance distribution functions reveal that the aggregates are inhomogeneous and anisometric. Accordingly, experimental SAXS curves could be fitted in well-agreement using models for core-shell anisometric objects.

The calculated hydrocarbon length of $C_{16}TA^+$ surfactant is around 21 Å and the radius of a C_{16}TAB micelle is known to be 19.6 Å (38). The gyration radii of EO$_5$ and EO$_{24}$ are close to 6 and 14 Å, respectively (39). Considering that the core of aggregates is formed

by surfactant micelles of $C_{16}TA^+$ and the shell is formed by the copolyion with hydrophilic side chains pointing towards the aqueous media, values of radii and shell thickness obtained from fittings of SAXS curves are consistent with the values expected for a core of surfactant hydrophobic chains and a shell of polymer side chains.

However, the length of the aggregates is much shorter for the sample of 0.3 wt. % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* than for the other analyzed samples. The former is also in good-agreement with results obtained by dynamic light scattering (DLS) in a separated study of the same system. The other samples might be in a concentration regime that is not possible to be compared with DLS results of very dilute samples. Increasing concentration may change the polyion conformation and the main chain may become more stretched. Another possibility is that the model adopted to fit the curves is not adequate to be used in this range of concentration. That could be also the explanation for the large difference between L and D_{max} obtained from *P(r)* functions of the same samples.

P(r) curves obtained for C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* (Figures 3 and 7) exhibit a secondary maximum at $r \sim 90$ Å. This observation might be related to a correlation distance between neighboring particles forming the same anisometric aggregate. This hypothesis agrees with the hypothesis that the aggregates are formed by (close to-)spherical micelles interconnected by the polyion main chain and supports a model of pearl-necklace previously suggested for other complexes of surfactants and polyelectrolytes or proteins (37, 40–42). For C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*, this observation is the only evidence that the micelles have high curvature, as expected considering the great amount of hydrophilic side chains. However, for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, the structure of the mesophase formed at high concentration also supports

this pictural. The liquid crystalline phase exhibits hexagonal packing of cylinders but there is a characteristic distance along the main axes. According to this model, each cylinder would be an aggregate (the necklace) formed by neighboring (close to-)spherical micelles (pearls) with a characteristic repetition distance along the cylinder length. It is an interesting example of hierarchically ordered structure. The difference between distances of neighboring micelles in L_1 and hexagonal phases is due to the closer packing with increasing concentration. From Bragg peaks positions in SAXS curves of hexagonal phase of C_{16}TAP(MA-MAEO**$_{24}$**) *69:31*, unit cell parameters and aggregation number could be estimated. This value of N_{agg} is much lower in comparison with values on Table 4 for dilute samples of C_{16}TAP(MA-MAEO**$_5$**) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO**$_{24}$**) *69:31*. This difference is because N_{agg} = 53 is the number of surfactant ions on each micelle in hexagonal structure, whereas for dilute samples the calculated values of N_{agg} are related to the number of $C_{16}TA^+$ in the whole aggregate. Thus, the former can be compared with the aggregation numbers calculated for the mesophases of C_{16}TAP(MA-MAEO**$_5$**) *72:28* – hcp and *Pm3n* – 84 and 86, respectively. As expected, the calculated value for hexagonal structure of C_{16}TAP(MA-MAEO**$_{24}$**) *69:31* is of the same magnitude but lower – as long as it has longer side chains and must form aggregates with higher curvature – than for liquid crystalline phases of C_{16}TAP(MA-MAEO**$_5$**) *72:28*.

Thermosensitivity (nature of the transition at cloud point)

The acid copolymer P(MAA-MAEO**$_5$**) *36:64* has a cloud point of 47.8 ºC in water, whereas P(MAA-MAEO**$_{24}$**) *69:31* does not phase separate in the studied range of temperature, indicating that the cloud point is probably higher than 80 ºC.

The thermosensitivity of the C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{n}}$) *x:y* complex salts is related to the dehydration of ethylene oxide groups with the solution heating. However, for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64*, which has lower fraction of $C_{16}TA^+$ than C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, the surfactant increases the cloud point in 4.5 ºC in comparison with the related acid copolymer. While for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64*, the cloud point is greatly decreased with the presence of $C_{16}TA^+$, probably because of a great increase in hydrophobicity. One could expect that at high temperatures, the aggregates concentrate forming a phase – dispersed in water – with the same structure as the phase formed at 25 ºC at high concentration of complex salt. However, the profiles observed in SAXS curves at high temperatures are different from the curves of more concentrated samples at 25 ºC. Hence, the turbidity is probably driven by the dehydration of the side-chains, forming a dispersed phase concentrated in complex salt. The reason for the absence of reflection peaks is that the transition occurring at the cloud-point temperature is not a first-order transition as would be expected for a phase transition (formation of a liquid crystalline phase). Similar observation and interpretation has been reported for complex of poly(ethylene oxide)-b-poly(sodium methacrylate) with hexadecyltrimethylammonium bromide (43), and for complex of poly(sodium acrylate-co-sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate)-g-poly(N-isopropylacrylamide) with dodecyltrimethylammonium bromide (44). However, the authors do not characterize or discuss the structures formed in the concentrated phase.

Because C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* has shorter side-chains than C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31*, for similar contents of ethylene oxide groups the former has a larger number of methyl terminal groups and neutral methacrylate comonomers. We suggest that

due to the higher content of those hydrophobic groups, C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* tends to phase separate at a lower temperature than C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* as evidenced by turbidity measurements (Figure 11). The same argument has been used to explain the reason for copolymers of P(MAA-MAEO$_n$) *x:y* with shorter side-chains presenting lower cloud points than copolymers with the same mass fraction of ethylene oxide groups but longer side-chains (18), in the same way as we observed for the acid copolymers.

Comparison with previous studies on phase behavior of related complex salts

The polymer architecture is proven to be an important aspect to the structure of aggregates when confronting C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{n}}$) *x:y* and complex salts of ionic surfactant and diblock copolymers consisted of an oppositely charged block and a neutral hydrophilic block (12–16). In such cases, at electroneutrality, the large aggregates must be formed by a hydrophobic core of many micelles connected to each other, likewise in the concentrated phase of complex salts. The neutral blocks form a hydrophilic shell stabilizing the dispersion in water. Due to that, these large aggregates display dimensions, in general, of hundreds of nanometers, are not thermodynamically stable and depend on the preparation method (45). Studies on complex salts of ionic surfactants and randomly grafted copolymers (with an oppositely charged backbone and neutral side chains) suggested a similar but simpler picture of the aggregate formed in aqueous solution: a hydrophobic micellar core neutralized by the polyion and stabilized by a shell of neutral hydrophilic side chains. However, the mentioned systems were not free of simple salt and either the phase behavior or properties related to the thermodynamic stability of the system were not explored or discussed in more detail (29, 44, 46, 47).

Phase behavior of complex salts formed by hexadecyltrimethylammonium and carboxylate-based counterions (with different degree of polymerization) free of simple salt have been investigated by the group of Piculell. These studies demonstrate that polymeric counterions give rise to strong attraction between the surfactant micelles condensing them in a concentrated phase (26, 48, 49). However, they have shown that demixing can be avoided by replacing a sufficiently large fraction of monomers by neutral groups (> 90 %) (33). Although the fraction of neutral comonomers should be an important factor, the present study indicates that the side chains of ethylene oxide are essential to the complex salts solubility in water, since only 31 % of neutral comonomers is enough to achieve this goal. As discussed earlier, we suggest that to make the complex salts water-soluble there is a required minimum mass fraction of EO groups.

However, only the presence of oligo(oxyethylene) is not enough to significantly increase the complex salt solubility in water. The addition of (EO)-based nonionic surfactant affects the phase behavior and the formed structures in systems of DNA-DTA complexes but does not lead to solubilization in water (50). The postaddition of penta- and octa(oxyethy1ene) dodecyl ether surfactants ($C_{12}EO_5$ and $C_{12}EO_8$) to aqueous systems of C_{16}TAPA complexes increases the repulsion between aggregates and can even dissolve the complex salt, but even the maximum dissolution is low (< 20 wt. % of $C_{16}TAPA_{25}$) and is only achieved with addition of around 30 wt. % of $C_{12}EO_8$. The picture suggested for the aggregates formed in the latter case is of clusters of mixed micelles (nonionic and cationic) connected by the polyanion chains, but the mixed micelles are not capable of incorporate greats amounts of nonionic surfactant to make the complex salt more water-soluble. The great advantage of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* is that

the hydrophilic EO chains are covalently attached to the complex salt forming only one specie and being necessarily part of the formed aggregates. When the EO chains are introduced on the system by addition of nonionic surfactants, it is impossible to force all the added molecules into the micelles of complex salts.

Conclusion

We have here described the self-assembly of three distinct EO-grafted complex salts in water in different concentrations and temperatures. SAXS technique has been demonstrated to be an important tool to characterize the assemblies and to understand the phase behavior of the complex salts. Confronting the binary phase diagrams of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{n}}$) *x:y* in water with the diagrams of a complex salt formed by homopolyion (C_{16}TAPMA$_{80}$) has shown the effect of using grafted copolyanions on the phase behavior of complex salts. The presence of hydrophilic neutral side chains increases the micelles curvature and tends to improve the solubility of complex salts in water. However, a minimal weight fraction of EO groups in the molecular structure has found to be required to hinder phase separation of complex salts in water. For instance, C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *72:28* phase separates in a concentrated phase when mixed with water in a large range of concentration (up to ~ 62 wt. %). Apart from that, the structure of the concentrated phase is relevant to be mentioned: the particular *P6$_3$/mmc* unit cell has been identified. Furthermore, increasing complex salt concentration leads to unidirectional growth of the aggregates and the structure evolves to cubic *Pm3n* and hexagonal *p6mm*.

