

00582

6  
28j

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



RELACION ENTRE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES REOLOGICAS  
DE CRISTALES LIQUIDOS LIOTROPICOS Y POLIMERICOS

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS  
(INGENIERIA QUIMICA - PROCESOS)  
PRESENTA EL MAESTRO EN CIENCIAS  
J. FELIX ARMANDO SOLTERO MARTINEZ

MEXICO, D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **AGRADECIMIENTOS**

**Este trabajo se llevó a cabo gracias al apoyo económico otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología proyecto No. 0161-E, y la Universidad de Guadalajara a través del Departamento de Investigación y Superación Académica (acuerdo 91/CE/1672/01/2518).**

**Agradezco a Isabel Chavez por su ayuda al realizar las mediciones de resonancia magnética nuclear para el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O.**

**Agradezco al M. en C. Raúl Montiel por su ayuda en las mediciones de dispersión de rayos X a ángulo grande para el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O.**



3.3.1. RELACIONES CONSTITUTIVAS .....	25
3.3.2. CLASIFICACIÓN REOLÓGICA DE FLUÍDOS NO NEWTONIANOS .....	26
3.3.3. VISCOELASTICIDAD .....	27
3.3.4. MEDICIONES REOLÓGICAS .....	29
3.3.5. MODELOS MECÁNICOS VISCOELASTICIDAD .....	29
3.3.6. EXPERIMENTOS REOLÓGICOS LINEALES .....	31
3.3.6.1. RELAJACIÓN INSTANTÁNEA DE ESFUERZOS .....	31
3.3.6.2. EXPERIMENTOS DE DEFORMACIÓN LENTA Y DE RECUPERACIÓN .....	32
3.3.6.3. EXPERIMENTOS OSCILATORIOS SINUSOIDALES .....	33
3.3.7. TEORÍAS MOLECULARES .....	35
3.3.8. MODELO DE DOI Y EDWARDS PARA SOLUCIONES CONCENTRADAS DE POLÍMERO Y POLÍMEROS FUNDIDOS .....	36
3.3.9. MODELO DE HESS .....	38
3.3.10. EXPERIMENTOS NO LINEALES .....	39
3.3.10.1. EXPERIMENTOS DE INICIO DEL FLUJO .....	39
3.3.10.2. EXPERIMENTOS DE INTERRUPCIÓN DEL FLUJO ESTACIONARIO .....	40
3.3.10.3. EXPERIMENTOS DE CORTE INTERUMPIDO .....	41
3.3.10.4. RELACIONES EMPÍRICAS ENTRE PROPIEDADES REOLÓGICAS LINEALES Y NO LINEALES .....	43
3.3.10.5. SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA .....	44
3.3.10.6. TIXOTROPÍA Y REOPEXIA .....	47
4. REOLOGÍA DE CRISTALES LÍQUIDOS .....	54
4.1. VISIÓN GENERAL .....	54
4.2. REOLOGÍA DE CRISTALES LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS .....	55

<b>5. SISTEMA CTAT/H<sub>2</sub>O</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1.1. MATERIALES UTILIZADOS</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1.3.1. DIAGRAMA DE FASES</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1.3.1.1. CONDUCTIMETRÍA</b> .....	<b>58</b>
<b>5.1.3.1.2. ESPECTROTURBIDIMETRÍA</b> .....	<b>59</b>
<b>5.1.3.1.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO</b> .....	<b>59</b>
<b>5.1.3.1.4. MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA</b> .....	<b>59</b>
<b>5.1.3.1.5. ESPECTROSCOPIA DE TRANSFORMADA DE FOURIER</b> .....	<b>60</b>
<b>5.1.3.1.6. DISPERSIÓN DE RAYOS X A ÁNGULO GRANDE</b> .....	<b>60</b>
<b>5.1.3.2. MEDICIONES REOLÓGICAS</b> .....	<b>64</b>
<b>5.2. RESULTADOS</b> .....	<b>68</b>
<b>5.2.1. ANTECEDENTES</b> .....	<b>68</b>
<b>5.2.2. DIAGRAMA DE FASES</b> .....	<b>68</b>
<b>5.2.2.1. OBSERVACIONES VISUALES</b> .....	<b>68</b>
<b>5.2.2.2. ESPECTROTURBIDIMETRÍA</b> .....	<b>77</b>
<b>5.2.2.3. MEDICIONES DE CONDUCTIMETRÍA</b> .....	<b>77</b>
<b>5.2.2.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO</b> .....	<b>78</b>
<b>5.2.2.5. MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA</b> .....	<b>82</b>
<b>5.2.2.6. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE TRANSFORMADA DE FOURIER</b> .....	<b>86</b>

5.2.2.7. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	92
5.2.2.8. DISPERSIÓN DE RAYOS X A ÁNGULO GRANDE (WAXS) .....	93
5.2.2.9. DIAGRAMA DE FASES .....	99
5.2.3. REOLOGÍA .....	100
5.2.3.1. MEDICIONES REOLÓGICAS OSCILATORIAS DINÁMICAS .....	100
5.2.3.1.1. BARRIDOS DE DEFORMACIÓN .....	100
5.2.3.1.2. BARRIDOS DE TEMPERATURA .....	101
5.2.3.1.3. BARRIDOS DE FRECUENCIA .....	107
5.2.3.1.4. SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA- CONCENTRACIÓN .....	120
5.2.3.1.5. BARRIDOS DE TIEMPO .....	123
5.2.3.2. MEDICIONES REOLÓGICAS EN ESTADO TRANSITORIO .....	129
5.2.3.2.1. MEDICIONES DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS .....	129
5.2.3.3. EXPERIMENTOS DE INICIO DE FLUJO .....	129
5.2.3.4. EXPERIMENTOS DE CORTE INTERRUMPIDO .....	139
5.2.3.5. EXPERIMENTOS EN ESTADO ESTACIONARIO .....	142
5.2.3.5.1. EXPERIMENTOS DE BARRIDO DE VELOCIDAD DE CORTE .....	142
5.2.3.6. EXPERIMENTOS DE BARRIDOS DE ESFUERZO .....	159
5.3. CONCLUSIONES .....	168
6. SISTEMA AEROSOL OT/H <sub>2</sub> O .....	173
6.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL .....	173
6.1.1. MATERIALES UTILIZADOS .....	173
6.1.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	173

6.1.3. MEDICIONES REOLÓGICAS .....	174
6.2. RESULTADOS .....	175
6.2.1. ANTECEDENTES .....	175
6.2.1.1. DIAGRAMA DE FASES .....	175
6.2.1.2. ANTECEDENTES REOLÓGICOS .....	177
6.2.2. REOLOGÍA .....	188
6.2.2.1. EXPERIMENTOS DE CORTE INTERRUPTIDO .....	188
6.2.2.2. EXPERIMENTOS DE BARRIDOS DE ESFUERZO .....	191
6.2.2.3. EXPERIMENTOS DE DEFORMACIÓN LENTA ("CREEP") Y RECUPERACIÓN ("RECOVERY") .....	204
6.2.2.4. MEDICIONES REOLÓGICAS OSCILATORIAS DINÁMICAS .....	210
6.2.2.4.1. BARRIDOS DE FRECUENCIA MANTENIENDO EL ESFUERZO CONSTANTE .....	210
6.3. CONCLUSIONES .....	213
7. SISTEMA DDAB/H <sub>2</sub> O .....	216
7.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL .....	216
7.1.1. MATERIALES UTILIZADOS .....	216
7.1.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	216
7.1.3. MEDICIONES REOLÓGICAS .....	216
7.2. RESULTADOS .....	218
7.2.1. ANTECEDENTES .....	218
7.2.1.1. DIAGRAMA DE FASES .....	218
7.2.1.2. ANTECEDENTES REOLÓGICOS .....	220
7.2.2. OBSERVACIONES VISUALES Y MICROSCÓPICAS .....	221
7.2.3. REOLOGÍA .....	222

<b>7.2.3.1. MEDICIONES REOLÓGICAS OSCILATORIAS DINÁMICAS .....</b>	<b>222</b>
<b>7.2.3.1.1. BARRIDOS DE DEFORMACIÓN .....</b>	<b>222</b>
<b>7.2.3.1.2. BARRIDOS DE TEMPERATURA .....</b>	<b>227</b>
<b>7.2.3.1.3. BARRIDOS DE FRECUENCIA .....</b>	<b>233</b>
<b>7.2.3.2. BARRIDOS DE ESFUERZO .....</b>	<b>242</b>
<b>7.2.3.3. MEDICIONES REOLÓGICAS OSCILATORIAS DINÁMICAS .....</b>	<b>258</b>
<b>7.2.3.3.1. BARRIDOS DE FRECUENCIA MANTENIENDO     EL ESFUERZO CONSTANTE .....</b>	<b>258</b>
<b>7.3. CONCLUSIONES .....</b>	<b>262</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>265</b>
<b>9. APÉNDICE .....</b>	<b>272</b>

## RESUMEN.

El objetivo principal de esta tesis es dilucidar la interrelación entre las microestructuras de cristales líquidos liotrópicos formados por tensoactivos en agua y su comportamiento reológico. Para lograr este objetivo se midieron las propiedades reológicas de tres tipos de surfactantes: uno aniónico de doble cola (Aerosol OT o AOT), uno catiónico de doble cola (bromuro de didodecildimetilamonio o DDAB) y uno catiónico de cola sencilla (p-toluensulfonato de cetiltrimetilamonio o CTAT). El AOT y el DDAB fueron elegidos en base a la abundante información existente sobre sus estructuras y diagramas de fase.

En este trabajo se reporta el diagrama de fases tentativo así como mediciones reológicas del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O. El diagrama de fases fue obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H-RMN), espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), dispersión de Rayos X a ángulo grande (WAXS) y microscopía de luz polarizada (MLP). Este sistema presenta la temperatura de Krafft (T<sub>k</sub>) alrededor de 23 °C, arriba de esta temperatura forma cristales líquidos hexagonales en una región de concentración y temperatura muy pequeña. Además, se reportan las mediciones reológicas oscilatorias dinámicas, mediciones de inicio de flujo, experimentos de corte interrumpido, mediciones en estado estacionario y mediciones de relajación instantánea de esfuerzos. Los experimentos de barridos de frecuencia mostraron que las propiedades reológicas de este sistema presenta una variedad de comportamientos reológicos que dependen de la concentración y de la temperatura. Se realizaron predicciones de las propiedades reológicas dinámicas utilizando los modelos de Maxwell, Hess y el de Doi-Edwards para moléculas flexibles. Los experimentos de barridos de esfuerzo, mostraron que el sistema presenta un comportamiento tixotrópico y reopéctico.

Para el sistema AOT/H<sub>2</sub>O a 25 °C, se reportan experimentos de corte interrumpido, experimentos de barrido de esfuerzos, experimentos de deformación lenta y recuperación y mediciones reológicas oscilatorias manteniendo el esfuerzo constante. Los experimentos de barridos de frecuencia, mostraron que el sistema presenta un comportamiento tipo gel débil. Las propiedades reológicas, presentaron un mínimo con la concentración alrededor del 50% en peso de AOT. Los experimentos de barridos de esfuerzo mostraron que el sistema presenta un comportamiento reológico complejo que depende del nivel de esfuerzo aplicado, del tiempo del experimento, de la historia de deformación y de la concentración de surfactante. A regímenes de concentración en donde se tiene una dispersión bifásica de cristales líquidos, el sistema presentó un cambio de comportamiento reopéctico a tixotrópico. A regímenes de concentración mayores en donde el sistema es unifásico, el sistema presentó un cambio de comportamiento tixotrópico a reopéctico. El sistema presentó también esfuerzos de cedencia.

Para el sistema DDAB/H<sub>2</sub>O a 25 °C, se reportan mediciones reológicas oscilatorias dinámicas que incluyen, barridos de deformación, barridos de frecuencia manteniendo la deformación y manteniendo el esfuerzo constante y barridos de temperatura. Además, se reportan barridos de esfuerzo. Los barridos de frecuencia, mostraron que el sistema se comporta como un gel débil. Las propiedades reológicas presentaron tres máximos con la concentración. Al igual que en el sistema AOT/H<sub>2</sub>O, los experimentos de barridos de esfuerzo mostraron que el DDAB/H<sub>2</sub>O presenta un comportamiento reológico complejo que depende del nivel de esfuerzo aplicado, del tiempo del experimento, de la historia de deformación y de la concentración de surfactante. El sistema DDAB/H<sub>2</sub>O presentó un cambio de comportamiento reopéctico a tixotrópico a bajas concentraciones y cambia de tixotrópico a reopéctico a concentraciones más elevadas. El sistema presentó igualmente esfuerzos de cedencia.

## ABSTRACT.

The aim of this thesis is to investigate the relationship between the microstructure of lyotropic liquid crystals formed by surfactants in water and their rheological behavior. The rheological properties of surfactants of three different types: one anionic with double tail (OT Aerosol or AOT), one cationic with double tail (didodecylmethyl ammonium bromide or DDAB) and one cationic with simple tail (cetyltrimethyl ammonium tosilate or CTAT) were studied. AOT and the DDAB were chosen due to the abundant information available on their structures and phase diagrams.

A preliminary phase diagram, as well as rheological measurements for the CTAT/H<sub>2</sub>O system were obtained. The phase diagram was constructed by using differential scanning calorimetry (DSC), nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR), infrared spectroscopy (FTIR), wide-angle x-ray scattering (WAXS) and polarized light microscopy (PLM). The CTAT/H<sub>2</sub>O system presented a Krafft temperature ( $T_k$ ) around 23 °C. For temperatures in the range from  $T_k$  to 40 °C and a range of concentrations of 25 - 45%, the system forms hexagonal liquid crystals. Rheological measurements, such as frequency sweeps, interrupted shear, start-up flow, steady simple shear flow and instantaneous stress relaxation experiments exhibited a strong dependence on the concentration and the temperature. Predictions of the rheological properties were performed by using Maxwell's model, Hess' model and Doi-Edwards' model for flexible molecules. The stress sweep experiments demonstrated that the system undergoes a transition from thixotropic to rheopectic behavior.

The rheological properties of the AOT/H<sub>2</sub>O system at 25 °C were examined by interrupted shear, stress sweeps, creep-recovery and frequency sweeps maintaining the stress constant. The frequency sweep experiments showed that the system exhibits a weak gel behavior. The rheological properties presented a minimum at a concentration of around 50% AOT. The stress sweep experiments indicate that the system displays a complex rheological behavior that depends on the level of applied stress, experimental time, deformation history and surfactant concentration. In the liquid crystal bifasic dispersion region which corresponds to concentrations lower than 20 % AOT, the system undergoes a change from rheopectic to thixotropic behavior. At concentrations higher than 20 % AOT corresponding to the unifasic region, the system presents a change from thixotropic to rheopectic behavior. For the whole range of concentrations examined the system displays yield stress.

The rheological properties of DDAB/H<sub>2</sub>O system at 25 °C were obtained by deformation sweeps, frequency sweeps at constant stress, and temperature sweep experiments. The frequency sweep experiments illustrate that the system behaves like a weak gel. The rheological properties reached three maxima as a function of concentration. The DDAB/H<sub>2</sub>O system presents a complex rheological behavior in stress sweep experiments which depends upon the applied stress, experimental time, deformation history and surfactant concentration. The DDAB/H<sub>2</sub>O system undergoes a change from rheopectic to thixotropic behavior at low concentrations and changed from thixotropic to rheopectic at more elevated concentrations. This system also showed yield stresses in the whole concentration range.

## 1. INTRODUCCIÓN.

En algunas sustancias, la tendencia hacia una disposición ordenada de su estructura es tan grande que la forma cristalina no pasa directamente a una fase líquida con el aumento de temperatura, sino que presenta un estado intermedio denominado estado mesomórfico o paracrystalino (Brown y Shaw, 1957), el cual experimenta una transición al estado líquido a temperaturas más altas (Reinitzer, 1888). Estos estados intermedios han sido llamados cristales líquidos, porque exhiben algunas de las propiedades de los estados adyacentes. Los cristales líquidos tienen la movilidad de los líquidos y, como líquidos, toman la forma del recipiente que los contiene. El estado cristalino líquido tiene más orden en el arreglo de sus moléculas que el estado líquido pero menos que la estructura tridimensional del estado sólido (Brown, 1975-82). En resumen, los cristales líquidos forman un estado de la materia que estructuralmente se encuentra situado entre los sólidos cristalinos y los líquidos amorfos, i.e., el orden molecular se encuentra entre el casi perfecto orden posicional y orientacional de los cristales y el desorden estadístico de los líquidos amorfos isotrópicos ordinarios (Gray y Winsor, 1974).

Los cristales líquidos son fases molecularmente ordenadas que poseen propiedades ópticas, estructurales y reológicas de los estados líquido y sólido, así como propiedades únicas (Brown 1975-82; Gray y Winsor, 1974; Brown y Crooker, 1983). Además tienen suficientemente estructura para difractar rayos X y transmitir luz polarizada (Gray, 1962). La birrefringencia óptica es una característica de la mayoría de las mesofases y muchas veces ésta es usada para identificarlas.

Existen dos variedades principales de cristales líquidos: termotrópicos y liotrópicos. Los primeros se forman aumentando la temperatura de ciertas sustancias orgánicas, y los segundos por la disolución de cierta clase de polímeros y de la mayoría de los surfactantes o tensoactivos -*substancias anfifílicas*- en un solvente apropiado (Gray y Winsor, 1974). Estos últimos están siendo utilizados en procesos de recuperación mejorada del petróleo (Oswald et al., 1984; Puig et al., 1982) y su presencia parece ser necesaria para producir tensiones interfaciales ultrapequeñas ( $< 10^{-3}$  mN/m). Los cristales líquidos termotrópicos se subdividen en nemáticos, esmécticos y colestéricos, mientras que los cristales líquidos liotrópicos se clasifican en laminares, hexagonales y cúbico isotrópicos. Esta clasificación se basa principalmente en los patrones de difracción de rayos X (Fontell, 1973) y en las texturas observadas en microscopía de luz polarizada (Demus y Richeter, 1978).

Es importante considerar que las estructuras y el ordenamiento molecular de los cristales líquidos puede ser alterado mediante la aplicación de deformaciones y de esfuerzos cortantes (Onogi y Asada, 1980; Asada et al., 1984). Por esta razón, las propiedades reológicas son de gran ayuda para caracterizar este tipo de estructuras.

Debido a las fuerzas de largo alcance y al ordenamiento molecular, los cristales líquidos pueden exhibir un comportamiento reológico complicado. Así, el intervalo de viscosidades que exhiben los cristales líquidos se encuentra entre 1 poise (como, por ejemplo, cristales líquidos nemáticos), y  $10^3$  poise o más para los cristales líquidos esmécticos. Los dominios de ordenamiento, o agregados, en cristales líquidos contienen típicamente alrededor de  $10^5$  moléculas y exhiben tiempos de relajación más

largos ( $\approx 10^{-5}$  s) que los que exhiben los líquidos isotrópicos, cuyos tiempos de relajación son de  $\approx 10^{-11}$  s (Porter y Johnson, 1967). La viscosidad de los cristales líquidos dependen no solamente de la forma y tamaño del agregado sino además de la velocidad de corte, la temperatura y la dirección de medición de la viscosidad relativa a los campos eléctricos y magnéticos.

El estudio de las propiedades reológicas de los cristales líquidos y de los efectos de flujo en sus estructuras y morfologías, en particular de fases fundidas de cristales líquidos poliméricos, son actualmente áreas de considerable interés científico e importancia tecnológica. El interés de sistemas poliméricos con ordenamiento de cristal líquido se debe, entre otros, al uso de estos sistemas en la manufactura de materiales de alta resistencia basados en poliamidas aromáticas liotrópicas tales como la fibra Kevlar de Dupont (Hannell, 1970; Wilfong y Zimmerman, 1973; Morgan, 1977), y la fibra X-500 de Monsanto (Imperial Chemical Laboratories, 1976). Ambas fibras tienen excelentes propiedades mecánicas.

La mayoría de los estudios reológicos se han realizado con cristales líquidos termotrópicos poliméricos, dadas sus potenciales aplicaciones. Con estos materiales se han reportado una amplia gama de inusitadas propiedades de flujo incluyendo una dependencia inesperada en la temperatura (Wissbrum, 1981), efectos de historia térmica y de deformación (Cogswell, 1980), valores negativos de esfuerzos normales (Kiss y Porter, 1980), efectos viscosos elásticos y complicadas morfologías en muestras súbitamente enfriadas sometidas a flujo (Donald y Windle, 1984).

Los cristales líquidos basados en surfactantes son de gran importancia en muchos procesos y aplicaciones tales como en la industria alimenticia, detergencia, lubricación, recuperación mejorada del petróleo (Oswald et al. 1984; Puig et al. 1982), emulsificación, polimerización en cristales líquidos y de cristales líquidos (Friberg, 1987) etc.

No obstante su importancia, las propiedades reológicas de estos sistemas no han sido estudiados en forma sistemática. Tamamushi (1976) reportó comportamiento no Newtoniano, plasticidad y viscoelasticidad en dos sistemas ternarios (surfactante, agua y alcohol) que forman una variedad de estructuras cristalino líquidas. Oswald y Allain (1988) estudiaron la viscosidad de corte de cristales líquidos lamelares formados por el sistema  $C_{12}E_6/H_2O$  en función de la temperatura y del espesor de la muestra y reportaron que la viscosidad de este sistema disminuye conforme se incrementa la temperatura y aumenta con el espesor de la muestra. Paasch et al. (1989) reportaron resultados del comportamiento reológico de cristales líquidos lamelares formados por surfactantes no iónicos en agua. Estos sistemas presentaron valores de esfuerzos de cedencia altos ( $> 90$  Pa), dependencia en la historia de deformación, fenómenos orientacionales y tixotropía. Matsumoto et al. (1989) estudiaron las propiedades reológicas de un surfactante catiónico de doble cola, el bromuro de didodeciltrimetilamonio (DDAB). Ellos encontraron que las propiedades dinámicas,  $G'$  (módulo elástico) y  $G''$  (módulo viscoso), mostraron ser poco dependientes de la frecuencia; pero  $G'$ ,  $G''$  y  $|\eta^*|$  presentan dos mínimos en el intervalo de concentración estudiadas. Estos mínimos fueron explicados en función de cambios de tipo morfológicos en el sistema.

Recientemente el comportamiento reológico del sistema Aerosol OT/H<sub>2</sub>O ha sido extensamente estudiado. Aerosol OT es un surfactante aniónico de doble cola que forma dispersiones de cristales líquidos lamelares en agua a concentraciones de 1.4 a 18.5% en peso. Arriba de esta concentración y hasta alrededor del 75 % en peso, se forman cristales líquidos lamelares. Cota et al. (1989) reportaron el comportamiento reológico de dispersiones de cristales líquidos y mostraron que se comportan como geles débiles, y que las propiedades reológicas dependen del método de preparación de las muestras, es decir, de la historia térmica y de la deformación. Valdés et al. (1993) reportaron un comportamiento tipo Maxwell de las propiedades dinámicas para concentraciones del 5% en peso de AOT; además, la viscosidad de corte de esta muestra exhibe histéresis. Robles-Vásquez et al. (1993, 1994) reportaron mediciones dinámicas para el sistema AOT/H<sub>2</sub>O, AOT/H<sub>2</sub>O/NaCl y AOT/H<sub>2</sub>O/Decano en el intervalo de concentraciones unifásico lamelar. Estos autores encontraron un mínimo en las propiedades reológicas alrededor del 50% en peso de AOT y un comportamiento similar a un gel débil. Las propiedades reológicas dinámicas ( $G'$ ,  $G''$ ,

$|\eta^*|$ ) del sistema AOT/H<sub>2</sub>O resultaron ser considerablemente mayores que los de los sistemas AOT/H<sub>2</sub>O/NaCl y AOT/H<sub>2</sub>O/Decano. La regla de Cox-Merz no se cumplió en ninguno de los tres sistemas. El sistema AOT/H<sub>2</sub>O presenta tixotropía.

El papel de las soluciones de surfactantes en agua aumenta día con día a medida que se comprenden mejor sus propiedades y se descubren nuevas aplicaciones, especialmente a concentraciones micelares. A la fecha se ha reportado una gran cantidad de estudios reológicos de soluciones micelares de surfactantes. Dos de los sistemas más estudiados son los halogenuros de alquiltrimetilamonio y de alquilpiridinio. Muchos de estos trabajos han sido enfocados en determinar la relación entre las propiedades reológicas y la conformación de las unidades estructurales. Este tipo de surfactantes catiónicos presentan un comportamiento Newtoniano a bajas concentraciones en agua y sus viscosidades no son muy elevadas (Thurn et al., 1985; Ohldendorf y Hoffmann, 1986; Shikata et al., 1987; Rehage y Hoffmann, 1988; Shikata et al., 1988; Wunderlich et al., 1987; Wunderlich y Brunn, 1989; Strivens, 1989; Göbel y Hiltrop, 1991; Rehage y Hoffmann, 1991; Clausen et al., 1992). La sustitución del contraión halogenuro por uno de tipo orgánico puede originar un considerable aumento en la viscosidad y un comportamiento viscoelástico aún a bajas concentraciones (Thurn et al., 1985; Ohldendorf y Hoffmann, 1986; Shikata et al., 1987; Rehage y Hoffmann, 1988; Shikata et al., 1988; Wunderlich et al., 1987; Strivens, 1989; Göbel y Hiltrop, 1991; Rehage y Hoffmann, 1991; Clausen et al., 1992).

Se ha estudiado la influencia del tipo de contraión orgánico en las propiedades reológicas de estas soluciones micelares (Gravsholt, 1976; Göbel y Hiltrop, 1991; Gamboa y Sepúlveda, 1986). Estos autores encontraron una fuerte dependencia de la viscosidad con pequeños cambios en la estructura de los contraiones; además, observaron la aparición de un comportamiento viscoelástico a intervalos de concentración diluidas (< 1 % en peso de surfactante). Este fenómeno es causado por un cambio en la estructura de las micelas de tipo globular a micelas filiformes gigantes, inducida por el contraión y también por la adición de sales orgánicas

(Ohldendorf et al., 1986. Gödel y Hiltrop, 1991; Ozeki e Ikeda, 1984; Imae et al., 1985). Esto ha sido confirmado mediante microscopía electrónica de transmisión (Sakaiguchi et al., 1987; Shikata et al., 1987; Hirata et al., 1989). Clausen et al. (1992) estudiaron el efecto de la adición de una sal orgánica (salicilato de sodio) y una sal inorgánica (cloruro de sodio) en la estructura de soluciones acuosas de cloruro de cetiltrimetilamonio, usando criomicroscopía electrónica de transmisión. Ellos observaron micelas filiformes gigantes de 5 nm de diámetro y varias micras de longitud, las cuales mostraron cierto grado de enredamiento.

El comportamiento reológico exhibido por estos sistemas es viscoelástico y muchas veces similar a los observados en soluciones de polímeros flexibles (Shikata et al., 1987; Gamboa y Sepúlveda, 1986; Sasaki et al., 1989). Usualmente se observan tres regiones de respuesta reológica. En la primera, observada a bajas concentraciones de surfactante, las soluciones son líquidos Newtonianos de baja viscosidad. Al incrementarse la concentración de surfactante, el sistema adquiere características de una solución de polímero semidiluida, esto es, un comportamiento viscoelástico con un espectro de tiempos de relajación. Finalmente en la tercera región, con un aumento en la concentración del contraión, estos materiales entran en un régimen en donde su respuesta reológica es similar a la de un polímero entrecruzado o gel débil, pero a diferencia de estos sistemas, la relajación de esfuerzos después del corte, así como sus propiedades dinámicas, están dominadas por un solo tiempo característico y su comportamiento reológico puede ser representado por el modelo de Maxwell.

## 2. OBJETIVOS.

El objetivo principal de esta tesis doctoral es dilucidar la interrelación entre las microestructuras de cristales líquidos liotrópicos y su comportamiento reológico. Para lograr este objetivo se midieron las propiedades reológicas lineales y no lineales de cuatro diferentes surfactantes: uno aniónico de doble cola (Aerosol OT o AOT), uno catiónico de doble cola (bromuro de didodecildimetilamonio o DDAB) y uno catiónico de cola sencilla (p-toluensulfonato de cetiltrimetilamonio o CTAT. El AOT y el DDAB fueron elegidos en base a la gran cantidad de información existente sobre sus estructuras y diagramas de fase.

AOT (di-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio) es un surfactante aniónico de doble cola que permite la solubilización en aceite de importantes cantidades de agua. Con agua el AOT forma una variedad de fases fluidas microestructuradas. A 25° C entre 0.1 y 1.4% en peso, el Aerosol OT forma una solución micelar; de 1.4 a 20% en peso, forma una dispersión bifásica de cristales líquidos lamelares (Fontell 1973; Franses y Hart, 1983). Entre 20 y 75 % en peso, AOT forma cristales líquidos lamelares, y de 75 a 100% en peso, AOT forma cristales líquidos viscoisotrópicos y hexagonales (Fontell, 1973; Franses y Hart, 1983). El estudio reológico de este sistema se limitó al intervalo de concentraciones de 4 al 60% en peso de AOT y a una temperatura de 25 °C.

DDAB es un surfactante catiónico de doble cola. En agua, a 25 °C, DDAB forma cristales líquidos lamelares ( $L_1$ ) entre 4 y 30% en peso; entre 85 y 90% en peso, se presenta otra fase lamelar ( $L_2$ ). Entre 30 y 85 % en peso, ambas fases,  $L_1$  y  $L_2$  coexisten (Fontell et al. 1985; Warr et al., 1988). En este sistema las mediciones reológicas se realizaron a concentraciones entre 4 y 95% en peso de DDAB.

El CTAT es un surfactante catiónico de una sola cola que tiene un contraíón voluminoso, el p-toluensulfonato. Como se mencionó con anterioridad, este tipo de contraiones aromáticos inducen comportamientos viscoelásticos a concentraciones diluidas de surfactante así como la formación de moléculas filiformes gigantes. Dado que no existe información sobre el diagrama de fases del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O, y que uno de los objetivos de esta tesis es la de relacionar las propiedades reológicas con el tipo de microestructura, se decidió obtener el diagrama de fases. El sistema CTAT/H<sub>2</sub>O forma cristales líquidos de tipo hexagonal a temperaturas de 23 a 40 °C y a concentraciones mayores de 25% en peso. Las dispersiones de este surfactante en agua presentan transiciones notables en sus propiedades físicas que son observables a simple vista, como por ejemplo, una transición de fases a temperatura ambiente (23 °C), viscoelasticidad a concentraciones diluidas (1% en peso de surfactante), birrefringencia por flujo y una gran variedad de cambios en sus propiedades mecánicas con la temperatura. El estudio reológico de este sistema se realizó en un intervalo de concentraciones de 0.6% a 60% en peso de CTAT.

Otro último objetivo fue predecir las propiedades reológicas y de flujo de los sistemas anisotrópicos estudiados, utilizando ecuaciones constitutivas y modelos existentes en la literatura, y comparar las predicciones con los datos experimentales generados en esta tesis.

**Dado que los cristales líquidos se encuentran en el área gris que separa a los cristales verdaderos de los líquidos amorfos, los conocimientos generados en esta tesis pueden ser de vital importancia para el entendimiento de la relación entre estructura y propiedades reológicas de materiales anisotrópicos lo cual podría sentar las bases para el diseño molecular de nuevos materiales poliméricos estructurados.**

### 3. TEORÍA

#### 3.1. CRISTALES LÍQUIDOS

##### 3.1.1. ANTECEDENTES

El descubrimiento de un estado intermedio de la materia (el estado cristalino líquido) se le acredita a un botánico Austriaco, Friedrich Reinitzer, en el año de 1888 (Brown y Wolken, 1979). Reinitzer sintetizó una sustancia cristalina orgánica, el benzoato de colesterilo, y observó que al calentar esta sustancia cristalina a 145.5 °C se volvía un líquido turbio, iridiscente y viscoso. Cuando la temperatura alcanzaba 178.5 °C, éste se convertía en un líquido fluido transparente. A ambas temperaturas los cambios eran acompañados de abruptos cambios en el volumen de la sustancia y de una fuerte absorción de calor. Al disminuir la temperatura, estas transiciones se revertían. Lo más interesante, era que la sustancia cambiaba su color gradualmente de rojo a azul a medida que la temperatura aumentaba, y de azul a rojo cuando disminuía. Ya que esta reversibilidad dejaba fuera la posibilidad de una degradación química debido al aumento de la temperatura, Reinitzer concluyó que el colesterilo benzoato manifestaba tres distintas fases. Los experimentos de Reinitzer sugirieron por primera vez la posibilidad de un estado de la materia intermedio entre el sólido y el líquido, y este estado debía poseer propiedades de ambos estados. A dicha fase intermedia se le llamó *crystal líquido*. Lo aparentemente contradictorio y caprichoso de esta definición suscitó el escepticismo de los científicos de aquel tiempo, entre ellos Nerst, Rotarski, Tamman y Wulf, quienes formularon argumentos termodinámicos negando la posibilidad de la existencia de tal estado. Sus objeciones fueron después desacreditadas porque su teoría (basada en la teoría de emulsiones) fue incapaz de explicar las propiedades cristalino-ópticas observadas en los cristales líquidos.

A principios de este siglo, Vorländer (Cota, 1989) dilucidó los principios moleculares estructurales necesarios en una sustancia para la formación de cristales líquidos. Aunque relativamente raros, actualmente se conocen unos 6000 compuestos que presentan diversas fases cristalino líquidas, y muchos presentan más de una en sucesión. La clasificación y terminología de los cristales líquidos se debe a Friedel, quien, basándose en propiedades estructurales, los clasificó en tres grandes grupos: esmécticos, nemáticos y colestéricos (Kelker y Hatz, 1980).

El término *crystal líquido* es intrigante y confuso (Brown, 1977), pero esta designación es realmente una forma de describir este particular estado de la materia. Los términos, *crystal líquido*, *líquido cristalino*, *mesofase* y *fase o estado mesomórfico*, se emplean indistintamente para describir el estado de la materia que posee un orden molecular y las propiedades ópticas de un sólido así como las propiedades que tienen los líquidos de fluir bajo esfuerzos de corte. Este estado de la materia exhibe propiedades tanto de un sólido como de un líquido así como algunas propiedades que son intermedias entre las dos; además puede mostrar propiedades que son únicas. Por ejemplo, su ordenamiento estructural puede ser modificado por campos magnéticos y eléctricos. Los cristales líquidos colestéricos (como el benzoato de colesterilo) pueden cambiar de color (Brown, 1982; Gray y Winsor, 1974; Demus y Richter, 1978;

Chandrasekhar, 1977; Brown y Crooker, 1983) cuando se someten a un cambio de la temperatura.

Estas propiedades únicas que presentan los cristales líquidos han permitido desarrollar aplicaciones tecnológicas novedosas y útiles. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son: las pantallas de cristal líquido de bajo consumo de corriente eléctrica que se usan en las televisores de bolsillo, en las calculadoras y en los relojes digitales (Brown, 1975); el uso en medicina de los cristales líquidos colestéricos como sensores de temperatura (Brown y Crooker, 1983; Mc Clellan, 1975; Shanks, 1975; Free, 1976; Thurston, 1984; Uchida, 1985) y en termografía para la detección de tumores subcutáneos.

Estas propiedades también han permitido su uso en materiales para la construcción de ventanas que pueden hacerse opacas o transparentes a voluntad, mediante la aplicación de un campo eléctrico. Se han utilizado también como detectores de radiación electromagnética, en holografía y en interferometría (Kelker y Hatz, 1980).

Los cristales líquidos poliméricos pueden ser utilizados para la fabricación de fibras ligeras y de resistencia mecánica excepcional como el Kevlar, desarrollado por Dupont (Brown y Crooker, 1983), que se utiliza en los chalecos antibalas.

Además, los cristales líquidos son buenos solventes para muchos compuestos orgánicos y esto los hace útiles en cromatografía, en el estudio de cinética de reacciones y en espectroscopía (Kelker y Hatz, 1980). Por todo lo anterior, y por usos futuros que se les puede dar a los cristales líquidos, se justifica la necesidad de realizar un estudio más a fondo en este campo.

### 3.1.2. CLASIFICACIÓN DE CRISTALES LÍQUIDOS.

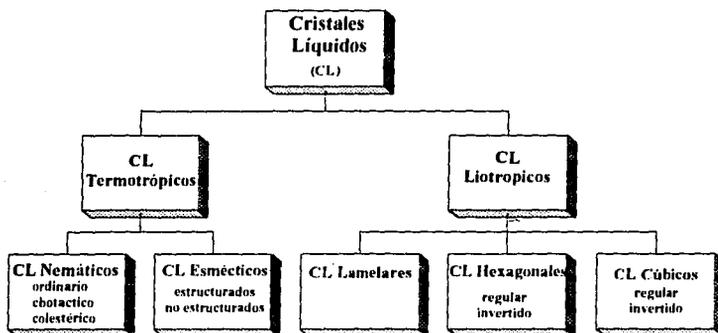
Los cristales líquidos se clasifican en dos grandes categorías: termotrópicos y liotrópicos. Ambos sistemas exhiben polimorfismo, esto es, pueden existir más de un tipo de fases cristalinas líquidas (ver Tabla 3.1). Los primeros se obtienen aumentando la temperatura de ciertas sustancias orgánicas, y los segundos por la disolución de la mayoría de los surfactantes o tensoactivos en un disolvente apropiado (Gray y Winsor, 1974).

#### 3.1.2.1. CRISTALES LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.

En el estado sólido cristalino, las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión logran dominar el incesante y caótico movimiento térmico de las moléculas individuales y dan lugar a un alineamiento constante y regular, que constituye la red cristalina normal. Cuando se suministra energía térmica (calor) a este conglomerado, las moléculas absorben la energía adicional y se dan a vibrar con más vigor alrededor de su posición media; esto se traduce macroscópicamente en un aumento de la temperatura. Al continuar la adición de calor, llega un momento en el que la red cristalina no puede absorber ya, como conjunto, la amplitud de las vibraciones

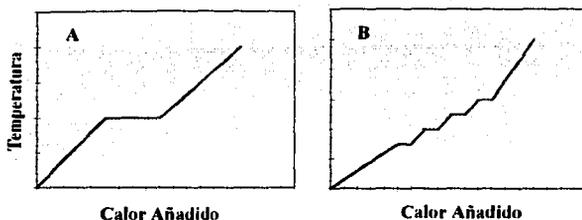
moleculares, y se ve obligada a liberar algunas moléculas de su periferia para restaurar el equilibrio de fuerzas en su interior. A partir de ese momento, cualquier aumento de energía térmica da lugar a una liberación correspondiente de moléculas con energía en exceso: se ha alcanzado el punto de fusión.

**TABLA 3.1**  
**POLIMORFISMO DE CRISTALES LÍQUIDOS**



Las moléculas liberadas se mueven caóticamente en todas direcciones a merced del incremento de energía térmica: han pasado al estado líquido o líquido isotrópico. Si se añade más calor, la temperatura ya no aumenta; se mantiene constante hasta que la red cristalina se funde por completo (ver figura 3.1). En cambio una sustancia mesógena, presenta varias fases intermedias a diferencia de una sustancia común (figura 3.1).

Los tres tipos de mesofases formados por compuestos puros son llamadas nemática (del griego *nema*, hilo), esméctica (del griego *smegma*, jabón), y colestérica (Brown y Shaw, 1957; Porter, Barrall y Johnson, 1966), distinguidas en bases a estudios ópticos (Figura 3.2). La mesofase colestérica pueden ser considerada como un tipo especial de mesofase nemática. Estas mesofases existen dentro de un intervalo de temperatura separado por transiciones de primer orden de un sólido regular y un líquido isotrópico. Las mesofases generalmente existen únicamente en un corto intervalo de temperatura que está definido por calores de transición pequeños. Las impurezas en los compuestos que forman este tipo de mesofases, pueden tener una gran influencia sobre las propiedades y temperaturas de transición de las mesofases.



**FIGURA 3.1.** Transición de un sólido cristalino al líquido isotrópico: una sustancia cristalina normal presenta un solo cambio de fases (A). Un mesógeno presenta varias fases intermedias (B).

Algunos lineamientos generales acerca de la geometría de las moléculas que favorecen la formación de cristales líquidos termotrópicos se establecen a partir de una molécula hipotética, representada por



La mayoría de los compuestos cristalinos líquidos tienen núcleos aromáticos que son polarizables, planos y rígidos; el grupo central (X) en la molécula que contiene un enlace múltiple o un sistema de dobles enlaces conjugados, o involucra una dimerización de grupos carboxílicos; el grupo central (X) conecta dos anillos bencénicos constituyendo un núcleo en forma de tabla o cilindro de la molécula; la longitud de la molécula debe ser más grande que su diámetro (suponiendo una geometría cilíndrica); un grupo polar fuerte cerca del centro de la molécula y a lo largo del eje molecular, generalmente aumenta la tendencia a la cristalinidad líquida; grupos polares débiles (A o B) en los extremos de la molécula aumentan también la cristalinidad líquida (Brown, 1977).

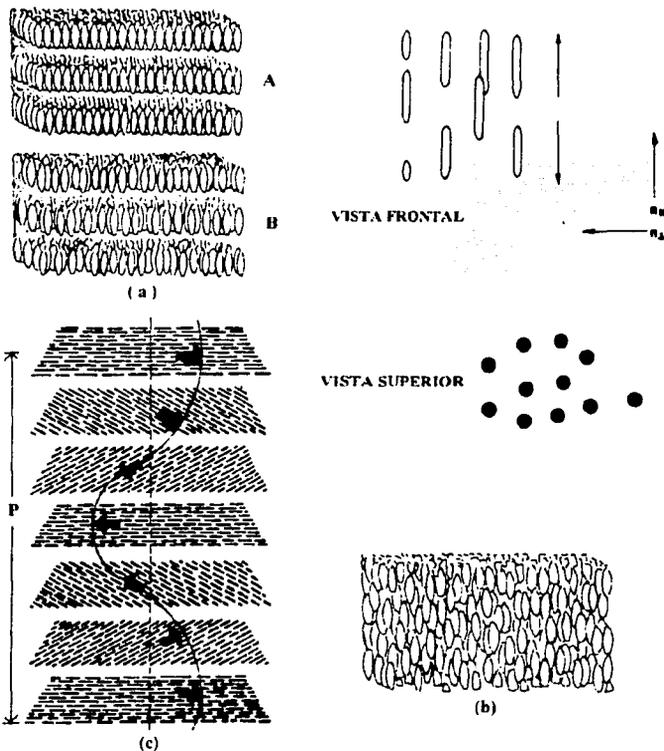
Un gran cantidad de mesofases han sido identificadas. Las propiedades de estas mesofases y las condiciones en donde son estables dependen del tipo de sistema que se considera. Aquí se delinea únicamente las estructuras más típicas sin dar detalles precisos de su formación. A continuación se presenta una breve descripción general de las mesofases esméctica, nemática y colestérica.

### 3.1.2.1.1. MESOFASES ESMÉCTICA.

De las nueve estructuras esmécticas conocidas, ocho tienen un arreglo molecular empacado en estratos o paredes (Brown y Crooker, 1983).

El estudio más reciente de difracción de rayos-X de la mesofase esméctica A (Figura 3.2a) da evidencia que el arreglo molecular en la mayoría de estas estructuras está ordenado en estratos (o capas superpuestas) que fluyen deslizándose en un plano,

es decir, los ejes moleculares son perpendiculares al plano de las paredes (Gray y Goodby, 1984). La mesofase esméctica tiene propiedades fluidas y es más viscosa que las otras mesofases. De acuerdo a esto, los cristales líquidos esmécticos pueden ser estructurados (forman una red cristalina bidimensional) y no estructurados (las moléculas se sitúan al azar dentro de la capa, aunque sus ejes moleculares guardan una orientación predominante). La variación de sus ejes moleculares da lugar a una clasificación adicional: esmécticos ortogonales (los ejes moleculares son perpendiculares al plano de las capas) y esmécticos no ortogonales (en los cuales la orientación del eje molecular ocurre a ángulo diferente).



**FIGURA 3.2 . Mesofases formadas por compuestos puros. (a) Mesofases tipo esmécticas A y B; (b) mesofase nemática; y (c) mesofase colestérica.**

Elevando la temperatura de los cristales líquidos termotrópicos resulta en una progresiva destrucción del orden molecular. Así, por ejemplo, la mesofase esméctica B

tiene más orden molecular que una esméctica C, y ésta a su vez, más que una estructura nemática. Para un compuesto que exhibe mesofases esmécticas A, B, C, y una fase nemática, el orden de estabilidad es (Brown y Crooker, 1983)

$$\text{sólido} \Rightarrow S_B \Rightarrow S_C \Rightarrow S_A \Rightarrow \text{nemático} \Rightarrow \text{líquido isotrópico}$$

Una descripción exhaustiva de las mesofases esmécticas se encuentran en los trabajos de Gray y Goodby (1984) y Vries (1979).

### 3.1.2.1.2. MESOFASE NEMÁTICA.

Esta mesofase es más parecida a los líquidos isotrópicos que a la fase sólida. En luz polarizada se puede ver fácilmente en muestras gruesas, estructura filiformes móviles. El alineamiento molecular clásico en una mesofase nemática se muestra en forma esquemática en la Figura 3.2b. Los ejes moleculares de todas las moléculas son esencialmente paralelos unos a otros. Este alineamiento y orientación produce un material altamente birrefringente,  $n_{||} \neq n_{\perp}$  donde  $n$  es el índice de refracción de la luz polarizada en paralelo o perpendicular, respectivamente, con respecto a una referencia externa. Los cristales líquidos nemáticos exhiben birrefringencia positiva ( $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$ ), indicando que el eje óptico de la fase nemática coincide con la dirección preferida del eje molecular como se muestra en forma esquemática en la Figura 3.2b. La orientación de las moléculas en un cristal líquido nemático es incompleta debido al movimiento térmico. Una medida del grado de alineamiento es obtenida por una determinación del parámetro de orden,  $S$ , por medio de la siguiente expresión para moléculas de forma cilíndrica:

$$S = (1/2)(3 \cos^2 \theta - 1) \tag{3.1}$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre el eje molecular y una referencia externa, tal como la dirección del campo eléctrico aplicado, por ejemplo, o el eje de simetría del material nemático (Maier y Saupe, 1960). Para un alineamiento perfecto de moléculas paralelas con una referencia externa,  $S = 1$ ; para una fase isotrópica,  $S = 0$ ; y para un alineamiento perpendicular,  $S = 1/2$ .

### 3.1.2.1.3. MESOFASE COLESTÉRICA.

Las mesofases colestéricas tienen el mismo orden orientacional que las mesofases nemáticas pero difieren en la textura y en el arreglo molecular (Figura 3.2c). El empaquetamiento típico en la mesofase colestérica es helicoidal (de forma de escalera de caracol). En forma cualitativa, este empaquetamiento molecular puede ser

representado por capas de moléculas superpuestas que difieren en un ángulo de rotación con respecto a la anterior (Brown, 1972). El paso  $p$  de la hélice  $y$ , consecuentemente, el color de reflexión de la hélice, depende fuertemente de la temperatura. Usualmente el paso decrece cuando la temperatura aumenta y las bandas de reflexión se corren a longitudes de onda más cortas (hacia el azul).

### 3.1.2.2. CRISTALES LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS.

Otra forma de pasar del líquido isotrópico al sólido cristalino es el camino liotrópico (del griego  $\lambda\nu\tau\iota$ :  $lyo$ , disolver). Este camino surge de la interacción de moléculas con forma de aguja con un solvente apropiado en cantidades progresivas. Los sistemas liotrópicos, en principio formados por solo dos componentes, se presentan en sistemas formados por moléculas tensoactivas y un solvente, generalmente agua, así como en soluciones de algunos polímeros.

#### 3.1.2.2.1. ANFIFILOS.

Las sustancias orgánicas pueden clasificarse en dos grupos: hidrofílicas, es decir, solubles en agua e insolubles en hidrocarburos, y hidrofóbicas (o lipofílicas), las cuales son insolubles en agua y solubles en hidrocarburos. Por otra parte, existen compuestos que tienen los dos grupos en la misma molécula, los cuales le confieren diferentes propiedades de solubilidad dependiendo de la contribución relativa de cada grupo. A las sustancias con estas características se les denomina generalmente anfifílicas. La representación más aceptada es grupos polares (o "cabezas") unidos mediante enlaces covalentes a grupos no polares ( $\sigma$  "colas"). La parte hidrofóbica puede ser de diferente longitud, puede contener porciones insaturadas o entidades aromáticas, o puede ser parcialmente o completamente halogenado, como en los compuestos fluorocarbonados. La parte polar de la molécula (grupos funcionales como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}_3$ , etc) le confieren la suficiente afinidad con el agua y puede interactuar con medios polares y formar disoluciones acuosas (Tadros, 1984 ; Sánchez, 1984).

Las sustancias anfifílicas tienen la tendencia a adsorberse en interfases agua-aire o aceite-agua, de tal forma que las colas hidrocarbonadas están orientadas hacia la fase aire o fase oleica y dejan que los grupos hidrofílicos se orienten hacia la fase acuosa, ya que esto es más favorable que la disolución completa en cualquiera de las dos fases. La actividad superficial es un fenómeno dinámico, ya que el estado final de una superficie o interfase representa un equilibrio entre la tendencia a la adsorción y la tendencia hacia la disolución completa debido a la agitación térmica de las moléculas. El resultado de estas tendencias es la formación de una capa molecular orientada en la interfase infiriéndole ciertas propiedades, sobre todo de tensión superficial (Adamson, 1976). La parte hidrocarbonada, que puede ser lineal o ramificada, apenas interactúa con las moléculas de agua. Por otro lado, las moléculas de agua interactúan fuertemente entre sí debido a las fuerzas de dispersión de London, las interacciones electrostáticas y los enlaces de hidrógeno. Las

fuerzas de dispersión de London, llamadas así en honor de Fritz Wolfgang London, dependen del potencial de ionización y de la polarización de los átomos de la molécula de agua. Por ello, la parte hidrocarbonada del anfifílico tiende a ser "marginada" y expulsada del agua (parte hidrofóbica). En cambio, la parte polar o iónica del anfifílico interacciona fuertemente con las moléculas de agua y, en consecuencia, tiende a quedar retenida dentro del medio acuoso (parte hidrofílica).

Así pues, debido a su peculiar naturaleza, la mayor parte del anfifilo añadido al líquido se concentra en la interfase con la parte hidrofílica orientada hacia la fase acuosa y la parte hidrofóbica orientada hacia la otra fase, disminuyendo notablemente la tensión interfacial. La relación entre la tensión interfacial, la concentración de anfifílico en el seno de la fase acuosa y el exceso de concentración interfacial del anfifílico, viene dada por una ecuación denominada isoterma de adsorción de Gibbs. Si aumenta la concentración del anfifílico en la fase acuosa, aumentará consecuentemente la concentración de anfifílico en la interfase, manteniéndose entre ambas un equilibrio dinámico. Cuando la interfase se encuentra saturada de anfifílico y se añade más, sus moléculas se empiezan a asociar entre sí, dentro de la fase acuosa, formando agregados multimoleculares o micelas. La concentración del anfifílico en la fase acuosa a la cual empiezan a formarse en cantidad apreciable dichas micelas, se conoce como concentración micelar crítica. Las micelas se estructuran de forma tal que su envoltura externa presenta a la fase acuosa sólo la parte hidrofílica del anfifílico; el interior de la micela, constituido por la agrupación de las cadenas hidrocarbonadas, tiene propiedades parecidas a las de un hidrocarburo líquido, y de ahí que en una fase acuosa con micelas puedan solubilizar moléculas orgánicas normalmente insolubles en una fase acuosa.

A las sustancias con carácter anfifílico que provocan el abatimiento de la tensión superficial de la fase en que están disueltas, o la disminución de la tensión interfacial entre dos fases líquidas inmiscibles entre sí y que, además, tienen la capacidad de formar agregados micelares y fases mesomórficas (meso  $\equiv$  entre, morfos  $\equiv$  forma) en la presencia de cantidades variables de agua, se les conoce comúnmente como agentes tensoactivos o surfactantes (Laughlin, 1979), palabra castellanizada de "surfactant" (*surface active agent*).

La clasificación clásica de los surfactantes (Greek, 1989 ; Schukin, 1988) en iónicos y no iónicos, depende de la naturaleza de la carga que posee el grupo de cabeza de la molécula de surfactante. Dentro de los primeros se encuentran: aniónicos (por ejem., jabones), catiónicos (sales cuartenarias alifáticas y aromáticas), anfóteros (aminoácidos y proteínas) y zwitteriónicos (gliceridos, fosfolípidos, etc.). Existe otra clasificación que distingue además en el número de "colas" en la molécula de surfactante, esto es, surfactantes de "cola" sencilla y de "cola" doble .

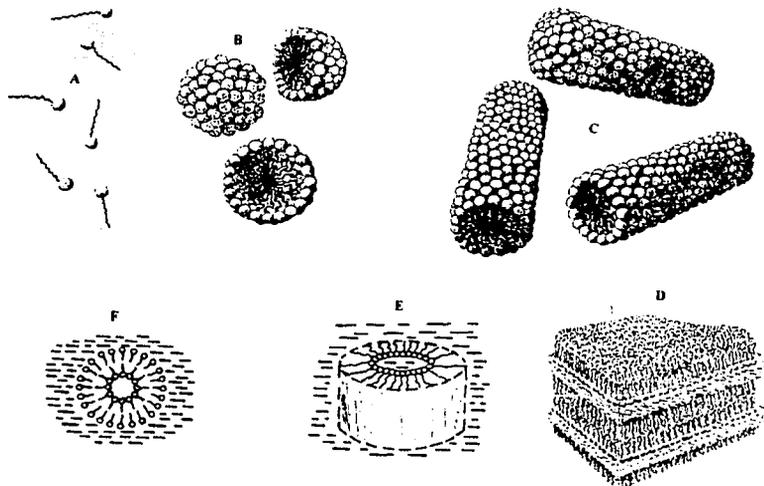
### 3.1.2.2.2. ESTRUCTURAS FLUIDAS FORMADAS POR SURFACTANTES.

La misma tendencia dual y la estructural asimétrica de las moléculas de surfactante le permite formar estructuras organizadas (Mittal y Mukerjee, 1977), tales

como películas de jabón y bicapas con agua, aceite y otros componente. La Figura 3.3 esquematiza las posibles estructuras de surfactante en agua o en aceite, a medida que se aumenta la concentración de surfactante en la fase oleica o en la acuosa.

El requerimiento teórico (Mitchell y Ninham, 1981) para la formación de microestructuras con surfactante en agua y/o aceite, establecido a partir de consideraciones termodinámicas, electrostáticas y de empaque, está dado por el parámetro efectivo de surfactante,  $v/al_c$ , en donde  $v$  es el volumen total de la cadena hidrocarbonada del surfactante,  $a$  es el área efectiva ocupada por la cabeza del surfactante y  $l_c$  es la longitud de la cola del surfactante, i.e., si:

		$v/al_c < 1/3$	Micelas esféricas	(3.2)
$1/3 <$		$v/al_c < 1/2$	Micelas cilíndricas	(3.3)
$1/2 <$		$v/al_c < 1$	Bicapas o vesículas	(3.4)
		$v/al_c < 1$	Estructuras invertidas	(3.5)



**FIGURA 3.3.** Diferentes estructuras de micelas que puede formar una sustancia tensoactiva (surfactante). (A) Moléculas de surfactante; (B) micelas esféricas; (C) micelas cilíndricas; (D) micelas lamelares; (E) micelas invertidas (aceite en agua); (F) cilindros con empaquetamiento en bicapas.

### 3.1.2.2.3. MICELAS.

Franses et al. (1980) definen a las micelas como agregados coloidales estables y cerrados de moléculas de surfactante, cooperativos, topológicamente ordenados y en equilibrio. El ordenamiento topológico de la micela en agua consiste en que las cabezas polares están colocadas hacia el exterior de la micela -medio acuoso- mientras que las cadenas hidrocarbonadas se encuentran hacia el interior formando el núcleo de la micela. En medios oleicos (no polares), la micela tiene una estructura invertida, i.e., los grupos polares forman el núcleo de la micela y las cadenas hidrocarbonadas están colocadas hacia el exterior en contacto con la fase oleica (Hartley, 1977). La micela es una estructura dinámica formada usualmente por una agrupación de 30 a 100 moléculas de surfactante, con una masa micelar molar entre 3000 y 100 000, y de dimensiones del orden de los 10 nm.

La región de existencia de micelas esféricas está limitada a concentraciones ligeramente mayores que la c.m.c. (Hartley, 1977). Un cambio brusco en algunas propiedades físicas de las soluciones de surfactantes, (tales como detergencia, conductividad eléctrica, tensión superficial e interfacial, presión osmótica, conductividad equivalente, etc.) cerca de la concentración crítica, permite determinar la c.m.c. (Mukerjee y Mysels, 1971). A esta concentración, las moléculas de surfactante se autoasocian para formar micelas. Al adicionarse más surfactante, todas las moléculas se agregan para formar más micelas. La c.m.c. se define como la concentración a la cual ocurre el máximo cambio en la pendiente en la curva en que se representa una propiedad coligativa ideal  $\phi$  en función de la concentración total del surfactante,  $c_T$ , esto es, el punto inflexión en donde

$$\left[ \frac{d^3 \phi}{dc_T^3} \right]_{c_T=c.m.c.} = 0 \quad (3.6)$$

La c.m.c. se determina como la intersección de dos curvas extrapoladas, una de las cuales representa una determinada propiedad física de la solución en el intervalo de concentraciones inferiores a la c.m.c. y la otra a la misma propiedad a concentraciones superiores a la c.m.c.. Esto se puede observar en la figura 3.4.

Los valores de la c.m.c., calculados usando diferentes propiedades son ligeramente diferentes. Ello se debe a que estrictamente la c.m.c. no es una concentración definida sino un intervalo pequeño de concentraciones (Mittal y Mukerjee, 1977; Schukin et al., 1988). Además, esta concentración depende de la presión, la temperatura y la composición del sistema. A concentraciones mayores, las micelas toman la forma cilíndrica o laminar (del latín lamella: laminilla), cuando las interacciones intermicelares aumentan y cuando se cumple la condición (3.3). A concentraciones aún mayores de surfactante, ocurre una transición de fase de solución micelar a cristales líquidos, debido al ordenamiento del sistema. Algunos surfactantes de doble cola no forman micelas a bajas concentraciones pero sí cristales líquidos

laminares y vesículas. Esto se debe a que el volumen de la cadena hidrocarbonada es muy grande debido a la doble cola haciendo que el parámetro  $v/a_l c$  sea mayor que  $1/2$ .

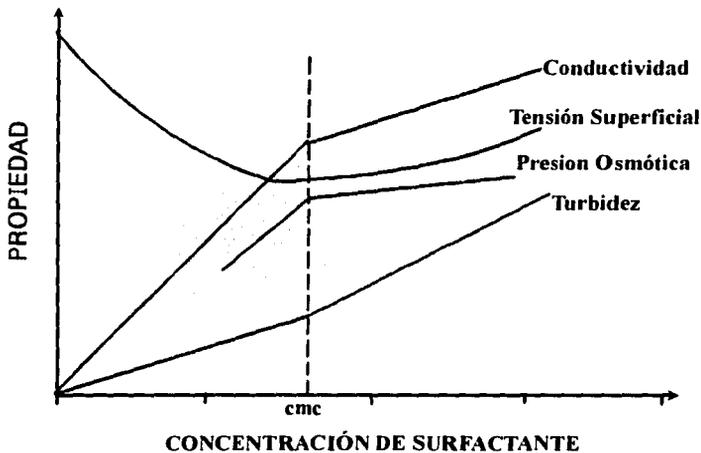


FIGURA 3.4. Variación de algunas propiedades fisicoquímicas en función de la concentración de surfactante.

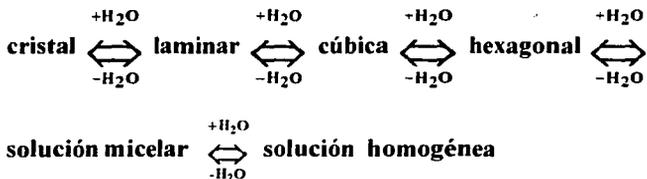
### 3.1.2.3. CRISTALES LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS FORMADOS CON SURFACTANTES.

Los cristales líquidos liotrópicos pueden ser preparados agregando a la mayoría de los surfactantes un disolvente apropiado, el cual es generalmente agua (Tiddy, 1980; Rosevear, 1968).

En las mesofases, el agrupamiento micelar presenta una marcada persistencia y orden intermicelar de largo alcance. Cambios en condiciones, tales como temperatura, esfuerzo mecánico o concentración, pueden alterar este orden.

Las dos principales fuerzas intermoleculares en soluciones anfifílicas son electrostáticas y dispersivas. Las interacciones electrostáticas (grupos hidrofílicos) surgen de interacciones entre los iones y los dipolos. Las interacciones entre iones, entre dipolos, y entre iones y dipolos, conducen a orientaciones atractivas. Los cristales líquidos liotrópicos presentan propiedades similares a los cristales líquidos nemáticos. Esta breve revisión hace mención únicamente de sistemas de dos componentes (agua y tensoactivo). Las mesofases de este tipo exhiben empaquetamiento molecular laminar, cúbico y hexagonal. Por adición de agua a la

forma cristalina de un surfactante, se pueden generar una serie de estructuras en el intervalo de cristal a solución isotrópica. Bajo ciertas condiciones, las transformaciones que sufre un sistema de cristales líquidos liotrópicos se denominan polimorfismo.



Una clasificación sistemática de los cristales líquidos liotrópicos ha sido posible principalmente por estudios de rayos X. A partir de estos estudios se pueden describir varias estructuras de mesofases liotrópicas. Estas estructuras son caracterizadas por sus propiedades ópticas y estructurales (determinadas principalmente por dispersión de rayos X). Otras técnicas, tales como resonancia magnética nuclear, calorimetría y microscopía de luz polarizada son empleadas para identificar cristales líquidos liotrópicos. Esta última es la más ampliamente utilizada. Las diferencias estructurales entre mesofases son evidentes en microscopía como patrones o "texturas" que constituyen un método conveniente y confiable para su identificación (Rosevear, 1954).

Una representación esquemática de los diferentes tipos de los patrones de empaquetamiento molecular se muestra en la Figura 3.5. Las mesofases que se describen en esta sección se forman en la presencia de cantidades significativas de agua (> 10%). Algunas mesofases también tienen lugar con surfactantes anhidros. Existe una notación para identificar a cada tipo de mesofase; sin embargo, no hay un acuerdo sobre el simbolismo utilizado para identificar a cada tipo de mesofase formada por sistemas liotrópicos. En esta parte sólo se hace una descripción general de las mesofases más representativas.

### 3.1.2.3.1. CLASES DE ESTRUCTURAS LIOTRÓPICAS.

Existen tres clases bien establecidas de fases cristalino líquidas liotrópicas: laminar, hexagonal y cúbica (Tiddy, 1980; Brown, 1977; Rosevear, 1968).

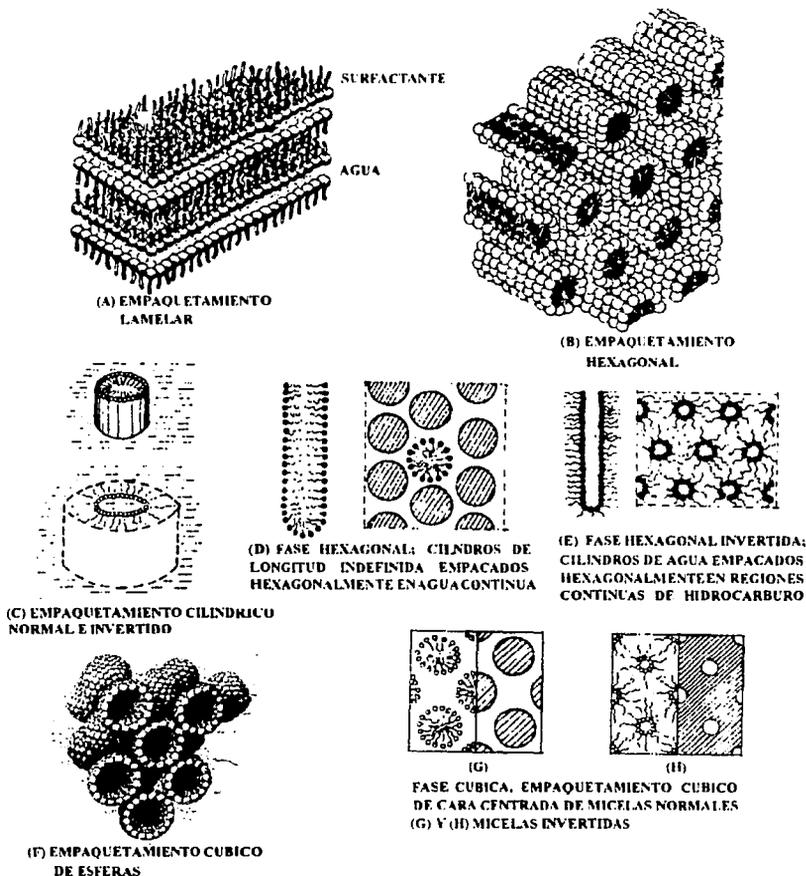
La fase laminar, también conocida como "*neat phase*", usualmente aparece a altas concentraciones de surfactante, alrededor 70-90% en peso. Los cristales líquidos más comunes tienen la estructura laminar (Figura 3.5A). Esta corresponde a la

estructura esméctica A encontrada en cristales líquidos termotrópicos. El empaquetamiento molecular en la estructura laminar es el siguiente: las moléculas de surfactante están arregladas en doble capas separadas por capas de agua. Los dominios en este tipo de cristales líquidos se extienden sobre grandes distancias, comúnmente del orden de micrones o más. El espesor de las capas de agua puede variar entre aproximadamente 8 y 1000 Å, dependiendo del contenido de agua y de la temperatura. El espesor de las bicapas de surfactante es normalmente alrededor de 10-30% menor que la longitud de dos cadenas de surfactante (Tiddy, 1980). El espesor disminuye con el aumento de la temperatura y con el aumento del contenido de agua. La fase laminar presenta una consistencia semilíquida y mucosa a través de su región de existencia, independientemente de su composición. Se han medido viscosidades de cristales líquidos laminares entre 10 y 100 Pa.s ( $10^2$  a  $10^3$  poise). Esta mesofase es ligeramente traslúcida y ópticamente anisotrópica. Se pueden orientar por frotamiento entre dos laminas. Así mismo, la orientación que presentan la fase laminar es perpendicular a la superficie de adhesión y a la superficie libre.

La adición de agua a la estructura laminar aumenta el área superficial por grupo hidrofílico y el empaquetamiento laminar se torna inestable dando lugar a una transición hacia un arreglo hexagonal cilíndrico. Para la fase hexagonal hay dos tipos de estructuras bien establecidas, la fase hexagonal normal, conocida como "middle" (Figuras 3.5B y D), y la fase hexagonal invertida (Figura 3.5E).

La fase hexagonal consiste de micelas de forma cilíndrica de longitud infinita empaquetadas en un arreglo hexagonal, alineadas unas con otras en forma paralela y separadas por regiones continuas de agua. Normalmente, la cabezas hidrofílicas de las moléculas están en el exterior de estos cilindros y las colas se comprimen al interior. Este empaquetamiento cilíndrico es cristalino en dos dimensiones. En la fase hexagonal invertida, las cadenas de hidrocarburo ocupan espacios entre los cilindros de agua hexagonalmente empaquetados de longitud infinita. Para la fase hexagonal normal, el diámetro del cilindro es usualmente 10-30% menor que el espesor de dos cadenas de surfactante. La distancia entre cilindros adyacentes depende del contenido de agua, pero puede variar en un intervalo aproximado de entre 8 y 50 Å. Para la fase hexagonal invertida, el diámetro del cilindro de agua es normalmente de 10-20 Å, mientras la pared de surfactante separando el cilindro es  $\approx 1.5$  veces el espesor de una cadena completamente extendida. Algunos surfactantes exhiben un tercer tipo de fase mesomórfica que es isotrópica, y se conoce como fase cúbica (Figuras 3.5F, G y H). Esta mesofase también se conoce como fase "visco isotrópica". Existen por lo menos dos tipos de estructura de fase cúbica: normal (i.e., continua en agua) o invertida (continua en hidrocarburo). Una de las estructuras propuestas para estas fases involucran micelas normales (o micelas invertidas) empaquetadas en un tipo de arreglo cúbico. Esta fase ocurre a composiciones entre la fase micelar y la hexagonal. El segundo tipo de estructura tiene varillas cortas de surfactante o agua unidas para formar una red continua, y tiene lugar a composiciones entre la fase hexagonal y la laminar. La principal evidencia de estas estructuras se basa en mediciones de rayos X apoyadas por mediciones de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), aunque su validez ha sido cuestionada. La fase cúbica se comporta como un gel extremadamente rígido, claro, transparentes y no muestra birrefringencia cuando se

observa con polarizadores cruzados bajo un microscopio. El análisis por rayos X indica que poseen simetría cúbica, pero no se ha determinado aún si son de caras centradas, cuerpo centrado o cúbica primitiva, aunque en algunos casos se ha aceptado como más probable la centrada en el cuerpo.



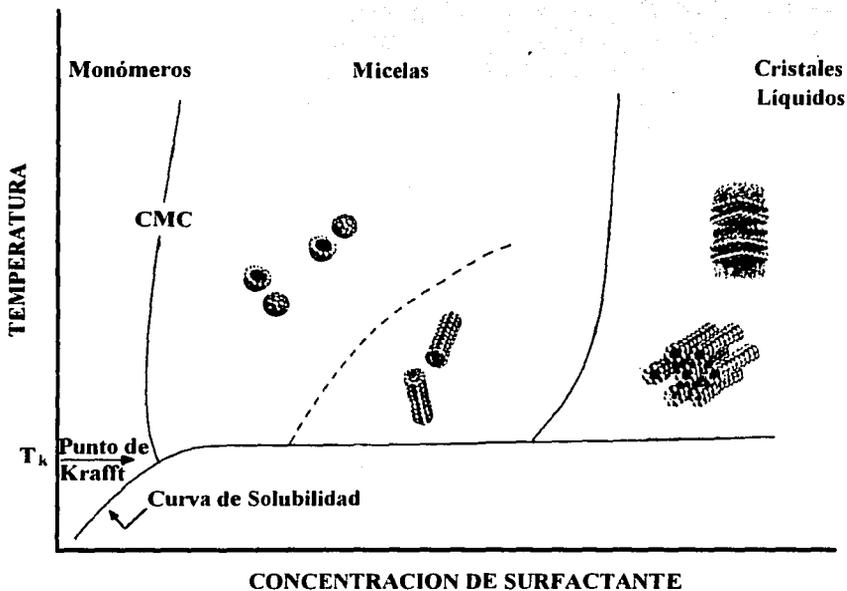
**FIGURA 3.5.** Estructuras de cristales líquidos liotrópicos formadas por moléculas de surfactante en agua.

Las mesofases liotrópicas descritas en esta breve revisión son las más aceptadas en la actualidad. Existen una gran cantidad de estudios estructurales para este tipo de cristales líquidos liotrópicos (surfactante + agua) que proponen nuevas estructuras. Sin embargo, estos estudios han sido rechazados por las evidencias teóricas o experimentales. Tiddy (1980) y Brown (1977) hacen una revisión de las estructuras más factibles que aparecen en un sistema surfactante + H<sub>2</sub>O.

### 3.2. DIAGRAMA DE FASES.

Una parte muy importante de esta tesis de investigación es relacionar el comportamiento reológico de cristales líquidos formados por sustancias anfifílicas con sus estructuras. Para lograr esto, es necesario conocer el diagrama de fases de los sistemas surfactantes/H<sub>2</sub>O estudiados.

En la figura 3.6 se presenta un diagrama de fases típico (Gould, 1976). La obtención de estos diagramas de fase originalmente se realizaba por observación a simple ojo de soluciones de surfactante/solvente. En la actualidad se utilizan métodos analíticos más sofisticados como: calorimetría diferencial de barrido (Kunitake et al., 1981; Jahns y Finkelmann, 1987; Casillas et al., 1989, Robles-Vásquez, 1990), resonancia magnética nuclear (Tiddy, 1980; Ulmius et al., 1979; Kippenberger et al., 1983, Kunitake et al., 1981; Franses y Hart, 1982; Hoffmann et al., 1985; Fontell et al., 1986; Olsson et al., 1986; Rao, et al., 1987; Alexopoulos et al., 1988; Shikata et al., 1988, 1989), dispersión de rayos X y neutrones (Hoffmann et al., 1985; Magid, 1986; Hirata y Sakaiguchi, 1988), microscopía de luz polarizada (Brown y Wolken, 1979; Ekwall et al., 1968; Franses y Hart, 1986; Rosevear, 1987; Hartshorne y Stuart; Alexopoulos et al., 1988; Sunil y Varshney, 1986; Jahns y Finkelmann, 1987; Friberg et al., 1987), espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (Weers y Scheuing, 1990; Marcott et al., 1990).



**FIGURA 3.6.** Diagrama de fases típico de un surfactante iónico. Fases micelares existen a temperaturas arriba de la temperatura Krafft ( $T_k$ ) y a concentraciones arriba de la concentración micelar crítica (c.m.c.). Pueden existir transiciones de fases esféricas a cilíndricas a bajas temperatura o altas concentraciones. También se muestran las regiones donde se presentan las fases sólidas hidratadas (gel) y las fases cristalino líquidas.

### 3.3. REOLOGÍA.

El estudio de las propiedades mecánicas (o reológicas) de sólidos, líquidos y cristales líquidos son de interés en innumerables campos de la ciencia y la tecnología. La ciencia que estudia y formula las leyes del comportamiento mecánico de estos estados de la materia se denomina reología (de las palabras griegas  $\rho\epsilon\omega\sigma$ , flujo, y  $\chi\gamma\sigma$ , palabra o ciencia). En la práctica, la reología estudia las relaciones fundamentales entre el esfuerzo y la deformación (ecuaciones constitutivas). La operación fundamental en toda prueba reológica es aplicar una fuerza a la muestra bajo investigación y medir su deformación o, equivalentemente, aplicar una deformación y medir su resistencia.

El método fundamental de la reología es el análisis de las propiedades mecánicas basándose en determinados modelos idealizados cuyo comportamiento se describe por un número reducido de parámetros (en los casos más simples, por un sólo parámetro) con la particularidad de que, las más de las veces, se limita a valerse del estado de esfuerzo simple de corte homogéneo puro y de velocidades de deformación pequeñas.

#### 3.3.1. RELACIONES CONSTITUTIVAS.

La más simple relación entre fuerza y deformación es la ley de Hooke

$$\tau = G\gamma \quad (3.7)$$

donde  $\tau$  es la fuerza por unidad de área o esfuerzo,  $\gamma$  es el cambio relativo de la longitud o deformación y  $G$  es la constante de proporcionalidad llamada módulo elástico, el cual es una propiedad intrínseca del material.

La ecuación constitutiva más simple para los líquidos es la ley de Newton de la viscosidad.

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (3.8)$$

donde  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$  y  $\eta$  (viscosidad Newtoniana) es la constante de proporcionalidad.

Muchos materiales obedecen estas leyes. La ley de Hooke es la ecuación constitutiva básica para la mecánica de sólidos. Muchos metales y cerámicas a deformaciones pequeñas se comportan como sólidos Hookeanos o idealmente elásticos. Los fluidos Newtonianos son la base de la mecánica de los fluidos. Los gases y la mayoría de los líquidos, como el agua y los hidrocarburos, son Newtonianos. Sin embargo, el comportamiento reológico de muchos materiales importantes como los polímeros, las emulsiones y las suspensiones, los cristales líquidos, y las pinturas, caen entre el sólido elástico y el fluido viscoso. A este tipo de materiales se les denomina viscoelásticos.

En general, un fluido es aquel que puede estar una bajo deformación continua y no presentar ruptura cuando está sujeto a un esfuerzo constante, mientras que un sólido generalmente asume una configuración estática de equilibrio bajo tales condiciones (Darby, 1976). Sin embargo, para los materiales viscoelásticos el comportamiento reológico depende del tiempo característico requerido por el material para responder a un cambio en el esfuerzo y la deformación relativa, en la escala de tiempo de observación, y a la magnitud del esfuerzo o la deformación.

### 3.3.2. CLASIFICACIÓN REOLÓGICA DE FLUIDOS NO NEWTONIANOS.

Los líquidos no Newtonianos generalmente exhiben no sólo una viscosidad dependiente de la velocidad de corte, sino con frecuencia, plasticidad, viscoelasticidad y dependencia con el tiempo de la deformación, i.e. tixotropía y reopexia (Harris, 1977; Dealy, 1982).

1) Plasticidad (fluidos independientes del tiempo). Estos pueden ser subdivididos en varios grupos:

(a) Pseudoplásticos ("*Shear-thinning*"): En este tipo de materiales, la viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de corte.

(b) Dilatante ("*Shear-thickening*"): En este tipo de materiales, la viscosidad aumenta al aumentar la velocidad de corte. Este comportamiento es reversible.

(c) Viscoplasticos (Plásticos de Bingham). Este tipo de materiales requieren un esfuerzo de corte finito para poder fluir.

Estos tipos de flujo son mostrados en la Figura 3.7 (a y b), en donde se comparan con el comportamiento Newtoniano.

2) Fluidos dependientes en el tiempo de deformación. En este tipo de fluidos, la estructura interna cambia cuando se somete a esfuerzos cortantes. Además, la viscosidad varía no únicamente con la velocidad de corte sino también con el tiempo. Considerando lo anterior, este tipo de fluidos se clasifican en:

(a) Tixotrópicos: son aquellos en los que la viscosidad disminuye con el tiempo bajo condiciones de corte constante. El caso más simple es la tixotropía simétrica (Figura 3.7c).

(b) Reopécticos: este comportamiento es esencialmente el opuesto al de un fluido tixotrópico, esto es, la viscosidad del fluido aumenta con el tiempo a velocidad de corte constante (Fig. 3.7d).

La tixotropía y la reopexia pueden ocurrir en combinación con alguno de los comportamientos de flujo previamente discutidos, o únicamente a ciertas velocidades de corte. El tiempo característico de estos comportamientos es extremadamente variable: algunos fluidos pueden alcanzar su valor final de viscosidad en pocos segundos, mientras que otros pueden requerir varios días.

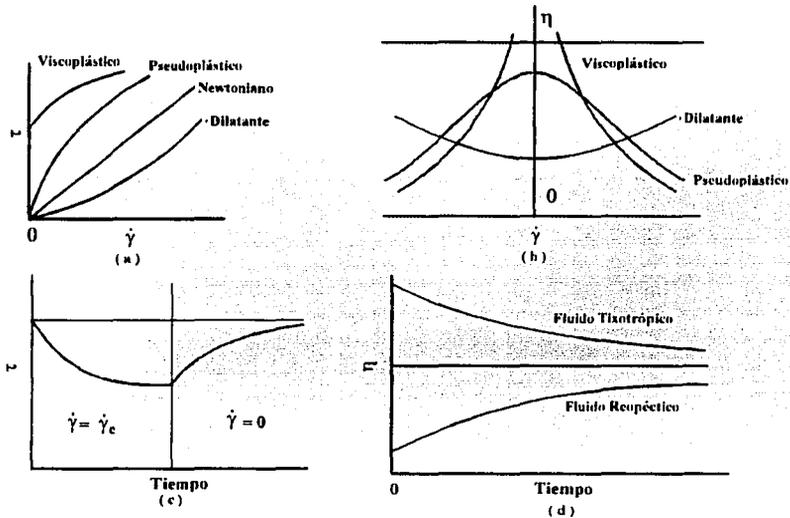
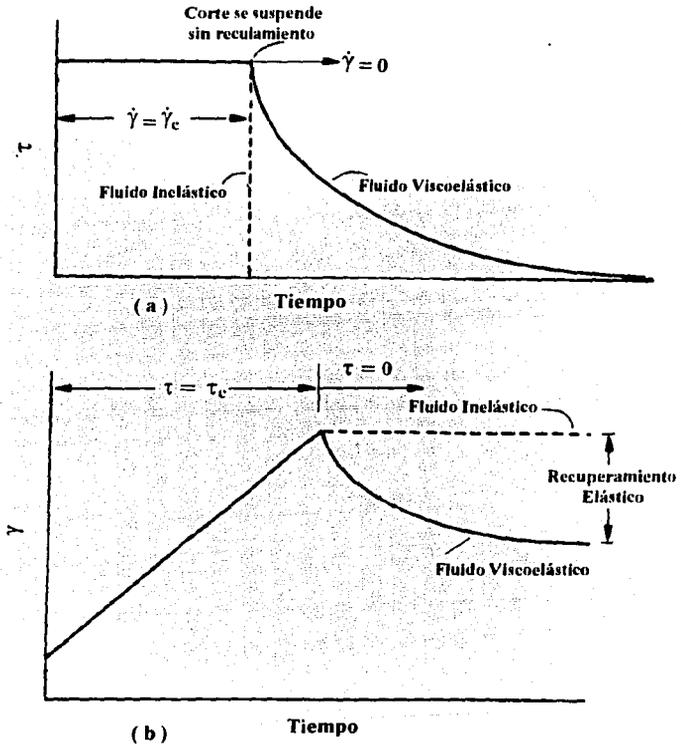


Figura 3.7. Clasificación reológica de los fluido. Fluidos independientes del tiempo: (a) curva de flujo; (b) curvas de viscosidad; (c) comportamiento de fluido tixotrópico (simétrico); (d) materiales con estructuras dependientes del tiempo.

### 3.3.3 VISCOELASTICIDAD.

El comportamiento viscoelástico de los materiales puede ser exhibido al considerar dos tipos de experimentos en estado transitorio. El primero de ellos está ilustrado en la Figura 3.8a. En este experimento, el material se somete a condiciones de corte simple constante y súbitamente se suspende la acción del corte. La relajación de esfuerzos es instantánea para un material inelástico (p. ejem., para un fluido Newtoniano); sin embargo, si el material es viscoelástico, el esfuerzo no decae a cero inmediatamente. En el segundo tipo de experimento, el esfuerzo de corte se incrementa de cero a un valor finito en forma instantánea y se mide la deformación

del material en función del tiempo (deformación lenta). La Figura 3.8b muestra la curva de deformación continua para un material viscoelástico, el cual muestra recuperación ("elastic recoil"). Los fluidos viscoelásticos pueden exhibir viscoelasticidad lineal o no lineal dependiendo de la magnitud de la deformación.



**FIGURA 3.8.** (a) Relajación de esfuerzos después de suspender la deformación de corte constante; (b) recuperación de deformación después de eliminar el esfuerzo de corte constante.

### 3.3.4. MEDICIONES REOLÓGICAS.

En reología existen un gran número de experimentos para caracterizar materiales. Dependiendo de la magnitud de la deformación aplicada, estos experimentos se pueden dividir en experimentos lineales y no lineales.

En los experimentos lineales se mide la respuesta de los materiales a pequeñas deformaciones (viscoelasticidad lineal). Los más importantes son relajación de esfuerzos, oscilaciones sinusoidales y deformación lenta ("creep"). Este tipo de análisis provee una gran información acerca de la estructura de los materiales, ya que la deformación aplicada es tan pequeña que no se llega a destruir la estructura que se está examinando.

En los experimentos no lineales se obtienen las propiedades reológicas de los materiales a grandes deformaciones (viscoelasticidad no lineal). Este tipo de experimentos provee información referente al comportamiento reológico de materiales cuando se hacen fluir ya sea por medio de esfuerzos de corte o gradientes de presión. En este caso la estructura de los materiales es destruida, y en algunos casos, se generan otras estructuras por corte. Algunos experimentos importantes son: relajación de esfuerzos después del corte, barridos de velocidad de corte, barridos de esfuerzos e interrupción del corte.

La comparación de los resultados obtenidos en los experimentos lineales y no lineales puede dar información valiosa del grado de estructuramiento que una sustancia posee.

### 3.3.5. MODELOS MECÁNICOS DE VISCOELASTICIDAD.

Un enfoque clásico para describir la respuesta viscoelástica de los materiales se fundamenta en una analogía con la respuesta de ciertos elementos mecánicos. A los modelos que utilizan estos principios se les conoce como modelos mecánicos (Ferry, 1980).

Los modelos mecánicos combinan un número de elementos elásticos (representados por resortes) y de elementos viscosos (representados por amortiguadores). Para el resorte, la fuerza aplicada es directamente proporcional a su desplazamiento, donde la constante de proporcionalidad es la constante elástica,  $K$ . Si se supone que la fuerza aplicada es análoga al esfuerzo ( $\tau$ ) y el desplazamiento es análogo a la deformación ( $\gamma$ ), entonces el resorte es un material elástico Hookeano con una constante elástica que es el módulo de corte  $G_0$ . Para el amortiguador, la fuerza que actúa sobre éste es proporcional a la extensión resultante; si éstas son análogas al esfuerzo cortante y a la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ), respectivamente, entonces el amortiguador representa a un fluido Newtoniano. El factor de proporcionalidad en este caso es la viscosidad Newtoniana ( $\eta$ ). Además, se supone que el amortiguador puede sufrir extensión infinita y sin rozamiento alguno, por lo que es posible un desplazamiento continuo (flujo).

Existen muchos modelos que utilizan elementos mecánicos para la descripción de las propiedades reológicas de materiales. Algunos ejemplos son los Modelos de Maxwell, de Zenner, de Voigt, de Berger, etc. Uno de los más utilizados es el modelo de Maxwell.

El modelo de Maxwell es una aproximación a la respuesta mecánica de materiales viscoelásticos (Ferry, 1980) que puede ser representada por una combinación en serie de dos elementos mecánicos (un resorte, y un amortiguador) como se muestra en la Figura 3.9.

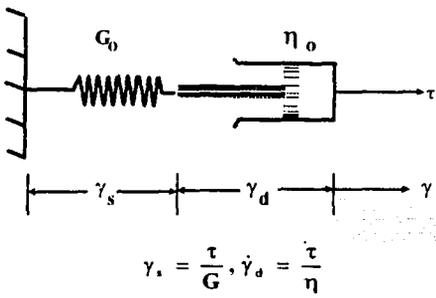


FIGURA 3.9. Representación mecánica del modelo de Maxwell.

En este modelo, la fuerza aplicada por unidad de área en los extremos de los elementos es igual a  $\tau$ ; el desplazamiento relativo de los extremos es igual a  $\gamma$ , y la rapidez de desplazamiento a  $\dot{\gamma}$ . Al elemento elástico se le asigna una rigidez (fuerza/desplazamiento) equivalente a la contribución de un módulo de corte,  $G_0$ , y al elemento viscoso se le asigna una resistencia debida a las fricciones (fuerza/velocidad) equivalente a la contribución de una viscosidad Newtoniana,  $\eta_0$ . Aunque las dimensiones que se le asignan al elemento viscoso no se corresponden a las que presenta realmente y la geometría se asemeja más a una deformación extensional que a una deformación de corte, la analogía es satisfecha matemáticamente.

La ecuación constitutiva para el modelo de Maxwell está dada por

$$\underline{\tau} + \tau_r \underline{\dot{\tau}} = \eta_0 \underline{\dot{\gamma}} \quad (3.8)$$

donde  $\tau_r$  es el tiempo característico del sistema, dado por

$$\tau_r = \frac{\eta_0}{G_0} \quad (3.9)$$

Esta ecuación constitutiva involucra la relación entre el esfuerzo y la rapidez de deformación. El modelo de Maxwell predice en forma satisfactoria a un líquido viscoelástico con un solo tiempo de relajación en experimentos de relajación de esfuerzo.

El modelo de Berger es un modelo mecánico utilizado para predecir el comportamiento de materiales que tienen un comportamiento de sólido viscoelástico. Este modelo está formado por un modelo de Voigt y uno de Maxwell en serie, como se observa en la Fig. 3.10.

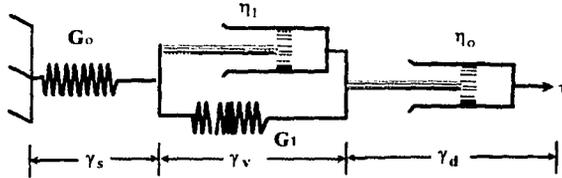


FIGURA 3.10. Representación mecánica del modelo de Berger

### 3.3.6. EXPERIMENTOS REOLÓGICOS LINEALES.

#### 3.3.6.1. RELAJACIÓN INSTANTÁNEA DE ESFUERZOS.

Este tipo de experimento consiste en aplicar una deformación de corte  $\gamma_0$  a la muestra en un breve periodo de tiempo. Esta prueba es aplicable a sólidos y líquidos viscoelásticos (Ferry, 1980).

Cuando a una sustancia viscoelástica se le aplica una deformación instantánea, el esfuerzo se relaja en una forma exponencial. El esfuerzo puede relajarse total o parcialmente. En el primer caso al material se le denomina líquido viscoelástico, y en el segundo sólido viscoelástico. Si la sustancia es puramente viscosa, el esfuerzo se relaja instantáneamente a cero, mientras que en un sólido elástico no existe relajación.

Si se convierten los datos de relajación de esfuerzos a un módulo de relajación se obtiene

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} \quad (3.10)$$

En un elemento de Maxwell, la deformación instantánea la soporta únicamente el elemento elástico, por lo que la deformación del elemento viscoso es igual a cero. Bajo estas condiciones, la solución de la ecuación (3.8) es

$$\tau(t) = \tau_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \quad (3.11)$$

Utilizando la definición del módulo de relajación de esfuerzos.  $G(t) = \tau(t)/\gamma_0$ , la ecuación (3.11) se puede expresar como

$$G(t) = G_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \quad (3.12)$$

En la ecuación anterior  $\tau_M$  es una medida de la rapidez a la cual el elemento viscoso disipa el esfuerzo "almacenado" por el elemento elástico, y se denomina tiempo de relajación.

### 3.3.6.2. EXPERIMENTOS DE DEFORMACIÓN LENTA Y DE RECUPERACIÓN.

En un experimento de deformación lenta ("creep"), el esfuerzo se incrementa instantáneamente de 0 a  $\tau_0$ , y la deformación generada es medida como una función del tiempo.

Los datos de deformación lenta usualmente son expresados en términos de la complianza,  $J(t)$ , definida como

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \quad (3.13)$$

La complianza tiene las unidades del recíproco del módulo elástico pero, en general, no es igual a  $1/G$ .