C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{5}}$) *36:63* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{\mathbf{24}}$) *69:31* forms water-soluble aggregates. Although the micelles have high curvature, they are interconnected by

the polyion main chain forming an anisometric aggregate. The EO side chains form a hydrophilic shell avoiding the phase separation in a wide range of concentration. This picture can be described by a model for core-shell cylindrical/ellipsoidal objects to fit SAXS curves in well-agreement, obtaining consistent parameters of dimensions (as radius, length and shell-thickness). The obtained results confirm the structure that we have recently suggested from diffusion coefficient measurements (by DLS and NMR) of dilute solutions of the same systems.

In particular, for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, the anisometric aggregates can be ordered in a hexagonal array. Therefore, this system is clearly shown to be able to form hierarchically ordered structures.

For the above mentioned reason, alterations in the structure undoubtedly can provide a rich set of distinct structures. By changing the side chain length, the number of neutral comonomers, the weight fraction of EO groups and the concentration of complex salts, structural characteristics such as shape, aggregation number, dimensions and packing density of micelles or aggregates can be modulated. As a consequence, the system properties as solubility, capacity of incorporating water (and perhaps a third component), phase and rheological behavior can be tuned. Furthermore, allying the mentioned information to the possibility of synthesizing a virtually infinite number of polyions with distinct structures greatly expand the potentiality of such systems in academical area and for application in commercial products.

The presence of oligo(oxyethylene) chains in the complex salt structure ensures to aqueous solutions a sensitivity to temperature changes. At their cloud temperatures, the samples become turbid and the process is reversible. The present study has not

characterized in detail the structures formed at high temperatures. But from the obtained results, we suggest that the aggregates collapse forming larger objects. This characteristic thermosensitivity of the C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* complex salts can be explored to be used as a trigger in applications, such as for preparation of emulsions by PIT (Phase-Inversion Temperature) method.

To conclude, this study has proved that the structure of the polyion is important for the properties of systems of complex salts and amplifies their potential applications. Especially, the water-solubility expands the application of complex salts to aqueous systems, like drug-delivery. As a consequence, systematic studies are of great importance and investigations on other variables of these systems are promising for the future, as an alternative, the effect of adding an organic solvent and study ternary systems.

Acknowledgement

We thank Lennart Piculell and Karin Schillén for valuable discussions.

Brazilian Agencies FAPESP and CNPq for financial support through a PhD scholarship to A.M.P. and a senior researcher grant to W.L., respectively.

Bibliographic References

(1) Thalberg, K.; Lindman, B.; Bergfeldt, K. *Langmuir* **1991**, *37*, 2893-2898.

(2) Piculell, L.; Lindman, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, *41*, 149-178.

(3) Leung, P. S.; Goddard, E. D. *Langmuir* **1991**, *7*, 608-609.

(4) Bronich, T. K.; Nehls, A.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Colloids Surf., B*. **1999**, *16*, 243-251.

(5) Hössel, P.; Dieing, R.; Nörenberg, R.; Pfau, A.; Sander, R. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2000**, *22*, 1-10.

(6) Dias, R.; Melnikov, S.; Lindman, B.; Miguel, M. G. *Langmuir* **2000**, *16*, 9577-9583.

(7) Miguel, M. G.; Pais, A. A. C. C.; Dias, R. S.; Leal, C.; Rosa, M.; Lindman, B. *Colloids Surf., A*. **2003**, *228*, 43-55.

(8) Rodríguez, R.; Alvarez-Lorenzo, C.; Concheiro, A. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2003**, *20*, 429-438.

(9) Ganeva, D.; Antonietti, M.; Faul, C. F. J.; Sanderson, R. *Langmuir* **2003**, *19*, 6561–6565.

(10) Piculell, L.; Svensson, A.; Norrman, J.; Bernardes, J. S.; Karlsson, L.; Loh, W. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1419-1434.

(11) Piculell, L.; Norrman, J.; Svensson, A.; Lynch, I.; Bernardes, J. S.; Loh, W. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *147*, 228-236.

(12) Bronich, T. K.; Kabanov, A. V.; Kabanov, V. A.; Yu, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3519-3525.

(13) Bronich, T. K.; Popov, A. M.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Langmuir* **2000**, *16*, 481-489.

(14) Pispas, S. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 8351-8359.

(15) Berret, J.-F.; Oberdisse, J. *Phys. B*. **2004**, *350*, 204-206.

(16) Berret, J.-F.; Vigolo, B.; Eng, R.; Hervé, P.; Grillo, I.; Yang, L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4922-4930.

(17) Svensson, A.; Piculell, L.; Cabane, B.; Ilekti, P. *J. Phys. Chem. B*. **2002**, *106*, 1013-1018.

(18) Jones, J. A.; Novo, N.; Flagler, K.; Pagnucco, C. D.; Carew, S.; Cheong, C.; Kong, X. Z.; Burke, N. A. D.; Stöver, H. D. H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6095-6104.

(19) Hammersley, A. *FIT2D: an introduction and overview*; European Synchrotron Radiation Facility Internal Report, 1997.

(20) Bendedouch, D.; Chen, S.-H. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1653-1658.

(21) Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press Inc.: London, 1982.

(22) Brunner-Popela, J.; Glatter, O. *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 431-442.

(23) Weyerich, B.; Brunner-Popela, J.; Glatter, O. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 197-209.

(24) Glatter, O. *J. Appl. Cryst.* **1979**, *12*, 166-175.

(25) Spinozzi, F. *http://www.isf.univpm.it/biophysics/software.htm*.

(26) Svensson, A.; Norrman, J.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 10332-10340.

(27) Bernardes, J. S.; Norrman, J.; Piculell, L.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 23433-23442.

(28) Evans, D. F.; Wennerström, H. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*; 2nd ed.; Wiley-VCH: New York, 1999.

(29) Nisha, C. K.; Basak, P.; Manorama, S. V.; Maiti, S.; Jayachandran, K. N. *Langmuir*. **2003**, *19*, 2947-2955.

(30) Clerck, M. *J. Phys. II France 6*. **1996**, 961-968.

(31) Imai, M.; Yoshida, I.; Iwaki, T.; Nakaya, K. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044906 1-9.

(32) Soni, S. S.; Brotons, G.; Bellour, M.; Narayanan, T.; Gibaud, A. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 15157-15165.

(33) Norrman, J.; Lynch, I.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 8402-8410.

(34) Bernardes, J. S.; Loh, W. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 411-420.

(35) Zhou, S.; Burger, C.; Yeh, F.; Chu, B. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8157-8163.

(36) Zhou, S.; Yeh, F.; Burger, C.; Chu, B. *J. Phys. Chem. B*. **1999**, *103*, 2107–2112.

(37) Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*; 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2002.

(38) Swanson-Vethamuthu, M.; Almgren, M.; Karlsson, G.; Bahadur, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 2173–2185.

(39) Bhat, R.; Timasheff, S. N. *Protein Sci.* **1992**, *1*, 1133-1143.

(40) Thalberg, K.; Lindman, B.; Karlström, G. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6004-6011.

(41) Ospinal-Jiménez, M.; Pozzo, D. C. *Langmuir* **2011**, *27*, 928-935.

(42) Hassan, N.; Barbosa, L. R. S.; Itri, R.; Ruso, J. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *362*, 118-126.

(43) Solomatin, S. V.; Bronich, T. K.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Langmuir* **2004**, *20*, 2066-2068.

(44) Tsolakis, P.; Bokias, G. *Macromolecules* **2006**, *39*, 393-398.

(45) Berret, J.-F.; Cristobal, G.; Hervé, P.; Oberdisse, J.; Grillo, I. *Eur. Phys. J. E*. **2002**, *9*, 301-311.

(46) Nisha, C. K.; Manorama, S. V.; Jayachandran, K. N.; Maiti, S. *Langmuir* **2004**, *20*, 8468-8475.

(47) Balomenou, I.; Bokias, G. *Langmuir* **2005**, *21*, 9038-9043.

(48) Svensson, A.; Piculell, L.; Karlsson, L.; Cabane, B.; Jönsson, B. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 8119-8130.

(49) Norrman, J.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 13364-13370.

(50) Leal, C.; Bilalov, A.; Lindman, B. *J. Phys. Chem. B*. **2009**, *113*, 9909-9914.

Soft Matter

Dynamic Article Links ►

Cite this: DOI: 10.1039/c0xx00000x

www.rsc.org/xxxxxx

PAPER

Micellization of water-soluble complex salts of an ionic surfactant with hairy polymeric counterions

Ana Maria Percebom,[a] John Janiak,[b] Karin Schillén,[b] Lennart Piculell*[b] and Watson Loh*[a]

Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 20XX, Accepted Xth XXXXXXXXX 20XX

DOI: 10.1039/b000000x

For ionic surfactants in general, a change from simple to polymeric counterions leads to increasing attraction between micelles, condensing them in a concentrated phase. In the present study, two novel "complex salts" were prepared in which the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium was neutralized by two different copolyions, both having poly(methacrylate) main chains randomly decorated with oligo(ethylene oxide) side chains. The presence of hydrophilic side chains in the polyion backbone is proposed as a strategy to stabilize the complex salt aggregates in aqueous solutions and prevent them to separate out in a concentrated phase. Surface tension experiments reveal that the complex salts form soluble nano-aggregates by surfactant ion self-assembly at a distinct critical micellization concentration, similarly to the micellization of a conventional ionic surfactant. The physicochemical nature of the aggregates formed was investigated by dynamic light scattering, nuclear magnetic resonance self-diffusion measurements and steady-state fluorescence spectroscopy. Much larger aggregates are formed when the temperature is increased, but the small aggregates reform at room temperature, suggesting that the soluble aggregates are equilibrium structures, much like the micelles of conventional surfactants.