En el régimen de deformación lenta estacionario, se obtiene cuando

$$J(t) = \frac{\gamma_0}{\tau_0} + \frac{t\dot{\gamma}_\infty}{\tau_0} \quad (3.14)$$

definiendo la complianza en estado estacionario como  $J_e^0 = \gamma_0/\tau_0$  y  $\eta_0 = \tau_0/\dot{\gamma}_\infty$ , la ecuación (3.14) se transforma en

$$J(t) = J_e^0 + \frac{t}{\eta_0} \quad (3.15)$$

El comportamiento de una muestra en las pruebas de deformación lenta depende de varios factores, por ejemplo: cuando el peso molecular o la concentración

aumenta, el deformación lenta disminuye, y presenta valores grandes de  $J_e''$  y de  $\eta_0$ . Un elastómero no presenta flujo, y  $\eta_0 \rightarrow \infty$ .

Aplicando el experimento de deformación lenta a un modelo con un solo tiempo de relajación, como es el de Maxwell, se obtiene que

$$J(t) = \frac{1}{G_0} + \frac{t}{\eta} = \frac{1}{G_0} + \frac{t}{\tau_M G_0} \quad (3.16)$$

Otro tipo de experimento que se realiza en conjunto con los estudios de deformación lenta, son el de recuperación después de remover el esfuerzo.

Al aplicar el experimento de deformación lenta al modelo de Berger se obtiene la siguiente ecuación para la complianza.

$$J(t) = J_0 + J_1 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{G_1 t}{\eta_1}\right) \right] + \frac{t}{\eta_0} \quad (3.17)$$

la cual se utiliza para predecir el comportamiento reológico de sólidos viscoelásticos.

### 3.3.6.3. EXPERIMENTOS OSCILATORIOS SINUSOIDALES.

Otro tipo importante de experimento a pequeñas deformaciones es aquel en donde un material es sujeto a una deformación cortante simple oscilatoria (usualmente una oscilación sinusoidal a una frecuencia  $\omega$  en rad/s):

$$\gamma = \gamma_0 \text{ sen } \omega t \quad (3.18)$$

donde  $\gamma_0$  es la máxima amplitud de la deformación en el dominio lineal.

Aunque el esfuerzo oscila a la misma frecuencia de deformación, se encuentra desplazado por un ángulo de desfaseamiento  $\delta$ , esto es

$$\tau = \tau_0 \text{ sen}(\omega t + \delta) \quad (3.19)$$

Mediante descomposición de la onda de esfuerzo en dos ondas con la misma frecuencia (Dealy y Wissbrun, 1990), se obtiene una en fase con la onda de deformación ( $\text{sen } \omega t$ ) y otra a  $90^\circ$  fuera de fase con la onda ( $\text{cos } \omega t$ ), esto es

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0'' \text{ sen } \omega t + \tau_0' \text{ cos } \omega t \quad (3.20)$$

De lo anterior es evidente que  $\tan \delta = \tau''_o / \tau'_o$ . Esta descomposición del esfuerzo produce dos módulos dinámicos:

$$G' = G_o \frac{(\omega \tau_M)^2}{1 + (\omega \tau_M)^2} = \frac{\tau'_o}{\gamma_o} = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \cos \delta \quad (3.21)$$

donde  $G'$  es el módulo en fase o de almacenamiento o elástico, el cual describe las propiedades elásticas de un material, y

$$G'' = G_o \frac{\omega \tau_M}{1 + (\omega \tau_M)^2} = \frac{\tau''_o}{\gamma_o} = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \sin \delta \quad (3.22)$$

es el módulo de pérdida o viscoso, el cual es proporcional a la energía disipada como calor.

Los experimentos dinámicos de oscilación sinusoidal también puede se analizados utilizando la velocidad de deformación sinusoidal, esto es, como

$$\dot{\gamma} = \gamma_o \omega \cos \omega t = \dot{\gamma}_o \cos \omega t \quad (3.23)$$

Utilizando este enfoque, la ecuación (3.20) puede escribirse como

$$\tau = \gamma_o [\eta' \cos \omega t + \eta'' \sin \omega t] \quad (3.24)$$

Las funciones materiales así definidas están relacionadas a los módulos de pérdida y de almacenamiento mediante

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \sin \delta \quad (3.25)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \cos \delta \quad (3.26)$$

A menudo los datos son presentados en términos de la parte real e imaginaria de la viscosidad compleja  $|\eta^*|$  (Bird et al., 1977), la cual se define como

$$|\eta^*| = \eta' - i\eta'' \quad (3.27)$$

Aquí,  $\eta'$  es la viscosidad dinámica, la cual da una idea de la contribución viscosa asociada con la disipación de energía, y  $\eta''$  representa la contribución elástica asociada con la energía almacenada (Bird et al., 1977). La magnitud de la viscosidad compleja esta dada por

$$|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2} = \left[ \left( \frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left( \frac{G'}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{|G^*|}{\omega} \quad (3.28)$$

donde  $|G^*|$  es la magnitud del módulo complejo que caracteriza la respuesta global de la muestra.

### 3.3.7. TEORÍAS MOLECULARES.

Entre los modelos moleculares que han sido desarrollados para polímeros, podemos mencionar a los modelos de Rouse y de Doi-Edwards (Dealy y Wissbrun, 1990). En este trabajo se utilizó el modelo de Doi-Edwards para modelar algunas de las propiedades reológicas de los sistemas cristalino líquidos aquí estudiados.

Se ha observado que una molécula polimérica lineal no tiene una estructura interna rígida sino que presenta una conformación al azar, la cual está continuamente cambiando dada la rotación de los enlaces alrededor de la cadena principal. A este tipo de movimiento se conoce como movimiento Browniano (Ferry, 1980). La fuerza motora de estos cambios es la energía térmica. La rapidez con que la conformación cambia depende de la energía máxima de separación de estas conformaciones.

Existen muchos tipos de cambios conformacionales. Unos se deben a los movimientos relativos de las partes de una cadena cercanas una con otras, que principalmente dependen de la estructura interna de la molécula; y otros que involucran movimientos relativos de partes alejadas, que son dependientes de la resistencia del medio en que se mueven.

Los cambios conformacionales son difíciles de predecir y debido a que éstos son los responsables del comportamiento de los polímeros, surge la necesidad de crear modelos capaces de predecirlos. Estos modelos permiten caracterizar a los polímeros de acuerdo a sus respuestas en situaciones controladas.

Para que un modelo realice la especificación completa de la conformación molecular, se requiere de un conocimiento detallado de las dimensiones y formas de las unidades monoméricas, efectos estéricos e interacción con las moléculas del medio donde se encuentre.

En general, las teorías moleculares predicen una distribución de tiempos de relajamiento y un modelo parcial asociado con cada tiempo. Aunque las teorías moleculares no están basadas en modelos mecánicos, los resultados de estos tratamientos pueden ser representados en términos de los parámetros de los modelos mecánicos, ya que es posible desarrollar expresiones con estos modelos basados en las respuestas viscoelásticas de los materiales para diferentes deformaciones.

### 3.3.8. MODELO DE DOI Y EDWARDS PARA SOLUCIONES CONCENTRADAS DE POLÍMEROS Y POLÍMEROS FUNDIDOS.

El modelo de Doi y Edwards (Doi y Edwards, 1986) describe esencialmente las propiedades dinámicas de soluciones concentradas de polímeros y fundidos (o elastómeros) basándose en el movimiento de reptación de cadenas individuales de polímeros. Estas cadenas están confinadas en una región tubular determinada por las restricciones debidas a la presencia de otras cadenas. La distribución espacial de cadenas de polímeros temporalmente enredados, es modificada por las deformaciones o esfuerzos aplicados sobre el sistema, que inducen la difusión de cadenas individuales.

La escala de tiempo asociada con la dinámica molecular depende de la magnitud del desplazamiento relativo de la moléculas individuales. De tal manera que la difusión de las cadenas está caracterizada por una longitud específica de magnitud "a". Esta longitud específica representa en el modelo de Doi y Edwards el diámetro de la región tubular restringida a lo largo de la cual se lleva a cabo la difusión de las cadenas. Para desplazamientos mayores que "a", la dinámica es reptacional, mientras que para movimientos menores que "a", la respuesta de los segmentos moleculares no está restringida por las fronteras del tubo y cada segmento se comporta como moléculas sin enredamientos. Este comportamiento tiene lugar también cuando el peso molecular del polímero es menor que el valor crítico necesario para que existan enredamientos.

En base a lo anterior, es posible definir un tiempo característico  $\tau_c$  tal que para escalas de tiempo menores que  $\tau_c$  la dinámica esta descrita por el modelo de Rouse con las expresiones siguientes para los módulos dinámicos

$$G'(\omega) = G''(\omega) = G_0 \left( \frac{\pi}{2} \omega \tau_c \right)^{1/2} \quad \omega \tau_c > 1 \quad (3.29)$$

Para escalas de tiempo mayores que  $\tau_c$ , la dinámica molecular esta influenciada por la presencia de enredamientos moleculares y el modelo de Rouse no es válido. En este régimen, los procesos de reptación y de relajación tienen lugar. La dinámica para tiempos mayores que  $\tau_c$  está caracterizada por procesos de desenredamientos, donde los módulos dinámicos están expresados como

$$G'(\omega) = G_0 \sum_{p:\text{impar}} \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \frac{(\omega \tau_d / p^2)^2}{1 + (\omega \tau_d / p^2)^2} \quad \text{para} \quad \omega \tau_c < 1 \quad (3.30)$$

$$G''(\omega) = G_0 \sum_{p:\text{impar}} \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \frac{(\omega\tau_d/p^2)}{1 + (\omega\tau_d/p^2)^2} \quad \text{para } \omega\tau_e < 1 \quad (3.31)$$

en donde  $\tau_d$  es el tiempo de desenredamiento. En términos moleculares, los tiempos característicos  $\tau_e$  y  $\tau_d$  están expresados como

$$\tau_e = \frac{12M_e^2}{\pi^2\rho RT} \quad (3.32)$$

$$\tau_d = \frac{12M^2}{\pi^2\rho RTM_e} \quad (3.33)$$

donde  $\rho$  es la densidad,  $T$  es la temperatura,  $R$  la constante de los gases,  $M$  es el peso molecular y  $M_e$  el peso molecular entre enredamientos.

Es posible acoplar las ecuaciones (3.29) y (3.30) para calcular  $G'(\omega)$ , así como las ecuaciones (3.29) y (3.31) para calcular  $G''(\omega)$ .

$$G'(\omega) = G_0 \sum_{p:\text{impar}} \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \frac{(\omega\tau_d/p^2)^2}{1 + (\omega\tau_d/p^2)^2} + G_0 \left( \frac{\pi}{2} \omega\tau_e \right)^{1/2} \quad (3.34)$$

$$G''(\omega) = G_0 \sum_{p:\text{impar}} \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \frac{(\omega\tau_d/p^2)}{1 + (\omega\tau_d/p^2)^2} + G_0 \left( \frac{\pi}{2} \omega\tau_e \right)^{1/2} \quad (3.35)$$

Para el caso de geles débiles la contribución de la ecuación (3.29) en la zona terminal es importante debido a la existencia de entrelazamientos permanentes en estos sistemas. Sin embargo, el incluir éste término en la zona terminal implica una modificación al modelo original de Doi y Edwards.

### 3.3.9. MODELO DE HESS.

Una ecuación general que describe el comportamiento reológico de soluciones viscoelásticas de surfactantes fue desarrollada por Hess y Thurn (Thurn et al., 1985; Hess, 1975; 1977; 1980) a partir de la ecuación de Fokker-Planck (Hess; 1977; 1980). Los módulos elástico  $G'(\omega)$  y viscoso  $G''(\omega)$  así como la viscosidad de soluciones medidas a deformaciones de corte constante  $\eta(\dot{\gamma})$ , pueden ser representados por las siguientes ecuaciones:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\dot{\gamma} \tau_c)^2} \quad (3.36)$$

$$G' = \left[ \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\tau_c} \right] \left[ \frac{(\omega \tau_c)^2}{1 + (\omega \tau_c)^2} \right] \quad (3.37)$$

$$G'' = \left[ \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\tau_c} \right] \left[ \frac{(\omega \tau_c)}{1 + (\omega \tau_c)^2} \right] + \eta_{\infty} \omega \quad (3.38)$$

donde  $\eta_{\infty}$  es la viscosidad a velocidad de corte infinita.  $\tau_c$  es el tiempo de relajación, dado por

$$\tau_c = \frac{\tau}{\left( 1 + \frac{\epsilon}{kT} \right)} \quad (3.39)$$

En (3.39)  $\tau$  es el tiempo de relajación efectivo,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta y  $\epsilon$  es la energía asociada con el alineamiento de una partícula influenciada por las partículas vecinas. De acuerdo a las ecuaciones (3.37) y (3.38) la viscosidad y la elasticidad de las soluciones está influenciada por la viscosidad a velocidad de corte cero,  $\eta_0$ , por la viscosidad a velocidad de corte infinita  $\eta_{\infty}$ , y por el tiempo de relajación orientacional,  $\tau_c$ .

### 3.3.10. EXPERIMENTOS NO LINEALES.

Muchos fenómenos reológicos de interés práctico y científico los cuales se presentan, por ejemplo, en el procesamiento de muchos materiales poliméricos, se manifiestan en experimentos a grandes deformaciones. Los fenómenos no lineales predominantes son la dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte y la aparición de esfuerzos normales. Una manifestación de éstos es el efecto Weissenberg (Dealy y Wissbrun, 1990), el cual muestra la tendencia de un líquido viscoelástico a formar una superficie libre con una mayor elevación cerca del agitador.

A continuación se mencionan algunos de los experimentos no lineales más importantes que se llevan a cabo en la práctica.

#### 3.3.10.1. EXPERIMENTOS DE INICIO DEL FLUJO.

En este tipo de experimentos, una muestra inicialmente en equilibrio, es sujeta a velocidades de corte constante,  $\dot{\gamma}$ , a un tiempo  $t = 0$ . Las propiedades reológicas que se miden en este tipo de experimentos son el esfuerzo creciente,  $\tau^+$ , y los esfuerzos normales,  $N_1^+$ . Las funciones materiales para estos fenómenos están dadas por

$$\tau^+ \equiv \tau(\dot{\gamma}, t) \quad (3.40)$$

$$N_1^+(\dot{\gamma}, t) \equiv \tau_{11}(\dot{\gamma}, t) - \tau_{22}(\dot{\gamma}, t) \quad (3.41)$$

El coeficiente de esfuerzos crecientes  $\eta^+(\dot{\gamma}, t)$  y el coeficiente de esfuerzos normales  $\psi_1^+(\dot{\gamma}, t)$  están dados por

$$\eta^+(\dot{\gamma}, t) = \frac{\tau^+}{\dot{\gamma}} \quad (3.42)$$

$$\psi_1^+(\dot{\gamma}, t) \equiv \frac{N_1^+}{\dot{\gamma}^2} \quad (3.43)$$

En el límite en donde la velocidad de corte tiende a cero,  $\eta^+(\dot{\gamma}, t)$  tiende a ser igual a la función material correspondiente de la viscoelasticidad lineal, esto es

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0^+} [\eta^+(\dot{\gamma}, t)] = \eta^+(t) \quad (3.44)$$

A tiempos grandes, los esfuerzos alcanzan un valor estacionario y las funciones materiales se aproximan a las correspondientes funciones viscosas en estado estacionario

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [\eta^+(\dot{\gamma}, t)] = \eta(\dot{\gamma}) \quad (3.45)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [N_1^+(\dot{\gamma}, t)] = N_1(\dot{\gamma}) \quad (3.46)$$

### 3.3.10.2. EXPERIMENTOS DE INTERRUPCIÓN DEL FLUJO ESTACIONARIO.

En esta prueba, el material está sujeto a una deformación de corte hasta que la función creciente alcanza un valor estacionario. En el tiempo  $t = 0$ , la deformación de corte se suspende y el esfuerzo es medido como una función del tiempo. En este caso las funciones materiales están dadas por

$$\tau^-(\dot{\gamma}, t) \equiv \tau \quad (3.47)$$

El coeficiente del esfuerzo de corte decreciente esta dado por

$$\eta^-(\dot{\gamma}, t) \equiv \frac{\tau^-}{\dot{\gamma}} \quad (3.48)$$

la función para el decaimiento del esfuerzo normal por

$$N_1^-(\dot{\gamma}, t) \equiv \tau_{11}(\dot{\gamma}, t) - \tau_{22}(\dot{\gamma}, t) \quad (3.49)$$

y el coeficiente de esfuerzos normales por

$$\psi_1^-(\dot{\gamma}, t) \equiv \frac{N_1^-}{\dot{\gamma}^2} \quad (3.50)$$

Para un fluido que está siendo deformado a una velocidad de corte constante,  $\dot{\gamma}$ , los esfuerzos de corte  $\tau$  y los esfuerzos normales  $N_1$  se pueden predecir utilizando el modelo corrotacional de Jeffreys (Bird et al., 1977).

$$\tau = -\eta^+ \dot{\gamma}_0 = -\eta_0 \dot{\gamma}_0 \frac{1}{1 + (\tau_R \dot{\gamma}_0)^2} - \eta_0 \dot{\gamma}_0 \frac{1}{1 + (\tau_R \dot{\gamma}_0)^2} (\tau_R \dot{\gamma}_0 \text{sen } \dot{\gamma}_0 t - \text{cos } \dot{\gamma}_0 t) \exp(-t/\tau_R) \quad (3.51)$$

$$N_1 = -\psi_1^+ \dot{\gamma}_0^2 = -2\eta_0 \dot{\gamma}_0^2 \frac{1}{1 + (\tau_R \dot{\gamma}_0)^2} + 2\eta_0 \tau_R \dot{\gamma}_0^2 \frac{1}{1 + (\tau_R \dot{\gamma}_0)^2} \left( \frac{1}{\tau_R \dot{\gamma}_0} \text{sen } \dot{\gamma}_0 t - \text{cos } \dot{\gamma}_0 t \right) \exp(-t/\tau_R) \quad (3.52)$$

De acuerdo a la ecuación (3.51), el esfuerzo  $\tau$  presenta un máximo a  $\dot{\gamma}t = \pi/2$  y después presenta oscilaciones amortiguadas hasta alcanzar el estado estacionario. En forma similar, la ecuación (3.52) predice un máximo a  $\dot{\gamma}t = \pi$  y presenta oscilaciones hasta alcanzar el equilibrio.

### 3.3.10.3. EXPERIMENTOS DE CORTE INTERRUPTIDO.

Los procesos de relajación de esfuerzos después del corte pueden ser medidos experimentalmente. Sin embargo, ciertos procesos de reenredamiento molecular pueden continuar ocurriendo después de que los esfuerzos han llegado a niveles no medibles. Una forma de medir estos efectos es mediante experimentos de corte interrumpido. La muestra inicialmente es deformada a una velocidad de corte constante,  $\dot{\gamma}_c$ . Una vez que el esfuerzo alcanza un valor estacionario, la deformación de corte se interrumpe durante un periodo de tiempo,  $t_r$  (tiempo de reposo), después el flujo es restaurado de nuevo a la misma velocidad de corte,  $\dot{\gamma}_c$  (figura 3.11). A elevadas velocidades de corte, el esfuerzo de corte alcanza un valor máximo,  $\tau_m$ , durante el primer ciclo. En subsiguientes ciclos, el valor de  $\tau_m$  depende del tiempo de reposo. Así, si  $t_r$  es lo suficientemente largo, los esfuerzos decaen a valores muy bajos como para poderse medir. Entonces el estado de la muestra puede ser determinado de su respuesta en el siguiente ciclo. De ahí que el esfuerzo  $\tau_m$  llega a ser una función del tiempo de reposo y de la velocidad de corte.

$$\tau_m = \tau_m(t, \dot{\gamma}) \quad (3.53)$$

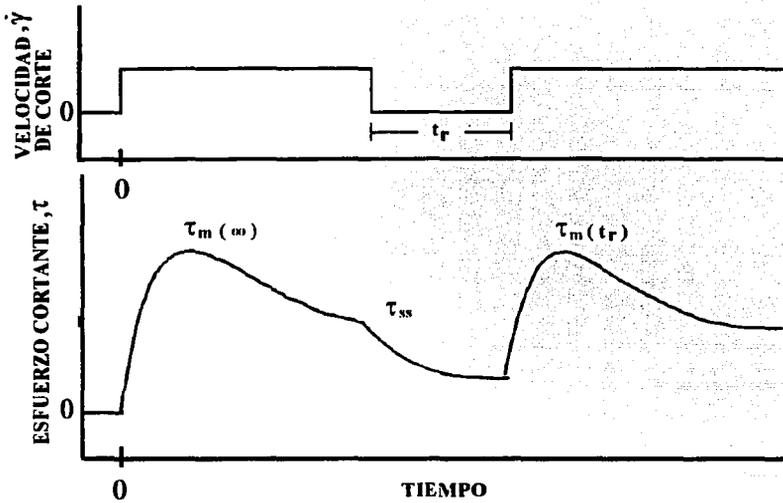


FIGURA 3.11. Historia de deformación y la respuesta típica para el experimento de corte interrumpido.

Stratton y Butcher (1973) sugirieron el uso de un tiempo de reenredamiento o reestructuramiento  $t_r$ , para caracterizar la respuesta de un líquido en este tipo de experimentos. Este es el tiempo requerido para que el esfuerzo máximo  $\tau_m$ , menos el esfuerzo en estado estacionario ( $\eta\dot{\gamma}$ ), sea igual a  $1/e$ , donde  $e$  es la base del logaritmo natural.

$$\tau_m(t, \dot{\gamma}) - \eta\dot{\gamma} = \left(1 - \frac{1}{e}\right) [\tau_m(\infty, \dot{\gamma}) - \eta\dot{\gamma}] \quad (3.54)$$

### 3.3.10.4. RELACIONES EMPÍRICAS ENTRE PROPIEDADES REOLÓGICAS LINEALES Y NO LINEALES.

Existen relaciones simples que demuestran que las funciones viscoelásticas lineales y las no lineales están interrelacionadas.

Cox y Merz (1958) reportaron que las curvas de  $\eta(\dot{\gamma})$  contra  $\dot{\gamma}$  coincidían con las curvas de  $|\eta^*|$  contra  $\omega$ . Así, la regla de Cox-Merz puede ser expresada como

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*|(\omega) \quad \text{cuando} \quad (\omega = \dot{\gamma}) \quad (3.55)$$

Esta regla ha sido comprobada por muchos investigadores y se ha encontrado que generalmente se ajusta a materiales formados por moléculas flexibles (Dealy y Wissbrun, 1990). Esta regla no se cumple en algunos polímeros lineales (Utracki y Gendron, 1984) y ramificados (White y Yamane, 1987; Kalika y Denn, 1987) y además no se cumple para moléculas rígidas (Schulken et al., 1980) y con cristales líquidos (Robles-Vásquez, 1990; Cota-Preciado et al., 1989; Robles-Vásquez et al., 1993). La regla de Cox-Merz ha sido empleada con frecuencia, ya que es fácil determinar  $|\eta^*|$  y  $\eta(\dot{\gamma})$  en un intervalo amplio de frecuencias y de velocidades de corte. La aparente validez de la regla de Cox-Merz ha sido difícil de comprobar desde que fue propuesta en 1958. Esto es debido a que implica una relación universal entre una propiedad viscoelástica lineal y una no lineal.

Recientemente Doraiswami et al. (1991) desarrollaron un modelo para materiales que presentan esfuerzos de cedencia. Este modelo llamado "Regla de Cox-Merz Extendida", fue obtenido combinando los fenómenos de viscoelasticidad y de esfuerzos de cedencia. La regla de Cox-Merz extendida es expresada de la siguiente manera

$$|\eta^*(\gamma_m \omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{cuando} \quad \gamma_m \omega = \dot{\gamma} \quad (3.56)$$

donde  $\gamma_m \omega$  es la velocidad de corte efectiva y  $\gamma_m$  es la amplitud de la oscilación.  $\gamma_m$  está relacionada con el esfuerzo de cedencia de la siguiente forma

$$\tau_y = G_0 \gamma_c \quad (3.57)$$

Aquí  $\tau_y$  es el esfuerzo de cedencia,  $G_0$  es el módulo elástico y  $\gamma_c$  es la deformación crítica que representa la deformación a la cual la respuesta del material pasa de ser elástico a viscoso. La regla de Cox-Merz extendida es válida para valores de  $\gamma_m > \gamma_c$ .

Otras relaciones importantes son

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} [G'(\omega)/\omega^2] = \lim_{\dot{\gamma}} (N_1(\dot{\gamma})/2\dot{\gamma}^2) \quad (3.58)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} [G''(\omega)/\omega] = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} (\tau(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}) \quad (3.59)$$

La ecuación (3.58) puede ser utilizada para calcular los esfuerzos normales  $N_1$  a partir de datos de  $G'$ .

Nimomiya y Ferry (Ferry, 1980) obtuvieron una relación empírica para el cálculo del módulo de relajación a partir de datos experimentales de  $G'$  y  $G''$

$$G(t) = G'(\omega) - 0.40G''(0.40\omega) + 0.014G''(10\omega)|_{\omega=1} \quad (3.60)$$

Para esta ecuación se requieren datos de  $G'$  a frecuencias correspondientes a  $\omega = 1/t$  y  $G''$  a frecuencias alrededor de dos órdenes de magnitud mayores.

### 3.3.10.5. SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA.

Las propiedades reológicas usualmente dependen fuertemente de la temperatura. Generalmente existe un corrimiento horizontal de los datos experimentales con la temperatura. Este efecto puede utilizarse para describir en forma completa el comportamiento reológico de un material. Por ejemplo, los datos de  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$ , obtenidos a varias temperaturas, pueden ser representados en una sola curva maestra por medio de la superposición tiempo-temperatura (Dealy y Wissbrun, 1990). Esto simplifica grandemente la descripción del efecto, además, hace posible mostrar en una sola curva maestra, el comportamiento reológico de un material en un intervalo amplio de tiempo o frecuencia, lo cual sería imposible medir en un experimento realizado a una sola temperatura. Los materiales cuyo comportamiento reológico puede ser representado en una sola curva maestra se les llama termoreológicamente simples.

La teoría de Rouse predice que la temperatura afecta el módulo de relajación de dos maneras. Primero, todos los tiempos de relajación son afectados por el mismo factor. Por ejemplo, si  $\tau_1(T_0), \tau_2(T_0), \tau_3(T_0), \tau_4(T_0), \dots$  son los tiempos de relajación a una temperatura de referencia,  $T_0$ , entonces, los tiempos de relajación a una temperatura  $T$  diferente de  $T_0$  estarían dados por  $\tau_{1a_T}, \tau_{2a_T}, \tau_{3a_T}, \dots$ , donde  $a_T$  es una función de  $T$  y es igual a la unidad a  $T_0$ . De esta forma

$$\tau_i(T) = a_T \tau_i(T_0) \quad (3.61)$$

La teoría de Rouse sugiere además que la magnitud de los coeficientes,  $G_i$ , son alterados por cambios en la temperatura de la manera siguiente

$$G_i(T) = \frac{G_i(T_0) T \rho}{T_0 \rho_0} \quad (3.62)$$

Usando las dos relaciones (3.61) y (3.62), el módulo de relajación de un fluido de Maxwell puede reescribirse como

$$G(t, T) = \frac{T \rho}{T_0 \rho_0} \sum_{i=1}^N G_i(T_0) \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_i(T_0) a_T} \right\} \quad (3.63)$$

Si se define

$$G_r(t) \equiv \frac{G(t, T) T_0 \rho_0}{T \rho} \quad (3.64)$$

y

$$t_r \equiv \frac{t}{a_T} \quad (3.65)$$

Entonces se tiene que

$$G_r(t_r) = \sum_{i=1}^N G_i(T_0) \exp \left[ - \frac{t_r}{\tau_i(T_0)} \right] \quad (3.66)$$

Esta ecuación implica que si  $G_r$  es graficado como una función de  $t_r$ , todos los datos obtenidos en experimentos a varias temperaturas deben de coincidir con los datos obtenidos a la temperatura de referencia,  $T_0$ .

La viscosidad está relacionada al módulo de relajación,  $G(t)$ , de acuerdo a

$$\eta_0(T) = \frac{a_T T \rho}{T_0 \rho_0} \int_0^{\infty} G_r(t_r) dt_r \quad (3.67)$$

pero como

$$\eta_o(T_o) = \int_0^{\infty} G(t, T_o) dt = \int_0^{\infty} G_r(t_r) dt_r \quad (3.68)$$

y

$$a_r(T_o) = 1 \quad (3.69)$$

Entonces

$$\eta_o(T) = \left( \frac{a_r T \rho}{T_o \rho_o} \right) \eta_o(T_o) \quad (3.70)$$

o bien

$$a_r = \frac{\eta_o(T) T_o \rho_o}{\eta(T_o) T \rho} \quad (3.71)$$

De ahí que el factor de corrimiento puede ser evaluado por mediciones de la dependencia de la viscosidad con la temperatura.

Como la relación  $(T_o \rho_o / T \rho)$  cambia relativamente poco con la temperatura, el factor de corrimiento efectivo esta dado por

$$a_r = \frac{\eta_o(T)}{\eta_o(T_o)} \quad (3.72)$$

Una relación empírica para  $\eta_o(T)$  es la ecuación de Arrhenius

$$a_r = \frac{\eta_o(T)}{\eta_o(T_o)} = \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right] \quad (3.73)$$

donde  $E_a$  es una energía de activación para el flujo.

De manera similar, otros procedimientos de superposición tiempo-temperatura pueden ser derivados para cualquier tipo de historias de deformación. Si la relación

$(T_{0\rho_s}/T\rho)$  varía poco con la temperatura, la superposición para algunos parámetros reológicos está dada por

$$G(t) \text{ vs } t/a_T \quad (3.74)$$

$$G'(\omega) \text{ vs } \omega a_T \quad (3.75)$$

$$G''(\omega) \text{ vs } \omega a_T \quad (3.76)$$

$$|\eta^*|(\omega)/a_T \text{ vs } \omega a_T \quad (3.77)$$

$$J(t) \text{ vs } t/a_T \quad (3.78)$$

$$\eta(\dot{\gamma})/a_T \text{ vs } a_T \dot{\gamma} \quad (3.79)$$

Se puede notar que los parámetros que no contienen unidades de tiempo, tales como los módulos, no requieren factores de corrimiento.

### 3.3.10.6 TIXOTROPÍA Y REOPEXIA.

El término tixotropía fue originalmente inventado para describir una transición sólido-líquido, reversible e isotérmica debida a una agitación mecánica (Schalek y Szegvary, 1923; Peterfi y Entwicklungsmech, 1927; Freundlich y Rawitzer, 1927). La tixotropía es definida generalmente como el decremento continuo de la viscosidad con el tiempo cuando es deformada a una velocidad de corte constante con un subsiguiente recuperamiento de la viscosidad cuando el flujo cesa (Bauer y Collins, 1967). Este es un efecto muy diferente al comportamiento viscoelástico como se puede observar en la figura 3.12. Las propiedades reológicas dependientes del tiempo reflejan la naturaleza de un sistema estructurado, y puede ser debido a tixotropía, a viscoelasticidad o a ambos efectos (Cheng y Evans, 1965). La tixotropía es una respuesta instantánea de la estructura de un cuerpo a una fuerza aplicada. En contraste, la viscoelasticidad es una respuesta no instantánea que resulta de un comportamiento parte elástico y parte viscoso. La tixotropía describe el rompimiento de partículas estructuradas bajo deformaciones de corte. Este rompimiento de estructuras engloba dos procesos opuestos. Mientras que las fuerzas cortantes actúan rompiendo los enlaces de entrecruzamiento físico de los elementos estructurales, el corte induce colisiones de las unidades separadas tendiendo a reformar los enlaces

rotos. Estos dos mecanismos competitivos resultan en un proceso global de rompimiento o de construcción el cual depende de la estructura inicial y de las fuerzas de corte externas.

Cambios en la estructura interna produce cambios en las propiedades globales. Un estado de equilibrio dinámico se logra cuando las velocidades de rompimiento y reformado de enlaces se igualan. El equilibrio estructural es usualmente una función de la velocidad de corte aplicada. Cuando cesa el corte, la estructura inicial puede restaurarse a través de una reformación de los enlaces rotos. La reformación de la estructura es también un proceso cinético y puede depender de la naturaleza de las partículas así como de la previa historia de deformación.

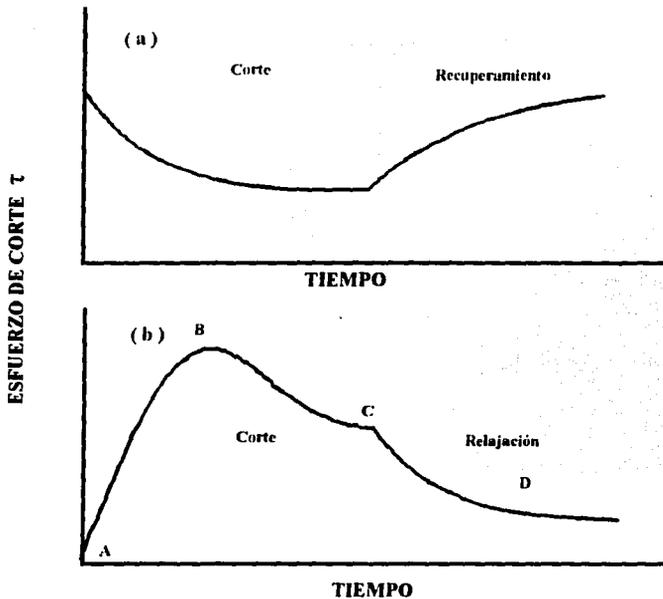
Un efecto opuesto es el de la reopexia o reopexia (Leonov y Vinogradov, 1964; Chen et al., 1988). Este fenómeno es poco comprendido y ocurre con menos frecuencia. La reopexia presenta un ciclo de histéresis inverso, sin ninguna verificación de reversibilidad. La reopexia ha sido observada en dispersiones (Weltmann, 1960; Yannas y González, 1961; Cheng, 1973) y en soluciones de polímeros cerca de los límites de solubilidad (Crane y Schiffer, 1957; Savins, 1968). En la reopexia, al contrario de la tixotropía, el corte induce agregación de partículas o moléculas. En general un material puede mostrar ambos comportamientos, pero la reopexia aparecerá a velocidades de corte más altas que la tixotropía (Mewis, 1979).

Ya que la tixotropía y reopexia están asociados con efectos dependientes del tiempo, se puede esperar que mediciones transitorias proporcionen información valiosa. Básicamente, tres tipos de experimentos de tipo transitorio han sido propuestos (Mewis, 1979):

i) Deformación a velocidad de corte constante (Pryce-Jones, 1941) o deformación a esfuerzo constante (Mc Millen, 1932).

ii) Barrido de velocidad de corte (Green y Weltmann, 1943)

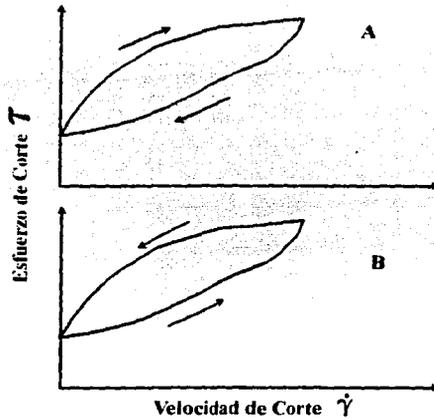
iii) Deformación sinusoidal después de corte estacionario (Astbury y Moore, 1970)



**FIGURA 3.12.** Comportamiento tixotrópico simétrico durante el corte en el estado estacionario y después de cesar el corte (a). Comportamiento de una sustancia viscoelástica (b). Las regiones AB y CD representan el comportamiento viscoelástico; la región BC representa el rompimiento de estructuras durante el corte en estado estacionario.

Un método experimental para analizar la tixotropía es el sugerido por Green y Weltmann (1943). En este experimento se mide el esfuerzo cuando la velocidad de corte se incrementa y disminuye con el tiempo. Si el material es tixotrópico, las dos curvas no coinciden, causando un ciclo de histéresis. Una sustancia reopéctica presentará un ciclo inverso de histéresis (Figura 3.13). Si se repite el experimento varias veces con la misma muestra el ciclo tixotrópico disminuye hasta llegar a un ciclo de equilibrio. El área de el ciclo puede ser usada como una medida del grado de tixotropía.

El ciclo inicial depende de la historia de corte previa de la velocidad de cambio en la velocidad de corte y del máximo valor de la velocidad de corte.



**FIGURA 3.13.** Ciclos de histéresis: (A) causado por rompimiento estructural tixotropía y (B) por generación de estructura reopexia.

La relajación viscoelástica en algunos materiales puede causar histéresis en ausencia de tixotropía (Frederickson, 1968; Marsh, 1968).

Otro experimento para detectar tixotropía es el de relajación de esfuerzos después del corte. En este caso el esfuerzo se relaja inicialmente aumentando de nuevo hasta llegar a un valor asintótico.

Se han hecho muchas tentativas para analizar la tixotropía, y éstas pueden dividirse en dos categorías. La primera es fenomenológica y la segunda está basada en el entendimiento de los procesos básicos de los cambios estructurales. Slibar y Paslay (1964) fueron los primeros en aplicar la aproximación fenomenológica a los fluidos con esfuerzos de cedencia. Ellos describieron el comportamiento en flujo de un fluido tixotrópico usando el modelo de Bingham, con un esfuerzo de cedencia variable. Estos autores propusieron que el esfuerzo de corte requerido para iniciar el flujo debería exceder el esfuerzo necesario para mantenerlo. Estos dos esfuerzos críticos fueron llamados esfuerzo de cedencia en reposo ( $\tau_{y0}$ ) y esfuerzo de cedencia a deformación lenta ( $\tau_{y1}$ ). El esfuerzo de cedencia en reposo corresponde a la estructura original, mientras que el esfuerzo de cedencia a deformación lenta corresponde a la estructura durante el flujo. La ecuación propuesta por Slibar y Paslay (1964) está dada por

$$\dot{\gamma} = 0 \quad \tau \leq \tau_{y0} \quad (3.80)$$

$$\tau = \tau_{y1} + \eta \dot{\gamma} \quad \tau > \tau_{y0} \quad (3.81)$$

en donde  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de corte,  $\tau$  es el esfuerzo de corte, y  $\eta$  es la viscosidad Newtoniana.

Este análisis supone una súbita destrucción de la estructura al inicio del flujo y está matemáticamente representado por el cambio en el esfuerzo de cedencia. Slibar y Paslay (1964) extendieron su análisis a un modelo en el cual el rompimiento de estructura es gradual. En este modelo se introduce un esfuerzo de cedencia transitorio

$$\tau_y(\dot{\gamma}, t)$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad \tau \leq \tau_y(\dot{\gamma}, t) \quad (3.82)$$

$$\tau = \tau_y + \eta\dot{\gamma} \quad \tau > \tau_y(\dot{\gamma}, t) \quad (3.83)$$

En este caso el esfuerzo de cedencia transitorio representa el esfuerzo necesario para iniciar o mantener el flujo. La función matemática propuesta para el esfuerzo de cedencia instantáneo está dado por

$$\tau_y = \tau_1 - \frac{\dot{\gamma}[1 - \exp(-\alpha t)]}{1 + \dot{\gamma}[1 - \exp(-\alpha t)]} (\tau_1 - \tau_0) \quad (3.84)$$

Suetsug y White (1984) propusieron una ecuación constitutiva para materiales viscoelásticos basada en el criterio de cedencia de Van Mises. Ellos supusieron un comportamiento elástico a esfuerzos menores que el esfuerzo de cedencia y un comportamiento que sigue la ley de la potencia una vez iniciado el flujo, esto es,

$$\tau = G\gamma \quad \tau \leq \tau_y(\dot{\gamma}, t) \quad (3.85)$$

$$\tau = \tau_y + K|\dot{\gamma}|^n \quad \tau > \tau_y(\dot{\gamma}, t) \quad (3.86)$$

Aquí  $\tau_y$  es el esfuerzo de cedencia instantáneo y es el valor mínimo necesario para iniciar o mantener el flujo y representa una medida de la resistencia al flujo. Esta resistencia se debe a las fuerzas friccionales entre partículas, y se esperaría que aumentara conforme aumenta el movimiento relativo entre partículas. Sin embargo, esta resistencia al flujo decrece conforme se destruye la estructura tixotrópica. En base a estos argumentos, el esfuerzo de cedencia instantáneo está dado por

$$\tau_y = \tau_y(\text{equi}) + \beta\dot{\gamma}[\exp(-\alpha\dot{\gamma}t)] \quad (3.87)$$

De acuerdo a esta ecuación,  $\tau_y$  tiene un valor inicial de  $\tau_y(\text{equi}) + \beta\dot{\gamma}$ , que decrece a  $\tau_y(\text{equi})$  conforme se incrementa el tiempo y la deformación.

Los procesos responsables de cambios estructurales se supone que siguen una cinética simple, y las expresiones cinéticas usualmente describen el rompimiento y el reformado de enlaces de interpartículas, y están basadas en la teoría de reticulado por asociación. Una unión de reticulado es un punto simple de contacto donde dos partículas están conectadas. Estos enlaces tienen la suficiente energía para mantenerse unidos por periodos cortos de tiempo, pero son lo suficientemente débiles para ser destruidos por esfuerzos cortantes y energía térmica.

El comportamiento no lineal con el tiempo puede ser descrito por un juego de dos ecuaciones. La primera ecuación relaciona el esfuerzo como una función de la cinemática instantánea para cada posible estado de la estructura. La segunda es una ecuación cinética que describe la velocidad de cambio de los parámetros cinéticos,  $\lambda$ , como una función de su magnitud y de la cinemática (por ejemplo, la velocidad de corte,  $\dot{\gamma}$ , aplicada)

$$\tau = F_1(\dot{\gamma}, \lambda) \quad (3.88)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = F_2(\dot{\gamma}, \lambda) \quad (3.89)$$

en donde las funciones  $F_1$  y  $F_2$  pueden ser determinadas para cada material en particular.

Storrey y Merrill (1958) analizaron el comportamiento reológico dependientes del tiempo de soluciones de almidón basándose en la teoría de reticulación por asociación. Estos autores encontraron que

$$\frac{dN}{dt} = -k_1\dot{\gamma}N + k_2(N_0 - N) \quad (3.90)$$

donde  $N$  es el número de estructuras en un tiempo  $t$  y  $N_0$  es el número de partículas no asociadas. Esta ecuación se basa en la ecuación propuesta por Goodeve (1939) en la cual la velocidad de reformación es también dependiente de la velocidad de corte.

Nguyen y Boger (1985) relacionaron los parámetros estructurales al esfuerzo de cedencia en residuos de bauxita concentrada utilizando la siguiente relación:

$$\lambda = \frac{\tau_y(t) - \tau_y(\text{equi})}{\tau_{y0} - \tau_y(\text{equi})} \quad (3.91)$$

Una vez que los parámetros son obtenidos a partir de los datos experimentales, estos pueden ser analizados con un modelo reológico apropiado para obtener la

ecuación constitutiva para fluidos tixotrópicos. Tiu y Boger (1989) modificaron la ecuación de Herschel-Bulkley para tomar en cuenta los efectos dependientes del tiempo

$$\tau = \lambda(\tau_y + K(\dot{\gamma})^n) \quad (3.92)$$

La ecuación de Hershey-Bulkley también fue usada por Barbosa Canovas y Peleg (1983) mientras que la ecuación modificada de Casson fue utilizada por Martínez-Padilla y Hardy (1989).

Fredrickson (1970), desarrolló un modelo para suspensiones tixotrópicas. Este modelo fue derivado para suspensiones de sólidos en líquidos, que no poseen elasticidad. Esto es, el material es un fluido viscoso que no presenta fenómenos viscoelásticos, como son relajación de esfuerzos y recuperación. Además, supuso que el material era isotrópico y no generaba anisotropía por deformación de corte. Este modelo predice ciclos tixotrópicos en las curvas de velocidad de corte contra esfuerzo cortante y esfuerzos de cedencia para este tipo de materiales.

## 4. REOLOGÍA DE CRISTALES LÍQUIDOS.

### 4.1. VISIÓN GENERAL.

El estudio de las propiedades reológicas de los cristales líquidos y de los efectos de flujo en sus estructuras y morfologías, en particular de fases fundidas de cristales líquidos poliméricos, son actualmente áreas de considerable interés científico e importancia tecnológica. El interés en sistemas poliméricos con orden de cristal líquido es debido al uso de estos sistemas en la manufactura de materiales y fibras de alta resistencia.

Los cristales líquidos son un estado de la materia que exhibe propiedades reológicas y ópticas de los estados líquido y cristalino, respectivamente, y son lo suficientemente estructurados como para difractar rayos X y transmitir la luz polarizada (Gray, 1962). La birrefringencia óptica es una característica de la mayoría de las mesofases y muchas veces es usada para identificarlas. Reológicamente (Pochan, 1979), las mesofases pueden ser un poco complicadas y exhiben viscosidades que varían de valores de  $10^3$  poise o mayores (cristales líquidos esmécticos) hasta aproximadamente 1 poise (cristales líquidos nemáticos). Los dominios de ordenamiento, o agregados, en cristales líquidos contienen típicamente alrededor de  $10^5$  moléculas y exhiben tiempos de relajación más largos, cerca de  $10^{-5}$  s que los que exhiben los líquidos isotrópicos, cuyos tiempos de relajación son del orden de  $10^{-11}$  s (Porter y Johnson, 1967). La viscosidad de los cristales líquidos depende no solamente de la forma y tamaño del agregado, sino además de la velocidad de corte, de la temperatura y de la dirección de medición de la viscosidad relativa a los campos eléctricos y magnéticos.

La mayoría de los estudios reológicos se han realizado con cristales líquidos termotrópicos y poliméricos, en virtud de sus potenciales aplicaciones. Con estos materiales se han reportado una amplia gama de propiedades inusitadas de flujo incluyendo una dependencia inesperada con la temperatura (Wissbrum, 1981), efectos de historia térmica y de deformación (Cogswell, 1980), valores negativos de esfuerzos normales (Kiss y Porter, 1980), efectos viscoelásticos y complicadas morfologías en muestras sometidas a flujo súbitamente enfriadas (Donald y Windle, 1984). Sin embargo, los estudios reológicos sobre cristales líquidos liotrópicos son pocos aunque estos materiales son de vital importancia para entender el flujo de múltiples sistemas biológicos (Stewart, 1961; Allis y Ferry 1965), en algunas operaciones de transferencia de calor y masa, en procesos de recuperación mejorada del petróleo (Oswald et al., 1984; Puig et al., 1982) y en el procesamiento de ciertos productos, incluyendo polimerización en cristales líquidos liotrópicos (Friberg, 1987).

Los escasos estudios reológicos efectuados reportan mediciones burdas de viscosidad (Tamamushi, 1976), flujo no newtoniano y efectos viscoelásticos (Porter y Johnson, 1967). Sin embargo, no existe un estudio sistemático del comportamiento reológico de cristales líquidos liotrópicos. Los estudios teóricos para modelar flujo y encontrar ecuaciones constitutivas son aún más escasos.

Por todo lo anterior, la naturaleza misma del estado cristalino líquido invita al estudio de sus propiedades reológicas.

## 4.2. REOLOGÍA DE CRISTALES LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS.

Tiddy (1980) concluye que "En la actualidad no existe una descripción de la reología de cristales líquidos que relacione el comportamiento de viscosidad observado a las propiedades de las unidades estructurales fundamentales ...".

Para un cristal líquido liotrópico con empaquetamiento laminar, por ejemplo, alineado en una sola dirección, las capas de lípido (colas hidrocarbonadas) pueden moverse unas sobre otras fácilmente. Sin embargo, el movimiento transversal es mucho más difícil, porque la distorsión o re-formamiento de la doble pared así lo requiere. Para un empaquetamiento hexagonal, los cilindros pueden moverse en la dirección del eje más largo tan fácilmente como resulta en una lámina de lípido. El movimiento perpendicular en esta dirección involucra modificación del empaquetamiento, destruyendo los cilindros, resultando más difícil que en el empaquetamiento laminar. El empaquetamiento cúbico no tiene dirección de flujo preferente porque los agregados se repelen mutuamente en un arreglo de redes tridimensional. Así la viscosidad de las mesofases anteriores aumenta en el orden siguiente laminar < hexagonal < cúbico, (Solyom y Ekwall, 1969; Hallstrom y Friberg, 1970; Groves y Ahmed, 1976), aunque otros patrones de comportamiento más complejos pueden darse.

Macroscópicamente los cristales líquidos son dominios de múltiple orientación en que la "entidad de cristalinidad" tiene un ordenamiento al azar. El tamaño del "dominio de cristalinidad" y/o el número de defectos dentro de la muestra de cristal líquido en parte depende de su historia previa. El primer efecto de corte en una muestra de cristal líquido es alinear los dominios de cristalinidad en la dirección en que ocurre el flujo con una viscosidad aparente más baja. Esto da lugar a un comportamiento tipo "*shear-thinning*" observado a bajas velocidades de corte (Groves y Amhed, 1976; Duke y Chapoy, 1976). Por otro lado, se conoce que la energía libre de defectos disminuye con el aumento del contenido de agua para una mesofase laminar (las fuerzas de repulsión entre los agregados son más pequeñas porque crece la separación entre lamelas). En una fase termotrópica esméctica A - análoga a la laminar-, las altas velocidades de corte causan la formación de nuevos defectos que aumentan la viscosidad al aumentar la velocidad de corte. Similar comportamiento reológico se observa con la fase laminar con contenidos intermedios de agua (Solyom y Ekwall, 1969), probablemente también debido a la creación de defectos. En cuanto a la red tridimensional, se produce una muestra con alineamiento al azar que da lugar a un valor de fluencia ("*yield*"). Así el comportamiento plástico o pseudoplástico ("*shear-thinning*") y el comportamiento dilatante ("*shear-thickening*") pueden ser observados en la misma muestra dependiendo de la velocidad de corte. Eventualmente una viscosidad aparente se mide cuando se alcanza el estado estacionario a una velocidad de corte para tiempos largos. La dependencia compleja en el tiempo y la dependencia en la velocidad de corte producen a menudo cambios más drásticos que los causados por la composición. Por ejemplo, en la fase laminar del sistema agua/octanoato de sodio/decanol, la viscosidad aparente medida se encuentra en el intervalo de 2-6 poise (a una velocidad de corte dada) sobre un amplio intervalo de composiciones, mientras que los efectos dependientes de tiempo pueden ser 10 veces

más grandes que éstos (Ekwall et al., 1969). La mesofase hexagonal en este sistema tiene una viscosidad aparente que es un orden de magnitud mas grande que la de la fase laminar y también exhiben cambios grandes dependientes del tiempo.

En una fase particular, cualquier cambio que reduzca las interacciones entre agregados, tales como adición de anfifílico neutro a un sistema de surfactante iónico, permitirá disminuir la viscosidad. La reducción puede ser mucho más drástica cuando se adiciona una sal la cual disminuye las repulsiones electrostáticas en los cristales líquidos conteniendo surfactantes iónicos.

## **5. SISTEMA CTAT/H<sub>2</sub>O.**

### **5.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL.**

#### **5.1.1. MATERIALES UTILIZADOS.**

El p-Toluensulfonato del cetiltrimetilamonio (CTAT) fue adquirido de SIGMA Chemicals U.S.A., con una pureza del 98%, fue purificado por recristalización de una solución de cloroformo, precipitándolo con éter. Una vez recristalizado el surfactante, se filtró y se evaporó el solvente residual utilizando una estufa al vacío.

Se utilizó agua bidestilada y desmineralizada para la preparación de las muestras. El cloroformo y el éter utilizados fueron grado analítico de Aldrich.

#### **5.1.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.**

Las muestras se prepararon pesando los componentes en frascos de vidrio de 20 ml en concentraciones de 0.5 a 90% en peso. Después de preparar las muestras, los frascos se sellaron con parafilm y se agitaron manualmente, fueron colocadas en un baño de temperatura a 50 °C durante 8 días para que las muestras se estabilizaran. Antes de ser examinadas, las muestras fueron centrifugadas para eliminar burbujas que afectan las mediciones.

#### **5.1.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

El procedimiento experimental se muestra en la figura 5.1. Dado que las propiedades reológicas de una sustancia cristalino líquida depende de su estructura, y ya que no se conoce el diagrama de fases del CTAT/H<sub>2</sub>O, la experimentación se llevó a cabo en dos partes. Primero se determinó el diagrama de fases y posteriormente se midieron las propiedades reológicas de este sistema.

##### **5.1.3.1. DIAGRAMA DE FASES.**

El diagrama de fases fue obtenido utilizando conductimetría, turbidimetría, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía de luz polarizada (MLP). Asimismo, se usaron como métodos auxiliares cualitativos: espectroscopía de infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR), dispersión de rayos X a ángulo grande (WAXS), y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H (<sup>1</sup>H-RMN).

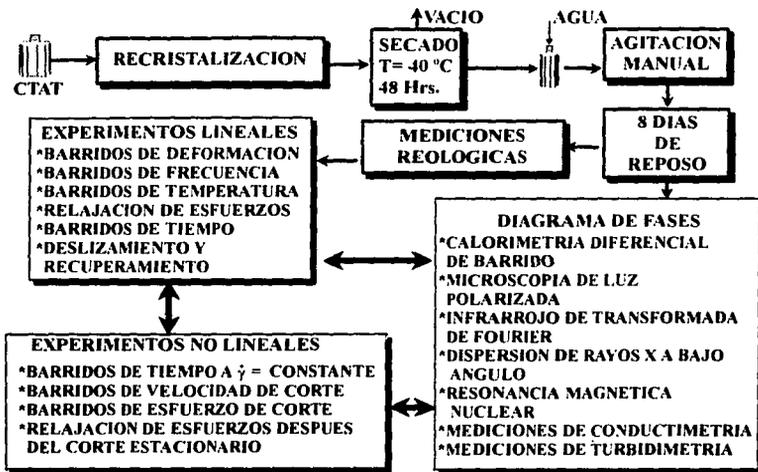


FIGURA 5.1. Procedimiento experimental seguido para la caracterización del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O.

### 5.1.3.1.1. CONDUCTIMETRÍA.

Conductimetría fue utilizada para la medir la concentración micelar crítica (c.m.c. I) y la concentración de transición de micelas esféricas a micelas cilíndricas (c.m.c. II). Para esto se utilizó un conductímetro Orion modelo 101 y una celda de inmersión YSI con una constante de 1 cm<sup>-1</sup>. La celda fue calibrada utilizando soluciones estandar de KCl de conductividad conocida (Weast, 1973)

Se realizaron mediciones de conductividad de soluciones de CTAT/H<sub>2</sub>O como una función de la concentración, a varias temperaturas. Las mediciones fueron efectuadas de la siguiente forma: en un vaso de precipitados conteniendo agua bidestilada, se le añadía en forma continua una solución al 1% en peso de CTAT contenida en una bureta, y se medía el cambio de la conductividad con la concentración. Durante todo el experimento la solución se mantuvo en constante agitación para tener una concentración homogénea. La temperatura de la solución se controló usando una chaqueta de calentamiento; las variaciones de la temperatura fueron de  $\pm 0.1$  °C.

### **5.1.3.1.2. ESPECTROTURBIDIMETRÍA.**

Las mediciones de turbidimetría se realizaron con un espectrofotómetro de UV-visible Lambda 4B (Perkin Elmer). El procedimiento seguido en las mediciones espectrofotométricas consistió en efectuar un barrido de longitud de onda de 350 a 700 nm a la temperatura de medición. En base a los resultados, se seleccionó la longitud de onda para la cual la absorción del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O fue mayor. Se utilizó una celda de cuarzo de 10 mm de espesor.

### **5.1.3.1.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.**

Las mediciones calorimétricas fueron realizadas en un calorímetro diferencial de barrido DSC IV y DSC-7 de Perkin Elmer (figura 5.2).

Se realizaron barridos dinámicos a intervalos de temperatura de -30 a 100 °C para todas las muestras de CTAT/H<sub>2</sub>O y de -30 a 300 °C para la muestra de CTAT pura, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El calorímetro diferencial de barrido fue calibrado con un estándar de indio puro. Los pesos de las muestras variaron de 4 a 8 mg y en todos los experimentos se utilizaron cápsulas portamuestras de aluminio para líquidos. Las cápsulas se pesaron antes y después de cada experimento, para asegurarse que no existieran pérdidas de humedad. Se utilizó como material de referencia una cápsula de aluminio vacía. La cápsula a analizar ya sellada se coloca en el calorímetro a la temperatura ambiente, es después enfriada hasta -30 °C, dejando que se estabilizara térmicamente durante 5 min, antes de iniciar el barrido de calentamiento.

La formación de estructuras cristalino líquidas en este método, se detectaron por la aparición de picos endotérmicos en los termogramas durante las pruebas de calentamiento.

### **5.1.3.1.4. MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA.**

La microscopía de luz polarizada se utilizó para confirmar la formación de mesofases cristalino líquidas e identificar el tipo de estructura. Las observaciones de microscopía de luz polarizada se realizaron en un microscopio marca MEOPTA, al cual se le adaptó una platina para calentar y enfriar las muestras (figura 5.3). La temperatura se mantuvo constante con variaciones de  $\pm 0.1$  °C utilizando un controlador de temperatura (-15 a 300 °C) marca Omega con termopar tipo K.

En un portaobjetos limpio se colocaba una pequeña cantidad de muestra, la cual era cubierta con un cubreobjetos, presionando hasta obtener una muestra delgada. Este arreglo era sellado con silicón en los bordes para evitar pérdidas de humedad al calentar el cubreobjetos. Una vez que el silicón secaba, se realizaron observaciones en el microscopio alrededor de las temperaturas de transición observadas por DSC.

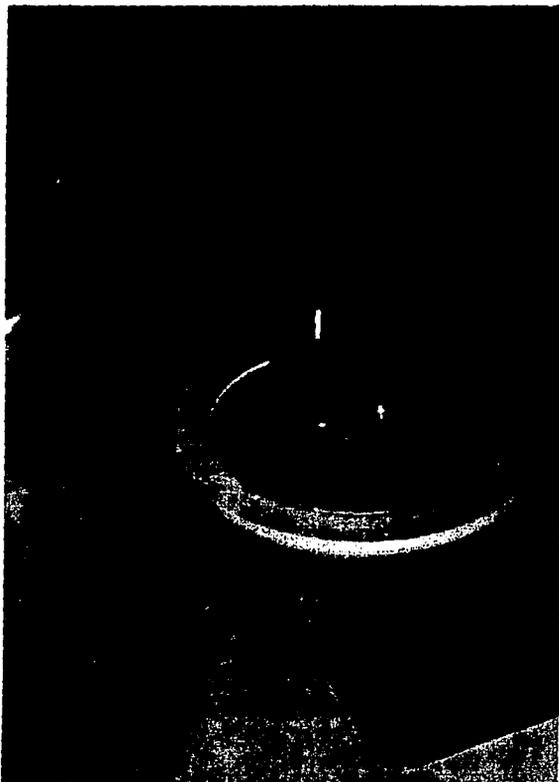
### 5.1.3.1.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER.

FTIR fue utilizado para caracterizar los cambios de fase observados por DSC y MLP. Los espectros de infrarrojo de los sistemas analizados, se realizaron en un espectroscopio de infrarrojo de transformada de fourier FTIR, marca Nicolet SZDA. Se utilizaron celdas de seleniuro de cinc (ZnSe) que son insolubles en agua y un portaceldas enchaquetado para calentar o enfriar las muestras (-15 a 300 °C)(figura 5.4). El procedimiento seguido para obtener los espectros de infrarrojo de las muestras en el FTIR consistió en tomar un espectro a la temperatura deseada con las celdas vacías; después se añadió una pequeña cantidad de muestra entre las celdas de SeZn, teniendo cuidado de que el espesor de la muestra fuera lo más delgado posible para tener una transmitancia alta. Una vez preparada la muestra, se procedió a introducir la celdas en el portaceldas, dejando que la muestra se estabilizara térmicamente durante 5 minutos antes de las mediciones. Estas se realizaron alrededor de las temperaturas de transición observadas por DSC.

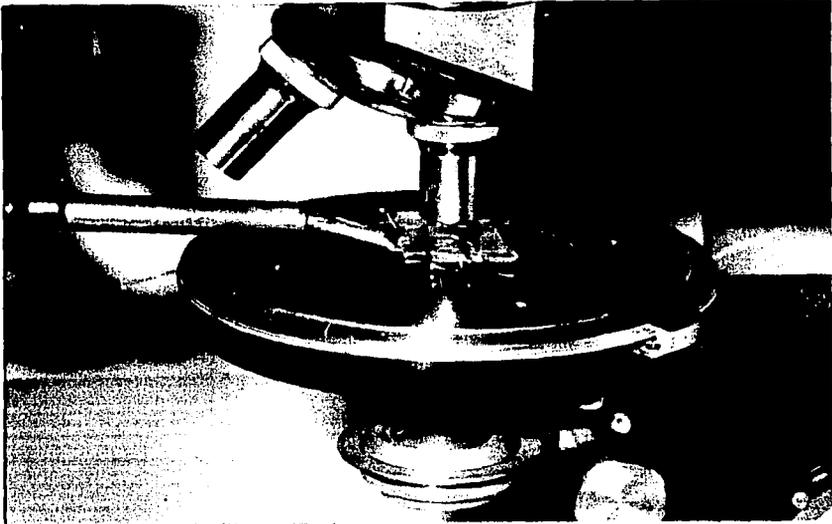
### 5.1.3.1.6. DISPERSIÓN DE RAYOS X A ÁNGULO GRANDE.

La difracción de las muestras se obtuvo con un Goniómetro Horizontal y un tubo de rayos X con blanco de cobre, alimentado con un generador Phillips 1140/60 de alta estabilidad, operado a 40 Kv y 40 mA. La intensidad se registró con un detector proporcional el cual tiene adaptado un monocromador de longitud de onda ( $K\alpha$  del Cu). Este detector se acopló a un sistema integrador-discriminador "Rate-Meter" para limpiar la señal de radiación espúrea, blanca y de fondo (background).

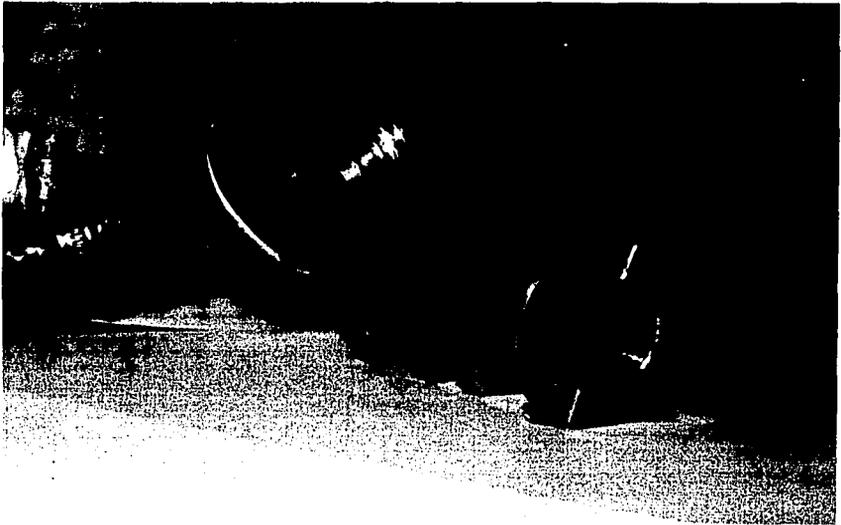
Los patrones de difracción WAXS (dispersión de rayos X de ángulo grande) se obtuvieron por medio de una celda de calentamiento y/o enfriamiento especialmente diseñada y construida para este experimento (figura 5.5). El calentamiento y enfriamiento se realizó con un recirculador de agua NESLAB Mod. RTE-210, el cual mantiene la temperatura dentro de una variación de  $\pm 0.1$  °C. Se utilizó una película de 0.1 mm de espesor como sello para contener la muestra cuando se hace líquida. Esta película no presenta ninguna señal de difracción que interfiera con la señal de la muestra analizada, ya que es amorfa.



**FIGURA 5.2.** Contenedor del calorímetro diferencial de barrido DSC VII para las cápsulas de aluminio.



**FIGURA 5.3.** Platina de calentamiento con temperatura controlada utilizada para calentar o enfriar las muestras en el microscopio de luz polarizada.



**FIGURA 5.4. Portaceldas enchaquetado y celdas de seleniuro de cinc utilizado para calentar o enfriar las muestras en el FTIR.**

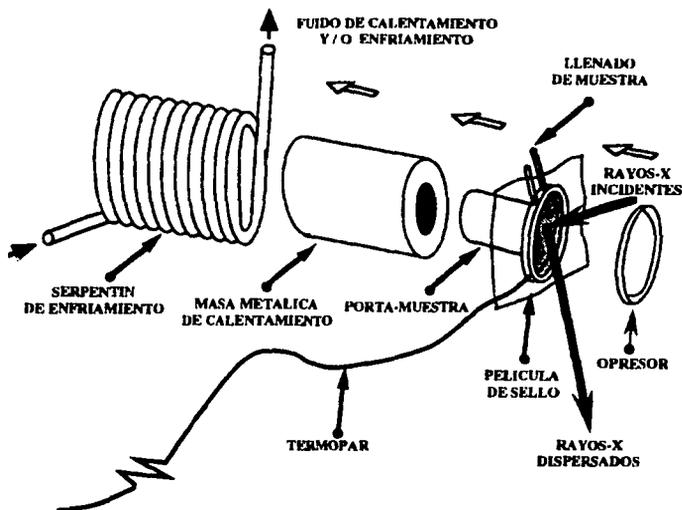


FIGURA 5.5.- Celda de enfriamiento utilizada para obtener los difractogramas de rayos X a ángulo grande

### 5.1.3.2. MEDICIONES REOLÓGICAS.

Las propiedades reológicas de este sistema se obtuvieron en un reómetro dinámico Rheometrics RDS II (figura 5.6), utilizando geometría de cono y plato de 25 mm de diámetro y 0.1 radianes. La sensibilidad del transductor utilizado fue de 2 - 2000 g.cm. Para evitar pérdidas de humedad en las muestras al realizar las mediciones reológicas, se adaptó una cámara de humidificación con control de temperatura  $\pm 0.1$  °C (figura 5.7). Asimismo se empleó un reómetro a esfuerzo constante Carri Med 50 con geometría de cono y plato de 40 mm de diámetro y 0.035 radianes para muestras concentradas y para las muestras diluidas se utilizó una geometría Couette de cilindros concéntricos dobles. Este reómetro posee su propia cámara de humidificación y un excelente control de temperatura ( $\pm 0.1$  °C).

Las mediciones reológicas se realizaron de acuerdo al siguiente procedimiento: la muestra se adicionaba lentamente en el plato inferior del reómetro por medio de una espátula, cuidando de no formar burbujas al esparcir la muestra a lo ancho de el plato. Después el cono era colocado en su posición final. Estos pasos se realizaron tratando de minimizar la deformación de la muestra durante la transferencia, ya que ésto podría generar cambios en sus propiedades reológicas .

**Las pruebas reológicas realizadas se pueden dividir en dos tipos: experimentos reológicos lineales y no lineales.**

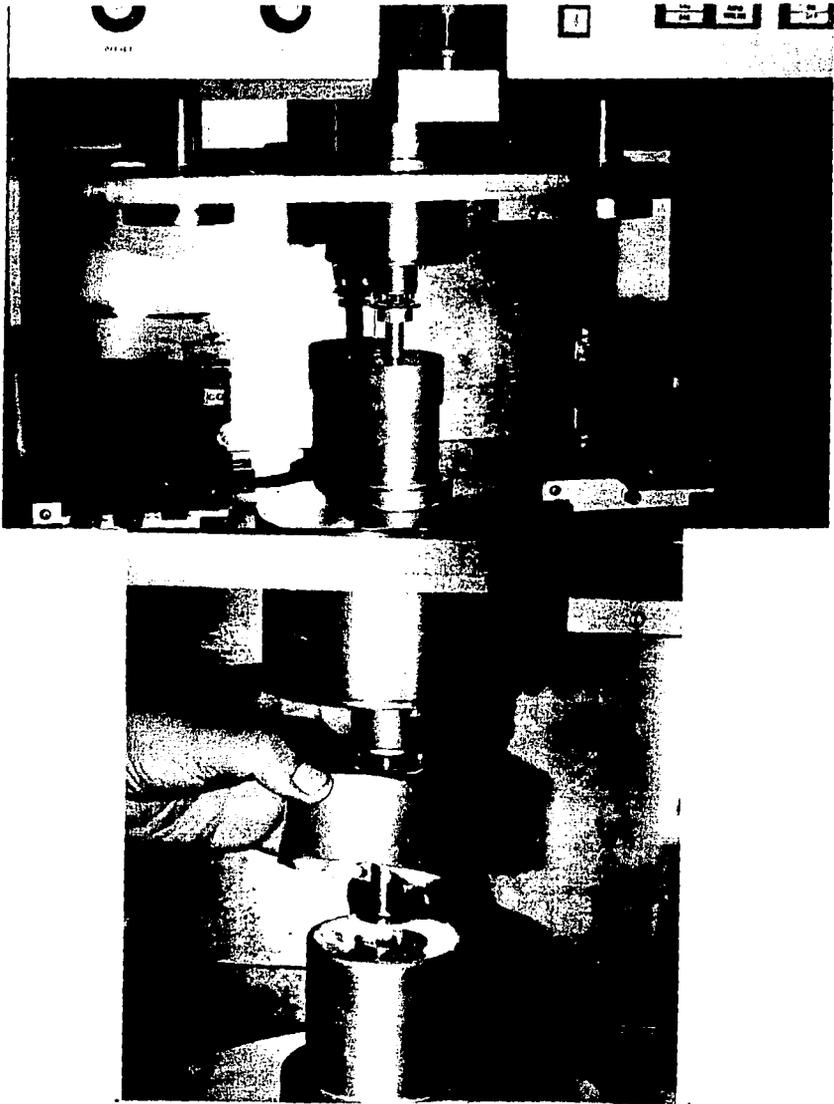
**Las pruebas reológicas lineales consistieron en:**

- a) Barridos de deformación ( $\% \gamma$ ) a una frecuencia angular ( $\omega$ ) fija.**
- b) Barridos de temperatura a frecuencia angular ( $\omega$ ) y deformación ( $\% \gamma$ ).**
- c) Barridos de frecuencia angular ( $\omega$ ) a una deformación fija ( $\% \gamma$ ).**
- d) Barridos de tiempo a frecuencia angular fija, variando la deformación ( $\% \gamma$ ).**
- e) Relajación instantánea de esfuerzos.**

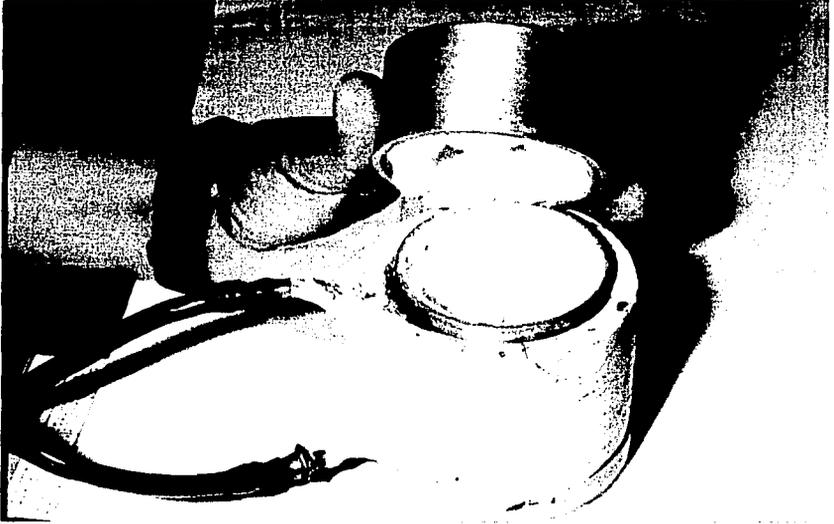
**Las pruebas reológicas no lineales fueron:**

- a) Barridos de tiempo a velocidad de corte constante ( $\dot{\gamma}$ ).**
- b) Barridos de velocidad de corte.**
- c) Barridos de esfuerzos de corte (tixotropía).**
- d) Relajación de esfuerzos después del corte estacionario.**

**Las condiciones experimentales del equipo reométrico para cada prueba reológica se discuten en la sección de resultados.**



**FIGURA 5.6.** Reómetro dinámico RDS II, se muestran el cono y plato utilizados. Además la cámara de humidificación encaquetada utilizada para controlar la humedad y la temperatura de la muestra.

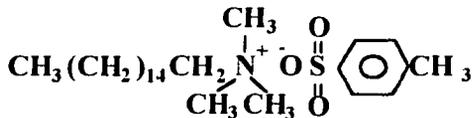


**FIGURA 5.7. Cámara de humilificación con el serpentín de calentamiento.**

## 5.2. RESULTADOS.

### 5.2.1. ANTECEDENTES.

El p-toluensulfonato del cetiltrimetilamonio (CTAT) es un surfactante catiónico de una sola cola con un contraión aromático, cuya estructura es



Existen pocas referencias sobre este surfactante. Además, el diagrama de fases del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O no ha sido reportado y las propiedades reológicas solo han sido estudiadas en soluciones diluidas. Gamboa y Sepúlveda (1985) midieron las viscosidades relativas de estas soluciones como una función de la concentración, y reportaron viscosidades relativas elevadas a concentraciones diluidas y una gran dependencia de la viscosidad con la concentración. Las mediciones fueron realizadas a concentraciones menores al 3 % en peso en CTAT y a una temperatura de 25 °C. Las viscosidades elevadas que presenta este sistema a estas concentraciones fue interpretado en términos de la transición de micelas esféricas a micelas cilíndricas gigantes. Esta transición puede ser inducida por contraiones que forman enlaces iónicos fuertes (Gamboa y Sepúlveda, 1985; Ulmius et al., 1979; Hoffmann et al., 1985; Olsson et al., 1986), principalmente contraiones de tipo aromático como es el ión salicilato y en nuestro caso el p-toluensulfonato.

### 5.2.2. DIAGRAMA DE FASES.

#### 5.2.2.1. OBSERVACIONES VISUALES.

El sistema CTAT/H<sub>2</sub>O presenta cambios notables en sus propiedades físicas con la temperatura y la concentración. El cambio más notable se presenta a una temperatura alrededor de 23°C para las muestras con concentraciones ≤ 30% en peso. A concentraciones mayores, esta temperatura de transición aumenta ligeramente con la concentración. A temperaturas abajo de 23 °C el sistema tiene la apariencia de una pasta blanca granulosa, formada por una dispersión de cristales de CTAT en una solución saturada de surfactante, que presenta birrefringencia cuando es observada a través de polarizadores cruzados (figura 5.8a). Cuando las muestras se calientan a temperaturas por arriba de 23 °C, las dispersiones con concentraciones < 55% cambian de opacas a transparentes en forma gradual conforme se incrementa la temperatura (figura 5.8b); a 60 °C, todas las muestras en este intervalo de concentraciones se tornan transparentes con una ligera turbidez en muestras con

concentraciones mayores que 45 %. Este cambio, el cual es reversible, es debido a la fusión de cristales de CTAT.

Las dispersiones transparentes ( $T > 23$  °C) observadas a través de polarizadores cruzados no eran birrefringentes lo cual indica que son isotrópicas. Esto puede ser observado en la figura 5.8b donde se muestran dispersiones de CTAT/H<sub>2</sub>O calentadas por un minuto a una temperatura de 30 °C no muestran birrefringencia. Aquí es claro que las dispersiones con concentraciones del 5, 10, 15 y 20 % en CTAT son completamente isotrópicas. Después de cinco minutos de calentamiento, la muestra del 30% también se vuelve isotrópica.

La consistencia de estas dispersiones se ve afectada considerablemente por cambios en la concentración y en la temperatura. Por ejemplo, a 30 °C para concentraciones < 1% en peso, el sistema es un fluido elástico de baja viscosidad. A concentraciones del 1% en peso en adelante la viscosidad se incrementa drásticamente mostrando una consistencia gelatinosa y un comportamiento viscoelástico, cuya elasticidad se incrementa con la concentración. Se observaron cuatro cambios en la consistencia de este sistema con la temperatura. Como ilustración la muestra del 30% a temperaturas < 23 °C se presenta como una dispersión blanca de consistencia granulosa y viscosa (figura 5.9a), entre 25 y 30 °C el sistema se comporta como un sólido gelatinoso que se despedaza cuando se le aplica una deformación rápida y se amolda cuando se deforma lentamente (figura 5.9b y figura 5.10a). Este comportamiento es típico de una sustancia viscoelástica. A mayores temperaturas la muestra se comporta como un líquido viscoso que puede formar hilos de gran longitud como un polímero fundido (figura 5.10b). A temperaturas mayores de 40 °C, el sistema se comporta como un líquido cuya viscosidad disminuye con la temperatura.

El sistema CTAT/H<sub>2</sub>O presentó birrefringencia por flujo de corte ("streaming birrefringence") en todo el intervalo de concentraciones estudiado. La birrefringencia por corte se manifiesta aún por pequeños movimientos en el frasco o al fluir bajo su propio peso (figura 5.11) y por flujo elongacional (ver figura 5.12). Esta manifestación podría ser debida a la generación de estructuras por corte. Estas estructuras son transitorias ya que la birrefringencia desaparece con el tiempo.

En la figura 5.13 se presenta una muestra de CTAT al 5% observada a través de polarizadores cruzados a una temperatura de 30 °C. Cuando esta muestra está en reposo no presenta birrefringencia (figura 5.13a y 5.14b). Al introducir un alambre delgado se observó birrefringencia debido al corte (figura 5.13b). Cuando se giró una varilla de vidrio dentro de la muestra se observó birrefringencia, cuya intensidad aumentó con la velocidad de giro de la varilla (figura 5.14b). También se puede observar en esta figura que la solución sube por la varilla al girar. Este fenómeno es conocido como el efecto "Weissenberg" el cual es una manifestación de la existencia de esfuerzos normales en el proceso. El tiempo de desaparición de la birrefringencia disminuyó con la temperatura. A 40 °C, la muestra ya no presentó birrefringencia ni el efecto Weissenberg.

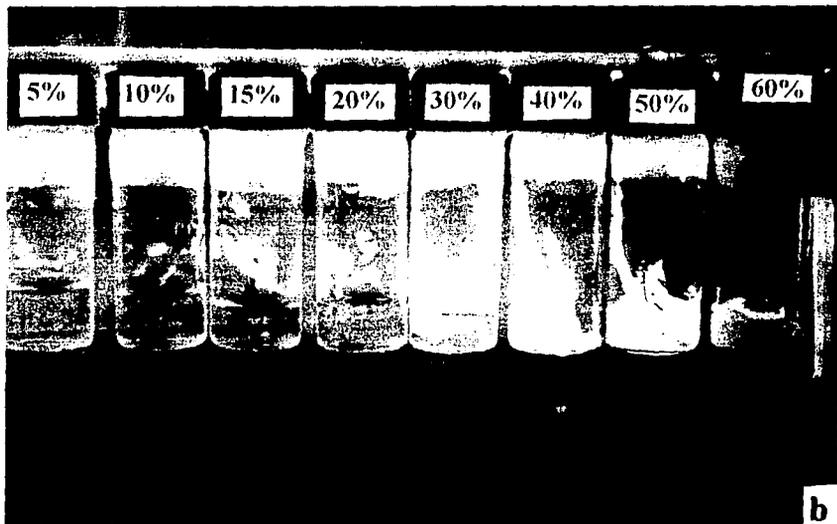
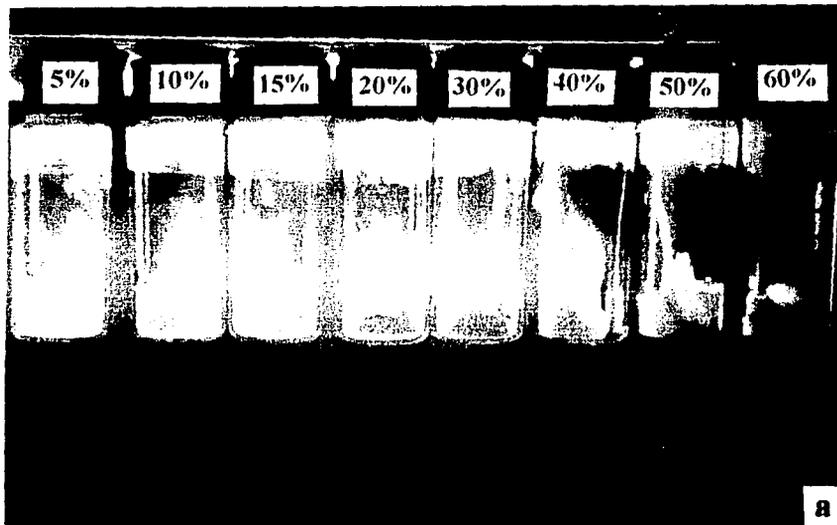
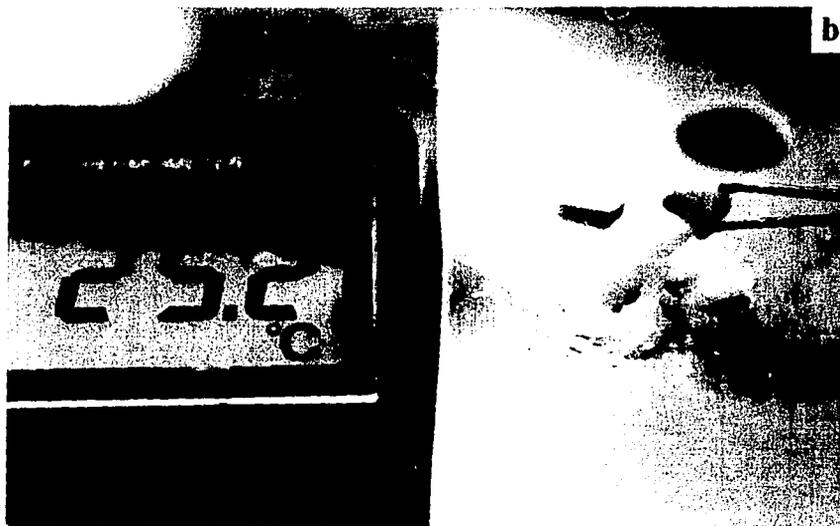
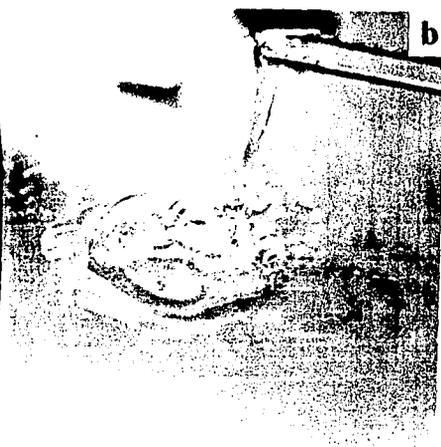
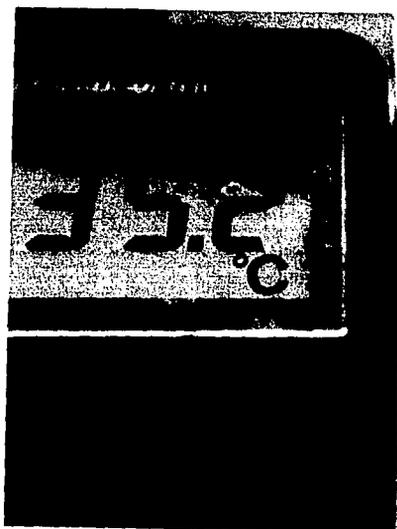
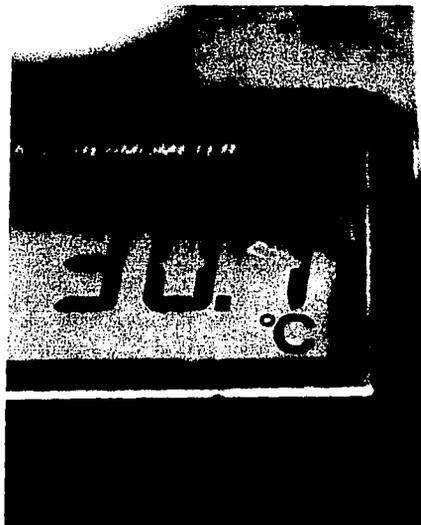


FIGURA 5.8. Muestras de CTAT/H<sub>2</sub>O observadas a través de polarizadores cruzados: (a) a una temperatura de 10 °C y (b) a una temperatura de 30 °C después de un minuto de estabilización.



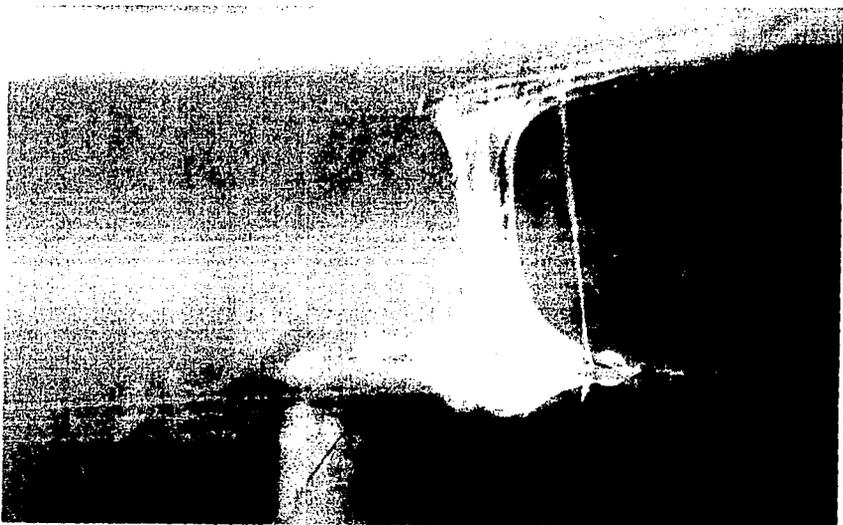
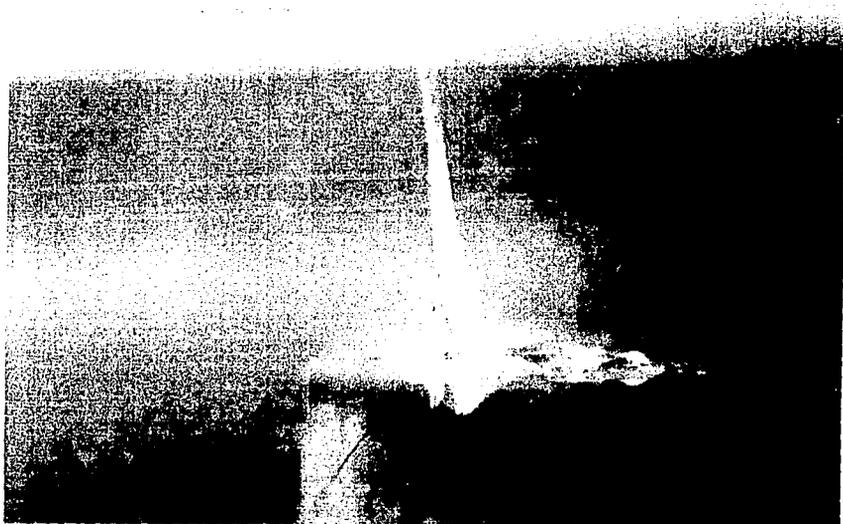
**FIGURA 5.9.** Muestra de 30 % en peso de CTAT a una temperatura de 22°C (a) y a una temperatura 25.2 °C (b).



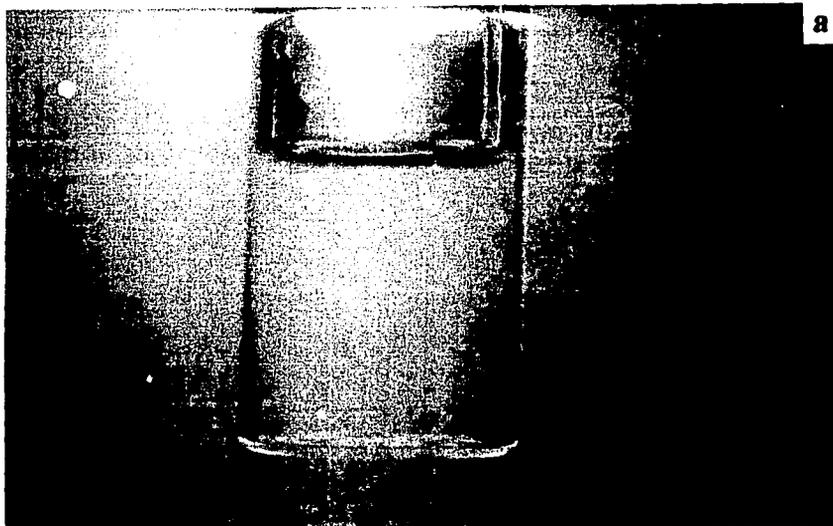
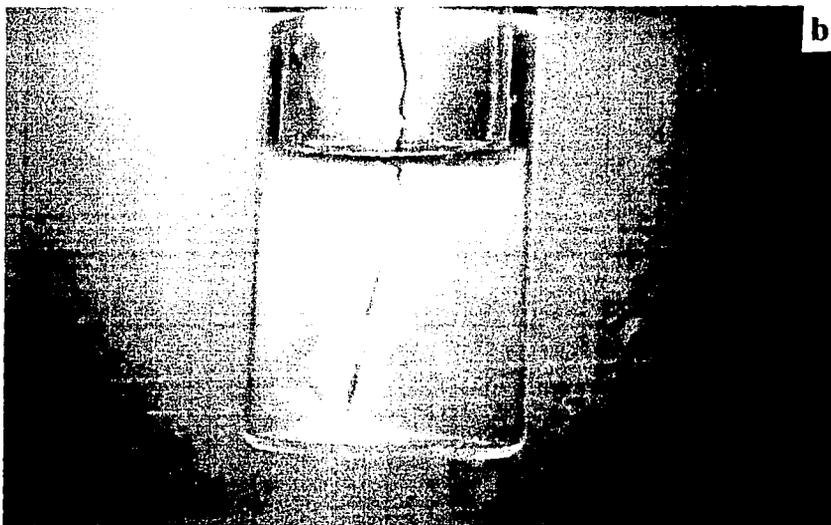
**FIGURA 5.10.** Muestra de 30% en peso de CTAT a una temperatura de 30°C (a) y a una temperatura de 35.2 °C (b).



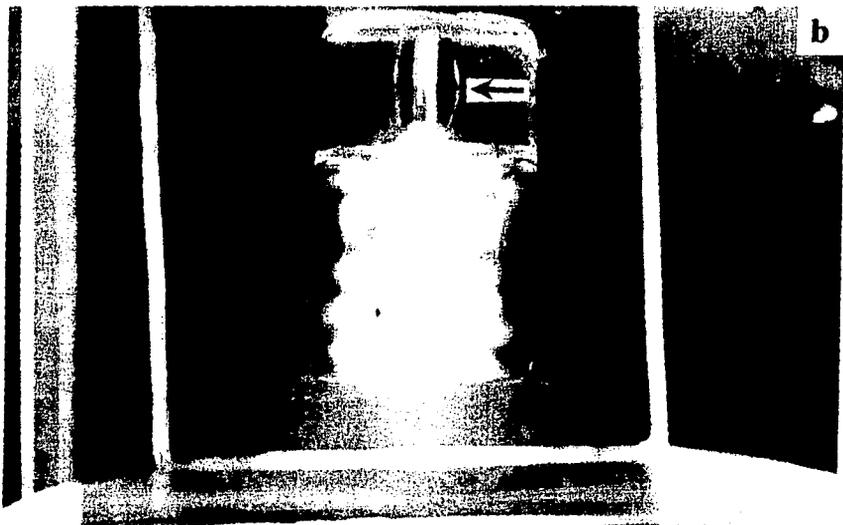
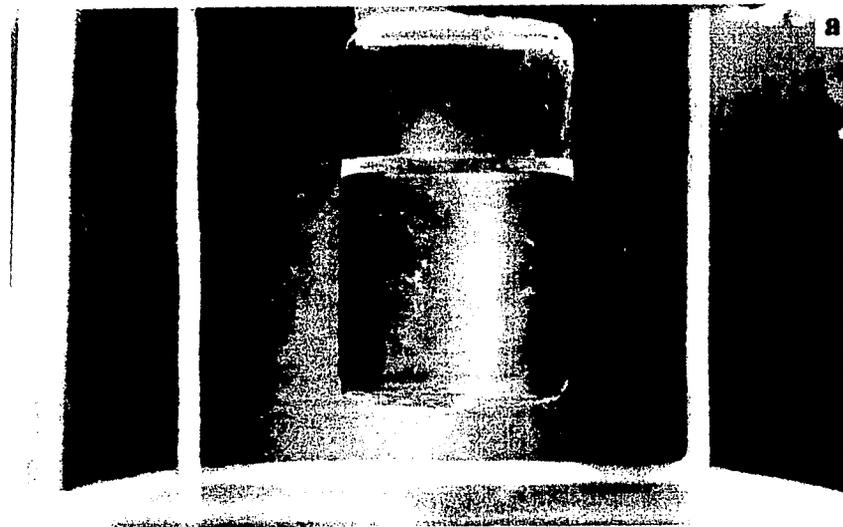
**FIGURA 5.11.** Muestra de 5% en peso de CTAT a temperatura ambiente observada entre polarizadores cruzados. Se puede observar birrefringencia generada por corte al fluir bajo su propio peso.



**FIGURA 5.12.** Muestra de 5% en peso de CTAT a temperatura ambiente observada a través de polarizadores cruzados. Se puede observar generación de birrefringencia por flujo elongacional.

**a****b**

**FIGURA 5.13.** Muestra de 5% en peso de CTAT a 30 °C observada entre polarizadores cruzados. Cuando la muestra está en reposo no se observa birrefringencia (a). Al introducir un alambre se puede observar birrefringencia debido a la generación de estructuras por corte (b).



**FIGURA 5.14.** Muestra de 5% de CTAT a 30 °C observado a través de polarizadores cruzados. En reposo, no presenta birrefringencia (a). Al girar una varilla de vidrio, se observa birrefringencia debido a la generación de estructuras por corte (b). Es evidente el efecto Weissenberg señalado por la flecha.

### 5.2.2.2. ESPECTROTURBIDIMETRÍA.

En la gráfica de la figura 5.15 se presentan datos de absorbancia medida a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 600 nm como una función de la temperatura para cuatro muestras de CTAT. El sistema CTAT/H<sub>2</sub>O comienza a presentar turbidez a concentraciones alrededor de 25% en peso en CTAT. La muestra del 35% en peso en CTAT presenta un máximo en la absorbancia a 23 °C; conforme se aumenta la temperatura la absorbancia disminuye hasta alcanzar un valor constante a temperaturas alrededor de 34 °C. Las muestras de 10, 25 y 30% en peso en CTAT presentan esta transición pero a una temperatura entre 24 y 26 °C. Esta disminución de la absorbancia está asociada con el cambio de fases observado visualmente en este sistema.

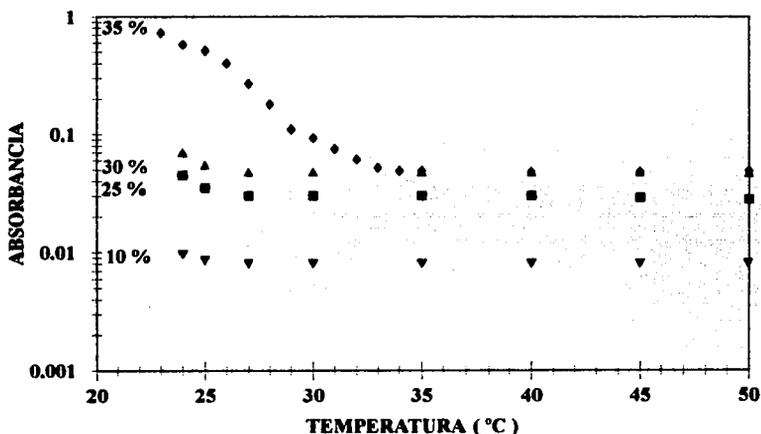


FIGURA 5.15.- Mediciones de absorbancia como una función de la concentración de CTAT y de la temperatura.

### 5.2.2.3. MEDICIONES DE CONDUCTIMETRÍA.

Este método de análisis fue usado para determinar la concentración micelar crítica (c.m.c. I) y la transición de micelas esféricas a micelas cilíndricas (c.m.c. II). Las micelas cilíndricas están menos disociadas que las micelas esféricas y consecuentemente la conductividad se incrementa más lentamente con la concentración para micelas cilíndricas que para micelas esféricas (Ohlendorf et al., 1986).

En la figura 5.16 se presentan las curvas de conductividad obtenidas a varias temperaturas. En estas gráficas son claramente visibles la c.m.c. I y la c.m.c. II, aunque la segunda transición no es tan pronunciada. Además se puede observar que la c.m.c. II se desplaza a concentraciones más altas con la temperatura. En la figura 5.17 se muestran la c.m.c. I y c.m.c. II como una función de la temperatura para CTAT, en donde es evidente que la c.m.c. II tiene una mayor dependencia con la temperatura que la c.m.c. I. Estos resultados indican que cambios en la temperatura pueden inducir cambios de estructuras micelares esféricas a cilíndricas.

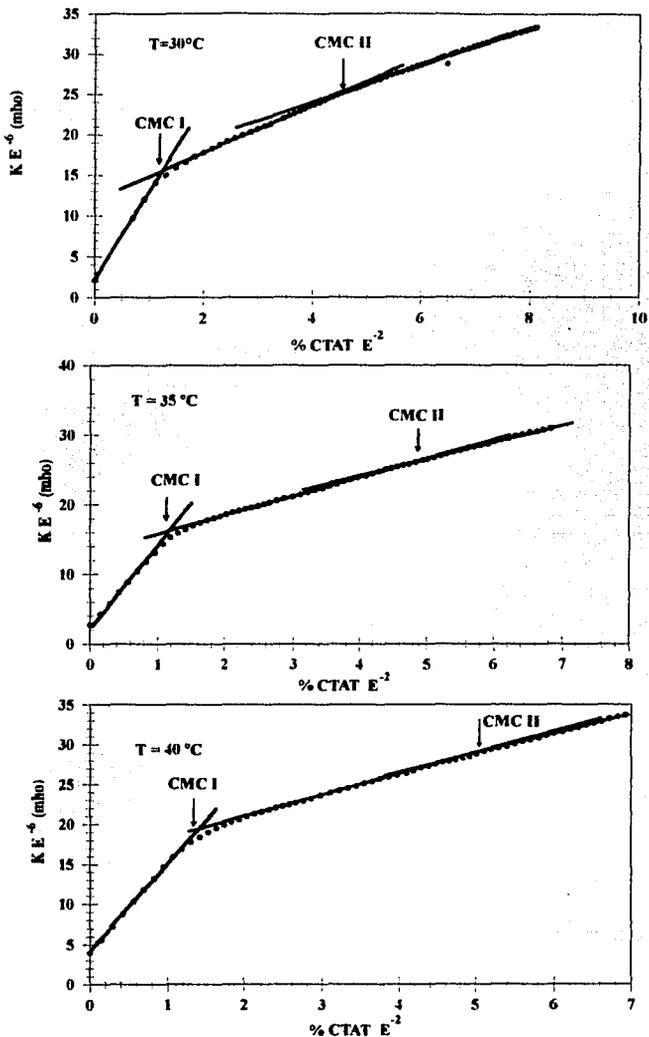
La formación de estructuras cilíndricas puede ser inducida también por la adición de contraiones que forman enlaces iónicos fuertes (Gamboa y Sepúlveda, 1985; Ulmius et al., 1979; Hoffmann et al., 1985; Olsson et al., 1986), principalmente contraiones de tipo aromático como es el ión salicilato y el p-toluensulfonato.

La gráfica 5.18a, muestra la curva de conductividad a 35 °C en función de la concentración de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). La c.m.c. I y la c.m.c. II para el CTAB resultó ser, en promedio, cuatro veces mayor que para el CTAT a la misma temperatura. En la gráfica 5.18b se muestra la curva de conductividad para una mezcla equimolar de CTAB y salicilato de sodio (NaSal). En este caso la c.m.c. I y la c.m.c. II se presentan a concentraciones mucho más bajas que para el CTAB puro, -aproximadamente a una concentración siete veces menor-. La figura 5.18c muestra como varían la c.m.c. I y c.m.c. II con la cantidad de NaSal añadida. Como se puede observar la c.m.c. II disminuye más rápidamente que la c.m.c. I llegando a una concentración en donde se igualan. Esto hace suponer que a una relación de CTAB/NaSal = 2, la solución no forma micelas esféricas sino que solo forma micelas cilíndricas. Esto se corrobora por el comportamiento de estas soluciones, ya que al tratar de sacarlas de los viales forman hilos de gran longitud.

En base a lo anterior se puede concluir que se puede inducir la formación de micelas cilíndricas por medio de temperatura y por la adición de contraiones que forman enlaces iónicos fuertes. Estos se pueden agrupar por la capacidad de inducir micelas cilíndricas en orden creciente como  $\text{Br}^- < \text{p-toluensulfonato}^- < \text{Sal}^-$ .

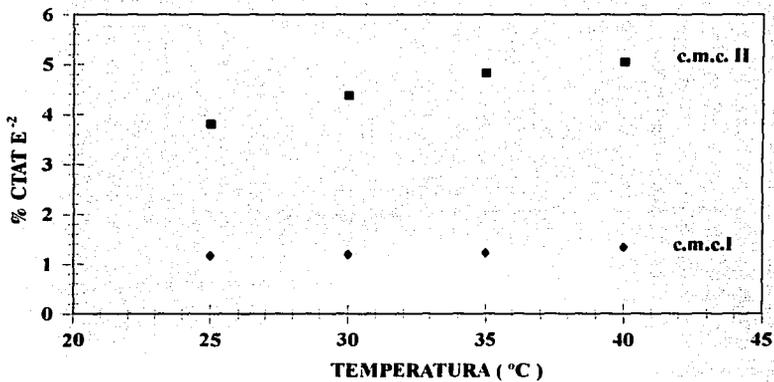
#### 5.2.2.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) aporta información sobre la formación de estructuras mesomórficas, observando la aparición de picos endotérmicos en los termogramas de la muestra, aunque otras pruebas más contundentes, tal como microscopía óptica de luz polarizada deben realizarse a la temperatura de la transición detectada. En la figura 5.19 se presentan los termogramas obtenidos para las muestras del 10 al 100% en peso de CTAT. En los termogramas se puede observar un pico a 0 °C en las muestras del 10 al 90 % en peso de CTAT, la cual es causada por la fusión del agua. A partir del 60% en peso de CTAT, se detectaron dos transiciones una a -2 y la otra a 0 °C. El primer pico se puede deber a la fusión del agua fuertemente ligada a la cabeza polar del surfactante, mientras que el segundo pico a 0 °C se debe a la fusión del agua libre (Casillas et. al., 1989). La siguiente transición aparece a una temperatura de 23 °C y coincide con los cambios observados visualmente en las muestras de CTAT. La intensidad de este pico

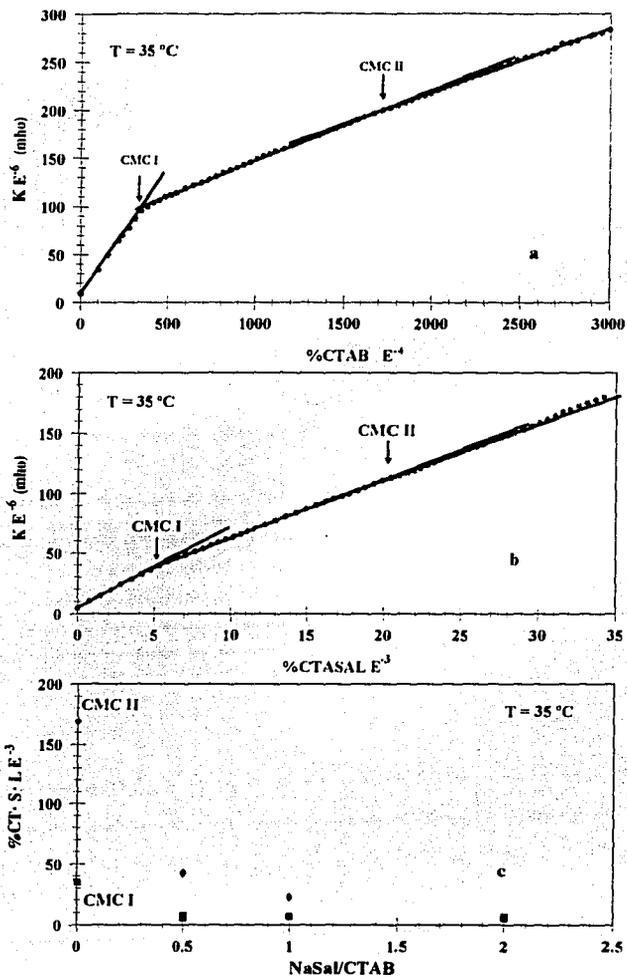


**FIGURA 5.16.- Mediciones de conductividad para CTAT como una función de la concentración y la temperatura.**

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



**FIGURA 5.17.- Efecto de la temperatura sobre la c.m.c. I y c.m.c. II del p-toluensulfonato de cetiltrimetilamonio (CTAT).**



**FIGURA 5.18.-** Mediciones de conductividad a 35 °C para el sistema CTAB/H<sub>2</sub>O (a), para una mezcla equimolar de CTAB/NaSal (b) y la variación de la c.m.c. I y c.m.c. II con la cantidad de NaSal añadido (c).

disminuye con la concentración, y desaparece en la muestra de CTAT puro. Lo anterior sugiere que esta transición es inducida por la presencia de agua. A concentraciones mayores de 50 % en peso de CTAT, el sistema presenta una tercera transición a una temperatura de 37 °C, la cual también se presenta en la muestra de CTAT puro, lo que indica que esta transición no es inducida por el agua. A concentraciones mayores de 70 % en peso de CTAT, el sistema exhibe otras transiciones, pero puesto que se presentan en muestras con concentraciones mayores a las examinadas reológicamente (0.6 al 60 % en peso de CTAT), estas transiciones no fueron examinadas en mayor detalle.

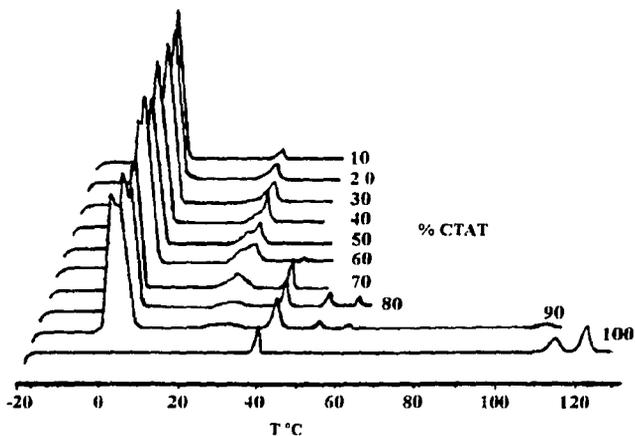


FIGURA 5.19. Termogramas obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido para varias muestras de CTAT/H<sub>2</sub>O.

### 5.2.2.5. MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA.

A una temperatura de 0 °C, el sistema se presenta como una mezcla de cristales de H<sub>2</sub>O y de CTAT (C). Al calentar las muestras a una temperatura 15 °C, se observó la fusión de cristales de agua; en este caso, las muestras se observan como una dispersión de cristales de CTAT rodeados de una solución isotrópica (I), la cual es posiblemente una solución saturada de CTAT. Cuando la temperatura alcanza los 23 °C, los cristales funden para formar cristales líquidos de tipo hexagonal (H<sub>1</sub>) de textura estriada. Este cambio de fases observado fue transitorio para las muestras con concentraciones menores al 27% en peso de CTAT, ya que con el tiempo se observa un cambio gradual de la fase H<sub>1</sub> a la fase I.

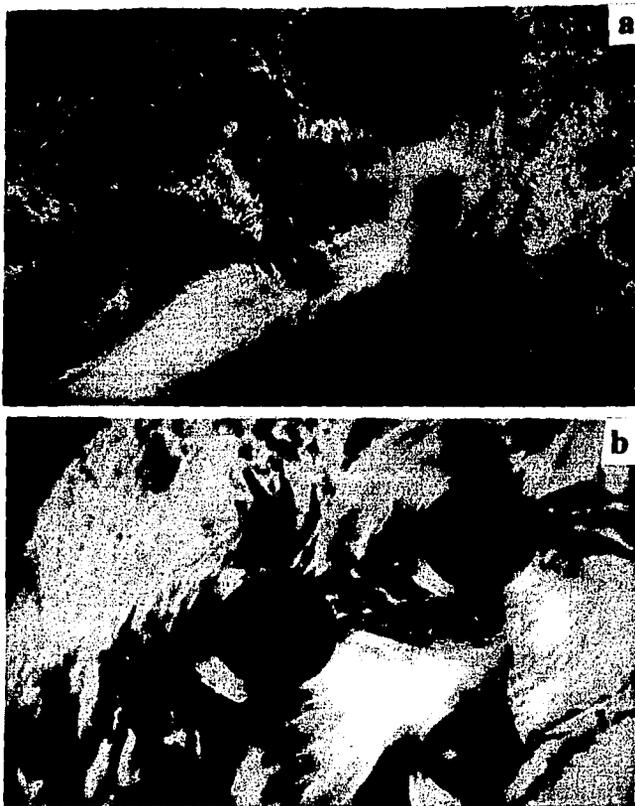
En el intervalo de concentraciones de 27 a 47 % en peso de CTAT, la fase I se detecta a una temperatura que depende de la concentración de surfactante, por ejemplo, a 35 y a 40 °C para concentraciones del 30 y 40 % en peso de CTAT, respectivamente.

Alrededor del 48% en peso de CTAT y a 23 °C, el sistema se observa al microscopio como una mezcla de C y de  $H_1$  dispersos en I; esto sucede hasta una concentración de 90 % en peso de CTAT. Al incrementarse la temperatura, se observó la fusión de los cristales de CTAT para formar  $H_1$ ; aquí la temperatura a la cual se presenta este cambio de fases es dependiente de la concentración de CTAT, por ejemplo, a 30 y a 38 °C para concentraciones del 50 y 60% en peso, respectivamente. Si se continua incrementando la temperatura, el sistema se vuelve isotrópico alrededor de los 40 °C.

En las figuras 5.20a y b se presentan fotografías para una muestra de 30% en peso de CTAT tomadas en el microscopio de luz polarizada utilizando polarizadores cruzados. A una temperatura de 0 °C, se observan cristales hidratados de CTAT (C) y cristales de agua (figura 5.20a). En la figura 5.20b, se puede observar la fase C y la fase I cuando se incrementa la temperatura a 20 °C. La fotografía de la figura 5.21a muestra la dispersión a una temperatura de 25 °C, en donde se puede observar la transición gradual de la fase cristal C a la fase cristalina líquida hexagonal  $H_1$ . Se puede apreciar que el cristal líquido hexagonal presenta una estructura estriada. Esta estructura estriada consiste básicamente de líneas de flujo que se forman cuando el cristal líquido fluye debido a la inclinación del portaobjetos. Por último, la fotografía de la figura 5.21b presenta la muestra a una temperatura de 40 °C; se observa birrefringencia debido a la existencia de cristales líquidos, burbujas incluidas y algunas esferulitas positivas. La birrefringencia desapareció por completo después de un minuto, lo cual indica la formación de estructuras isotrópicas, posiblemente una solución micelar. Este sistema presenta una zona pequeña donde se forman cristales líquidos hexagonales, en el intervalo de concentración de 30 a 50% en peso de CTAT y temperaturas de 23 a 45 °C. Cabe mencionar que las muestras en el estado isotrópico presentaron birrefringencia transitoria al microscopio cuando se aplica un esfuerzo cortante al deslizar el cubreobjetos sobre ellas. Este fenómeno puede explicarse en base a la generación de estructuras transitorias por el corte.



**FIGURA 5.20.** Fotografías tomadas a una muestra de 30% en peso de CTAT en el microscopio de luz polarizada con los polarizadores cruzados, a temperaturas de 0 °C (A) y a 20 °C (B).



**FIGURA 5.21.** Fotografías tomadas a una muestra de 30% en peso de CTAT en el microscopio de luz polarizada con los polarizadores cruzados, a temperaturas de 25 °C (A) y a 46 °C (B).

### 5.2.2.6. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE TRANSFORMADA DE FOURIER.

El sistema CTAT/H<sub>2</sub>O desgraciadamente no posee bandas reveladoras debido principalmente a la superposición de las bandas de agua, lo cual hace compleja la interpretación de los espectros.

En la figura 5.22 se presentan los espectros obtenidos para una muestra de 30% en peso de CTAT a tres diferentes temperaturas. El espectro tomado a 20 °C se muestra detallado, lo cual sugiere una estructura cristalina. La banda  $\nu$ -(CH<sub>2</sub>)- aparece como un doblete a 720 cm<sup>-1</sup>, lo cual es indicativo de que se tiene una estructura cristalina con un empaquetamiento triclinico. La banda que aparece a 3034 cm<sup>-1</sup> se debe al estiramiento asimétrico del CH<sub>3</sub> de la cabeza polar (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) y aparece a valores donde la movilidad de la cabeza polar esta restringida (Weers y Scheuing, 1991; Wang et al., 1993), lo cual puede indicar que el surfactante está en forma cristalina. En el espectro que se tomó a 30 °C se observa que las bandas a 720 y 3040 cm<sup>-1</sup> tienden a desaparecer. La desaparición de la banda a 720 cm<sup>-1</sup> indica la destrucción de la estructura cristalina y una mayor movilidad de las colas del surfactante. La desaparición de la banda a 3034 cm<sup>-1</sup> puede implicar la movilidad o la rotación libre de los grupos metilos de la cabeza del surfactante. La ligera simplificación del espectro demuestra la fusión de estructuras cristalinas formándose estructuras menos ordenadas tales como cristales líquidos. De hecho, es posible que ambas estructuras coexistan a esta temperatura. A 40 °C, el espectro es más simple indicando principalmente estructura alifática líquida, pero como se observa estructura fina, es probable que se trate de cristales líquidos más que de CTAT disuelto.

En conclusión, la muestra de 30% en peso de CTAT presenta estructura predominantemente cristalina a una temperatura de 20 °C, y una fusión de cristales para formar estructuras cristalino líquidas a una temperatura de 30 °C. Esta transición observada se puede asociar a la temperatura de Krafft (T<sub>K</sub>).

En la figura 5.23 y 5.24 se presentan los espectros para la muestra de 50% en peso de CTAT a tres diferentes temperaturas. Aquí se puede apreciar que los cambios en estos espectros son cualitativamente similares a los que presentó la muestra de 30 % en peso de CTAT. Para tener una mejor visualización de estos cambios se presentan ampliaciones de las bandas de interés en la figura 5.24. En la región de 1320 a 1500 cm<sup>-1</sup> a 15 °C se presentan dos bandas fuertes una a 1487 cm<sup>-1</sup> que se asignó a la deformación asimétrica de el grupo CH<sub>3</sub>-(N<sup>+</sup>) (Wang et al., 1993), y otra a 1472 cm<sup>-1</sup> debida a la deformación tipo tijera de los grupos metilenos. A esta temperatura la banda a 1472 cm<sup>-1</sup> se presenta como un singlete (banda A de la figura 5.24), lo cual indica que los grupos metileno forman un empaquetamiento triclinico (Weers y Scheuing, 1991). Al incrementarse la temperatura se sigue presentando un solo pico el cual se desplaza a 1468 cm<sup>-1</sup> (banda A de la figura 5.24), lo que sugiere un cambio de fases de estructura cristalina con un empaquetamiento triclinico a una estructura hexagonal con alta movilidad (cristal líquido hexagonal) (Weers y Scheuing, 1991; Wang et al., 1993). La dependencia de la frecuencia con la temperatura de la banda de deformación asimétrica del grupo CH<sub>3</sub>-(N<sup>+</sup>) y la banda de deformación tipo tijera del grupo CH<sub>2</sub> (Weers y Scheuing, 1991; Wang et al., 1993), discutidas anteriormente, se

presentan en la figura 5.25. La banda debida a la deformación asimétrica del grupo  $\text{CH}_3\text{-(N}^+)$  que aparece a 1487, es muy sensitiva a cambios en el grado de orden de empaquetamiento de los grupos metilos. Esta banda sugiere un ordenamiento del grupo polar. Al incrementarse la temperatura, se observa que la banda se desplaza a más altas frecuencias ( $1490\text{ cm}^{-1}$ ) y además, una nueva banda aparece a  $1480\text{ cm}^{-1}$ . Esta última banda también está asignada a la deformación asimétrica de los grupos metilo de la cabeza polar. Estas dos bandas pueden ser atribuidas a un desorden relativo debidas a la rotación del grupo  $\text{CH}_3\text{-(N}^+)$  causada por repulsiones electrostáticas de la cabeza polar (Wang et al., 1993).

Las bandas del grupo  $\text{-SO}_3^-$  también pueden dar indicios de las modificaciones del grupo al cambiar de una fase a otra. La banda  $\nu_{\text{S-O}}$ , simétrica, entre  $1230$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$ , que se presenta como una banda ancha bimodal, se ensancha y se vuelve menos intensa a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . De hecho esta banda reduce su intensidad a temperaturas mayores que  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que se puede deber a la formación de enlaces de hidrógeno con el agua y consecuentemente una posible reducción de la constante de fuerza de enlace. Esto ocurre si se funde el cristal, formándose un cristal líquido directo, con los grupos polares hacia el exterior de la estructura y en contacto con el agua (ver la banda B de la figura 5.24).

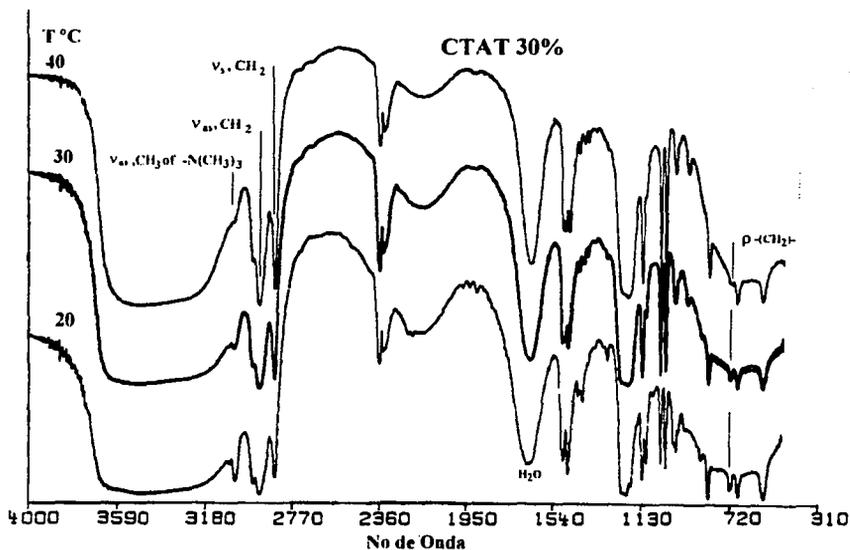
Otra banda interesante es la de  $\nu_{\text{C-S}}$  a  $687\text{ cm}^{-1}$ , la cual también se ensancha y pierde algo de intensidad a temperaturas de  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta banda, sin embargo, es menos afectada que las otras dos, probablemente debido a que no está directamente asociada con enlaces de hidrógeno ( banda F en la figura 5.24).

Las bandas de los grupos metilenos  $\rho\text{-(CH}_2\text{)}$  de la cadena de  $\text{CTAT}^+$  que son muy interesantes en el análisis del estado de las cadenas, por desgracia aparece superpuesta a la intensa banda de absorción del agua. Sin embargo, a temperaturas de  $15$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , muestra dos picos a  $723$  y  $714\text{ cm}^{-1}$ , indicativos de que las cadenas están en estado cristalino con un empaquetamiento triclinico (Weers y Scheuing, 1991), mientras que a  $30$  y  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , se hace casi imperceptible, indicando que las cadenas pasaron al estado líquido, como es de esperarse en un cristal líquido (banda E de la figura 5.24).

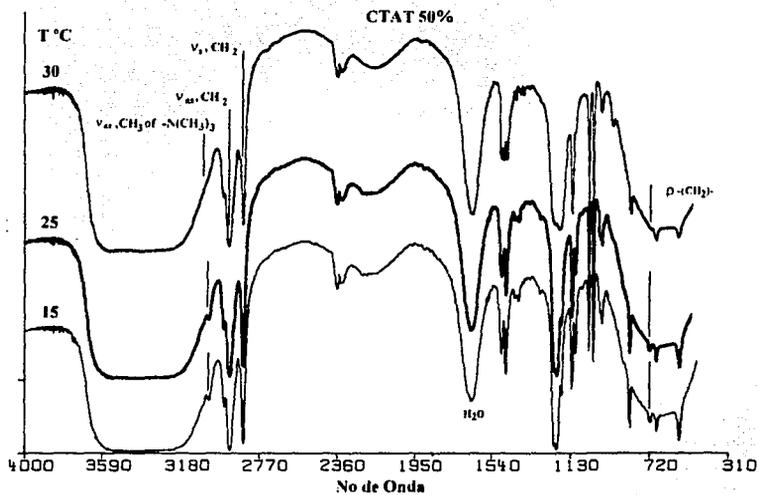
Algunas bandas asociadas al anillo con sustitución 1-4, presentan cambios mientras que otras no. Su utilidad diagnóstica es menos importante debido a que no se pueden asociar inequívocamente con algún fenómeno concreto. Algunas cambian al pasar de una estructura cristalina a otra, o de un estado cristalino a uno líquido, o al cambiar el entorno (por ejemplo al estar en contacto con el agua), pero no es fácil asignar con seguridad un origen a los cambios observados. Así, las bandas esqueléticas de  $563\text{ cm}^{-1}$  (banda G de la figura 5.24) y de  $820\text{ cm}^{-1}$  (banda D de la figura 5.24) cambian a  $30$  y  $55\text{ }^\circ\text{C}$ . Estos cambios podrían ser debidos a un cambio de fase cristal a fase líquida o al pasar de una estructura cristalina rodeada de moléculas iguales a un entorno acuoso. Se presenta otra banda entre  $1457$  y  $1330\text{ cm}^{-1}$  del esqueleto que se simplifica a temperaturas superiores a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , por las mismas posibles causas.

En conclusión, los espectros de la muestra de  $50\%$  en peso de  $\text{CTAT}$  indican que a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  la estructura del surfactante es básicamente cristalina. A  $30\text{ }^\circ\text{C}$  la estructura es diferente: las cadenas de hexadecilo están en estado líquido y los grupos sulfonato del contraión tosilato están unidos por enlace de hidrógeno al agua.

En base a lo anterior y por los resultados obtenidos por microscopía de luz polarizada, se puede inferir que a temperaturas por debajo de  $T_k$ , el CTAT se encuentra en forma cristalina con un empacamiento triclinico, lo que concuerda con las mediciones de difracción de rayos X realizadas por Schulz (1994). A concentraciones de 30 y 50% en peso y a temperaturas por arriba de  $T_k$ , el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O forma cristales líquidos de tipo hexagonal con los grupos polares hacia afuera.



**FIGURA 5.22.** Espectros de FTIR obtenidos para una muestra del 30% en peso de CTAT como una función de la temperatura.



**FIGURA 5.23.** Espectros de FTIR obtenidos para una muestra de 50% en peso de CTAT como una función de la temperatura.

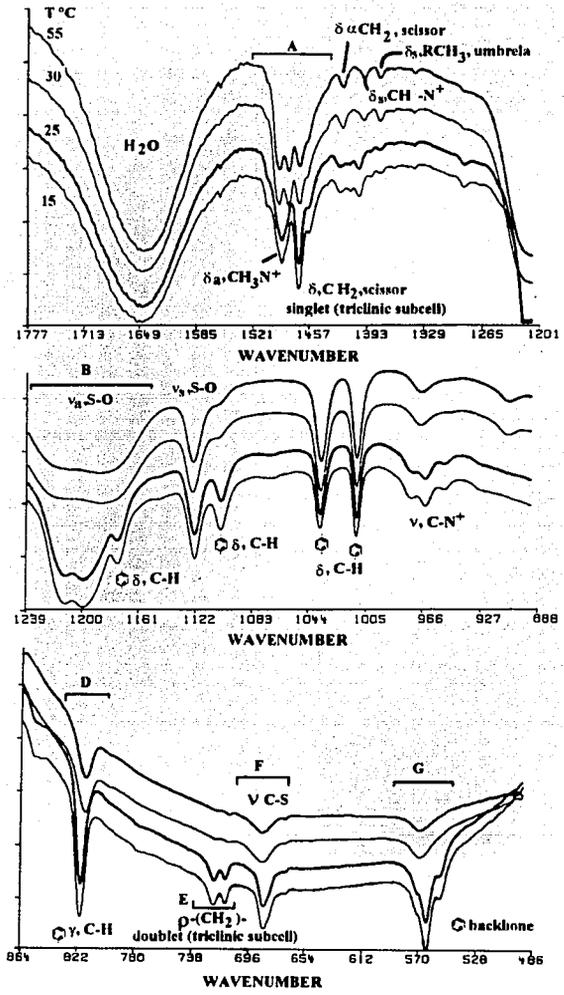
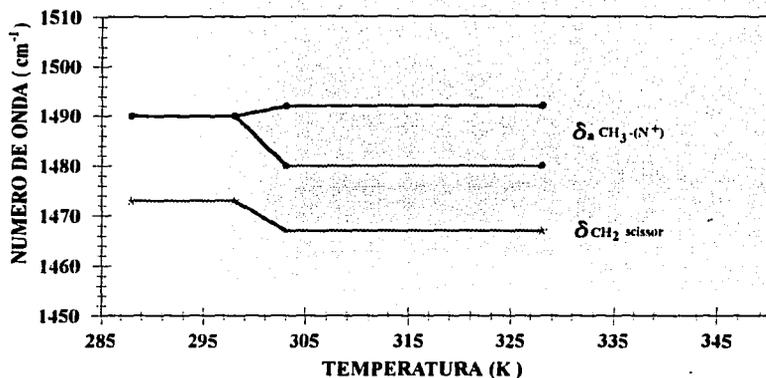


FIGURA 5.24. Espectro de FTIR para una muestra de 50% en peso de CTAT como una función de la temperatura.



**FIGURA 5.25.** Corrimiento con la temperatura de la banda de deformación simétrica del grupo CH<sub>3</sub>-(N<sup>+</sup>) y la banda de deformación tipo tijera del grupo CH<sub>2</sub>.

### 5.2.2.7. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Usualmente las soluciones diluidas de surfactantes catiónicos halogenado presentan bajas viscosidades, pero cuando se añaden pequeñas cantidades de sales orgánicas como salicilato de sodio (o-hidroxibenzoato de sodio), se presenta un aumento en la viscosidad de varios órdenes de magnitud, así como la aparición de un comportamiento viscoelástico. Se han reportado también birrefringencia por flujo, adelgazamiento ("shear thinning") así como otros interesantes comportamientos reológicos (Gravsholt, 1976; Hoffmann y Rehage, 1982). Se ha observado la formación de micelas gigantes al añadir este tipo de sales (Sakaiguchi et al., 1987; Sakaiguchi et al., 1987; Shikata et al., 1987; Hirata et al., 1989; Clausen et al., 1992; Smith et al., 1994). Este aumento anormal en el tamaño de las micelas causado por la adición del salicilato de sodio, desaparece totalmente cuando el grupo OH se encuentra en la posición meta o para del anillo bencénico (Gravsholt, 1976). Este efecto también ha sido observado en el clorobenzoato de sodio pero en forma inversa. Cuando el cloro se encuentra en la posición orto, no se induce viscoelasticidad, mientras que cuando está en la posición meta o para se induce el comportamiento viscoelástico (Rao et al., 1987). Se han realizado una gran cantidad de estudios para explicar este fenómeno, especialmente estudios de espectroscopía de R.M.N. (Bunton et al., 1973; Ulmius et al., 1979; Hoffmann, et al., 1985; Anet, 1986; Manohar et al., 1986; Olsson et al., 1986; Rao et al., 1987; Shikata et al., 1988; Shikata et al., 1989; Smith et al., 1994). Estos autores encontraron una relación entre la aparición de viscoelasticidad en estos sistemas con la anchura de las bandas en los espectros de RMN. Ellos observaron que al incrementarse el carácter viscoelástico de las soluciones la anchura de las bandas también aumentaba. Este aumento coincidía también con un desplazamiento de las bandas de los protones del grupo fenilo del o-hidroxibenzoato de sodio a valores de  $\delta$  más bajos. Este efecto fue explicado como un desplazamiento de los protones a ambientes menos polares debido a la inmersión del fenilo dentro de las micelas esféricas con el grupo carbonilo proyectado hacia afuera de la micela. Estos investigadores observaron que esta posición del grupo carbonilo promueve la formación de micelas cilíndricas gigantes.

En la figura 5.26 se presenta los espectros de  $^1\text{H}$ -RNM para una muestra al 10% en peso de CTAT a cuatro diferentes temperaturas. El espectro a 30 °C muestra picos anchos que son típicos de micelas cilíndricas gigantes con comportamiento viscoelástico (Ulmius y Wennerstrom, 1977; Manohar et al., 1986; Rao et al., 1987; Smith et al., 1994).

Al incrementarse la temperatura la anchura de estas bandas disminuye. Esta disminución coincide con la reducción del carácter viscoelástico del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O con la temperatura (Manohar et al., 1986; Rao et al., 1987), lo cual concuerda con lo reportado anteriormente (ver observaciones visuales y resultados reológicos).

Se observa también en esta figura, que existe un corrimiento de los picos de protones orto y meta (picos 2 y 3 de la figura 5.26) a valores mayores de  $\delta$ , es decir, a ambientes más polares (Ulmius y Wennerstrom, 1977; Manohar et al., 1986; Rao et al., 1987). Esto indica que a bajas temperaturas, los protones orto y meta están

embebidos en la región no polar de las micelas, mientras que el grupo  $\text{SO}_3^-$  en la posición para está proyectado hacia afuera de la micela (esta es una posición que promueve la formación de micelas gigantes) (Manohar, et al., 1986; Rao, et al., 1987; Smith et al., 1994). La disminución en la anchura de los picos y el corrimiento a valores más altos de  $\delta$  indica una mayor movilidad del grupo tosilato como resultado de una disminución en el tamaño de las micelas. Esto lleva por consiguiente una disminución en la viscosidad de la solución así como del grado de viscoelasticidad.

El mismo comportamiento fue observado para la muestra del 60 % en peso de CTAT, solo que la viscoelasticidad desaparece a temperaturas más altas, i.e., a 80 °C para este caso (figura 5.27).

En la figura 5.28 se presentan los valores de  $\delta$  para los picos de los protones 1, 2 y 3 del anillo bencénico como una función de la temperatura para las muestras del 10, 60 y 80% . Aquí se puede observar el corrimiento de los picos a valores más elevados de  $\delta$  debido a las causas arriba mencionadas, esto es, conforme se aumenta la temperatura, estos protones se sitúan en un ambiente más polar.

La formación de estructura elongadas gigantes ha sido explicada por la formación de collares de perlas por el enganchamiento entre micelas esféricas debido a la acción de la carga negativa del tosilato con la carga positiva de la superficie de las micelas esféricas. Otra posibilidad es la formación de dímeros por dos moléculas de tosilato adsorbidas en la superficie de las micelas (ver figura 5.29) ( Rao et al., 1987). Al incrementarse la temperatura de este sistema el tamaño de las moléculas gigantes disminuye debido a la solubilización del ión tosilato (figura 5.30).

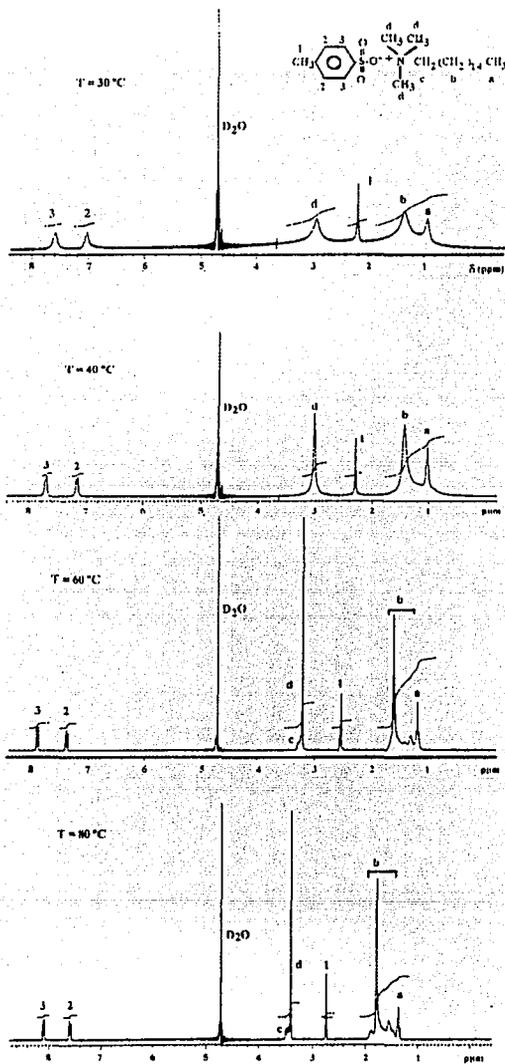
#### 5.2.2.8. DISPERSIÓN DE RAYOS X A ÁNGULO GRANDE (WAXS).

En la figura 5.31 se presentan los patrones de WAXS obtenidos para cuatro muestras y varias temperaturas.

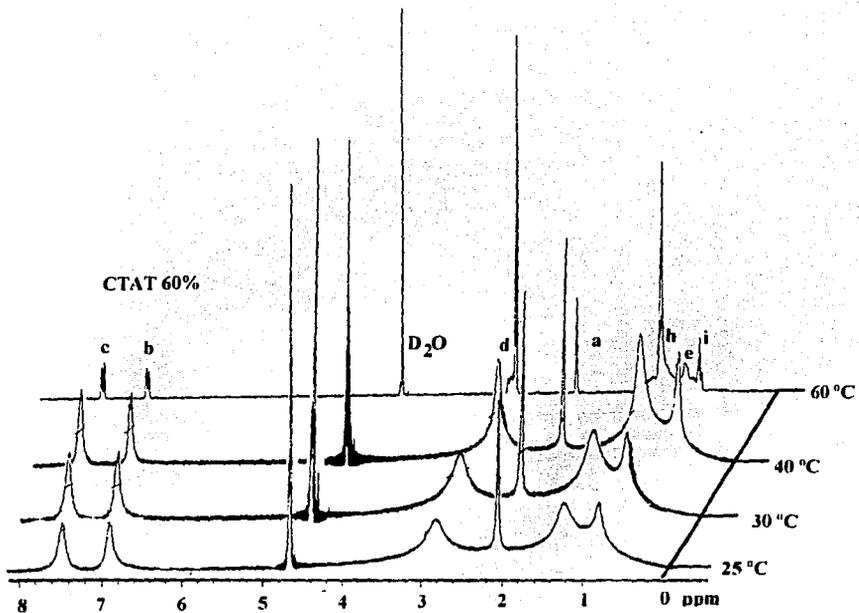
En la muestra del 15 % en peso de CTAT se observa que existe una estructura cristalina la cual permanece desde 8 hasta 20 °C desapareciendo a temperaturas alrededor de 25 °C. Esta es una prueba inequívoca de la pérdida de ordenamiento de la estructura cristalina, lo cual evidencia un cambio de fase estructural y no un simple cambio en el índice de refracción detectado como birrefringencia por microscopía de luz polarizada.

Para las siguientes concentraciones de 20 y 50 % se observa un incremento en la cantidad y el tamaño de los picos, lo cual indica un incremento en el grado de cristalinidad con la concentración. También se observa un corrimiento en la temperatura de desaparición de la fase cristalina: para la muestra de 20% en peso de CTAT, la temperatura se presenta alrededor de 25 °C y y alrededor de 30 °C para la muestra de 50 % en peso de CTAT.

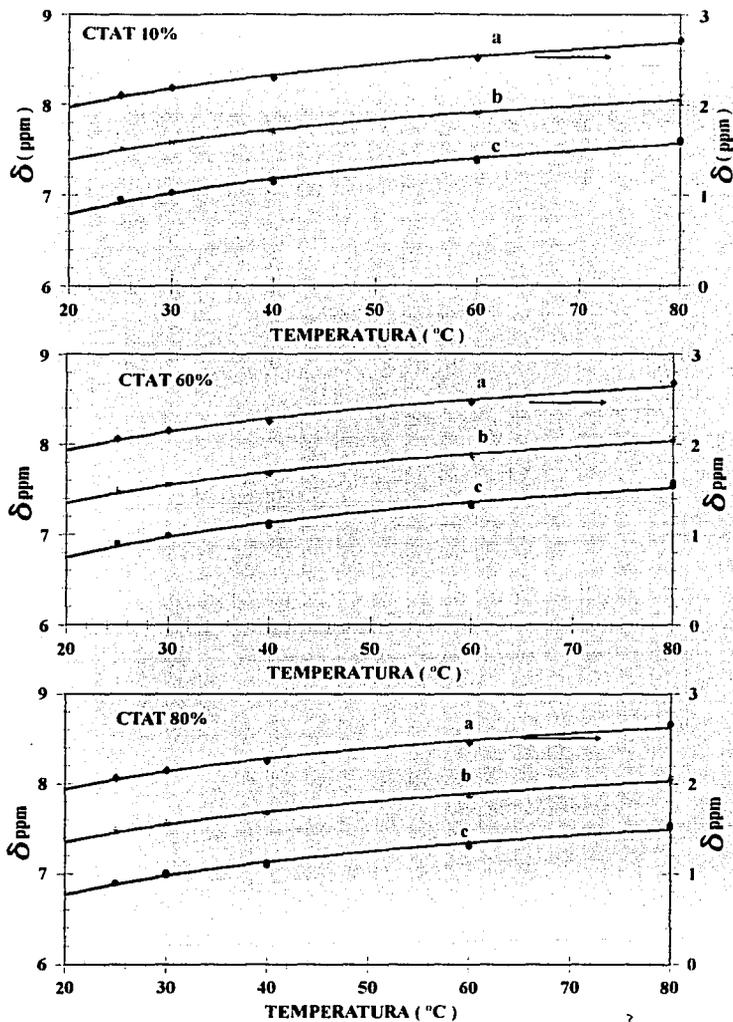
Los patrones de difracción de la muestra de 60 %, son patrones de un material completamente amorfo a temperaturas de 10 a 40 °C según se observa en la figura 50. Lo anterior hace suponer que las estructuras cristalinas así como las estructuras cristalino líquidas observadas por microscopía de luz polarizada no son detectadas por este método de análisis. Los resultados obtenidos concuerdan con la transición observada a 23 °C por DSC, espectroturbidimetría, MLP, FTIR y  $^1\text{H}$ -RMN.



**FIGURA 5.26.** <sup>1</sup>H-RMN de una muestra de CTAT al 10% en peso como una función de la temperatura.



**FIGURA 5.27.-  $^1\text{H-RMN}$  de una muestra de CTAT al 60% como una función de la temperatura.**



**FIGURA 5.28.** Corrimiento del desplazamiento químico,  $\delta$  con la temperatura para los protones 1, 2 y 3, del anillo benzénico del grupo tosilato.

MICELA GIGANTE

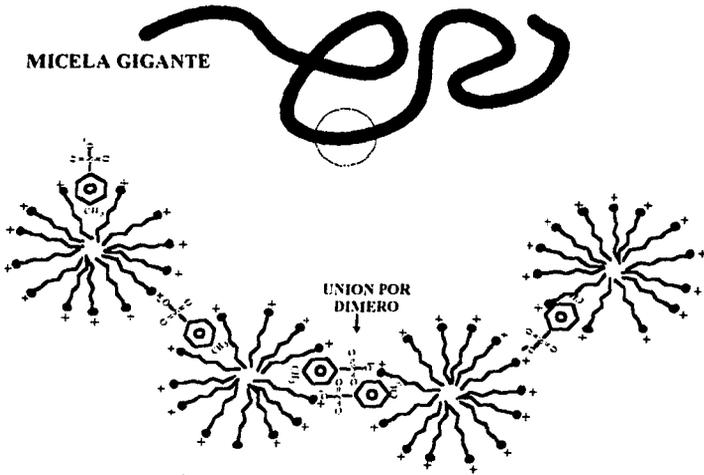


FIGURA 5.29. Mecanismo propuesto para explicar la formación de estructuras micelares gigantes.

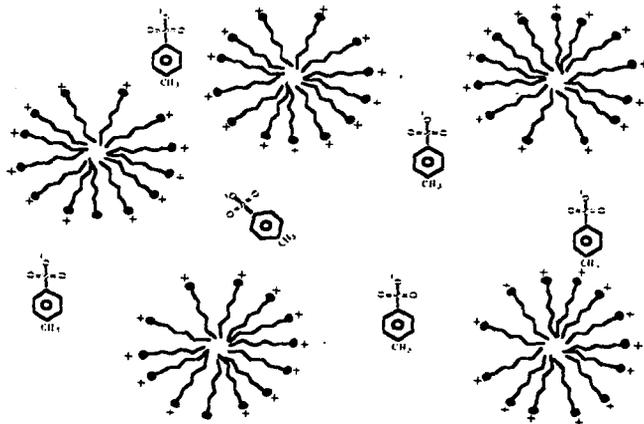
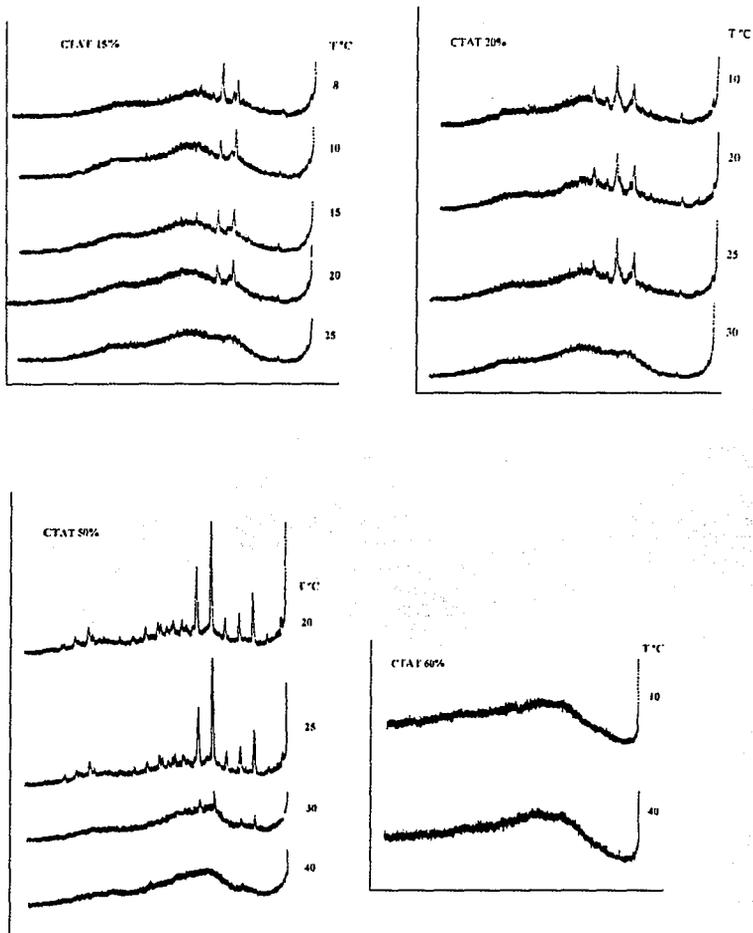


Figura 5.30. Solubilización del ión tosilato con la consecuente destrucción de las estructuras micelares gigantes



**FIGURA 5.31. Difractogramas obtenidos para varias muestras de CTAT como una función de la temperatura.**

### 5.2.2.9. DIAGRAMA DE FASES.

En base a los resultados obtenidos con DSC y microscopía de luz polarizada, se construyó el diagrama de fases binario CTAT/H<sub>2</sub>O que se muestra en la figura 5.32.

En esta figura se observa que la temperatura de Krafft ( $T_k$ ) para el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O se presenta alrededor de 23 °C. A temperaturas abajo de  $T_k$ , el sistema es una dispersión de cristales hidratados de CTAT (C) en una solución isotrópica de surfactante (I). Para temperaturas arriba de  $T_k$  el CTAT/H<sub>2</sub>O forma una fase isotrópica a niveles de concentración menores de 27% en peso de CTAT; esta fase posiblemente está formada por una dispersión de micelas cilíndricas gigantes. También se observa que el CTAT en agua forma cristales líquidos hexagonales (H<sub>1</sub>) en una región de concentración y temperatura muy pequeña. Es evidente también que a regímenes más concentrados, el sistema presenta la coexistencia de la fase cristal líquido hexagonal (H<sub>1</sub>) y la fase isotrópica (I).

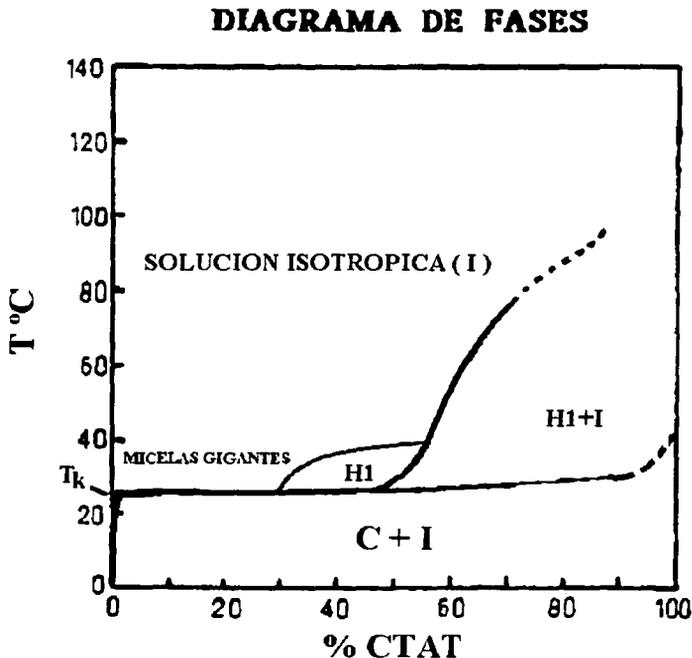


Figura 5.32. Diagrama de fases binario tentativo del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O, como una función de la temperatura.

### 5.2.3. REOLOGÍA.

El estudio reológico del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O se limitó al intervalo de concentraciones de 0.6 a 40% en peso de CTAT, excepto en los barridos de temperatura donde también se determinaron las propiedades reológicas para muestras de 45, 55 y 60% en peso de CTAT. Con el objeto de determinar la dependencia con la temperatura de las propiedades reológicas de este sistema se realizaron mediciones a varias temperaturas.

#### 5.2.3.1. MEDICIONES REOLÓGICAS OSCILATORIAS DINÁMICAS.

##### 5.2.3.1.1. BARRIDOS DE DEFORMACIÓN.

Se realizaron barridos de deformación a una frecuencia de 10 rad/s para evaluar la zona viscoelástica lineal del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O como una función de la concentración y la temperatura. Cada uno de los experimentos se efectuó con muestras nuevas. La zona viscoelástica lineal se define como aquella zona en donde el módulo elástico ( $G'$ ) es independiente de la deformación relativa ( $\gamma$ ). El valor de la deformación relativa donde el módulo elástico disminuye drásticamente se le denomina deformación crítica ( $\gamma_c$ ).

En la figura 5.33 se presentan los barridos de deformación obtenidos para una muestra de 20% en peso de CTAT a varias temperaturas. En el barrido obtenido a 22 °C (abajo de  $T_k$ ) se observa que el sistema no presenta zona lineal viscoelástica ya que los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) son dependientes de la deformación. Este comportamiento es típico de dispersiones concentradas de partículas rígidas (Ferry, 1980). Cuando se efectúan los barridos a temperaturas superiores a  $T_k$ , el sistema exhibe una zona viscoelástica lineal amplia, cuya extensión aumenta con la temperatura. Esto es evidente en las gráficas para los experimentos realizados a 30 y 40 °C, donde la deformación crítica  $\gamma_c$  es 30 y 60%, respectivamente. El mismo comportamiento se observó en el intervalo de concentración 1-30% en peso de CTAT (ver figuras 5.34 y 5.35). Este comportamiento se debe básicamente a la transición (temperatura de Krafft) de una dispersión de cristales de CTAT a una fase micelar isotrópica, la cual ocurre para concentraciones  $\leq 27\%$  en peso de CTAT, o a una fase cristal líquido hexagonal, la cual ocurre en el intervalo de concentraciones entre 27 a 47% en peso de CTAT.

En la figura 5.36 se presentan barridos de deformación para una muestra de 40% en peso de CTAT a tres temperaturas diferentes. Aquí se puede observar que el régimen de viscosidad lineal se restringe a niveles de deformación pequeños,  $\gamma_c = 4\%$  para los experimentos realizados a 30 y 35 °C, ampliándose este intervalo al 10% al elevar la temperatura a 40 °C.

En las figuras 5.33 a 5.36 se observa que a bajas temperaturas el módulo elástico  $G'$  es mayor que el módulo viscoso  $G''$ . Al aumentar la temperatura, los módulos se aproximan, hasta que se alcanza una temperatura en donde  $G''$  se hace mayor que  $G'$ . Esto indica un aumento del comportamiento viscoso con la

temperatura. Este cambio en el comportamiento posiblemente sea debido principalmente a la destrucción gradual de las estructuras micelares cilíndricas gigantes para dar lugar a estructuras más cortas con el aumento en la temperatura (lo anterior equivale a una disminución del peso molecular). Para la muestra de 40% en peso de CTAT el comportamiento es similar pero en este caso se debe al cambio de la fase cristal líquido hexagonal a la fase micelar isotrópica.

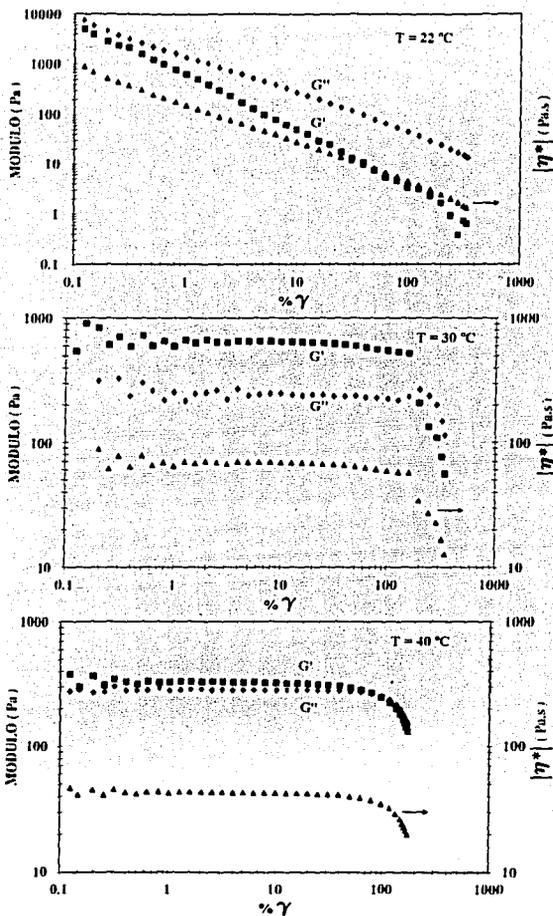
La figura 5.37 muestra los barridos de deformación como una función de la concentración de CTAT a una temperatura de 30 °C y una frecuencia de 10 rad/s. En esta figura es evidente que el régimen de viscoelasticidad lineal decrece con la concentración de CTAT. El decremento de  $\gamma_c$  con la concentración es más o menos monotónico hasta una concentración de 25% en peso de CTAT. A concentraciones más altas, la deformación crítica decrece drásticamente. Esto se debe a que alrededor del 25% en peso de CTAT se forman cristales líquidos hexagonales. Note también que el módulo elástico aumenta monotónicamente con la concentración de CTAT hasta 25%, en donde se obtiene el módulo máximo. Después de esta concentración, y coincidiendo con la formación de cristales líquidos hexagonales, el módulo elástico disminuye nuevamente al incrementarse la concentración de surfactante.

### 5.2.3.1.2. BARRIDOS DE TEMPERATURA.

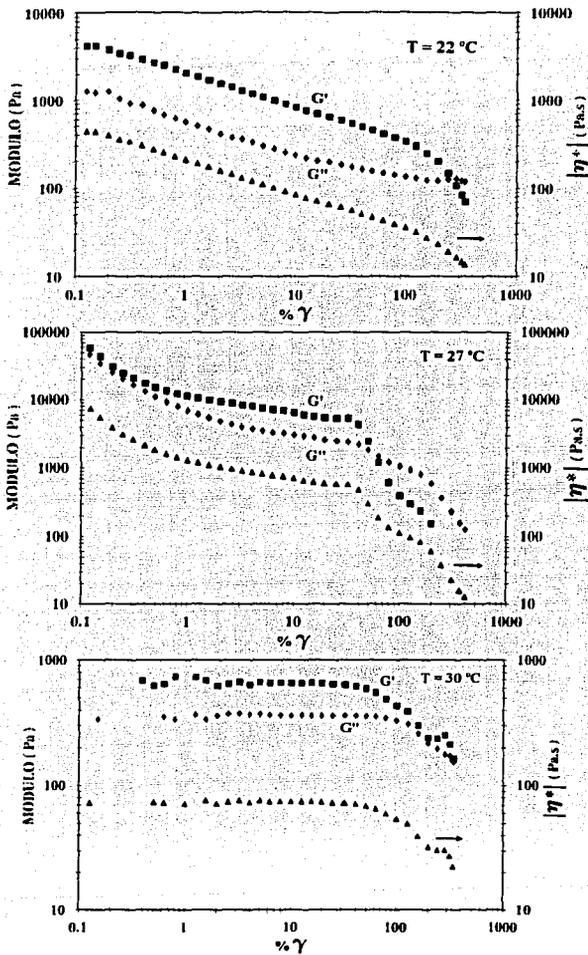
Los barridos de temperaturas se realizaron en el intervalo de concentraciones de 5 a 60% en peso de CTAT. Las muestras se calentaron a una velocidad de 1 °C/min y se midieron en modo dinámico a una frecuencia de 10 rad/s. Todas las mediciones se realizaron en la zona viscoelástica lineal.

En las figuras 5.38 a 5.41 se presentan los módulos elástico ( $G'$ ), viscoso ( $G''$ ) y la viscosidad compleja  $|\eta^*|$  para muestras de diferente concentración de CTAT como una función de la temperatura. Se observa en estas gráficas que  $G'$  y  $G''$  presentan dos cruces en las muestras con concentraciones entre 5 y 45% en peso de CTAT; en cambio las muestras con concentración de 55 y 60% no presentan ningún cruce. El cruce A se detecta a una temperatura alrededor de 22 °C, mientras que la temperatura a la cual se observa el cruce B decrece con la concentración.

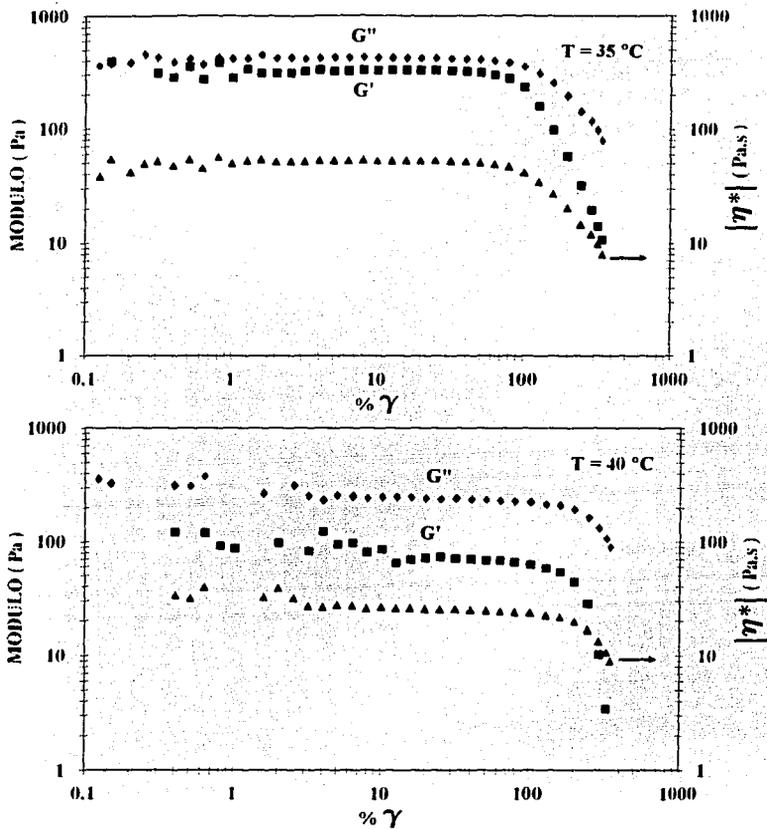
El cruce A esta asociado con la transición de fases observada a esta temperatura por DSC, MLP, FTIR, WAXS (temperatura de Krafft,  $T_k$ ). Es claro, de estos resultados, que abajo de la temperatura de Krafft el comportamiento reológico de este sistema es predominantemente viscoso, mientras que a temperatura arriba de  $T_k$ , el comportamiento es predominantemente elástico hasta el segundo cruce. El intervalo de temperatura donde el sistema presenta un comportamiento elástico decrece con la concentración, desapareciendo por completo en las muestras de 55 y 60% en peso de CTAT; estas dos muestras presentan siempre un comportamiento viscoso.



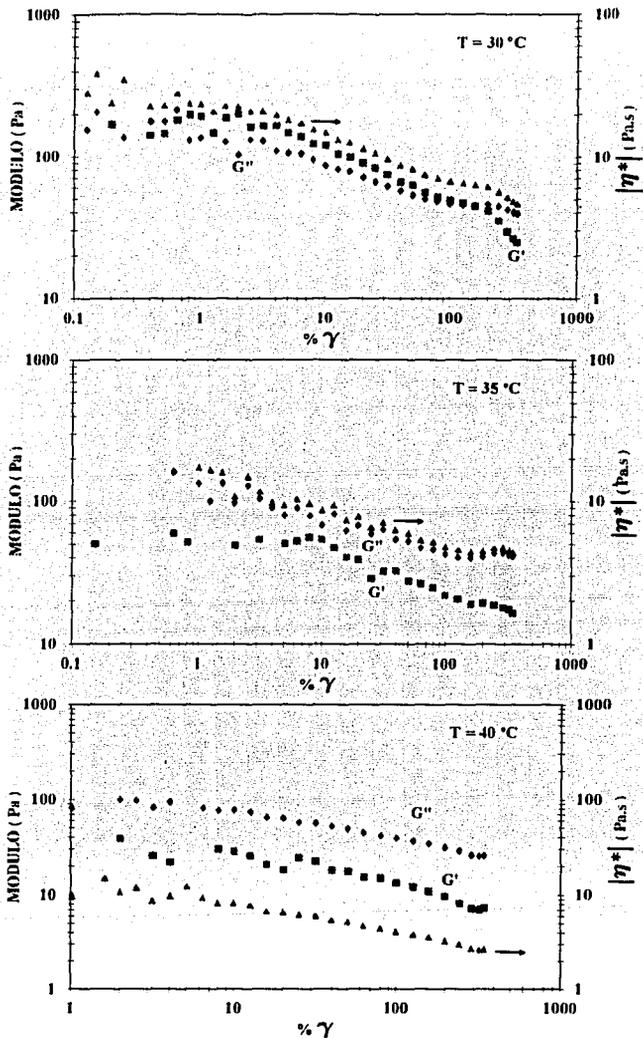
**FIGURA 5.33. Barridos de deformación a una frecuencia constante de 10 rad/s, para la muestra 20% en peso de CTAT a tres temperaturas diferentes.**



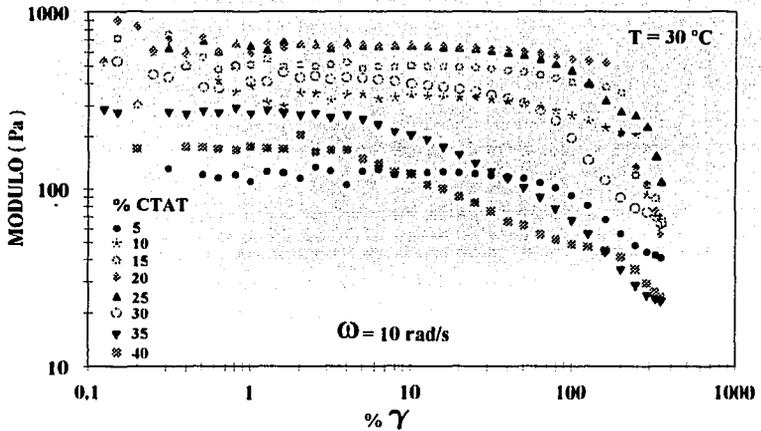
**FIGURA 5.34.** Barridos de deformación a una frecuencia constante de 10 rad/s, para la muestra 30% en peso de CTAT a tres temperaturas .



**FIGURA 5.35.** Barridos de deformación a una frecuencia constante de 10 rad/s, para la muestra 30% en peso de CTAT a dos temperaturas diferentes.



**FIGURA 5.36. Barridos de deformación a una frecuencia constante de 10 rad/s, para la muestra 40% en peso de CTAT a tres temperaturas diferentes.**



**FIGURA 5.37.** Datos de  $G'$  como una función de la deformación para a varias concentraciones y a una temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Si se observan cuidadosamente las muestras del 5 y 10% en peso de CTAT en el intervalo de temperatura de 24 a 55 °C, las curvas de  $G'$ ,  $G''$  se asemejan a la imagen especular del comportamiento reológico de una sustancia que obedece el modelo de Maxwell con un solo tiempo característico. Esto es evidente debido a que  $G'$  muestra un módulo constante, luego disminuye hasta alcanzar una pendiente aproximadamente igual a 2. Por su parte, el módulo viscoso primero aumenta llegando a un máximo en el cruce con  $G'$ , y después disminuye hasta alcanzar una pendiente de -1. La viscosidad compleja  $|\eta^*|$  presenta un comportamiento similar a  $G'$ . Además, después del segundo cruce, la viscosidad disminuye con la temperatura. En base a esto se puede suponer que el segundo cruce (B) está asociado con el tiempo característico de relajación principal del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O. Entonces la variación del cruce con la temperatura indica que tiempo característico muestra una dependencia con la concentración.

En general, el comportamiento reológico del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O con la temperatura es similar en el intervalo de concentraciones 1 a 45% en peso de CTAT, excepto por un máximo en las propiedades reológicas que se presenta alrededor de 26 °C ± 2 a partir del 20% en peso de CTAT. Este máximo puede estar asociado con la formación de cristales líquidos hexagonales.

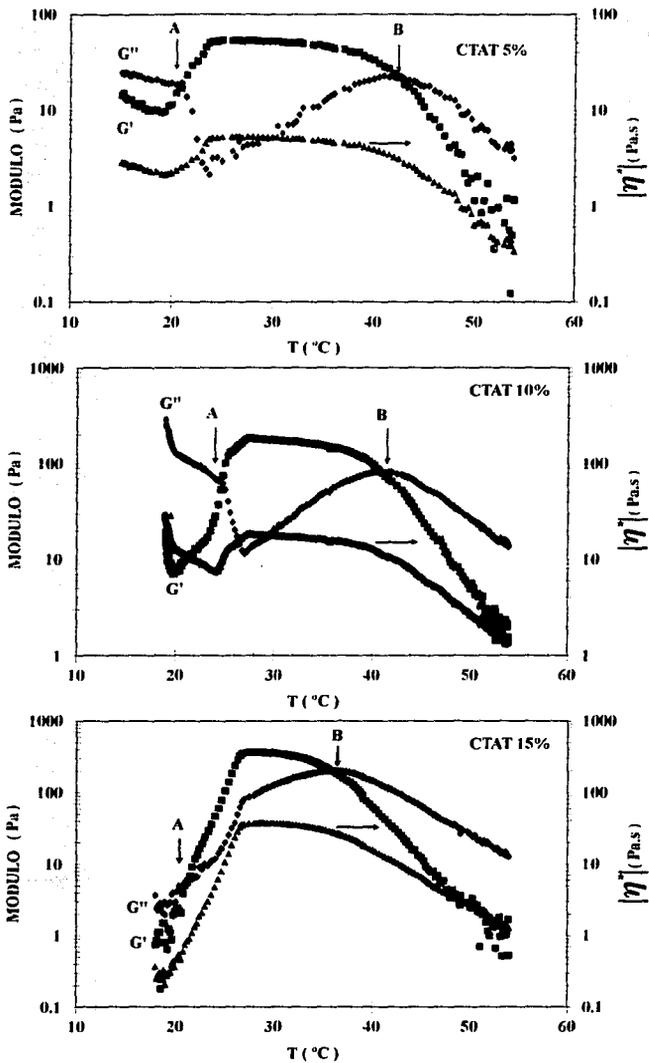
A concentraciones mayores, el comportamiento es diferente (i.e., predominantemente viscoso) debido a que en este intervalo de concentraciones se presenta una dispersión de cristales de CTAT en cristales líquidos.

### 5.2.3.1.3. BARRIDOS DE FRECUENCIA.

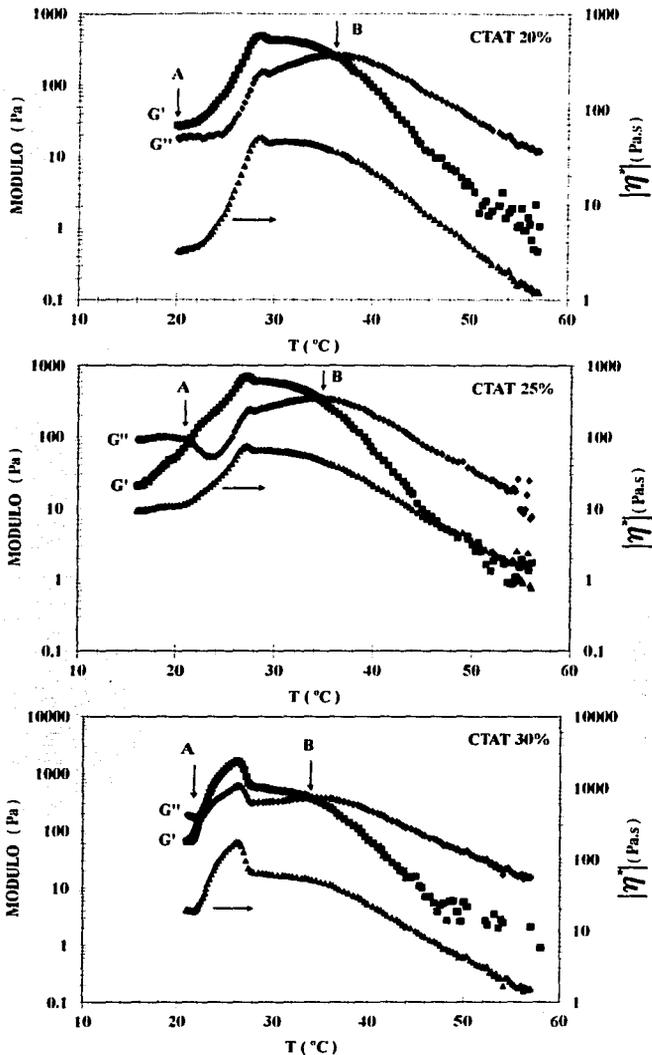
Los barridos de frecuencia se realizaron en la zona viscoelástica lineal, en un intervalo de concentración de 0.6 al 40% en peso de CTAT y a varias temperaturas.

Muestras con concentraciones menores de 0.9% en CTAT no son viscoelásticas. La viscoelasticidad se presenta a partir de 1% en peso de CTAT a una temperatura de 25 °C.

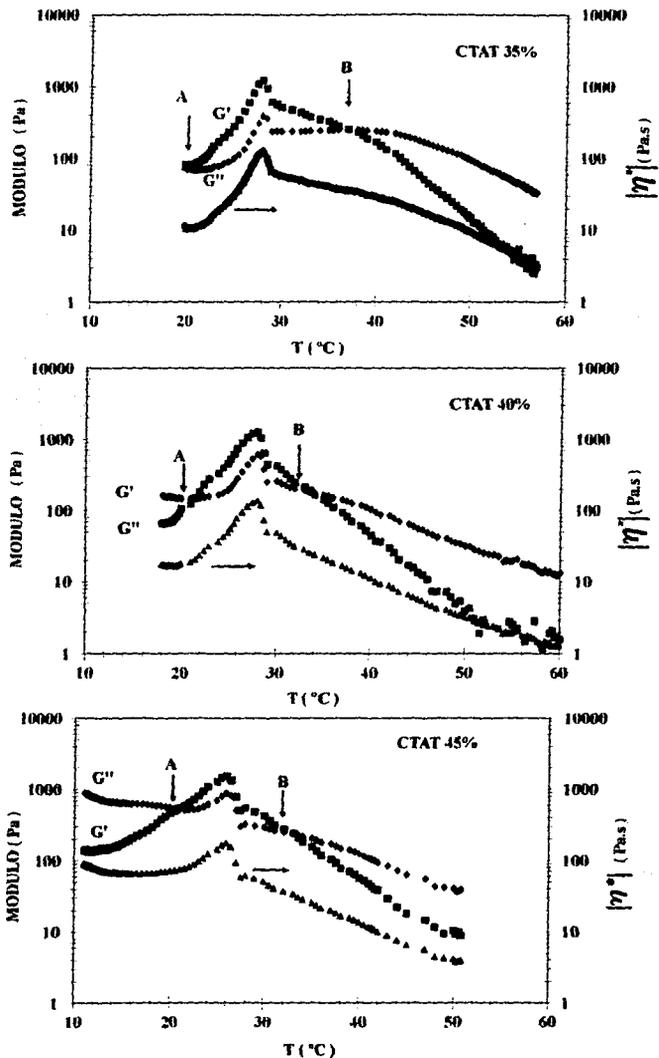
En la figura 5.42 se muestran las propiedades reológicas dinámicas  $G'$ ,  $G''$  y la viscosidad compleja  $|\eta^*|$  para una solución al 1% en peso de CTAT como una función de la frecuencia a una deformación de 30% y a temperaturas de 25 y 30 °C. Aquí se observa que a 25 °C,  $G'$  y  $G''$  se cruzan 0.1 rad/s ( $\omega_c$ ), indicando que este material es más elástico que viscoso a altas frecuencias. Este cruce está relacionado con el tiempo de relajación principal del sistema dado por  $\tau_r = 1/\omega_c$  (Dealy y Wissbrun, 1990). Después del cruce,  $G'$  y  $G''$  aumentan con la frecuencia pasando por una pequeña zona constante para después incrementarse de nuevo;  $|\eta^*|$ , por su parte, sigue la ley de la potencia ("shear thinning"). Este comportamiento ha sido observado en polímeros que presentan una distribución de pesos moleculares muy estrecha y que presentan un espectro de tiempos de relajación en donde el enredamiento de las moléculas comienza a ser importante (Shikata et al., 1987; Shikata et al., 1988; Shikata et al., 1989; Ferry, 1980; Dealy y Wissbrun, 1990).



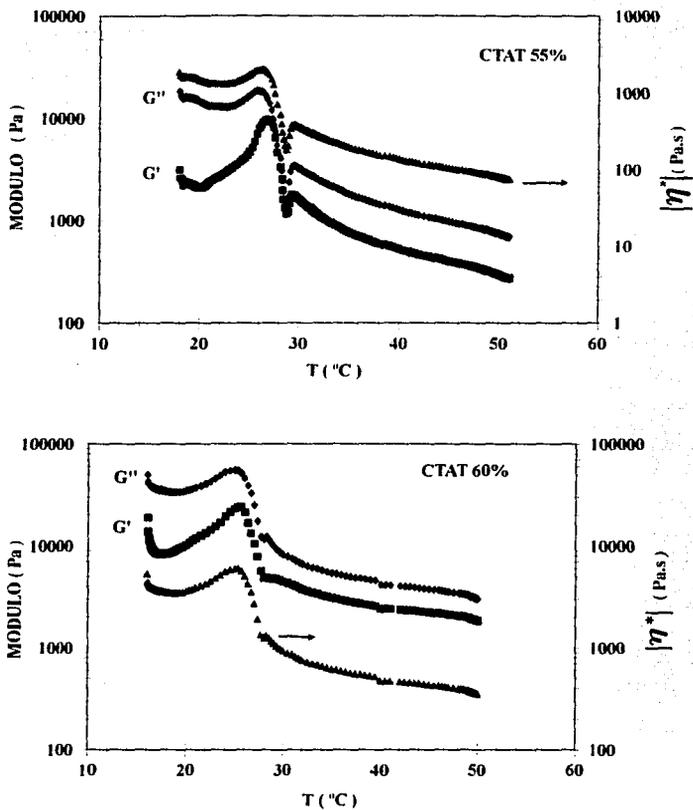
**FIGURA 5.38.** Barridos de temperatura para tres concentraciones diferentes de CTAT, a una frecuencia de 10 rad/s y una deformación del 10%.



**FIGURA 5.39.** Barridos de temperatura para tres concentraciones diferentes de CTAT, a una frecuencia de 10 rad/s y una deformación del 10%.



**FIGURA 5.40.** Barridos de temperatura para tres concentraciones diferentes de CTAT, a una frecuencia de 10 rad/s y una deformación del 10%.

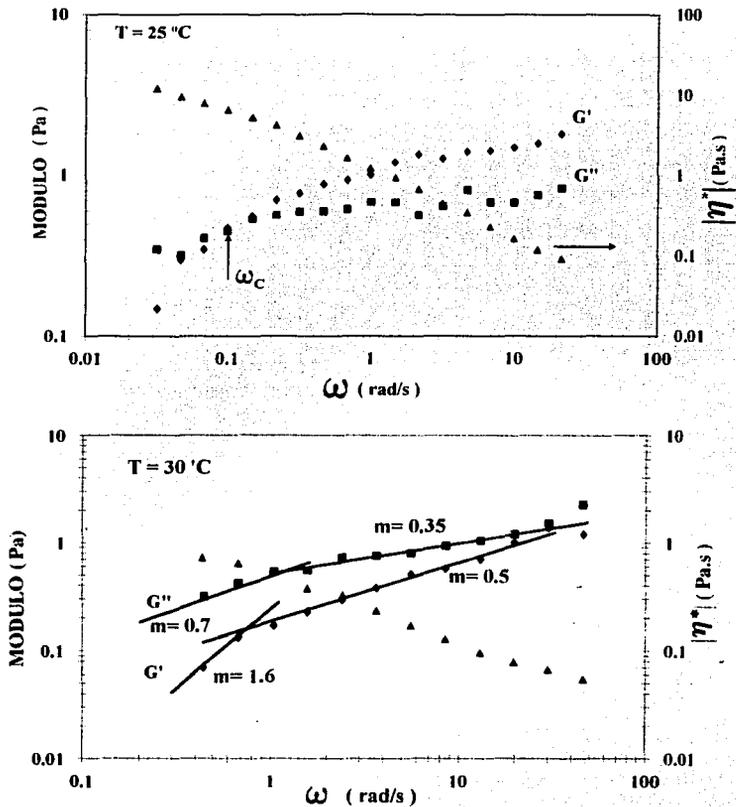


**FIGURA 5.41.** Barridos de temperatura para dos concentraciones diferentes de CTAT, a una frecuencia de 10 rad/s y una deformación del 10%.

Al incrementarse la temperatura las propiedades reológicas se afectan fuertemente. En la figura 5.42 es evidente que a 30 °C la frecuencia de cruce de  $G'$  y  $G''$  se desplaza a valores más altos (aproximadamente dos décadas).  $G'$  muestra una pendiente de 1.6 a bajas frecuencias y adquiere una pendiente de 0.5 a altas frecuencias. En cambio  $G''$  presenta una pendiente de 0.7 a bajas frecuencias y de 0.35 a frecuencias más altas. Este comportamiento predominantemente viscoso ha sido observado en soluciones diluidas de polímeros con un peso molecular elevado en donde los enredamientos de las moléculas no son importantes (Ferry, 1980; Doi y Edwards, 1986; Rouse, 1953; Zimm, 1956; Dealy y Wissbrum, 1990).

En la figura 5.43 se muestran  $G'$ ,  $G''$  y  $|\eta^*|$  para una concentración de 2% en peso de CTAT como una función de la frecuencia a 25, 30 y 40 °C a una deformación de 30%. A 25 °C,  $G'$  y  $G''$  se cruzan, a bajas frecuencias indicando un cambio de comportamiento predominantemente viscoso a uno elástico. En esta figura se puede ver que  $G'$  aumenta con la frecuencia presentando un valor constante a altas frecuencias. En contraste,  $G''$  aumenta, presentando un máximo en el cruce con  $G'$ ; a frecuencias más altas;  $G''$  se incrementa de nuevo. Generalmente, cada máximo en  $G''$  con la frecuencia indica un tiempo de relajación (Clausen et al. 1992). Entonces el segundo incremento detectado podría indicar que este material tiene un segundo tiempo de relajación a altas frecuencias las cuales están fuera del límite de medición del reómetro. Es evidente que las propiedades reológicas a 30 °C presentan un comportamiento similar a la muestra de 1% en peso de CTAT a 25 °C, es decir presenta un espectro de tiempos de relajación en donde los enredamientos son importantes (figura 5.43). A una temperatura de 40 °C el sistema presenta un comportamiento predominantemente viscoso en todo el intervalo de frecuencias estudiado (figura 5.43); además es claro que esta muestra se comporta en forma similar a la muestra de 1% en peso a 30 °C. Se puede apreciar que esta muestra presenta tres comportamientos reológicos diferentes con la temperatura: a 25 °C presenta un comportamiento predominantemente elástico en donde el módulo elástico tiene un módulo constante  $G_0$  (Rubber Plateau); a 30 °C, el sistema mantiene el predominio elástico pero con una distribución de tiempos de relajación; y por último, a 40 °C el comportamiento es totalmente viscoso. Este comportamiento puede ser explicado en función de la formación de micelas cilíndricas gigantes a bajas temperaturas que presentan un alto grado de enredamientos, lo cual se refleja en la saturación que exhibe el módulo elástico  $G'$ . Al incrementarse la temperatura el tamaño de estas estructuras gigantes (peso molecular) decrece y consecuentemente los enredamientos tienden a disminuir (figura 5.43, 30°C), y a una temperatura lo suficientemente alta (40 °C) los enredamientos desaparecen por completo. lo cual se refleja en un comportamiento viscoso. Además, la frecuencia de cruce ( $\omega_c$ ) se desplaza a frecuencias más altas al incrementarse la temperatura de experimentación, es decir, el tiempo de relajación disminuye con la temperatura ( $\tau_r$ ).

A concentraciones más grandes, el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O presenta un cambio en el comportamiento reológico. Esto sucede para niveles de concentración arriba de 3% en peso de CTAT.



**FIGURA 5.42.** Barridos de frecuencia para el 1% en peso de CTAT, efectuados a 25 y 30 °C .

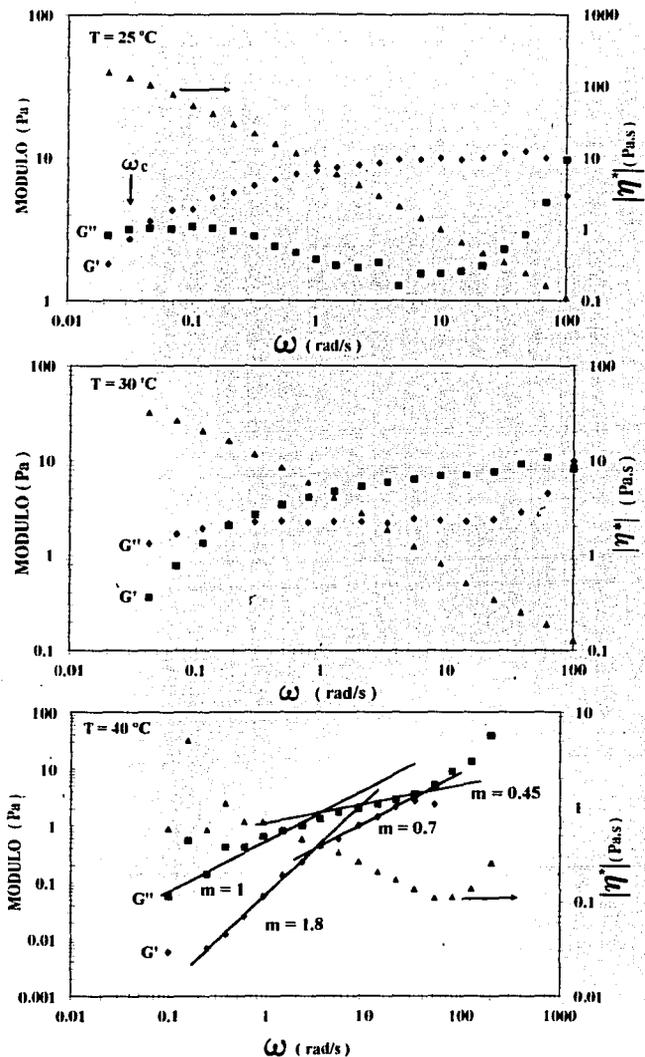


FIGURA 5.43. Barridos de frecuencia para el 2% en peso de CTAT efectuados a 25, 30 y 40 °C.