Introduction

Polyelectrolytes can drastically change the self-assembly and phase behavior of aqueous solutions of oppositely charged ionic surfactants, usually leading to phase separation around stoichiometric charge ratio and in the absence of large amounts of added simple salt.[1] The present study involves the synthesis of complex salts (ionic surfactant + polyion) which are soluble in water, and the investigation of the system formed in dilute aqueous solutions free of simple ions.

Many recent investigations have, with varying success, focused on preparing water-soluble ionic surfactant-polyion complexes with an aim to extend the application of these systems to aqueous solutions, e.g. for drug delivery. Nonionic surfactants with ethoxylated headgroups have been added to electroneutral complex salts of DNA and the cationic surfactant dodecyltrimethylammonium (DNA-DTA),[2] demonstrating that the nonionic surfactants enter the complex salt aggregates generating a rich phase behavior, but do not increase the solubility in water. In contrast, the same family of nonionic surfactants was recently shown to increase the solubility of complex salts formed by polyacrylate and hexadecyltrimethylammonium (C_{16}TAPA), but only in a limited range of composition.[3] Neutral polymers (including poly(ethylene oxide)) have been used to stabilize nanoparticles composed of complexes of poly(ethyleneimine) and sodium dodecyl sulfate (PEI/SDS) in water in excess surfactant ions.[4-6]

To the best of our knowledge, the earliest work on designing the polymer architecture to achieve stable aqueous dispersions of ionic surfactant-polyion complexes was performed by Kabanov *et al.*[7-13] By covalently attaching a neutral hydrophilic chain polymer to the polyion chain, the latter authors prepared stable dispersions in water over a large range of ratios between surfactant and polyion, including stoichiometric complexes. They found that poly(ethylene oxide)-*block*-poly(sodium methacrylate) associates to cationic surfactants due to the electrostatic attraction forming aggregates stabilized in water by a hydrophilic neutral corona. From freeze fracture electron micrographs, they suggested that stoichiometric complexes spontaneously form vesicles in water.[8] These systems have been used to evaluate the aggregates capability of solubilizing drug molecules, which give them a potential to be used in pharmaceutical applications.[9]

Other groups have used the same strategy and synthesized different hydrophilic diblock copolymers consisting of a nonionic block and a charged block to prepare complexes with oppositely charged surfactants.[14-18] Berret *et al.* extended the structural characterization study of this family of complexes, using mainly scattering techniques.[19-24] Their results suggest that the aggregates formed are non-equilibrium structures[20] consisting of an inner core of densely packed surfactant micelles, which are inter-connected by the charged blocks. The outer corona is comprised of the neutral polymer blocks that prevent the macroscopic phase separation in water.[19]

Maiti *et al.* and Bokias *et al.* studied systems of ionic surfactants and comb-type random copolymers consisting of an

This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

ionic backbone and neutral hydrophilic side chains.[25-28] They observed the formation of water-soluble aggregates at different proportions of surfactant and polymers even for electroneutral complexes. The structure of the aggregates is suggested to consist of a core of surfactant micelle neutralized by the polymer ionic units and a shell of neutral side chains.

Recent efforts in our laboratories have been carried out to understand the self-assembly and the phase behavior of complex salts based on stoichiometric mixtures of acrylate/methacrylate-based polyions and alkyltrimethylammonium surfactants in water and, in some cases, with addition of a third component.[3, 29–41] These studies have shown that complex salts formed by polyions and oppositely charged surfactants with long alkyl chains are virtually insoluble in water, but the introduction of neutral co-monomers in the polyion increases the miscibility of the complex salts with water. In the present study, as an attempt to obtain water-soluble complex salts, a class of polyanions randomly grafted with hydrophilic oligomers of ethylene oxide (EO) has been used, namely, poly(methacrylic acid-*co*-ethoxylated methacrylate), P(MAA-MAEO$_n$) *x:y* with different proportions of co-monomers (*x:y*) and varying number of ethylene oxide units (EO$_n$). We have investigated dilute solutions of electroneutral complex salts formed by these copolyions and a cationic surfactant. Because the investigated complex salts were found to be completely water-soluble at room temperature, we have been able to study their dilute aqueous solutions, and to characterize the nature of the aggregates in water by tensiometry, dynamic light scattering (DLS), diffusiometry by nuclear magnetic resonance (NMR) and pyrene-probe steady-state fluorescence spectroscopy.

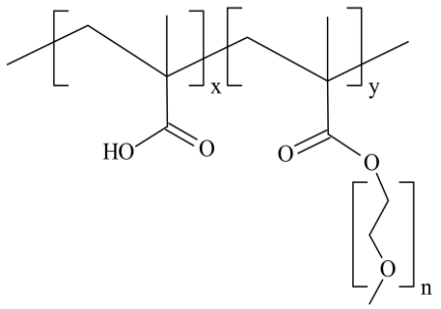
Experimental Section

Materials

Methacrylic acid (MAA, 99%, Sigma-Aldrich) was vacuum distilled and tetrahydrofuran (THF, Inhibitor free, HPLC grade, Tedia) was distilled over $LiAlH_4$ and redistilled over Na before use. Azobis(isobutyronitrile) (AIBN, ≥ 98 % GC, Fluka) and poly(ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate with molar masses of 300 and 1100 g/mol (MAEO$_5$ and MAEO$_{24}$, Sigma-Aldrich) were used as received. Hexadecyltrimethylammonium bromide (C_{16}TAB, ≥ 98 %, Sigma-Aldrich) was converted to the hydroxide form (C_{16}TAOH) by ion-exchange using the anionic resin Dowex® Monosphere® 550A (hydroxide form, Sigma-Aldrich). The detailed procedure is described elsewhere.[29] Water was purified by a Milli-Q® system (0.2 μm filter, resistivity greater than 18.2 MΩ·cm^{-1}). The deuterated solvents dimethyl sulfoxide (DMSO-d_6, ≥ 99.9 atom % D, Aldrich) and deuterium oxide (D_2O, ≥ 99.8 atom % D, ARMAR Chemicals Döttingen) were used as received.

Copolymerization

The polymers poly(methacrylic acid)-*g*-poly(ethylene glycol), denoted poly(methacrylic acid-*co*-ethoxylated methacrylate) or P(MAA-MAEO$_n$) *x:y*, were synthesized by a copolymerization method adapted from the description of Jones *et al.*[42] MAA and MAEO$_n$ at desired monomer ratio (summing a total of 40 g)



Scheme 1 Molecular structure of the random copolymer P(MAA-MAEO$_n$) *x:y*.

and AIBN (0.5 g) were added to a round-bottom flask containing anhydrous THF (360 mL). This solution was purged with argon for 30 minutes, and then the mixture was slowly heated until 60 ºC (for around 30 minutes) with stirring to start the radical copolymerization. This condition was carried out for 24 hours with temperature control (60 – 65 ºC). For purification, the product was precipitated by dropping the obtained solution into 500 mL of n-pentane under vigorous stirring. The obtained mixture was stirred overnight. The obtained gel was washed with 250 mL of n-pentane and kept in an oven at 50 ºC for 5 days.

Characterization of copolymers

Nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) measurements of each copolymer were performed in DMSO-d_6 using a Bruker Avance 250 MHz or a Bruker Avance III 400 MHz spectrometer. The results confirmed that the copolymer was monomer-free and provided the number of ethylene oxide units (EO$_n$) and the monomer ratio (*x:y*), also verified by potentiometric titration with sodium hydroxide 0.1 mol L^{-1} solution to obtain the MAA content. (MAA:MAEO$_{24}$ = *69:31* e MAA:MAEO$_5$ = *36:64*). The general chemical structure of P(MAA-MAEO$_n$) *x:y* is presented in Scheme 1.

The increment of refractive index (*dn/dc*) of each copolymer in THF was determined using a Brookhaven BI-DNDC differential refractometer (λ = 620 nm). The results were used in the calculation of the molar mass distributions of the block copolymers in THF, which were determined by gel permeation chromatography (GPC), using a Viscotek GPCmax VE 2001, equipped with a Viscotek 270 Dual Detector (differential viscometer and low angle light scattering detectors) and three KF-806M Shodex columns calibrated with narrow polystyrene standards.

Characteristics of the acid copolymers

Average molar characteristics of the copolymers are shown in Table 1, as number of ethylene oxide group in each side chain (**n**), molar fraction of MAA and MAEO$_n$ in each chain (*x:y*), weight-average molar mass (M_w), number-average molar mass (M_n), polydispersity (M_w/M_n), weight fraction of ethylene oxide groups in the copolymer (*wt %* of EO), calculated average total number of comonomers in each chain (*N*), and calculated average number of MAA groups in each chain (N_{MAA}), where both *N* and N_{MAA} are based on the weight-average molar mass. The increments of refractive index (*dn/dc*) in THF were 0.074 ± 0.001

This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

Table 1 Average molar characteristics of the copolymers P(MAA-MAEO$_n$) *x:y*.

Copolymer	**n**	*x:y*	M_w (Da)	M_w/M_n	*wt %* of EO	*N*	N_{MAA}
P(MAA-MAEO$_5$) *36:64*	5	36:64	1.99 x 10^5	3.8	42	589	212
P(MAA-MAEO$_{24}$) *69:31*	24	69:31	1.43 x 10^5	1.6	52	377	161

mL $g^{-1}$for P(MAA-MAEO$_5$) *36:64* and 0.071 ± 0.003 mL g^{-1} for P(MAA-MAEO$_{24}$) *69:31*.

Preparation of complex salts

To obtain the pure complex salt (free of simple counterions), a C_{16}TAOH solution obtained from the ion-exchange process was titrated with a solution of 15 g of the copolymer in 100 mL of water. The titration was interrupted at the equivalence point (previously checked) to ensure the stoichiometry of the obtained complex salts: C_{16}TAP(MA-MAEO$_n$) *x:y* (confirmed by elemental analyses and ^{1}H NMR). The final solution was freeze-dried to remove water. The final products were C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* (a gel) and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* (a white powder).