En las figuras 5.44, 5.45 y 5.46 se reportan las propiedades reológicas dinámicas  $G'$ ,  $G''$  y  $|\eta^*|$  a 30, 35 y 40 °C para muestras de 10, 15 y 20% en peso CTAT respectivamente. Los símbolos sólidos representan los datos experimentales y las líneas sólidas las predicciones de los modelos que se discuten más adelante. En estas figuras se observa que el comportamiento es similar en todo el intervalo de temperatura estudiado, excepto por el cruce de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ),  $\omega_c$ , el cual se desplaza a valores más altos con la temperatura y la concentración. Esto indica que el tiempo de relajación principal ( $\tau_r$ ) disminuye con la temperatura y la concentración.

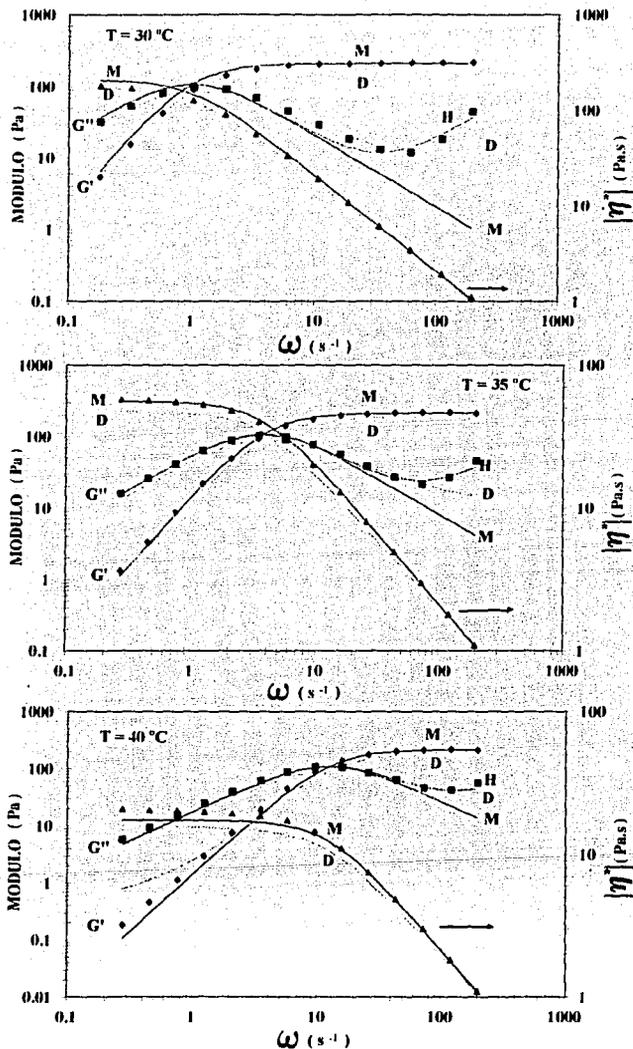
En la figura 5.44 se observa que a bajas frecuencias el módulo viscoso es mayor que el módulo elástico y que  $G'$  y  $G''$  son proporcionales a  $\omega^2$  y  $\omega$ , respectivamente. Esta región donde se tiene un comportamiento predominantemente viscoso se la denomina zona terminal. A frecuencias más altas, después de  $\omega_c$ ,  $G'$  aumenta hasta adquirir un valor constante (módulo de plateau  $G_0$ ). Este módulo se debe a los efectos de enredamientos de las micelas gigantes, y es dependiente de la concentración y la temperatura. Se observa que a bajas frecuencias  $G'$  se desvía de la pendiente límite  $\omega^2$ . Esta desviación es más evidente a concentraciones y temperaturas más elevadas. El módulo viscoso presenta un máximo aproximadamente en el cruce con  $G'$ , disminuyendo después. En este punto,  $G''$  es proporcional a  $\omega^{-1}$ . A altas frecuencias  $G''$  presenta un segundo incremento, el cual se presenta a bajas concentraciones y va desapareciendo con la temperatura, como se comentó anteriormente. Este segundo incremento puede indicar un segundo tiempo de relajación. La viscosidad compleja, por su parte, presenta una zona Newtoniana ( $\eta_0$ ), y a frecuencias más altas presenta un comportamiento de "shear thinning" con una pendiente de  $-0.89 \pm 0.13$ , el cual es similar al reportado para soluciones semidiluidas de polímeros (Ferry, 1980) y para soluciones micelares formadas por surfactantes catiónicos/agua/salicilato de sodio (Clausen et al., 1992; Rehage y Hoffmann, 1988; Shikata et al., 1988).

Las predicciones de los modelos de Maxwell (ecuaciones 3.21 y 3.22), Doi-Edwards (ecuaciones 3.30 y 3.31) y Hess (ecuación 3.38) se muestran en las figuras 5.44 a 5.46 con líneas sólidas. En estos modelos se utilizó el tiempo de relajación principal  $\tau_r$  ( $= 1/\omega_c$ ) del cruce de  $G'$  y  $G''$  en los experimentos de barridos de frecuencia, en lugar de utilizar valores ajustados para  $\tau_M$ ,  $\tau_d$  y  $\tau_E$  en los modelos. El modelo de Maxwell predice en forma aceptable las propiedades reológicas dinámicas  $G'$ ,  $G''$  y  $|\eta^*|$ , excepto en la zona terminal, en donde  $G'$  se desvía de la pendiente límite  $\omega^2$  y a altas frecuencias en donde  $G''$  aumenta nuevamente. En contraste, el modelo de Hess predice en forma satisfactoria el comportamiento de  $G''$  en todo en intervalo de frecuencias pero solo a bajas concentraciones y temperaturas (ver figuras 5.44 y 5.45). Aquí es importante hacer notar que en el modelo de Hess (ecuación 3.79) existe un término adicional en la expresión del módulo de pérdida Maxwelliano que corresponde a la influencia del tensor de alineamiento de las unidades constitutivas. Esta cantidad es proporcional a la energía asociada con el alineamiento de las partículas vecinas. La presencia de este término adicional causa la variación lineal de  $G''$  con  $\omega$  a frecuencias elevadas. Como se mencionó anteriormente  $\eta_\infty$  representa la viscosidad a frecuencias elevadas. El valor de  $\eta_\infty$  fue obtenido del mejor valor que

ajustara los datos experimentales de  $G''$  a altas frecuencias. Además la adición de este segundo término al modelo Maxwelliano no altera el mecanismo característico de relajación ya que el cruce teórico de  $G'$  y  $G''$  obtenido con la ecuación (3.79) coincide con el obtenido con el modelo de Maxwell.

El modelo de Doi-Edwards predice en forma aceptable los resultados reológicos dinámicos a regímenes más concentrados (ver figuras 5.45 y 5.46). Esto puede indicar la presencia de enredamientos y mecanismos de reptación en el sistema. En este trabajo solo se utilizaron dos términos del sumatorio de la ecuación. Ya que los valores de  $\tau_c$  aparecen a frecuencias que quedan fuera del intervalo de medición del reómetro,  $\tau_c$  se evaluó escogiendo el mejor valor que ajustara  $G''$  a altas frecuencias.

La variación de el tiempo de relajación principal ( $\tau_r$ ),  $\eta_0$  y el módulo  $G_0$  con la concentración y la temperatura se muestran en la figura 5.47. Aquí se observa que el tiempo de relajación principal ( $\tau_r$ ) se incrementa en forma pronunciada a temperaturas por arriba de la temperatura de Krafft ( $T_k$ ). A 30 °C, por ejemplo,  $\tau_r$  aumenta en más de dos décadas para concentraciones menores al 3% en peso de CTAT. Se observa también un máximo en los tiempos de relajación en el intervalo de concentraciones de 2 a 5% en peso de CTAT. Pasado este máximo, el tiempo de relajación decrece con la concentración, alcanzando un valor constante alrededor del 25% en peso de CTAT. En la zona donde el tiempo de relajación se incrementa en forma abrupta, el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O exhibe un comportamiento típico de polímeros lineales con una distribución de pesos moleculares muy estrecha, en donde el enredamiento de las moléculas comienza a ser importante y en donde se presenta una distribución amplia de tiempos de relajación (ver figura 5.42 y 5.43). A concentraciones más grandes en donde el tiempo de relajación adquiere el máximo valor, las propiedades dinámicas se modifican fuertemente (ver figuras 5.44 a 5.46), en este caso el sistema puede ser representado con modelos con un solo tiempo característico como es el caso del modelo de Maxwell y modelos con dos tiempos característicos como son los de Doi-Edwards y Hess (Thurn et al., 1985; Wunderlich et al., 1987; Rehage y Hoffmann; 1988, Strivers, 1989; Clausen et al., 1992). Al incrementarse la temperatura,  $\tau_r$  decrece en todos los casos. La viscosidad a velocidad de corte cero  $\eta_0$ , presenta también un incremento en el intervalo de concentración de 1 a 3% en peso de CTAT, pero en contraste a  $\tau_r$ , la viscosidad presenta un valor constante hasta una concentración alrededor del 25% en peso de CTAT. A partir de esta concentración se puede observar un pequeño incremento en la viscosidad. Esto puede ser debido al cambio de fase de dispersión de micelas elongadas gigantes



**FIGURA 5.44.** Barridos de frecuencia para una muestra de CTAT al 10% en peso, medidos a 30, 35 y 40 °C. Los símbolos representan datos experimentales y las líneas continuas son predicciones de los modelos de Maxwell (M), Hess (H) y Doi-Edwards (D).

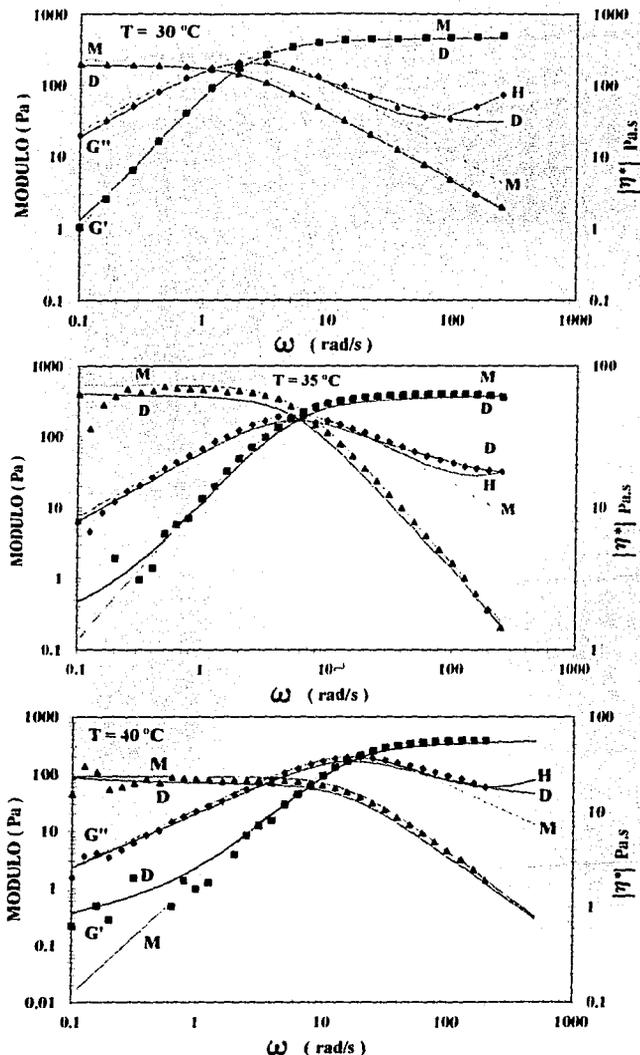
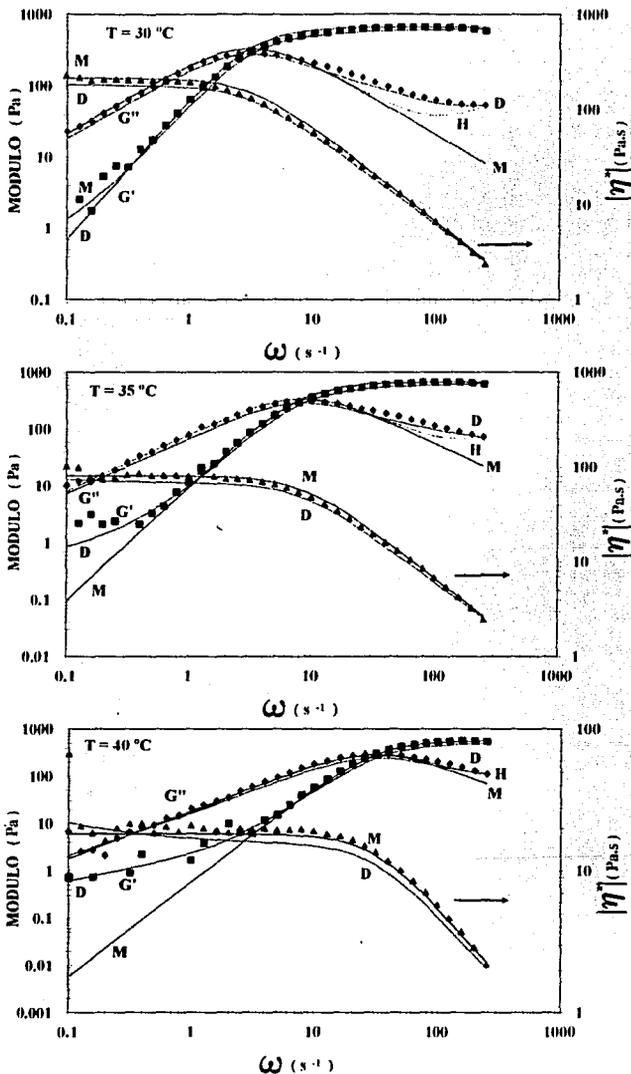


FIGURA 5.45. Barridos de frecuencia para una muestra de CTAT al 15% en peso, medidos a 30, 35 y 40 °C, los símbolos representan datos experimentales y las líneas continuas son predicciones de los modelos de Maxwell (M), Hess (H) y Doi-Edwards (D).



**FIGURA 5.46.** Barridos de frecuencia para una muestra de CTAT al 20% en peso, medidos a 30, 35 y 40 °C, los símbolos representan datos experimentales y las líneas continuas son predicciones de los modelos de Maxwell (M), Hess (H) y Doi-Edwards (D).

a cristales líquidos hexagonales que se presenta en este régimen de concentración.

El módulo  $G_0$  se incrementa con la concentración en forma exponencial y presenta una pendiente de  $2 \pm 0.2$  en el intervalo de concentración de 1 a 20% en peso de CTAT, pero disminuye a concentraciones mayores. Este resultado indica que en el intervalo de concentración de 1 a 25% en peso de CTAT, el sistema mantiene el mismo tipo de estructura bajo estas condiciones de corte. Este resultado concuerda con el cambio de estructura que se observa alrededor de 25% en peso de CTAT. Pendientes del orden de  $2.3 \pm 0.2$  se han observado en otros sistemas surfactante/ $H_2O$ /salicilato de sodio (Hoffmann y Rehage, 1988; Candau et al., 1988; Shikata et al., 1988). Este resultado es consistente con la ley de escalamiento en sistemas semidiluidos de unidades elongadas (Cates y Candau, 1990).

La variación del tiempo de relajación principal con el inverso de la temperatura se muestra en la figura 5.48 para varias concentraciones. En muchos sistemas poliméricos la dependencia es expresada en términos de la ecuación WLF, pero en intervalos de temperatura cortos como en este caso, la dependencia puede ser expresada mediante un modelo tipo Arrhenius. Aquí es claro que los datos experimentales se ajustan en forma aceptable a este modelo, también es evidente que las pendientes casi no varían con la concentración hasta valores de 25% en peso de CTAT. Este tipo de dependencia del tiempo de relajación con la temperatura ha sido reportado en otros sistemas de surfactantes catiónicos/ $H_2O$  (Candau et al., 1989). Los datos señalados con una flecha fueron obtenidos del segundo cruce que presentan  $G'$  y  $G''$  en los experimentos de barridos de temperatura (ver figuras 5.38 a 5.41). Este resultado confirma que el segundo cruce representa el tiempo característico del sistema CTAT/ $H_2O$ .

#### 5.2.3.1.4. SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA-CONCENTRACIÓN.

La figura 5.49 muestra la aplicación de la superposición tiempo-temperatura a los datos reológicos dinámicos experimentales medidos a tres diferentes temperaturas (30, 35 y 40 °C) para una muestra de 10% en peso de CTAT. Los datos se redujeron tomando como temperatura de referencia 35 °C. Se observa en estas gráficas que los datos de  $G'$  y  $|\eta^*|$  se reducen en una curva maestra en todo el intervalo de frecuencias estudiado. En cambio los datos de  $G''$  se ajustan en forma aceptable en la zona terminal, mostrando una dispersión de los datos a altas frecuencias. Para reducir los datos de  $G''$  a altas frecuencias en una curva maestra fue necesario considerar un tiempo de relajación adicional. En la figura 5.50 se observa la superposición tiempo-temperatura para el módulo de pérdida  $G''$  definiendo el factor de corrimiento  $a_T$  en términos del tiempo de enredamiento  $\tau_e$  del modelo de Doi-Edwards. Es evidente en esta figura que los datos de  $G''$  se superponen a altas frecuencias (indicado por la línea en la gráfica), pero a bajas frecuencias se separan. Esto indica que el segundo incremento de  $G''$  después del mínimo, está asociado con los enredamientos de las micelas cilíndricas gigantes.

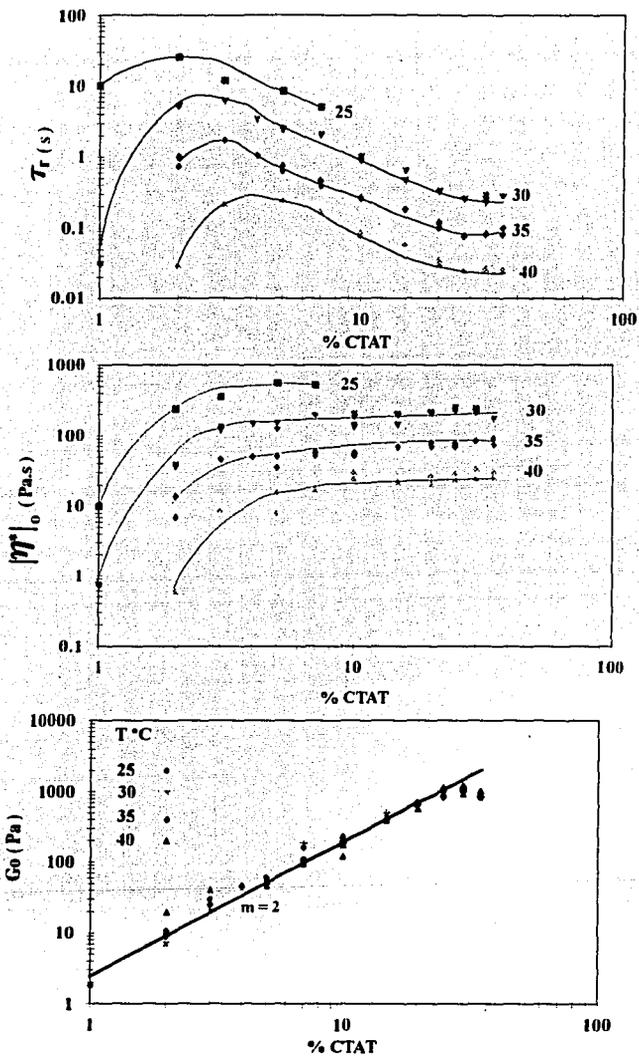
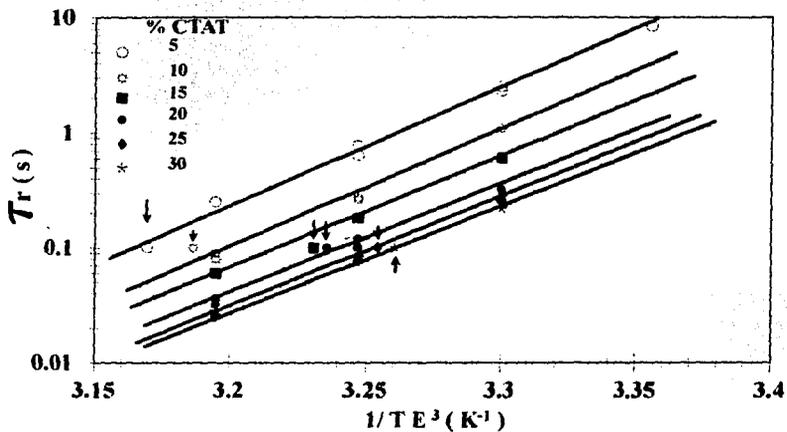


FIGURA 5.47. Variación con la concentración de CTAT del tiempo de relajación ( $\tau_r$ ), de la viscosidad a velocidad de corte cero y el módulo  $G_0$  a 25, 30, 35 y 40 °C.



**FIGURA 5.48. Variación del tiempo de relajación principal con la temperatura y para varias concentraciones.**

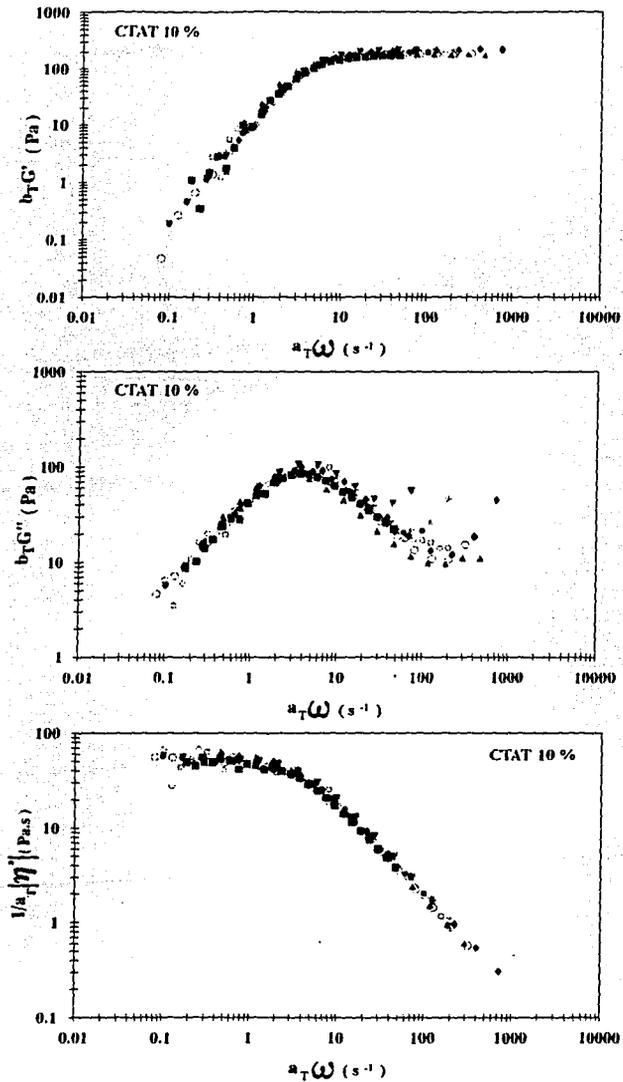
La superposición de los datos reológicos dinámicos obtenidos a una temperatura de 35 °C para concentraciones 5, 10 y 20% en peso de CTAT se muestran en la figura 5.51. Esta segunda reducción de los datos se realizó graficando los módulos adimensionales  $g' = (\tau_r/\eta_0)G'$ ,  $g'' = (\tau_r/\eta_0)G''$  así como la viscosidad adimensional  $E = (|\eta^*|/G_0\tau_r)$  como una función de la frecuencia adimensional  $x = \tau_r\omega$  (Thurn et al., 1985). En la figura 5.51 se observa que la reducción es considerablemente buena para  $G'$  y  $|\eta^*|$  en todo el intervalo de frecuencias. En cambio la reducción del módulo viscoso como en la superposición tiempo temperatura presenta desviaciones a altas frecuencias. Predicciones de los modelos de Hess y Doi-Edwards se muestran también en la figura 5.51. Es evidente que para poder predecir el módulo viscoso adimensional,  $g''$ , a altas frecuencia es necesario escalar los datos con respecto al tiempo de enredamiento  $\tau_c$  de la ecuación de Doi-Edwards.

Es evidente que la superposición tiempo-temperatura-concentración se cumple en forma excelente en el intervalo de concentraciones del 3 a 25% en peso de CTAT y en el intervalo de temperaturas de 25 a 40 °C. Este resultado nuevamente coincide con el cambio de fases que se presenta a concentraciones mayores de 25% en peso de CTAT.

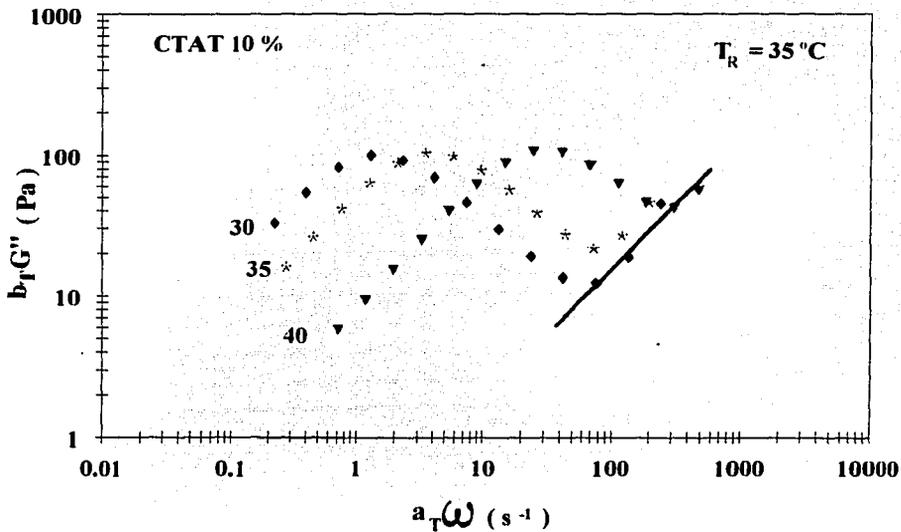
### 5.2.3.1.5 BARRIDOS DE TIEMPO.

El cambio escalonado de la deformación a frecuencia constante durante barridos de tiempo provee información acerca de la velocidad de rompimiento y construcción de la estructura de un material. En este tipo de experimentos un material es inicialmente deformado a  $\gamma < \gamma_c$ , y luego se varía en forma escalonada la deformación a valores de  $\gamma > \gamma_c$ , regresando después de cierto tiempo a la deformación inicial. En la figura 5.52 se presentan los resultados obtenidos al deformar una muestra de 20% en peso de CTAT en el régimen oscilatorio bajo una historia de deformación escalonada 20-170-20%, a una temperatura de 30 °C y a dos frecuencias distintas (5 y 10 rad/s).

En la gráfica 5.52a, se observa que a una frecuencia de 5 rad/s, el módulo elástico  $G'$  disminuye suavemente con el tiempo llegando a un momento en donde es menor que  $G''$ . Esto indica que se destruye lentamente una estructura predominantemente elástica y se genera una estructura mucho más fluida con predominio viscoso. En contraste a  $G'$ ,  $G''$  prácticamente no cambia con la deformación ni con el tiempo. Esto es un indicio de que la energía disipada es constante en las dos estructuras. Al regresar al régimen de deformación lineal el módulo elástico experimenta inicialmente un aumento abrupto para después incrementarse ligeramente con el tiempo, pero nunca alcanza al valor de  $G'$  de la muestra original.



**FIGURA 5.49.** Superposición tiempo-temperatura para las propiedades reológicas de una muestra de 10% en peso de CTAT medidas a 30, 35 y 40 °C. El coeficiente  $a_T$  está definido en base a  $\tau_r$  (cruce de  $G'$  y  $G''$ ).



**FIGURA 5.50.** Superposición tiempo-temperatura para el módulo de pérdida para una muestra al 10% de en peso de CTAT, utilizando el tiempo de enredamiento  $\tau_e$ , de la ecuación de Doi-Edwards. El coeficiente  $a_T$  está definido en base a  $\tau_e$ .

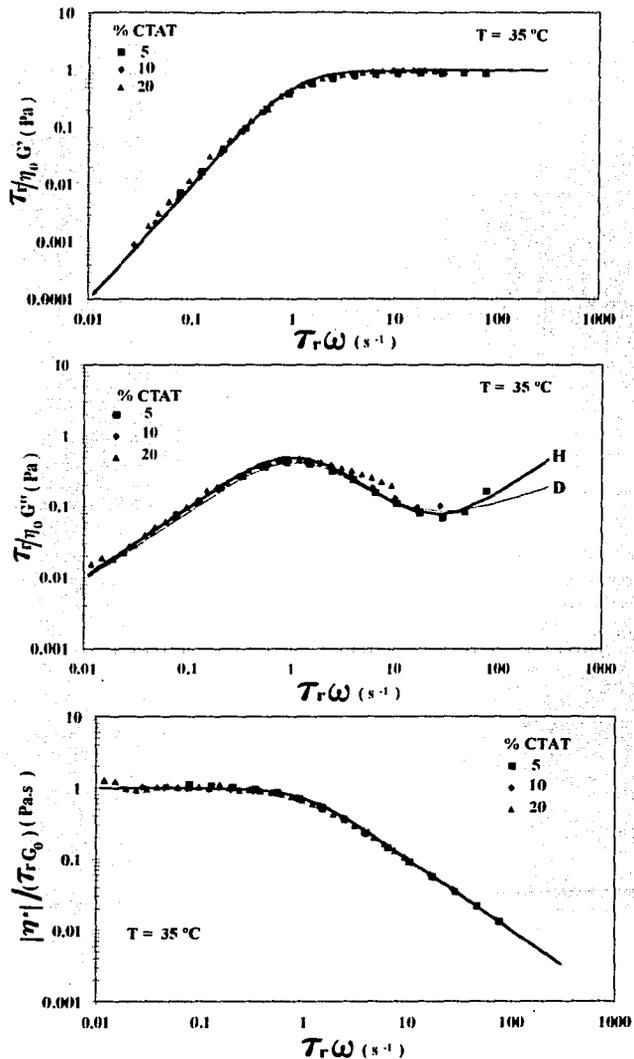
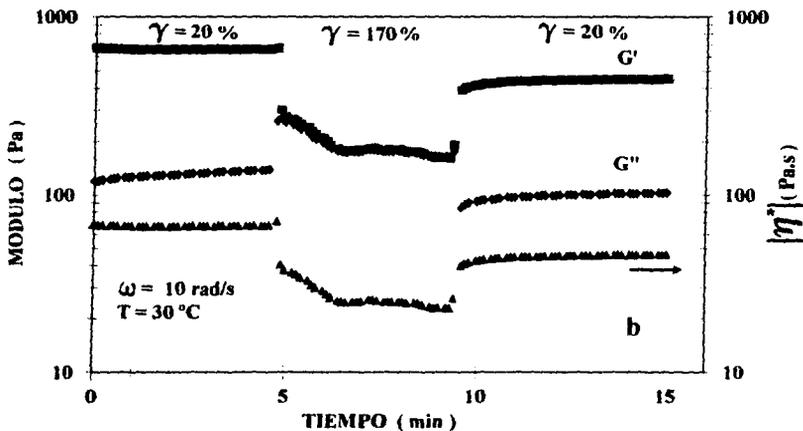
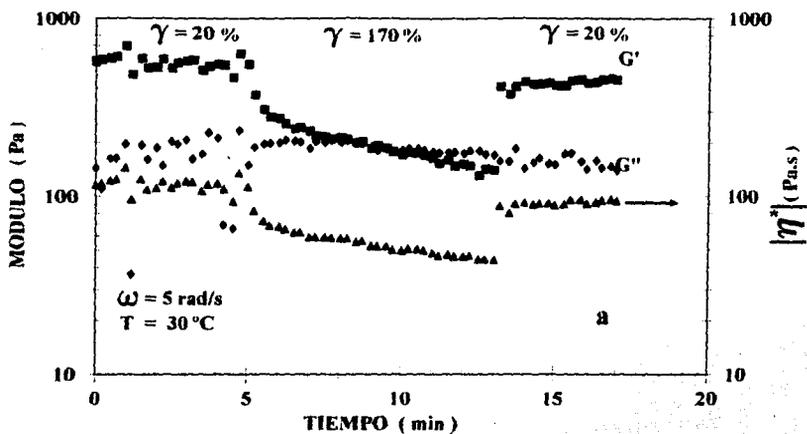


FIGURA 5.51. Superposición tiempo-concentración para propiedades reológicas medidas a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  y tres concentraciones (5, 10 y 20 % en peso de CTAT).

En la gráfica 5.52b se observa que el módulo elástico es mayor que el módulo viscoso en el régimen de deformación lineal y que ambos presentan una ligera disminución y un aumento respectivamente. Al cambiar la deformación al régimen de deformación no lineal,  $G'$  experimenta un decremento en forma escalonada. En contraste,  $G''$  presenta un aumento de tal forma que ambos módulos llegan a ser iguales. Después,  $G'$  y  $G''$  disminuyen con el tiempo en forma gradual hasta llegar a un valor constante. Al pasar de nuevo a la zona viscoelástica lineal,  $G'$  experimenta un aumento escalonado; en cambio  $G''$  disminuye. Después ambos módulos presentan un ligero aumento con el tiempo pero el valor que alcanzan es menor al que tenían al inicio del experimento. Se observa que a esta frecuencia y en el régimen de deformación no lineal, se presenta una destrucción más rápida de estructura. También es evidente que se tiene un máximo en la energía disipada al inicio del régimen no lineal y que la disipación disminuye con el tiempo. Se puede observar que se tiene una estructura más fluida en la zona no lineal que en la zona lineal.



**FIGURA 5.52.** Barridos de tiempo manteniendo la frecuencia constante y variando la deformación para una muestra de CTAT al 20% en peso y a una temperatura de 30 °C.

## 5.2.3.2. MEDICIONES REOLÓGICAS EN ESTADO TRANSITORIO.

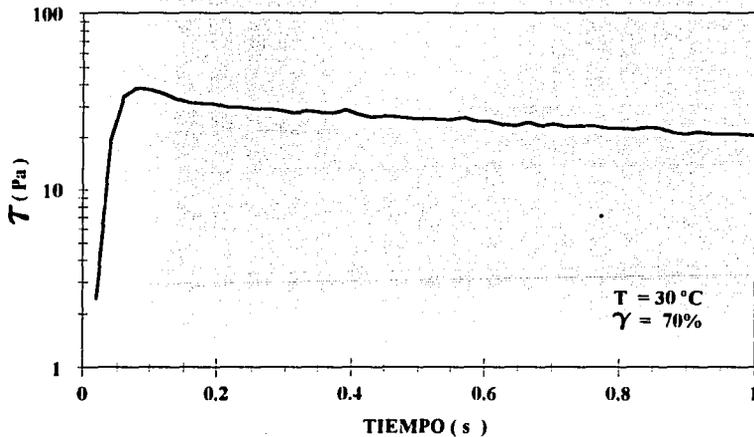
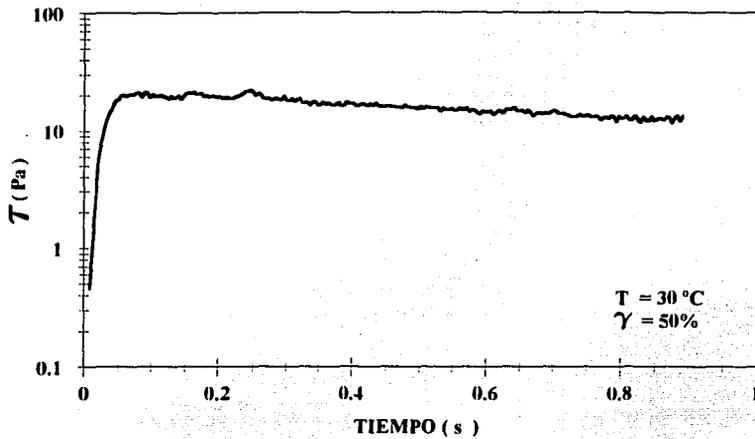
### 5.2.3.2.1. MEDICIONES DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS.

Se realizaron experimentos de relajación de esfuerzos después de aplicar una deformación instantánea. En las figuras 5.53, 5.54 y 5.55 se muestran la relajación de esfuerzos como una función del tiempo para tres muestras con concentraciones del 5, 10 y 20% en peso de CTAT a 30 °C y a varios niveles de deformación, respectivamente.

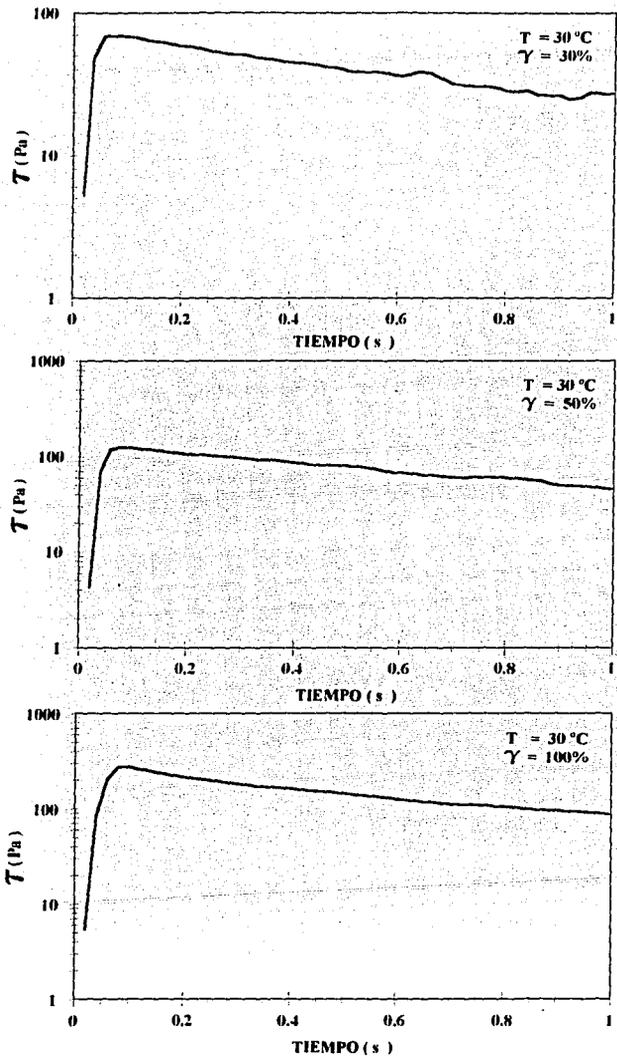
En las figuras 5.53 y 5.54 se observa, que para las concentraciones del 5 y 10% en peso de CTAT, a deformaciones mayores al 50%, el sistema presenta un máximo en el esfuerzo. Esto indica que a este nivel de deformación se encuentra el límite del comportamiento viscoelástico lineal. En la muestra del 20% en peso de CTAT (figura 5.55) se observa que el comportamiento no lineal se desplaza a niveles de deformación más bajos; en este caso el máximo se presenta al 50% de deformación. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los experimentos dinámicos de barridos de deformación. Es evidente en estas gráficas que al menos en la zona viscoelástica lineal el esfuerzo relaja en forma exponencial y con un solo tiempo característico relajación. De las pendientes de estas curvas es posible evaluar el tiempo de relajación principal suponiendo un comportamiento Maxwelliano. Los tiempos de relajación obtenidos por este tipo de experimentos se comparan en la tabla 5.1 con los obtenidos mediante los experimentos de barrido de frecuencia (es decir el recíproco de la frecuencia de cruce de  $G'$  y  $G''$ ). En la figura 5.56 se presenta el módulo de relajación  $G(t)$  como una función del tiempo medido a varios niveles de deformación y a una temperatura de 30 °C para una muestra de 20% en peso de CTAT. El módulo instantáneo  $G_0$  puede ser evaluado por extrapolación a tiempo cero. Los valores de  $G_0$  así obtenidos son comparados en la tabla 5.2 con los obtenidos a altas frecuencias de los experimentos de barridos de frecuencia. Los valores de  $\tau_r$  y  $G_0$  obtenidos por relajación de esfuerzos concuerdan en forma excelente con los obtenidos en los experimentos de barridos de frecuencia. Esto confirma la linealidad del sistema en este intervalo de concentraciones. Las curvas representadas por líneas sólidas en la figura 5.56 son las predicciones de la ecuación de Nimomiya y Ferry (ecuación 3.102) y del modelo de Maxwell (ecuación 3.12). Es evidente que el modelo de Maxwell con un solo tiempo de relajación ( $\tau = 1/\omega_c$ ) predice mejor el módulo de relajación  $G(t)$  que el modelo de Nimomiya y Ferry.

### 5.2.3.3. EXPERIMENTOS DE INICIO DE FLUJO.

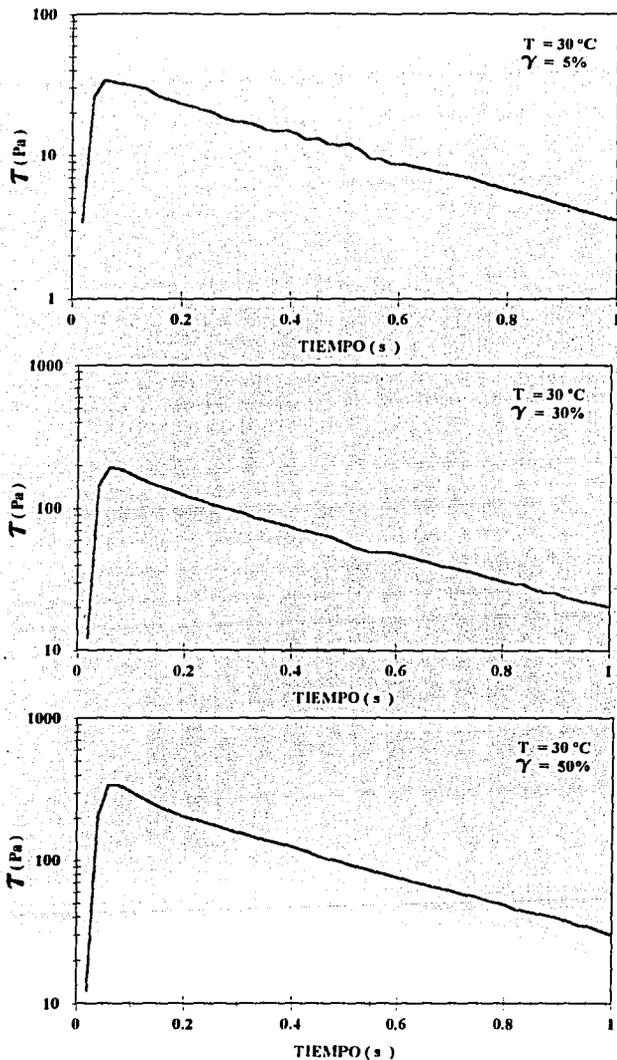
Se realizaron experimentos de inicio de flujo deformando una muestra a varias velocidades de corte. En este caso se mide el esfuerzo de corte y el esfuerzo normal como una función del tiempo. En soluciones de polímeros se ha observado la aparición de máximos cuando el valor de la velocidad de corte excede el valor de  $1/\tau_r$  (Ferry 1980). Este máximo aumenta en magnitud y aparece a tiempos más cortos al incrementarse la velocidad de corte. Este comportamiento se ha observado también



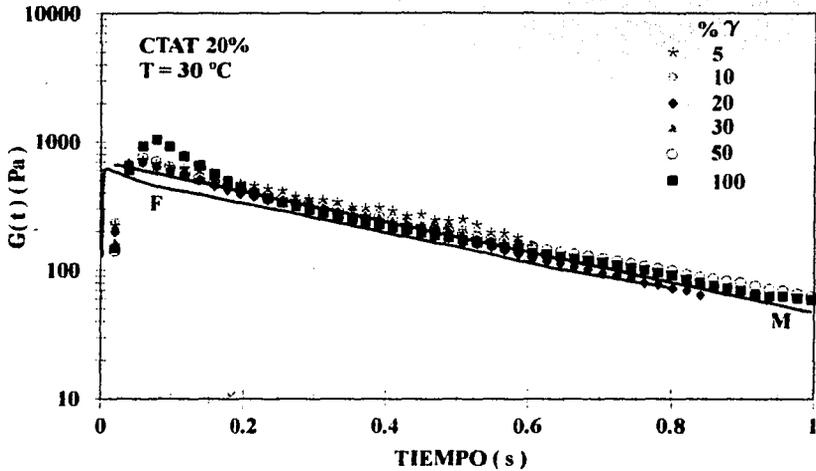
**FIGURA 5.53.** Relajación de esfuerzos después de aplicar una deformación instantánea a dos niveles de deformación para una muestra de 5% en peso de CTAT y 30 °C.



**FIGURA 5.54. Relajación de esfuerzos después de aplicar una deformación instantánea a tres niveles de deformación para una muestra de 10% en peso de CTAT y 30 °C.**



**FIGURA 5.55. Relajación de esfuerzos después de aplicar una deformación instantánea a tres niveles de deformación para una muestra de 20% en peso de CTAT y 30 °C.**



**FIGURA 5.56.** Relajación de esfuerzos como una función del tiempo a varios niveles de deformación y a 30 °C, para una muestra del 20% en peso de CTAT. Los símbolos son datos experimentales y las líneas sólidas son predicciones utilizando los modelos de Nimomiya-Ferry (F) y el modelo de Maxwell (M).

<b>% PESO CTAT</b>	<b><math>\tau_r</math> DINÁMICO ( s )</b>	<b><math>\tau_r</math> RELAJACION DE ESFUERZOS ( s )</b>
<b>5</b>	<b>2.4</b>	<b>2.3</b>
<b>10</b>	<b>0.97</b>	<b>0.91</b>
<b>15</b>	<b>0.51</b>	<b>0.56</b>
<b>20</b>	<b>0.32</b>	<b>0.42</b>
<b>30</b>	<b>0.29</b>	<b>0.40</b>

**TABLA 5.1.. Tiempos de relajación obtenidos por mediciones dinámicas y por relajación de esfuerzos a una temperatura de 30 °C.**

<b>% PESO CTAT</b>	<b><math>G_0</math> DINÁMICO ( Pa )</b>	<b><math>G_0</math> RELAJACION DE ESFUERZOS ( Pa )</b>
<b>5</b>	<b>55</b>	<b>51</b>
<b>10</b>	<b>200</b>	<b>257</b>
<b>15</b>	<b>489</b>	<b>410</b>
<b>20</b>	<b>682</b>	<b>690</b>
<b>30</b>	<b>1066</b>	<b>1020</b>

**TABLA 5.2. Módulo elástico obtenido por mediciones dinámicas y por relajación de esfuerzos de 30 °C.**

en la diferencia de esfuerzos normales,  $N_1$ , pero el máximo se desplaza a tiempos más largos.

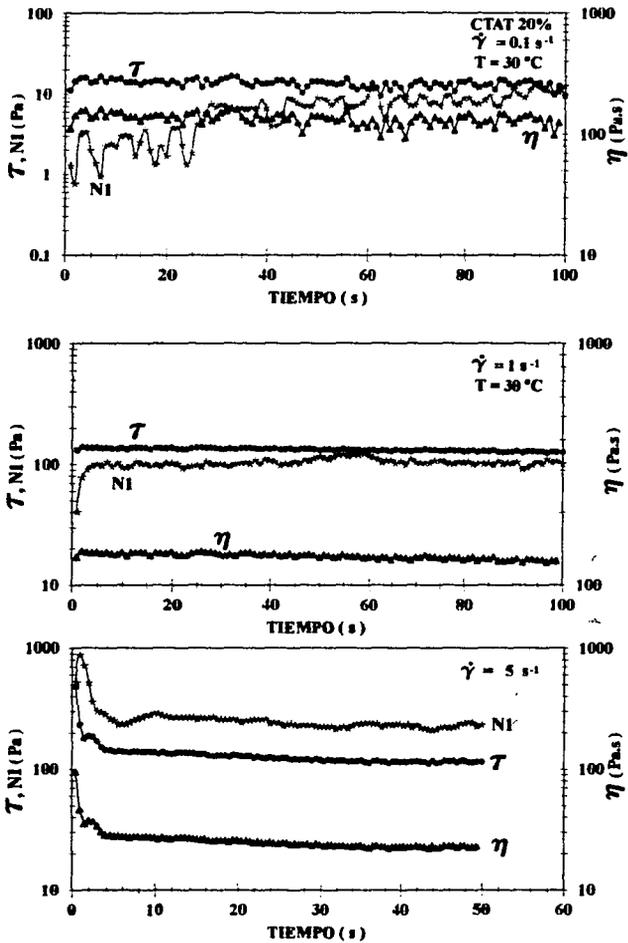
En las figuras 5.57 y 5.58, se presentan los resultados obtenidos al deformar, respectivamente a 30 y 35 °C muestras de 20% en peso de CTAT a varias velocidades de corte.

En la figura 5.57 se observa que a 30 °C el esfuerzo de corte y la primera diferencia de esfuerzos normales  $N_1$  de la muestra del 20% presentan un crecimiento monotónico con el tiempo a velocidades de corte de 0.1 y 1  $s^{-1}$ . A una velocidad de corte de 5  $s^{-1}$  el sistema presenta máximos en  $\tau$  y  $N_1$  lo cual indica un comportamiento no lineal a esta velocidad de corte. Para esta concentración y temperatura, el tiempo de relajación principal experimental es de 0.32 s, lo que significa que el régimen de viscoelasticidad no lineal teórico está dado para valores de  $\dot{\gamma} \geq 3 s^{-1}$ . Este valor es similar al observado experimentalmente. En la figura 5.57 también se observa que el esfuerzo de corte llega rápidamente al estado estacionario aún a bajas velocidades de corte, en cambio  $N_1$  necesita más tiempo para alcanzar el estado estacionario a bajas velocidades de corte.

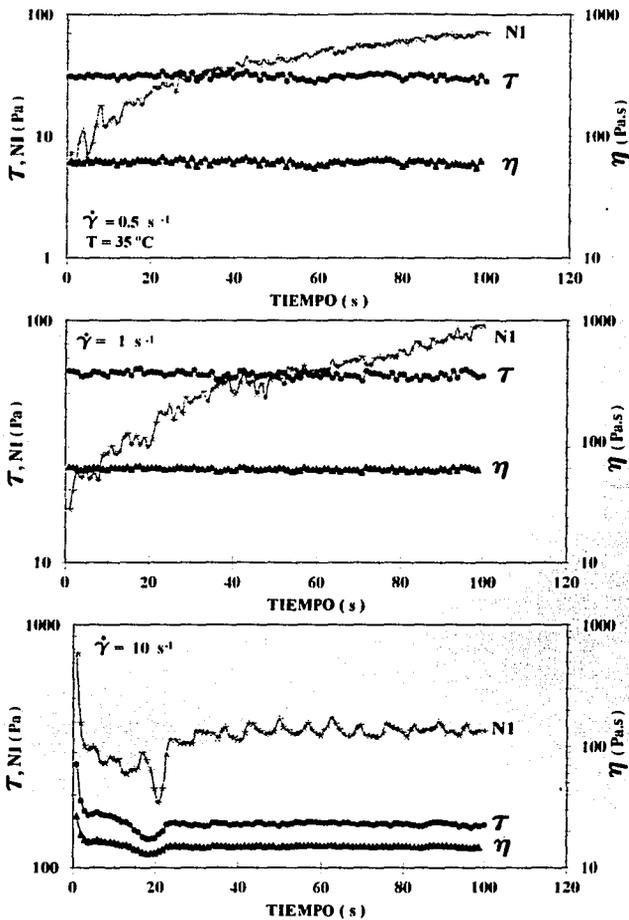
Al incrementarse la temperatura el inicio de la zona no lineal de la muestra se desplaza a velocidades de corte más altas, por ejemplo, para la muestra del 20% a 35 °C (ver figura 5.58) el sistema presenta máximos a velocidades de corte de 10  $s^{-1}$ . Para esta concentración, el tiempo de relajación principal experimental es 0.1 s lo que indica que teóricamente el régimen de viscoelasticidad no lineal está dado para valores de  $\dot{\gamma} \geq 10 s^{-1}$ , lo cual coincide con el valor obtenido experimentalmente. Aquí también se observa que la primera diferencia de esfuerzos normales  $N_1$  necesita de más tiempo que el esfuerzo de corte para alcanzar el estado estacionario a bajas velocidades de corte.

La figura 5.59 muestra el esfuerzo creciente como una función del tiempo para una muestra de 20% en peso de CTAT deformada a una velocidad de corte de 0.5  $s^{-1}$  y una temperatura de 30 °C. Los símbolos llenos son datos experimentales y la línea sólida es la predicción usando el modelo de Maxwell. Con el tiempo característico obtenido del cruce de  $G'$  y  $G''$  de los experimentos de barridos de frecuencia. Es evidente en esta figura que la predicción es excelente, lo cual confirma la linealidad y la precisión de los datos experimentales.

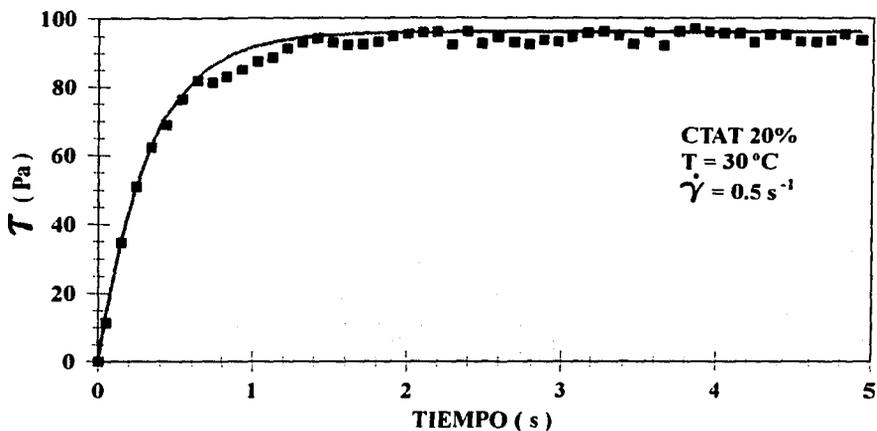
En las figuras 5.60a se presenta el esfuerzo de corte como una función del tiempo a tres diferentes velocidades de corte y a una temperatura de 30 °C. Aquí las líneas sólidas son solo ayuda para apreciar mejor el comportamiento reológico. De esta figura es claro que esta muestra presenta un comportamiento no lineal a  $\dot{\gamma} > 1 s^{-1}$ . Para esta muestra el tiempo de relajación principal es de 0.28 s, por lo tanto la velocidad de corte crítica teórica debe ser  $\geq 4 s^{-1}$ . Este valor se aproxima al observado experimentalmente. Se puede observar que en la zona lineal ( $\dot{\gamma} = 1 s^{-1}$ ), el esfuerzo alcanza rápidamente el estado estacionario. Así mismo, note que la magnitud del máximo se incrementa con la velocidad de corte. En la figura 5.60b se muestra las predicciones del esfuerzo de corte obtenidas al utilizar el modelo corrotacional de Jeffreys (ecuación 3.95). En esta figura se observa que el modelo predice en forma



**FIGURA 5.57.** Barridos de tiempo a velocidad de corte constante para 20% en peso de CTAT a  $30^\circ\text{C}$ .



**FIGURA 5.58.** Barridos de tiempo a varias velocidades de corte para el 20% en peso de CTAT a 35 °C.



**FIGURA 5.59.** Predicción del esfuerzo de corte utilizando el modelo de Maxwell, para una muestra de 20% en peso de CTAT a 30°C, deformada a una velocidad de corte de  $0.5 \text{ s}^{-1}$ . Los símbolos son datos experimentales y la línea sólida son las predicciones.

satisfactoria los datos obtenidos a una velocidad de corte de  $1 \text{ s}^{-1}$ . En cambio, el modelo no predice el comportamiento reológico en los experimentos realizados a velocidades de corte de 5 y  $10 \text{ s}^{-1}$ . Es evidente que el modelo predice solo cualitativamente el máximo que se presenta a altas velocidades de corte, pero desplazado a tiempos más cortos (0,31 s a una velocidad de corte de  $5 \text{ s}^{-1}$  y 0,16 s a  $10 \text{ s}^{-1}$ ). Es obvio que este modelo presenta oscilaciones amortiguadas, las cuales son deficiencias inherentes del mismo.

En la figura 5.61a se presenta la primera diferencia de esfuerzos normales como una función del tiempo medida a tres diferentes velocidades de corte y a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las líneas sólidas son solo ayuda para apreciar mejor el comportamiento reológico. Al igual que en el esfuerzo de corte, el comportamiento reológico no lineal se presenta a velocidades de corte  $\dot{\gamma} > 1 \text{ s}^{-1}$ . También se observa que los máximos no son tan pronunciados como los en el esfuerzo de corte.

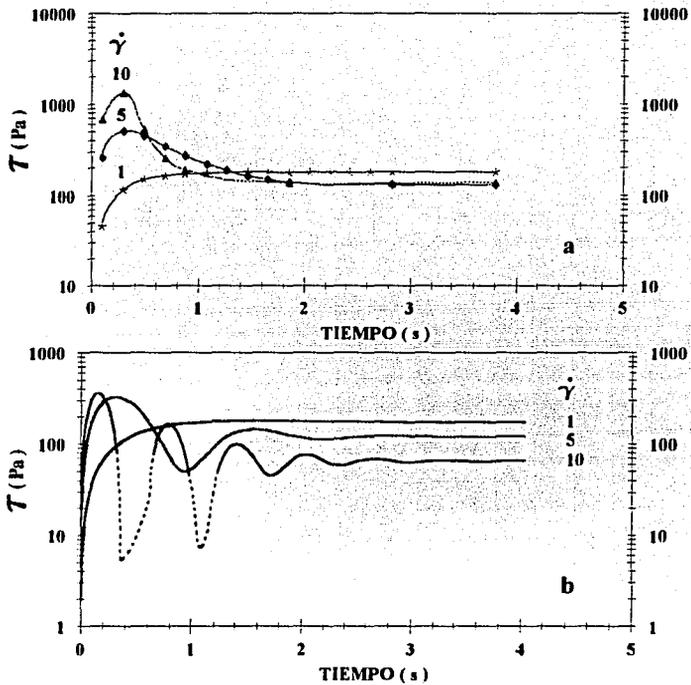
En la figura 5.61b se presentan las predicciones para la primera diferencia de esfuerzos normales del modelo de Jeffreys (ecuación 3.96). El modelo predice solo cualitativamente los esfuerzos normales; además los máximos teóricos se presentan a tiempos más cortos que los experimentales (0,62 s a una velocidad de corte de  $5 \text{ s}^{-1}$  y 0,31 s a  $10 \text{ s}^{-1}$ ). Al igual que en las predicciones del esfuerzo de corte, el modelo exhibe oscilaciones amortiguadas aunque no tan pronunciadas.

Es evidente que el modelo de Jeffreys no es un modelo adecuado para el sistema CTAT/ $\text{H}_2\text{O}$  ya que solo predice en forma cualitativa el comportamiento reológico.

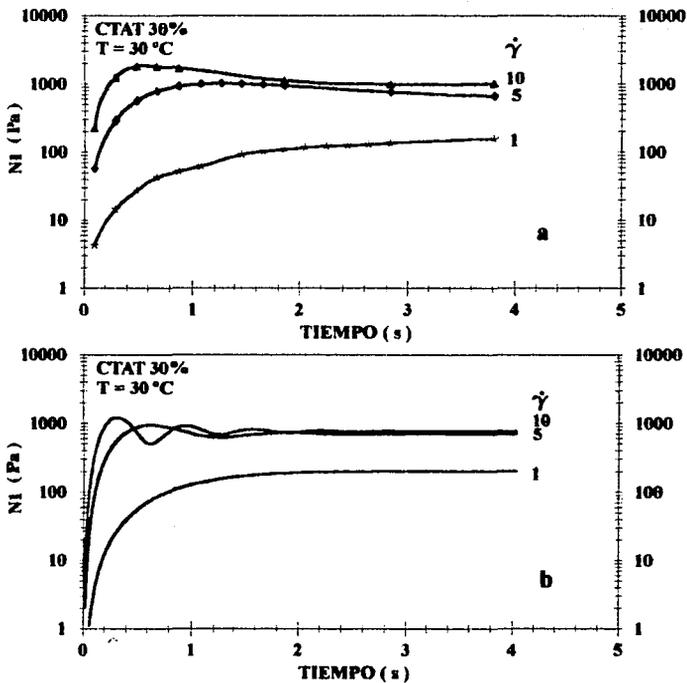
#### 5.2.3.4. EXPERIMENTOS DE CORTE INTERRUMPIDO.

En la figura 5.62 se presenta el esfuerzo como una función del tiempo obtenido en los experimentos de corte interrumpido para una muestra de solución micelar con concentración de 20% en peso de CTAT, al ser deformada a una velocidad de corte de  $2 \text{ s}^{-1}$  y  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Una vez que el esfuerzo alcanza el estado estacionario, se interrumpe el corte y se dejó reposar la muestra durante 1, 10 y 20 segundos, esto con el objeto de medir el grado de recuperación de la muestra con el tiempo de reposo  $t_r$ , al término del cual se deformó la muestra a la misma velocidad de corte ( $2 \text{ s}^{-1}$ ). En esta figura se observa que el esfuerzo de corte presenta un máximo ( $\tau_m$ ) y que alcanza el estado estacionario en un tiempo de 20 segundos. Al iniciar de nuevo la deformación después del reposo ( $t_r$ ), se observa en esta figura que el máximo ( $\tau_m$ ) se recupera en tiempos cortos (1 segundo).

En la figura 5.63 se observa el esfuerzo como una función del tiempo obtenido al deformar una muestra de cristales líquidos hexagonales de 30% en peso de CTAT a una velocidad de corte de  $2 \text{ s}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . En este caso la muestra se dejó reposar durante 0,5, 1 y 10 segundos después de interrumpir el corte. A esta velocidad de corte el sistema exhibe un máximo ( $\tau_m$ ) y a diferencia de la muestra de 20% en peso de CTAT, la recuperación presenta una mayor dependencia con el tiempo.



**FIGURA 5.60. Datos de esfuerzo de corte experimentales a 30 °C (a) y teóricos evaluados con el modelo corrotacional de Jeffreys (b) como una función del tiempo y de la velocidad de corte para una muestra de 30% en peso de CTAT.**



**FIGURA 5.61. Datos de la primera diferencia de esfuerzos normales experimentales a 30 °C (a) y teóricos evaluados con el modelo corrotacional de Jeffreys (b) como una función del tiempo y la velocidad de corte para una muestra de 30% en peso de CTAT.**

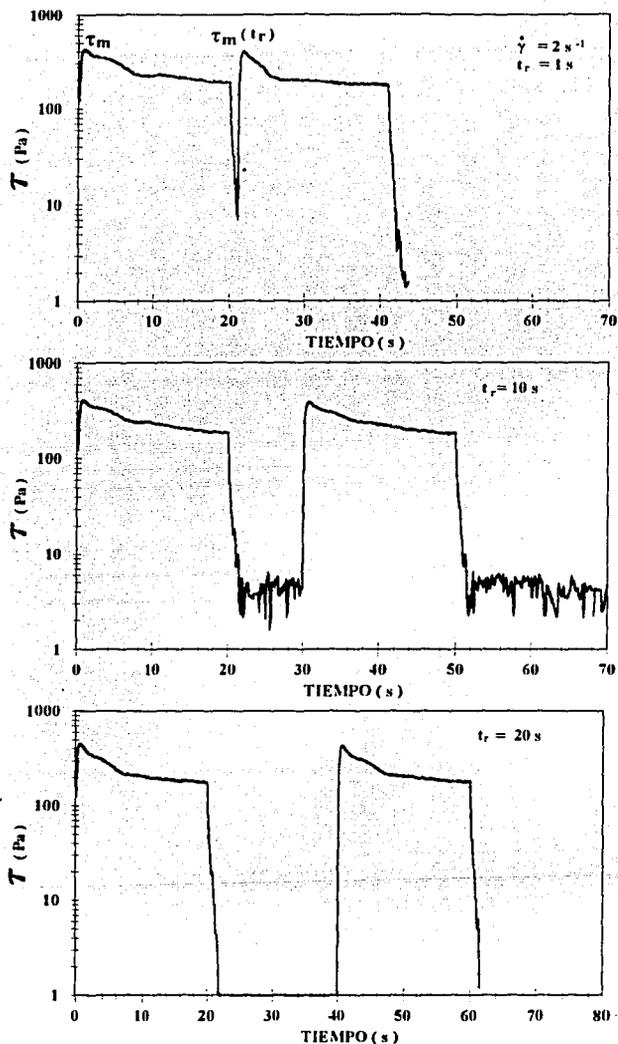
En la gráfica 5.64 se presenta el esfuerzo de corte cuando la muestra de 30% en peso de CTAT es deformada a una velocidad de corte de  $3 \text{ s}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . El sistema presenta un máximo es evidente también que a esta velocidad de corte, la muestra se recupera más lentamente que cuando se deforma a velocidades de corte más bajas.

El esfuerzo máximo normalizado ( $\tau_m(t_r)/\tau_m$ ) como una función del tiempo de descanso  $t_r$  para las muestras de 20 y 30% en peso de CTAT se muestra en la figura 5.65. Se puede observar que la muestra de 30% en peso de CTAT se recupera en forma mucho más lenta que la de 20% en peso aún cuando se deforman a la misma velocidad de corte. Es evidente también que la velocidad y el grado de recuperamiento dependen de la velocidad de corte a la que se deforma la muestra. Esta diferencia se debe básicamente que a 20% en peso en CTAT se tiene una solución micelar isotrópica (I), mientras que a 30% en peso de CTAT el sistema forma cristales líquidos hexagonales ( $H_1$ ) (ver diagrama de fases). Cuando se deforma la muestra de 30% en peso se destruye estructura y al aumentarse la velocidad de corte, el grado de destrucción de estructura es mayor, lo que ocasiona que el tiempo de recuperación aumente.

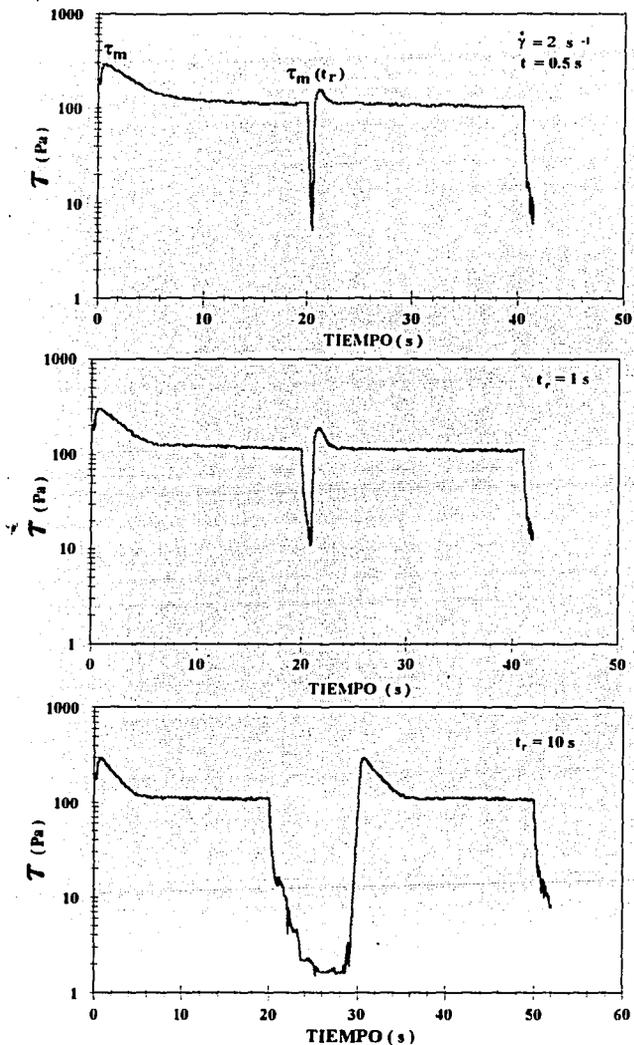
### 5.2.3.5. EXPERIMENTOS EN ESTADO ESTACIONARIO.

#### 5.2.3.5.1. EXPERIMENTOS DE BARRIDO DE VELOCIDAD DE CORTE.

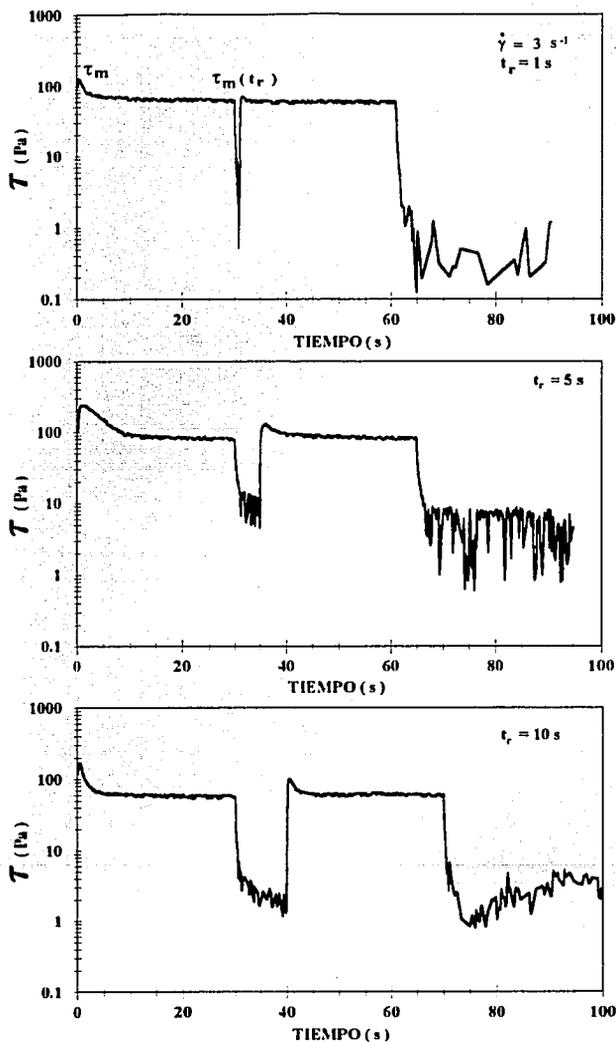
En la figura 5.66 se presentan el esfuerzo de corte,  $\tau(\dot{\gamma})$ , la primera diferencia de esfuerzos normales,  $N_1(\dot{\gamma})$  y la viscosidad de corte,  $\eta(\dot{\gamma})$ , la muestra de 15% en peso de CTAT como una función de la velocidad de corte medidas a 30, 35 y 40  $^\circ\text{C}$ . El barrido de velocidad de corte se realizó de 0.1 a  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Se puede observar que a 30  $^\circ\text{C}$ , el esfuerzo  $\tau(\dot{\gamma})$  aumenta a bajas velocidades de corte, alcanzando después un valor constante que se mantiene de  $1.6$  a  $30 \text{ s}^{-1}$ . A velocidades más altas el esfuerzo decrece de nuevo presentando un mínimo a  $250 \text{ s}^{-1}$ . Por otro lado, la viscosidad  $\eta(\dot{\gamma})$  exhibe una zona newtoniana a bajas velocidades de corte; a velocidades de corte más altas, la viscosidad disminuye con una pendiente de  $-1$  ("shear thinning"). Este comportamiento coincide en donde el esfuerzo presenta un valor constante. A altas velocidades de corte el comportamiento es similar al exhibido por el esfuerzo de corte. En contraste, la primera diferencia de esfuerzos normales  $N_1(\dot{\gamma})$  muestra un ligero crecimiento monótonico con la velocidad de corte, presentando un pequeño máximo en donde el esfuerzo de corte decae. A temperaturas más altas el comportamiento es similar excepto que existe un desplazamiento a velocidades de corte más altas; debido a este efecto el mínimo en el esfuerzo ya no se observa en el experimento realizado a 40  $^\circ\text{C}$ .



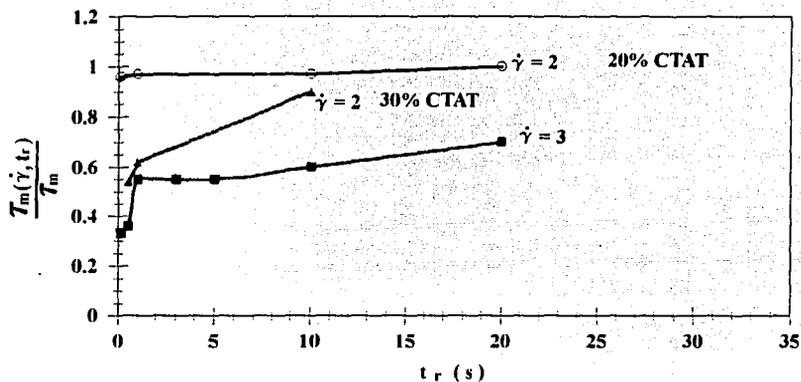
**FIGURA 5.62.** Barridos de tiempo a velocidad de corte constante efectuados a 30 °C con un tiempo de descanso indicado en cada figura para 20% en peso de CTAT .



**FIGURA 5.63.** Barridos de tiempo a velocidad de corte constante efectuadas a  $30^\circ\text{C}$  con un tiempo de descanso indicado en cada figura para 30% en peso de CTAT.



**FIGURA 5.64.** Barridos de tiempo a velocidad de corte constante efectuados a 30 °C con un tiempo de descanso indicados en cada figura para 30% en peso de CTAT .



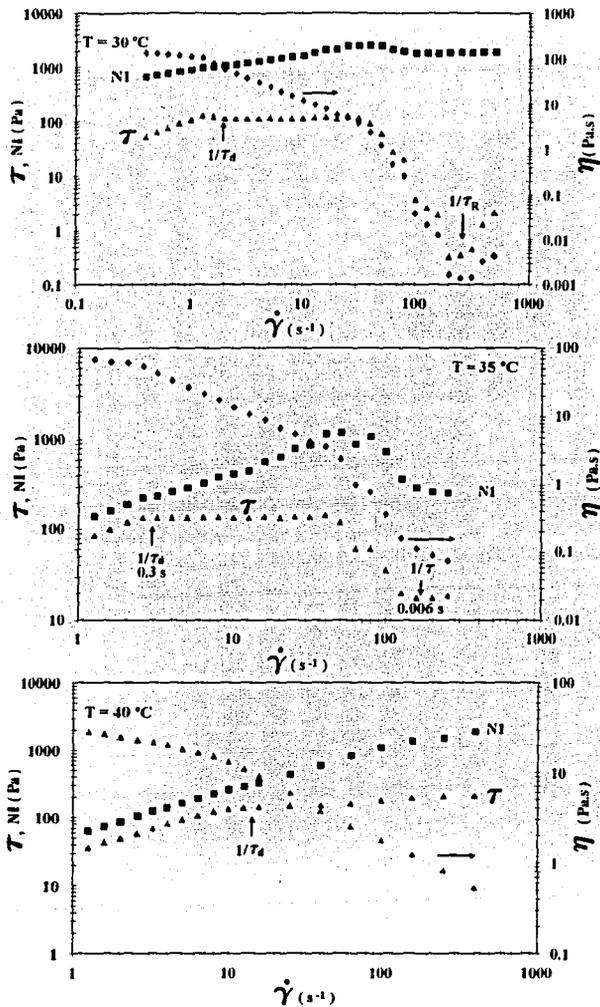
**FIGURA 5.65.** Esfuerzo máximo normalizado  $\tau_m(\dot{\gamma}, t_r)/\tau_m$  como una función del tiempo de reposo después de interrumpir el corte a 30°C. Los símbolos llenos representan los experimentos realizados para la muestra de 30% en peso de CTAT y los símbolos vacíos los experimentos para la muestra de 20% .

En la figura 5.67 se presentan los resultados obtenidos para una muestra de 20% en peso de CTAT a 30, 35 y 40 °C. El barrido de velocidad de corte se realizó de 0.1 a 100 s<sup>-1</sup>. Es evidente que el comportamiento cualitativo exhibido por el sistema a este régimen de concentración es similar al que presenta la muestra de 15 % en peso de CTAT. La pendiente de la viscosidad de corte en la región en donde disminuye con la  $\dot{\gamma}$  es de -1 en todo el intervalo de temperaturas y concentraciones estudiado.

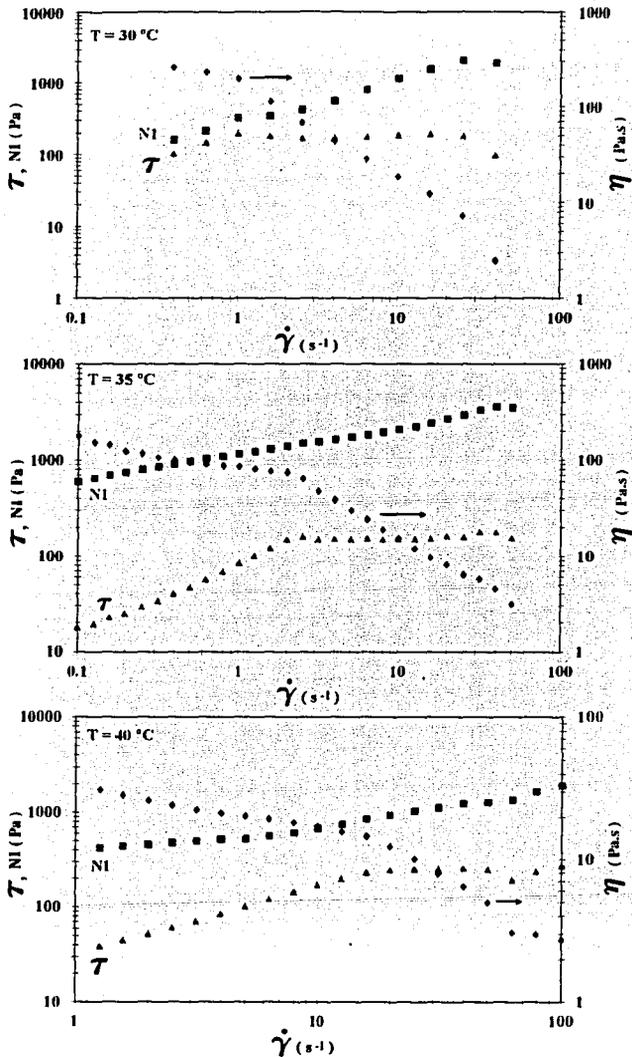
Es interesante indicar que la teoría de Doi y Edwards (1986) predice un máximo en el esfuerzo a  $\dot{\gamma} = 1/\tau_d$ , un mínimo a  $\dot{\gamma} = 1/\tau_R$  (donde  $\tau_d$  y  $\tau_R$  son los tiempos de desenredamiento y de Rouse, respectivamente) y un incremento a altas frecuencias. En polímeros flexibles monodispersos, la relación de los tiempos de relajación es aproximadamente igual a  $M/Me$  (donde  $M$  es el peso molecular del polímero y  $Me$  el peso molecular entre entrelazamientos). Esta relación puede proveer información sobre la densidad de entrelazamientos en el sistema.

Suponiendo que la cantidad  $M/Me$  puede ser estimada de la relación de los tiempos de relajación  $\tau_d$  y  $\tau_R$  (figura 5.66), por ejemplo, se obtiene que la densidad de enredamiento a 30 °C, es cerca de tres veces mayor que a 35 °C, lo cual indica una disminución en el grado de enredamiento cuando la temperatura se incrementa en 5 °C.

Resulta interesante comparar las propiedades reológicas oscilatorias con las obtenidas a régimen de corte constante en estado estacionario. La figura 5.68 muestra simultáneamente la variación de  $\eta(\dot{\gamma})$  y  $\eta(\omega)$  para una muestra de 30% en peso de CTAT a 30 °C, cuando la muestra es deformada aumentando la velocidad de corte (figura 5.68a) y disminuyéndola (figura 5.68b). Se puede observar en ambos casos que  $\eta(\dot{\gamma})$  y  $\eta(\omega)$  coinciden en el límite cuando  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  como predice la ecuación (3.103). En la figura 5.68a se observa que  $\eta(\dot{\gamma})$  y  $\eta(\omega)$  coinciden en casi todo el intervalo de frecuencias y velocidades de corte, presentando una pendiente de -1. Sin embargo, se observan diferencias notables cuando el barrido de velocidad se realiza disminuyendo la velocidad de corte (figura 3.68b). En este caso la viscosidad de corte es menor que la viscosidad dinámica. Esta disminución se deriva de los efectos de orientación generados a altas velocidades de corte que se mantienen al disminuir la velocidad de corte. Bajo estas condiciones es evidente que la modificación de la estructura generada a altas velocidades de corte induce viscosidades menores que en el régimen oscilatorio lineal. Este no es el caso cuando se incrementa la velocidad de corte puesto que produce un cambio gradual en la estructura.



**FIGURA 5.66.** Esfuerzo de corte ( $\tau$ ), primera diferencia de esfuerzos normales ( $N_1$ ) y viscosidad de corte ( $\eta$ ) como una función de la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) para una muestra de 15 % en peso de CTAT a 30, 35 y 40 °C.



**FIGURA 5.67.** Esfuerzo de corte ( $\tau$ ), primera diferencia de esfuerzos normales ( $N_1$ ) y viscosidad de corte ( $\eta$ ) como una función de la velocidad de corte para una muestra de 20 % en peso de CTAT a 30, 35 y 40 ° C.

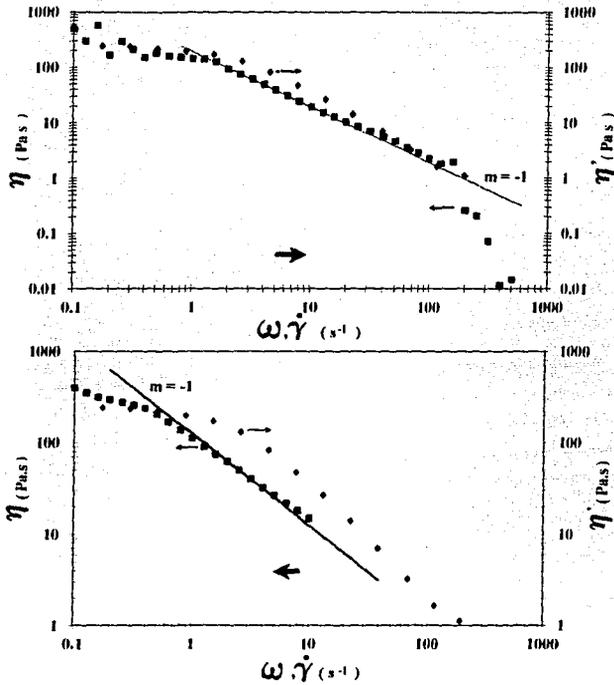
La figura 5.69 presenta la variación de  $\eta(\dot{\gamma})$  y  $\eta(\omega)$  con la velocidad de corte ascendente y la frecuencia para una muestra de 15% en peso de CTAT medidas a 30, 35 y 40 °C. Se puede observar que  $\eta(\dot{\gamma})$  y  $\eta(\omega)$  exhiben una pendiente de -1.5 tanto a 30 como a 35 °C, excepto a altas frecuencias. El modelo de Doi y Edwards predice que  $\eta(\dot{\gamma}) \approx \dot{\gamma}^{-3/2}$  cuando  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$  (Doi y Edwards, 1986). Cuando la temperatura se incrementa a 40 °C se puede observar que la pendiente cambia a -1, la misma pendiente se observó para la muestra de 20% en peso de CTAT a 30, 35 y 40 °C, cuando la velocidad de corte se incrementa.

Los resultados en la figura 5.68 manifiestan que a altas concentraciones en CTAT, en donde se forman cristales líquidos,  $\eta(\dot{\gamma})$  es muy sensible a la historia de deformación debido a la modificación de la estructura. A concentraciones más bajas donde se tiene una solución micelar isotrópica, el corte genera un nivel de estructura que produce una pendiente de -1.5 a 30 y 35 °C (figura 5.69).

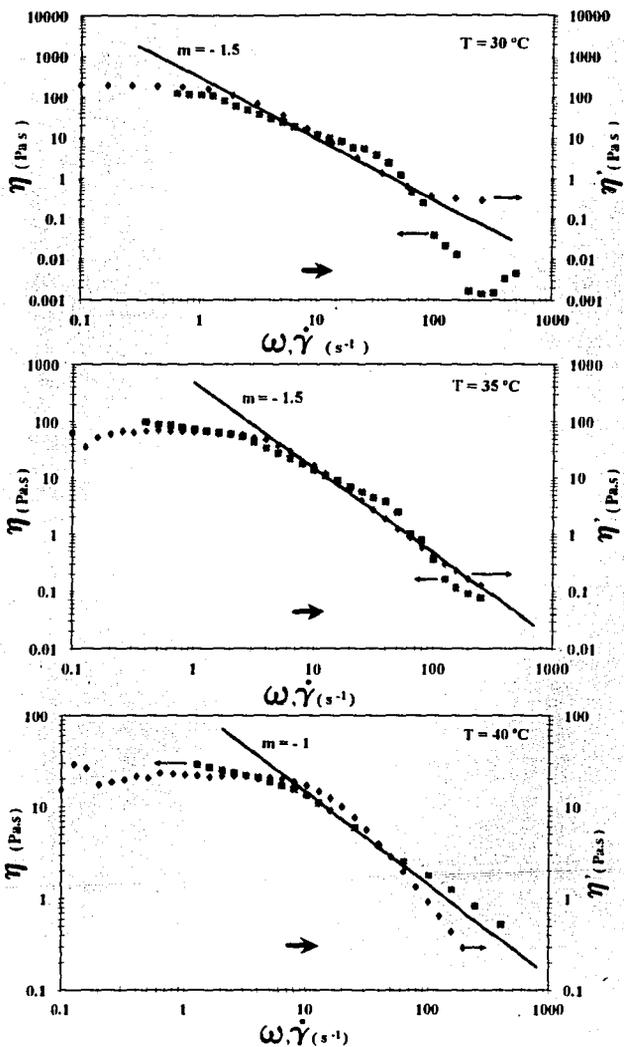
El coeficiente de esfuerzos normales  $\psi_1 = N_1/\dot{\gamma}^2$  se compara con  $G'/\omega^2$  en la figura 5.70 para una muestra de 30% en peso de CTAT a 30°C. La figura 5.70 a y b comparan los datos de  $\psi_1$  obtenidos al incrementar y disminuir la velocidad de corte respectivamente. Se puede observar que la pendiente es igual a -1.6 en ambos casos lo cual indica que la primera diferencia de esfuerzos normales  $N_1$  no es afectada por la historia de deformación. Como se observa en esta figura, los datos lineales y no lineales se superponen en casi todo el intervalo de frecuencia y velocidad de corte estudiados. Esto indica que se pueden obtener valores de  $N_1$  a partir de experimentos oscilatorios de  $G'$ . Esto contrasta con los resultados obtenidos por Rehage et al. (1991) para el sistema cloruro de cetiltrimetilpiridinio/salicilato de sodio/agua, donde encontraron que  $\psi_1$  solo coincide con  $G'/\omega^2$  a bajas frecuencias y velocidades de corte. Esto indica que el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O se comporta linealmente aún a altas velocidades de corte.

Como en el caso de la variación de la viscosidad, el coeficiente de esfuerzos normales muestra un cambio en la pendiente a bajas concentraciones. A una concentración de 15% en peso de CTAT, el sistema presenta una pendiente de -1.8 excepto a 40 °C donde la pendiente cambia a -1.6 (figura 5.71).

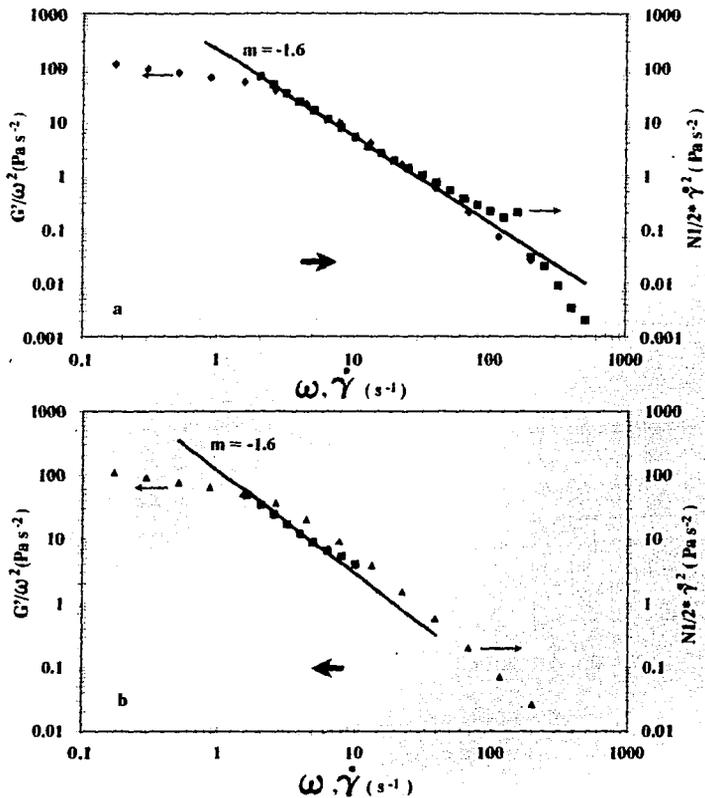
En suma, a concentraciones donde se tiene una solución isotrópica de micelas cilíndricas, el sistema presenta pendientes de -1.8 y -1.5 para  $\psi_1$  y  $\eta(\dot{\gamma})$ , respectivamente, tanto a 30 como a 35 °C. Para concentraciones y temperaturas más altas, las pendientes cambian a -1.6 y -1.0, respectivamente.



**FIGURA 5.68. Comparación entre la viscosidad dinámica  $\eta'$  ( $\omega$ ) y la viscosidad de corte  $\eta$  ( $\dot{\gamma}$ ) para una muestra de 30 % en peso de CTAT a 30° C (a) cuando se incrementa la velocidad de corte y (b) cuando se disminuye.**



**FIGURA 5.69.** Comparación entre la viscosidad dinámica  $\eta'$  ( $\omega$ ) y la viscosidad de corte  $\eta$  ( $\dot{\gamma}$ ) para una muestra de 15 % en peso de CTAT medias a 30, 35 y 40° C.



**FIGURA 5.70.** Comparación entre  $G'/\omega^2$  y  $N_1/2\dot{\gamma}^2$  para una muestra de 30 % en peso de CTAT a 30° C a) cuando se incrementa (a) y (b) cuando se disminuye la velocidad de corte.