Surface Tension Measurements

Surface tension measurements were performed for aqueous solutions with different complex salt concentrations at 25 ºC. A Krüss Easydrop DSA20 instrument equipped with a needle with 1.8 mm diameter or an Attension Theta optical tensiometer equipped with a needle with 0.7 mm diameter was used. All the measurements were performed after a necessary interval for stabilization of the surface tension value (30-200 minutes depending on the sample concentration). After stabilization, the profiles of the drop were recorded each 10 seconds (for 10 times) and then used to calculate the surface tension. This procedure was replicated 20 times for each sample. Hence, the surface tension value, γ, is an average and the error bars are given as ± the standard deviation.

Steady-state fluorescence measurements

Steady-state pyrene fluorescence emission spectra of air-equilibrium solutions of the complex salts with concentrations above the cmc (determined from the surface tension measurements) were recorded in steps of 1 nm in 1 cm x 1cm quartz cell using a Cary Eclipse – Varian Fluorescence Spectrophotometer at 25 ºC. The pyrene concentration was lower than 1 x 10^{-5} mol L^{-1} to avoid excimer formation. The excitation wavelength was 337 nm. The slit width was 5 nm for excitation and 2.5 nm for emission. From the obtained spectra the I_1/I_3 ratio (intensity ratio of the peaks at 374 and 385 nm, respectively) was calculated.

Dynamic Light Scattering

For the dynamic light scattering experiments, both the copolymer and the complex salt aqueous solutions were prepared by weighing and mixing directly in clean light scattering cells of borosilicate glass until complete homogenization. The solvent (milli-Q water) was filtered through 0.20 or 0.22 µm syringe filters (Millipore). The samples were stored at 25 ºC for at least one day before measurements. Some solutions were remeasured after 8 days and after 30 days, and no change in the results was observed.

The DLS measurements were carried out using three different dynamic light scattering instruments. Two of them are from ALV-GmbH., Langen, Germany: ALV/DLS/SLS-5022F CGF-8F and CGS-3 compact-based goniometer systems, which are equipped with a near-monomodal optical fiber detection system comprised of two matched avalanche photodiodes placed in a pseudo-cross geometry and a 22 mW He-Ne laser as the incident beam. ALV 7004 multi-tau correlator covering ≈12 decades in the delay time, *t*, was employed for measurements of the time pseudo-cross correlation functions. Toluene was used as the refractive index matching liquid. In the measurements conducted using the goniometer system, the temperature was controlled at 25.00 ± 0.01 °C and the scattering angle (θ) was varied from 30º to 140º. For more experimental details of the instruments and DLS technique see ref. (43). The third DLS instrument used in this study is a Zetasizer Nano ZS from Malvern Instruments Ltd., Worshestershire, UK.[44-45] This instrument, which has the capability for high-temperature measurements, uses non-invasive backscatter (NIBS) technology to measure the fluctuations in the intensity of scattered light at a set angle of 173º that yields an intensity autocorrelation function of the scattered light. It is equipped with a 4 mW He-Ne laser (632.8 nm) and an avalanche photodiode as the detection unit. The corresponding electric field correlation functions to the measured intensity autocorrelation functions were analyzed using the instrument software.

In the experiments performed using the ALV goniometer system, the experimental normalized time-correlation functions of the scattered intensity $g^{(2)}(t)$-1 (in the present case pseudo-cross correlated) were analyzed using two types of analysis: cumulant analysis (see below) and by using the constrained regularization REPES (Regularized Positive Exponential Sum) algorithm.[46-49] It performs an inverse Laplace transformation according to Equation 1:

$$g^{(2)}(t) = 1 + \beta\left[\int_{-\infty}^{\infty} \tau A(\tau)\exp(-t/\tau)d\ln\tau\right]^2 \qquad (1)$$

Here β is a factor that accounts for deviation from ideal correlation and the experimental geometry. REPES directly minimizes the sum of the squared differences between the experimental and calculated intensity time-correlation functions using nonlinear programming. In all analyses, the so-called probability-to-reject term was set to 0.5.[50] Consequently, a relaxation time distribution is obtained. In this work the distributions are displayed as $\tau A(\tau)$ versus log(τ/ms) for equal-area representation.

In case of translational motion, the size of the macromolecules can be determined from the DLS data. In this study we employed cumulant analysis to obtain the Z-average mutual diffusion coefficient (D_m) at finite (but dilute) solute concentration by fitting the intensity correlation function using the cumulant

Table 2 Apparent diffusion coefficients (D_m) from DLS measurements on P(MAA-MAEO$_n$) *x:y* solutions of different concentrations (standard deviation calculated from three independent measurements).

Copolymer	Concentration / (wt %)	D_m / m^2 s^{-1}	PDI
P(MAA-MAEO$_5$) *36:64*	1.22	(2.9 ± 0.1) x 10^{-11}	0.207 ± 0.006
P(MAA-MAEO$_5$) *36:64*	2.26	(2.55 ± 0.03) x 10^{-11}	0.21 ± 0.01
P(MAA-MAEO$_{24}$) *69:31*	1.24	(4.06 ± 0.03) x 10^{-11}	0.204 ± 0.009
P(MAA-MAEO$_{24}$) *69:31*	3.15	(4.2 ± 0.2) x 10^{-11}	0.20 ± 0.01

expansion.[51] The first moment (or cumulant) in the Taylor expansion represents the mean relaxation rate Γ and the second, μ_2, corresponds to the variance of Γ with respect to the mean (higher cumulants were not considered). The ratio μ_2/Γ or (PDI) is a measure of the polydispersity in size of the macromolecules. D_m is calculated from the first cumulant taken from a second order analysis according to:

$$D_m = \left(\frac{\Gamma}{q^2}\right)_{q\to 0} \quad (2)$$

Here q is the magnitude of the scattering vector, $q = (4\pi n_0/\lambda)\sin(\theta/2)$, where n_0 is the refractive index of water (valid for dilute aqueous solution) and λ is the incoming laser light wavelength.

An equivalent hydrodynamic radius, R_H, may be estimated from D_m at infinite dilution or the free-particle translational diffusion coefficient ($D_{m,0}$) using the Stokes-Einstein relation for translational diffusion of hard-sphere particles:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{m,0}} \quad (3)$$

where k_B is the Boltzmann constant, η_0 is the viscosity of the solvent (here water) and T is the absolute temperature.

NMR Self-Diffusion Measurements

Pulsed field gradient spin-echo ^{1}H NMR was used to measure self-diffusion coefficients of polyions and surfactant ions in samples at different concentrations of complex salt. The measurements were performed on a 200 MHz Bruker DMX spectrometer equipped with a Bruker DIFF-25 gradient probe at 25 ºC. The method used consists of applying two pulsed field gradients (PFGs) in the dephasing and refocusing periods of a stimulated echo (STE), 90°-τ1-90°-τ2-90°-τ1-echo. The decays were analyzed with the Stejskal-Tanner expression (Equation 4).

$$I = I_0 \exp\left[-(\gamma g\delta)^2(\Delta - \delta/3)D_{self}\right] \quad (4)$$

Here, D_{self} is the calculated self-diffusion coefficient and γ is the magnetogyric ratio of the proton. The maximum gradient strength used was g = 9.6 T/m, the gradient pulse duration used was δ = 0.5 ms and the diffusion time was Δ = 25 to 55 ms. More detailed descriptions of the method can be found elsewhere.[52-54]

The self-diffusion coefficients for the hexadecyltrimethylammonium ions were obtained from the signals at a chemical shift of 3.1 ppm (methyl groups bound to the nitrogen atom), and at 3.7 ppm for the copolymer (methylene groups in the ethoxy moieties).

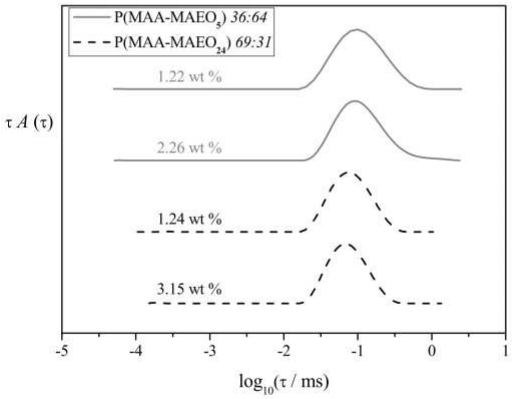


Fig. 1 Relaxation time distributions obtained from nverse Laplace transformation of DLS correlation function for P(MAA-MAEO$_5$) *36:64* or P(MAA-MAEO$_{24}$) *69:31* acid copolymer solutions at two different concentrations in each case. Measurements performed at 25 ºC and at θ = 90º.

Results

Copolymers in Water

Dynamic Light Scattering

The solution properties of the P(MAA-MAEO$_n$) *x:y* copolymers in water were first studied using DLS. Measurements were performed on solutions with concentrations varying from 0.3 wt % to 3 wt % of copolymer, whose pH is 4. The scattering intensity was high enough to obtain intensity correlation curves with good statistics for concentrations above 1 wt % and consequently, only the results from these measurements are presented here. The corresponding relaxation time distributions obtained from inverse Laplace transformation analysis are shown in Figure 1. It can be noticed that all distributions are monomodal. The apparent mutual diffusion coefficients are calculated from cumulant analysis. They are presented in Table 2 for both copolymer/water systems.