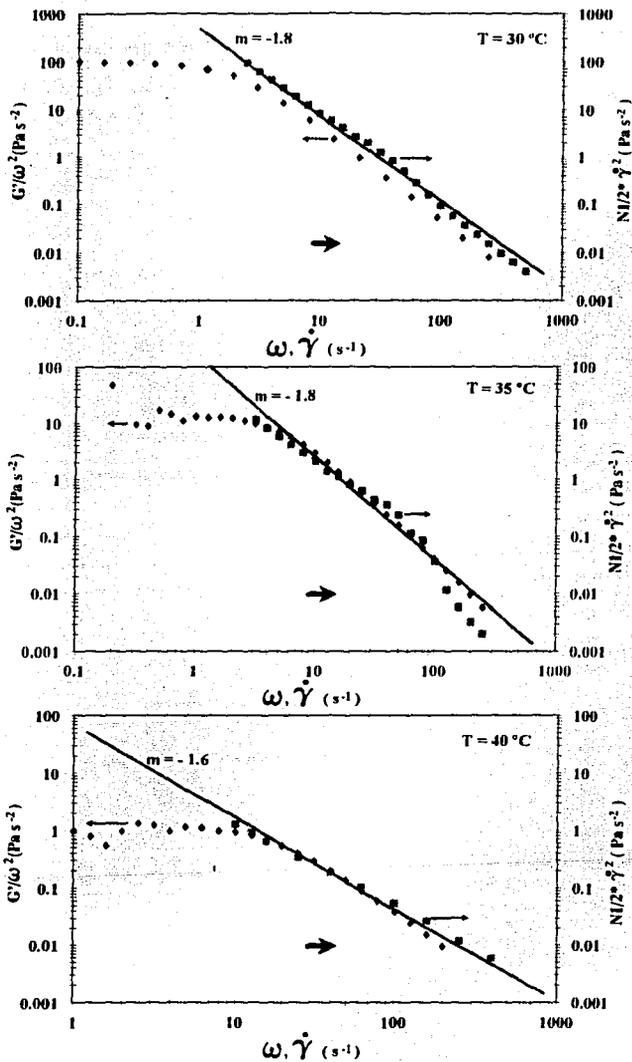
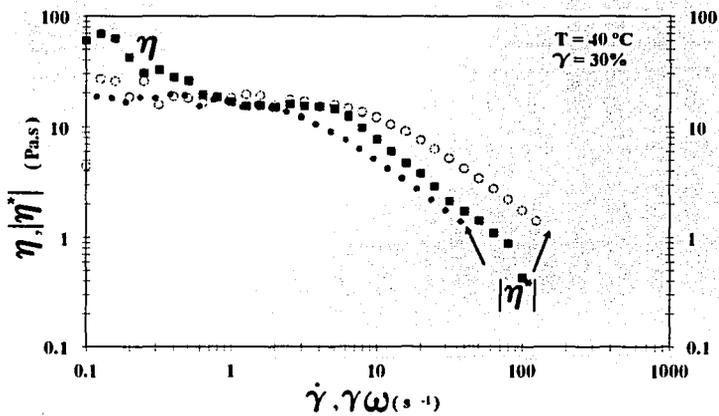
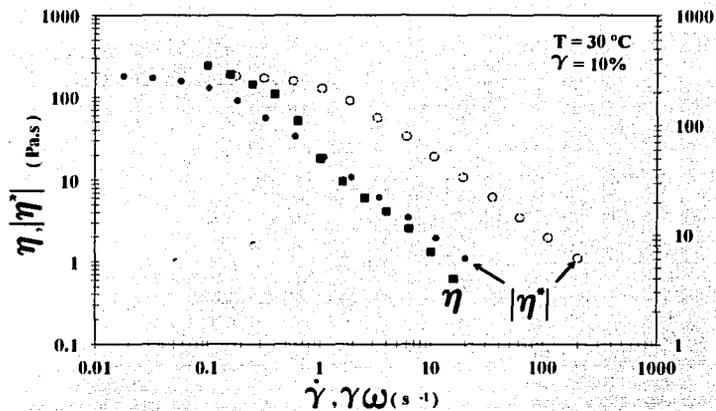


Figura 5.71. Comparación entre  $G'/\omega^2$  y  $N_1/2\dot{\gamma}^2$  para una muestra de 15 % en peso de CTAT a 30, 35 y 40° C.

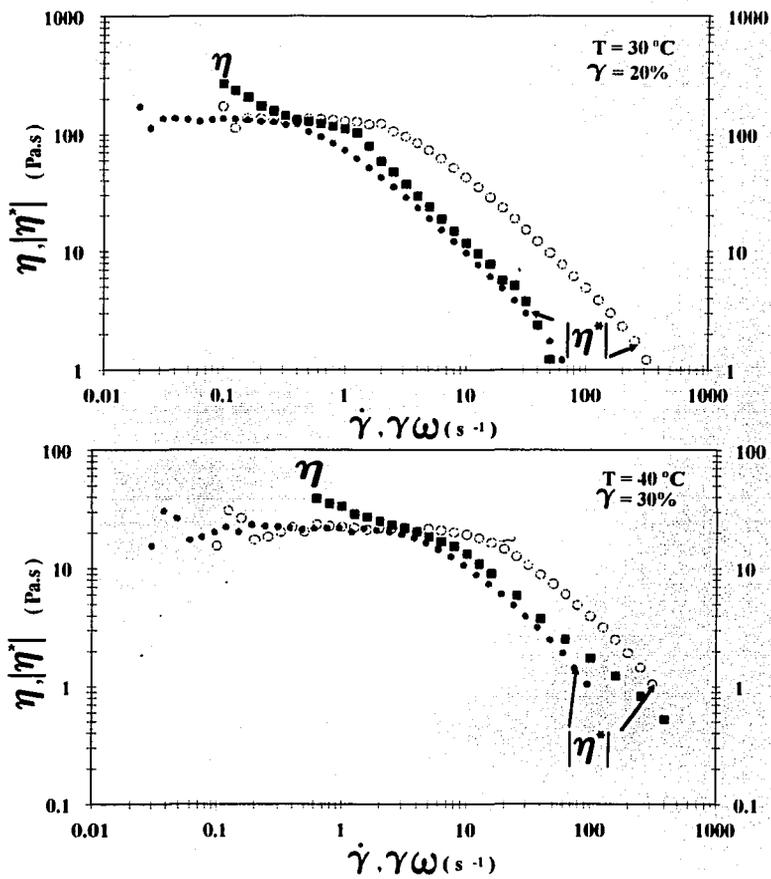
En la figuras 5.72 a 5.74, se presenta la comparación entre el módulo de la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)$  y la viscosidad de corte  $\eta(\dot{\gamma})$  en estado estacionario para las muestras de 10, 15 y 20% en peso de CTAT medidas a 30 y 40 °C.

En estas figuras se puede observar que la curva de viscosidad compleja (círculos) no se superpone a la curva de viscosidad de corte (cuadros llenos), lo cual implica que la regla de Cox-Merz (1958) no se cumple en este sistema. Esta discrepancia posiblemente este relacionada al fenómeno de orientación, rompimiento y agregación de los microdominios debido al flujo cortante, particularmente a altas velocidades de deformación. En general este comportamiento se observó en todo el intervalo de concentraciones y temperaturas estudiado.

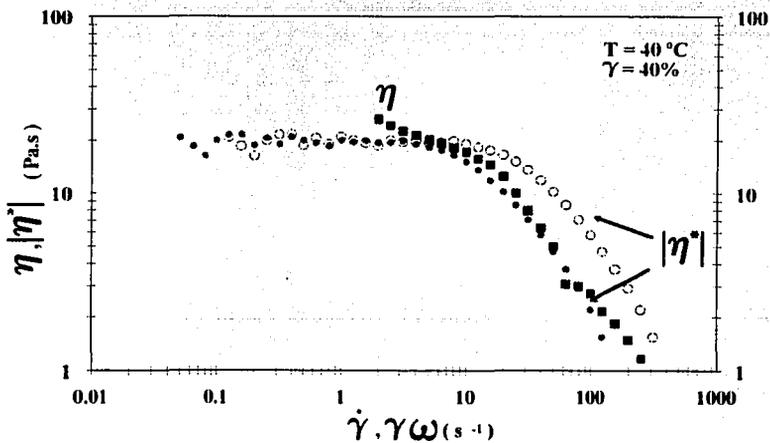
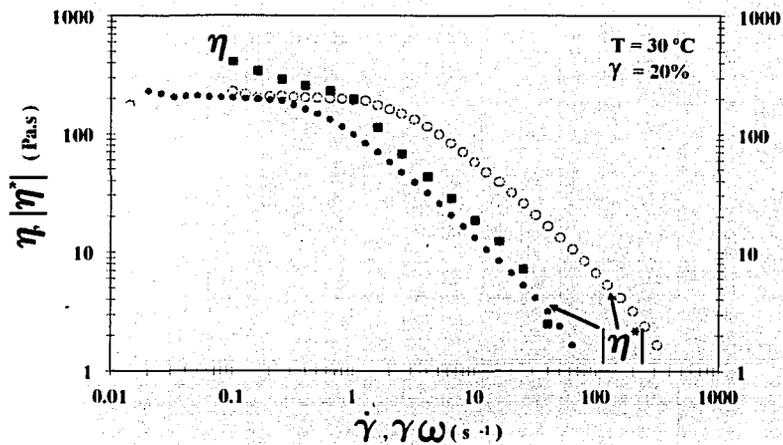
Doraiswami et al. (1991) propusieron "la regla extendida de Cox-Merz" para suspensiones concentradas y otros materiales que presentan esfuerzos de cedencia. En este caso la viscosidad compleja se grafica como una función de la "velocidad de corte efectiva",  $\dot{\gamma}_{e\pi} = \gamma\omega$ , donde  $\gamma$  es la deformación aplicada a la muestra en el experimento. Se puede observar que al aplicar la regla extendida de Cox-Merz la curva de viscosidad compleja (círculos) se corre a valores menores de frecuencia (puntos) superponiéndose con la curva de viscosidad de corte. La regla "extendida de Cox-Merz" se cumplió en todo el intervalo de concentración y temperatura estudiado.



**FIGURA 5.72.** Comparación entre la viscosidad de corte  $\eta(\dot{\gamma})$  y la viscosidad compleja  $|\eta^*|$  para una muestra de 10 % en peso de CTAT a 30 y 40 °C.



**FIGURA 5.73.** Comparación entre la viscosidad de corte  $\eta(\dot{\gamma})$  y la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)$  para una muestra de 15 % en peso de CTAT a 30 y 40° C.



**FIGURA 5.74.** Comparación entre la viscosidad de corte  $\eta(\dot{\gamma})$  y la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)$  para la muestra de 20 % en peso de CTAT a 30 y 40 °C.

### 5.2.3.6. EXPERIMENTOS DE BARRIDOS DE ESFUERZO.

Se realizaron experimentos de tixotropía midiendo la variación de la velocidad de corte al incrementar y disminuir el esfuerzo de corte en forma logarítmica. Si la muestra que se analiza es sensible a la deformación de corte, las dos curvas no coinciden, causando un ciclo de histéresis que es señal característica de una sustancia tixotrópica. El área que engloba este ciclo es una indicación del grado de cambio estructural en la muestra (Green y Weltmann, 1943; Shoemaker y Figoni, 1984).

Los experimentos se realizaron en un intervalo de concentraciones de 0.6 a 30% y de temperaturas de 25 a 60 °C; en todos los casos el tiempo utilizado fue de 2 minutos tanto en el modo creciente como decreciente.

En la figura 5.75 se presentan los resultados obtenidos al aplicar un barrido de esfuerzo ascendente y descendente a una muestra de 1% en peso de CTAT a 25, 30 y 40 °C. Los barridos se realizaron en un intervalo de esfuerzo de 0.06-10 Pa. Se observa en esta figura que a 25 °C, el sistema es tixotrópico. Se puede ver que al incrementarse la temperatura (30 y 35 °C) las curvas descendente y ascendente se cruzan presentando un comportamiento reopéctico a bajas velocidades de corte y tixotrópico a altas velocidades de corte. Esto indica que a estas temperaturas se generan estructuras que presentan viscosidades mayores que el estado inicial. Se observa también un incremento en el área de tixotropía con la temperatura presentando el valor máximo a 35 °C; el área disminuye a temperaturas más elevadas. En esta figura se observa también que el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O presenta esfuerzos de cedencia que disminuyen con la temperatura. A 25 °C el esfuerzo de cedencia inicial es mayor que el esfuerzo de cedencia final lo que indica que al término del experimento se tiene una estructura más fluida posiblemente debido al alineamiento producido por flujo. Este comportamiento ha sido observado en cristales líquidos lamelares formados por surfactantes no iónicos/H<sub>2</sub>O (Paasch et al., 1989). Al incrementarse la temperatura a 30 y 35 °C el esfuerzo de cedencia inicial es menor que el esfuerzo final por las mismas razones comentadas anteriormente. No fue posible evaluar el esfuerzo de cedencia a 40 °C debido a que este valor queda fuera del límite de medición y confiabilidad del reómetro. Por otro lado se observa que la viscosidad de corte a 25 °C disminuye con la velocidad de corte tanto en la curva descendente como ascendente, excepto a 0.1 s<sup>-1</sup> en la curva descendente en donde es independiente de la velocidad de corte. Esto indica que el sistema presenta las tres zonas de flujo propuestas por Onogi y Asada (1980): la primera, a bajas velocidades de corte, en donde disminuye con la velocidad de corte que estos autores asociaron al rompimiento de los dominios de cristales líquidos, seguida de una zona Newtoniana para después disminuir de nuevo a elevadas velocidades de corte el cual asociaron al alineamiento de la microestructura. Este fenómeno ha sido observado por otros autores en cristales líquidos poliméricos formados por moléculas cilíndricas rígidas (Berry, 1976; Onogi y Asada, 1980; Wissbrun, 1981). En la curva ascendente la zona Newtoniana se desplaza a velocidades de corte más elevadas. Se observa también que la viscosidad en el

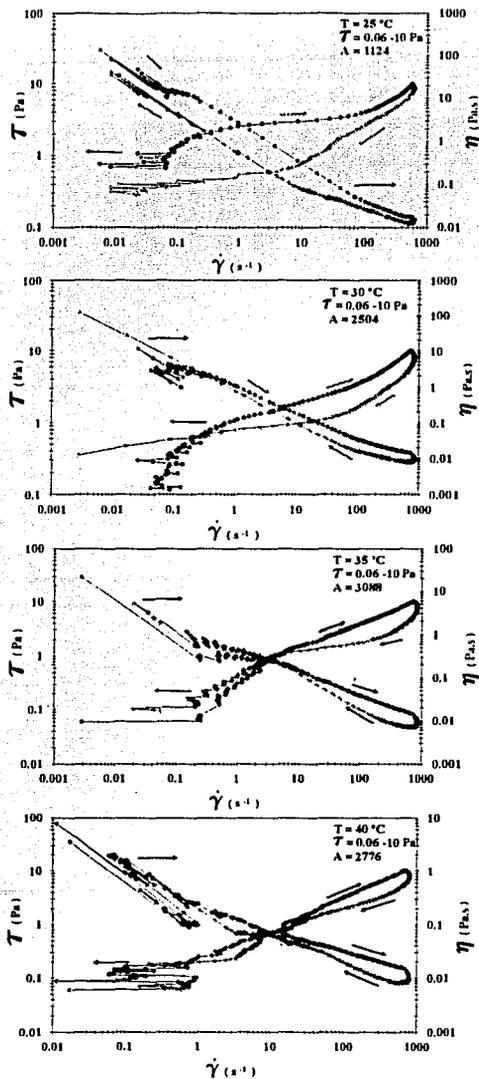


FIGURA 5.75. Barrido de esfuerzos de 0.06-10 Pa, aplicado a una muestra de 1% en peso de CTAT a 25, 30, 35 y 40° C.

modo descendente es menor que en el ascendente lo que concuerda con los resultados obtenidos en los barridos de velocidad de corte. Al incrementarse la temperatura la zona de viscosidad constante prácticamente desaparece. Esto se ve en los experimentos realizados a 30 y 40 °C. En la figura 5.76 se presenta el resultado obtenido para la muestra de 3% en peso de CTAT a 30 °C y en donde, se observa que a esta temperatura se observa reopexia, presentando un cambio a tixotrópico a altas velocidades de corte, el cual fue también observado en dispersiones de cristales líquidos lamelares formados por AOT/H<sub>2</sub>O y DDAB/H<sub>2</sub>O (ver resultados reológicos de los sistemas AOT/H<sub>2</sub>O y DDAB/H<sub>2</sub>O). El fenómeno reopéctico ha sido observado en sistemas de poliácridamida hidrolizada (Chen et al., 1988) y en soluciones de polímeros cerca de los límites de solubilidad (Crane y Schifefer, 1957; Savins, 1968). Es interesante indicar que a esta temperatura y concentración, el tiempo de relajación principal del sistema presenta un máximo (ver figura 5.47). Es evidente que la viscosidad en el modo decreciente es menor que la viscosidad en el modo creciente en la zona reopéctica, lo que indica que la estructura generada por el corte es más rígida que la muestra original. Se pueden distinguir tres zonas de flujo en la curva de viscosidad decreciente. En contraste, la viscosidad a velocidad de corte creciente solo disminuye monóticamente.

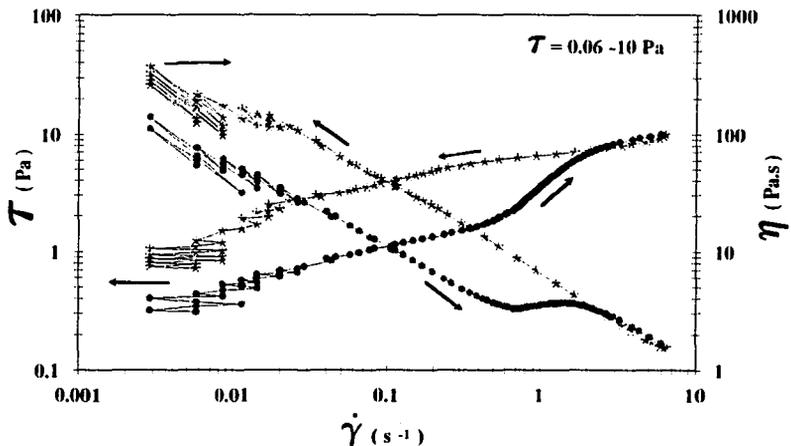


FIGURA 5.76. Barrido de esfuerzos de 0.06-10 Pa para una muestra de 3 % en peso de CTAT a 30° C.

En la figura 5.77 se presenta el efecto de la variación del nivel de esfuerzo final aplicado sobre el grado de tixotropía para una muestra de 5% en peso de CTAT a 30°C. En este caso se mantuvo constante el esfuerzo inicial a 0.1 Pa y se varió el esfuerzo final a 40, 50 y 70 Pa. Cuando el esfuerzo final aplicado es de 40 Pa, el sistema no muestra tixotropía. Cuando  $\tau > 40$  Pa, el esfuerzo presenta una inflexión alcanzando un valor constante. Es evidente que el sistema exhibe tixotropía sólo si el esfuerzo aplicado sobrepasa este punto de inflexión (esfuerzo crítico). Se aprecia que el grado de tixotropía aumenta con el nivel de esfuerzo aplicado a la muestra, lo que indica un aumento en el alineamiento con la velocidad de corte. Se puede ver que a esta concentración y bajo estas condiciones de esfuerzo ( $\tau > 40$  Pa), el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O también presenta las tres zonas de flujo, aunque la primera zona no es tan evidente. Se observa que la viscosidad en el modo descendente es mayor que en el modo ascendente lo cual, como se mencionó anteriormente, se debe a la generación de una estructura más fluida. No obstante la viscosidad en el modo ascendente y en el descendente se igualan en la zona Newtoniana. Es interesante observar que en el experimento realizado a un esfuerzo de 40 Pa, la velocidad de corte disminuye al disminuir el esfuerzo en el modo descendente. En cambio, en los experimentos realizados a 50 y 70 Pa, aún cuando el esfuerzo disminuye, la velocidad de corte sigue incrementándose hasta alcanzar un valor máximo para disminuir después, lo que indica una disminución de la viscosidad con el tiempo, lo cual es característico de materiales tixotrópicos.

En la figura 5.78 se presenta el efecto de la temperatura sobre el grado de tixotropía para la muestra de 5% en peso de CTAT. En estos experimentos, realizados a 40, 50 y 60 °C el barrido de esfuerzos aplicado fue de 0.1 - 70 Pa. Se puede observar en estas tres gráficas que a diferencia de la muestra de 1% en peso, el grado de tixotropía disminuye con la temperatura hasta desaparecer casi por completo alrededor de 60 °C. Además las tres zonas de flujo de Onogi y Asada (1980) se hacen más evidentes con la temperatura.

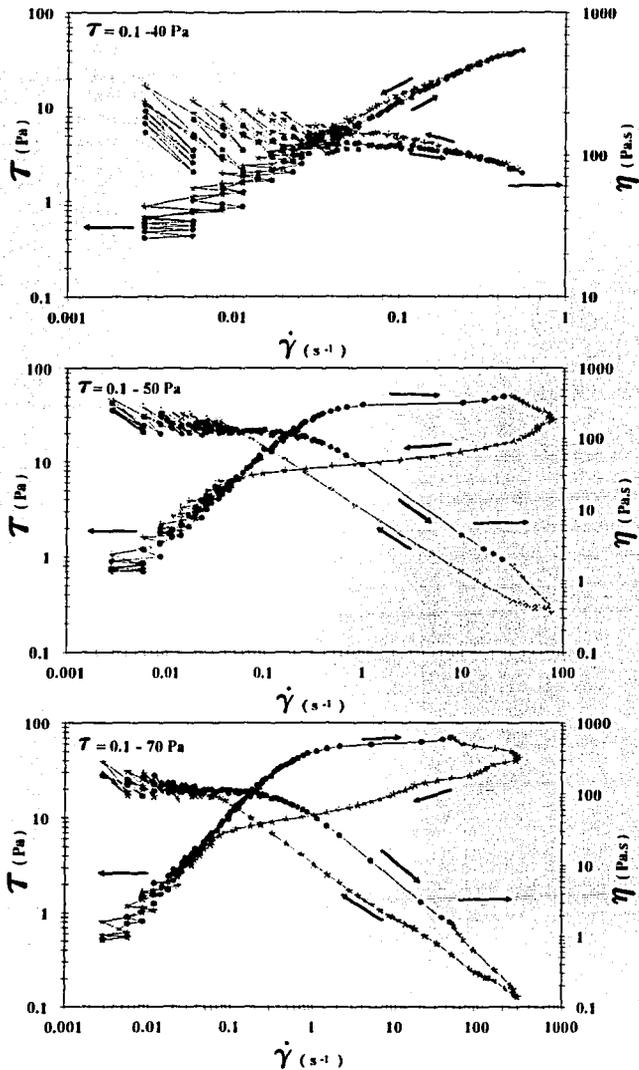
La figura 5.79 muestra los resultados obtenidos para el 10% en peso de CTAT a 30 °C y a tres diferentes niveles de esfuerzo. Cuando se aplica un barrido de esfuerzo de 0.1 - 100 Pa, el sistema presenta un comportamiento Newtoniano. Cuando el esfuerzo final se incrementa a 200 Pa, el sistema presenta tixotropía. En la curva de esfuerzo ascendente se puede observar un comportamiento anómalo a altas velocidades de corte que se observó también en los sistemas AOT/H<sub>2</sub>O y DDAB/H<sub>2</sub>O. A niveles más altos de esfuerzos se observa que se presenta una transición de comportamiento tixotrópico a reopéctico, lo cual también fue detectado en cristales líquidos lamelares formados por AOT/H<sub>2</sub>O y DDAB/H<sub>2</sub>O (ver capítulos 3 y 4).

Mewis (1979) señala que un material puede mostrar tixotropía y reopexia, pero este último comportamiento aparece a altas velocidades de corte. Es evidente que el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O exhibe ambos comportamientos. Pero a concentraciones bajas (ver figura 5.42 y 5.43), en donde el tiempo principal de relajación aumenta con la concentración y el fenómeno de enredamiento de las micelas gigantes no es importante, el sistema presenta una transición de comportamiento reopéctico a tixotrópico a 30 y 35° C. En cambio, a regímenes de concentración más elevadas donde  $\tau_r$  decrece con la concentración y hay un mayor grado de enredamiento, el

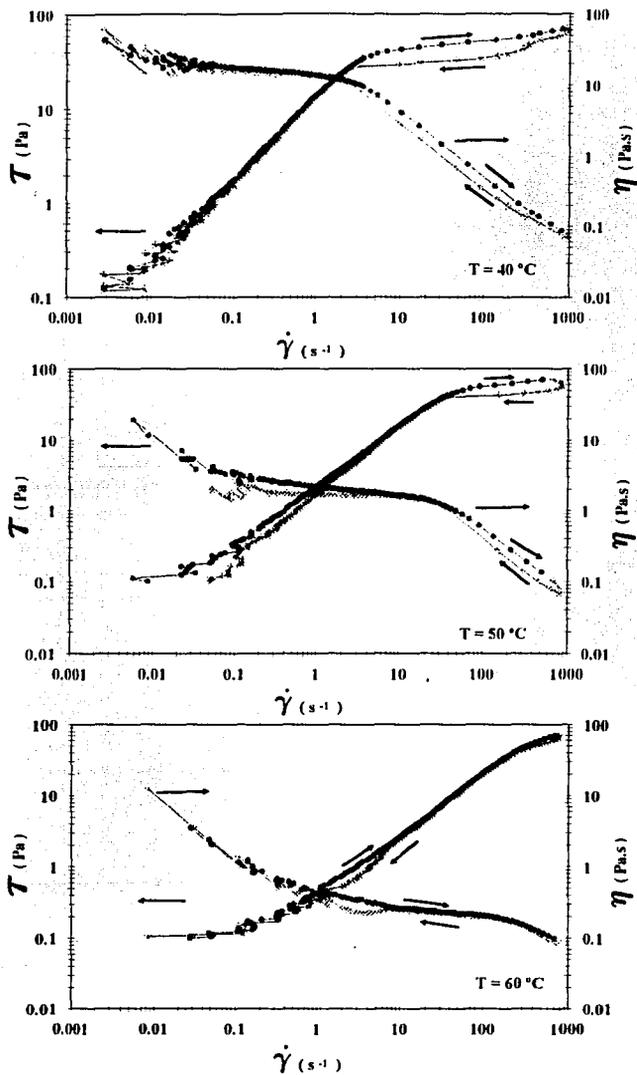
sistema presenta una inversión en el comportamiento, ya que a bajas velocidades de corte es tixotrópico, y cambia a reopéctico a altas velocidades de corte.

Lo anterior podría indicar que a bajas concentraciones, donde existe bajo grado de enredamiento, se producen estructuras a baja velocidades de corte posiblemente por agregación, las cuales se destruyen a altas velocidades de corte. En cambio, a concentraciones más elevadas, en donde se tiene un mayor grado de enredamiento, el corte produce desenredamiento y destrucción de micelas cilíndricas elongadas que se manifiesta como tixotropía, pero a altas velocidades de corte, las estructuras se regeneran posiblemente por agregación lo que produce comportamiento reopéctico. Este último comentario es especulativo, debido a que es necesario realizar experimentos auxiliados con técnicas más sofisticadas como son reóptica y dispersión de neutrones o rayos X a bajo ángulo, con el objeto de explicar este fenómeno tan fascinante.

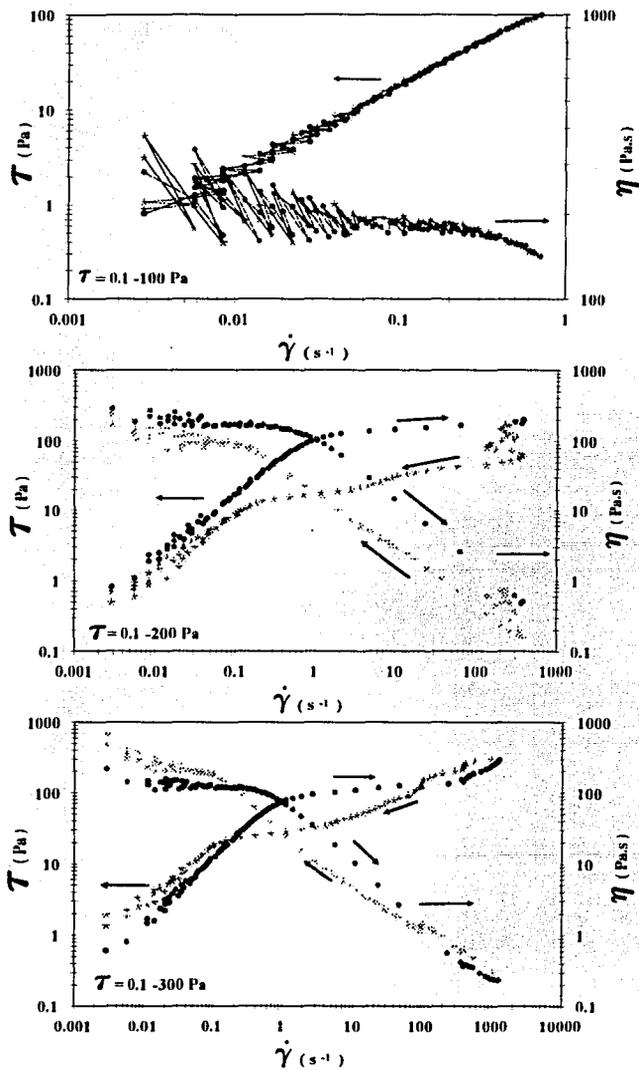
La variación de los esfuerzos de cedencia con la concentración y la temperatura se presentan en la figura 5.80. Se observa que a 25 y 30 °C en el intervalo de concentración de 1 a 5% en peso de CTAT, el esfuerzo de cedencia se incrementa en forma abruptamente con la concentración para después aumentar en forma gradual. Este comportamiento es similar al observado en el tiempo de relajamiento principal ( $\tau_r$ ) y la viscosidad a velocidad de corte cero ( $\eta_0$ ) obtenidos en los experimentos de barridos de frecuencia.



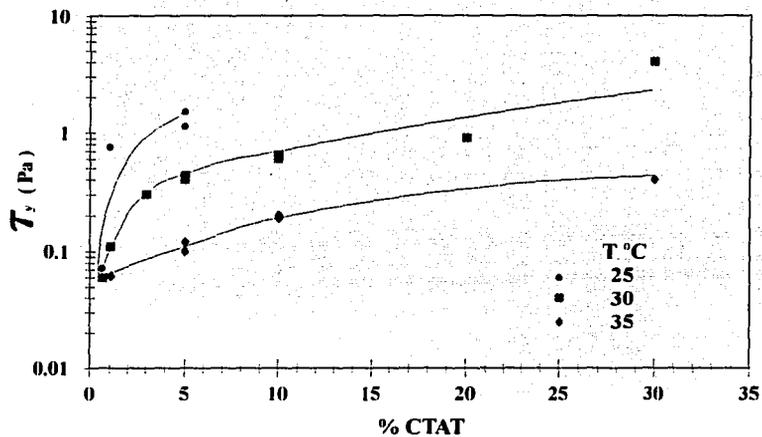
**FIGURA 5.77.** Barrido de esfuerzo variando el esfuerzo final a 40, 50 y 70 Pa de 5 % en peso de CTAT a 30° C.



**FIGURA 5.78.** Barrido de esfuerzo de 0.1-70 Pa para una muestra de 5 % en peso a temperaturas de 40, 50 y 60° C.



**FIGURA 5.79.** Barrido de esfuerzo variando el esfuerzo final a 100, 200 y 300 Pa para una muestra de 10 % en peso de CTAT a 30° C.



**FIGURA 5.80.** Variación del esfuerzo de cedencia como una función de la concentración a 25, 30 y 35° C.

### 5.3. CONCLUSIONES.

En esta parte de la tesis se reporta el diagrama de fases y las mediciones reológicas del sistema formado por el surfactante catiónico p-toluensulfonato del cetiltrimetilamonio (CTAT) y agua.

El sistema CTAT/H<sub>2</sub>O presenta la temperatura de Krafft ( $T_k$ ) alrededor de 23°C. Esta temperatura fue detectada por varios métodos analíticos como son calorimetría diferencial de barrido, microscopía de luz polarizada, dispersión de rayos X a ángulo grande, espectroscopía de infrarrojo, turbidimetría y reología.

A temperaturas por debajo de  $T_k$  muestras de CTAT/H<sub>2</sub>O tienen la apariencia de una dispersión blanca de cristales triclinicos de CTAT en una solución acuosa isotrópica de CTAT. Esta dispersión presenta una consistencia granulosa y viscosa al tacto y exhibe esfuerzos de cedencia. A temperaturas por arriba de  $T_k$  la dispersión se torna transparente al formarse una solución isotrópica de micelas cilíndricas elongadas. Lo anterior sucede hasta concentraciones alrededor del 27% en peso de CTAT a 25 °C. Estas soluciones exhiben birrefringencia por corte. A esta misma temperatura y en el intervalo de concentración de 27 a 45% en peso de CTAT, el sistema presenta turbidez la cual aumenta con la concentración y disminuye con la temperatura. Esta turbidez se debe a la formación de estructuras cristalino líquidas de tipo hexagonal ( $H_1$ ), cuya estructura fue observada por microscopía de luz polarizada y detectadas por espectroscopía de infrarrojo. A concentraciones más elevadas el sistema presenta una dispersión de cristales líquidos hexagonales en una solución acuosa isotrópica de CTAT.

La consistencia de las dispersiones también se ven afectadas al incrementarse la temperatura, por arriba de  $T_k$ . A 25 °C y a concentraciones < 1% en peso de CTAT, el sistema es un líquido de poca viscosidad. A partir de 1% en peso, el sistema presenta viscoelasticidad y una consistencia gelatinosa. Este comportamiento ha sido observado en otros sistemas formados por surfactantes catiónicos halogenados en presencia de sales orgánicas como el salicilato de sodio (Sakaiguchi et al., 1987; Sakaiguchi et al., 1976; Shikata et al., 1987; Hirata et al., 1989; Clausen et al., 1992). Esta manifestación fue explicada mediante la formación de estructuras micelares elongadas gigantes (Sakaiguchi et al., 1987; Sakaiguchi et al., 1976; Shikata et al., 1987; Hirata et al., 1989; Clausen et al., 1992; Smith et al., 1994).

El diagrama de fases del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O obtenido en este trabajo es tentativo, por lo que es necesario ya que es necesario realizar estudios más detallados para confirmar la formación de micelas gigantes y demarcar las fronteras de transición de fases en forma más exactas, con el auxilio de otros métodos analíticos como dispersión de rayos X a bajo ángulo y criomicroscopía.

Las propiedades reológicas resultaron ser dependientes de la concentración de CTAT y de la temperatura.

Los barridos de deformación mostraron que abajo de  $T_k$ , el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O no presenta una zona lineal viscoelástica y que  $G'' > G'$  en todo el intervalo de deformación estudiado. Este es un comportamiento similar al que presenta dispersiones concentradas de partículas rígidas (Ferry, 1980). A temperaturas mayores de  $T_k$  la solución micelar (I) exhibe una zona viscoelástica

lineal amplia, cuya extensión aumenta con la temperatura. Por otro lado, para la fase cristalina líquida hexagonal ( $H_1$ ), la zona disminuye al aumentar la concentración y aumenta con la temperatura. Para la muestra del 40% en peso de CTAT a 30 y 35 °C la deformación crítica fue del 4%. Alrededor del 50 % en peso de CTAT, el sistema ya no presenta una zona viscoelástica lineal.

Los barridos de temperatura mostraron que para concentraciones menores a 55% en peso de CTAT,  $G'$  y  $G''$  se cruzan dos veces. El primer cruce se presenta a  $26 \pm 2$  °C y está asociado con la temperatura de Krafft. El segundo cruce está relacionado con el tiempo de relajación principal del sistema ( $\tau_r = 1/\omega_c$ ). La temperatura a la cual se produce el segundo cruce disminuye al aumentar la concentración. Esto indica que el tiempo característico del sistema depende de la concentración.

Los barridos de frecuencia mostraron que el sistema CTAT/ $H_2O$  presenta una variedad de comportamientos reológicos que dependen de la temperatura y de la concentración de surfactante. El sistema presenta un comportamiento viscoelástico para concentraciones iguales o mayores que 1% en peso en CTAT. En el intervalo de concentración de 1-2% en peso, el sistema presenta un comportamiento predominantemente elástico ( $G' > G''$ ) a bajas temperaturas y predominantemente viscoso ( $G'' < G'$ ) a temperaturas más elevadas, mostrando un espectro de tiempos de relajamiento. Este es un comportamiento similar al observado en soluciones diluidas de polímeros que presentan una distribución de pesos moleculares muy estrecha y un espectro de tiempos de relajación. Además, los enredamientos de las moléculas poliméricas influyen poco en las propiedades reológicas (Ferry, 1980; Doi y Edwards, 1986). Por su parte, la viscosidad compleja presenta un comportamiento pseudoplástico.

A concentraciones del 3 al 25% en peso de CTAT, el sistema presenta un comportamiento distinto al de las soluciones más diluidas. A bajas frecuencias, el módulo viscoso  $G''$  es mayor que el elástico  $G'$  y son proporcionales a  $\omega^2$  y  $\omega$  respectivamente. A frecuencias más elevadas los módulos presentan un cruce ( $\omega_c$ ). Después del cruce  $G'$  alcanza un valor constante ( $G_0$ ). Además, el módulo elástico  $G'$  se desvía de la pendiente límite  $\omega^2$ , haciéndose más evidente a concentraciones y temperaturas más elevadas. Esto es debido tal vez a los enredamientos que presentan las micelas. El módulo viscoso  $G''$  presenta un máximo en el cruce con  $G'$  y un mínimo a altas frecuencias. La viscosidad compleja presenta un comportamiento Newtoniano en la zona terminal y un comportamiento pseudoplástico a altas frecuencias con una pendiente de  $-0.89 \pm 0.13$  que es similar al observado en soluciones semidiluidas de polímeros (Ferry, 1980) y en soluciones micelares formadas por sistemas formados por surfactantes catiónicos/ $H_2O$ /salicilato de sodio (Rehage y Hoffmann, 1988; Shikata et al., 1988; Clausen et al., 1992).

El modelo de Maxwell predice adecuadamente las propiedades reológicas dinámicas de este sistema. Este modelo no predice la desviación de la pendiente límite  $\omega$  que  $G'$  exhibe en la zona terminal. Además, no predice los datos de  $G''$  a altas frecuencias después del cruce de  $G''$  con  $G'$ . El modelo de Hess, predice en forma aceptable las propiedades reológicas dinámicas pero sólo a bajas concentraciones y no predice la desviación de la pendiente de 1 que  $G'$  presenta a bajas frecuencias. Por su parte, el modelo de Doi y Edwards para moléculas flexibles predice solo los resultados

reológicos a regímenes concentrados lo que podría indicar la presencia de enredamientos y procesos de reptación. Este modelo también predice la desviación que presenta  $G'$  en la zona terminal. En estos modelos se utilizó el tiempo de relajación principal  $\tau_r = 1/\omega_c$ .

El tiempo de relajación principal obtenido en los experimentos dinámicos presenta tres zonas de comportamiento con la concentración. En la primera zona,  $\tau_r$  se incrementa en forma pronunciada con la concentración; el incremento coincide con el inicio del comportamiento viscoelástico en el sistema. En la segunda zona,  $\tau_r$  decrece con la concentración. Por último, a concentraciones alrededor de 25% en peso de CTAT,  $\tau_r$  se incrementa ligeramente con la concentración. Este incremento coincide con la transición solución micelar-cristal líquido. La dependencia de  $\tau_r$  con la temperatura sigue un comportamiento tipo Arrhenius.

Por su parte, la viscosidad Newtoniana también se incrementa a bajas concentraciones y presenta un valor asintótico a concentraciones altas.

El módulo  $G_0$ , aumenta en forma logarítmica con la concentración hasta una concentración de 20% en peso de CTAT, lo que sugiere que en este intervalo de concentraciones el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O tiene la misma estructura. La desviación detectada a altas concentraciones coincide con la transición de fases solución micelar-cristal líquido. El módulo  $G_0$  presenta una pendiente de 2. En otros sistemas de surfactantes catiónicos/H<sub>2</sub>O/salicilato de sodio se han observado pendientes del orden de  $2.3 \pm 0.2$  (Hoffmann y Rehage, 1988; Candau et al., 1988; Shikata et al., 1988). Este resultado es consistente con la ley de escalamiento de sistemas semidiluidos de unidades elongadas propuesto por Cates y Candau (1990).

La superposición Tiempo-Temperatura-Concentración se cumple en forma excelente en el intervalo de concentración de 3 a 25% en peso de CTAT y en el intervalo de temperatura de 25 a 40°C, excepto para  $G''$  a altas frecuencias en donde se tuvo que definir un factor de corrimiento  $a_T$  en función del tiempo de enredamiento  $\tau_e$ .

El módulo  $G_0$  y el tiempo de relajación principal obtenidos en los experimentos dinámicos concuerdan con los obtenidos en los experimentos de relajación instantánea de esfuerzos, suponiendo un comportamiento Maxwelliano. La zona viscoelástica lineal observada en los experimentos de relajación de esfuerzos coincide con la observada en los experimentos de barrido de frecuencia. El módulo de relajación de esfuerzos  $G(t)$ , se ajusta en forma aceptable al modelo de Maxwell en cambio al utilizar el modelo de Nimomiya y Ferry, las predicciones no son adecuadas.

En los experimentos de flujo se observó que el sistema presenta una velocidad de corte crítica dada por  $\dot{\gamma} = 1/\tau_r$ . En los experimentos realizados a valores de velocidad de corte menores a este valor crítico, el sistema exhibe un comportamiento tipo Maxwell. Cuando la velocidad de corte excede este valor crítico, el esfuerzo de corte  $\tau(\dot{\gamma}, t)$  y la primera diferencia de esfuerzos normales  $N_1(\dot{\gamma}, t)$ , presentan máximos ("overshots") un comportamiento típico no-lineal. Comportamientos similares han sido reportados en soluciones de polímeros (Ferry, 1980). Este

comportamiento no lineal se pudo predecir en forma cualitativa solamente utilizando el modelo corrotacional de Jeffreys.

Los experimentos de corte interrumpidos mostraron que el tiempo de recuperación de una muestra depende de su estructura y de la velocidad de corte aplicada. Una solución micelar se recupera más rápidamente que una muestra de cristales líquidos cuando se deforman a la misma velocidad de corte y temperatura. En cambio el tiempo de recuperación de una muestra formada por cristales líquidos aumenta al incrementarse la velocidad de deformación, lo cual se debe probablemente al hecho de que al aumentarse la velocidad de corte, el grado de destrucción de estructura también aumenta.

En los experimentos de barrido de velocidad de corte se observó que el esfuerzo y la viscosidad de corte son sensibles a la historia de deformación, especialmente a altas concentraciones en donde se forman cristales líquidos. Los valores de esfuerzo de corte obtenidos en mediciones en donde se incrementaba la velocidad de corte fueron menores que los obtenidos en experimentos es donde se disminuía la velocidad de corte debido a efectos orientacionales. En cambio la primera diferencia de esfuerzos normales mostró poca sensibilidad a la historia de deformación, pero presentó un cambio en la pendiente al pasar de concentraciones diluidas a concentradas. La viscosidad de corte coincide con la viscosidad dinámica para las soluciones micelares a temperaturas de 30 y 35 °C, con una pendiente de -1.5 y de -1 a 40 °C. El modelo de Doi y Edwards (1986) predice que la viscosidad de corte presenta una dependencia de -1.5 con la velocidad de corte cuando  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ . El coeficiente  $\psi_1 = N_1/\dot{\gamma}^2$  coincidió con  $G'/\omega^2$  en todo el intervalo de concentraciones y de velocidades de corte estudiados. Esto contrasta con los resultados obtenidos por Rehage et al. (1991) con el sistema cloruro de cetiltrimetilpiridinio/salicilato de sodio/H<sub>2</sub>O; estos autores reportan que  $\psi_1 = N_1/\dot{\gamma}^2$  y  $G'/\omega^2$  solo coinciden a bajas frecuencias y velocidades de corte.

Este sistema no obedece la regla Cox-Merz (Ferry, 1980). Esta discrepancia está probablemente relacionada a efectos de orientación, por el rompimiento y agregación de los microdominios inducidos por el flujo cortante, particularmente a altas velocidades de corte. Pero al utilizar la regla de Cox-Merz extendida (Doraiswamy, 1991), las viscosidades de corte y compleja se superponen en una curva maestra. En general la regla de Cox-Merz extendida se cumplió en el intervalo de concentración de 3 a 30% en peso de CTAT y en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

En los experimentos de barridos de esfuerzo, se observó que el sistema presenta los fenómenos de tixotropía y reopexia. A concentraciones diluidas (1 a 3% en peso de CTAT), el sistema presentó un comportamiento reopéctico a bajas velocidades de corte y tixotrópico a altas velocidades de corte. A concentraciones más altas el sistema exhibe un comportamiento opuesto, esto es un comportamiento tixotrópico a bajas velocidades de corte y reopéctico a altas velocidades de corte. El grado de tixotropía depende de la temperatura y del nivel de esfuerzos aplicado. Las curvas de viscosidad presentan las tres zonas de flujo de Onogi y Asada (1980). El sistema exhibe esfuerzos de cedencia que al igual que el tiempo de relajación y la viscosidad Newtoniana se

**incrementa abruptamente a concentraciones diluidas, y después se incrementa monotónicamente con la concentración.**

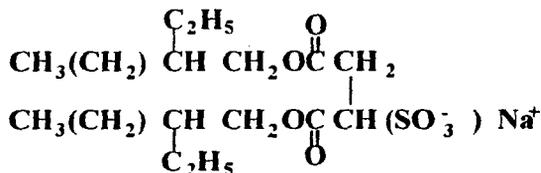
**Se puede concluir que la reología del sistema CTAT/H<sub>2</sub>O es compleja; las propiedades reológicas dependen de la estructura, temperatura y de la historia de deformación, lo que sugiere que es necesario realizar estudios más a fondo de los fenómenos de tixotropía-reopexia y modelar este problema.**

## 6. SISTEMA AEROSOL OT/H<sub>2</sub>O.

### 6.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

#### 6.1.1. MATERIALES UTILIZADOS.

El di-(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (Aerosol OT o AOT) con una pureza > 98% fue comprado a Fluka A.G. (Suiza).



Antes de ser utilizado, el AOT fue desecado a vacío (600 mm de Hg) a temperatura ambiente durante 2 o 3 días.

En la preparación del sistema AOT/H<sub>2</sub>O se utilizó agua bidestilada y desmineralizada. Una vez preparadas las muestras los frascos se sellaron con parafilm para evitar pérdidas de humedad.

#### 6.1.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

El protocolo de preparación de las muestras se presenta en la figura 6.1. Las muestras se prepararon en % en peso de Aerosol OT en las cantidades adecuadas para obtener concentraciones de 4 a 70% en agua bidestilada y desmineralizada. Posteriormente se dejan reposar por un tiempo, se agitan manualmente y se estabilizan durante 4 ó 5 días a temperatura ambiente (entre 23-27 °C). Finalmente estas muestras son centrifugadas para eliminar las burbujas de aire atrapadas y se dejan reposar por lo menos 12 horas antes de realizar las mediciones reológicas correspondientes.



FIGURA 6.1. Procedimiento experimental seguido para la caracterización del sistema Aerosol OT/H<sub>2</sub>O.

### 6.1.3. MEDICIONES REOLÓGICAS.

Las mediciones reológicas se realizaron a 25 °C en un reómetro Carri Med 50 con geometría de cono y plato de 40 mm de diámetro y 0.069 radianes de ángulo de cono. Para minimizar los efectos de la historia de deformación sobre la estructura de los cristales líquido liotrópicos de Aerosol OT/H<sub>2</sub>O, la muestra correspondiente se carga al plato y éste se sube lentamente, evitando aplastar la muestra por abajo del límite permitido (52  $\mu$ m) entre el cono truncado y el plato. Cuando esto sucede la muestra es remplazada por otra nueva.

Las pruebas reológicas realizadas fueron las siguientes:

Las pruebas reológicas lineales consistieron en:

- a) Experimentos de deformación lenta ("creep")
- b) Experimentos de recuperación ("recovery").

Las pruebas reológicas no lineales fueron:

- a) Barridos de frecuencia manteniendo el esfuerzo constante a valores arriba y abajo del esfuerzo de cedencia.
- b) Barridos de tiempo a velocidad de corte constante ( $\dot{\gamma}$ ).
- c) Barridos de esfuerzo de corte.

Las condiciones experimentales del equipo reométrico para cada prueba reológica a la que se sometieron los cristales líquidos se discuten en la sección de resultados.

## 6.2. RESULTADOS.

### 6.2.1. ANTECEDENTES.

#### 6.2.1.1. DIAGRAMA DE FASES.

El sistema para este estudio fue seleccionado en base a la abundante información bibliográfica sobre sus estructuras y diagramas de fase (Rogers y Winsor, 1967; Fontell, 1973; Franses y Hart, 1983). El sistema está formado por el Aerosol OT (o AOT) y  $H_2O$ . El Aerosol OT es un surfactante aniónico de doble cola que permite la solubilización en aceite de importantes cantidades de agua. El sistema Aerosol OT/ $H_2O$  a 25 °C forma una variedad de fases fluidas microestructuradas. Entre 0.1 y 1.4% en peso de Aerosol OT, forma una solución micelar; de 1.4 a 20% en peso de Aerosol OT, forma una dispersión bifásica de cristales líquidos laminares (Fontell, 1961; Franses y Hart, 1983; Puig et al., 1985). Aproximadamente de 20 a 75% en peso de Aerosol OT, forma fases de cristales líquidos laminares y de 75 a 100% en peso de Aerosol OT, forma fases de cristales líquidos viscoisotrópicos y hexagonales (Fontell, 1961; Franses y Hart, 1983).

Reológicamente los cristales líquidos laminares formado por AOT/ $H_2O$  exhiben un comportamiento de geles débiles ("weak gels") ( Morris, 1983). Sin embargo, es importante distinguir que en este tipo de geles los puntos de enlace se mantienen unidos por fuerzas de Van der Waals y electrostáticas y, por lo tanto, se forman y reforman continuamente; estos entrecruzamientos físicamente unidos hacen que los geles sean termorreversibles, por lo que evidentemente, los cristales líquidos liotrópicos laminares de Aerosol OT pueden ser considerados como geles físicos (Murthy y Muthukumar, 1987).

Rogers y Winsor (1967 y 1969) reportaron un diagrama de fases tentativo (figura 6.2), determinado por resonancia magnética nuclear (R.M.N.) y mediciones de viscosidad. Fontell (1973) y Park et al. (1970) reportaron resultados de difracción de rayos X en este sistema. Ueno et al. (1976; 1978) reportaron espectros de R.M.N. de  $^{13}C$  y  $^1H$  del AOT en agua y en solventes orgánicos que formaban soluciones isotrópicas fluidas. Sin embargo, cuantitativamente, y aún cualitativamente, algunos aspectos importantes del comportamiento de fases de estos sistemas permanecen sin ser claramente explicados.

El sistema AOT/ $H_2O$  forma una solución molecular para concentraciones menores que la c.m.c., la cual ha sido reportado como 0.11% peso de AOT mediante mediciones de tensiometría (Williams et al., 1957; Kitahara et al., 1962) y de 0.24% peso AOT por mediciones de conductimetría (Fontell, 1973). La discrepancia entre estos valores no ha sido aclarada aún. En el intervalo de la c.m.c. y el límite de solubilidad, establecido en 1.4% peso de AOT, se forman agregados micelares con número de agregación micelar de 22 para 1.1% peso de AOT (Kitahara, 1962). Para concentraciones que exceden el límite de solubilidad, el AOT forma una dispersión bifásica de cristales líquidos laminares en equilibrio con una solución acuosa de micelas y monómeros de surfactante. Esta región bifásica se extiende hasta concentraciones cercanas a 20% peso de AOT (Franses y Hart, 1979). Entre

aproximadamente de 20 a 75%, el AOT forma cristales líquidos laminares y de 75 a 100% AOT, forma cristales líquidos viscoisotrópicos y hexagonales (Franses y Hart, 1979; Puig et al., 1985). En el límite inferior del intervalo de concentraciones de 75 a 100% en peso de Aerosol OT, existe una zona angosta en la cual tiene lugar una transición gradual de la fase laminar, G, a la fase viscosa isotrópica invertida,  $V_2$ . A concentraciones mayores que 75% predomina la fase  $V_2$ , extendiéndose aproximadamente hasta 80% AOT (Franses y Hart, 1983). Para concentraciones en el intervalo del orden de  $80 \pm 2\%$  AOT, tiene lugar la transición de la fase  $V_2$  a la fase hexagonal, la cual predomina hasta el estado anhidro del surfactante, i.e., 100% AOT. En este estado de cristal plástico, los agregados cilíndricos tienen un núcleo ordenado formado por iones de sodio y grupos sulfonato, rodeado de las "colas" dobles en estado semilíquido (Fontell, 1973). Este arreglo molecular tiene orden tridimensional y a la vez desorden orientacional.

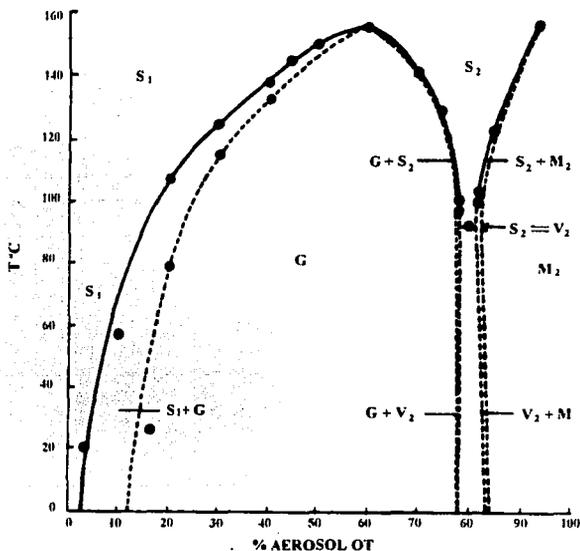


FIGURA 6.2. Diagrama de fases para el sistema AOT/H<sub>2</sub>O. Las fronteras indicadas por líneas interrumpidas son tentativas. Aquí  $S_1$ ,  $S_2$  es la fase isotrópica móvil; G es la fase laminar;  $M_2$  es la fase invertida "Middle" y  $V_2$  es la fase isotrópica móvil.

La persistencia de la fase líquida laminar en un intervalo amplio de concentración y temperatura (figura 6.2) es característico del sistema Aerosol OT/H<sub>2</sub>O. Las propiedades de esta fase cristalina líquida exhibe un comportamiento particularmente curioso, el cual no ha encontrado respuesta a cuestiones relacionadas con la organización molecular.

La figura 6.3 presenta la distancia fundamental de repetición, o distancia interlaminar,  $d$  (o  $d_w$ ), versus la concentración de AOT, medidas mediante difracción de rayos X por Fontell (1973). Existe una región anómala en el intervalo de concentraciones de 34 a 42% AOT, la cual no sigue el patrón de hinchamiento unilaminar presentado por las muestras cuyas concentraciones están fuera de este intervalo. Además, la figura 6.3 muestra datos de conductividad eléctrica de Lundstrom y Fontell (1975). Fontell (1973) propone que el aumento observado entre 45 y 60% peso de AOT es provocado por un significativo movimiento de iones de las superficies anfífilas polares y por el desplazamiento de las paredes acuosas.

Es importante mencionar que en el intervalo de la región anómala existe un cambio en el signo de la birrefringencia de negativo a positivo alrededor de 42% AOT a 25°C (ver figuras 6.4 y 6.5) (Rogers y Winsor, 1969) o de  $39 \pm 1\%$  AOT (Franses y Hart, 1983). El signo positivo de la birrefringencia se conserva hasta alrededor de 74% AOT, así como la uniaxialidad de los cristales líquidos (ver figura 6.6).

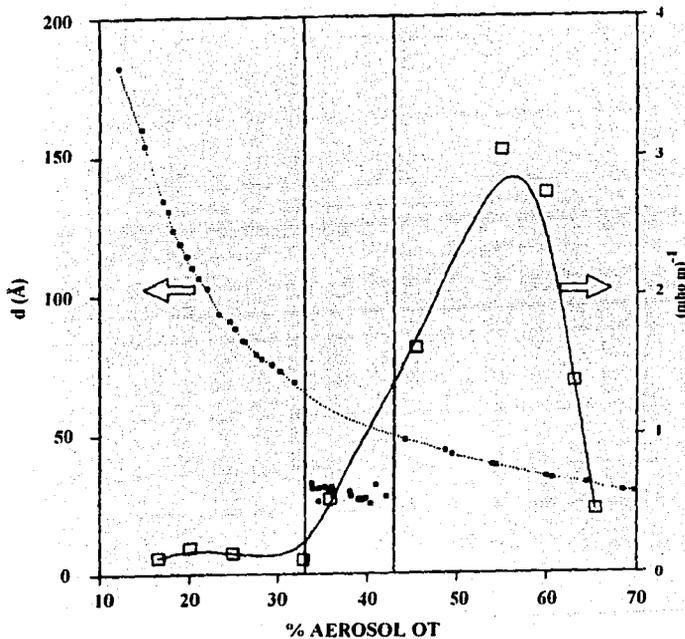
Además de la variación anómala de la conductividad eléctrica versus concentración (figura 6.3), la disminución de la distancia interlaminar en el intervalo de concentración antes mencionado puede deberse a un cambio estructural gradual consistente en la formación de barreras interlaminares, que forman localmente empaquetamientos hexagonales o en forma de disco (Callaghan y Soderman, 1983).

Fontell (1973) reporta, a partir de estudios de difracción de rayos-X, que el espesor de la doble pared de surfactante,  $d_a$ , permanece constante e igual a 20 Å en el intervalo de concentraciones de 10 a 70% AOT (ver figura 6.7.a) mientras que la superficie media poblada por grupo polar en la interface, o el "área por grupo polar",  $S$ , permanece constante e igual a 65 Å<sup>2</sup> en el mismo intervalo de concentraciones (ver figura 6.7.b).

### 6.2.1.2. ANTECEDENTES REOLÓGICOS.

Estudios reológicos del sistema AOT/H<sub>2</sub>O han sido realizados con anterioridad. Cota et al. (1991) estudiaron el efecto de la historia térmica y de preparación sobre las propiedades reológicas dinámicas y a régimen de corte constante con dispersiones de cristales líquidos lamelares en un intervalo de concentraciones de 7 a 20% en peso a 25 °C. Estos autores reportan que las propiedades reológicas de esta dispersiones, dependen fuertemente del método de preparación. Sus resultados indican que las dispersiones preparadas por agitación mecánica presentan un comportamiento más elástico y menos viscosas que las preparadas por dilución o por calentamiento-enfriamiento. El régimen de viscoelasticidad lineal de este sistema lo reportaron para niveles de deformación menores a 1%. En los barridos de frecuencia observaron que el módulo elástico ( $G'$ ) y el módulo viscoso casi son independientes de la frecuencia y que

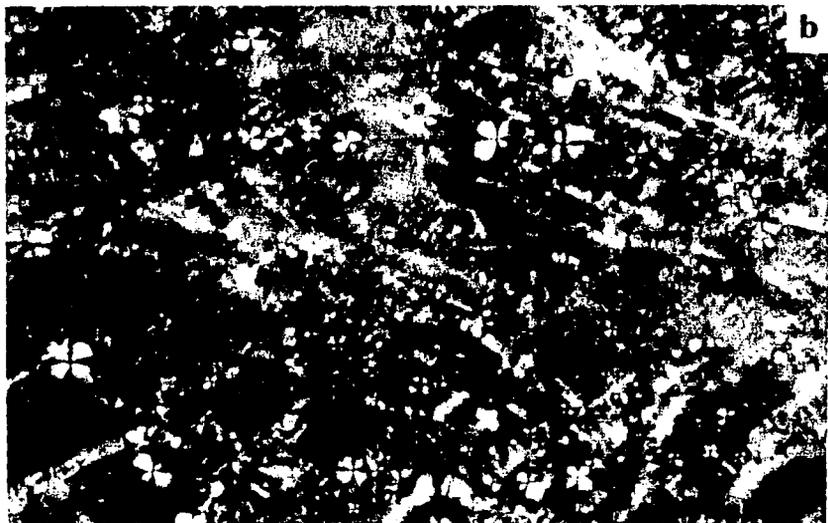
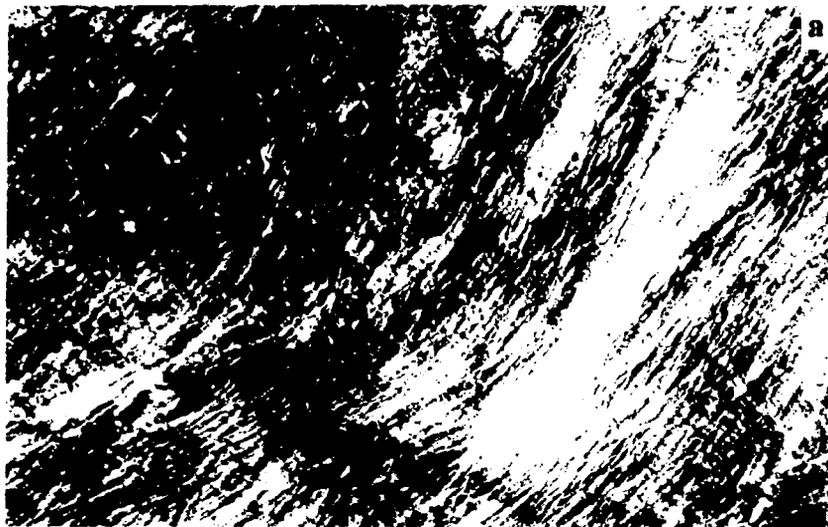
$G'$  fue mayor que  $G''$ . Además observaron que las dispersiones de AOT/ $H_2O$  se comportan como geles débiles y que la regla de Cox-Merz no se cumple. Ellos explicaron este comportamiento en función del



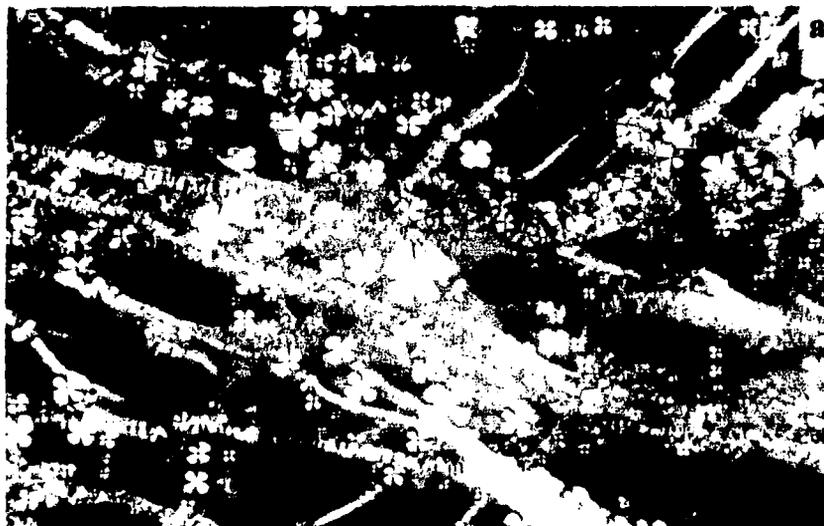
**FIGURA 6.3.** Variación de la distancia fundamental de repetición y la conductividad eléctrica con la concentración a 20 °C (Robles-Vásquez, 1990).



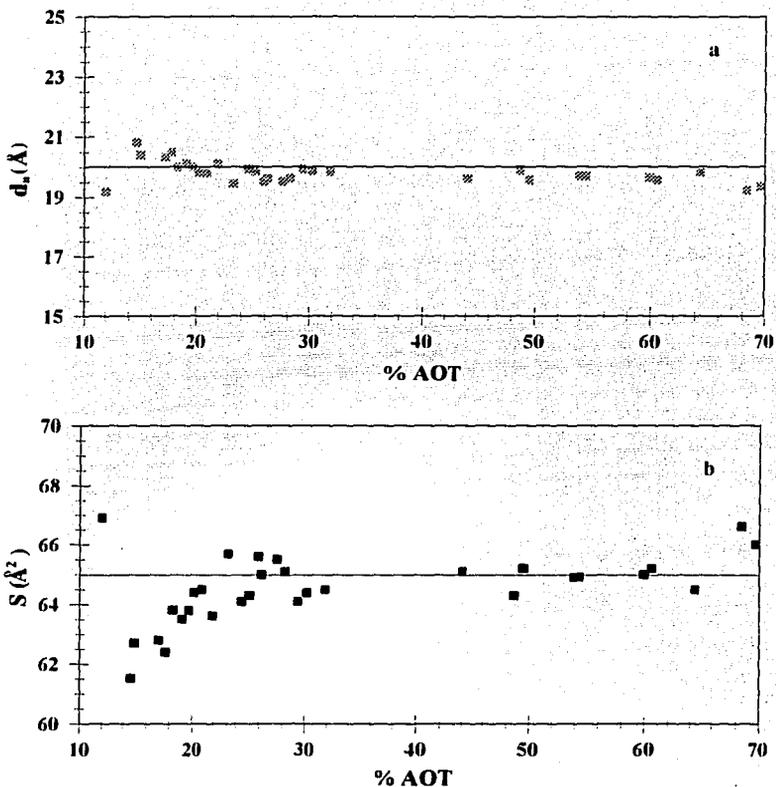
**FIGURA 6.4.** Muestra de 30% en peso de AOT observada al microscopio con un aumento de 10X y polarizadores cruzados (a), la flecha señala una esferulita negativa. Muestra de 40% en peso de AOT observada al microscopio con un aumento de 10X y polarizadores cruzados (b).



**FIGURA 6.5.** Muestra de 50% en peso AOT observada al microscopio con un aumento de 40X y polarizadores cruzados, en donde se observan esferulitas positivas (a). Muestra de 55% en peso de AOT observada al microscopio con un aumento de 40X y polarizadores cruzados, en donde se observa un incremento en la cantidad de estructuras esferulíticas positivas.



**FIGURA 6.6.** Muestra de 70% en peso de AOT observada al microscopio con un aumento de 40X y con polarizadores cruzados. Se observan estructuras esferulíticas positivas y estructuras oleosas ("oil streaks") (a). Muestra de 70% en peso de AOT observada al microscopio con un aumento de 40X y polarizadores cruzados, en donde se observan una mayor cantidad de estructuras esferulíticas.



**FIGURA 6.7. (a) Espesor de la pared,  $d_w$  y (b) el área interfacial por grupo polar,  $S$ , a 20 °C como una función de la concentración de AOT (Fontell, 1973).**

cambio en la distribución de tamaños de los microdominios cristalino líquidos producido por el tipo de preparación.

Por su parte Valdés et al. (1993) utilizando un reómetro más sensible, realizaron estudios reológicos del sistema AOT/H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración 1.4 a 18.5 % en peso de AOT a 25 °C. Ellos reportaron que el AOT/H<sub>2</sub>O exhibe un cambio en el comportamiento reológico, alrededor de 8% en peso de AOT, a esta concentración se presenta una inversión de fase continua en agua a una fase continua cristalina líquida (Alexopoulos et al., 1989). Abajo de esta concentración observaron que el sistema exhibe un comportamiento viscoelástico lineal con más de un tiempo de relajación, que asociaron con la relajación de los microdominios de diferentes tamaños. Arriba de 8% en peso de AOT, observaron una reducción en la viscosidad y un aumento en el comportamiento elástico; también observaron un mínimo en la viscosidad dinámica medida a una frecuencia de 10 rad/s. El tiempo de relajación presentó dos mínimos a concentraciones de 8 y 17.5% en peso de AOT. El segundo mínimo lo asociaron al cambio de fase de dispersión de cristales líquidos a una fase cristalina líquida. Estos autores reportan que el sistema presentó un comportamiento reopéctico en los experimentos de barridos de velocidad de corte.

Las propiedades reológicas del sistema AOT/H<sub>2</sub>O en la zona unifásica de cristales líquidos lamelares fueron estudiadas por Robles-Vásquez et al. (1993). A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos por estos autores.

En la figura 6.8 se muestran los barridos de deformación en función de la concentración de AOT medidos a una frecuencia constante de 10 rad/s y 25 °C. Aquí se observa que la zona lineal viscoelástica se restringe a niveles de 2% de deformación. Además, es evidente que el módulo elástico,  $G'$ , no aumenta en forma monotónica con la concentración, ya que pasa por un mínimo alrededor de 50% en peso de AOT.

En la figura 6.9 se muestra la dependencia de  $G'$  y  $G''$  con la frecuencia para una muestra de 40% peso de Aerosol OT, y en donde se puede observar un predominio del componente elástico del sistema ( $G' > G''$ ). Además, ambos módulos son prácticamente independientes de la frecuencia. Este comportamiento fue observado para todo el intervalo de concentración estudiado (Robles-Vásquez et al., 1993).

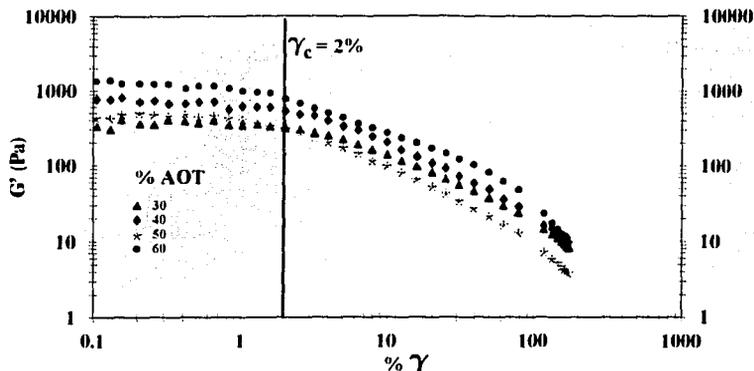


FIGURA 6.8. Módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) como una función de la deformación y la concentración de AOT medidos a una frecuencia de 10 rad/s y 25 °C (Robles-Vásquez, 1990).

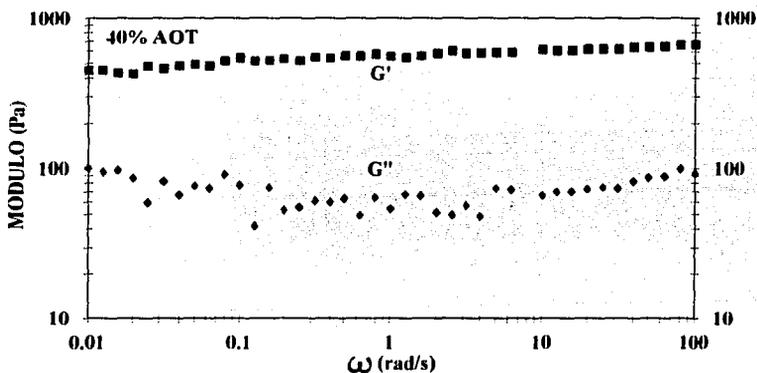


FIGURA 6.9. Módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) como una función de la frecuencia medidos a  $\gamma = 2\%$  a 25 °C para una muestra de 40% en peso de CTAT (Robles-Vásquez, 1990).

En la figura 6.10 se presenta un barrido de frecuencia y se observa que  $G'$  aumenta en forma monotonica con la concentración de Aerosol OT, excepto a concentraciones alrededor de 50% peso de AOT, en donde se detectó un mínimo. Esto se observa más claramente en la figura 6.11 que presenta  $G'$  y  $G''$  como una función de la concentración de AOT, para la zona unifásica cristalina líquida. Se observa que  $G'$  presenta un mínimo alrededor de 50%; en peso, en cambio el mínimo en  $G''$  es poco pronunciado.

La viscosidad de corte creciente  $\eta(\dot{\gamma}, t)$  como una función del tiempo para una muestra al 60% en peso de AOT se presentan en la figura 6.12. Se observa que el tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario  $\eta(t)$  es de aproximadamente 20 segundos. Además, el sistema presenta un comportamiento no lineal a partir de velocidades de corte de  $0.1 \text{ s}^{-1}$ . Esta propiedad también presenta mínimo alrededor de 50% en peso de AOT.

La regla de Cox-Merz no se cumplió en este sistema (figura 6.13), puesto que,  $|\eta^*| > \eta(\dot{\gamma}, t)$  cuando  $\omega = \dot{\gamma}$ . Es evidente que tanto la viscosidad compleja como la viscosidad de corte no presentan zona Newtoniana y ambas muestran una dependencia inversa con la frecuencia y velocidad de corte, respectivamente.

Robles-Vásquez et al. (1993) reportan que el sistema AOT/H<sub>2</sub>O presentó un comportamiento tixotrópico y un comportamiento tipo gel débil.

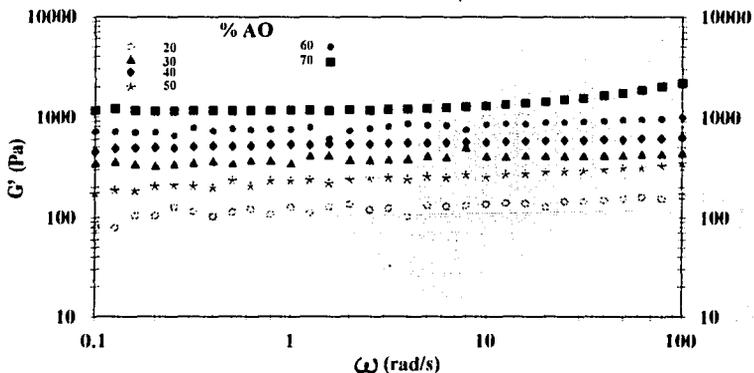
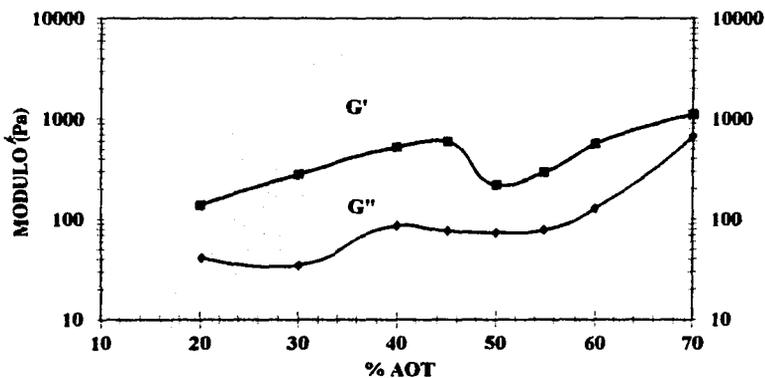
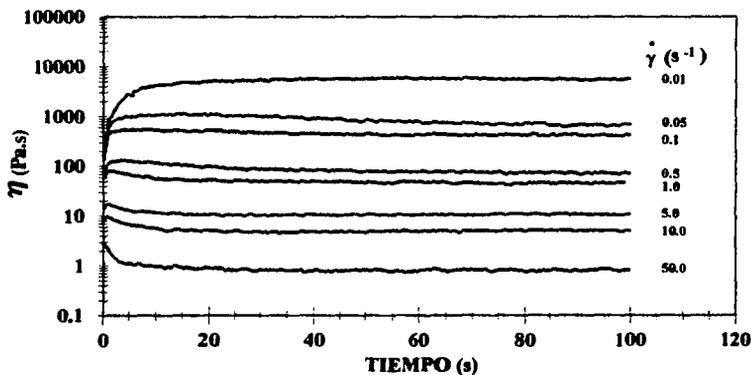


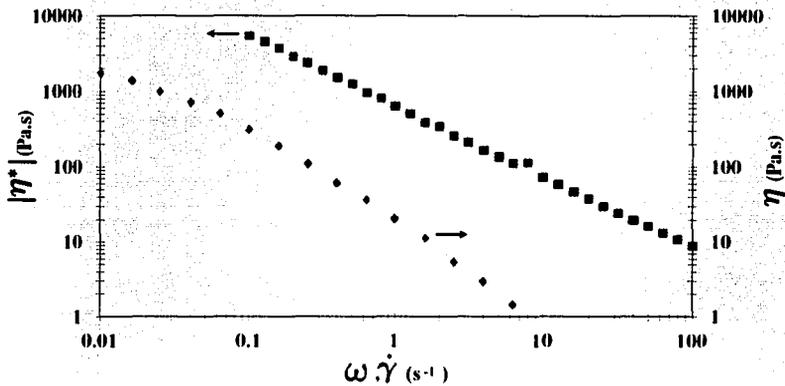
FIGURA 6.10. Módulo elástico ( $G'$ ) como una función de la frecuencia y de la concentración medidos a  $\gamma = 2\%$  y  $25^\circ\text{C}$  (Robles-Vásquez, 1990).



**FIGURA 6.11.** Módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) como una función de la concentración medidos a  $\gamma=2\%$ , a una frecuencia de 10 rad/s y a 25 °C (Robles-Vásquez, 1990)



**FIGURA 6.12.** Viscosidad de corte como una función del tiempo y de la velocidad de corte para una muestra de 60% en peso de AOT a 25 °C (Robles-Vásquez, 1990).



**FIGURA 6.13.** Comparación entre la viscosidad compleja  $|\eta^*|$  y la viscosidad de corte  $\eta$  como una función de la frecuencia y la velocidad de corte, respectivamente, para una muestra de 60% en peso de AOT a 25 °C.

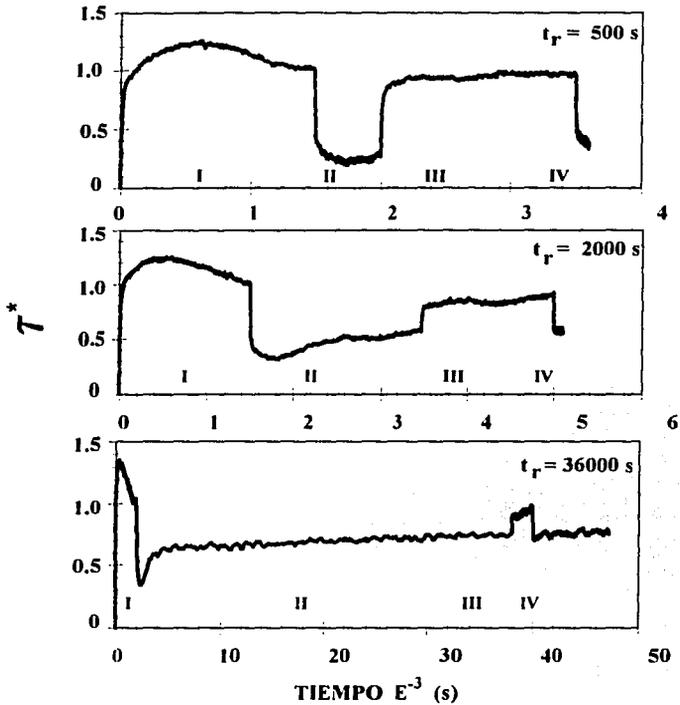
## 6.2.2. REOLOGÍA.

### 6.2.2.1. EXPERIMENTOS DE CORTE INTERRUMPIDO.

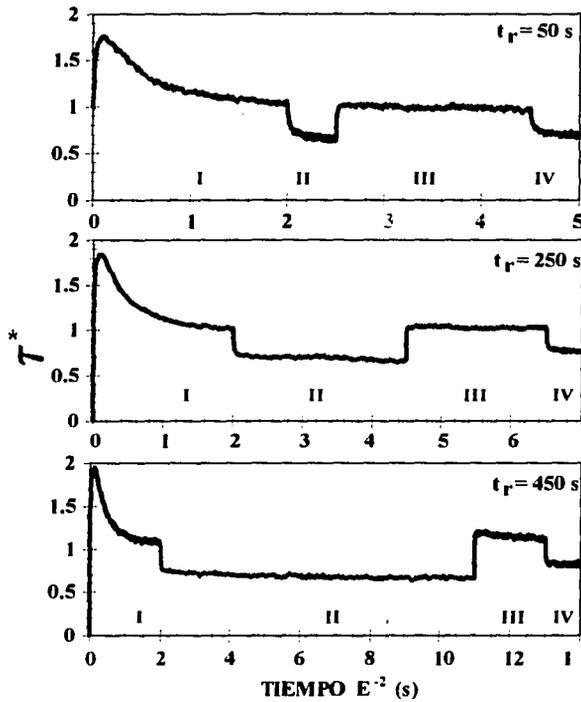
Se realizaron experimentos de corte interrumpido en el intervalo de concentraciones del 30 al 70% en peso de AOT. En cada uno de los experimentos se utilizaron muestras nuevas.

En la figura 6.14 se presenta el esfuerzo normalizado  $\tau^*(\dot{\gamma}, t) = \tau(\dot{\gamma}, t)/\tau_{ss}(\dot{\gamma})$  (donde  $\tau_{ss}$  es el esfuerzo en estado estacionario) como una función del tiempo, obtenido al deformar una muestra de 70% en peso de AOT a una velocidad de corte de  $0.01 \text{ s}^{-1}$ . La muestra se dejó reposar durante 500, 2000 y 36,000 segundos después de interrumpir el corte, con el objeto de medir el grado de recuperación de la muestra con el tiempo de reposo  $t_r$ . Se observa en esta figura que a esta velocidad de corte (zona I), el esfuerzo presenta un máximo amplio y necesita de 1500 segundos para alcanzar el estado estacionario ( $\tau_{ss}$ ). Al interrumpir el flujo (zona II), se observa que a un tiempo de reposo de 500 segundos, el esfuerzo se relaja hasta un valor finito, lo cual indica que el sistema AOT/H<sub>2</sub>O se comporta como un sólido viscoelástico. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Robles-Vásquez (1990). Al incrementarse el tiempo de reposo, se observa que el esfuerzo se incrementa hasta alcanzar un valor asintótico. Este valor resultó ser siempre menor que el esfuerzo en estado estacionario  $\tau_{ss}$ . Este comportamiento es típico de una sustancia tixotrópica (Bauer y Collins, 1967). Al iniciar el flujo (zona III), se observa que el esfuerzo se incrementa en forma escalonada al inicio de la deformación, seguido de un aumento gradual. Esto indica un aumento de la viscosidad con el tiempo, lo cual es característico de una sustancia tixotrópica (Bauer y Collins, 1967).

Al incrementarse la velocidad de corte, el comportamiento reológico del sistema AOT/H<sub>2</sub>O cambia. Esto se observa en la figura 6.15 en donde se muestra el esfuerzo normalizado como una función del tiempo, obtenido al deformar una muestra de 70% en peso de AOT, a una velocidad de corte de  $0.1 \text{ s}^{-1}$ . En este caso la muestra se dejó reposar durante 50, 250 y 900 segundos. En esta figura se observa que el fenómeno de tixotropía desaparece y solo persiste el comportamiento de sólido viscoelástico (zona II). Entonces es evidente que el esfuerzo almacenado depende de la velocidad de corte y del tiempo de deformación. Además, se observa que el máximo se desplaza a tiempos más cortos y el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario es de 150 segundos, que representa una disminución de aproximadamente una década con respecto a la observada al deformar la muestra a una velocidad de corte de  $0.01 \text{ s}^{-1}$ . Al deformar de nuevo la muestra (zona III), se observa que el esfuerzo presenta un máximo a tiempos de descanso muy largos, lo que indica que la muestra se recupera lentamente. Este cambio en el comportamiento reológico sugiere que a altos niveles de velocidad de corte existe rompimiento y posiblemente alineamiento de la estructura, lo cual se refleja en la desaparición del comportamiento tixotrópico observado a bajas velocidades de corte. El incremento en el esfuerzo almacenado posiblemente sea causado por la formación de estructuras con predominio elástico generadas por corte .



**FIGURA 6.14.** Esfuerzo normalizado ( $\tau^*(\dot{\gamma}, t) = \tau(\dot{\gamma}, t) / \tau_{ss}(\dot{\gamma})$ ) como una función del tiempo para una muestra de 70% en peso de AOT medido a una velocidad de corte de  $0.01 \text{ s}^{-1}$ , con un tiempo de descanso indicado en cada figura. Las regiones I y III muestran el esfuerzo al iniciar la deformación. Las regiones II y IV muestran el esfuerzo después de interrumpir el flujo.



**FIGURA 6.15.** Esfuerzo normalizado ( $\tau^*(\dot{\gamma}, t) = \tau(\dot{\gamma}, t) / \tau_{ss}(\dot{\gamma})$ ) como una función del tiempo para una muestra de 70% en peso de AOT medido a una velocidad de corte de  $0.1 \text{ s}^{-1}$ , con un tiempo de descanso indicado en cada figura. Las regiones I y III muestran el esfuerzo al iniciar la deformación. Las regiones II y IV muestran el esfuerzo después de interrumpir el flujo.

En general, el comportamiento reológico en los experimentos de corte interrumpido observado del sistema AOT/H<sub>2</sub>O fue similar en el intervalo de concentraciones estudiado.

### 6.2.2.2. EXPERIMENTOS DE BARRIDOS DE ESFUERZO.

Se realizaron mediciones de la variación de la velocidad de corte al incrementar y disminuir el esfuerzo en forma logarítmica. El intervalo de concentraciones estudiado fue de 4 a 70% en peso de AOT a 25 °C, para estudiar el comportamiento reológico tanto en la zona de dispersión de cristales líquidos lamelares como en la región unifásica. El tiempo de barrido utilizado se indica en cada experimento.

En la figura 6.16 se presenta el efecto de la variación del nivel de esfuerzo final aplicado sobre las propiedades reológicas de una dispersión de 7% en peso de AOT. En estos experimentos se mantuvo constante el esfuerzo inicial e igual a 0.1 Pa y el esfuerzo final se varió a 10, 20, 30 y 40 Pa. El tiempo de barrido utilizado fue de 2 minutos tanto en el modo ascendente como descendente utilizando muestras nuevas en cada experimento. En esta figura se observa que a bajos niveles de esfuerzo [10 (figura 6.16a) y 20 Pa (figura 6.16b)] el sistema presenta un comportamiento reopéctico similar al observado en sistemas hidrolizados de poliacrilamida (Chen et al., 1988) y en soluciones de polímeros cerca de los límites de solubilidad (Crane y Schiffer, 1957; Savin, 1968). Es evidente también que el área de reopexia muestra un incremento con el nivel de esfuerzo aplicado. Esto indica que se generan estructuras más rígidas por el corte, lo cual se ve reflejado en un esfuerzo de cedencia inicial y otro final, en donde el esfuerzo de cedencia final resultó ser mayor que el inicial. Al incrementarse el nivel de esfuerzo a 30 Pa (figura 6.16c) se observa que las curvas de esfuerzo ascendente y descendente se cruzan mostrando un comportamiento tixotrópico a altas velocidades de corte. Se observa también que el área de reopexia disminuye con el nivel de esfuerzo, mientras que el área de tixotropía aumenta (figura 6.16d). Esto sugiere que el sistema presenta un esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) en donde el sistema cambia de reopéctico a tixotrópico debido posiblemente a la destrucción de las estructuras formadas inicialmente por el corte. Por su parte, la viscosidad en el modo descendente presenta las tres zonas de flujo de Onogi y Asada observadas en cristales líquidos poliméricos formados por moléculas cilíndricas rígidas (Berry, 1976; Onogi y Asada, 1980; Wissbrun, 1981). En cambio la viscosidad en el modo descendente presenta una disminución con la velocidad de corte en los experimentos realizados a niveles de esfuerzos  $\leq 20$  Pa (figuras 6.16a y b). A esfuerzos más elevados, el sistema presenta una pequeña inflexión desplazada a velocidades de corte más bajas que la zona newtoniana observada en el modo ascendente. Es evidente que la viscosidad en el modo descendente es mayor que la viscosidad en el modo ascendente en la zona reopéctica y menor en la zona tixotrópica.

La figura 6.17 muestra el efecto de la variación del tiempo de barrido sobre el grado de tixotropía y reopexia de una dispersión de 7% en peso de AOT. El barrido se realizó de 0.06 a 40 Pa, utilizando tiempos de barridos de 1, 2 4 y 6 minutos, cambiando la muestra en cada uno de los experimentos. Se observa que el área de

tixotropía disminuye con el tiempo de barrido y que el comportamiento reopéctico aumenta. Este efecto puede ser debido al aumento en el grado de estructuramiento producido al deformar la muestra durante tiempos más largos. En esta figura se observa que el valor del esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) aumenta con el tiempo, mientras que la velocidad de corte crítica ( $\dot{\gamma}_c$ ) prácticamente no cambia. Es evidente que el valor de los esfuerzos de cedencia inicial y final muestran dependencia con el tiempo de barrido. El valor del esfuerzo de cedencia inicial aumenta con el tiempo de barrido, en cambio el esfuerzo de cedencia final disminuye. Por otra parte se observa que la viscosidad en el modo ascendente presenta las tres zonas de flujo en los cuatro experimentos realizados. En cambio la viscosidad en el modo descendente disminuye con la velocidad de corte cuando se utilizó un tiempo de barrido de 1 minuto. Al incrementarse el tiempo de barrido, la viscosidad descendente comienza a presentar las tres zonas de Onogi y Asada (1980) que se hacen cada vez más evidentes al aumentar el tiempo de barrido.

Se estudió el efecto de la historia de deformación sobre las propiedades reológicas de una muestra de 7% en peso de AOT. En este caso se le aplicó un barrido de esfuerzos de 0.06 a 60 Pa en un tiempo de 2 minutos, utilizando la misma muestra en los tres experimentos realizados (figura 6.18). En la figura 6.18b se observa que al deformar la muestra por segunda vez las áreas de reopéctica y tixotrópica disminuyen. Además el esfuerzo de cedencia inicial se iguala al esfuerzo de cedencia final debido a que la curva de esfuerzo ascendente tiende a colapsarse con la curva descendente. Esto sugiere que se produce orientación de la fase anisotrópica al aplicar el primer barrido. En el tercer barrido (figura 6.18c) se observa que las áreas de tixotropía y de reopexia disminuyen aún más, lo que indica un aumento en el grado de alineamiento (o estructuramiento) de las unidades; se observa también que las curvas de viscosidad de corte ascendente y descendente son prácticamente iguales después del primer barrido (figuras 6.18 b y c).

Este comportamiento reológico fue observado en todas las muestras en el intervalo de concentraciones de 4 a 20% en peso de AOT.