With addition of NaOH solutions, further DLS measurements (not shown) were performed at different pH values. This was performed to check for the possibility of intra- and intermolecular association for these copolymers. This was found to occur for varied polymers typically through hydrogen bonding involving EO and methacrylic or acrylic acid groups.[55-57] When the pH is 13, condition in which the polyions is fully ionized and no association is expected to occur,[56-57] the calculated relaxation time distributions and diffusion coefficients are essentially

This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

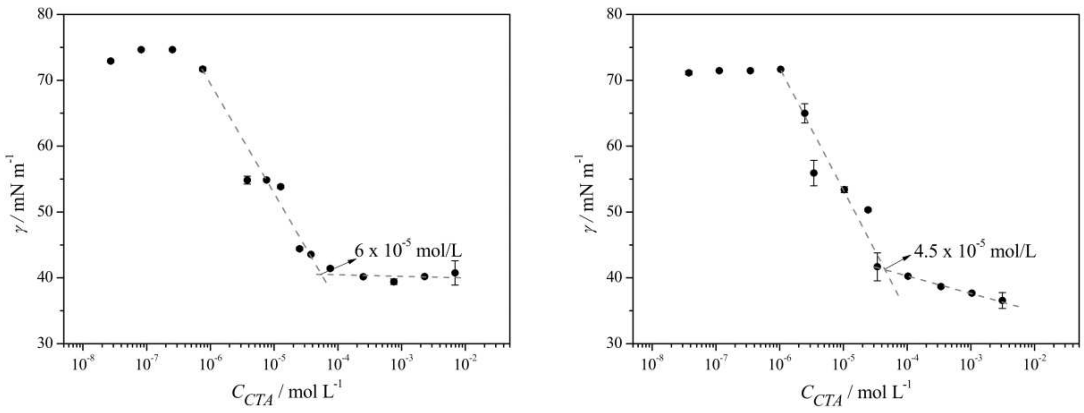


Fig. 2 Surface tension measurements of aqueous solutions of complex salts as a function of surfactant concentration. (A) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*; (B) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.

identical to those obtained for the copolyions in water (pH = 4). This observation indicates that the results presented in Figure 1 and Table 2 correspond to the single copolyion chain. At pH = 7, the obtained results are different, which is possibly caused by probable intramolecular interactions between the methacrylic acid groups of the main chain and the EO side chains – an effect often observed for aqueous solutions of polyelectrolytes.[57]

Complex Salts in Water

Solubility of complex salts in water

Although complex salts generally phase separate in a concentrated phase when mixed with water, C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* are soluble water in a wide range of concentrations at room temperature. In a separate study in progress, we have used the same family of copolyions to investigate the effect of comonomer ratio and length of hydrophilic side chains on the phase behavior of the complex salts in water.[58] The binary phase diagrams with water show that only a disordered aqueous phase is observed for mixtures of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* in the entire range of concentrations that were studied (up to 80 wt % of complex salt) and for mixtures of up to 62 wt % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. The viscosity of the disordered aqueous phase increases with increasing concentration of complex salt. The formation of a liquid-crystalline phase occurs at very high concentrations, above 62 wt % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. By contrast, a third complex salt, C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *72:28* that contains 17 wt % of EO, separates out from water in mixtures with high water content forming a liquid crystalline phase. The water-soluble complex salts investigated in the present study, C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, have 42 and 53 wt % of EO, respectively. These results indicate that a substantial mass fraction of ethylene oxide groups is required to make the complex salts soluble in water.

Surface Tension Measurements

Surface tension measurements of aqueous solutions of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* were performed by using the pendant drop method. Figure 2 presents the measured surface tension, γ, as a function of the $C_{16}TA^+$ surfactant ion concentration, C_{CTA}. For very low concentrations of complex salts, γ is close to the expected value for pure water. But for both systems, after the initial plateau, the surface tension decreases sharply with $C_{16}TA^+$ concentration demonstrating that the soluble complex salts are surface active. The decrease continues until a second plateau appears after a quite well-defined break point. The latter break point shows that the bulk chemical potential of the complex salts suddenly becomes almost concentration independent, indicating that each of the complex salts undergoes a cooperative association process at a specific critical micellar concentration (cmc). Hence, the curves were analyzed in the following way. The intermediate data points were fitted to a straight line with a negative slope starting from the last data point of the first plateau until the first data point of the second plateau. For C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* this range is between 2 x 10^{-6} and 4 x 10^{-5} mol L^{-1} and for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* is between 1 x 10^{-6} and 4 x 10^{-5} mol L^{-1}, see Figure 2. The concentrations above 7 x 10^{-5} mol L^{-1} of both complex salts were used to fit the plateau reached after the saturation with free-surfactant molecules. The intersection of the two lines is assumed to be the cmc, which is (6 ± 1) x 10^{-5} mol L^{-1} (or 0.008 wt %) for C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and (4.5 ± 0.2) x 10^{-5} mol L^{-1} (or 0.0045 wt %) for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.

Pyrene probe steady-state spectroscopy

Steady-state fluorescence spectroscopy using pyrene as a probe was employed to further investigate the self-assembled complex salt structures that are formed in water. The intensity ratio between the first and third vibronic bands (I_1/I_3) of the pyrene monomer emission reflects the polarity of the local environment of the chromophore and increases with the dielectric constant of the medium.[59-60] The I_1/I_3 ratio is 1.87 in water and lower in hydrophobic media, *e.g.* 0.6 for hexadecane and 1.05 for benzene.[59]

Fluorescence emission spectra of pyrene were measured for two solutions of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* with surfactant concentration above the cmc in

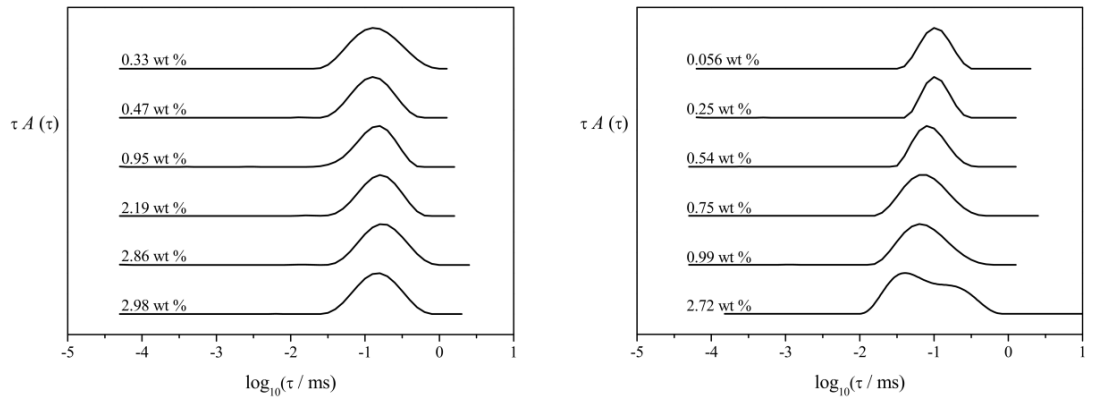


Fig. 3 Relaxation time distributions of aqueous solutions with different concentrations of complex salts: (A) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*; (B) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. DLS measurements performed at 25 ºC and at θ = 90º.

Table 3 I_1/I_3 ratio for aqueous solutions of C_{16}TACl, C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* and the respective concentrations of surfactant ions (C_{CTA}).

Sample	C_{CTA} (mol L^{-1})	I_1/I_3
C_{16}TACl [a]	> cmc	1.35
C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*	3.4 x 10^{-3}	1.33
C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*	4.9 x 10^{-3}	1.30

[a] from Ref 61.

each case. Table 3 shows that the I_1/I_3 ratios are very similar to those previously measured for aqueous solution of hexadecyltrimethylammonium chloride C_{16}TACl (above cmc).

Dynamic Light Scattering

DLS measurements were performed on C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* aqueous solutions in the concentration range 0.33 wt % – 2.98 wt % (2.48 x 10^{-3} – 2.24 x 10^{-2} mol L^{-1} of $C_{16}TA^+$) and on C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* solutions in the range 0.056 wt % – 2.72 wt % (5.48 x 10^{-4} – 2.66 x 10^{-2} mol L^{-1} of $C_{16}TA^+$) at 25 ºC. The relaxation time distributions obtained from regularized inverse Laplace transformation of the DLS data (θ = 90º) are presented in Figure 3. They are monomodal but broad, which indicates some degree of polydispersity in size. This is also reflected in the polydispersity indexes of the cumulant analysis presented below.

For both systems, we found that the relaxation rate (Γ) from cumulant analysis of the correlation functions was linearly dependent of the magnitude of the scattering vector squared (q^2). This means that the relaxation process is diffusive and thus corresponds to a translational motion of C_{16}TAP(MA-MAEO$_n$) *x:y* self-assembled aggregates, as can be seen in Figure 4 where representative data are presented. A deviation was observed for the most concentrated solution of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* (not shown). This is attributed to size polydispersity of the aggregates[62] probably due to associations, as evidenced also by the broadening of the corresponding relaxation mode (Figure 3B, lowermost curve).

Because of the q^2-dependence of the relaxation rates, we choose to estimate the apparent translational diffusion

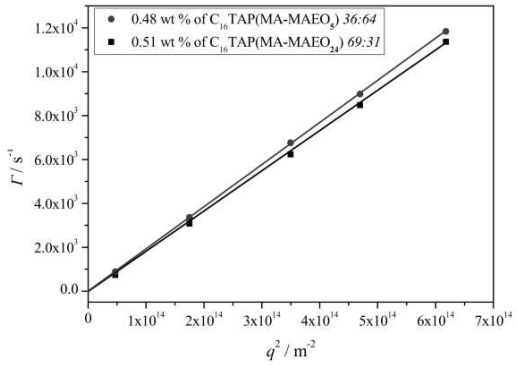


Fig. 4 Relaxation rate as a function of magnitude of scattering vector squared for representative aqueous solutions of the two complex salts measured at 25 ºC. The solid lines correspond to linear least square fits forced to origin.

coefficients (D_m) of the C_{16}TAP(MA-MAEO$_n$) *x:y* aggregates (from triplicate measurements at θ = 90º instead of using the slope of $\Gamma = f(q^2)$). The concentration dependence of D_m in each case is presented in Figure 5 (the value for 2.72 wt % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* in water is omitted). The values of PDI vary between 0.13 and 0.21.