El sistema AOT/H<sub>2</sub>O en la región laminar unifásica presenta un comportamiento opuesto al exhibido en la región de dispersión de cristales líquidos. Esto se observa en la figura 6.19, en donde se presenta el efecto de la variación del nivel del esfuerzo final sobre las propiedades reológicas de una muestra de 50% en peso de AOT. El esfuerzo inicial fue de 0.1 Pa y el esfuerzo final fue de 30, 40 y 60 Pa, con un tiempo de barrido de 2 minutos. En cada experimento se utilizó muestra nueva. Cuando la muestra se sujeta a un barrido de corte de 1 a 30 Pa (figura 6.19a), el sistema presenta un comportamiento tixotrópico. Además, el esfuerzo de cedencia inicial es mayor que el esfuerzo de cedencia final, lo que indica que se tiene una estructura más fluida al final del experimento. Esto posiblemente es el resultado del rompimiento de estructura por el esfuerzo aplicado. Al incrementarse el nivel de esfuerzo (figuras 6.19b y c) se observa un esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) y una velocidad crítica ( $\dot{\gamma}_c$ ) en donde el sistema cambia su comportamiento, de tixotrópico a reopéctico. El sistema AOT/H<sub>2</sub>O en el régimen de concentración unifásico lamelar presenta un alto grado de estructuramiento, lo que explica el comportamiento tixotrópico observado a

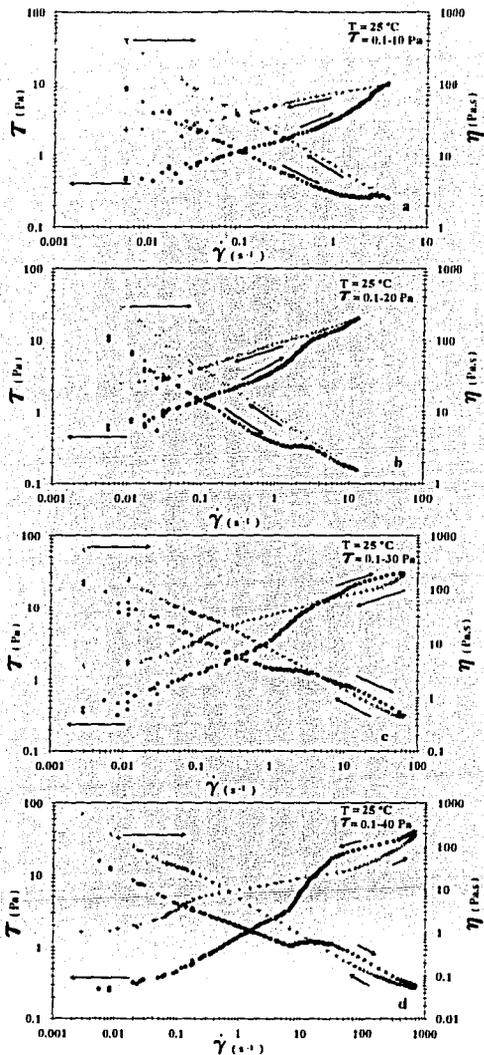
bajas velocidades de corte debido al rompimiento de la estructura. El cambio de tixotrópico a reopéctico posiblemente sea causado por la generación de estructuras más rígidas por el corte. Sin embargo, se requieren realizar experimentos reo-ópticos para determinar los cambios estructurales que causa este comportamiento.

La viscosidad de corte en el modo ascendente disminuye con la velocidad de corte cuando el sistema se deforma a niveles de esfuerzo  $\leq 40$  Pa (figuras 6.19a y b). Por otro lado, en el modo descendente (figura 6.19a) es claro que aún cuando el esfuerzo disminuye, la velocidad de corte sigue aumentando lo que indica una disminución de la viscosidad con el tiempo, lo que indica que a este nivel de esfuerzo ( $< \tau_c$ ) se generan estructuras altamente fluidas. En cambio cuando el sistema presenta el ciclo reopéctico, se observa que la viscosidad de corte descendente aumenta conforme disminuye el esfuerzo de corte lo cual indica que a este nivel de esfuerzo ( $\geq \tau_c$ ) se generan estructuras más rígidas.

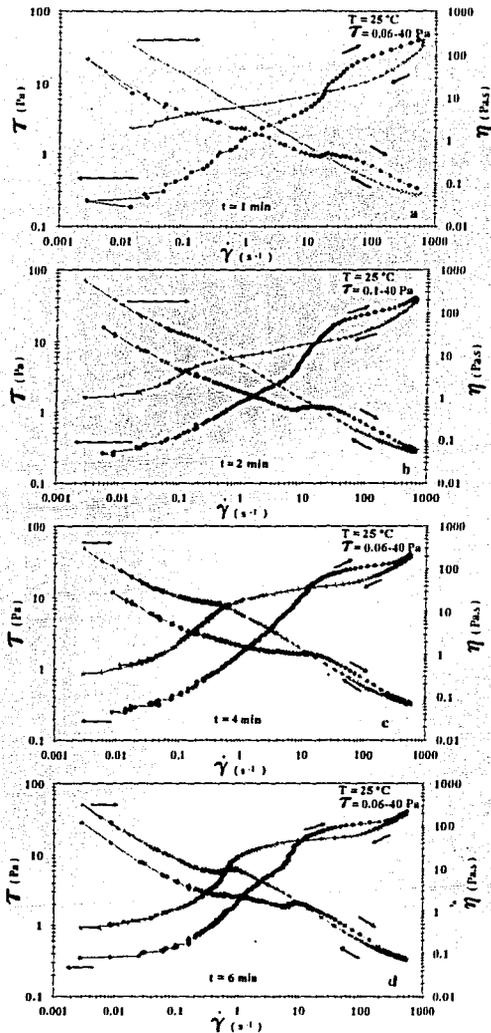
En la figura 6.20 se muestra el efecto de la historia de deformación sobre las propiedades reológicas para una muestra de 50% en peso de AOT. En este caso se utilizó la misma muestra en los tres experimentos y se aplicó un barrido de esfuerzo de 0.06 a 80 Pa en un tiempo de 2 minutos tanto en el modo ascendente como en descendente. La figura 6.20a presenta el comportamiento reológico típico de una muestra virgen de AOT al aplicarle el barrido de esfuerzo. Aquí se observa que el sistema exhibe un comportamiento tixotrópico a esfuerzos abajo de  $\tau_c$  y reopéctico arriba de  $\tau_c$ . Al deformar de nuevo la muestra (figuras 6.20b y c) la curva de esfuerzo de corte descendente prácticamente no cambia; en contraste, la curva de esfuerzo ascendente muestra un cambio drástico; a niveles de esfuerzo menores a  $\tau_c$  el sistema es ahora reopéctico y a valores mayores a  $\tau_c$  es tixotrópico. Esto indica que la estructura generada en el primer barrido persiste, exhibiendo el sistema unifásico cristalino líquido lamelar un comportamiento similar al observado en el régimen de concentración de dispersión de cristales líquidos lamelares, en los ciclos subsiguientes.

Mewis (1979) señala que una misma sustancia puede manifestar tixotropía y reopexia, pero este último comportamiento aparece a altas velocidades de corte. Esto sucede con muestras de AOT/H<sub>2</sub>O pero a regímenes de concentración en donde el sistema es unifásico y presenta un mayor grado de estructuramiento. En cambio a niveles de concentración diluidos, en donde se tiene una dispersión bifásica poco estructurada, el sistema presenta primero el comportamiento reopéctico a bajas velocidades de corte y tixotrópico a altas velocidades de corte.

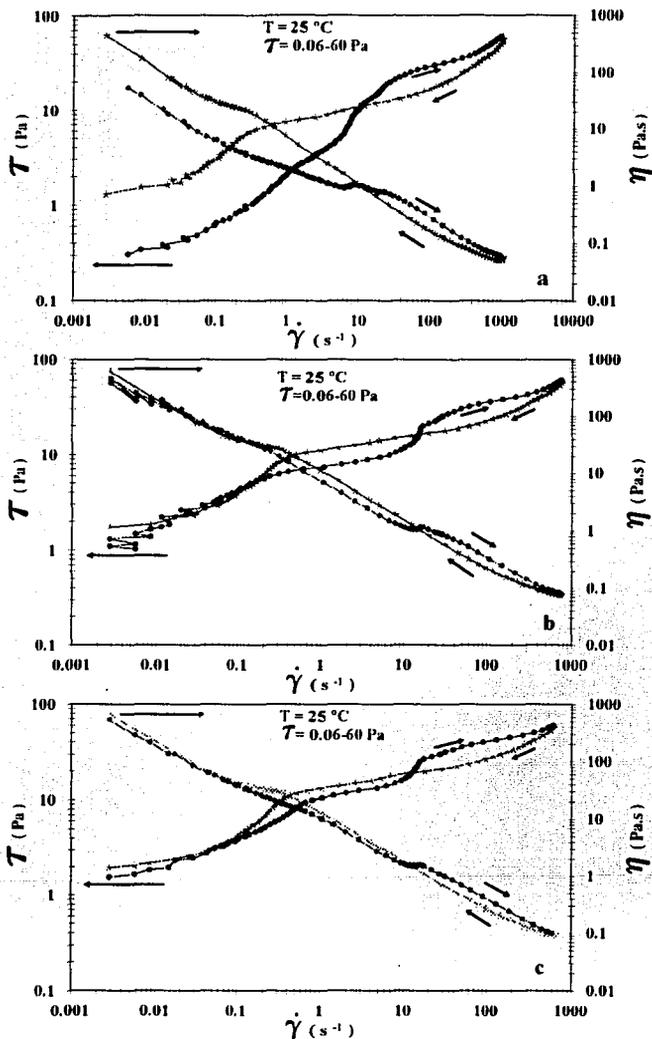
Experimentos de barridos de esfuerzo manteniendo el esfuerzo final constante antes de aplicar el barrido de esfuerzos descendente (figura 6.21b), pueden dar información del cambio estructural generado por el corte. En las figuras 6.21a y b se comparan los resultados obtenidos al aplicar un barrido de esfuerzos (1 a 30 Pa) ascendente y descendente en forma consecutiva (figura 6.21a) y manteniendo el esfuerzo final constante (30 Pa) durante dos minutos antes de aplicar el barrido de esfuerzo descendente (figura 6.21b) para una muestra de 50% en peso de AOT. En este caso el valor del esfuerzo final aplicado es menor que el esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) por lo que solo se detecta el comportamiento tixotrópico. En la figura 6.21b se observa que al



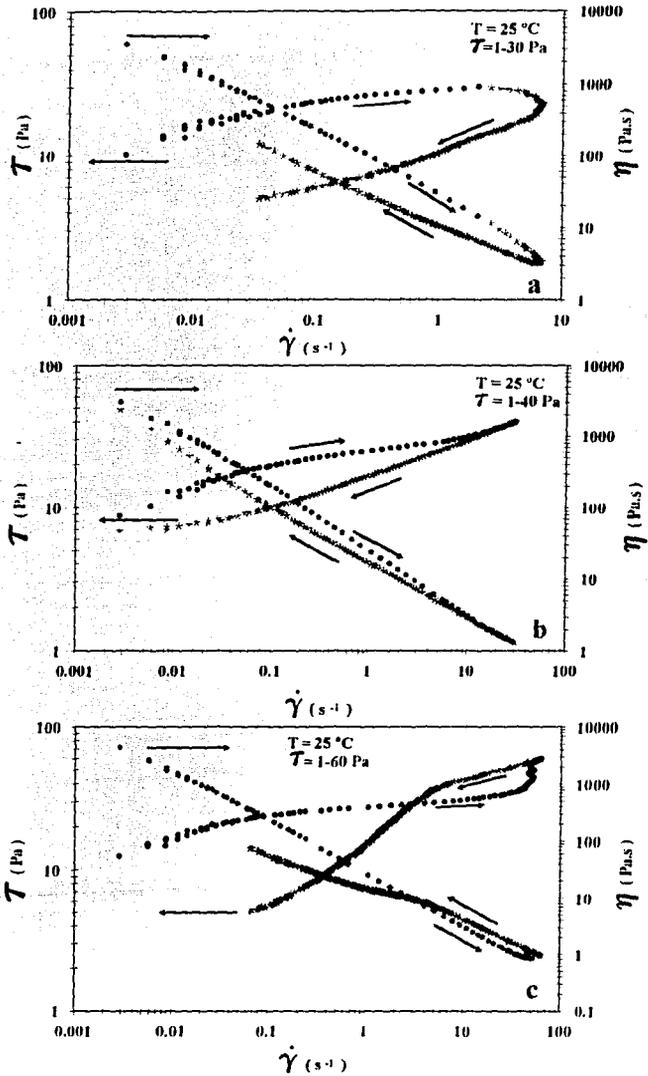
**FIGURA 6.16.** Barrido de esfuerzo para una muestra de 7% en peso de AOT variando el esfuerzo final a 10, 20, 30 y 40 Pa. El barrido se realizó en dos minutos. Se utilizó muestra nueva en cada experimento.



**FIGURA 6.17.** Barridos de esfuerzo de 0.06 a 40 Pa para una muestra de 7% en peso de AOT, variando el tiempo de barrido que se indica en cada figura. Se utilizó muestra nueva en todos los experimentos.



**FIGURA 6.18.** Barridos de esfuerzo de 0.06 a 60 Pa realizados en un tiempo de dos minutos para una muestra de 7% en peso de AOT. Se utilizó la misma muestra en los tres experimentos.



**FIGURA 6.19.** Barridos de esfuerzo realizado en dos minutos variando el esfuerzo final a 30, 40 y 60 Pa, para una muestra de 50% en peso de AOT. Se utilizó muestra nueva en cada experimento.

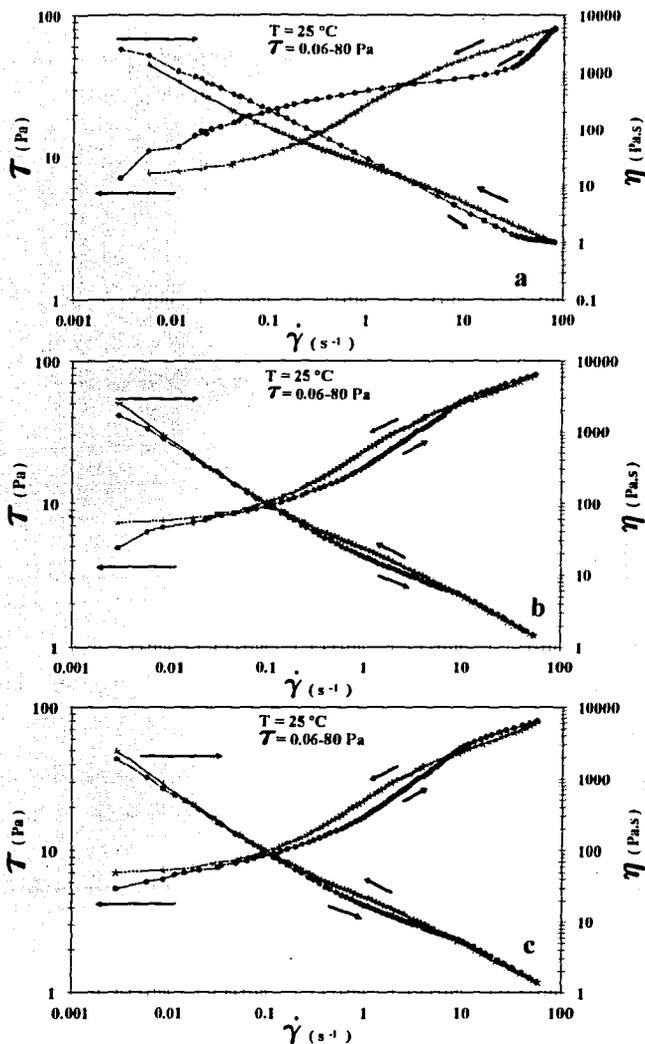
mantener el esfuerzo constante la velocidad de corte se sigue incrementando con el tiempo. Esto indica una disminución de viscosidad de corte de la muestra con el tiempo, es decir, se tienen estructuras muy fluidas.

En las figura 6.22a y b se comparan los resultados obtenidos al aplicar barridos de esfuerzo ascendente y descendente (1 a 60 Pa) en forma consecutiva (figura 6.22a) y manteniendo el esfuerzo final constante (60 Pa) durante dos minutos para una muestra de 50% en peso de AOT. En este caso el esfuerzo final aplicado es mayor al esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) con el objeto de detectar el comportamiento reopéctico (figura 6.22a). Es evidente en la figura 6.22b que al mantener el esfuerzo constante, la velocidad de corte disminuye lo que indica un incremento en la viscosidad de corte con el tiempo. Este resultado podría confirmar la formación de estructuras más rígidas con la velocidad de corte.

Este comportamiento reológico fue observado en el todo el intervalo de concentraciones de 30 a 70% en peso de AOT.

En la figura 6.23 se reporta el esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) obtenido del cruce de las curvas de esfuerzo ascendente y descendente como una función de la concentración de AOT a 25 °C. Se observa en esta figura que el esfuerzo crítico presenta un incremento (ley de la potencia) con la concentración, presentando un máximo a una concentración del 20% en peso de AOT. A concentraciones más elevadas, el esfuerzo crítico se incrementa nuevamente para luego mantenerse constante en el intervalo de concentraciones de 40 a 50% en peso. A concentraciones más altas,  $\tau_c$  aumenta nuevamente. El máximo observado a 20% de AOT en peso coincide con el cambio de fases de una dispersión de cristales líquidos lamelares a la cristalino líquido lamelar. El valor constante observado en el esfuerzo crítico coincide con el mínimo observado por Robles-Vásquez (1990) en las propiedades reológicas dinámicas y de régimen de corte constante.

La variación con la concentración del esfuerzo de cedencia en el modo ascendente se muestra en la figura 6.24. Es interesante observar que en el intervalo de concentraciones de 4 a 6% en peso de AOT, el esfuerzo de cedencia es constante y coincide con el cambio de comportamiento viscoelástico a gel débil observado por Valdés et al. (1993). Es evidente también que el sistema presenta un mínimo alrededor del 50% en peso de AOT el cual coincide con el observado en las propiedades reológicas dinámicas y en estado estacionario por Robles-Vásquez (1990). El esfuerzo de cedencia resultó ser dependiente del tiempo de experimentación, del intervalo de esfuerzo aplicado y de la historia de deformación. Este comportamiento observado en dispersiones de partículas en polímeros (Barnes y Walters, 1985) ha llevado a los investigadores a preguntarse si el esfuerzo de cedencia realmente existe o si es simplemente una constante empírica que depende de las condiciones del experimento. Usando instrumentos más sensibles, Barnes y Walters (1985) encontraron que muchos materiales continúan fluyendo cuando son deformados a niveles de esfuerzo menores al esfuerzo de cedencia obtenidos previamente con instrumentos menos sensibles.



**FIGURA 6.20.** Barridos de esfuerzo de 0.06 a 80 Pa, realizado en un tiempo de dos minutos para una muestra de 50% en peso de AOT. Se utilizó la misma muestra en los tres experimentos.

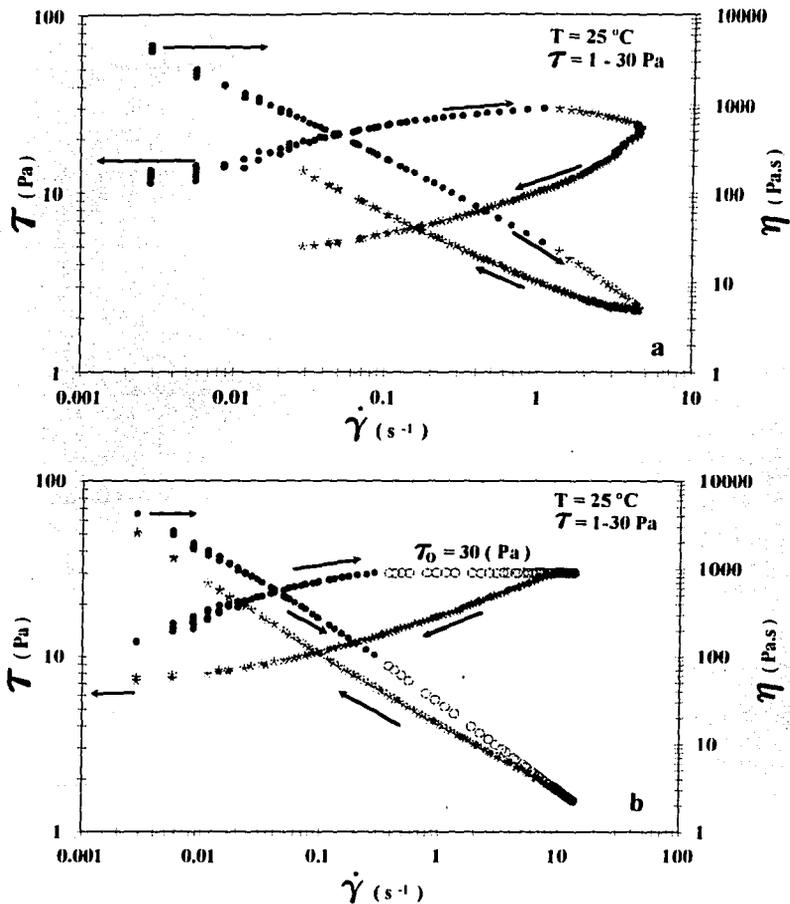


FIGURA 6.21. (a) Barridos de esfuerzo ascendente y descendente de 1 a 30 Pa para una muestra de 50% en AOT realizados en dos minutos; (b) manteniendo el esfuerzo final constante durante 2 minutos antes de aplicar el barrido de esfuerzo descendente.

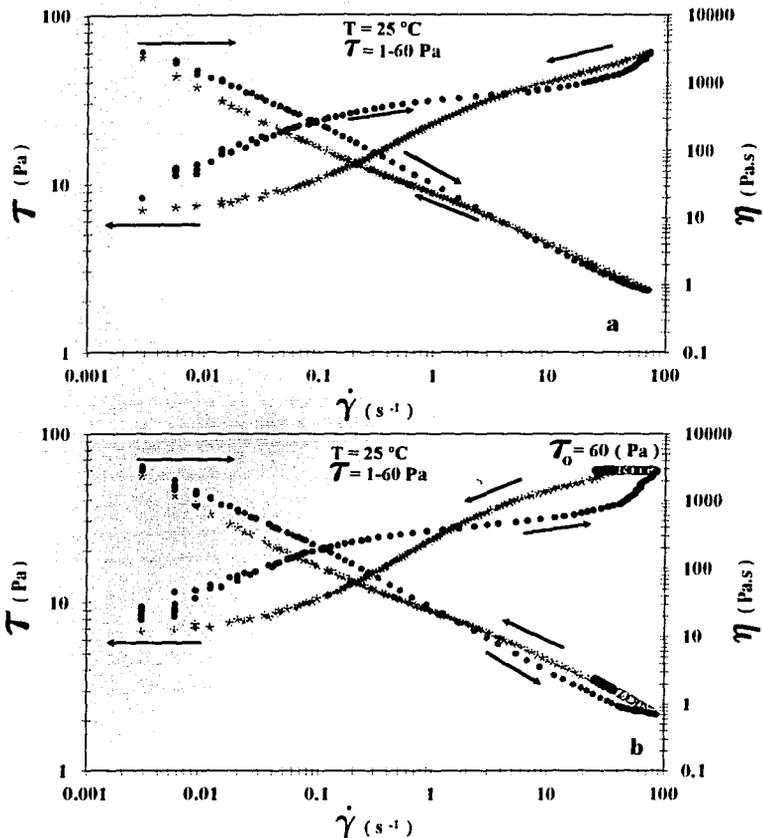


FIGURA 6.22. (a) Barridos de esfuerzo de 1 a 60 Pa realizado en un tiempo de 2 minutos para una muestra de 50% en peso de AOT; (b) manteniendo el esfuerzo final constante durante 2 minutos antes de aplicar el barrido de esfuerzo descendente.

Hartnett y Hu (1989), realizando experimentos de caída de esferas de nylon en un líquido polimérico de ácido acrílico, encontraron que las esferas permanecían suspendidas en el líquido. De estos experimentos los autores concluyeron que el esfuerzo de cedencia era una realidad, refutando a Barnes y Walters (1985). Kraynik (1990) y Bonnacaze y Brady (1992) definieron tres esfuerzos de cedencia que ayudaron a clarificar esta controversia. Ellos definieron el esfuerzo de cedencia límite-elástico como el esfuerzo arriba del cual el material exhibe una deformación permanente. Un segundo tipo de esfuerzo de cedencia, designado como esfuerzo de cedencia estático, está definido como el esfuerzo mínimo necesario para mantener una velocidad de corte en estado estacionario. Este esfuerzo es obtenido en experimentos de deformación lenta (Creep) (Husband et al. 1993). Finalmente, un tercer tipo es el esfuerzo de cedencia dinámico que es obtenido al extrapolar a velocidad de corte cero en los experimentos de barridos de esfuerzo. Este esfuerzo de cedencia, algunas veces llamado "extrapolado, o "aparente" es el obtenido en esta tesis.

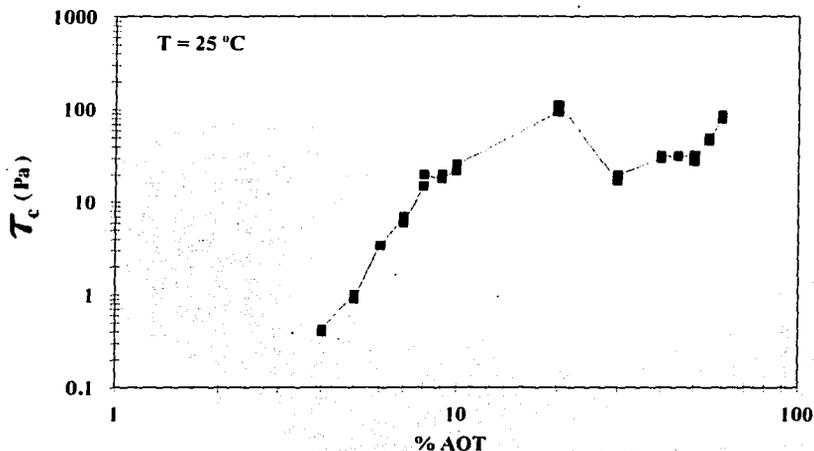
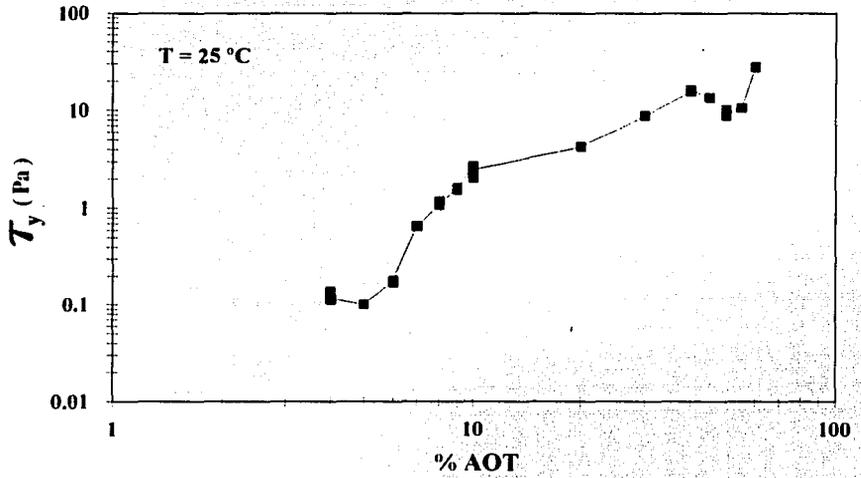


FIGURA 6.23. Esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) como una función de la concentración de AOT a 25 °C.



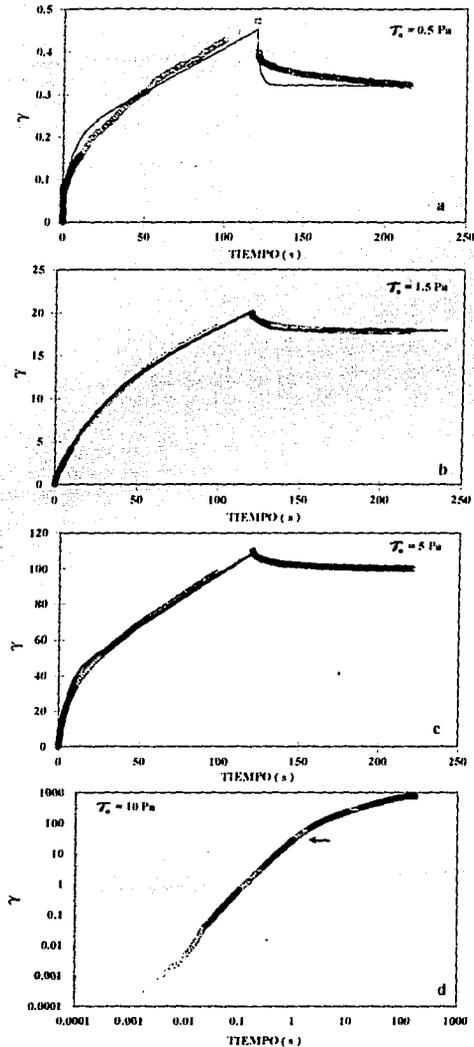
**FIGURA 6.24. Esfuerzo de cedencia como una función de la concentración a 25 °C.**

### 6.2.2.3. EXPERIMENTOS DE DEFORMACIÓN LENTA ("CREEP") Y RECUPERACIÓN ("RECOVERY").

Los experimentos de deformación lenta y de recuperación se realizaron en un reómetro Carri Med 50. La reproducibilidad de los experimentos fue difícil de obtener debido a problemas inherentes del reómetro, pero el comportamiento cualitativo en general fue bueno .

En la figura 6.25 se presenta el efecto del esfuerzo aplicado sobre la deformación y recuperación de una muestra de 7% en peso de AOT durante un tiempo de 120 segundos. Aquí el esfuerzo aplicado en cada uno de los experimentos es mayor que el esfuerzo de cedencia. Los resultados de deformación lenta demuestran que la muestra presenta un comportamiento de líquido viscoelástico. El tiempo que tarda la muestra en alcanzar la deformación en estado estacionario (zona terminal) decrece con el nivel de esfuerzo aplicado (figuras 6.25a, b y c). A niveles de esfuerzo mayores que 5 Pa (figura 6.25 d) se observa que la muestra presenta el estado estacionario a tiempos cortos (señalado por la flecha); posteriormente la velocidad de deformación de la muestra aumenta hasta alcanzar el estado estacionario a tiempos de alrededor de 100 segundos. Por su parte las curvas de recuperación muestran una dependencia con el esfuerzo aplicado. Se observa en esta figura que el grado de recuperación disminuye con el esfuerzo, indicando un incremento en el comportamiento de líquido viscoelástico. En las figuras 6.25a, b y c las líneas continuas representan las predicciones del modelo de Berger (ecuación 3.17) para la deformación y recuperamiento. Las predicciones fueron excelentes excepto en el experimento realizado a un esfuerzo constante de 0.5 Pa. En los tres casos se utilizaron dos elementos de Voigt en el modelo de Berger.

En la figura 6.26 se presentan los resultados de deformación lenta y de recuperación para una muestra de 40% en peso de AOT al aplicar un esfuerzo constante durante un tiempo de 180 segundos. El valor del esfuerzo aplicado en estos experimentos es mayor que el esfuerzo de cedencia de la muestra. Al igual que en la muestra de 7% en peso de AOT, los experimentos de deformación lenta muestran que el tiempo para alcanzar la velocidad de deformación en el estado estacionario disminuye con el nivel de esfuerzo. Esto es evidente en la figura 6.26c en donde se observa que cuando el esfuerzo aplicado es de 40 Pa, el sistema tarda en alcanzar el estado estacionario en aproximadamente 0.2 segundos para después presentar un incremento en la velocidad de deformación sin alcanzar el estado estacionario. Es evidente que el grado de recuperación disminuye con el nivel de esfuerzo aplicado, no presentando recuperamiento alguno cuando el esfuerzo aplicado es de 40 Pa, lo cual podría indicar una destrucción gradual de la estructura en la muestra hasta llegar a tener una muestra totalmente fluida. Las líneas sólidas en las figuras 6.26a y b son predicciones del modelo de Berger (ecuación 3.17). En estas gráficas se aprecia que las predicciones no son muy buenas, sobre todo en la región de bajas deformaciones.

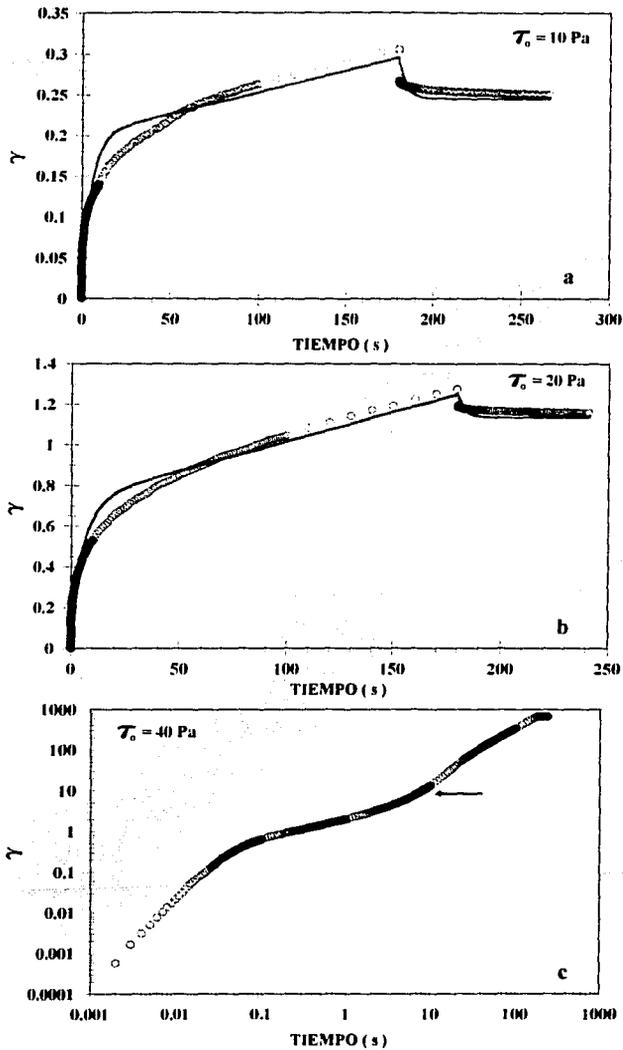


**FIGURA 6.25.** Experimentos de deformación lenta ("creep") y de recuperación ("recovery") para una muestra de 7% en peso de AOT. El esfuerzo aplicado se indica en cada gráfica. Los símbolos representan datos experimentales y la línea continua representan las predicciones del modelo mecánico de Berger.

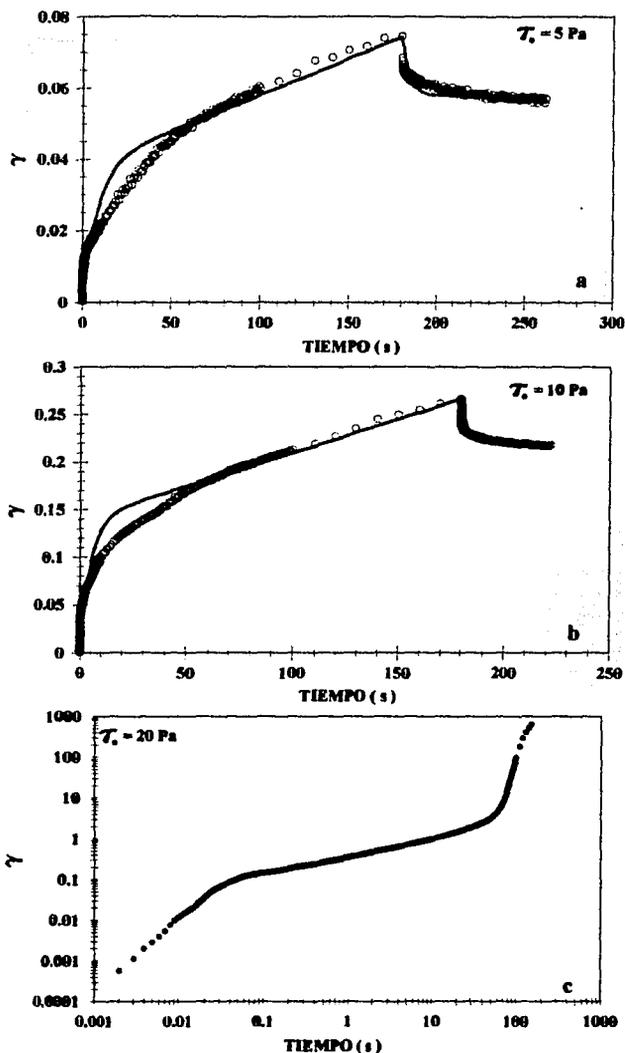
La figura 6.27 muestra los resultados de deformación lenta y recuperación obtenidos para una muestra de 50% en peso de AOT. Es evidente que el comportamiento es similar al exhibido por la muestra de 40%, excepto que el esfuerzo necesario para que la muestra presente un incremento drástico en la velocidad de deformación después del estado estacionario (figura 6.27c) es menor que para la muestra de 40% (6.26c). Esto indica que la muestra de 50% en peso de AOT es más fluida. Las figura 6.27a y b demuestran que las predicciones del modelo de Berger no son buenas.

En la figura 6.28 se presentan los resultados de deformación lenta y recuperación obtenidos al aplicar un esfuerzo constante menor y mayor al esfuerzo de cedencia (obtenido en los experimentos de barridos de esfuerzo) para una muestra de 50% en peso de AOT. En la figura 6.28a es claro que cuando se aplica un esfuerzo de 10 Pa, el cual es menor al esfuerzo de cedencia (28 Pa), la curva de deformación lenta indica que el material se comporta como un sólido viscoelástico (similar al comportamiento exhibido por metales, asfaltos y polímeros entrecruzados) (Husband et al., 1993). En contraste, al aplicar un esfuerzo de 40 Pa, el cual es mayor que al esfuerzo de cedencia, la curva de deformación lenta demuestra que el sistema se comporta como un líquido viscoelástico, alcanzando la velocidad de deformación en estado estacionario en aproximadamente 100 segundos. De lo anterior es evidente que la muestra de 60% en peso de AOT es menos fluida que la muestra de 50% en peso, lo que significa que también en estos experimentos se detecta un mínimo en las propiedades reológicas del sistema AOT/H<sub>2</sub>O.

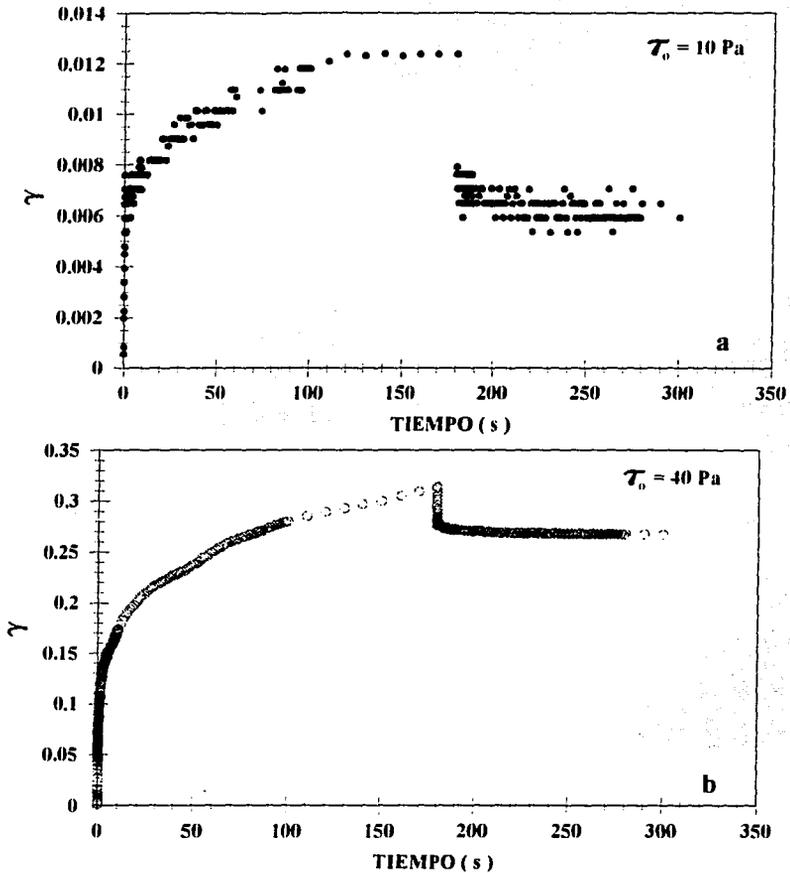
Este resultado sugiere que los experimentos de deformación lenta pueden ser usadas para realizar mediciones de esfuerzos de cedencia.



**FIGURA 6.26.** Experimentos de deformación lenta ("creep") y de recuperación ("recovery") para una muestra de 40% en peso de AOT. El esfuerzo aplicado se indica en cada figura. Los símbolos representan datos experimentales y la línea continua las predicciones del modelo mecánico de Berger.



**FIGURA 6.27.** Experimentos de deformación lenta ("creep") y de recuperación ("recovery") para una muestra de 50% en peso de AOT. El esfuerzo aplicado se indica en cada figura. Los símbolos representan datos experimentales y la línea continua las predicciones utilizando el modelo mecánico de Berger.



**FIGURA 6.28.** Experimentos de deformación lenta ("creep") y de recuperación ("recovery") para una muestra de 60% en peso de AOT. Cuando el esfuerzo aplicado es menor al esfuerzo de cedencia (a) y cuando es mayor al esfuerzo de cedencia (b).

## 6.2.2.4. MEDICIONES REOLÓGICAS OSCILATORIAS DINÁMICAS.

### 6.2.2.4.1. BARRIDOS DE FRECUENCIA MANTENIENDO EL ESFUERZO CONSTANTE.

Los datos dinámicos reportados por Cota et al. (1991) y Robles-Vásquez et al. (1993) demuestran que el sistema AOT/H<sub>2</sub>O se comporta como un gel débil, esto es, el esfuerzo generado a estos niveles de deformación ( $\leq 1\%$  para el régimen de concentración dispersión de cristales líquidos y  $\leq 2\%$  para la zona unifásica) exhibe valores menores al esfuerzo de cedencia. Esto trae como consecuencia que el sistema exhiba un comportamiento de gel polimérico o hidrocoloide (Murthy y Muthukumar, 1987) que se manifiesta por la independencia de los módulos  $G'$  y  $G''$  con la frecuencia (Ferry, 1982).

En la figura 6.29a se muestran los módulos  $G'$  y  $G''$  obtenidos al aplicar un barrido de frecuencia a una muestra de 40% en peso de AOT manteniendo un esfuerzo constante en 5 Pa, el cual es menor que el esfuerzo de cedencia medido en experimentos de barrido de esfuerzo. En esta se observa figura que los módulos  $G'$  y  $G''$  son prácticamente independientes de la frecuencia. Resultados similares fueron obtenidos por Cota et al. (1991) y Robles et al. (1993) al realizar barridos de frecuencia manteniendo la deformación constante. En la figura 6.29b se observa que al realizar el barrido de frecuencia a un esfuerzo constante a un valor de 60 Pa, el cual es mayor que el esfuerzo de cedencia, el sistema presenta un comportamiento viscoelástico. Además, en este intervalo de frecuencia se observa la zona terminal en donde el módulo viscoso  $G''$  es mayor que el módulo elástico  $G'$ . Es evidente que bajo estas condiciones, los módulos  $G'$  y  $G''$  presentan un cruce lo que indica que el sistema exhibe un tiempo característico principal dado por  $\tau_r = 1/\omega_c$  (Dealy y Wissbrun, 1990). Este comportamiento fue observado en el intervalo de concentración de 20 a 60% en peso de AOT. No fue posible realizar mediciones a concentraciones más diluidas debido a la sensibilidad del reómetro utilizado.

Robles-Vásquez et al. (1993) reportan que la regla de Cox-Merz (Cox-Merz, 1958) no se cumple en este sistema (figura 6.30), en donde se grafica la viscosidad de corte  $\eta(\dot{\gamma})$  (cuadros llenos) obtenida en los experimentos de barridos de esfuerzo después de deformarla tres veces con el objeto de eliminar el efecto de la tixotropía y la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)|$  (círculos vacíos) para una muestra de 40% en peso de AOT. Es evidente que la viscosidad compleja presenta valores más altos que la viscosidad de corte. Este comportamiento se debe básicamente al rompimiento, orientación y agregación de los microdominios que se producen en el régimen de corte estacionario. Al aplicar la "regla extendida de Cox-Merz" (Doraiswami et al., 1991) para suspensiones concentradas y otros materiales que presentan esfuerzos de cedencia, la curva de viscosidad compleja se corre a valores de frecuencias menores (puntos) cuando es graficada como una función de la velocidad de corte efectiva  $\dot{\gamma}_{eff} = \gamma\omega$  en donde  $\gamma$  es la deformación aplicada a la muestra en el experimento.

Está claro en esta figura que  $|\eta^*(\omega)$  y  $\eta(\dot{\gamma})$  son similares cuando se utiliza la "regla extendida de Cox-Merz".

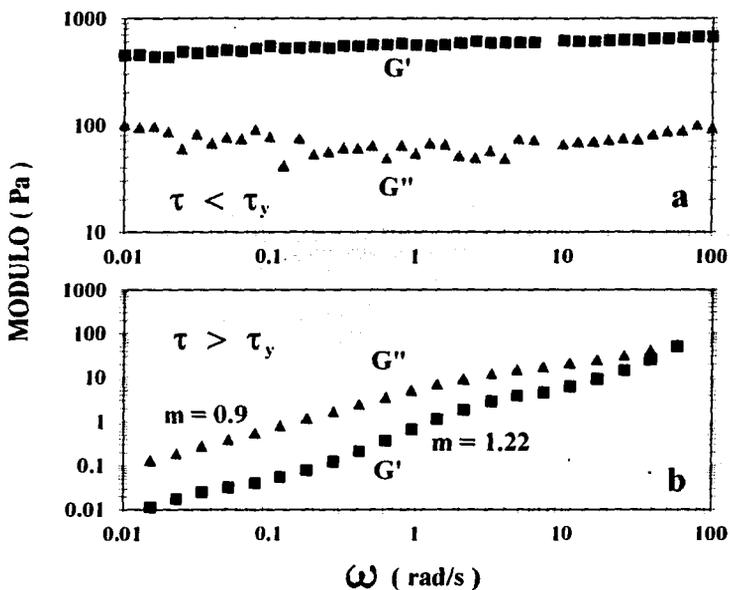
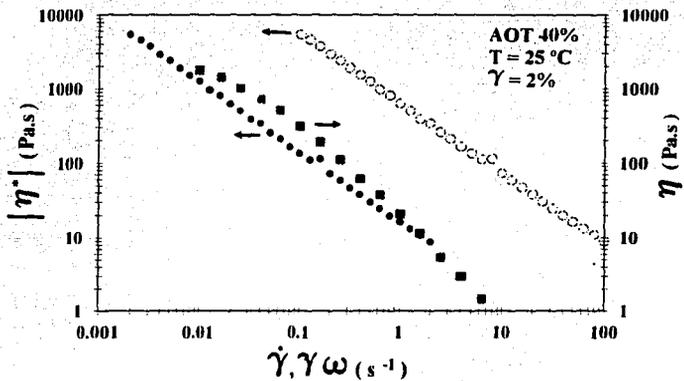


FIGURA 6.29. Barridos de frecuencia de 0.01 a 100 rad/s para una muestra de 40% en peso de AOT manteniendo un esfuerzo constante menor al esfuerzo de cedencia (a), y manteniendo un esfuerzo constante mayor que el esfuerzo de cedencia.



**FIGURA 6.30.** Comparación entre la viscosidad de corte  $\eta(\dot{\gamma})$  y la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)$  para una muestra de 40% en peso de AOT a 25 °C.

### 6.3. CONCLUSIONES.

El Aerosol OT es un surfactante aniónico de doble cola que forma una dispersión bifásica de cristales líquidos lamelares en el intervalo de concentración de 1.4 a 20% en peso de AOT y cristales líquidos lamelares de 20 a 75% en peso de AOT (Fontell, 1961; Franses y Hart, 1983; Puig et al., 1985).

En este trabajo se estudió el comportamiento reológico del sistema AOT/H<sub>2</sub>O en el régimen de concentración de 4 a 70% en peso de AOT.

Estudios reológicos realizados con anterioridad muestran que el sistema AOT/H<sub>2</sub>O se comporta como un gel físico (Cota et al., 1991, Robles-Vásquez et al., 1993). Robles-Vásquez et al. (1993) observaron un mínimo en las propiedades reológicas dinámicas obtenidas en la zona viscoelástica lineal y en las obtenidas a régimen de corte constante, además reportan que la regla de Cox-Merz (Cox-Merz, 1958) no se cumple en este sistema.

Los experimentos de corte interrumpido realizados en esta tesis muestran que el tiempo necesario para alcanzar el esfuerzo en estado estacionario depende de la velocidad de corte a la cual es deformada la muestra. Los datos de relajación de esfuerzos obtenidos en estos experimentos mostraron ser dependientes también de la historia de deformación. Lo anterior es debido a que a bajas velocidades de corte el esfuerzo inicialmente se relaja después de interrumpir la deformación, y en reposo aumenta de nuevo hasta adquirir un valor constante con el tiempo; este comportamiento ha sido observado en sustancias que exhiben tixotropía (Bauer y Collins, 1967). En cambio al deformar la muestra a una velocidad de corte diez veces más alta, la curva de relajación de esfuerzos no llega a cero lo que indica que el sistema se comporta como un sólido viscoelástico similar al observado por Robles-Vásquez et al. (1993). Este cambio en el comportamiento reológico con la velocidad de corte sugiere que a altas velocidades de corte, existe un alto grado de destrucción y alineamiento de los microdominios de la muestra que se ve reflejado en la desaparición del comportamiento tixotrópico.

Los experimentos de barrido de esfuerzos ascendente y descendente mostraron que el sistema AOT/H<sub>2</sub>O presenta un comportamiento reológico complejo que depende del nivel de esfuerzo aplicado, del tiempo del experimento, de la historia de deformación y de la concentración de AOT. A regímenes de concentración en donde se tiene una dispersión bifásica de cristales líquidos, el sistema presentó un comportamiento reopéctico a bajos niveles de esfuerzo y de velocidad de corte posiblemente debido a la generación de estructuras por corte, que se manifiestan al final del experimento en valores de esfuerzos y viscosidades más altos que los que exhibe la muestra original. A niveles de esfuerzo más altos, las curvas de esfuerzos ascendente y descendente se cruzaron exhibiendo un comportamiento tixotrópico. Este comportamiento posiblemente sea causado por la destrucción de las estructuras generadas a bajas velocidades de corte lo cual trae como consecuencia una disminución en el esfuerzo y en la viscosidad de corte en el modo descendente. Lo anterior indica que el sistema presenta un esfuerzo de corte crítico  $\tau_c$  y una velocidad de corte crítica  $\dot{\gamma}_c$  en donde se presenta un cambio de reopéctico a tixotrópico. Al

aplicar el barrido de esfuerzo por segunda vez sin cambiar la muestra, se observó que el comportamiento reopéctico disminuye debido posiblemente a que la estructura generada en el primer barrido de esfuerzo persiste por tiempos largos. En contraste, el ciclo tixotrópico prácticamente no es afectado por la historia de deformación. La viscosidad de corte presentó las tres zonas de flujo propuestas por Onogi y Asada (1980).

A regímenes de concentraciones mayores de 20% en peso de AOT en donde el sistema es unifásico, se presentó una inversión en el comportamiento reológico. A niveles de esfuerzo menores al esfuerzo crítico  $\tau_c$ , el sistema presentó un comportamiento tixotrópico, posiblemente, debido a la destrucción y alineamiento de los microdominios en la muestra. A niveles de esfuerzo mayores al esfuerzo crítico  $\tau_c$ , se observó un cambio de comportamiento tixotrópico a reopéctico. Esto podría ser debido a la generación de estructuras más rígidas por el corte a velocidades más altas.

El esfuerzo crítico  $\tau_c$  presentó un incremento logarítmico con la concentración y un máximo a 20% en peso de AOT. A concentraciones más altas, el esfuerzo crítico  $\tau_c$  presenta un mínimo alrededor del 30% en peso de AOT, el cual coincide con la transición de la fases de dispersión bifásica de cristales líquidos a fase lamelar observada alrededor de 20% en peso de AOT (Fontell, 1961; Franses y Hart, 1983; Puig et al., 1985). En el intervalo de concentraciones de 40 a 50% en peso de AOT, el esfuerzo crítico presentó un valor constante que coincide con el mínimo observado por Robles-Vásquez (1990) en las propiedades reológicas dinámicas y a régimen de corte estacionario.

El sistema AOT/H<sub>2</sub>O presentó dos esfuerzos de cedencia, uno inicial (ascendente) y otro final (descendente). En el intervalo de concentraciones  $\leq 20\%$  en peso de AOT el esfuerzo de cedencia inicial resultó ser menor que el esfuerzo de cedencia final, lo cual sugiere que al final del experimento se presenta una estructura más rígida. Por el contrario, en el intervalo de concentraciones  $> 20\%$  en peso de AOT, el esfuerzo de cedencia inicial resultó ser mayor al esfuerzo de cedencia final, esto indica que al final del experimento se tiene una estructura más fluida.

En el intervalo de concentración de 4 a 6% en peso de AOT, el sistema presentó un valor constante en el esfuerzo de cedencia que coincide con el cambio de comportamiento viscoelástico a gel débil observado alrededor de esta concentración por Valdés et al. (1993). El sistema presentó un mínimo alrededor del 50% en peso de AOT que coincide con el observado por Robles-Vásquez (1990) en las propiedades reológicas dinámicas y a régimen de corte constante.

El esfuerzo de cedencia mostró ser dependiente del tiempo del experimento, del intervalo de esfuerzo aplicado y de la historia de deformación. Este esfuerzo de cedencia es similar al esfuerzo de cedencia dinámico según la definición de Kraynik (1990) y de Bonnacaze y Brady (1992).

Los experimentos de deformación lenta ("Creep") mostraron que a esfuerzos menores al esfuerzo de cedencia dinámico, el sistema se comporta como un sólido viscoelástico, similar al observado en geles poliméricos, metales y asfaltos (Husband et al., 1993). Cuando el esfuerzo aplicado es mayor al esfuerzo de cedencia, el sistema se comportó como un líquido viscoelástico. El tiempo requerido para alcanzar la

velocidad de deformación en estado estacionario disminuyó con el nivel de esfuerzo aplicado. Se observó un mínimo en las propiedades reológicas en la muestra de 50% en peso de AOT.

Los experimentos de recuperación ("recovery") indicaron que la recuperación de la muestra disminuye con el nivel del esfuerzo aplicado. Esto indica que se tiene una disminución del carácter elástico con el nivel de esfuerzo aplicado.

Las predicciones del modelo de Berger para los datos de deformación lenta y recuperación fueron aceptables a regímenes de concentración en donde se tiene una dispersión bifásica de cristales líquidos.

Los barridos de frecuencia realizados manteniendo un esfuerzo constante, mostraron que el sistema exhibe un comportamiento de gel débil cuando el esfuerzo aplicado es menor al esfuerzo de cedencia. Al realizar el barrido a niveles de esfuerzo por arriba del esfuerzo de cedencia, el sistema presentó un comportamiento viscoelástico, observándose la zona terminal ( $G'' > G'$ ) y un cruce de  $G''$  y  $G'$  lo que indica a estas condiciones experimentales el sistema presenta un tiempo característico principal.

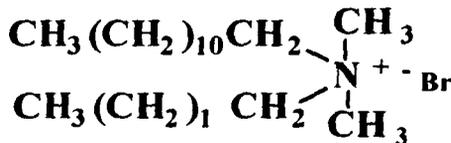
Al aplicar "la regla extendida de Cox-Merx", la viscosidad de corte y la viscosidad compleja mostraron mayor concordancia.

## 7. SISTEMA DDAB/H<sub>2</sub>O.

### 7. 1. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

#### 7.1.1. MATERIALES UTILIZADOS.

El bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB) fue adquirido de Eastman Kodak Co., con una pureza de 98% y fue recrystalizado de una mezcla de acetona y éter etílico y secado al vacío (600 mm Hg) a una temperatura de 25 °C durante dos o tres días antes de utilizarlo.



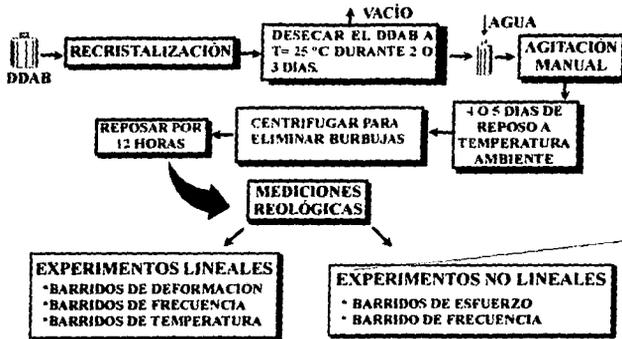
Las muestras DDAB/H<sub>2</sub>O se prepararon con agua bidestilada y demineralizada.

#### 7.1.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

El procedimiento para preparar las muestras de DDAB/H<sub>2</sub>O se observa en la figura 7.1. Las muestras se prepararon en el intervalo de concentraciones de 1 a 90% en peso de DDAB, pesando las cantidades adecuadas de DDAB y agua en un frasco provisto de una tapa roscada. El frasco y su contenido fueron agitados manualmente durante varios minutos para acelerar la disolución del surfactante. Posteriormente las muestras se dejaron reposar durante cuatro o cinco días a temperatura ambiente. Finalmente se centrifugaron para eliminar las burbujas de aire atrapadas y se dejaron reposar otras 12 horas adicionales antes de realizar mediciones reológicas.

#### 7.1.3. MEDICIONES REOLÓGICAS.

Las mediciones reológicas se realizaron en un reómetro dinámico Rheometrics RDS II con geometrías de cono y plato de 25 mm de diámetro y un ángulo de 0.1 rad y un reómetro Carri Med 50 con geometría de cono y plato de 40 mm de diámetro y un ángulo de 0.069 radianes. Para minimizar los efectos de la historia de deformación



**FIGURA 7.1.** Procedimiento experimental seguido para la caracterización del sistema Aerosol OT/H<sub>2</sub>O.

sobre la estructura de los cristales líquidos, la muestra se carga al plato y éste se sube lentamente, evitando aplastarla por debajo del límite permitido (52 micrones) entre el cono truncado y el plato. Cuando esto sucedió, la muestra fue reemplazada. Las propiedades reológicas de las muestras diluidas se obtuvieron en una geometría de tipo Couette.

Las pruebas reológicas fueron las siguientes:

**Pruebas reológicas lineales:**

a) Barridos de deformación.

b) Barridos de frecuencia manteniendo la deformación en la zona viscoelástica lineal el esfuerzo constante a valores arriba y abajo del esfuerzo de cedencia.

c) Barridos de temperatura.

**Pruebas reológicas no lineales:**

d) Barridos de esfuerzo de corte.

e) Barridos de frecuencia: manteniendo el esfuerzo constante arriba y abajo del esfuerzo de cedencia.

Las condiciones experimentales para cada prueba realizada se discuten en la sección de resultados.

## 7.2. RESULTADOS.

### 7.2.1. ANTECEDENTES.

#### 7.2.1.1. DIAGRAMA DE FASES.

Al igual que al AOT, el DDAB se seleccionó debido a la abundante información bibliográfica existente sobre el diagrama de fases del sistema binario DDAB/H<sub>2</sub>O (Fontell et al., 1986; Warr et al., 1988). El DDAB es un surfactante catiónico de doble cola que tiene una c.m.c. igual a  $6.5 \times 10^{-4}\%$  en peso en agua. Con el agua a 20 °C forma estructuras lamelares (ver tabla 7.1) y esto se debe a que DDAB presenta un valor del parámetro de empaquetamiento  $P = 0.620$  (Warr et al., 1988). Para valores de  $\frac{1}{2} < P < 1$ , se favorece la formación de vesículas o estructuras laminares (Mitchell y Ninham, 1981). La temperatura de Krafft de este sistema es de alrededor de 15 °C (Schulz et al., 1994).

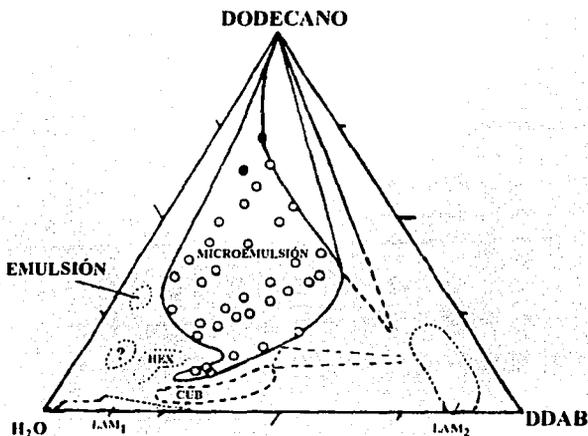
< 4% en peso	Solución micelar
4 - 30% en peso	Fase cristalina líquida laminar L <sub>1</sub>
30 - 85% en peso	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
85 - 89% en peso	Fase cristalina líquida laminar L <sub>2</sub>

TABLA 7.1. Microestructuras formadas por el sistema DDAB/H<sub>2</sub>O a 20 °C.

Fontell et al. (1986) obtuvieron el diagrama ternario del sistema DDAB/dodecano/H<sub>2</sub>O (figura 7.2) mediante mediciones de microscopía de luz polarizada, difracción de rayos X, espectroscopía de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>2</sup>H-RMN. Estos autores encontraron que en el sistema binario DDAB/H<sub>2</sub>O, en el intervalo de concentraciones de 4 a 30% en peso de DDAB, forma una fase cristalina líquida lamelar L<sub>1</sub>. Esta fase es birrefringente al observarla en el microscopio con los polarizadores cruzados y muestra una textura tipo mosaico típica de una estructura lamelar. Esta estructura fue confirmada por dispersión de rayos X; el espesor de la bicapa de surfactante es de 23 Å y el área seccional transversal por cadena de hidrocarburo es de 34 Å<sup>2</sup>. En el intervalo de concentraciones de 85 a 90% en peso de DDAB, existe otra fase lamelar L<sub>2</sub>, la cual también es birrefringente y presenta una textura tipo mosaico más fina que la observada en L<sub>1</sub>. En L<sub>2</sub> el espesor de la bicapa de

surfactante es cerca de  $26 \text{ \AA}$  y el área seccional transversal es cerca de  $30 \text{ \AA}^2$ . Estas dos fases lamelares están separadas por una región de coexistencia de  $L_1$  y  $L_2$ .

Warr et al. (1988) estudiaron el diagrama de fases binario del sistema DDAB/ $\text{H}_2\text{O}$  en función de la temperatura (figura 7.3). Los resultados de estos investigadores concuerdan con los obtenidos por Fontell et al. (1986). Warr et al. (1988) solo reportan el diagrama de fases binario en el intervalo de concentración de 0 a 79% en peso de DDAB.



**FIGURA 7.2.** Diagrama de fases ternario DDAB/dodecano/ $\text{H}_2\text{O}$  (Fontell et al., 1986).

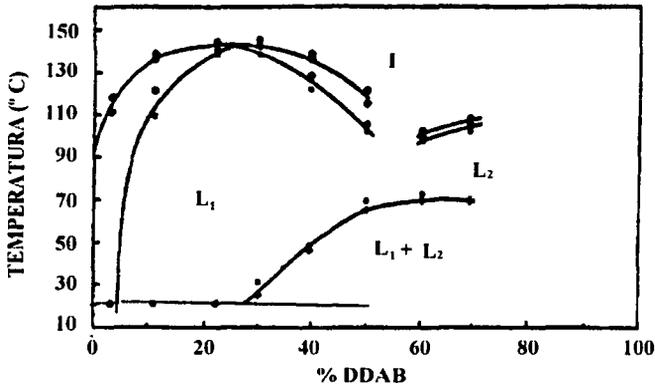


FIGURA 7.3. Diagrama de fases del sistema DDAB/H<sub>2</sub>O, L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> son estructuras laminares, I es la fase isotrópica (Warr et al., 1988).

### 7.2.1.2. ANTECEDENTES REOLÓGICOS.

La reología del sistema DDAB/H<sub>2</sub>O ha sido poco estudiado. Matsumoto et al. (1989) realizaron un estudio reológico y morfológico a 25 °C en el intervalo de concentraciones de 1 a 40% en peso de DDAB. Estos autores reportan la zona viscoelástica lineal a niveles de deformación  $\leq 3\%$  en todo el intervalo de concentración estudiado. En los experimentos de barrido de velocidad de corte, observaron un comportamiento Newtoniano y baja viscosidad hasta concentraciones de 1% en peso de DDAB. A concentraciones más altas detectaron un comportamiento no Newtoniano y altas viscosidades. Además, reportan que la viscosidad de corte presenta dos máximos a 3 y entre 15 – 20% en peso de DDAB. Por otra parte los módulos elástico (G') y viscoso (G'') también presentan esta dependencia con la concentración; además, estos módulos son casi independientes de la frecuencia ( $\omega$ ) lo cual es un comportamiento típico de "geles físicos" observados en hidrogeles y en sistemas de cristales líquidos laminares (Morris, 1983; Murthy y Muthukumar, 1987; Cota et al., 1991; Robles-Vásquez et al., 1993) y en sistemas dispersos heterogéneos (Matsumoto et al., 1985). El comportamiento anómalo de las propiedades reológicas con la concentración que presenta el sistema DDAB/H<sub>2</sub>O fue explicado por Matsumoto et al. (1989) en función de cambios estructurales observadas por microscopía de luz polarizada y por criomicroscopía electrónica. Alrededor de 4% en peso de DDAB, en donde se detecta el primer máximo en las propiedades reológicas, el ordenamiento estructural de la fase continua aumenta, además de que se forman texturas listadas y estructuras esferulíticas típicas de fases laminares. Alrededor de

20% en peso de DDAB, en donde se observa el segundo máximo, las estructuras esferulíticas desaparecen y la textura listada aumenta.

Radiman y Toprakcioglu (1994), estudiaron el comportamiento reológico de fases cúbicas bicontinuas del sistema formado por DDAB/H<sub>2</sub>O/octano. Estos autores reportan que el sistema presenta una zona viscoelástica lineal para deformaciones  $\leq 0.5\%$ . Observaron que los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) dependen de la frecuencia, y  $G''$  pasa por un máximo mientras que  $G'$  exhibe un valor constante ( $G_0$ ) a altas frecuencias.

Es evidente que las propiedades reológicas del sistema DDAB/H<sub>2</sub>O solo han sido estudiadas en parte, ya que Matsumoto et al. (1989) estudiaron el intervalo de concentraciones 1 a 40% en peso de DDAB en donde se forman la fase micelar, la fase lamelar  $L_1$  y parte de la región bifásica  $L_1+L_2$ .

Por este motivo, y dado la importancia que los cristales líquidos están teniendo en la actualidad, es necesario realizar estudios reológicos más completos de este tipo de sistemas.

## 7.2.2. OBSERVACIONES VISUALES Y MICROSCOPICAS.

El sistema DDAB/H<sub>2</sub>O presenta cambios en sus propiedades físicas con la concentración.

A una concentración de 1% en peso de DDAB, el sistema tiene una viscosidad cercana a la del agua y presenta una coloración azulosa debida a la dispersión de la luz producida por las micelas dispersas en la fase continua. A niveles de concentración más elevados, se observó un incremento en la viscosidad de las muestras observándose un máximo alrededor del 3% en peso de DDAB, este máximo puede estar relacionado con el cambio de fase micelar a la fase cristalina líquida  $L_1$ . La viscosidad del sistema disminuye hasta alcanzar un mínimo alrededor de 5% en peso de DDAB, a concentraciones más elevadas, se observan dos máximos en la viscosidad de las muestras a concentraciones de 20 y 90% en peso de DDAB.

En la figura 7.4 se observan muestras de DDAB/H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentraciones de 1 a 86% en peso, observadas a través de polarizadores cruzados a 25 °C. Es evidente en esta figura que todas las muestras son birrefringentes. Se observa en esta figura que la muestra de 3% en peso de DDAB, zonas con colores de interferencia, lo cual podría indicar algún tipo de agregación en la muestra. Esto coincide con el máximo en la consistencia viscosa observado a esta concentración y el observado por Matsumoto et al. (1989) en la propiedades reológicas. Estas zonas de interferencia disminuyen con la concentración hasta desaparecer por completo alrededor del 10% en peso de DDAB. En el intervalo de concentraciones entre 40 a 80% en peso de DDAB, el sistema presenta una coloración amarillenta. En este intervalo de concentraciones se observaron dos fases, una opaca inmersa en una fase transparente, donde la fase transparente disminuye con la concentración (ver la muestra de 50% en peso en la figura 7.4). A concentraciones más altas, el sistema es completamente opaco y ligeramente amarillento (ver muestra de 86% en peso en la figura 7.4).

En la figura 7.5a y b se presentan fotografías tomadas en microscopio de luz polarizada a muestras de 5 y 20% en peso de DDAB, respectivamente. Ambas fotografías fueron tomadas a 25 °C con los polarizadores cruzados y 100 aumentos. Se observa en esta figura que en la muestra de 5% en peso de DDAB (figura 7.5a) existen esferulitas positivas en una fase continua isotrópica con cierto grado de estructuramiento que se manifiesta como estructuras listadas. En la muestra de 20% en peso de DDAB se observa un aumento en el grado de estructuramiento, el cual evidente por el incremento en la cantidad de esferulitas positivas y además, se observan también estructuras esferulíticas negativas. Se puede observar que la fase continua posee poca estructura puesto que se detectan algunas estructuras listadas, aunque la mayor parte de la región es isotrópica.

En la figura 7.6a y b se muestran fotografías tomadas a través de polarizadores cruzados en el microscopio a muestras de 50 y 86% en peso de DDAB, respectivamente. A niveles de concentración en donde se tiene una mezcla de fases  $L_1$  y  $L_2$ , se observa que el sistema presenta un cambio en la textura observada por microscopía a concentraciones más diluidas (figura 7.6a). A concentraciones de 50% en peso de DDAB, solo se aprecian algunas estructuras esferulíticas negativas y se observan también vetas oleosas y tubos de mielina típicos de estructuras lamelares. Es evidente la desaparición de estructuras esferulíticas positivas, además, se observa un fondo isotrópico. En la figura 7.6b se observa la fotografía tomada a una muestra con concentración de 86% en peso de DDAB, que corresponde a la zona unifásica  $L_2$ . Se observa un mayor estructuramiento en esta muestra; las texturas observadas son tubos de mielina y esferulitas positivas en una fase continua isotrópica. Las texturas de tipo vetas oleosas han desaparecido.

### **7.2.3. REOLOGÍA.**

El estudio reológico del sistema DDAB/H<sub>2</sub>O se limitó al intervalo de concentraciones de 1 a 90% en peso de DDAB a temperaturas arriba de la temperatura de Krafft (15 °C). En los experimentos se utilizaron muestras nuevas excepto en donde se indica.

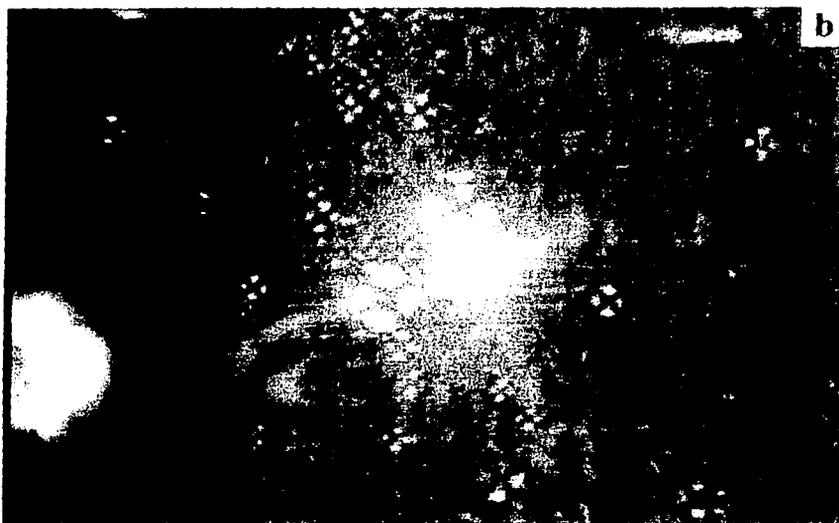
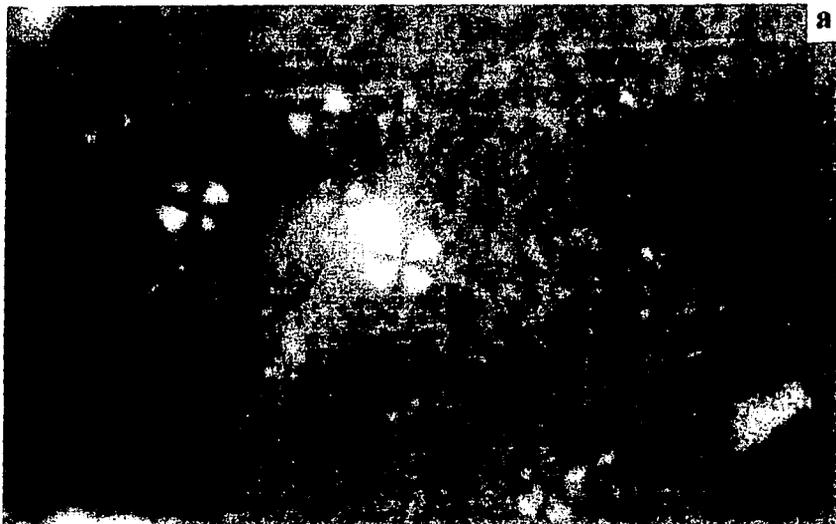
#### **7.2.3.1. MEDICIONES REOLÓGICAS OSCILATORIAS DINÁMICAS.**

##### **7.2.3.1.1. BARRIDOS DE DEFORMACIÓN.**

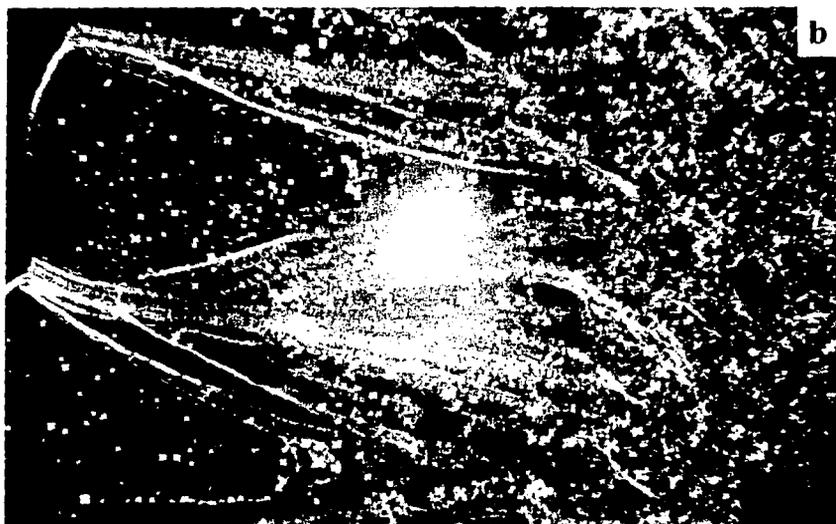
Los barridos de deformación para evaluar la zona viscoelástica lineal del sistema DDAB/H<sub>2</sub>O se realizaron a una frecuencia de 10 rad/s y a 25 °C.



**FIGURA 7.4.** Muestras de DDAB/H<sub>2</sub>O observadas a través de polarizadores cruzados a 25 °C. El aumento fue de 8X.



**FIGURA 7.5.** Fotografías para las muestras de 5 (a) y 20% en peso de DDAB (b), obtenidas a 25 °C en el microscopio de luz polarizada con los polarizadores cruzados y aumentos de 100X.



**FIGURA 7.6.** Fotografías para las muestras de 50 (a) y 87% en peso de DDAB (b), obtenidas a 25 °C en el microscopio de luz polarizada con los polarizadores cruzados y aumentos de 100X.

En la figura 7.7 se observan  $G'$ ,  $G''$  y  $|\eta^*|$  obtenidos al aplicar un barrido de deformación para las muestras de 15, 20 y 30% en peso de DDAB, (fase lamelar  $L_1$ ). La zona viscoelástica lineal disminuye al incrementarse la concentración de DDAB. La muestra de 15% en peso de DDAB exhibe una zona viscoelástica lineal que se restringe a niveles de deformación de  $\leq 4\%$ . En cambio para las muestras de 20 y 30% en peso de DDAB, los valores de la deformación crítica  $\gamma_c$  son de 3 y 2% respectivamente. El valor de la deformación crítica  $\gamma_c$  que exhibe la fase cristalina líquida lamelar  $L_1$ , es similar al observado en el sistema AOT/H<sub>2</sub>O (Cota et al., 1991; Robles-Vásquez et al., 1993).

La figura 7.8 muestra la dependencia de los parámetros dinámicos con la deformación para las muestras de 40 y 60% en peso de DDAB, que se corresponde a la zona en donde coexisten las fases lamelares  $L_1$  y  $L_2$ . Se observa que en la muestra de 40% en peso de DDAB, la zona viscoelástica lineal se restringe a niveles de deformación de  $\leq 2\%$ . En cambio en muestras con concentración más elevadas como es el caso de 60% en peso de DDAB, la deformación crítica  $\gamma_c$  disminuye a 1%. Los resultados difieren un poco de los obtenidos por Matsumoto et al. (1989), ya que estos reportan la zona lineal viscoelástica para valores de  $\leq 3\%$ .

Al aplicar el barrido de deformación en muestras que presentan estructuras lamelares  $L_2$ , la zona viscoelástica lineal se restringe a valores de deformación aún más bajos, esto se observa en la figura 7.9. La muestra de 85% en peso de DDAB presenta una deformación crítica de 0.5%, y la muestra de 90% que se encuentra en los límites de la fase lamelar  $L_2$ , presenta una deformación crítica de 0.3%.

Es evidente de las figuras 7.7, 7.8 y 7.9, que las propiedades reológicas dinámicas no presentan un incremento monótonico con la concentración, sino que presentan dos máximos a concentraciones de 20% y 90% en peso de DDAB y un mínimo alrededor de 40% en peso de DDAB. La dependencia de las propiedades reológicas dinámicas con la concentración se presenta en la figura 7.10. El máximo detectado a la concentración de 20% en peso de DDAB también fue reportado por Matsumoto et al. (1989) y puede deberse a la formación de estructuras de tipo listón en la fase continua (que fueron observadas en el microscopio de luz polarizada a esta concentración). El mínimo medido alrededor de 40% en peso de DDAB puede ser debido al cambio de fase lamelar  $L_1$  a la fase bifásica lamelar  $L_1+L_2$ . En cuanto al máximo detectado alrededor del 90% en peso de DDAB ocurre cerca del límite de la fase  $L_2$ .

Se observa también en las figuras 7.7, 7.8 y 7.9 que en la zona viscoelástica lineal, el módulo elástico ( $G'$ ) es mayor que el módulo viscoso ( $G''$ ). A niveles de deformación más altos, los módulos elástico y viscoso indican que la muestra pasa de un comportamiento predominantemente elástico a uno predominante viscoso.

### 7.2.3.1.2. BARRIDOS DE TEMPERATURA.

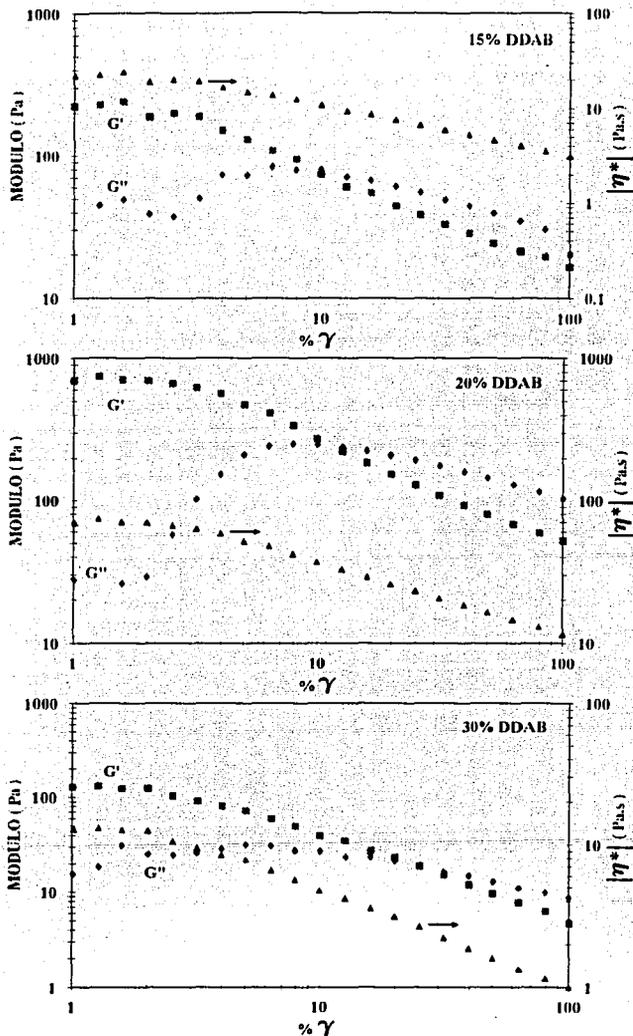
Se realizaron barridos de temperatura a 10 rad/s y  $\gamma < \gamma_c$  en muestras con concentraciones de 20 a 90% en peso de DDAB, manteniendo una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

En la figura 7.11 se presentan los módulos elástico ( $G'$ ), viscoso ( $G''$ ) y la viscosidad compleja  $|\eta^*|$  en función de la temperatura para muestras de 20, 40 y 80% en peso de DDAB. Se observa en esta figura que alrededor de 15 °C, las propiedades reológicas presentan un cambio en la pendiente. Este cambio está asociado con la temperatura de Krafft ( $T_k$ ) que el sistema DDAB/H<sub>2</sub>O presenta a esta temperatura (ver diagrama de fases en la figura 7.4). Es evidente que abajo de  $T_k$  el módulo elástico presenta un aumento con la temperatura y se vuelve constante con la temperatura arriba de  $T_k$ . En cambio el módulo viscoso presenta una disminución con la temperatura abajo de  $T_k$  y se hace independiente de la temperatura arriba de  $T_k$ . Además, se aprecia también que el módulo elástico es siempre mayor que el módulo viscoso, lo que indica que la estructura se mantiene en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

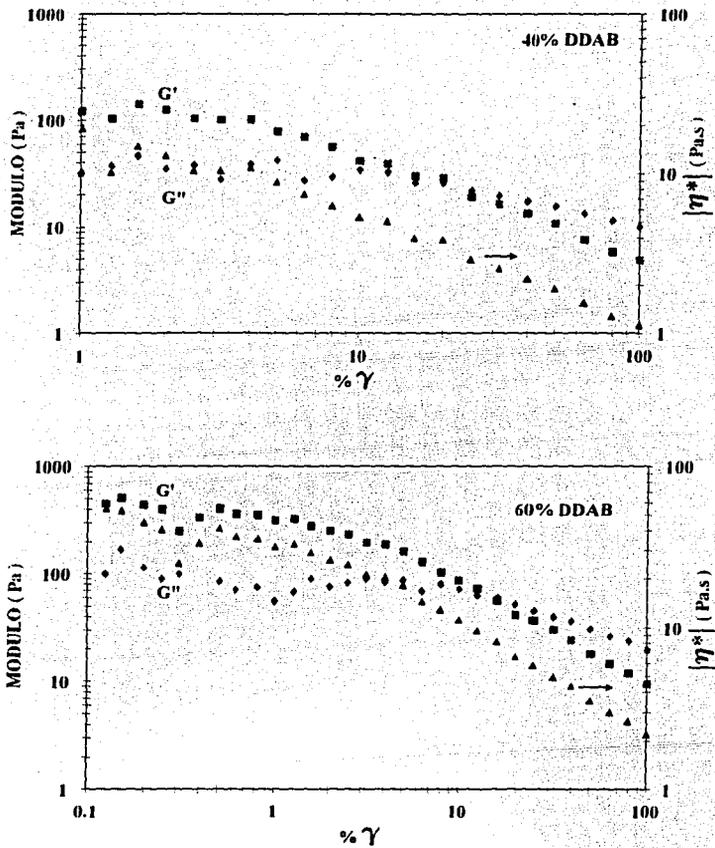
Al aplicar el barrido de temperatura a la muestra de 40% en peso de DDAB, se observaron dos transiciones (figura 7.12). La primera transición detectada alrededor de 17 °C, se debe a la transición gel-cristal líquido. La segunda transición que se presenta alrededor de 55 °C, puede estar asociada al cambio de la fase  $L_1+L_2$  a la fase  $L_1$  que ocurre a 50 °C (ver diagrama de fases en la figura 7.4). Al igual que en la muestra de 20% en peso de DDAB, el módulo elástico es siempre mayor que el módulo viscoso en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Se observa en esta figura que abajo de  $T_k$  tanto el módulo elástico como el viscoso presentan un incremento con la temperatura alcanzando un valor constante hasta la segunda transición en donde los módulos disminuyen hasta alcanzar de nuevo un valor constante a temperaturas más altas.

La muestra de 80% en peso de DDAB exhibe solo una temperatura de transición alrededor de 13 °C asociada con la transición gel-cristal líquido. Esta transición se manifiesta como un punto de inflexión en el módulo elástico y un pequeño máximo en el módulo viscoso. El módulo elástico es siempre mayor que el módulo viscoso en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

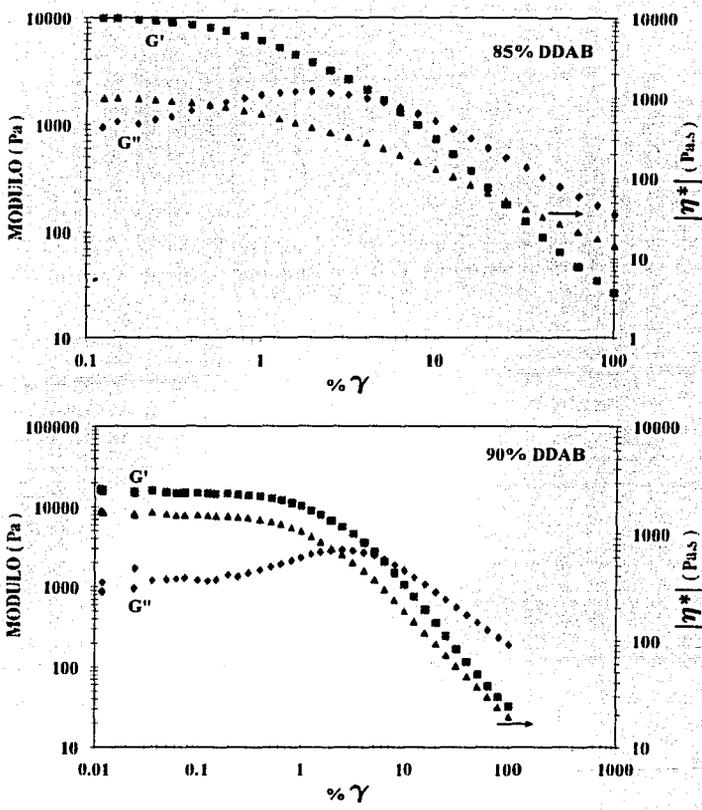
En las muestras más concentradas, 85 y 90% en peso de DDAB (figura 7.12), se observó un comportamiento contrario al observado en las muestras más diluidas. A la temperatura de Krafft ( $T_k$ ), las propiedades reológicas presentan una disminución, la cual es más evidente en la muestra de 90% en peso de DDAB en donde las propiedades reológicas disminuyen en aproximadamente dos décadas.



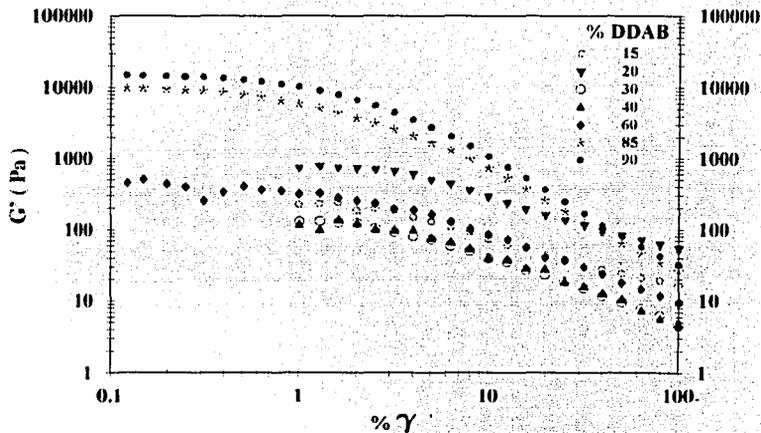
**FIGURA 7.7.** Barridos de deformación medidos a una frecuencia 10 rad/s y 25 °C. La concentración se indica en cada gráfica.



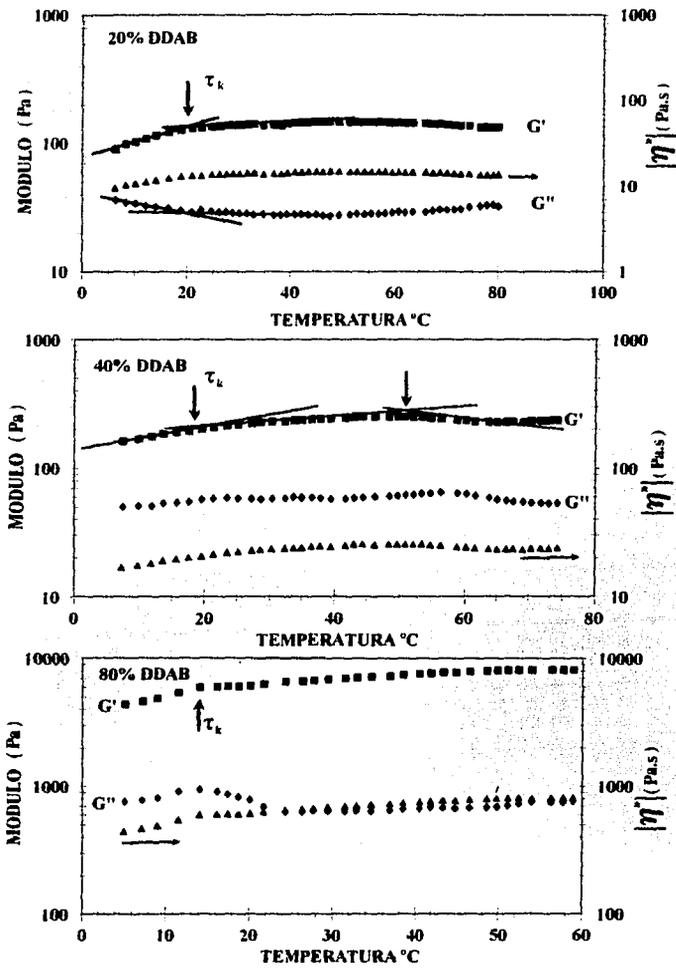
**FIGURA 7.8.** Barridos de deformación medidos a 10 rad/s y 25 °C. La concentración se indica en cada gráfica.