Within the dilute regime, the mutual diffusion coefficients should vary linearly with concentration of the solute, see e.g. ref 63:

$$D_m = D_{m,0}\left(1 + k_d C + \ldots\right) \quad (5)$$

Here the hydrodynamical virial coefficient $k_d = 2A_2M_w - k_f - 2v_2$, where A_2 is the second virial coefficient, M_w is the weight-average molar mass, v_2 is the partial specific volume of the solute and k_f describes the concentration dependence of the friction coefficient.[64] The concentration dependence thus contains both thermodynamic and hydrodynamic contributions.

This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

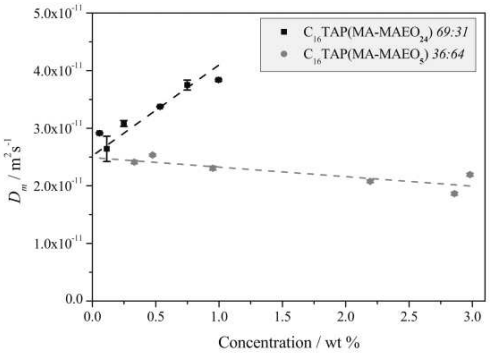


Fig. 5 Apparent mutual diffusion coefficients obtained from cumulant analysis of DLS data as functions of concentration for the two complex salts. The dashed lines correspond to linear least square fits. Error bars represent the standard deviation of three measurements. Measurements performed at 25 ºC and at θ = 90º.

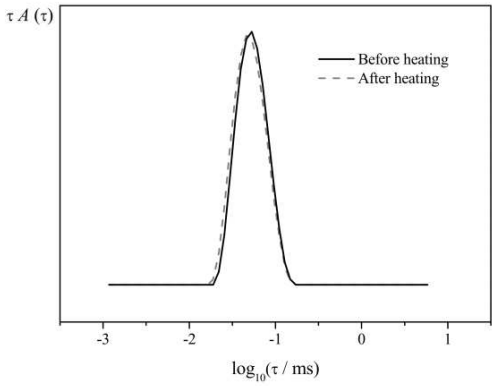
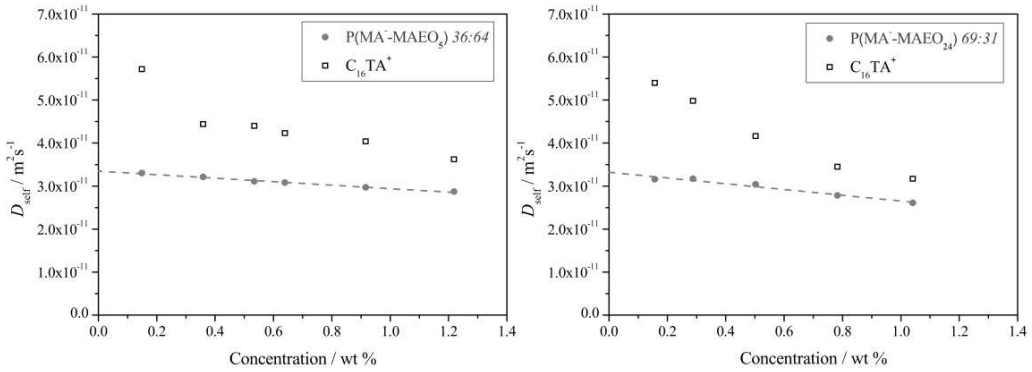


Fig. 6 Relaxation time distributions from DLS measurements on a 0.5 wt % C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* solution at 25 ºC and at θ = 173º before and after heating to 85 ºC. The data analysis was performed using the Malvern software.



(A) (B)

Fig. 7 Diffusion coefficients (D_{self}) obtained from NMR measurements of solutions with different concentrations of complex salts: (A) C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64*; (B) C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. ● from polymer signal; □ from surfactant signal. The dashed lines correspond to linear square fits.

In our systems, as noticed in Figure 5, the concentration dependences are very weak in the studied range. The extrapolation to infinite dilution by linear least-square fits of the data to remove the influence of interparticle interactions gives $D_{m,0}$ = 2.5 x 10^{-11} both for C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. We note here that all data in Figure 5 were obtained at concentrations far above cmc (see above) where micellized aggregates prevail. From $D_{m,0}$ the hydrodynamic radii from DLS experiments (R_H^{DLS}) may be calculated using Equation 3, and R_H^{DLS} is equal 10 nm both for C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. We note, that the concentration dependence of the diffusion coefficient of the C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* complex salt shows a rather small negative k_d value thus indicating that the thermodynamic interaction through A_2 is only weakly repulsive or even attractive. Again, this is consistent with the observation that the relaxation time distributions of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* become increasingly broader with increasing concentration (Figure 3).

The solutions become turbid, or "cloudy", at high temperatures (~ 50 ºC for C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and ~ 60 ºC for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*) indicating an inverse temperature dependence of the solubility (LCST behavior), which is a well-known phenomenon for nonionic surfactants and polymers containing EO groups in water. We used this phenomenon to check the reversibility of the aggregates formed at ambient temperature. A 0.5 wt % C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* solution was investigated by with DLS at 25 ºC and heated to 85 ºC (above the cloud point temperature). After 30 min at 85 ºC, the solution was cooled down to 25 ºC again and a repeated measurement was performed immediately thereafter. As noticed the two obtained relaxation time distributions, shown in Figure 6, are practically identical. The obtained values of D_m were 2.8 x 10^{-11} m^2s^{-1} (PDI = 0.18) before heating and 3.1 x 10^{-11} m^2s^{-1} (PDI = 0.16) after heating followed by cooling.

NMR Self-Diffusion Measurements

Self-diffusion measurements using ^{1}H NMR were performed at 25 ºC to obtain the molecular self-diffusion coefficients (D_{self}) of

the complex salt ions in D_2O solutions at different concentrations, all far above the respective cmc values of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. Values for the polyion and surfactant species can be obtained separately from the signals at 3.7 and 3.1 ppm, respectively (Figure 7). The results show that the diffusion coefficients obtained for surfactant ions are higher than those of the copolyions, an expected consequence of the presence of non-micellized hexadecyltrimethylammonium ions in the solution. If we assume that all polyions reside in the self-assembled aggregates, then the self-diffusion coefficient obtained for the polyion signal equals the average self-diffusion coefficient of the aggregates (D^{agg}). From this, the fraction of non-micellized surfactant ions (α) can be calculated, based on the fact that the observed value of the diffusion coefficient (D^{obs}) is an average between the diffusion of micellized (D^{agg}) and non-micellized surfactant ions (D^{free}):

$$D^{obs} = \alpha \cdot D^{free} + (1-\alpha) \cdot D^{agg} \quad (6)$$

In the calculations we have used the previously reported value D^{free} = 4.16 x 10^{-10} m^2s^{-1} for the diffusion coefficient of non-micellized $C_{16}TA^+$ in D_2O.[65] This choice implies that we assume that the diffusion of the non-micellized surfactant ions in our investigated systems is unaffected by the presence of a low concentration of slightly net negative aggregates, an assumption which is justified by our result that only a few per cent of the surfactant ions are non-micellized: the non-micellized surfactant fraction, α, obtained using Equation 6, was found to be in the range 0.01 – 0.06 (decreasing with increasing concentration) for both C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. Using these values and the molar concentration of surfactant, the concentration of non-micellized surfactant could be estimated and was found to increase with increasing concentration in the range 0.7 x 10^{-4} – 1.9 x 10^{-4} mol L^{-1} for C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and in the range 0.9 x 10^{-4} mol L^{-1} – 1.5 x 10^{-4} mol L^{-1} for C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.

As mentioned above, the polymer signal is attributed to the self-diffusion coefficient of the complex salts aggregates. Hence, a linear extrapolation of the polymer signal to zero concentration gives the self-diffusion coefficient $D_{self,0}$ = 3.3 x 10^{-11} m^2s^{-1} and a corresponding hydrodynamic radius value of 7 nm (using Equation 3) for both C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*.

Discussion

Surfactant ion micellization for water-soluble complex salts

Surface tension measurements of solutions of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* show that these substances are surface active much like conventional surfactants, reducing the surface tension of water to a minimum of about 40 mN m^{-1}. Increasing the complex salt concentration in water eventually results in a well-defined break point of γ that is followed by a nearly constant value, indicating a sharp cooperative association, which is clearly a micellization process. In addition, the I_1/I_3 ratios obtained from fluorescence measurements for aqueous solutions of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* above the cmc are about the same as for aqueous solutions containing C_{16}TACl micelles and much smaller than for pure water. These results show that both complex salts self-assemble into aggregates with a hydrophobic interior in water, confirming the formation of micelles. Hence, cmc values for the complex salts can be obtained from the surface tension data. As expected, the values of cmc for the complex salts are lower than those for the corresponding surfactants with simple counterions (Table 4). The difference is by a factor of 15-40, depending on which simple counterion that is used for comparison (see Table 4). However, the cmc values of the complex salts are still greater than typical values for hexadecyl-based nonionic surfactants with EO headgroups (around 10^{-6} mol L^{-1}).[68]

Table 4 Cmc values of hexadecyltrimethylammonium ($C_{16}TA^+$) with different counterions.

Counterion of $C_{16}TA^+$	cmc (mol L^{-1})
Fluoride [a]	19 x 10^{-4}
Chloride [a]	13 x 10^{-4}
Bromide [a]	9 x 10^{-4}
P(MAA-MAEO$_5$) *36:64* [c]	0.6 x 10^{-4}
P(MAA-MAEO$_{24}$) *69:31* [c]	0.45 x 10^{-4}

[a] from Ref. 66; [b] from Ref. 67; [c] from surface tension measurements of this study.

To the best of our knowledge, this is the first time that surface tension values and cmc values are determined for a salt-free complex salt. The water-soluble complex salts obtained in this study allowed the determination of cmc values in absence of simple salts, just as is routinely done for conventional surfactants. Many other studies have established values of the so-called critical aggregation concentration (cac), which is obtained as the concentration of surfactant at which micellization starts in a solution containing some fixed concentration of polyelectrolyte. Thus, although the process that takes place at the conventionally determined cac is the same as the one occurring at the cmc of the present study – a self-aggregation of ionic surfactant aided by the presence of an oppositely charged polyion – the solution compostions are notably different. Like the cmc values of our complex salts, the cac value is much lower than the cmc for the same surfactant in a polyelectrolyte-free system, although both an increasing concentration of the polyelectrolyte or added simple salt increase the value of cac.[69] For cationic alkyltrimethylammonium surfactants mixed with salt-free NaPA, the values of cac are more than two orders of magnitude lower than the values of cmc.[69-70]

The difference between the values of cac and cmc for an ionic surfactant is related to the strength of interaction with the oppositely charged polyion. The linear charge density of polyions has been proven to directly affect this interaction.[71-72] By comparing systems of alkyltrimethylammonium surfactants interacting with hyaluronate, pectate, alginate and polyacrylate, the strength of the interaction between cationic surfactants and polyions was demonstrated to drastically increase with increasing the polyion charge density. Therefore, the interaction strength between P(MAA-MAEO$_n$) *x:y* and $C_{16}TA^+$ should be weaker in comparison with polyacrylate and the same surfactant, due to the presence of a significant number of neutral comonomers along the chain. As a consequence, the cac should be higher with the copolyions of the present study than with homopolymers as polyacrylate, which is indeed observed here. On the other hand,

This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

studies on ionic surfactants added to aqueous solutions of copolymers containing both oppositely charged and neutral comonomers have again recorded cac values that were 2-3 orders of magnitude lower than the cmc values for the respective surfactants.[7, 10, 11, 16, 25–28] However, for the P(MAA-MAEO$_n$) *x:y* polyions studied here, where the neutral comonomers contain EO side chains, the association with a surfactant aggregate should also lead to a significant loss of configurational entropy of the EO side chains. This effect should contribute to a comparatively high cmc and cac values.

We conclude that at very low concentration of complex salt (below the cmc), the system appears as a conventional polyelectrolyte solution, containing polyions neutralized by an atmosphere of non-micellized surfactant ions. At the cmc, the polyions start to collapse around the surfactant counterions, which assemble into micelles. This process results in the observed plateau of the surface tension at concentrations above cmc, suggesting that the chemical potential of the solutions of complex salts varies slowly with increasing concentration. The latter conclusion is corroborated by our results from the NMR measurements of diffusion coefficients. From these data performed at significantly higher concentrations than the surface tension measurements, the concentrations of non-micellized surfactant ions were estimated to 7 x 10^{-5} – 2 x 10^{-4} mol L^{-1}, increasing slightly with increasing concentration of complex salt. At the lowest complex salt concentrations measured, these free surfactant concentrations are only slightly higher than the cmc values determined by surface tension measurements (Table 4).

Equilibrium aggregates of water-soluble complex salts

The hydrodynamic radii calculated for both C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* aggregates are R_H^{DLS} = 10 nm from DLS results and R_H^{NMR} = 7 nm from NMR results, showing satisfactory agreement between the different techniques. The relaxation time distributions (Figure 3) show that aqueous solutions of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* have well-defined monomodal populations of aggregates. Figures 5 and 7 illustrate that the diffusion coefficient dependence on concentration is very weak, which indicates that the size of the aggregates does not change in the investigated regime of concentration, except for the sample with 2.72 wt % of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*. The reproducibility of measurements performed on aged samples and samples prepared in different ways indicates that the systems kept their size distributions for at least one month. Moreover, a totally reversible aggregate distribution was observed by DLS for aqueous solution of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* at room temperature after cooling from a heat-induced phase separation (Figure 6). This strongly indicates that the soluble aggregates of C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* are equilibrium structures, much like the micelles of conventional surfactants.

A simple and plausible model of the equilibrium aggregate is one containing a single polyion chain neutralized by surfactant ions. The diffusion coefficients for the complex salts are similar to those obtained for the respective copolyions (Table 2), a result that is reasonable for an aggregate of complex salt whose structure contains one polyion chain. In principle, the single-chain structure can contain one or more micelles. However, for each polyion the number of micellized surfactant ions must be nearly (remembering that a small fraction of surfactant ions are not micellized) equal to the average number of methacrylic acid units per polyion chain (N_{MAA}), to ensure a stoichiometric complex. Based on the latter number, we conclude that each aggregate contains on the average ca. 200 surfactant ions in micelles, which is roughly twice the aggregation number of 95 expected for a spherical micelle of surfactants with a radius corresponding to the length of a hexadecyl chain.[73] This simple estimate suggests that the aggregates should be aspherical, since they either contain one elongated micelle or a small number of spherical micelles. Indeed, data treatment of results from small angle X-ray scattering of a separated study reveals that the aggregates of complex salts in dilute solutions are anisometric (58). For example, the curve of a solution of 0.31% of C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* could be fitted to a model for a core-shell ellipsoid with a length of 12.6 nm, an inner core radius of 1.4-1.7 nm and a shell thickness of 1.3 nm.

The hydrodynamic radius of 10 nm obtained earlier above was calculated from DLS data considering spherical aggregates. Since we now conclude that the aggregates are most likely to be anisometric, we may use Perrin's formula,[74] assuming ellipsoidal aggregates together with the DLS diffusion coefficients at infinite dilution to check for the model consistency.

$$D_{m,0} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \cdot \ln\left[\frac{1+\sqrt{1-(b/a)^2}}{b/a}\right] \Bigg/ \sqrt{1-(b/a)^2} \quad (7)$$

here, a = major semi-axes, b = minor semi-axes.

We assume for simplicity that each aggregate contains a single micelle with an aggregation number twice as large as that of a normal spherical $C_{16}TA^+$ micelle. We furthermore assume that the shape of the surfactant aggregate is a prolate ellipsoid with a minor axis equal to the diameter of the normal spherical micelle. The prolate must then have an axial ratio a/b of 2/1 (corresponding to twice the volume of a sphere with a radius = b). Inserting in equation 7 a b/a ratio of 0.5 together with the experimental value of $D_{m,0}$, we obtain the values of b = 7.4 nm and a = 14.8 nm for the prolate ellipsoid. These values are slightly larger than the values calculated from the fitting of SAXS curves, but of the same order of magnitude.

Thus, the simple model of a single prolate micelle surrounded by a single polyion seems to be consistent with our experimental data on the complex salt aggretates. On the other hand, an aggregate containing a small number of spherical micelles or even a small number of polyion chains certainly cannot be excluded based on our data. However, the single-chain aggregates, which give the maximum number of aggregates, would be favored by entropy. Moreover, a single micelle per aggregate, deviating only slightly from a spherical shape, would give the smallest hydrocarbon-water contact and it would also eliminate structures where sections of a polyion chain are confined between two or more spherical micelles belonging to the same aggregate. Still, considering the fact that the polyions are polydisperse both in length and monomer composition, other less common structures probably occur. The odd very long chains

with many charges may have to accommodate more than one micelle, whereas short chains may not have enough charges to neutralize even one spherical micelle, so that more polyion chains may be needed.

On balance, we therefore believe the simple one-chain one-micelle structure to be the dominating aggregate form. In such an aggregate, EO-side chains, chain loops and tails rich in neutral comonomers extend out in the aqueous domain forming a hydrophilic shell, suggesting a picture of *hairy aggregates*. Undoubtedly, the hydrophilic side chains are responsible for solubilizing the aggregates in water and avoiding the separation of a phase concentrated in complex salt.

Conclusions

We have investigated dilute aqueous solutions of complex salts formed by a cationic surfactant and an anionic copolyion containing grafted neutral side chains. This polymer architecture leads to the formation of equilibrium water-soluble aggregates. These water-soluble complex salts, free of simple counterions, allowed measuring, for the first time, the cmc values of ionic stoichiometric surfactant/polyion complexes. The observation of an experimentally well-defined cmc indicates that the aggregates are formed in water by a cooperative process.

We have demonstrated that both the complex salts C_{16}TA P(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TA P(MA-MAEO$_{24}$) *69:31* form monomodal populations of aggregates in water each aggregate containing at most a few polyions and a few surfactant micelles. The simplest possible aggregate model, featuring a single slightly aspherical micelle surrounded by a single polyion chains, is found to be consistent with the obtained data. In this structure, the EO-side chains extend out from the aggregate as *hairs* stabilizing the aggregates of complex salt in water.

The high solubility in water in a wide range of temperatures and concentrations can expand the potential applications of complex salts to aqueous media. These complex salts, C_{16}TAP(MA-MAEO$_5$) *36:64* and C_{16}TAP(MA-MAEO$_{24}$) *69:31*, present many interesting properties: the capability of reducing water surface tension and the low cmc are desirable properties for many applications, such as cleaning products, toiletries and cosmetics. Moreover, the presence of ethylene oxide side chains provides thermosensitivity to the system, which can be used as a trigger in some applications such as drug delivery, surface deposition or preparation of emulsions.

Acknowledgements

We thank Dr. Agnieszka Nowacka for her help with the NMR diffusion measurements. We are grateful to Dr. P. Štěpánek, Institute of Macromolecular Chemistry, Prague, Czech Republic who kindly provided the REPCALC computer program used in the DLS analyses.