**FIGURA 7.9.** Barridos de deformación medidos a 10 rad/s y 25 °C. La concentración se indica en cada gráfica.



**FIGURA 7.10.** Módulo elástico en función de la deformación y de la concentración, medido a 10 rad/s y 25 °C.



**FIGURA 7.11.** Barridos de temperatura efectuados a 10 rad/s en la zona viscoelástica lineal. La concentración se indica en cada gráfica.

Esta claro que el comportamiento reológico del sistema DDAB/H<sub>2</sub>O es predominantemente elástico ( $G' > G''$ ) tanto abajo como arriba de  $T_k$ , excepto en un pequeño intervalo de temperaturas (alrededor de 22 °C) para la muestra de 90% en peso de DDAB, en donde el módulo viscoso se hace mayor al módulo elástico. Además, a temperaturas mayores que  $T_k$ , las propiedades reológicas son prácticamente independientes de la temperatura, lo que indica que la estructura se mantiene inalterada por la temperatura. Además, al igual que en los barridos de deformación, las propiedades reológicas no presentan un aumento monotónico con la concentración. En barridos de temperatura se observó un mínimo alrededor de 30% en peso de DDAB (figura 7.13).

### 7.2.3.1.3. BARRIDOS DE FRECUENCIA.

Se realizaron de barridos de frecuencia en la zona viscoelástica lineal, para muestras con concentraciones entre 2 y 90% en peso de DDAB a una temperatura de 25 °C.

En la figura 7.14 se muestran los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ), y la viscosidad compleja  $|\eta^*|$  en función de la frecuencia para muestras de 5, 15 y 20% en peso de DDAB. Se observa en esta figura, que los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) son prácticamente independientes con la frecuencia, excepto a altas frecuencias para muestras de 5 y 15% en peso de DDAB en donde  $G'$  disminuye y  $G''$  aumenta ligeramente. En todos los casos, se tiene un comportamiento predominantemente elástico ( $G' > G''$ ) en todo el intervalo de frecuencias estudiado. Por su parte la viscosidad compleja ( $|\eta^*|$ ) exhibe un comportamiento de ley de la potencia con un exponente de -1 con la frecuencia, sin alcanzar el valor límite a bajas frecuencias.

Este comportamiento fue observado en todo el intervalo de concentraciones estudiado (ver figuras 7.15 a 7.17) y ha sido documentado en cristales líquidos y dispersiones de AOT/H<sub>2</sub>O (Cota et al., 1991; Valdés et al., 1993; Robles et al., 1993), en geles poliméricos y en hidrocoloides (Morris, 1983; Murthy y Muthukumar, 1987). Esto indica que reológicamente los cristales líquidos lamelares formados por el sistema DDAB/H<sub>2</sub>O presentan un comportamiento tipo gel físico, (Morris, 1983). En este tipo de geles los puntos de enlace están unidos por fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas, que se forman y reforman continuamente; estos enlaces físicos hacen que los geles sean termorreversibles y son lo bastante fuertes para que el material soporte su propio peso sin fluir (esfuerzos de cedencia).

En la figura 7.18 se muestra la variación de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) con la concentración. Estos datos fueron obtenidos de los barridos de frecuencia, tomando los valores de  $G'$  y  $G''$  a una frecuencia de 10 rad/s, excepto para las muestras de 2, 3 y 4 % en peso que se obtuvieron como un sólo punto a una frecuencia de 10 rad/s y una deformación de 1%. Es evidente en esta figura que los módulos elástico y viscoso presentan tres máximos a 3, 20 y alrededor de 90% en peso de

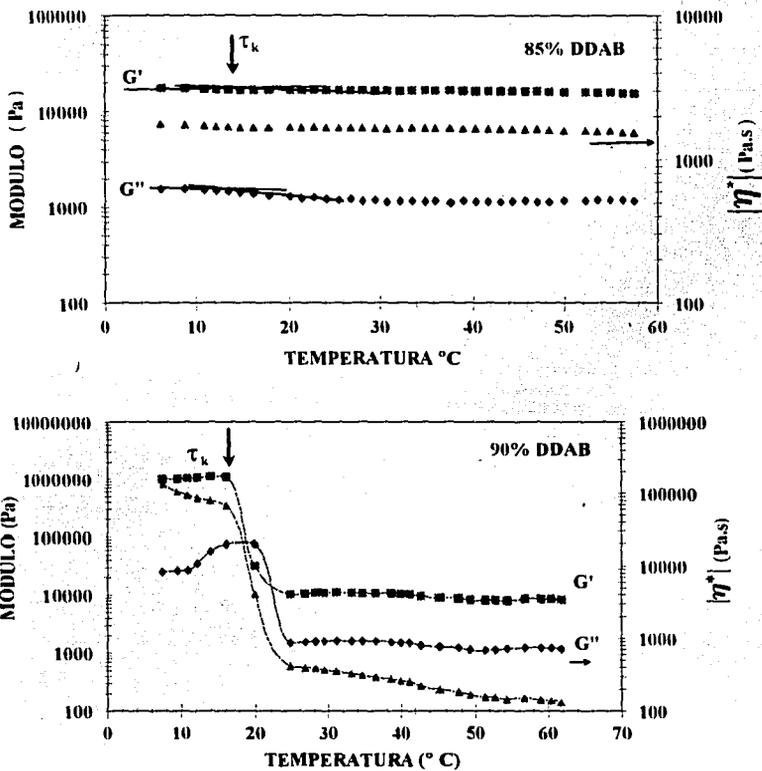
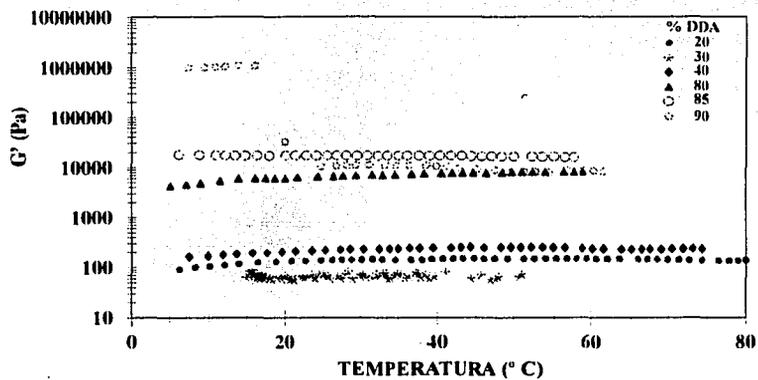
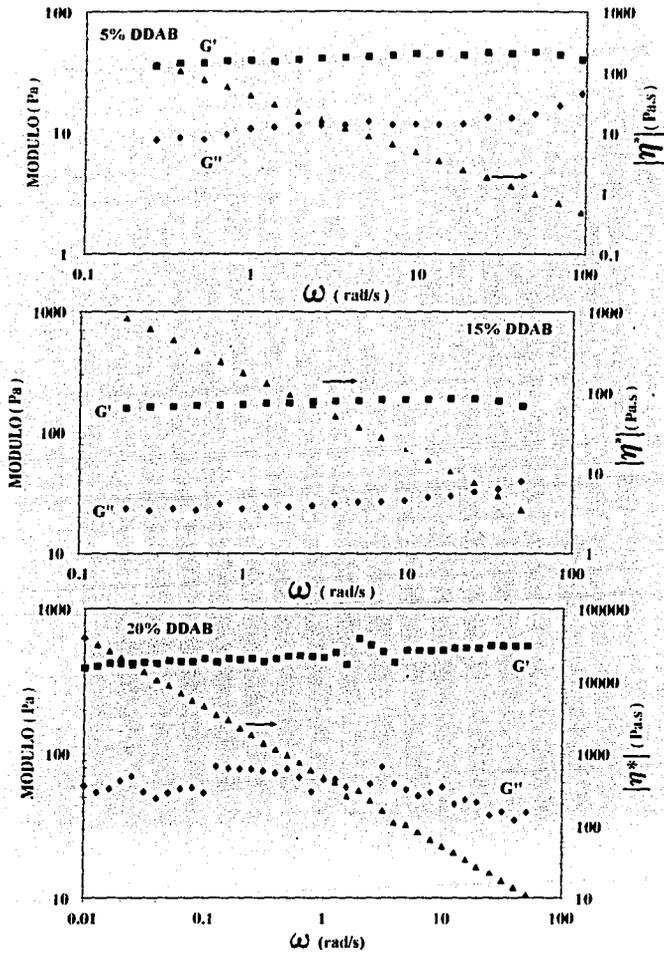


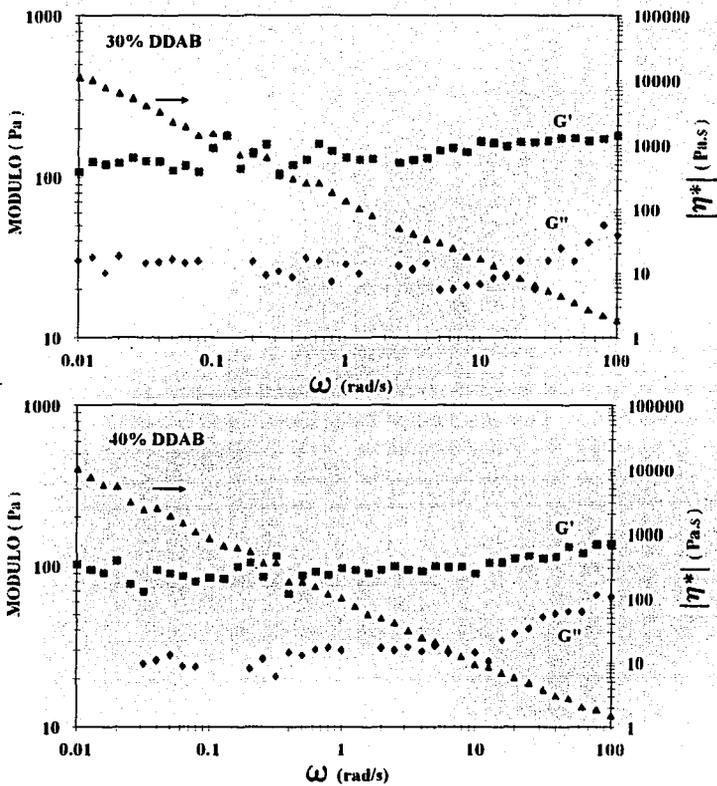
FIGURA 7.12. Barridos de temperatura obtenidos de 10 rad/s en la zona viscoelástica lineal. La concentración se indica en cada gráfica.



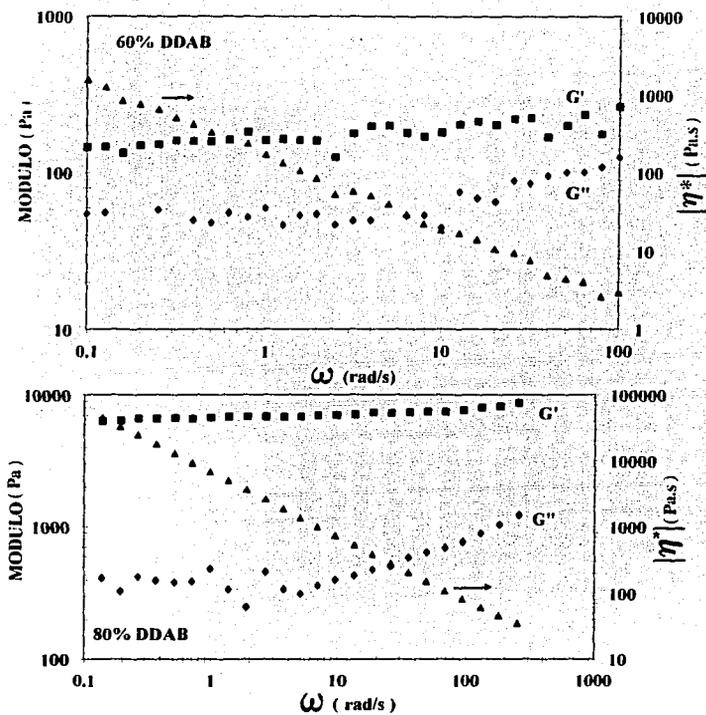
**FIGURA 7.13. Módulo elástico como una función de la temperatura y la concentración obtenidos a una frecuencia de 10 rad/s, en la zona viscoelástica lineal.**



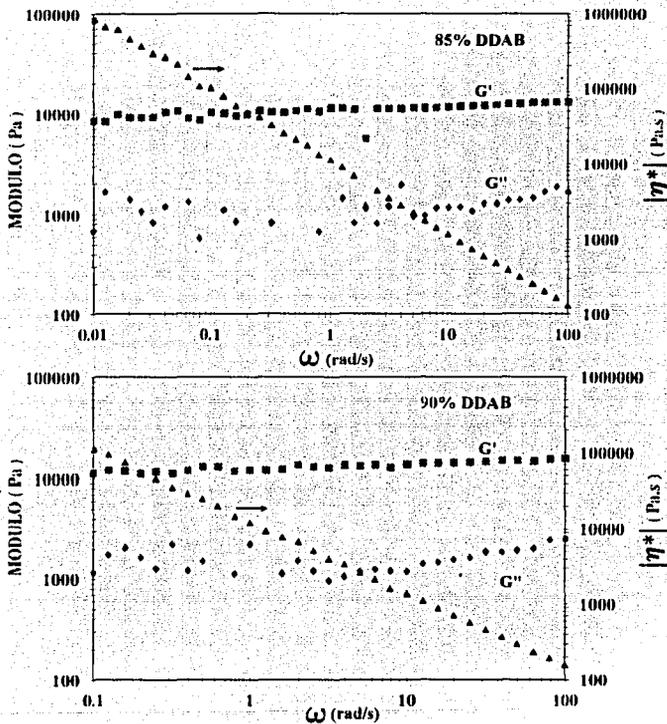
**FIGURA 7.14.** Barridos de frecuencia medidos en la zona viscoelástica lineal a una temperatura de 25 °C. La concentración se indica en cada gráfica.



**FIGURA 7.15.** Barridos de frecuencia medidos en la zona viscoelástica lineal a una temperatura de 25 °C. La concentración se indica en cada gráfica.



**FIGURA 7.16.** Barridos de frecuencia medidos en la zona viscoelástica lineal a una temperatura de 25 °C. La concentración se indica en cada gráfica.

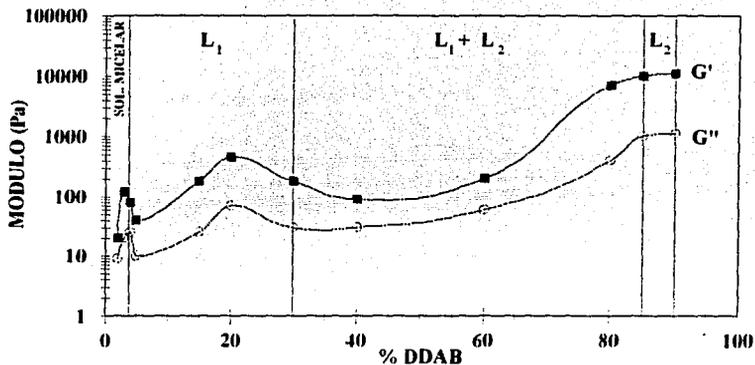


**FIGURA 7.17.** Barridos de frecuencia medidos en la zona viscoelástica lineal a una temperatura de 25 °C. La concentración se indica en cada gráfica.

**DDAB.** Los dos primeros máximos coinciden con los detectados por Matsumoto et al. (1989), aunque valores de  $G'$  reportados por estos autores son menores en aproximadamente una década. Esto posiblemente sea un error de Matsumoto et al. (1989) al indicar las unidades en las gráficas.

Es interesante observar que los máximos se observan en el intervalo de concentraciones en donde el sistema DDAB/ $H_2O$  es unifásico. El primer máximo se observa en la zona micelar, el segundo máximo se detecta en la zona cristalina líquida lamelar  $L_1$  y el tercer máximo aparece en la zona cristalina líquida lamelar  $L_2$ . En cuanto a los mínimos, éstos se observan cerca de los límites de concentración en donde aparecen los cambios de fase. El primer mínimo se observa en el cambio de fase de solución micelar a la fase  $L_1$  y el segundo mínimo se observa en la zona en donde coexisten las fases lamelares  $L_1$  y  $L_2$ .

Esta dependencia de las propiedades reológicas dinámicas con la concentración ha sido observada en otros sistemas, i.e. AOT/ $H_2O$  (Robles-Vásquez et al., 1993). Este fenómeno ha sido observado también en cristales líquidos poliméricos liotrópicos, en donde la viscosidad aumenta monótonicamente con la concentración de polímero hasta alcanza una concentración crítica  $C^*$ . A esta concentración la viscosidad disminuye abruptamente con el aumento de la concentración, detectándose un máximo en la viscosidad. Este comportamiento es característico de las mesofases colestéricas y nemáticas. Además, otras funciones materiales tales como la primera diferencia de esfuerzos normales ( $N_1$ ), los módulos dinámicos ( $G'$  y  $G''$ ) y el tiempo de relajación ( $\tau_r$ ) exhiben un máximo con la concentración en  $C^*$  (Doi y Edwards, 1986). Este máximo está asociado con la transición de fase anisotrópica a fase isotrópica (Hermans, 1962). Otros autores han observado máximos con la concentración en otros parámetros reológicos como son la curvas de viscosidad de corte, viscosidad dinámica y módulos dinámicos (Murthy y Muthukumar, 1987; Kiss y Porter, 1978; Aoki et al., 1979; Iizuka, 1974).



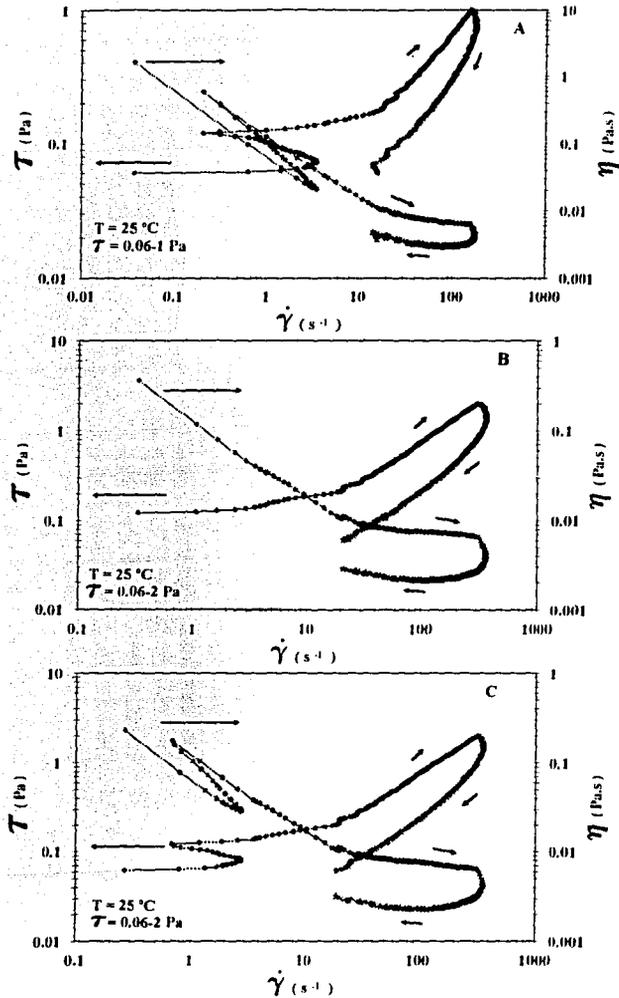
**FIGURA 7.18. Módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) en función de la concentración medidos en la zona viscoelástica lineal a una frecuencia de 10 rad/s y 25 °C. Las líneas continuas son solo ayuda para una mejor visualización.**

### 7.2.3.2. BARRIDOS DE ESFUERZO.

El efecto de la variación del esfuerzo cortante sobre las propiedades reológicas del sistema DDAB/H<sub>2</sub>O fue también estudiado en esta tesis. Para esto se realizaron experimentos de barridos a 25 °C incrementando y disminuyendo el esfuerzo con el tiempo en forma logarítmica. El tiempo de barrido en todos los experimentos fue de 2 minutos tanto en el modo ascendente como en el descendente. El intervalo de concentraciones estudiado fue de 1 a 90% en peso de DDAB.

En las figuras 7.19A y B se observa el efecto sobre las propiedades reológicas de la variación del esfuerzo final aplicado a una solución micelar con concentración de 1% en peso de DDAB, el barridos de esfuerzo se inició a 0.06 Pa y se finalizó en 1 y 2 Pa respectivamente, utilizando muestras nuevas en cada experimento. Se observa en estas figuras que el sistema presenta un comportamiento tixotrópico y que el área de tixotropía aumenta con el nivel de esfuerzo final aplicado. No fue posible observar si el sistema presenta esfuerzos de cedencia a esta concentración debido a la sensibilidad del reómetro. Esto es evidente en la curva de esfuerzo descendente en donde se observa que ésta se corta abruptamente en un valor de 0.06 Pa, lo cual podría indicar que el esfuerzo de cedencia final es menor que el esfuerzo de cedencia inicial, similar a lo observado en soluciones de micelas cilíndricas gigantes formados por el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O, en cristales líquidos lamelares formados por el sistema AOT/H<sub>2</sub>O y en cristales líquidos lamelares formados por surfactantes no-iónicos (Paash et al., 1989). Por su parte la viscosidad de corte presenta dos zonas de flujo. En la primera a bajas velocidades de corte, el sistema presenta un comportamiento que sigue la ley de la potencia; en la segunda el sistema presenta una zona Newtoniana a velocidades de corte más altas. Esto difiere con los resultados obtenidos por Matsumoto et al. (1989), los cuales reportan un comportamiento Newtoniano a esta concentración. Está claro que la viscosidad en el modo descendente es menor que en el modo ascendente lo cual es un reflejo posiblemente de la destrucción y alineamiento de los dominios producido por el corte. Además, se observa que aún cuando el esfuerzo disminuye, la velocidad de corte sigue aumentando lo que se refleja en una disminución de la viscosidad con el tiempo, lo cual, como se comentó anteriormente, es debido al rompimiento y alineamiento de los dominios.

En la figura 7.19C, se muestra el efecto de la historia de deformación sobre las propiedades reológicas para la muestra de 1% en peso de DDAB. En este caso se aplicó un segundo barrido sin cambiar de muestra. Al comparar las figuras 7.19B y C es evidente que el área de tixotropía prácticamente no cambia, posiblemente debido al bajo grado de estructuramiento presente a este nivel de concentración. Esto ha sido observado por microscopía de luz polarizada ya que a esta concentración solo se observan algunas estructuras esferulíticas inmersas en la fase continua isotrópica (Matsumoto et al., 1989). La poca dependencia que muestra el área de tixotropía puede indicar que el sistema tiene tiempos de relajación muy cortos.



**FIGURA 7.19.** Barrido de esfuerzo aplicado a una muestra de 1% en peso de DDAB variando el esfuerzo final a 1 Pa (A), 2 Pa (B) cambiando muestra y aplicando dos barridos consecutivos (C) sin cambiar muestra. El tiempo del barrido fue de 2 minutos en el modo ascendente y descendente.

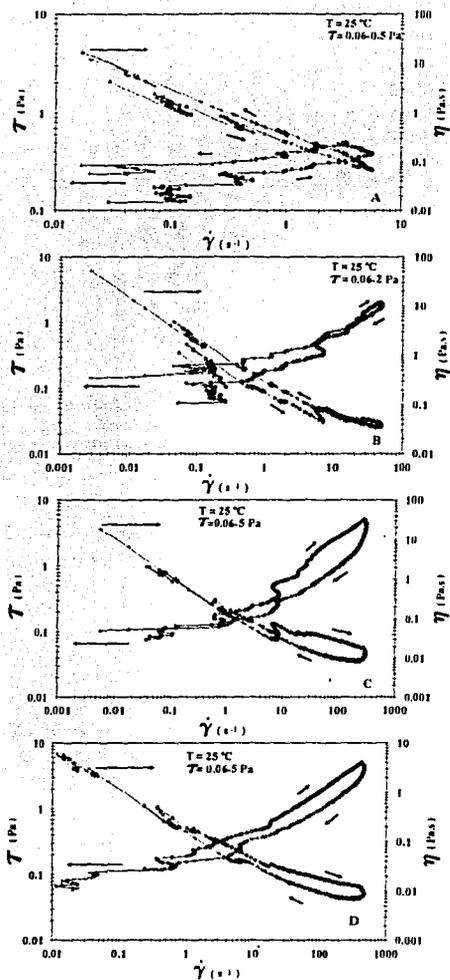
A una concentración de 2% en peso de DDAB en donde la fase continua comienza a desarrollar estructura (Matsumoto et al., 1989), el sistema exhibe un comportamiento reopéctico a valores de esfuerzo bajos (figura 7.20). Este comportamiento ha sido observado en sistemas hidrolizados de poliacrilamida (Chen et al., 1988), en soluciones de polímeros cerca de los límites de solubilidad (Crane y Schiffer, 1957; Savin, 1968) y en dispersión de cristales líquidos lamelares formados por el sistema AOT/H<sub>2</sub>O. En la figura 7.20A se muestran los resultados obtenidos al aplicar un barrido de esfuerzo de 0.06 a 0.5 Pa. En esta figura se observa que el sistema es reopéctico y que presenta dos esfuerzos de cedencia distintos uno al inicio (ascendente) y otro al final del experimento (descendente). Al igual que en la dispersión de cristales líquidos lamelares formados por el sistema AOT/H<sub>2</sub>O y en soluciones micelares formadas por el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O, el esfuerzo de cedencia inicial es menor que el esfuerzo de cedencia final lo cual indica una mayor estructuración al final del experimento. Esto explica porque la curva de viscosidad descendente exhibe valores más elevados que la curva ascendente. Este fenómeno deberse a la generación de estructuras por corte. Es evidente también que ambas curvas de viscosidad muestran un comportamiento que sigue la ley de la potencia. En la figura 7.20B se observa que al incrementar el esfuerzo final a 2 Pa, el sistema presenta un esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) y una velocidad de corte crítica ( $\dot{\gamma}_c$ ) que señalan un cambio de comportamiento reopéctico a tixotrópico similar al observado en los sistemas AOT/H<sub>2</sub>O y CTAT/H<sub>2</sub>O. Es difícil explicar este fenómeno ya que se necesitan realizar otros estudios complementarios con técnicas reo-ópticas. Sin embargo, se puede suponer que a bajas velocidades de corte se generan estructuras que al alcanzar cierto esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) son destruidas apareciendo el comportamiento tixotrópico, lo cual provoca que a bajas velocidades de corte la viscosidad en el modo descendente sea mayor que la viscosidad en el modo ascendente indicativo de estructuras más rígidas y se invierta este comportamiento a altas velocidades de corte producto de estructuras más fluidas. Es evidente que a bajas velocidades de corte ambas viscosidades muestran una dependencia que sigue la ley de la potencia; a altas velocidades de corte se observa un aumento en la pendiente que posiblemente indique el inicio de la zona Newtoniana que se corresponde a la zona II de Onogi y Asada (1980). Cuando se incrementa el esfuerzo final a 5 Pa (figura 7.20C) se observa que el esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) y la velocidad crítica ( $\dot{\gamma}_c$ ) se desplazan a valores más bajos con lo que prácticamente desaparece el comportamiento reopéctico y se incrementa el carácter tixotrópico lo que muy posiblemente se deba a una destrucción de estructura por el corte. Este comportamiento difiere del observado en el sistema AOT/H<sub>2</sub>O en donde el esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) y el nivel de reopexia mostró ser poco dependiente del nivel de esfuerzo aplicado. Es evidente en la figura 7.20D que a esta concentración, la historia de deformación muestra un efecto mayor en las propiedades reológicas de la muestra de 2% en peso de DDAB que en la de 1% en peso de DDAB, posiblemente debido al desarrollo de estructura en la fase continua de la muestra de 2% en peso de DDAB.

El comportamiento descrito en el párrafo anterior se presenta hasta concentraciones de 10% en peso de DDAB en donde el sistema forma la fase lamelar L<sub>1</sub> (figuras 7.21 a 7.23). Además, en estas figuras se observa que la viscosidad de corte

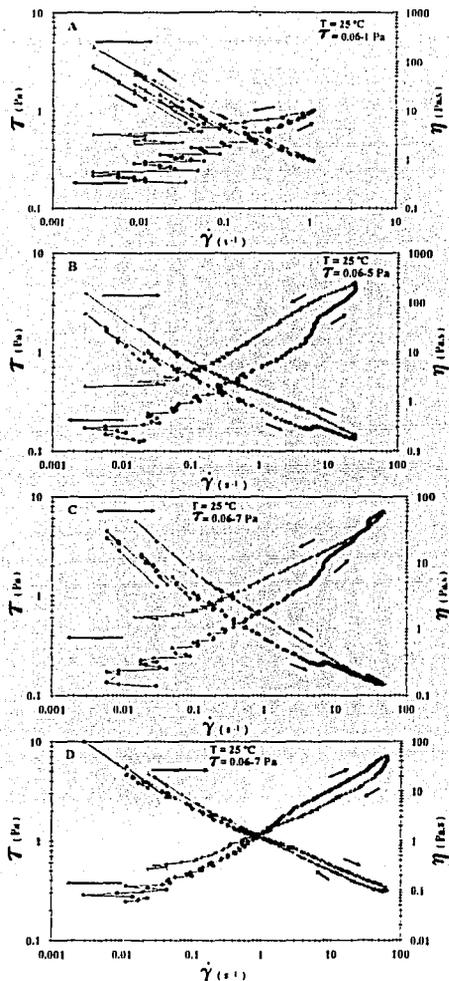
en el modo ascendente exhibe las tres zonas de Onogi y Asada (1980). Este comportamiento fue observado en cristales líquidos poliméricos formados por moléculas cilíndricas rígidas (Berry, 1976; Onogi y Asada, 1980; Wissbrun, 1981) y en cristales líquidos lamelares formados por el sistema AOT/H<sub>2</sub>O y en soluciones de micelas gigantes formados por el sistema CTAT/H<sub>2</sub>O. Por su parte, la viscosidad de corte en el modo descendente solo exhibe un comportamiento que sigue la ley de la potencia ("shear thinning"). Es evidente que la historia de deformación muestra un mayor efecto conforme aumenta la concentración de DDAB (ver figuras 7.21D, 7.22C y 7.23D). En estos experimentos se aplicaron dos barridos de esfuerzo sin cambiar muestra.

En el intervalo de concentración de 15 a 20% en peso de DDAB en donde el sistema presenta el segundo máximo en las propiedades reológicas dinámicas, se observó un cambio en el comportamiento reológico. Esto se observa en la figura 7.24A en donde se aplicó un barrido de esfuerzo de 0.06 a 200 Pa. Aquí es evidente que el sistema es tixotrópico a bajas velocidades de corte y reopéctico a altas velocidades de corte. Al incrementarse el nivel de esfuerzo, se observa que el comportamiento tixotrópico desaparece por completo pero en cambio aumenta el carácter reopéctico (ver figura 7.24B). En la figura 7.24C es claro que la historia de deformación influye en las propiedades reológicas, puesto que el comportamiento reopéctico prácticamente desaparece al aplicar un segundo barrido. Además, se observa la aparición de un ciclo tixotrópico a altas velocidades de corte y solo se detecta un esfuerzo de cedencia. Lo anterior se debe posiblemente a que a esta concentración el sistema presenta un aumento en el grado de estructuramiento, lo cual se observa por microscopía de luz polarizada (ver figura 7.5b), estas estructuras son una mezcla de estructuras esferulíticas positivas y negativas en la fase discontinua así como estructuras listadas en la fase continua. También se observan en la figura 7.24 las tres zonas de flujo propuestas por Onogi y Asada (1980).

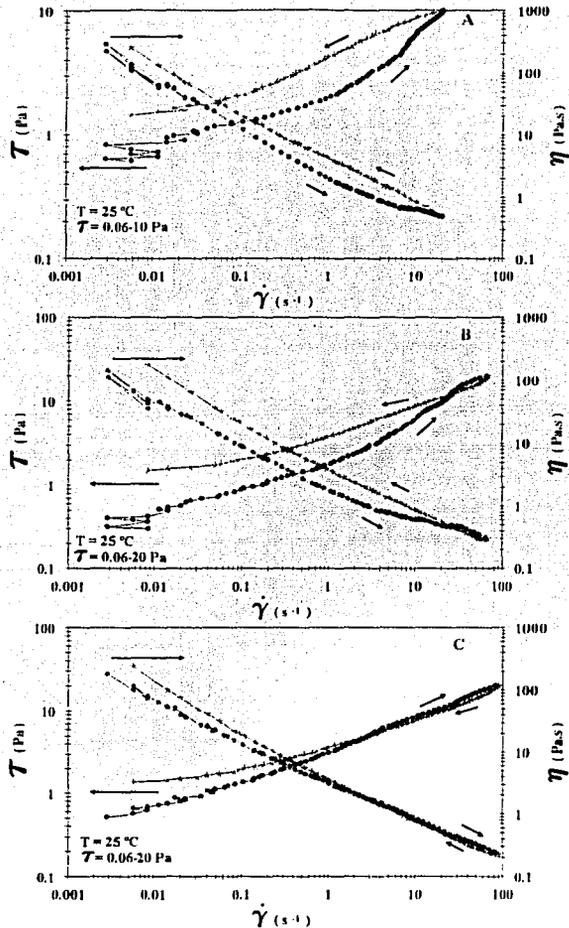
En la figura 7.25A se observa la respuesta al aplicar un barrido de esfuerzo de 0.6 a 200 Pa de una muestra de 30% en peso de DDAB. A esta concentración hay cambio de la fase lamelar L<sub>1</sub> a la región bifásica L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>. Es evidente en esta figura que el sistema presenta un comportamiento tixotrópico a bajas velocidades de corte y un esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) en donde el sistema se vuelve reopéctico, un comportamiento similar fue observado en cristales líquidos lamelares formados por el sistema AOT/H<sub>2</sub>O. Además se observa en esta figura que bajo estas condiciones el esfuerzo de cedencia inicial es mayor que el final lo que indica una estructura más fluida al final del experimento. Al incrementar el nivel de esfuerzo a 200 Pa (figura 7.25B) el ciclo tixotrópico observado anteriormente (figura 7.25A) desaparece por completo en tanto que el grado de reopexia aumenta y el esfuerzo de cedencia final se hace mayor que el inicial. Esto último puede indicar que las estructuras generadas por el corte a este nivel de esfuerzo son lo suficientemente estables como para permanecer



**FIGURA 7.20.** Barrido de esfuerzo aplicado a una muestra de 2% en peso de DDAB variando el esfuerzo final a 0.5 Pa (A), 2 Pa (B), 5 Pa (C) cambiando muestra y aplicando dos barridos consecutivos 5 Pa (D) sin cambiar muestra. El tiempo del barrido fue de 2 minutos en el modo ascendente y descendente.



**FIGURA 7.21.** Barrido de esfuerzo aplicado a una muestra de 3% en peso de DDAB variando el esfuerzo final a 1 Pa (A), 5 Pa (B), 7 Pa (C) cambiando muestra y aplicando dos barridos consecutivos 7 Pa (D) sin cambiar muestra. El tiempo del barrido fue de 2 minutos en el modo ascendente y descendente.



**FIGURA 7.22.** Barrido de esfuerzo aplicado a una muestra de 5% en peso de DDAB variando el esfuerzo final a 10 Pa (A), 20 Pa (B) cambiando muestra y aplicando dos barridos consecutivos 20 Pa (C) sin cambiar muestra. El tiempo del barrido fue de 2 minutos en el modo ascendente y descendente.

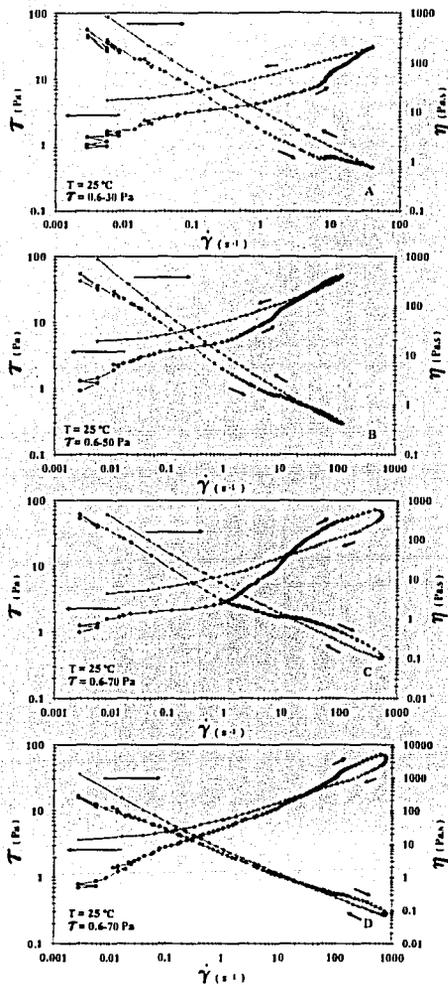
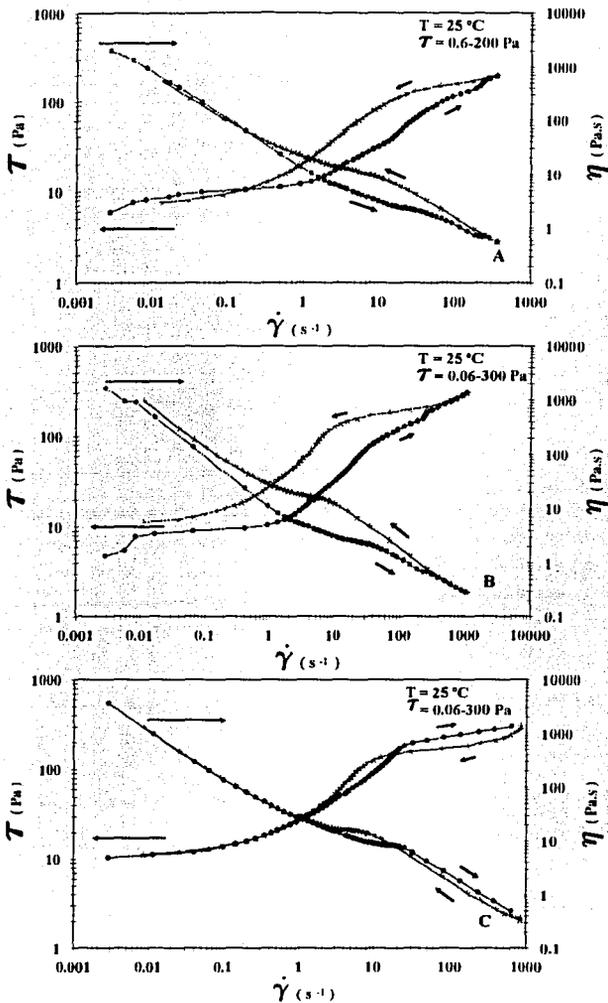


FIGURA 7.23. Barrido de esfuerzo aplicado a una muestra de 10% en peso de DDAB variando el esfuerzo final a 30 Pa (A), 50 Pa (B), 70 Pa (C) cambiando muestra y aplicando dos barridos consecutivos 70 Pa (D) sin cambiar muestra. El tiempo del barrido fue de 2 minutos en el modo ascendente y descendente.



**FIGURA 7.24.** Barrido de esfuerzo aplicado a una muestra de 20% en peso de DDAB variando el esfuerzo final a 200 Pa (A), 300 Pa (B) cambiando muestra y aplicando dos barridos consecutivos 300 Pa (C) sin cambiar muestra. El tiempo del barrido fue de 2 minutos en el modo ascendente y descendente.

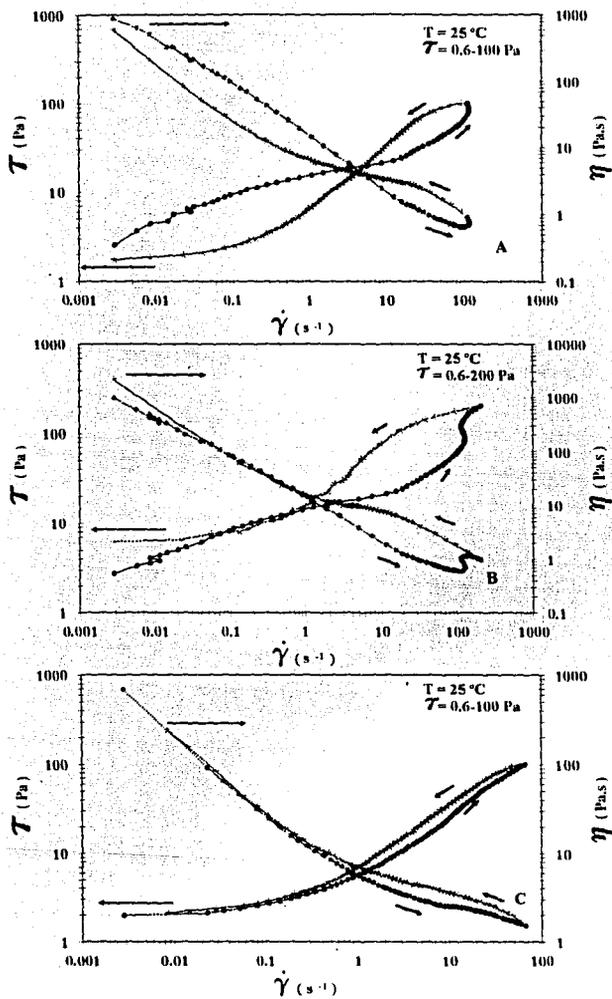


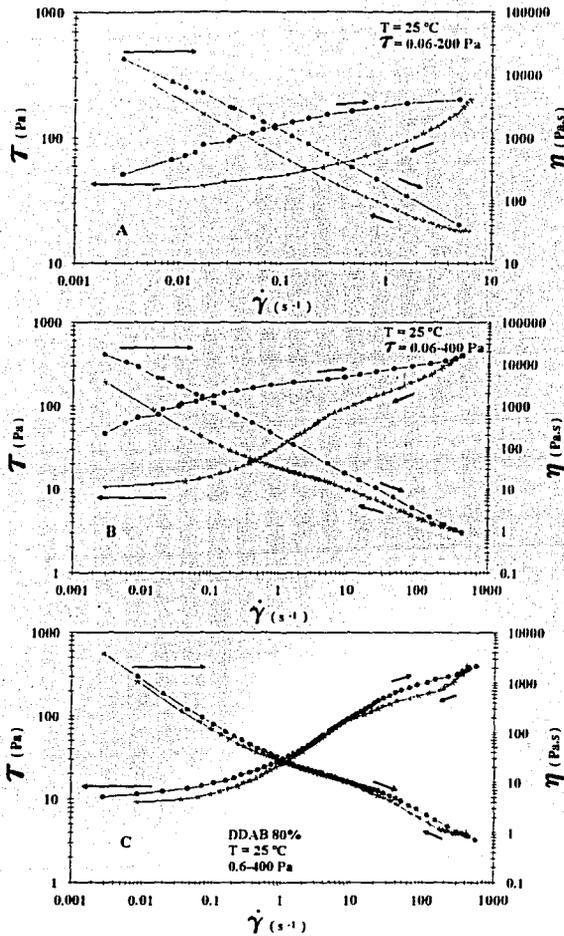
FIGURA 7.25. Barrido de esfuerzo aplicado a una muestra de 30% en peso de DDAB variando el esfuerzo final a 100 Pa (A), 200 Pa (B) cambiando muestra y aplicando dos barridos consecutivos 100 Pa (C) sin cambiar muestra. El tiempo del barrido fue de 2 minutos en el modo ascendente y descendente.

sin cambio hasta el final del experimento lo cual causa que el ciclo tixotrópico (destrucción de estructura) no se observe.

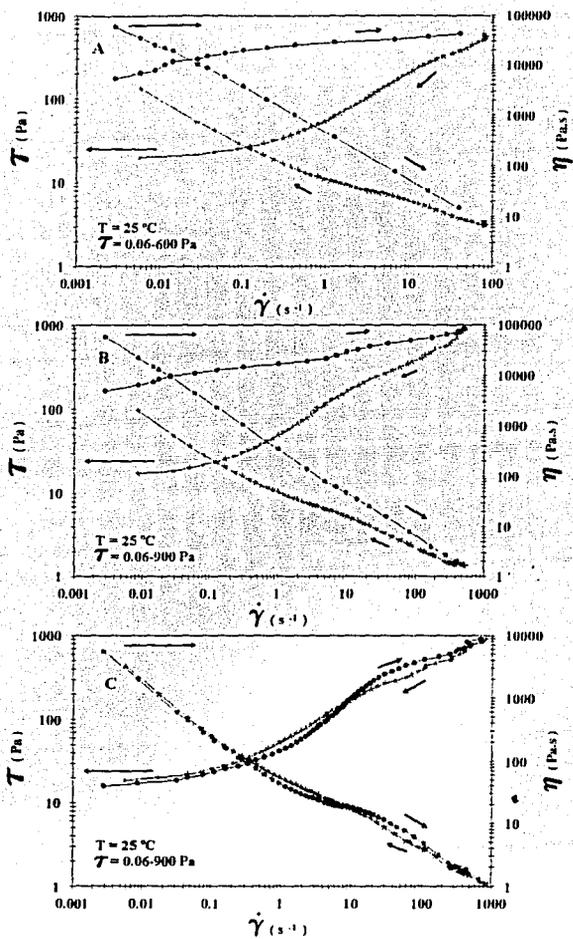
En la figura 7.25C se observa los resultados obtenidos al aplicar un barrido de esfuerzo por segunda vez a una muestra de 30% en peso de DDAB. Es evidente al comparar estos resultados con los obtenidos en el primer barrido (figura 7.25A), que la historia de deformación afecta las propiedades reológicas ya que en el segundo barrido de esfuerzo, (figura 7.25C) el área de tixotropía desaparece y solo se observa el ciclo reopéctico. Este fenómeno difiere al observado en el sistema AOT/H<sub>2</sub>O en donde los ciclos tixotrópico y reopéctico se invierten a reopéctico y tixotrópico, respectivamente. Además solo se observa un solo esfuerzo de cedencia, esto es, el esfuerzo de cedencia final es igual al esfuerzo de cedencia final. En la figura 7.25A se observa que la viscosidad en el modo ascendente muestra un comportamiento que sigue la ley de la potencia excepto a altas velocidades de corte en donde se presenta un aumento de la viscosidad para disminuir de nuevo a velocidades de corte más altas (figura 7.25B). Este comportamiento desaparece al aplicar un segundo barrido de esfuerzos a la misma muestra observándose las tres zonas de Onogi y Asada (1980), debido tal vez a que se tiene una estructura más homogénea por la destrucción y alineamiento de los microdominios. La viscosidad en el modo ascendente presenta las tres zonas de flujo de Onogi y Asada (1980) aunque la segunda zona no es tan aparente (figuras 7.25A,B y C). Un comportamiento similar fue observado en las muestras de 40, 50 y 60% en peso de DDAB.

En la figura 7.26A y B se observan las curvas de flujo ascendente y descendente para la muestra de 80% en peso de DDAB obtenidas al aplicar un barrido de esfuerzo de 0.06 a 200 y 400 Pa respectivamente. A este nivel de concentración el sistema forma una dispersión  $L_1 + L_2$ , y presenta un comportamiento tixotrópico el cual aumenta con el nivel de esfuerzo aplicado. Además es aparente que el esfuerzo de cedencia final es menor que el inicial y que muestra dependencia con el nivel de esfuerzo aplicado, lo que indica que la destrucción y alineamiento de los microdominios aumenta con el esfuerzo aplicado y que se refleja en un aumento en la fluidez del material al final del experimento. La viscosidad en el modo ascendente en ambos experimentos muestran sigue la ley de la potencia con la velocidad de corte. En cambio la viscosidad en el modo descendente muestra (figura 7.26A) las dos primeras zonas de Onogi y Asada (1980) en el primer experimento. Pero cuando se aumenta el esfuerzo final a 400 Pa (figura 7.26B), se observan las tres zonas de flujo. En la figura 7.26C se muestra el efecto de la historia de deformación sobre las propiedades reológicas. Al comparar las figuras 7.26A y C se observa que el área de tixotropía disminuye drásticamente. Este efecto es debido al alineamiento y destrucción de los dominios producido por el corte que persiste durante tiempos largos. La viscosidad de corte descendente en el segundo barrido, muestran las tres zonas de Onogi y Asada (1980)

Al realizar barridos en una muestra de 87% en peso de DDAB que se corresponde a la región unifásica lamelar  $L_2$  (figura 7.27), se observó un comportamiento similar a la de la muestra de 80% en peso de DDAB.



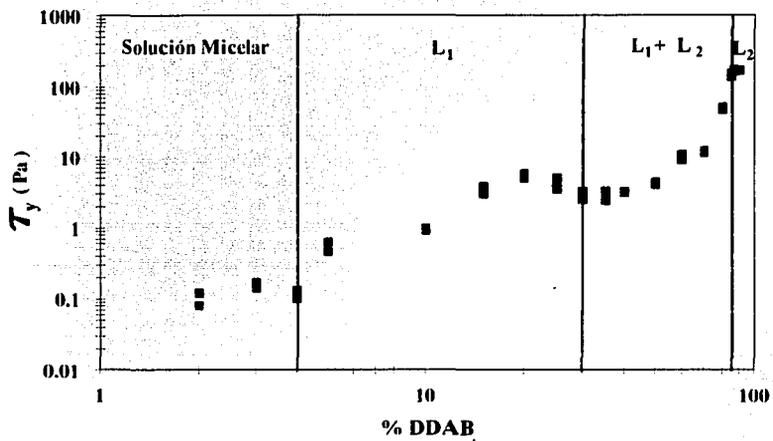
**FIGURA 7.26. Barrido de esfuerzo aplicado a una muestra de 80% en peso de DDAB variando el esfuerzo final a 200 Pa (A), 400 Pa (B) cambiando muestra y aplicando dos barridos consecutivos 400 Pa (C) sin cambiar muestra. El tiempo del barrido fue de 2 minutos en el modo ascendente y descendente.**



**FIGURA 7.27.** Barrido de esfuerzo aplicado a una muestra de 87% en peso de DDAB variando el esfuerzo final a 600 Pa (A), 900 Pa (B) cambiando muestra y aplicando dos barridos consecutivos 900 Pa (C) sin cambiar muestra. El tiempo del barrido fue de 2 minutos en el modo ascendente y descendente.

La figura 7.28 muestra el esfuerzo de cedencia aparente como una función de la concentración. Los valores fueron obtenidos de los experimentos de barrido de esfuerzo ascendente. Al igual que las propiedades reológicas dinámicas, el esfuerzo de cedencia muestra máximos y mínimos con la concentración. El sistema DDAB/H<sub>2</sub>O presenta un máximo alrededor de 3% en peso de DDAB, en el régimen de concentración micelar. Este máximo es seguido de un mínimo que se presenta en los límites de cambio de fase de solución micelar a la fase lamelar L<sub>1</sub>. Un segundo máximo se observa en el régimen de concentración lamelar L<sub>1</sub>, alrededor de 20% en peso de DDAB, el cual es seguido de un mínimo alrededor de 30% en peso, a esta concentración comienza a presentar la fase lamelar L<sub>2</sub>. Alrededor de 40% en peso de DDAB, el esfuerzo de cedencia muestra un aumento con la concentración hasta alcanzar un valor constante alrededor de 85% en peso, en donde inicia la zona unifásica L<sub>2</sub>.

Al igual que en los sistemas CTAT/H<sub>2</sub>O y AOT/H<sub>2</sub>O, el sistema DDAB/H<sub>2</sub>O no obedece la regla de Cox-Merz (Cox-Merz, 1958) (figura 7.29). En esta figura se compara la viscosidad de corte  $\eta(\dot{\gamma})$  (cuadros llenos) como una función de la velocidad de corte con la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)$  (puntos) como una función de la frecuencia, cuando  $\dot{\gamma} = \omega$ , para las muestras de 20, 40, 60 y 80% en peso de DDAB. La curva de viscosidad de corte, es la obtenida después de deformar la muestra tres veces en forma consecutiva, con el objeto de eliminar los efectos tixotrópicos. Es evidente en esta figura que la viscosidad compleja es mayor que la viscosidad de corte en aproximadamente dos décadas, lo cual es el resultado de la destrucción y alineamiento de los microdominios por la deformación de corte. Cuando se aplica "la regla extendida de Cox-Merz" propuesta por Doraiswami et al. (1991) para suspensiones concentradas y otros materiales que presentan esfuerzos de cedencia, que es el caso del sistema DDAB/H<sub>2</sub>O, se observa que la curva de viscosidad compleja se corre a valores de frecuencias menores (círculos) cuando se grafica como una función de la velocidad de corte efectiva  $\dot{\gamma}_{eff} = \gamma\omega$  (en donde  $\gamma$  es la deformación aplicada a la muestra en los barridos de frecuencia). Es evidente en esta figura que las viscosidades se igualan en el intervalo de velocidades de corte y velocidades de corte efectiva de  $\leq 0.1$ , que corresponden a la primera zona de flujo de Onogi y Asada (1989). En cambio, a velocidades de corte más altas, en donde se observan las zonas II y III de Onogi y Asada, la viscosidad de corte  $\eta(\dot{\gamma})$  es más elevada que la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)$ . Es obvio que al menos en la zona de flujo I de Onogi y Asada (1989), las dos viscosidades concuerdan cuando se utiliza "la regla de Cox-Merz modificada".



**FIGURA 7.28.** Esfuerzo de cedencia aparente como una función de la concentración de DDAB a 25 °C, obtenidos en los barridos de esfuerzo ascendente.

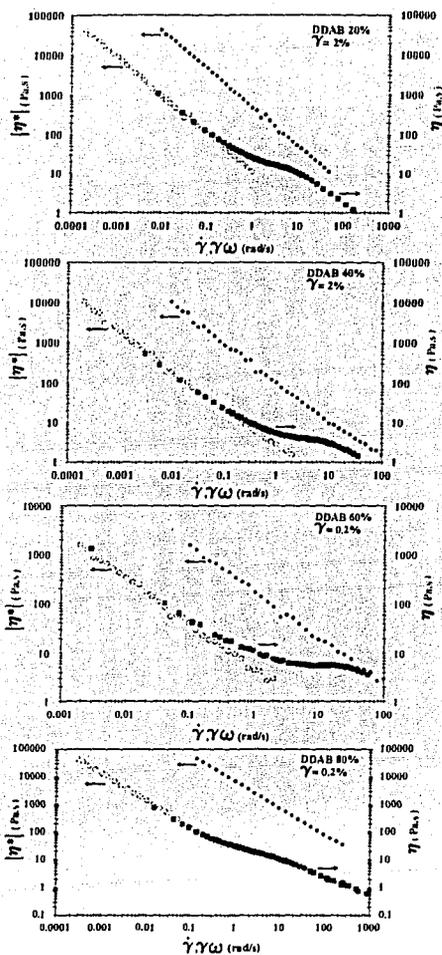


FIGURA 7.29. Comparación de la viscosidad de corte  $\eta(\dot{\gamma})$  con la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)$  para las muestras de 20, 40, 60 y 80% en peso de DDAB a 25 °C.

## 7.2.3.3. MEDICIONES REOLÓGICAS OSCILATORIAS DINÁMICAS.

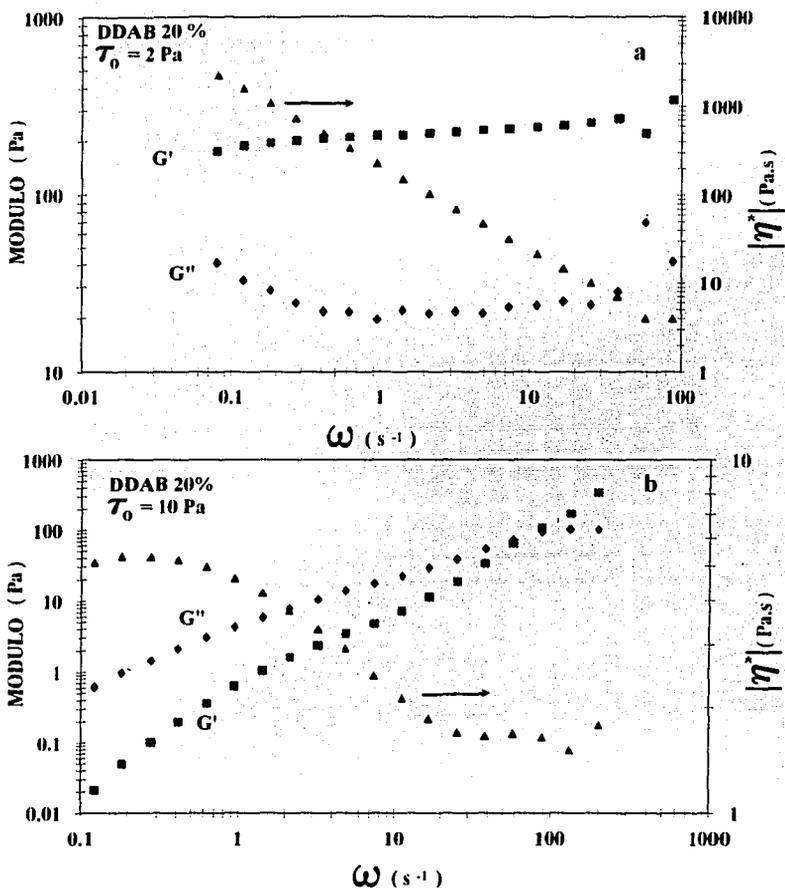
### 7.2.3.3.1. BARRIDOS DE FRECUENCIA MANTENIENDO EL ESFUERZO CONSTANTE.

Al igual que el sistema AOT/H<sub>2</sub>O (Cota et al., 1991; Robles-Vásquez et al., 1993), el sistema DDAB/H<sub>2</sub>O se comporta como gel débil en experimentos de barridos de frecuencia en la zona viscoelástica lineal. Esto se debe a que los esfuerzos generados en este tipo de experimentos son menores al esfuerzo de cedencia, por lo cual el sistema se comporta como un sólido, lo que explica que los módulos elástico  $G'$  y viscoso  $G''$  sean independientes de la frecuencia (Ferry, 1982).

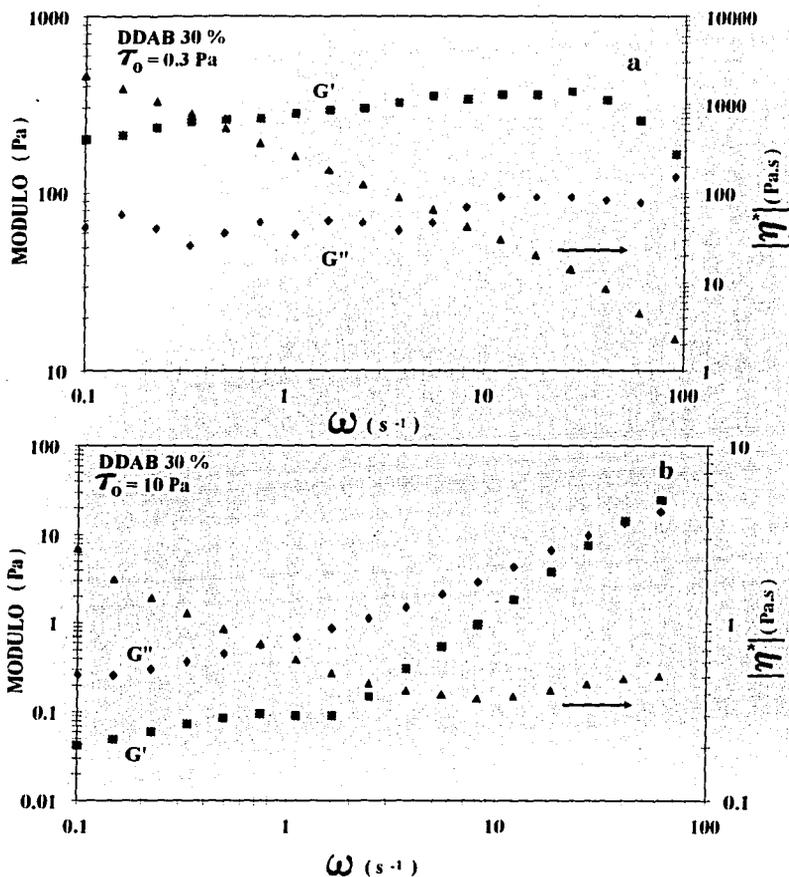
En la figura 7.30a, se observan las propiedades reológicas dinámicas obtenidas en al aplicar un barrido de frecuencia manteniendo un esfuerzo constante de 2 Pa a una muestra de 20% en peso de DDAB. Este esfuerzo aplicado es menor que el esfuerzo de cedencia (ver figura 7.28). Es evidente en esta figura que los módulos elástico  $G'$  y viscoso  $G''$  son independientes de la frecuencia y la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)|$  es inversamente proporcional a la frecuencia. Este resultado es similar al obtenido cuando el barrido de frecuencia se realiza manteniendo la deformación constante.

Cuando el barrido se realiza manteniendo un esfuerzo constante de 10 Pa, el cual es mayor al esfuerzo de cedencia (ver figura 7.28), el sistema DDAB/H<sub>2</sub>O presenta un comportamiento viscoelástico (figura 7.30b). Es evidente en esta figura, la zona terminal en donde el módulo viscoso  $G''$  es mayor al módulo elástico  $G'$ . La viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)|$  exhibe una zona Newtoniana a bajas frecuencias, seguida de una zona donde presenta un comportamiento que sigue la ley de la potencia ("shear thinning"). Además, a altas frecuencias se observa que los módulos presentan un cruce, indicando que el sistema exhibe un tiempo característico principal dado por  $\tau_r = 1/\omega_c$  (Dealy y Wissbrun, 1990); este cruce depende del valor del esfuerzo aplicado.

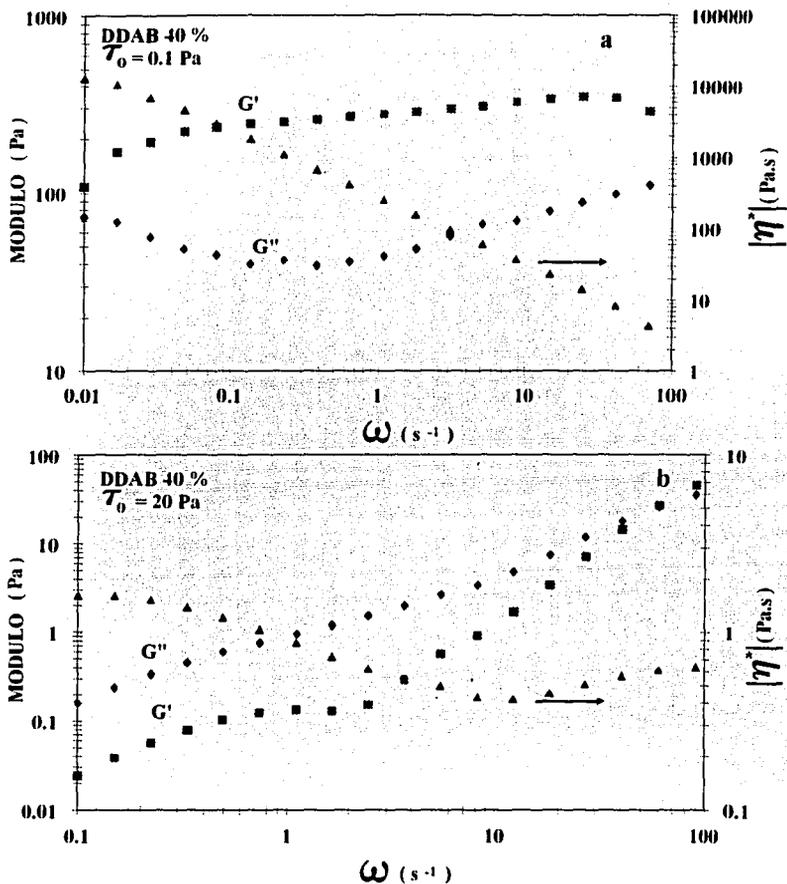
Se observó un comportamiento similar para las muestra de 30 y 40% en peso de DDAB, esto se observa en las figuras 7.31 y 7.32.



**FIGURA 7.30.** Barrido de frecuencia para una muestra de 20% en peso de DDAB manteniendo un esfuerzo constante de 2 Pa, menor al esfuerzo de cedencia (a), y manteniendo un esfuerzo constante mayor al esfuerzo de cedencia de 10 Pa (b).



**FIGURA 7.31.** Barrido de frecuencia para una muestra de 30% en peso de DDAB manteniendo un esfuerzo constante de 0.3 Pa, menor al esfuerzo de cedencia (a), y manteniendo un esfuerzo constante mayor al esfuerzo de cedencia de 10 Pa (b).



**FIGURA 7.32.** Barrido de frecuencia para una muestra de 40% en peso de DDAB manteniendo un esfuerzo constante de 0.1 Pa, menor al esfuerzo de cedencia (a), y manteniendo un esfuerzo constante mayor al esfuerzo de cedencia de 20 Pa (b).

### 7.3. CONCLUSIONES.

El bromuro de didodecildimetilamonio es un surfactante aniónico de doble cola que forma cristales líquidos lamelares con el agua. En el intervalo de 4-30% en peso, DDAB forma una fase lamelar cristalina líquida  $L_1$ ; en el intervalo de concentraciones de 85 a 90% en peso de DDAB forma otra fase cristalina líquida lamelar  $L_2$ . Estas dos fases están separadas por una zona en donde coexisten ambas fases lamelares (Fontel et al., 1986).

Los experimentos de deformación muestran que la zona viscoelástica lineal depende de la concentración. Se observaron dos máximos alrededor de 20 y 90% en peso de DDAB en las propiedades reológicas dinámicas obtenidas en estos experimentos, el primero de los cuales coincide con el reportado por Matsumoto et al. (1989). Estos autores reportan otro máximo a 3% en peso de DDAB en las propiedades reológicas dinámicas y de régimen de corte constante. Estos máximos coinciden con cambios estructurales y cambios de fase en este sistema.

En los experimentos de barrido de temperatura se detectó la temperatura de Krafft ( $T_k$ ) del sistema DDAB/ $H_2O$  alrededor de 15%. Este valor coincide con el detectado por Puig (1990) con DSC.

Los barridos de frecuencia, mostraron que módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) son casi independientes de la frecuencia en todo el intervalo de concentraciones estudiado. Además, la viscosidad compleja  $|\eta^*|$  sigue la ley de la potencia con una pendiente de alrededor de -1, sin alcanzar el valor límite Newtoniano a bajas frecuencias. Este comportamiento es similar al observado en el sistema AOT/ $H_2O$  (Cota et al., 1991; Robles-Vásquez et al., 1993), en geles poliméricos e hidrocoloides (Murthy y Muthukumar, 1987). Estos resultados indican que reológicamente los cristales líquidos lamelares formados por este sistema presentan un comportamiento tipo gel físico (Morris, 1984).

Los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) presentaron una dependencia anómala con la concentración, puesto que pasan por tres máximos a 3, 20 y alrededor de 87% en peso de DDAB. Los dos primeros máximos coinciden con los reportados por Matsumoto et al. (1989). Es interesante señalar que estos máximos se observan en las zonas de concentración unifásicas: solución micelar, lamelar  $L_1$  y lamelar  $L_2$  respectivamente. Además, dos mínimos fueron observados alrededor de 4 y 40% en peso de DDAB. El primer mínimo ocurre en el cambio de la fase micelar a lamelar  $L_1$  y el segundo al inicio de la formación de la fase lamelar  $L_2$ . Este comportamiento es similar al observado en el sistema AOT/ $H_2O$  por Robles-Vásquez et al. (1993).

Los experimentos de barrido de esfuerzo ascendente y descendente mostraron un comportamiento reológico complejo que depende fuertemente del nivel de esfuerzo aplicado, de la historia de deformación y de la concentración de surfactante.

A niveles de concentración micelar (1% en peso de DDAB), el sistema presenta un comportamiento tixotrópico, causado por el alineamiento de los microdominios por el corte. El carácter tixotrópico aumenta con el nivel de esfuerzo aplicado, pero prácticamente no es afectado por la historia de deformación. La viscosidad presenta

un comportamiento no Newtoniano. Este comportamiento no fue detectado por Matsumoto et al. (1989).

A concentraciones más elevadas, cerca del primer máximo observado, el sistema presentó un comportamiento reopéctico a bajos niveles de esfuerzo y velocidades de corte, debido posiblemente a un estructuramiento generado por el corte. El sistema mostró un esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) y una velocidad de corte crítica ( $\dot{\gamma}_c$ ) que indica un cambio de comportamiento reopéctico a tixotrópico, similar al observado en dispersiones de cristales líquidos lamelares de AOT/H<sub>2</sub>O. No fue posible explicar este cambio, en toda su amplitud pero se puede suponer que la aparición del ciclo tixotrópico se debe posiblemente al rompimiento de la estructura que se generó por el corte en la zona reopéctica. Las propiedades reológicas mostraron ser dependientes de la historia de deformación; este efecto aumentó con la concentración de DDAB debido básicamente a un aumento en el grado de estructuramiento en el sistema con la concentración. El cambio de reopéctico a tixotrópico fue observado en el intervalo de concentración de 2 a 10% en peso de DDAB. La viscosidad de corte ascendente mostró las tres zonas de Onogi y Asada (1980); en cambio la viscosidad de corte en el modo descendente solo exhibió la primera zona.

A partir del 15% en peso de DDAB; cerca del segundo máximo y hasta el 60% en peso, el sistema presentó un cambio en el comportamiento reológico. En este caso se observó un ciclo tixotrópico a bajos niveles de esfuerzo y velocidad de corte pero, a cierto valor de esfuerzo ( $\tau_c$ ) el sistema presentó un cambio en el comportamiento reológico de tixotrópico a reopéctico, similar al observado en cristales líquidos lamelares de AOT/H<sub>2</sub>O. Como en el caso del cambio reopéctico a tixotrópico, se puede suponer que a bajos niveles de esfuerzo en donde se tiene un comportamiento tixotrópico, se destruyen y alinean los microdominios y a esfuerzos más altos se generan estructuras más rígidas por el corte observándose el carácter reopéctico. Al incrementar el nivel de esfuerzo aplicado, el carácter tixotrópico desaparece aumentando el carácter reopéctico. Este comportamiento difiere del observado en el sistema AOT/H<sub>2</sub>O. En este intervalo de concentraciones, las propiedades reológicas mostraron ser altamente dependientes de la historia de deformación.

Al acercarse al tercer máximo, el sistema presentó de nuevo un cambio en las propiedades reológicas. Alrededor de 80% en peso y hasta el 90% en peso, el sistema solo exhibe un comportamiento tixotrópico. Esto debido posiblemente a que se necesitan valores de esfuerzo más elevados. Las propiedades reológicas a estos niveles de concentración mostraron ser altamente dependientes de la historia de deformación.

El esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) depende de la concentración y del nivel de esfuerzo aplicado. Este comportamiento es diferente al observado en el sistema AOT/H<sub>2</sub>O en donde el esfuerzo crítico ( $\tau_c$ ) solo mostró ser dependiente de la concentración pero no del nivel de esfuerzo aplicado.

El sistema DDAB/H<sub>2</sub>O, presentó dos esfuerzos de cedencia, uno inicial (ascendente) y otro final (descendente). En el caso en donde el sistema presenta un cambio de reopéctico a tixotrópico, el esfuerzo de cedencia inicial es menor que el final lo que indica una estructura más rígida al final del experimento. En el caso contrario, el esfuerzo de cedencia inicial es mayor que el final, lo que sugiere un sistema más

estructurado al final del experimento. Al igual que las propiedades reológicas dinámicas, el esfuerzo de cedencia no aumentó en forma monotónica con la concentración. El esfuerzo de cedencia presentó dos máximos a 3 y 20% en peso de DDAB, y alcanza un valor constante a concentraciones alrededor de 84% en peso de DDAB. Además, se observaron dos mínimos a 4 y 30% en peso de DDAB. A estas concentraciones se inicia la formación de las fases lamelar  $L_1$  y  $L_2$ , respectivamente.

El esfuerzo de cedencia mostró ser dependiente del intervalo de esfuerzo aplicado y de la historia de deformación. Este esfuerzo de cedencia obtenido corresponde al esfuerzo de cedencia dinámico (Kraynik, 1990; Bonnacaze y Brady, 1992).

El sistema DDAB/H<sub>2</sub>O no cumple con la regla de "Cox-Merz" ya que las viscosidades compleja  $|\eta^*(\omega)|$  y de corte  $\eta(\dot{\gamma})$  no coinciden cuando  $\dot{\gamma} = \omega$ . La viscosidad de corte resultó ser menor que la viscosidad compleja, debido posiblemente a que al medir la viscosidad de corte la estructura o microdominios es destruida por el corte. Pero al aplicar "la regla extendida de Cox-Merz", ambas viscosidades coinciden, al menos en la zona de flujo I de Onogi y Asada (1980).

Al realizar los experimentos de barrido de frecuencia manteniendo el esfuerzo constante, se observó que el sistema se comporta como un gel débil cuando el esfuerzo aplicado es menor al esfuerzo de cedencia. Cuando el esfuerzo aplicado fue mayor al esfuerzo de cedencia, el sistema presentó un comportamiento viscoelástico, observándose la zona terminal ( $G'' > G'$ ) y un cruce de los módulos  $G'$  y  $G''$  indicando que bajo estas condiciones experimentales el sistema presenta un tiempo característico principal  $\tau_r$ . Este comportamiento es similar al que presentó el sistema AOT/H<sub>2</sub>O.

Es evidente que el sistema DDAB/H<sub>2</sub>O exhibe un comportamiento reológico más complejo que el sistema AOT/H<sub>2</sub>O.

## BIBLIOGRAFÍA

- Adamson, A.; "Physical Chemistry of Surfaces", Wiley Interscience Publication, (1976).
- Alcantar, N.M.; Tesis de Licenciatura, UNAM, México, D.F., (1993).
- Alexopoulos, A.H.; Puig, J.E.; Franses, E.I.; J. of Colloid and Interface Science, 128:26, No. 1 (1989).
- Allis, J.W.; Ferry, J.D.; J. Am. Chem. soc. 87, 4681 (1965); Procc. Natl. Acad. Sci. 54, 369 (1965).
- Anet, Frank A.L.; J. Am. Chem. Soc. 108:7102 (1986).
- Aoki, H.; White, J.L.; Fellers, J.F.; J. Appl. Polym. Sci. 23, 2293 (1979).
- Asada, T.; Yanase, H.; Onogi, S.; en "Proceedings IX Intl. Congress on Rheology" UNAM, México (1984).
- Astbury, N.F. y Moore, F.; Rheol. Acta 9 (1970) 124.
- Barbosa, V. Y Canovas, Peleg, M.; Flow parameters of selected commercial semi-liquid foods products. J. Texture Studies, 14:213-23344, 1983.
- Barnes, H. A. y Walters, K.; "The Yield Stress Myth?," Rheol. Acta 24, 323-326 (1985).
- Bauer, W. H. y Collins, E. A.; in F. R. Eirich (Ed.); Rheology Theory and Applications, Academic Press New York, 4 (1967) 423.
- Berry, G.C.; "Properties of Rigid Chain Polymers in Dilute and Concentrated Solutions," paper presented at Eighth Biennial Polymer Symposium, Div. of Polym. Chem., Am Chem. Soc., Key Biscayne, November 20-24, 1976.
- Bird, R. Byron; Armstrong, Robert C.; Hassager, Ole; Dynamics of Polymeric Liquids (Fluid Mechanics), Vol. 1, John Wiley & Sons, NY (1977).
- Bonnecaze, R. T. y Brady, J. F.; "Yield Stresses in Electrorheological Fluids," J. Rheol. 36, 73-115 (1992).
- Brown, G.H.; J. of Colloid and Interface Science 58:534, No. 3 (1977).
- Brown, G.H.; Wolken, J.J.; Academic Press pg. 3 (1979).
- Brown, G.H.; Amer. Scientist 60, 64 (1972).
- Brown, G.H.; ed.; "Advances in Liquid Crystals", Vol. 1-5, Academic Press, NY (1975, 1976, 1978, 1979 y 1982).
- Brown, G.H.; Crooker, P.P.; "Liquid Crystals. A Colour ful State of Matter", Chem. & Eng. News. 24 (Jan. 31, 1983).
- Brown, G.H.; Shaw, W.G.; Chem. Rev. 57, 1049 (1957).
- Bunton, C. A.; Minch, M. J.; Hidalgo, J.; Sepulveda, L.; Journal of the American Chemical Society, 95:10, 1973.
- Callaghan, P.T.; Soderman, O.; J. Phys. Chem. 87, 1737 (1983).
- Candau, S.J.; Hirsch, E.; Langmuir 5:1225, No. 5 (1989).
- Candau, S.J.; Hirsch, E.; Zana, R.; Adam, M.; J. of Colloid and Interface science 122:430, No. 2 (1988).
- Casillas, N.; Puig, J.E.; Olayo, R.; Hart, T.J.; Franses, I.E.; J. of Colloid & Interface Sci. (1989).
- Cates, M.E.; Candau, S.J.; J. Phys.:Condens, 2:6869 (1990).
- Cates, M.E.; Macromolecules 20:2289, No. 9 (1987).

Chandrasekhar, S.; "Liquid Crystal", Cabridge Univ. Press, London (1977).  
 Chen, Z.Q.; Xin, Y.Ch.; Lu, Ch.x.; Progress and Trends in Rheology II, 328 (1988).  
 Cheng, D.C.-H.; J. Phys. D.; Appl. Phys., Vol 7, (1974).  
 Cheng, D.C.-H.; Rheol. Acta, 12 (1973) 228.  
 Cheng, D.C.-H. y Evans, F.; Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965) 1599.  
 Clausen, T.M.; Vinson, P.K.; Minter, J.R.; Davis, H.T.; Talmon, Y.; Miller, W.G.; J. Phys. Chem. 96:474, No.1 (1992).  
 Cogswell, F.N.; Brit. Polym. J. 12, 170 (1980).  
 Cota, P.G.; Tesis de Licenciatura. Universidad de Guadalajara, Méx. (1989).  
 Cox, W.P. y Merz, E.H.; J. Polym. Sci. 28:619 (1958).  
 Crane, J. y Schiffer, D.; J. Polym. Sci., 23 (1957) 93.  
 Danielsson, I.; "Advances in Chemistry Series," Goulf, R.F. Editor, Am. Chem. Soc. (1976).  
 Darby, R.; "Viscoelastic Fluids," Marcel Dekker, Inc. USA (1976).  
 Dealy, J.M.; Rheometers For Molten Plastics, Ed. Van Nostrand Reinhold Company, NY (1982).  
 Dealy, J.M. y Wissbrun, K.F.; "Melt Rheology and its Role in Plastics Processing," Van Nostrand Reinhold, N.Y. (1990).  
 Demus, D.; Richter, L.; "Textures of Liquid Crystals", Verlag Chemie, Weinheim (1978).  
 Doi, M and Edwards, S.F.; "The Theory of Polymer Dynamics," Clarendon Press, Oxford (1986).  
 Donald, A.M.; Windle. A.H.; J. Mater. Sci. 19, 2085 (1984).  
 Doraiswamy, D.; Mujumdar, A.N.; Tsao, I.; Beris, A.N.; Danforth, S.C.; Metzner, A.B., J. Rheol. 35(4):647 (1991).  
 Duke, R.W.; Chapoy, L.L.; Rheol. Acta 15, 548 (1976).  
 Ekwall, P.; Mandell, L.; Fontell, K.; J. of Colloid and Interface Science 29:639, No. 4 (1969).  
 Ekwall, P.; Adv. Liq. Cryst. 1, 1 (1980).  
 Ekwall, P.; Mandel, L.; Fontell, K.; Mol. Cryst. Liquid Cryst. 8, 157 (1969).  
 Ferry, J.D.; "Viscoelastic Properties of Polymers," 3er. Ed. John Wiley & Sons, NY (1980).  
 Fontell, K.; Colloidal Dispersions and Micellar Behavior 119:270 (1975).  
 Fontell, K.; Ceglie, A.; Lindman, B.; Ninham, B.; Acta Chemica Scandinavica A40:247 (1986).  
 Fontell, K.; J. Colloid Interface Sci. 43, 156 (1973).  
 Fontell, K.; J. Colloid Interface Sci. 44, 318 (1973).  
 Franses, E.I.; Puig, J.E.; Talmon, Y.; Miller, W.G.; Scriven, L.E.; Davis, H.T.; J. of Physical Chemistry 84:1547 (1980).  
 Franses, E.I.; Hart, T.J.; Journal of Colloid and Interface Science 94:1, No. 1 (1983).  
 Frederickson, A. G.; "Principles and Aplications of Rheology," Prentice Hall.  
 Fredrickson, A.G.; Aiche Journal 16:436, No. 3 (1970).  
 Freundlich, H. y Rawitzner, W.; "A continuum theory of time dependent inelastic flows." Kolloid Z., 41:102, 1927.  
 Friberg, S.E.; Wohn, C.S.; Lockwood, F.E.; Macromolecules 20:2057, No. 9 (1987).

Gamboa, C.; Sepúlveda, L.: *J. of Colloid and Interface Science* 113:566, No. 2 (1986).  
 Göbel, S.; Hiltrop, K.; *Progr. Colloid Polym. Sci.* 84:241 (1991).  
 Goodeve, C. F.; *Trans. Faraday. Soc.*, 35:342, 1939.  
 Graessley, W.W.; *J. Polym. Sci.* 18, 27 (1980).  
 Gravsholt, S. J.; *Colloid Interface Sci.* 1976, 57, 575-577.  
 Gray, G.W.; Winsor, P.A.: "Advances in Chemistry Series," pg. 1 (1976).  
 Gray, G.W. & Goodby, J.W.: "Smectic Liquid Crystals (Textures and Structures)," ed. Leonard Hill, USA, (1984).  
 Gray, G.W.: "Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals," Academic New York, 1962.  
 Gray, G.; Winsor, P.A.: "Liquid Crystals and Plastics Crystals" John Wiley & Sons, New York (1974).  
 Greek, F.B.; *C & EN*, Jan 23, 1989.  
 Greek, F.B.; *C & EN*, Jan 25, 66(4), 21, 1988.  
 Green, H.; Weltmann, R. N.. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15:424, 1943.  
 Groves, M.J.; Ahmed, A.B.; *Rheol. Acta* 15, 501 (1976).  
 Hallstrom, B.; Friberg, S.; *Acta Pharm. Suec.* 7, 691 (1970).  
 Hannel, J.W.; *Polym. news* 1, 8 (1970).  
 Harris, J.; *Rheology and Non-Newtonian Flow*, Ed. Longman Inc., NY (1977).  
 Hartley, G.S.; Volume 1: "Micellization, Solubilization y Microemulsions", Ed. Mittal, K.L., Plenum Press, NY (1977).  
 Hartnett, J. P. y Hu, R. Y. Z.: "The Yield Stress- An Engineering Reality," *J. Rheol.* 333, 671-679 (1984).  
 Hermans, J.J.; *J. Colloid Sci.* 17, 638 (1962).  
 Hess, S.Z.; *Naturforsch.*, A 1980, 35A, 915-9.  
 Hess, S.Z.; *Naturforsch.*, A 1975, 30A, 728-1224.  
 Hess, S.Z.; *Physica A (Amsterdam)* 1977, 87A, 273.  
 Hess, S.Z.; Köhler, W.; "Formeln zur Tensor-Rechnung," Palm and Enke: Erlangen, West Germany, 1980.  
 Hess, S.Z. In "Liquid Crystals of One-and Two-Dimensional Order"; Helfrich, W., Heppke, G., Eds.; Springer-Verlag: West Berlin, 1980; p 225.  
 Hirata, H.; Sakaiguchi, Y.; Akai; *J. J. Colloid Interface Sci.* 1989, 127, 589-591.  
 Hirata, H.; Sakaiguchi, H.; *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 127, No. 2, (1989).  
 Hoffmann, H.; Platz, G.; Ulbricht, W.; *J. Phys. Chem.* 85:1418, No. 10 (1981).  
 Hoffmann, H.; Platz, G.; Rehage, H.; Shorr, W.; *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* 85:877 (1981).  
 Hoffmann, H.; Hoffmann, S.; Rausher, A.; Kalus; J., *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 84:24-35 (1991).  
 Hoffmann, H.; Platz, G.; Rehage, H.; Schor, W.; *Adv. Colloid Interface Sci.* 1982, 17, 275-298.  
 Hoffmann, H.; Rehage, H.; Reizlein, K.; Thrun, H.; "Proceeding of the ACS Symposium on Macro- and Microemulsions," American Chemical Society: Washington, DC, 1985; pp 41-66.

Hoffmann, H.; Löbl, H.; Rehage, H.; Wunderlich, I.; Tenside Deterg. 1985, 22, 290-298.

Husband, D.M.; Aksel, N.; J. Rheol. 37(2):215 (1993).

Iizuka, E.; Mol. Cryst. Liq. 25, 287 (1974).

Imae, T.; Kamiya, R.; Ikeda, S.; J. of Colloid and Interface Science 108:215, No. 1 (1985).

Imae, T.; Sasaki, M.; Ikeda, S.; J. of Colloid and Interface Science 127:511, No. 2 (1989).

Imperial Chemical Laboratories, textile progress, U.K., Chap 13 (1976).

Jahns, E.; Finkelman, H.; Colloid & Polymer Sci. 265:304, No. 4 (1987).

Kalika, D.S.; Nuel, L.; Denn, M.M.; Journal of Rheology 33(7) 1059-1070 (1989).

Kalika, D.S. and Denn, M.M., J. Rheol. 31:815 (1987).

Kelker y Hatz; Handbook of Liquid Crystals "Thermotropic Mesophases"; Verlag Chemie, Florida (1980).

Kim, H.T.; Brodkey, R.S.; AIChE Journal 14:61, No. 1 (1968).

Kippenberger, D.; Rosenquist, K.; Odberg L.; Tundo, P.; Fendler, J.H.; J. Am. Chem. Soc. 105:1129, No. 5 (1983).

Kiss, G.; Porter, R.S.; J. Polym. Sci., Polym. Symp. No. 65, 193, (1978).

Kiss, G.; Porter, R.S.; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 18, 361 (1980).

Kitahara, A.; Kobayashi, T.; Tachibana, T.; J. Phys. Chem. 66, 363 (1962).

Kranik, A. M., "Comments on ER Fluid Rheology," in Proceedings of the 2nd International Conference on Constant Stress and H. Conrad (Technomic, Lancaster, PA, 1990)

Kunieda, H.; Shinoda, K.; The Journal of Physical Chemistry 82:1710, No. 15 (1978).

Kunitake, T.; Okahata, Y.; Shimomura, M.; Yasunami, S.; Takarabe, K.; J. Am. Chem. Soc. 103:5041, No. 18 (1981).

Laughlin, R.G.; "Advances in Liquid Crystals", Vol. 3, Academic Press Inc., Ny (1979).

Leonov, A. I. and Vinogradov, G. N.; Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155 (1964) 406.

Lundström, I.; Fontell, K.; Chem. Phys. Lipids, 15, 1 (1975).

Magid, L.J., J. Colloids Surf. 1986, 19, 129-158.

Maier, W.; Sauepe, A.; Z. Naturf. A. 15, 287 (1960).

Manohar, C.; Rao, U.R.K.; Valaulikar, B.S.; Iyer, R.M.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 379 (1986).

Marcott, C.; Laughlin, R.G.; Sommer, A.J.; Katon, J.E.; ACS Symposium Series 447 American Chemical Society 71(1990).

Marsh, B. D.; Trans. Soc. Rheol., 12 (1968) 478.

Martinez-Padilla, L. P. y Hardy, J.; Quantifying thixotropy of behamel sauce under constant shear stress by phenomenological and empirical models. J. Texture Studies, 20:71-85, 1989.

Matsumoto, T.; Heiuchi, T.; Horie, K.; Colloid Polym. Sci. 267:71, No. 1 (1989).

Matsumoto, T.; Yao, S.; Onogi, S., (1985); J. Rheol. 29:177.

Mc Millen, E.L.; J. Rheol., 3(1932) 164 , 179.

Mewis, J.; J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics 6:1 (1979).

Mitchell, D.J.; Ninham, B.W.; J. Chem. Soc., Faraday Trans 2, 77, 601 (1981).

Mittal, K.L.; Mukerjee, P.; Volume 1: "Micellization, Solubilization, y Microemulsions", Ed. Mittal, K.L., Plenum Press, NY (9177) 1-21.

Morgan, P.W.; *Macromolecules*, 10, 1381 (1977).

Morris, E.R.; "Rheology of Hydrocolloids" in *Gums and Stabilisers for the Food Industry 2. Applications of Hidrocolloids*. Proceedings of the 2nd International Conference held at Wrexham, Clywd, Wales, July 1983, Ed. Glyn O. Phillips, David J. Wedlock and Peter A. Williams. Pergamin Press (1984).

Mukerjee, P. and Mysels, K.J.; "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems", NSRD-NBS-36, Superintendent of Documents, U.S. Printing Office, Washington D.C. 20402 (1971).

Murthy, A.K.; Muthukumar, M.; *Macromolecules* 20:564-568, No. 3 (1987).

Nguyen, Q. D., y Boger, D. V.; "Direct Yield Stress Measurement with the Vane Method," *J. Rheol.* 29, 335-347 (1985).

Ohlendorf, D.; Interthal, W.; Hoffmann, H.; *Rheol. Acta* 25:468, No. 5 (1986).

Olsson, U.; Söderman, O.; Guéring, P.; *J. Phys. Chem.* 90:5223 (1986).

Onogi, S.; Asada, T.; en *Rheology*, Vol. 1, Astarita, G.; Marruci, G.; Nicolias, L., ed. Plenum Press, NY (1980).

Oswald, P. and Allain, M.; *J. Colloid Interface Sci.* 1988, 126, 45.

Oswald, A.A.; Huang, H.J.; Valint, P.; "Oil Displacement Enhanced by Lyotropic Liquid Crystals in Highly Saline Media", U.S. Patent No. 4, 434, 062 Feb 28 (1984).

Ozeki, S.; Ikeda, S.; *Colloid & Polymer Sci.* 262:409 (1984).

Paasch, S.; Shambil, F.; Schwuger, M.; *Langmuir* 5:1344, No. 6 (1989).

Park, D.; Rogers, J.; Toft, R.W.; Winsor, P.A.; *J. Colloid Interface Sci.* 33, 215 (1970).

Peterfi, T., *Arch. Entwicklungsmech. Org.*, 112 (1927) 680.

Pochan, M.J.; "A Structural Interpretation of the Rheo-Optic Properties of the Cholesteric Mesophase", in *Liquid Crystals, The Fourth State of Mater*, ed. Franklin D. Saeva, NY (1979).

Porter, R.S.; Barall, E.M.; Johnson, F.J.; *J. Chem. Phys.* 45 (1966).

Pryce-Jones, J.; *J. Sci. Instrum.*, 18 (1941) 39.