Brazilian Agencies FAPESP and CNPq for financial support through a PhD scholarship to A.M.P. and a senior researcher grant to W.L., respectively.

K.S. and L.P. gratefully acknowledge financial support from the Swedish Research Council (VR) through individual grants, the Linnaeus grant Organizing Molecular Matter (OMM) (239-2009-6749) through VR and The Knut and Alice Wallenberg Foundation. K.S. thanks The Crafoord Foundation for funding of the MALVERN instrument.

Notes and references

[a] *Institute of Chemistry, University of Campinas (UNICAMP), Caixa Postal 6154, Campinas - SP, Brazil. Fax: +55 19 3521 3023; Tel: +55 19 3521 3148; E-mail: wloh@iqm.unicamp.br*

[b] *Division of Physical Chemistry, Center for Chemistry and Chemical Engineering, Lund University, P.O. Box 124, S-221 00, Lund, Sweden. Fax: +46 46 222 4413; Tel: +46 46 222 9518; E-mail: Lennart.Piculell@fkem1.lu.se*

1 Piculell, L.; Lindman, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, *41*, 149-178.
2 Leal, C.; Bilalov, A.; Lindman, B. *J. Phys. Chem. B*. **2009**, *113*, 9909-9914.
3 Janiak, J.; Piculell, L.; Olofsson, G.; Schillén, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3126-3138.
4 Pojják, K.; Mészáros, R. *Langmuir* **2009**, *25*, 13336-13339.
5 Pojják, K.; Mészáros, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *355*, 410-416.
6 Nizri, G.; Magdassi, S.; Schmidt, J.; Cohen, Y.; Talmon, Y. *Langmuir* **2004**, *20*, 4380-4385.
7 Bronich, T. K.; Kabanov, A. V.; Kabanov, V. A.; Yu, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3519-3525.
8 Kabanov, A. V.; Bronich, T. K.; Kabanov, V. A.; Yu, K.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9941-9942.
9 Bronich, T. K.; Nehls, A.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Colloids Surf., B*. **1999**, *16*, 243-251.
10 Bronich, T. K.; Popov, A. M.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Langmuir* **2000**, *16*, 481-489.
11 Solomatin, S. V.; Bronich, T. K.; Bargar, T. W.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Langmuir* **2003**, *19*, 8069-8076.
12 Solomatin, S. V.; Bronich, T. K.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Langmuir* **2004**, *20*, 2066-2068.
13 Solomatin, S. V.; Bronich, T. K.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Langmuir* **2007**, *23*, 2838-2842.
14 Thunemann, A. F.; Beyermann, J.; Kukula, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5906-5911.
15 Gohy, J.-F.; Mores, S.; Varshney, S. K.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2579-2581.
16 Pispas, S. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 8351-8359.
17 Pispas, S. *Soft Matter* **2011**, *7*, 474-482.
18 Štěpánek, M.; Matějíček, P.; Procházka, K.; Filippov, S. K.; Angelov, B.; Šlouf, M.; Mountrichas, G.; Pispas, S. *Langmuir* **2011**, *27*, 5275-5281.
19 Hervé, P.; Destarac, M.; Berret, J.-F.; Lal, J.; Oberdisse, J.; Grillo, I. *Europhys. Lett.* **2002**, *58*, 912-918.
20 Berret, J.-F.; Cristobal, G.; Hervé, P.; Oberdisse, J.; Grillo, I. *Eur. Phys. J. E*. **2002**, *9*, 301-311.
21 Berret, J.-F.; Hervé, P.; Aguerre-Chariol, O.; Oberdisse, J. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 8111-8118.
22 Berret, J.-F.; Vigolo, B.; Eng, R.; Hervé, P.; Grillo, I.; Yang, L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4922-4930.
23 Berret, J.-F.; Oberdisse, J. *Phys. B*. **2004**, *350*, 204-206.
24 Berret, J.-F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164703-164710.
25 Nisha, C. K.; Basak, P.; Manorama, S. V.; Maiti, S.; Jayachandran, K. N. *Langmuir* **2003**, *19*, 2947-2955.
26 Nisha, C. K.; Manorama, S. V.; Jayachandran, K. N.; Maiti, S. *Langmuir* **2004**, *20*, 8468-8475.
27 Balomenou, I.; Bokias, G. *Langmuir* **2005**, *21*, 9038-9043.
28 Tsolakis, P.; Bokias, G. *Macromolecules* **2006**, *39*, 393-398.
29 Svensson, A.; Piculell, L.; Cabane, B.; Ilekti, P. *J. Phys. Chem. B*. **2002**, *106*, 1013-1018.
30 Svensson, A.; Piculell, L.; Karlsson, L.; Cabane, B.; Jönsson, B. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 8119-8130.
31 Svensson, A.; Norrman, J.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 10332-10340.
32 Bernardes, J. S.; Norrman, J.; Piculell, L.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 23433-23442.

This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

33 Norrman, J.; Lynch, I.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 8402-8410.
34 Norrman, J.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 13364-13370.
35 Piculell, L.; Svensson, A.; Norrman, J.; Bernardes, J. S.; Karlsson, L.; Loh, W. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1419-1434.
36 Bernardes, J. S.; Loh, W. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 411-420.
37 Piculell, L.; Norrman, J.; Svensson, A.; Lynch, I.; Bernardes, J. S.; Loh, W. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *147-148*, 228-236.
38 Bernardes, J. S.; Silva, M. A.; Piculell, L.; Loh, W. *Soft Matter* **2010**, *6*, 144-153.
39 Santos, S. dos; Piculell, L.; Karlsson, O. J.; Miguel, M. G. *Soft Matter* **2011**, *7*, 1830-1839.
40 Santos, S. dos; Gustavsson, C.; Gudmundsson, C.; Linse, P.; Piculell, L. *Langmuir* **2011**, *27*, 592-603.
41 Bernardes, J. S.; Piculell, L.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B*. **2011**, *115*, 9050-9058.
42 Jones, J. A.; Novo, N.; Flagler, K.; Pagnucco, C. D.; Carew, S.; Cheong, C.; Kong, X. Z.; Burke, N. A. D.; Stöver, H. D. H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6095-6104.
43 Lundberg, D.; Carnerup, A. M.; Janiak, J.; Schillén, K.; Miguel, M. G.; Lindman, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3082-3091.
44 Long, Y.; Philip, J. Y. N.; Schillén, K.; Liu, F.; Ye, L. *J. Mol. Recognit.* **2011**, *24*, 619-630.
45 Lazzara, G.; Olofsson, G.; Alfredsson, V.; Zhu, K.; Nyström, B.; Schillén, K. *Soft Matter* **2012**, *8*, 5043-5054.
46 Jakes, J. *Czech. J. Phys.* **1988**, *B 38*, 1305-1316.
47 Stepanek, P. in *Dynamic light scattering: the method and some applications*; ed. Brown, W., Oxford University Press: Oxford, 1993; pp. 177-240.
48 Jakes, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, *60*, 1781-1797.
49 Stepanek, P.; Tuzar, Z.; Kadlec, P.; Cernoch, P.; Kriz, J. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2007**, *12*, 3-12.
50 Schillén, K.; Brown, W.; Johnsen, R. M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4825-4832.
51 Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4814-4820.
52 Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2523-2526.
53 Price, W. S. in *NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications*; 1st edn.; Cambridge University Press: Cambridge, 2009.
54 Kimmich, R.in *NMR: tomography, diffusometry, relaxometry*; 1st edn.; Springer-Verlag: Berlin, 1997; vol. 432.
55 Holappa, S.; Kantonen, L.; Winnik, F. M.; Tenhu, H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7008-7018.
56 Poe, G. D.; Jarrett, W. L.; Scales, C. W.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2603-2612.
57 Costa, T.; Seixas de Melo, J.; Miguel, M. D. G.; Lindman, B.; Schillén, K. *J. Phys. Chem. B*. **2009**, *113*, 6205-6214.
58 Percebom, A. M.; Barbosa, L. R. S.; Itri, R.; Loh, W. *Unpublished work*.
59 Dong, D. C.; Winnik, M. A. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2560-2565.
60 Melo, J. S.; Costa, T.; Miguel, M. G.; Lindman, B.; Schillén, K. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 12605-12621.
61 Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039-2044.
62 Pusey, P. N.; Megen, W. van *J. Phys. Chem.* **1984**, *80*, 3513-3520.
63 Brown, W.; Nicolai, T. in *Dynamic light scattering: the method and some applications*; ed. Brown, W., Oxford University Press: Oxford, 1993; p. 272.
64 Brown, W.; Fundin, J.; Miguel, M. da G. *Macromolecules* **1992**, *25*, 7192-7198.
65 Cabaleiro-Lago, C.; Nilsson, M.; Söderman, O. *Langmuir* **2005**, *21*, 11637-11644.
66 Paredes, S.; Tribout, M.; Sepulveda, L. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1871-1875.
67 Feitosa, E.; Brazolin, M. R. S.; Naal, R. M. Z. G.; Lama, M. P. F. D. M. Del; Lopes, J. R.; Loh, W.; Vasilescu, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299*, 883-889.
68 Dong, R.; Hao, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4978-5022.
69 Hansson, P.; Almgren, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16684-16693.
70 Choi, L.-S.; Kim, O.-K. *Langmuir* **1994**, *10*, 57-60.
71 Thalberg, K.; Stam, J. van; Lindblad, C.; Almgren, M.; Lindmant, B. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8975-8982.
72 Hayakawa, K.; Santerre, J. P.; Kwak, J. C. T. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1642-1645.
73 Evans, D. F.; Wennerström, H. in *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*; 2nd edn.; Wiley-VCH: New York, 1999.
74 Berne, B. J.; Pecora, R. in *Dynamic Light Scattering: With Application to Chemistry, Biology, and Physics*; Dover Publications Inc.: New York, 2000; pp. 143-144.