Puig, J.E.; Mares, M.T.; Miller, W.G.; Franses, E.I.; *Colloids and Surfaces* 16, 139 (1985).

Puig, J.E.; Scriven, L.E.; Davis, H.T.; Miller, W.G.; "Fluid Microstructures and Enhanced Oil Recovery", in *Interfacial Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, Wasan, D.; Payatakes, A.; eds. AIChE Symposium Series 212, Vol 78, 1 (1982).

Quemada, D.; Flaud, P.; Jezequel, P.H.; *Proc. IX Intl. Congress on Rheology*, 481 (1984).

Radiman, S.; Toprakcioglu, C.; *Langmuir* 10:61, No. 1 (1994).

Rao, U.R.K.; Manohar, C.; Valaulikar, B.S.; Iyer, R.M.; *J. Phys. Chem.* 91:3286, No. 12 (1987).

Rehage, H.; Hoffmann, H.; *J. Phys. Chem.* 92:4712, No. 16 (1988).

Rehage, H.; Hoffmann, H.; *Journal of Rheology*, 993-972 (1991).

Reinitzer, F.; *Monatsh. Chem.* 9, 421 (1888).

Robles-Vásquez, O. Tesis de Maestria, Universidad de Guadalajara, México (1990).

Robles-Vásquez, O; Corona-Galván, S.; Soltero, J.F.A.; Puig, J.E.; Tripodi, S.B.; Vallés, E.M. and Manero, B.; *Journal of Colloid and Interface Science* 160, 65-71 (1993).

Robles-Vásquez, O; Soltero, J.F.A., Puig, J.E. and Manero, O.; *Journal of Colloid and Interface Science* 163, 432-436 (1994).

Rogers, J.; Winsor, P.A.; *Nature (London)* 216, 477 (1967).

Rogers, J.; Winsor, P.A.; *Colloid Interface Sci.* 30, 247 (1969).

Rosevear, F.B.; *The J. of The American Oil Chemist' Society* 31:628 (1954).

Rosevear, F.B.; *J. Soc. Cosmetic Chemists* 19:581 (1968).

Rouse, P.E.; *J. Chem. Phys.* 21, 1272 (1953).

Sakaiguchi, Y.; Shikata, T.; Urakami, H.; Tamura, A.; Hirata, H.; *Colloid & Polymer Sci.* 265:750, No. 8 (1987).

Sánchez, R.M.; Tesis Doctoral, CINVESTAV-IPN, México, D.F. (1984).

Sasaki, M.; Imae, T.; Ikeda, S.; *Langmuir* 5:211 (1989).

Savins, J.G.; *Rheol. Acta*, 7 (1968) 87.

Schukin, E.D.; Pertsov, A.V.; Améline, E.A.; "Química Coloidal", Ed. Mir, Mosú (1988).

Schulz, P.C. and Puig, J.E.; *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 71 (1993) 83-90.

Scfaleck, E. y Szegvary, A.; *Kolloid Z.* 32 (1923) 318.

Shikata, T.; Hirata, H.; Takatori, E.; Osaki, K.; *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 28:171 (1988).

Shikata, T.; Hirata, Hiroataka; Kotaka, T.; *Langmuir* 5:398, No. 2 (1989).

Shikata, T; Sakaiguchi, Y; Uragami, H.; Tamura, A.; Hirata, H.; *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 119, No. 1 (1987).

Shikata, T.; Hirata, H.; *Langmuir* 5:398, No.2 (1989).

Shikata, T.; Hirata, H.; *Langmuir* 3:1081, No. 6 (1987).

Shoemaker, C.F.; Figoni, P.I.; *Food Technology* 38:110 (1984).

Slibar, A. y Paslay, P.R.; On the technical description of the flow of thixotropic materials. *Proc. of International Symposium on Second Order Effects in Elasticity, Plasticity and Fluid Dynamics*, pages 314-330, 1964.

Smith, B.C.; Chou, L.C.; Zakin, J.L.; *J. Rheol.* 38(1), 1-192 (1994).

Solyom y Ekwall, P.; *Rheol. Acta* 8, 316 (1969).

Stewart, G.T.; *Nature* 192, 624 (1961).

Storrey, B.T. y Merril, E.W.; The rheology of aqueous solution of amylose and amylopectine with reference to molecular configuration and intermolecular association. *J. Polymer Sci.*, 33:361-375, 1958.

Stratton, R.A. and Butcher, A.F.; *J. Polymer Sci. Polym. Phys.* 11:17447 (1973).

Strivens, T. A.; *Colloid Polym. Sci.* 267:269 (1989).

Suetsugu, Y. and White, J.L.; A theory of thixotropic plastic viscoelastic fluids with a time-dependent yield surface and its comparison to transient and steady state experiment on small particle filled polymer melts. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 14:121-140, 1984.

Tadros, Th. F.; "Surfactans"; (Th. F. Tadros ed), Academic Press, London (1984).

Tamamushi, B.; *Pure & Appl. Chem.* 48, 441 (1976).

Thurn, H.; Löbl, M.; Hoffmann, H.; *J. Phys. Chem.* 89:517, No. 3 (1985).

Tiddy, G.J.T.; *Physics Report (Review Section of Physics Letters)* 57:1, No 1 (1980).

Tiu, C. y Boger, D.V.; Thixotropic behavior of concentrated bauxite residue suspensions; *Rheologica Acta*, 24:427-437, 1985.

Tseng, H.C.; Silver, D.L.; Finlayson, B.A.; *The physics of Fluids* 15(7); 1213-1222 (1972).

Ueno, M.; Kishimoto, H.; Kyogoku, Y.; *Bull. Chem. Soc. Japan* 49, 1776 (1976).

Ueno, M.; Kishimoto, H.; Kyogoku, Y.; *Chem. Lett.* 599 (1977).

Ueno, M.; Kishimoto, H.; Kyogoku, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* 63, 113 (1978).

Ulmius, J.; Wennerström, H.; Johansson, L.B.A.; Lindblom, G.; *The Journal of Physical Chemistry* 83:2232, No. 17 (1979).

Utracki, L.A. and Gendron, R.; *J. Rheol.* 28:601 (1984).

Valdés, M.; Manero, O; Soltero, J.F.A.; Puig, J.E.; *Journal of Colloid and Interface Science* 160, 59-64 (1993).

Wang, W.; Li, L. and Xi Shiquan; *Journal of Colloid Interface Science* 155, 3369-373 (1993)

Warr, G.G.; Sen, R.; Evans, D.F.; Trend, J.E.; *J. Phys. Chem.* 92:774, No. 3 (1988).

Weast, R.C. (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 5 ed. 1973, p D202.

Weers, J.G.; Sheving, D.R.; ACS Symposium Series 447 American Chemical Society 87 (1990).

Weltmann, R.N., in F.R. Eirich (Ed.); *Rheology Theory and Applications*, Vol. 3, Academic Press, New York, 1960, p. 189.

White, J.L. and Yamane, H.; *Pure Appl. Chem.* 28:619 (1958).

Wilfong, R.E.; Zimmerman, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 2039 (1973).

Williams, E.F.; Woodberry, N.T.; Dixon, J.K.; *J. Colloid Sci.* 12, 452 (1957).

Wissbrun, K.F.; *Journal of Rheology* 25(6): 619 (1981).

Wunderlich, A.M.; James, D.F.; *Rheol. Acta* 26:522-531 (1987).

Wunderlich, I.; Hoffmann, H.; Rehage, H.; *Rheol. Acta* 26:532, No. 6 (1987).

Wunderlich, A.M.; Brunn, P.O.; *Colloid Polym. Science* 267:627, No. 7 (1989).

Yannas, J.B. and González, R.N.; *Nature*, 191 (1961) 1384.

Zimm, B.H.; *J. Chem. Phys.* 24, 269 (1956).

## APÉNDICE

### SÍMBOLOS

$D_c$	Coefficiente de difusión.
$E_a$	Energía de activación para el flujo.
$G''$	Módulo elástico.
$G'$	Módulo elástico.
$G(t)$	Módulo de relajación.
$G^*$	Módulo complejo.
$G_0$	Módulo de Plateau.
$H_1$	Fase cristalina líquida hexagonal.
$J(t)$	Complianza.
$J^o$	Complianza en estado estacionario.
$L_1, L_2$	Fases cristalinas líquidas lamelares.
$M$	Modelo de Maxwell.
$M_c$	Peso molecular promedio entre dos puntos entrelazados.
$M_0$	Peso molecular del monómero.
$N$	Número de partículas en un Tiempo $t$ .
$N_1^+$	Esfuerzos normales.
$N_1^-$	Decaimiento del esfuerzo normal.
$N_0$	Número de partículas no asociadas.
$S$	Parámetro de orden.
$S_B, S_C, S_A$	Mesofases esmécticas.
$T$	Temperatura absoluta.
$T_k$	Temperatura de Krafft.
$T_0$	Temperatura de referencia.
$a$	Diámetro del tubo.
$a_T$	Factor de corrimiento con la temperatura.
c.m.c.	Concentración micelar crítica.
$c_T$	Concentración total del surfactante.
$l_c$	Longitud de la cola del surfactante.
$n$	Índice de refracción.
$v$	Volumen total de la cadena hidrocarbonada del surfactante.
$x$	Frecuencia adimensional.

## SÍMBOLOS GRIEGOS.

$\gamma_c$	Deformación crítica.
$\gamma_m$	Amplitud de oscilación.
$\dot{\gamma}$	Velocidad de corte.
$\dot{\gamma}_c$	Velocidad de corte crítica.
$\gamma_0$	Máxima amplitud de la deformación en el dominio lineal.
$\delta$	Ángulo de desfasamiento.
$\varepsilon$	Energía asociada con el alineamiento de una partícula.
$ \eta^* $	Viscosidad compleja.
$\eta$	Viscosidad .
$\eta_0$	Viscosidad Newtoniana.
$\eta_\infty$	Viscosidad a velocidad de corte infinita.
$\eta''$	Contribución elástica.
$\eta'$	Viscosidad dinámica.
$\eta^+$	Coefficiente de esfuerzo creciente.
$\eta^-$	Coefficiente de esfuerzo de corte decreciente.
$\theta$	Ángulo entre el eje molecular y una referencia externa.
$\lambda$	Velocidad de cambio de los parámetros cinéticos.
$\tau$	Esfuerzo cortante.
$\tau^+$	Esfuerzo creciente.
$\tau^-$	Esfuerzo decreciente.
$\tau_c$	Esfuerzo de corte crítico.
$\tau_R$	Tiempo de relajamiento de Rouse.
$\tau_d$	Tiempo de relajación, de reptación ó de desenlazamiento.
$\tau_e$	Tiempo de enlazamiento.
$\tau_E$	Tiempo de relajación orientacional.
$\tau_M$	Tiempo de relajación de Maxwell.
$\tau_m$	Esfuerzo cortante máximo.
$\tau_y$	Esfuerzo de cedencia.
$\tau_{y0}$	Esfuerzo de cedencia en reposo.
$\tau_{y1}$	Esfuerzo de cedencia de deslizamiento.
$\tau_r$	Tiempo de relajación principal.
$\tau_c$	Esfuerzo crítico.
$\phi$	Propiedad coligativa ideal.
$\psi^+$	Coefficiente de esfuerzos normales.
$\psi^-$	Coefficiente de esfuerzos normales.
$\omega$	Frecuencia.

# Rheology of Lyotropic Liquid Crystals of Aerosol OT

## I. Low Concentration Regime

MARIO VALDÉS AND OCTAVIO MANERO

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-360, México, Distrito Federal 04510, México*

AND

J. FELIX A. SOLTERO AND JORGE E. PUIG<sup>1</sup>

*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco 44430, México*

Received October 15, 1992; accepted April 1, 1993

The rheological behavior of AOT/water dispersions over the whole two-phase concentration range ( $1.4$  to  $18.5 \pm 1$  wt% AOT at  $25^\circ\text{C}$ ) is reported here. At a concentration around 8 wt% AOT, the dispersions undergo a phase inversion from being water-continuous to being liquid crystalline-continuous. Below the phase inversion point the water-continuous dispersions are viscoelastic. At the phase inversion point there is a substantial reduction in viscosity and in relaxation times. Above the phase inversion point, the dispersions become more elastic and show increasing values of viscosity and relaxation time. Shear viscosities of water-continuous dispersions exhibit hysteresis in increasing-decreasing shear rate experiments. A shear thickening region was detected in the increasing shear mode, which may be associated with the formation of shear-induced structures similar to those found above the phase inversion point. © 1993

Academic Press, Inc.

## INTRODUCTION

When Aerosol OT (or AOT) is mixed with water at  $25^\circ\text{C}$ , it forms biphasic dispersions of lamellar liquid crystals at concentrations between 1.4 and  $18.5 \pm 1$  wt% (1). As evidence by tensiometry, viscosimetry, and turbidimetry, these dispersions undergo a phase inversion from being water-continuous (liquid microcrystallites dispersed in a saturated surfactant aqueous solution) to being liquid crystalline-continuous at a AOT concentration around 8 wt% (2). Above this concentration the dispersions are strongly non-Newtonian and viscoelastic (3). Rheological measurements above the phase inversion concentration as a function of mixing and temperature histories show that the dispersions become more elastic and that their viscosities increase with AOT

concentration (4). However, a comprehensive rheological study in the whole two-phase concentration range, particularly at concentrations below the phase inversion point, is still absent and many aspects of the rheological behavior have not been completely elucidated.

Generally the behavior of many dilute surfactant solutions is more complicated than that of dilute polymer solutions (5). Dilute surfactant solutions are composed of micelles dispersed in an aqueous phase above the CMC (6). These micelles are constantly being formed and destroyed by kinetic processes. In many occasions, the micellar structures, which are deformed and oriented by the flow, relax with a kinetic time constant and not by rotationally controlled processes, as evidenced by a single relaxation time (5, 7).

Here, in the first of several articles where the rheological behavior of lyotropic liquid crystals of AOT is examined, we show that biphasic liquid crystalline dispersions of AOT in water below the phase inversion concentration behave as Newtonian fluids up to 3 wt% AOT, and then become viscoelastic, although they deviate from the linear viscoelastic Maxwell model with a single relaxation time. Also, we show that at the phase inversion point there are dramatic changes in the rheological behavior. Above the phase inversion concentration and up to the phase boundary ( $18.5 \pm 1$  wt%), the dispersions behave rheologically as "weak gels."

## EXPERIMENTAL SECTION

Sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) with a purity greater than 98% was obtained from Fluka. The surfactant was dried in a vacuum oven at room temperature for 24 h before use. Doubly distilled and deionized water was used. Samples were made by weight by adding water to dried AOT. The samples were sealed in vials to prevent evaporation, shaken by hand several times, and allowed to

<sup>1</sup> To whom correspondence should be addressed.

equilibrate at room temperature for several days. Samples were centrifuged to remove air bubbles before being tested in the rheometer.

Rheological measurements were made at room temperature ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) in a Wissensberg Rheogoniometer R-19 with a cone-and-plate geometry. The cone angle was  $0.02$  rad and its diameter  $7.5$  cm. To prevent changes in composition during measurements, an environmental chamber with water-saturated air was used around the cone-and-plate geometry. Strain amplitude sweeps were done to determine the "linear viscoelastic region," defined here as the region where the dynamic moduli are independent on the level of the applied strain amplitude. The relaxation times reported here were determined from the values of the viscosity at small frequencies ( $\eta_0$ ) and the instantaneous modulus ( $G_0$ ). These values were also verified from the slopes of  $G'$  and  $G''$  versus frequency at small frequencies.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Oscillatory Shear Measurements

Figure 1 shows the complex viscosity as a function of frequency for AOT/water dispersions in the concentration range of 4 to 17.5 wt%. The less concentrated dispersions (4 and 4.5 wt% AOT) exhibit Newtonian behavior. However, dispersion viscosity increases by one to two orders of magnitude at concentrations around 5 wt%; shear-thinning behavior is observed thereafter. A Newtonian viscosity plateau ( $\eta_0^*$ ) is detected at low frequencies; the value of  $\eta_0^*$  increases with AOT concentration. Non-Newtonian behavior and high viscosities have been reported in other concentrated water-continuous dispersions, where the abrupt rise in viscosity with concentration has been associated with the formation of an entanglement network above the so-called entanglement threshold concentration (5, 8).

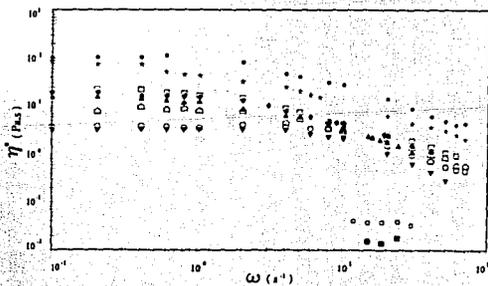


FIG. 1. Complex viscosity of biphasic liquid crystalline dispersions versus frequency as a function of AOT concentration in wt%: (■) 4, (◐) 4.5, (▼) 5, (○) 6.5, (▲) 7, (◆) 7.5, (□) 8, (□) 10, (★) 15, and (●) 17.5.

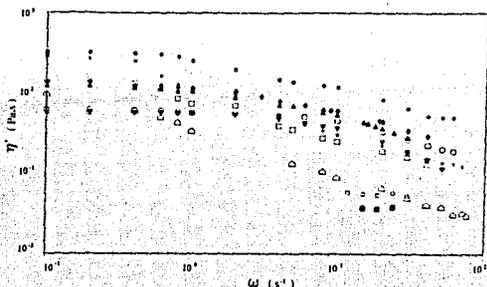


FIG. 2. Dynamic viscosity of biphasic liquid crystalline dispersions versus frequency as a function of AOT concentration in wt%: (■) 4, (◐) 4.5, (▼) 5, (○) 6.5, (▲) 7, (◆) 7.5, (□) 8, (□) 10, (★) 15, and (●) 17.5.

Dynamic viscosities ( $\eta'$ ) versus frequency as a function of AOT concentration are shown in Fig. 2. Here crossovers in viscosity (i.e., regions where the viscosity of dispersions with higher concentrations is smaller than that of dispersions with lower concentrations) are observed. There is also a pronounced decrease in viscosity with frequency for dispersions with high AOT content. This trend, which is not observed in the 17.5 wt% AOT sample, probably because it is not a biphasic dispersion but a single lamellar phase, is particularly noticeable with the 8 wt% AOT sample, which is the concentration where the phase inversion was detected elsewhere (2).

Examination of Fig. 1 demonstrates that there are no crossovers in complex viscosity. This suggests that the decrease in the viscous response of the dispersions is accompanied by an increase in elasticity at the high AOT concentration regime. Similar behavior has been reported for semi-rigid biopolymers (8) and predicted for solutions of polymeric liquid crystals (9). In fact, crossovers of viscosity curves have been reported in aqueous solutions of xanthan gums (8). This behavior appears to be typical of rodlike polymers and it is more pronounced for rigid than for semiflexible materials.

The behavior of the rheological functions for concentrations higher than 8 wt% manifests structural changes that are associated with a phase inversion, i.e., where the dispersion changes from being water-continuous to being liquid crystal-continuous. For instance, plots of the zero-shear viscosity ( $\eta_0$ ) and the value of  $\eta'$  at  $\omega = 10$  s $^{-1}$  versus AOT concentration, within the biphasic region, display two regions (Fig. 3) corresponding to water-continuous dispersions (I) and to liquid crystalline-continuous dispersions (II). The region III, indicated in Fig. 3, corresponds to the single lamellar phase. In region I, the viscosity increases up to an AOT concentration of 7.5 wt% followed by a viscosity drop at 8 wt%; in region II the viscosity increases monotonically

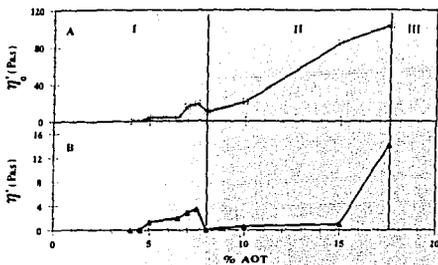


FIG. 3. (A) Dynamic Newtonian viscosity as a function of AOT concentration and (B) dynamic viscosity measured at a frequency of  $10 \text{ s}^{-1}$  as a function of AOT concentration.

up to about 17.5 wt% where a phase transition to a single lamellar phase takes place (region III).

Hence the AOT concentration (ca. 8 wt%) at which a minimum in viscosity occurs coincides with the phase inversion point detected elsewhere (2) by surface tensiometry (where an abrupt drop in surface tension occurs) and by spectroturbidimetry (where turbidity goes through a maximum). A viscosity minimum with concentration has also been observed in cationic surfactant (5, 10) and in biopolymer systems (8). In the latter systems, the occurrence of a viscosity minimum as a function of biopolymer concentration has been explained in terms of a phase separation between isotropic-continuous and anisotropic-continuous regions (8). Although the semirigid rods which conform the anisotropic phase in the biopolymer systems are far different from the lamellar microdomains studied here (probably onionlike spheroidal bilayers or liposomes), they display the basic behavior of this phase segregation.

The dependence of loss tangent ( $\tan \delta = G''/G'$ ) on frequency, shown in Fig. 4, demonstrates that  $G'$  is larger than  $G''$  (i.e.,  $\tan \delta < 1$ ) over most of the frequency range at high AOT concentrations. The loss tangent of the dispersions with concentrations higher than 8 wt% AOT is smaller than 1 for frequencies larger than  $3 \text{ s}^{-1}$ . This means that the elastic response becomes more important as frequency increases and that the viscoelastic behavior is mainly controlled by elasticity above such frequencies.

Figure 5 depicts the instantaneous elastic modulus,  $G_0$ , as a function of AOT concentration.  $G_0$  increases continuously with a slope of 2.3 between 4 and 17.5 wt% AOT, although a discontinuity around the phase inversion point can be observed. A slope of 2.3 for similar plots have been reported for cationic surfactant-water systems by Rehage and Hoffmann (5). That the dependence of  $G_0$  on concentration is the same below and above the phase inversion point suggests that the basic structure of the liquid crystallites is preserved under these conditions of shear.

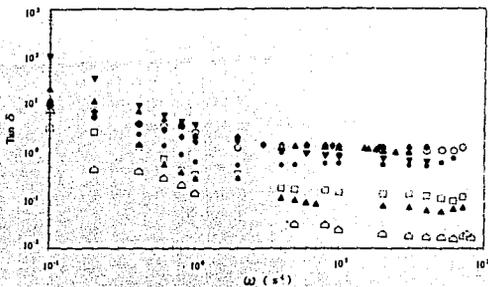


FIG. 4. Loss tangent of biphasic liquid crystalline dispersions versus frequency as a function of AOT concentration in wt%: (▼) 5, (○) 6.5, (▲) 7, (◆) 7.5, (□) 8, (□) 10, (★) 15, and (●) 17.5.

In flexible polymers and according to the rubber elasticity theory, the magnitude of  $G_0$  is associated with the molecular weight between entanglements in a network formed by polymer molecules. In dispersions of liquid crystalline domains embedded in a continuous aqueous phase, the value of  $G_0$  may be related to the mesh size of a domain network (connectivity). For instance, from the values of  $G_0$ , an increase of 30% in the connectivity of the domain network is estimated when the AOT concentration increases from 5 to 6.5 wt%.

The relaxation time as a function of AOT concentration is shown in Fig. 6, where again two distinct regions are detected within the biphasic concentration range. In Region I the relaxation time increases. At the phase inversion point (8 wt%), there is a pronounced decrease in the relaxation time. In Region II the relaxation time increases again but it drops slightly at the boundary with the lamellar phase (Region III).

For concentrations larger than the phase inversion point, where both viscosity and relaxation time are minima, the

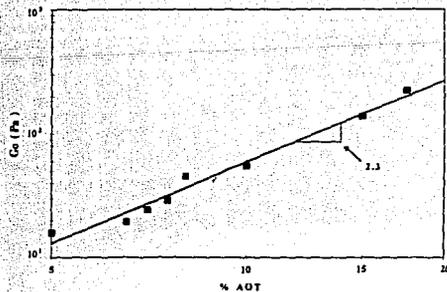


FIG. 5. Instantaneous elastic modulus of biphasic liquid crystalline dispersions as a function of AOT concentration.

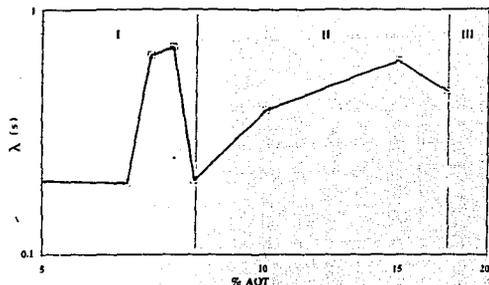


FIG. 6. Relaxation time of biphasic liquid crystalline dispersions as a function of AOT concentration.

structure is probably small water microdomains dispersed in a liquid crystalline-continuous matrix, as discussed elsewhere (2). Optical studies have shown birefringent textures characteristic of the lamellar phase, and increasing transparency (3). These observations indicate a substantial degree of orientation in the continuous domain of the dispersions. The theoretical work of Doi (9) predicts that the viscoelastic properties of a concentrated solution of rigid rods should decrease due to strong shear-induced orientation of the rods. Hence when there is a high degree of alignment in the system, the relaxation times should decrease as elasticity decreases since the elastic behavior depends sensitively on constraints at the contact points between the units or the domains (8). Similar behavior has been observed in solutions of semiflexible rods (8) where anisotropic regions exhibit lower shear viscosities than those of the isotropic regions, due to rod orientation.

After the minimum value, the relaxation times of the dispersions increase with AOT concentration up to a concentration where they drop again, indicating a higher degree of orientation (or connectivity) among the domains and the formation of the single lamellar phase. Rheological measurements on the AOT/water lamellar phase demonstrate behavior similar to that of "weak gels." This behavior is discussed in Part II. Incidentally, other evidence indicating that the phase boundary is around 17.5 wt% AOT is provided elsewhere by  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy and optical microscopy (1).

To confirm that the nature of the continuous phase changes at the phase inversion point, oscillatory shear measurements were performed in samples with concentrations below and above the phase inversion point. Figure 7 shows the oscillatory shear response of a 5 wt% AOT dispersion. The continuous lines represent the predictions of the linear viscoelastic Maxwell model with a single relaxation time. The value of the instantaneous modulus ( $G_0$ ) was extracted from the plateau observed at high frequencies in  $G'$  versus

frequency curves. Clearly, the predictions of the single relaxation time model (Fig. 7) fail at frequencies higher than  $10 \text{ s}^{-1}$ . This is more evident in the insert of Fig. 7 where a Cole-Cole plot is included. Hence, one has to conclude that there is more than one relaxation time for the water-continuous dispersion of AOT. For dispersions with concentrations above the phase inversion point, both  $G'$  and  $G''$  are fairly independent at frequency, and  $G' > G''$ .

In micellar systems of cationic surfactants, a single relaxation time has been reported (5, 7). This single relaxation time has been associated with kinetics process involving breaking and reforming of the micelles. In the dispersions studied here, there is more than one relaxation time, probably because the large polydispersity of the liquid crystalline microdomains. However, it is likely that the relaxation times are related to similar kinetic processes (i.e., breakage and fusion) involving domains of different sizes. Unfortunately, because the dispersions are quite turbid, we were not able to do flow birefringence or in-situ light scattering measurements during shear.

#### Steady Simple Shear Measurements

Steady shear viscosity as a function of shear rate and complex viscosity as a function of frequency are shown in Fig. 8 for a 5 wt% AOT dispersion. Strong deviations from the Cox-Merz rule are evident. The steady shear viscosity decreases rapidly with strong nonlinearities as compared with the small amplitude oscillatory shear motion, where a constant viscosity plateau ( $\eta_0$ ) is observed up to  $3 \text{ s}^{-1}$ . Shear viscosity decreases continuously from a value close to that of  $\eta_0$  at low shear rates to about  $0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  at approximately  $4 \text{ s}^{-1}$ , where a shear-thickening region is detected. The shear viscosity goes through a relative maximum at  $10 \text{ s}^{-1}$  and

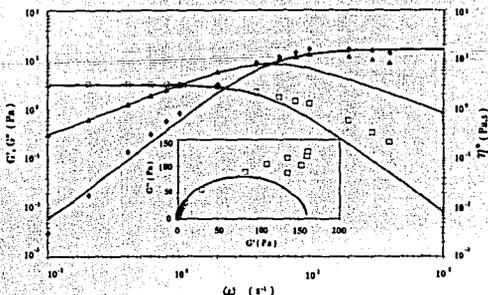


FIG. 7. Elastic ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli and dynamic viscosity ( $\eta'$ ) of a 5 wt% AOT dispersion as a function of frequency. Symbols represent experimental data. Solid lines are the predictions of the linear viscoelastic Maxwell model with a single relaxation time.

decreases thereafter. Note that shear and complex viscosities approach to similar values at low and high shear rates and frequencies.

Shear thickening regions have been documented in solutions of ionic polymers and of polyampholytes (11). Such behavior has been attributed to the formation of structures or to increasing interactions induced by shear (10). Similar shear-thickening regions were detected at lower concentrations (3 and 4 wt%). The relative maximum appears at the same critical shear rate and hence it seems to be independent of concentration.

Shear viscosities of a 5 wt% AOT dispersion as a function of shear rate for increasing (curve 1) and decreasing (curve 2) steady shear rates are shown in Fig. 9. Hysteresis is observed: the dispersion viscosities for increasing shear rates are lower than those of decreasing shear rates except at high shear rates. Also note that the shear thickening region is not seen in the decreasing shear mode. The viscosities measured at the lowest shear rate ( $0.1 \text{ s}^{-1}$ ) for the increasing shear experiment (ca.  $9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) are similar to the values of  $\eta_0$  determined for dispersions with concentrations above the phase transition (cf. Figs. 1 and 2) and may be associated with a shear-induced phase transition, where the viscosity increases steeply. Also, it is likely that at sufficiently high values of shear rate, the dispersions may attain a substantial degree of orientation, as evidenced by the shear thickening region in curve 1, inducing the formation of connected liquid crystalline domains similar to those found at concentrations above the phase inversion point. These connected domains formed at high shear rates in the increasing mode (curve 1 in Fig. 9) may preserve their consistency down to the low shear region upon decreasing shear rate measurements (curve 2 in Fig. 9). As mentioned above, flow birefringent measurements along the hysteresis loop to verify this hypothesis were not possible because of the turbidity of the samples, which, by the way, appears to increase upon shearing.

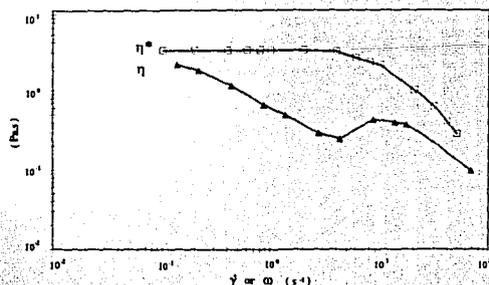


FIG. 8. Complex viscosity ( $\eta^*$ ) versus frequency and shear viscosity ( $\eta$ ) versus shear rate for a 5 wt% AOT dispersion.

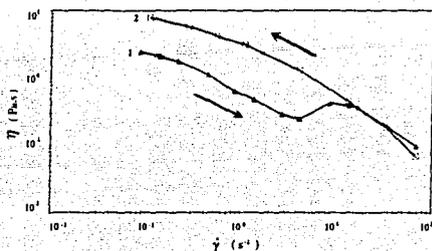


FIG. 9. Shear viscosity of a 5 wt% AOT dispersion as a function of shear rate for increasing (curve 1) and decreasing (curve 2) steady shear rate experiments.

## CONCLUSIONS

The viscoelastic behavior of AOT/water dispersions below and above the phase inversion concentration ( $8 \pm 0.5 \text{ wt}\%$ ) was systematically examined in this paper. Below the phase inversion point, dispersions display linear viscoelastic behavior with more than one relaxation time, which may be associated with the relaxation of microdomains of different size. In these water-continuous dispersions, the dynamics are probably governed by kinetically controlled processes of the liquid crystalline domains, implying that they break and fuse under shear.

The phase inversion point was accompanied by a substantial reduction in viscosity and in relaxation times. Above the phase inversion point, dispersions become more elastic. This behavior is consistent with the formation of highly ordered structures. Other evidence presented elsewhere (2) indicates that the dispersions change from being water-continuous to being liquid crystalline-continuous at the phase inversion point.

Shear viscosity shows hysteresis in increasing-decreasing shear rate experiments. Viscosity values measured by increasing shear rate mode are much smaller than those determined by decreasing shear rate measurements except at high shear rates where they are about the same. The appearance of a shear thickening region at intermediate shear rates in the increasing shear experiment was associated with shear-induced structures (probably a more connected liquid crystalline domain network) which are similar to those formed in dispersions with concentrations greater than the phase inversion point. This was corroborated by the absence of a shear thickening region at the higher values of viscosity in the decreasing shear mode.

Above the phase inversion point, the dispersions are highly elastic and show increasing values of viscosity and relaxation times with increasing AOT concentration. A second minimum in the relaxation time at around 17.5 wt% AOT signals the appearance of a phase boundary, where the biphasic dis-

phases change into a single lamellar phase. The rheological behavior of the lamellar one-phase will be reported in Part II of this work.

#### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Grants 0161-E and PCEXNA-050720) and the Universidad de Guadalajara (Grant 89/CE/1288/01/2816). One of us (JFAS) acknowledges the support of CONACYT.

#### REFERENCES

1. Franes, E. I., and Hart, T. F., *J. Colloid Interface Sci.* **94**, 1 (1983).
2. Alexopoulos, A. H., Puig, J. E., and Franes, E. I., *J. Colloid Interface Sci.* **128**, 26 (1989).
3. McKay, K. W., Miller, W. E., Puig, J. E., and Franes, E. I., *J. Dispersion Sci. Technol.* **12**, 37 (1991).
4. Puig, J. E., Cota, L., Soltero, J. F. A., González-Romero, V. M., and Franes, E. I., in "Surfactants in Solution" (K. L. Mittal and D. O. Shah, Eds.), Vol. 11, p. 207. Plenum, New York, 1991.
5. Rehage, H., and Hoffmann, H.-F., *J. Phys. Chem.* **92**, 4712 (1988).
6. Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B. I., and Isemura, T., "Colloidal Surfactants: Some Physicochemical Properties." Academic Press, New York, 1963.
7. Cates, M. E., *Macromolecules* **20**, 2289 (1987).
8. Oertel, R., and Kulike, W. M., *Rheol. Acta* **30**, 140 (1991).
9. Doi, M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 229 (1981).
10. Bauer, W. H., and Collins, E. A., in "Rheology" (F. R. Eirich, Ed.), Vol. 4, Chap. 8. Academic Press, New York, 1967.
11. Peiffer, D. G., and Lundberg, R. D., *Polymer* **27**, 1453 (1986).

# Rheology of Lyotropic Liquid Crystals of Aerosol OT

## II. High Concentration Regime

OSCAR ROBLES-VÁSQUEZ, SERGIO CORONA-GALVÁN, J. FELIX A. SOLTERO, AND JORGE E. PUIG<sup>1</sup>

*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco 44430, México*

SILVANA B. TRIPODI AND ENRIQUE VALLÉS

*Planta Piloto en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, 8000 Bahía Blanca, Argentina*

AND

OCTAVIO MANERO

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-360, México, Distrito Federal 04510, México*

Received October 15, 1992; accepted April 1, 1993

Dynamic and steady-shear rheological measurements of the AOT/water lamellar liquid crystalline phase are reported as a function of surfactant concentration. Dynamical measurements indicate that the AOT/water lamellar phase behaves as a weak gel; i.e., both the elastic and the loss moduli,  $G'$  and  $G''$ , are nearly independent of frequency ( $\omega$ ) and  $G'$  is an order of magnitude greater than  $G''$  in the range  $10^{-2}$  to  $10^2$  s<sup>-1</sup>. Complex and dynamic viscosities decrease with frequency as  $\omega^{-1}$ . Steady shear measurements demonstrate a shear thinning behavior with  $\eta \propto \dot{\gamma}^{-1}$  but  $\eta$  does not tend to a Newtonian plateau at low shear rates. The measured material functions ( $G'$ ,  $\eta^*$ , and  $\eta$ ) go through a minimum at around 50 wt% AOT. This minimum is explained in terms of attractive and repulsive colloidal forces in the bilayers and in terms of interactions among the liquid crystalline microdomains. © 1993 Academic Press, Inc.

### INTRODUCTION

Liquid crystals, or mesomorphic phases, represent a state of matter in which the degree of molecular order lies intermediate between the almost perfect long-range positional and orientational order of solid crystals and the statistical long-range disorder of ordinary isotropic amorphous liquids (1-4). Mesomorphism can be induced by increasing the temperature of certain pure compounds (thermotropic liquid crystals) or by adding a suitable solvent to them (lyotropic liquid crystals). Surfactants frequently form lyotropic liquid crystalline phases by incorporating water and/or organic

solvents into their structures (5, 6). Many surfactants can also form thermotropic liquid crystals (7).

Surfactant-based liquid crystals appear in many processes and applications such as food, consumer products, detergent, lubrication, oil recovery, emulsification, etc. (8-13). Despite their importance, the rheological properties of surfactant-based lyotropic liquid crystalline phases have not been studied systematically. Tamamushi (7) documented non-Newtonian behavior, plasticity, and viscoelasticity in two ternary systems (surfactant, water, and alcohol) that form a variety of liquid crystalline phases. More recently, Paasch *et al.* (14) reported a more systematic rheological study of several nonionic surfactant-water lamellar liquid crystalline phases and found that these phases exhibit shear-thinning behavior and yield stresses whose values depend on the mechanical pretreatment of the samples. Oswald and Allain (15) examined the shear viscosity of the C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>-water lamellar liquid crystalline phase as a function of temperature and sample thickness and found that the measured viscosity decreased with increasing temperature and increased with sample thickness. They attributed the latter effect to undulation layers and structural defects of the lamellae.

AOT is a double-tailed anionic surfactant whose phase equilibria with water and organic solvents have been extensively studied (16-22). In particular, AOT and water produce at 25°C a biphasic dispersion of liquid crystals between 1.4 and 18.5 ± 1 wt%. Above this value and up to 75 wt%, they form a lamellar liquid crystalline phase. Above 75 wt% AOT and water yield viscous isotropic and hexagonal phases (16-18).

<sup>1</sup> To whom correspondence should be addressed.

In part I of this series (23), we reported the rheological behavior of biphasic dispersions of AOT/water. We observed a minimum in viscosity and in relaxation time at 8.0 wt% where a phase inversion point was detected elsewhere (24); at this concentration the dispersions change from being water-continuous to being liquid crystalline-continuous (24). Below the phase inversion point the dispersions are viscoelastic and follow closely the Maxwell model, except at higher frequencies ( $\omega \geq 10 \text{ s}^{-1}$ ). Above the phase inversion point, the dispersions become more elastic.

In this part we report the steady state and the dynamical rheological properties of the lamellar liquid crystalline phase of AOT/water as a function of surfactant concentration.

## EXPERIMENTAL

AOT (sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate) from Fluka had a purity greater than 98%. It was dried at 40°C in vacuum and kept in a dessicator jar. Water was doubly distilled and deionized.

Samples were prepared by weighing appropriate amounts of AOT and water in glass vials. These vials were placed in a water bath ( $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ ), shaken periodically for a few days to accelerate homogenization, and allowed to reach equilibrium. All samples were centrifuged to remove suspended air bubbles before being tested.

Rheological properties were measured at  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  with a Rheometrics Dynamical Spectrometer RDS-II using a cone-and-plate geometry. The cone angle was 0.1 radians and its radius was 25 mm. The transducer sensitivity was 2–2000 g cm. Some measurements were repeated using a more sensitive transducer (1–100 g cm) and parallel plates with diameter of 25 mm. Data obtained with both transducers and geometries agreed within experimental error.

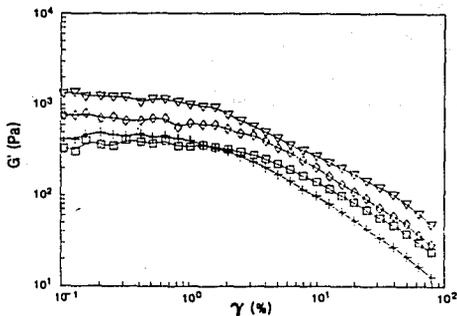


FIG. 1. Elastic modulus ( $G'$ ) measured at  $\omega = 10 \text{ rad/s}$  as a function of strain amplitude,  $\gamma$ , for AOT/water lamellar liquid crystalline samples. AOT concentration: ( $\square$ ) 30 wt%, ( $\diamond$ ) 40 wt%, (+) 50 wt%, ( $\nabla$ ) 60 wt%.

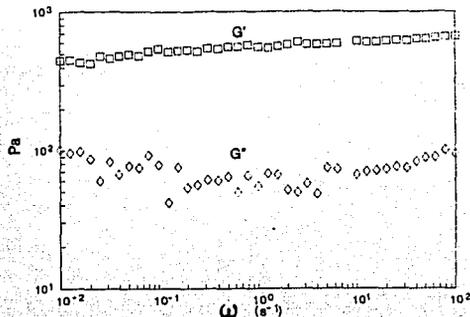


FIG. 2. Elastic ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli of a 40 wt% AOT lamellar sample as a function of frequency ( $\omega$ ).

Since the domain structure of liquid crystalline phases of AOT is quite sensitive to shear deformation history (25, 26), samples were carefully loaded on the plate using a spatula and the cone was then slowly lowered. To prevent changes in composition for water evaporation during measurements, a humidification chamber containing wetted sponges was placed around the cone-and-plate fixture. Except where indicated, the dynamical measurements were made at strain amplitude levels where the dynamic moduli are strain-independent.

Potentiometric measurements were made at  $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$  with an Orion 601-A potentiometer and an Orion 943500  $\text{Na}^+$  ion-selective electrode.

## RESULTS

Figure 1 shows the elastic modulus,  $G'$ , measured at a frequency of  $10 \text{ s}^{-1}$ , of the AOT/water lamellar liquid crystalline phase as a function of strain amplitude. Regardless of AOT concentration, the linear viscoelastic regime (defined here as the region where the dynamic moduli are independent on the applied strain level) for all samples is restricted to small strain amplitude levels ( $\leq 2\%$ ).

A frequency sweep, made at 2% strain amplitude, for a 40 wt% AOT liquid crystalline phase is shown in Fig. 2. Both the elastic ( $G'$ ) and the loss ( $G''$ ) moduli depend very little on frequency ( $\omega$ ) in the range examined ( $10^{-2}$ – $10^2 \text{ s}^{-1}$ ). Moreover,  $G'$  is almost an order of magnitude larger than  $G''$  at all frequencies. These results are typical for other AOT concentrations within the lamellar phase region.

Figure 3 reports the frequency dependence of the elastic modulus as a function of AOT concentration. The elastic modulus increases monotonically with AOT concentration except around 50 wt% where a minimum is detected. A finer concentration scan indicates that the minimum appears between 50 and 55 wt% AOT (inset in Fig. 3).

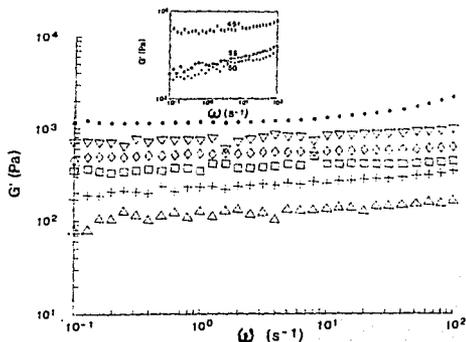


FIG. 3. Elastic modulus as a function frequency for AOT/water liquid crystalline samples. AOT concentration: ( $\Delta$ ) 20 wt%, ( $\square$ ) 30 wt%, ( $\diamond$ ) 40 wt%, ( $+$ ) 50 wt%, ( $\nabla$ ) 60 wt%, ( $\boxplus$ ) 70 wt%. Inset: ( $\Sigma$ ) 45 wt%, ( $+$ ) 50 wt%, ( $\circ$ ) 55 wt%.

Shear viscosity ( $\eta$ ) versus shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) of samples with different AOT content is shown in Fig. 4. The lamellar phase exhibits shear thinning and power law behavior ( $\eta \propto \dot{\gamma}^{-1}$ ). Shear viscosity does not achieved the limiting Newtonian plateau at the lowest shear rates measured here ( $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Viscosity also passes through a minimum around 50 wt% AOT. Incidentally, steady-state shear viscosity is not reached immediately but few minutes after applying shearing. Similar behavior has been reported for lyotropic polymeric mesophases (27).

The dependence on AOT concentration of the complex ( $\eta^*$ ) or dynamic viscosity ( $\eta'$ ) and the shear viscosity ( $\eta$ ),

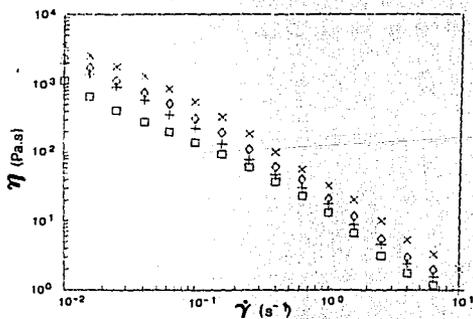


FIG. 4. Shear viscosity ( $\eta$ ) as a function of shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) for AOT/water liquid crystalline lamellar samples. AOT concentration: ( $+$ ) 40 wt%, ( $\square$ ) 50 wt%, ( $\circ$ ) 60 wt%, ( $X$ ) 70 wt%.

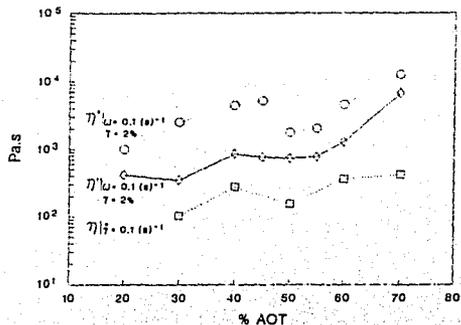


FIG. 5. Complex viscosity ( $\eta^*$ ), dynamic viscosity ( $\eta'$ ), and shear viscosity ( $\eta$ ) as a function of AOT concentration. Data was measured at constant frequency or shear rate of  $0.1 \text{ s}^{-1}$ .

measured at a frequency or shear rate of  $0.1 \text{ s}^{-1}$ , is shown in Fig. 5. Whereas the complex and shear viscosities go through a minimum at 50 wt%, the dynamic viscosity ( $\eta'$ ), which is associated with the viscous response of the material, changes very little in the AOT concentration range of 40 to 60 wt%. This behavior demonstrates that the lamellar phase has lower elasticity around 50 wt% AOT.

Shear viscosity ( $\eta$ ) vs  $\dot{\gamma}$  and complex ( $\eta^*$ ) or dynamic viscosity ( $\eta'$ ) vs  $\omega$  for a 60 wt% AOT sample are shown in Fig. 6. Neither shear, complex, or dynamic viscosities reach the typical Newtonian plateau at low shear rates or frequencies. Moreover, these rheological functions follow a power law behavior on shear rate or frequency with an exponent close to  $-1$ , but the Cox-Merz rule (28), i.e.,  $\eta^* = \eta$  when-

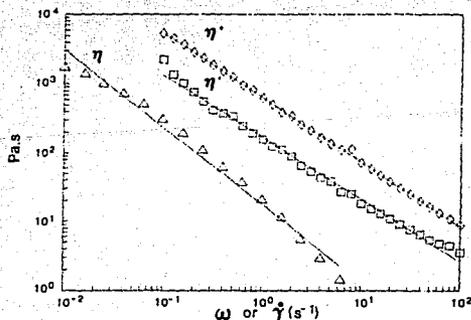


FIG. 6. Complex viscosity ( $\eta^*$ ), dynamic viscosity ( $\eta'$ ), and shear viscosity ( $\eta$ ) as a function of frequency ( $\omega$ ) or shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) for a 60 wt% AOT sample.

ever  $\omega = \dot{\gamma}$ , is not followed. Similar results were obtained at other compositions within the lamellar phase region.

Figure 7 shows interrupted-shear experiments for a 70 wt% AOT sample made at a shear rate of  $0.01 \text{ s}^{-1}$ . Here the stress relaxation is shown during rest periods equal to 500, 2000, and 36,000 s, respectively. After shear has been stopped, the normalized stress,  $\tau^*$  ( $= \tau / \tau_{ss}$ , where  $\tau_{ss}$  is the shear stress at steady state) on the sample first relaxes but then recoils systematically during the rest period. Apparently, at this level of shear rate, the internal structure of the lamellar phase shows a continuous recovery toward the original equilibrium structure, even after long periods of time.

Interrupted shear experiments made on the same sample (70 wt% AOT) but at a shear rate of  $0.1 \text{ s}^{-1}$  are shown in Fig. 8 for 50, 250, and 900 s of rest time. In contrast to the results obtained at lower shear rates (Fig. 7), there is no stress recovery, which suggests that at these higher levels of shear rate, the internal structure has been disrupted; i.e., there must be orientation and changes in connectivity among the domains.

Figure 9 shows the loss tangent ( $\tan \delta$ ) for a 60 wt% AOT sample, measured at a frequency of  $5 \text{ s}^{-1}$ , as a function of time for successive step shear deformations. When the deformation is increased from 2 to 100%, the material changes from elastic to predominantly viscous, and when the deformation is set again to 2%, the material has a larger viscous response than before shearing. Data measured at 100% deformation reaches an asymptotic limit, suggesting an ordering of the lamellar domains, whereas values of  $\tan \delta$  at the lower deformation level demonstrate a loss of the elastic contribution probably because of orientation caused by the larger

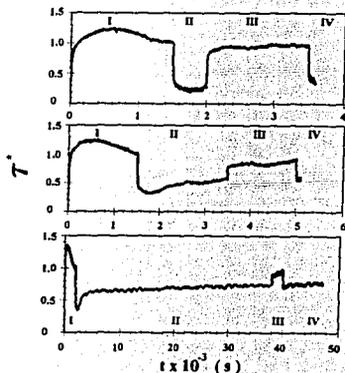


FIG. 7. Normalized stress ( $\tau^*$ ) versus time for interrupted shear experiments for a 70 wt% AOT sample made at a shear rate of  $0.01 \text{ s}^{-1}$ . Regions I and III show the stress at the inception of shear. Region II and IV show the stress where flow is stopped.

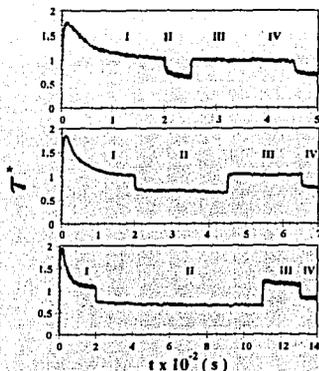


FIG. 8. Normalized stress ( $\tau^*$ ) versus time for interrupted shear experiments for a 70 wt% AOT sample made at a shear rate of  $0.1 \text{ s}^{-1}$ . Regions I and III show the stress at the inception of shear. Region II and IV show the stress where flow is stopped.

levels of strain and the slow relaxation shown by this phase (see Figs. 7 and 8).

The fundamental repeat distance and the conductivity of the lamellar phase, reproduced from Fontell (17), as well as potentiometric measurements made with a  $\text{Na}^+$  ion-selective electrode as a function of AOT concentration are shown in Fig. 10. The variation of the fundamental repeat distance with AOT concentration suggests that the swelling of the bilayers is one-dimensional, except at concentrations between 34 and 42 wt% AOT, where a discontinuity in the lamellar spacing was detected (17). Conductivity is low and fairly constant up to about 34% AOT, where the discontinuity in

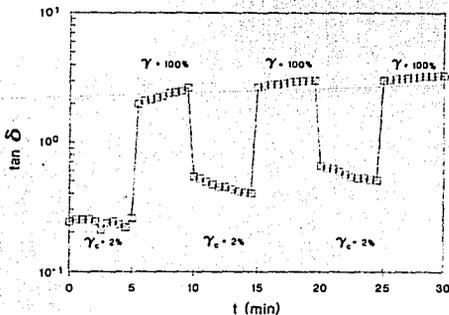


FIG. 9. Loss tangent ( $\tan \delta$ ), measured at a frequency of  $5 \text{ s}^{-1}$ , for a 60 wt% AOT sample as a function of time for successive step shear deformations.

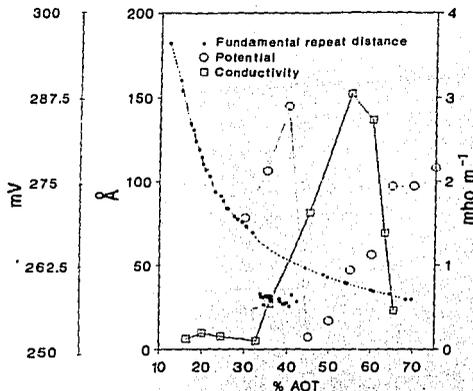


FIG. 10. The fundamental repeat distance (□), conductivity (□), and potential (○) as a function of AOT concentration. The fundamental repeat distance and the conductivity data were taken from Reference 17.

the repeat distance first appears, then increases rapidly passing through a maximum around 55 wt%, and then decreases drastically at higher AOT concentrations (Fig. 10). The potential, in turn, first increases with surfactant concentration up to 40 wt% AOT, then goes through a minimum around 50 wt%, and then increases again (Fig. 10).

## DISCUSSION

Strain amplitude sweeps on AOT/water lamellar samples (Fig. 1) reveal that the linear viscoelastic region—i.e., the region where the dynamic moduli are independent of the level of the applied strain amplitude—is restricted to small strain amplitudes ( $\gamma_c \leq 2\%$ ). Similar small linear viscoelastic regions have been reported for hydrocolloid gels (29) and for liquid crystalline biphasic dispersions of AOT/water (25, 26). All measurements were done at strain amplitudes equal to 2% to maintain linear behavior, except where indicated (Fig. 9).

The elastic nature of the lamellar phase is demonstrated by the small frequency dependence of the dynamic moduli and the fact that  $G'$  is almost an order of magnitude larger than  $G''$  (Fig. 2). The complex (or the dynamic) viscosity decreases with frequency according to the scaling law  $\eta^* (or \eta) \propto \omega^{-1}$  (Fig. 6) and they do not reach a limiting viscosity plateau at low frequencies. Similar behavior is followed by the shear viscosity ( $\eta$ ) with shear rate (Fig. 4). Moreover, the Cox-Merz rule is not obeyed (Fig. 6). Hence, the frequency response of  $G'$  and  $\eta$  is more like a "solid" response, which is typically observed in permanently cross-linked gels and concentrated polymer solutions (28). This likely means

that the longest time scale probed in the dynamic experiments done at the low levels of strain used here ( $\gamma = 2\%$ ) is too short to observe orientation and flow of the lamellar phase microdomains. In fact, the interrupted shear stress experiments performed at the low levels of shear rate (Fig. 7), where a stress recovery is observed even after 1 h of stopping the applied shear, suggest that there is a long relaxation time. Also, instantaneous stress relaxation measurements, which will be discussed in detail in Part IV, demonstrate a rapid decay followed by a much slower one (30). The fast relaxation time, we believe, may be associated with some molecular relaxation mechanism such as exchange of surfactant molecules within (or among) microdomains. The other much slower relaxation mode may be associated with orientational relaxation of the microdomains in the sample.

Shear viscosity is almost an order of magnitude smaller than dynamic viscosity at similar shear rates and frequencies (Fig. 6), probably as a consequence of shear-induced orientation. Also, interrupted shear experiments at large shear levels (Fig. 8) may cause orientation of the microdomains. Note that the monotonic rise in stress with time, detected in the interrupted shear experiments at low levels of deformation (Fig. 7), is not seen at the higher levels of shear rate (Fig. 8), implying that an increase in deformation,  $\dot{\gamma}t$  (where  $t$  is the value of time corresponding to region I in Figs. 7 and 8), from 15 to 200 units produces orientation and changes in connectivity of the domains. This is also evidenced by the presence of a weak overshoot when the applied shear is restarted (Fig. 8).

As surfactant concentration increases, both  $G'$  and  $G''$  increase—although  $G'$  increases more rapidly (30). However, at around 50 wt% AOT,  $G'$  (Fig. 3),  $\eta$  (Fig. 4), and  $\eta^*$  (Fig. 5) go through a minimum. Evidently, a decrease in the elastic modulus indicates a smaller degree of entanglement density (or connectivity) among the liquid crystalline domains and/or a weakening of the forces that hold the bilayers together (i.e., van der Waals, hydration, and electrostatic forces). In what follows we attempt to demonstrate that the elastic and viscous responses of the lamellar phase arise from the same van der Waals (attractive), hydration, and electrostatic (repulsive) forces that govern self-assembly of surfactants in micelles and in liquid crystalline phases.

X-ray diffraction studies have disclosed that the variation in the fundamental repeat distance of the lamellar structure with water content is close to that expected for a one-dimensional swelling at both high and low water contents, and that the thickness of the amphiphilic double layer remains constant in the whole lamellar phase region (17 and Fig. 10). However, between 35 to 50% AOT, some structural changes take place. For instance, Fontell (17) reported a discontinuity in the X-ray diffraction lamellar spacing at  $38 \pm 4\%$  AOT. This is the region where the sign of the birefringence changes from negative to positive (16). There is also substantial broadening of the  $^1\text{H-NMR}$  water resonance at

about  $50 \pm 5$  wt% (18). Moreover, no bulk-like water is detected by differential scanning calorimetry in the lamellar phase at AOT concentrations around 55 to 60 wt% (19).

AOT is an anionic surfactant that dissociates in the presence of water. Even in the lamellar phase, where bulk-like water is present up to  $58 \pm 3$  wt% AOT (19), electrical conductivity is substantially high, indicating some degree of surfactant ionization. The specific conductivity of the lamellar phase is lower than that of the saturated solution and is independent of AOT content up to about 30%; thereafter, conductivity rises, at first slowly, but at concentrations above 50% AOT, it rises steeply (17 and Fig. 10). Likewise, the potential, measured with a  $\text{Na}^+$  ion-specific electrode, first increases with AOT concentration, then it goes through a minimum between 45 and 50 wt%, and then it increases again (Fig. 10). Evidently,  $\text{Na}^+$  ion binding varies with the composition of the lamellar phase. At lower surfactant concentrations, the thickness of the water that separates the amphiphile bilayers is large ( $>60$  Å (17)) and hence double layer interactions between facing bilayers are not very strong. However, at about  $38 \pm 4$  wt% AOT, where the discontinuity in the lamellar spacing occurs,  $G'$  and  $G''$  reach a local maximum suggesting stronger interactions between successive bilayers and among microdomains. Above 42 wt% AOT, water uptake takes place again under one-dimensional swelling (17). Also, conductivity starts to rise more steeply (17) and electrical potential begins to decrease (Fig. 10). At around 50 wt% AOT, where the rheological properties achieved their minimum value (Figs. 3-5), conductivity goes through a maximum whereas the potential goes through a minimum (Fig. 10).

The van der Waals forces between bilayers and membranes in aqueous solutions are fairly weak (31) and because of this relatively weak attraction between bilayers, the double layer repulsion is usually strong enough to keep their surfaces apart, even for low surface potentials and high salt concentrations. Hence, the anomalous behavior of the lamellar phase with AOT concentration must be related to repulsive electrostatic interactions between facing bilayers across intervening water layers. As surfactant content in the lamellar phase increases, the separation between bilayers decreases (i.e., double layer interactions increase) and ionic strength increases (i.e., double layer screening effects increase). As a result of these two opposite effects, a minimum in coulombic interactions must occur. Hence, the minimum in coulombic interactions, which apparently occurs around 50 wt% AOT, must result in weaker interactions and a decrease in connectivity among microdomains, in more structural defects, and, of course, in a minimum in the rheological material functions.

In addition, hydration forces play an important role as the separation between bilayers becomes small. In fact, the thickness of water layer between bilayers at 60 wt% AOT is only 30 Å (17) and bulk-like water is no longer detectable

by DSC (19). Here, because surface separations are small, the discrete molecular properties of water and the way water molecules interact specifically with surfaces give rises to hydration forces (31). In particular, because water molecules are strongly bound to  $\text{Na}^+$ , extra energy is required to dehydrate these ions as two surfaces approach (or slide along) each other and repulsive hydration forces start to become important. This additional interaction may contribute to the larger dynamic moduli detected at the higher AOT concentration range.

It is well known that the double layer repulsion, unlike the van der Waals attraction forces, is very sensitive to the presence and concentration of electrolytes, the pH, and the surface charge density (31). Hence, to test further our hypothesis, dynamical rheological measurements were made with 40 wt% AOT liquid crystalline samples to which small amounts of sodium chloride were added. Both  $G'$  and  $G''$  decrease upon NaCl addition (30) supporting our hypothesis. Moreover,  $G''$  decreases rapidly with increasing amounts of NaCl. The basic X-ray repeat distance remains unaltered upon addition up to 1 wt% NaCl (32), hence the abatement of the dynamic moduli with electrolyte concentration must be related to a double layer screening and *not* to variations in water thickness. Addition of small amounts of a hydrocarbon (decane), which is solubilized in the hydrophobic tails of the bilayers, also causes a reduction in the elastic response of the liquid crystals (30). These results will be discussed in detailed in Part III of this series.

The conclusion that emerges from this work is that interactions between electrical double layers of the surfactant molecules in the lamellar bilayers, as well as hydration and van der Waals forces, play an important role in the viscoelastic behavior of surfactant-based lyotropic mesophases. More systematic work is required to fully understand the role of colloidal forces in the magnitude of rheological properties of liquid crystalline phases.

#### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (Grants 0161-E and PCEXNA-050720) and the Universidad de Guadalajara (Grant 89/CE/1288/01/2816). One of us (JFAS) acknowledges the support of CONACYT.

#### REFERENCES

1. Brown, G. H. (Ed.), "Advances in Liquid Crystals" Vols. 1-5, Academic Press, New York, 1975, 1976, 1978, 1979, 1982.
2. Gray, G., and Winsor, P. E., "Liquid Crystals and Plastic Crystals," Wiley, New York, 1974.
3. Demus, D., and Richter, L., "Textures of Liquid Crystals," Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
4. Chandrasekhar, S., "Liquid Crystals," Cambridge Univ. Press, London, 1977.
5. Ekwall, P., *Adv. Liq. Cryst.* 1, 1 (1971).
6. Tiddy, G. J. T., *Phys. Rep.* 57, 1 (1980).
7. Tamamushi, B.-I., *Pure Appl. Chem.* 48, 441 (1976).
8. Brown, G. H., *Ann. Sci.* 64 (Jan.-Feb. 1972).

9. Oswald, A. A., Huang, H., Huang, J., and Valint, P., Jr., U.S. Patent 4,434,062 (1984).
10. Schwartz, A. M., in "Surface and Colloid Science" (R. J. Good and R. R. Stromberg, Eds.), vol. 11. Plenum, New York, 1984.
11. Friberg, S. E., *J. Colloid Interface Sci.* **37**, 291 (1971).
12. Friberg, S. E., Chiu, M., and Ludema, K., "Lyotropic Liquid Crystals as Lubricants." Presented at the 8th International Symposium on Surfactants in Solution, Gainesville, FL, June 1990.
13. Brown, G. H., and Wolken, J. J., "Liquid Crystals and Biological Structures." Academic Press, New York, 1979.
14. Paasch, S., Schambil, F., and Schwuger, M. J., *Langmuir* **5**, 1344 (1989).
15. Oswald, P., and Allain, M., *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 45 (1988).
16. Rogers, E. I., and Winsor, P. A., *Nature (London)* **216**, 477 (1967).
17. Fontell, K., *J. Colloid Interface Sci.* **44**, 318 (1973).
18. Franses, E. I., and Hart, T. J., *J. Colloid Interface Sci.* **94**, 1 (1983).
19. Casillas, N., Puig, J. E., Olayo, R., Hari, T. J., and Franses, E. I., *Langmuir* **5**, 384 (1989).
20. Kunieda, H., and Shinoda, K., *J. Colloid Interface Sci.* **70**, 577 (1979).
21. Zulauf, M., and Eicke, H.-F., *J. Phys. Chem.* **83**, 480 (1979).
22. Puig, J. E., Mares, M. T., Miller, W. G., and Franses, E. I., *Colloids Surf.* **16**, 139 (1985).
23. Valdés, M., Manero, O., Soltero, J. A. F., and Puig, J. E., *J. Colloid Interface Sci.* **160**, (1993).
24. Alexopoulos, A. H., Puig, J. E., and Franses, E. I., *J. Colloid Interface Sci.* **128**, 26 (1989).
25. McKay, K. W., Miller, W. G., Puig, J. E., and Franses, E. I., *J. Dispersion Sci. Technol.* **12**, 37 (1991).
26. Puig, J. E., Cota, L., Soltero-Martínez, J. F. A., González-Romero, and Franses, E. I., in "Surfactants in Solution" (D. O. Shah and K. L. Mittal, Eds.), Vol. 11, p. 207. Plenum, New York, 1991.
27. Murthy, A. K., and Muthukumar, M., *Macromolecules* **20**, 564 (1987).
28. Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers." Wiley, New York, 1980.
29. Morris, E. R., in "Gums and Stabilizers for the Food Industry. 2. Applications of Hydrocolloids" (G. O. Phillips, D. J. Wedlock, and D. J. Williams, Eds.), Pergamon, New York, 1984.
30. Robles-Vázquez, O., M.S. Thesis in Chem. Eng. Universidad de Guadalajara, Guadalajara, 1989.
31. Israelchvili, J. N., "Intermolecular and Surface Forces." Academic Press, London, 1985.
32. Fontell, K., in "Colloidal Dispersions and Micellar Behavior" (K. L. Mittal, Ed.), p. 270. Am. Chem. Soc. Washington, 1975.

# Rheology of Lyotropic Liquid Crystals of Aerosol OT

## III. Effect of Salt and Hydrocarbons

O. ROBLES-VASQUEZ,\* J. F. A. SOLTERO,\* J. E. PUIG,\*<sup>†</sup> AND O. MANERO†

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco 44430, México; and †Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, APDO. POSTAL 70-360, México, D.F. 04510, México

Received May 14, 1993; accepted October 8, 1993

The rheological behavior of AOT/water liquid crystalline phases containing NaCl or decane is examined here. Strong effects are noted on the elastic and loss moduli as well as on the complex and dynamic viscosities, even at low salt or decane content. Lamellar phases behave as weak gels; i.e.,  $G'$  and  $G''$  are very weak functions of frequency in the range  $10^{-1}$ – $10^2$  rad/s,  $G' > G''$ , and  $\eta^*$  is proportional to  $\omega^{-1}$ . These effects are explained in terms of intramolecular and colloidal forces that govern the formation of bilayers and other surfactant fluid microstructures. © 1994 Academic Press, Inc.

### INTRODUCTION

Liquid crystalline phases are anisotropic materials with peculiar properties. Many rheological studies of these materials, particularly of polymeric liquid crystals (both lyotropic and thermotropic), have appeared because of the materials' many applications, such as high-resistance fibers (1–6). The rheology of surfactant-based mesophases has received much less attention in spite of their importance in food and consumer products, lubrication, enhanced oil recovery, and biological systems (7–12). The scarce reports on surfactant-based liquid crystals indicate that they exhibit non-Newtonian behavior, yield stresses, and viscoelasticity (13–15).

Previously we reported the rheological behavior of the Aerosol OT/water system as a function of surfactant concentration (16, 17). Aerosol OT (or AOT) is a commercially available, double-tail anionic surfactant that forms a variety of liquid crystalline phases with water (18–20). From 1.4 to 17.5 ± 1 wt%, AOT produces a biphasic liquid crystalline dispersion at 25°C where a phase inversion point was detected around 8.0 wt% (21). For concentrations below 4 wt% the dispersions behave as Newtonian fluids (16). Below the phase inversion concentration the dispersions are water-

continuous, and for concentrations larger than 4 wt% they are viscoelastic and follow closely the Maxwell model, except at higher frequencies (22–24). Above the phase inversion point, the dispersions are liquid crystalline-continuous and highly elastic.

From 17.5 to 75 wt%, AOT forms with water a single-lamellar phase (20). This phase shows a rheological behavior similar to that of weak gels (25); i.e., they can flow but the elastic modulus ( $G'$ ) is almost an order of magnitude larger than the loss modulus ( $G''$ ) and both moduli are nearly independent of frequency. Moreover, the rheological functions,  $G'$ ,  $\eta$ , and  $\eta^*$ , go through a minimum at around 50 wt% AOT. This minimum was explained in Part II (17) in terms of the attractive, electrostatic, and hydration forces that control the formation of liquid crystalline phases and the size and distribution of the liquid crystalline microdomains.

In this part, we present the dynamical and steady state rheology of the AOT/water lamellar phase as a function of added electrolyte (NaCl) or hydrocarbon (decane). The rheological functions of the lamellar phase change dramatically even at low salt or decane concentrations. These variations are explained in terms of the effects that these substances have on double-layer interactions and van der Waals forces among the bilayers and the liquid crystalline microdomains.

### EXPERIMENTAL

AOT [sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate] from Fluka had a purity greater than 98%. It was dried at 40°C in vacuum and kept in a desiccator jar. Water was doubly distilled and deionized. Sodium chloride (Fisher) was reagent grade. Decane from Aldrich was +99% pure.

Samples were prepared by weighing appropriate amounts of AOT (40 or 60 wt%) and NaCl brine in glass vials or by adding decane to 40 wt% AOT/water lamellar phase samples. The samples were placed in a water bath (25 ± 0.02°C), shaken periodically for a few days to accelerate homogenization, and allowed to reach equilibrium. The compositions

\* To whom correspondence should be sent.

used here for both brine- or decane-containing samples are within the single lamellar phase region (26, 27). All samples were centrifuged to remove suspended air bubbles before being tested.

Rheological properties were measured at  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  with a Rheometrics dynamical spectrometer RDS-II using a cone-and-plate geometry. The cone angle was 0.1 radians and its diameter was 25 mm. The transducer sensitivity was 2–2000 g-cm. To minimize changes in composition for water evaporation during measurements, a humidification chamber containing wetted sponges with brine was placed around the cone-and-plate fixture. Except where indicated, the measurements were performed in the linear viscoelastic region.

## RESULTS

### AOT/Brine Lamellar Phases

Figure 1 shows the elastic modulus ( $G'$ ) versus strain amplitude ( $\gamma$ ) for AOT/brine lamellar phases containing 40 wt% AOT as a function of NaCl content. The linear viscoelastic region, defined here as the region where the dynamic moduli are independent of the applied strain amplitude, is restricted to small levels of strain ( $\gamma_0 \leq 2\%$ ). The elastic modulus decreases with increasing salt concentration in the whole strain amplitude range examined here.

Figure 2 depicts the elastic modulus as a function of frequency ( $\omega$ ) for 40 wt% AOT/brine lamellar phases containing various NaCl concentrations. Again,  $G'$  decreases rapidly as the NaCl content in the mesophase increases. In fact, the decrease in  $G'$  with increasing salt content is large—more than five times at 1 wt% salt. Moreover,  $G'$  is fairly independent of frequency over three decades.

Loss tangent ( $\tan \delta = G''/G'$ ) versus frequency is shown

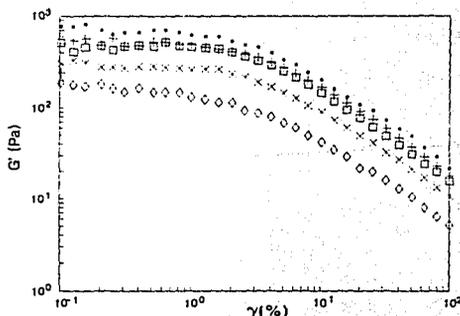


FIG. 1. Elastic modulus ( $G'$ ), measured at  $\omega = 10$  rad/s, as a function of strain amplitude ( $\gamma$ ) for 40 wt% AOT/brine lamellar samples. NaCl concentrations in the brine in wt%: (■) 0.0; (□) 0.025; (+) 0.050; (×) 0.50; (◇) 1.0.

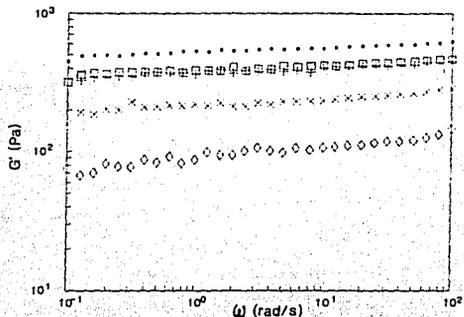


FIG. 2. Elastic modulus ( $G'$ ) as a function of frequency ( $\omega$ ) for 40 wt% AOT/brine lamellar samples. NaCl concentrations in the brine in wt%: (■) 0.0; (□) 0.025; (+) 0.050; (×) 0.50; (◇) 1.0.

as a function of NaCl concentration in Fig. 3. Because of the transducer sensitivity used and the magnitude of  $G''$ , the measurements are noisy. However, it is clear that  $\tan \delta$  is a very weak function of frequency—the viscous response increases slightly with the applied frequency. Moreover,  $\tan \delta$  increases with increasing salt content, but its value is always less than 1 at all salt concentrations, indicating that the sample response is predominantly elastic.

Figure 4 shows the variation with NaCl concentration of complex ( $\eta^*$ ) and dynamic viscosity ( $\eta'$ ) measured at  $\omega = 0.1$  s $^{-1}$  and  $\gamma = 2\%$ , and of shear viscosity ( $\eta$ ) determined at  $\dot{\gamma} = 0.1$  s $^{-1}$ . Two different AOT concentrations were selected (40 and 60 wt%) to illustrate the combined effect of AOT/NaCl ratios. Both  $\eta^*$  and  $\eta$  drop rapidly with increasing salt content and increase with increasing AOT concen-

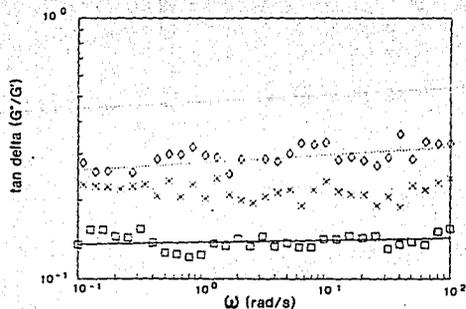


FIG. 3. Loss tangent ( $\tan \delta$ ), measured at  $\gamma = 2\%$ , as a function of frequency, for 40 wt% AOT/brine lamellar samples. NaCl concentrations in the brine in wt%: (□) 0.0; (×) 0.50; (◇) 1.0.

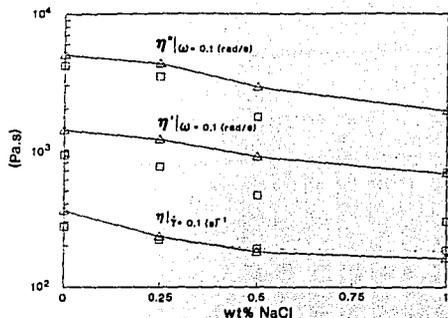


FIG. 4. Complex viscosity ( $\eta^*$ ), dynamic viscosity ( $\eta'$ ), and shear viscosity ( $\eta$ ) for 40 wt% AOT/brine ( $\square$ ) and 60 wt% AOT/brine ( $\Delta$ ) as a function of NaCl concentration in the brine.

tration. By contrast,  $\eta$  depends weakly on salt content and it is practically independent of AOT concentration, except at zero salt. Note that the shear viscosity ( $\eta$ ) is an order of magnitude smaller than  $\eta^*$ , suggesting orientation and modifications in the connectivity of the liquid crystalline microdomains.

#### AOT/Water/Decane Lamellar Phases

Figure 5 presents strain amplitude sweeps made on AOT (40 wt%)/water samples containing different amounts of decane. Again, the linear viscoelastic region is restricted to small levels of applied strain amplitude ( $\gamma_0 \leq 2\%$ ) for all samples.  $G'$  decreases rapidly with increasing decane content in the whole strain range examined.

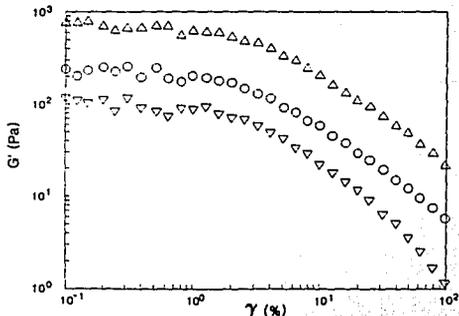


FIG. 5. Elastic modulus ( $G'$ ), measured at  $\omega = 10$  rad/s, as a function of strain amplitude ( $\gamma$ ) for AOT (40 wt%)/brine lamellar samples containing various amounts of decane in wt%: ( $\Delta$ ) 0.0; ( $\circ$ ) 1.0; ( $\nabla$ ) 4.0.

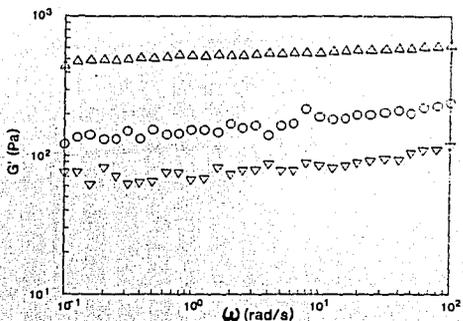


FIG. 6. Elastic modulus ( $G'$ ) as a function of frequency ( $\omega$ ) for 40 wt% AOT lamellar samples containing various amounts of decane in wt%: ( $\Delta$ ) 0.0; ( $\circ$ ) 1.0; ( $\nabla$ ) 4.0.

Figure 6 shows the elastic modulus as a function of frequency for 40 wt% AOT/water samples containing various amounts of decane. Evidently,  $G'$  is a very weak function of frequency and its magnitude diminishes rapidly with increasing amounts of decane in the sample. Note that addition of 1 wt% decane to a 40 wt% AOT lamellar phase results in a elastic modulus three times smaller.

A frequency sweep made on a 40 wt% AOT/water sample with 4 wt% decane is reported in Fig. 7. Both moduli are nearly independent of frequency over three decades of frequency. Moreover,  $G'$  is several times larger than  $G''$  in the whole frequency range examined, indicating a predominantly elastic response. This behavior is similar to that of weak gels (25) and that of the decane-free AOT/water lamellar phase (17). Complex viscosity decreases with increasing decane

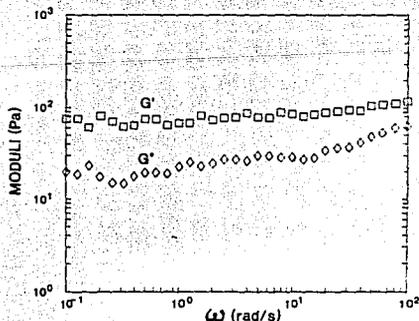


FIG. 7. Elastic ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli of 40 wt% AOT/water lamellar sample containing 4 wt% decane as a function of frequency.

content and follows a power law behavior ( $\eta^* \propto \omega^{-1}$ ) as expected (data not shown). The typical Newtonian plateau at low frequencies is not observed here, even at  $\omega = 10^{-2}$  s<sup>-1</sup>, in agreement with the gel-like behavior suggested above.

## DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Van der Waals forces between amphiphilic bilayers are usually small because the Hamaker constant ( $A$ ) between hydrocarbons across water is relatively small, and because at separations larger than 3 nm (which is the case here),  $A$  decreases progressively as the separation between bilayers increases (28). Also, in the presence of electrolytes there is an additional reduction of the Hamaker constant due to ionic screening of the zero-frequency contribution,  $A_{r=0}$  (29). By contrast, electrostatic repulsive forces are much more sensitive to the type and concentration of added electrolytes, surface charge potential, and pH (28). Previously we proposed that the rheological behavior and the observed minimum in rheological properties of AOT/water lamellar liquid crystals are related to van der Waals, repulsive, and hydration forces among the lamellar microdomains and among surfactant bilayers within each microdomain (17). Hence, by adding electrolytes or hydrocarbons, one can modify these interactions and hence one can alter the rheological properties of the lamellar phase. Indeed, we show here that electrostatic double-layer interactions as well as hydration and van der Waals forces play important roles on the viscoelastic behavior of surfactant-based lyotropic liquid crystalline phases.

In the absence of added salt or hydrocarbons, the AOT/water lamellar phase exhibits yield stress (30). Below the yield stress, AOT/water lamellar phase behaves as a weak gel (25); i.e.,  $G' > G''$  and both dynamic moduli are nearly independent of frequency ( $10^{-2}$  to  $10^2$  s<sup>-1</sup>). Moreover, the linear viscoelastic region is restricted to small levels of strain (17). Upon addition of NaCl (Fig. 1) or decane (Fig. 5), the extent of the region—where the dynamic moduli are independent of the applied strain—does not change, suggesting, in agreement with phase behavior studies (26, 27), that the structure of the lamellar phase has not been substantially modified upon addition of these additives. However, the value of  $G'$  decreases rapidly upon addition of NaCl or decane, suggesting a decrease in cohesive interactions among bilayers and microdomains.

Addition of salt causes a decrease in the dynamic moduli in the whole frequency range examined. Small amounts of NaCl (0.1 wt%) produce only a small decrease in  $G'$  because ionic screening of the double layer is small. However, when enough univalent salt is added,  $G'$  drops substantially. In as much as the basic X-ray repeat distance of the AOT/water lamellar phase remains unaltered upon addition of up to 1 wt% NaCl (26), the abatement of the dynamic moduli with

NaCl concentration must be related to an effective ionic screening of the double-layer repulsive forces among bilayers and microdomains, and *not* to variations in bilayer separation. In fact,  $\tan \delta$  increases upon addition of salt suggesting that the structure becomes more fluid (Fig. 3). Nevertheless,  $\tan \delta (= G''/G')$  is always smaller than 1 even at the highest salt added, indicating that the elastic response of the liquid crystals prevails.

Addition of decane also drops the magnitude of  $G'$  and  $G''$ , although  $G'$  decreases more rapidly (Fig. 5). Again, both  $G'$  and  $G''$  are nearly independent of frequency over three decades (Fig. 7). However, the mechanism by which addition of decane modifies the dynamic moduli is different. The Aerosol OT/water lamellar phase does not exhibit a gel-to-liquid crystal transition (31). This is the result of the poor packing of the short branched tails of AOT, so there is not a sharp transition between the "gel" state to the more "fluid" one. Added decane swells the bilayers and locates itself in the center of the hydrocarbon layer, far away from the polar heads palisade (32, 33), producing more fluid hydrocarbon layers, which facilitates the movement of the bilayers and microdomains under shear.

Repulsive hydration forces arise when water molecules bind strongly to hydrophilic surface groups because of the extra energy needed to dehydrate these groups as two bilayers approach each other. Hydration forces become important at separations below 2 to 3 nm (34, 35). Aerosol OT has 6 to 7 molecules of hydration water (31). The 60 wt% sample has a repeated distance of about 3 nm (19), hence hydration forces may be important in this sample. On the other hand, for the 40 wt% sample, although it shows anomalies in the X-ray repeat distance, the separation distance between bilayers must be larger than 4 nm (19). Examination of Fig. 4 reveals that the complex and the dynamic viscosities of the 60 wt% sample are affected much less by the addition of salt than those of the 40 wt% one, probably because of the contribution of hydration forces in the former.

Of course, high shear deformations can cause orientation, breaking, and fusion of microdomains, so shear viscosity is always much smaller than the complex viscosity for these labile mesophases (Fig. 4). Also, salt and surfactant concentrations have almost no effect on the value of the shear viscosity, except at zero-salt, because of strong shear-orientation effects. This is not the case for the complex or dynamic viscosities, probably because of the small levels of shear deformation used here.

In summary, the addition of univalent salts and hydrocarbons has a strong effect on the rheological behavior of Aerosol OT/water lamellar phases because both repulsive and attractive forces among bilayers and microdomains are modified. Similar effects are expected for other lamellar phases formed with ionic surfactants and water upon addition of salts and hydrocarbons, as long as the structure of the phase is not modified. We are now conducting experiments

with divalent salts and other ionic surfactants to corroborate this hypothesis.

### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (Grants 0161-E and PCEXNA-050720) and the Universidad de Guadalajara (Grant 89/CE/1288/01/2816). One of us (JFAS) acknowledges the support of CONACYT. We thank Hermilo Zarco for his technical assistance.

### REFERENCES

1. Tseng, H.-C., and Finlayson, B. A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **116**, 265 (1985).
2. Metzner, A., and Pritulski, G. M., *J. Rheol.* **30**, 661 (1986).
3. Viola, G. G., and Baird, D. G., *J. Rheol.* **30**, 601 (1986).
4. Moldenaers, P., and Mewis, J., *J. Rheol.* **30**, 567 (1986).
5. Larson, R. G., and Mead, D. W., *J. Rheol.* **33**, 1251 (1989).
6. De Jeu, W. H., "Physical Properties of Liquid Crystalline Materials," Gordon and Breach, New York, 1980.
7. Brown, G. H., *Am. Scientist*, **64** (Jan./Feb. 1972).
8. Oswald, A. A., Huang, H., Huang, J., and Valint, P., Jr., US Patent 4,434,062 (1984).
9. Schwartz, A. M., in "Surface and Colloid Science," (R. J. Good and R. R. Stromberg, Eds.), Vol. 11, Plenum, New York, 1984.
10. Friberg, S. E., *J. Colloid Interface Sci.* **37**, 291 (1971).
11. Friberg, S. E., Chiu, M., and Ludema, K., Lyotropic liquid crystals as lubricants, presented at the "8th International Symposium on Surfactants in Solution, Gainesville, FL, June 1990."
12. Brown, G. H., and Wolken, J. J., "Liquid Crystals and Biological Structures," Academic Press, New York, 1979.
13. Tamamushi, B.-I., *Pure Appl. Chem.* **48**, 441 (1976).
14. Paasch, S., Schambil, F., and Schwuger, M. J., *Langmuir* **5**, 1344 (1989).
15. Oswald, P., and Allain, M., *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 45 (1988).
16. Valdez, M., Manero, O., Soltero, J. F. A., and Puig, J. E., *J. Colloid Interface Sci.* **160**, 59 (1993).
17. Robles-Vásquez, O., Corona-Galván, S., Soltero, J. F. A., Puig, J. E., Tripodí, S., Vallés, E., and Manero, O., *J. Colloid Interface Sci.* **160**, 65 (1993).
18. Rogers, E. I., and Winsor, P. A., *Nature (London)* **216**, 477 (1967).
19. Fontell, K., *J. Colloid Interface Sci.* **44**, 318 (1973).
20. Franses, E. I., and Hart, T. J., *J. Colloid Interface Sci.* **94**, 1 (1983).
21. Alexopoulos, A. H., Puig, J. E., and Franses, E. I., *J. Colloid Interface Sci.* **128**, 26 (1989).
22. Barnes, H. A., Huitton, J. F., and Walters, K., "An Introduction to Rheology," Elsevier, New York, 1989.
23. Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers," Wiley, New York, 1980.
24. Bird, R. B., Armstrong, R. C., and Hassager, O., "Dynamics of Polymeric Liquids," Vol. I, Wiley, New York, 1977.
25. Morris, E. R., in "Gums and Stabilizers for the Food Industry. 2. Applications of Hydrocolloids" (G. O. Phillips, D. J. Wedlock, and D. J. Williams, Eds.), Pergamon, New York, 1984.
26. Fontell, K., in "Colloidal Dispersions and Micellar Behavior" (K. L. Mittal, Ed.), p. 270, American Chemical Society, Washington, D.C., 1975.
27. Assih, T., Delord, P., and Larche, F., in "Surfactants in Solution" (K. L. Mittal and B. Lindman, Eds.), Vol. 3, p. 1821, Plenum, New York, 1984.
28. Israelachvili, J. N., "Intermolecular and Surface Forces," Academic Press, New York, 1992.
29. Mahanty, J., and Ninham, B. W., "Dispersion Forces," Academic Press, New York, 1976.
30. Wagner, N., private communication, 1992.
31. Schulz, P. C., Puig, J. E., Barreiro, G., and Torres, L. A., *Thermochim. Acta*, in press.
32. Kilpatrick, P. K., and Bogard, M. A., *Langmuir* **4**, 790 (1988).
33. Kilpatrick, P. K., Blackburn, J. C., and Walter, T. A., *Langmuir* **8**, 2192 (1992).
34. Marsh, D., *Biophys. J.* **55**, 1093 (1989).
35. Rand, R. P., and Parsegian, V. A., *Biochim. Biophys. Acta* **988**, 351 (1989).

# Note: Thixotropic-antithixotropic behavior of surfactant-based lamellar liquid crystals under shear flows

J. F. A. Soltero, O. Robles-Vázquez, and J. E. Puig<sup>a)</sup>

*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán No. 1451 Guadalajara, Jal. 44430, Mexico*

O. Manero

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-360 México, D. F. 04510, Mexico*

(Received 4 April 1994; accepted 7 October 1994)

## Synopsis

Complex materials such as liquid crystals present complicated rheological responses when they are subjected to shear flows [Oswald and Allain (1988); Matsumoto *et al.* (1989); Paasch *et al.* (1989)]. In particular, AOT-water lamellar liquid crystals behave as weak gels when they are subjected to oscillatory shear [Robles-Vázquez *et al.* (1993), (1994)] but when the applied stress surpasses the yield stress, they exhibit viscoelasticity [Soltero (1994)]. Also, for AOT-water biphasic dispersions at concentrations below the phase inversion concentration ( $\approx 8$  wt % AOT) [Alexopoulos *et al.* (1989)], the formation of shear-induced microstructures at high shear rates causes shear thickening [Valdés *et al.* (1993)]. Upon decreasing shear rates, the dispersion still preserves much of its structure and consequently its viscosity remains higher than the values measured in the increasing shear rate mode. This behavior is referred as rheopexy or antithixotropy [Mewis (1979)]. Here we examine in detail the rheological response of lamellar liquid crystals under shear flows using a controlled-stress rheometer. We consider two double tail surfactants, one anionic (AOT) and another cationic (DDAB), whose phase diagrams have been studied extensively [Fontell (1973); Franses and Hart (1983); Fontell *et al.* (1986)]. Particular attention is given to the hysteresis detected when the samples are sheared under increasing-decreasing shear stress modes which result in thixotropic and antithixotropic behavior. © 1995 Society of Rheology.

## EXPERIMENTAL SECTION

AOT [sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate] from Fluka had a purity higher than 98%. It was dried in a vacuum oven for 24 h at 40 °C. Didodecylidimethyl ammonium bromide (DDAB) from Kodak with purity larger than 99% was recrystallized first from 50/50 (v/v) acetone/ethyl ether and then from ethyl acetate and dried in a vacuum oven. Samples were prepared by adding water to dried surfactant, which was then heated and homogenized, and allowed to reach equilibrium for at least 1 week at 25 ± 0.1 °C.

<sup>a)</sup>Corresponding author.

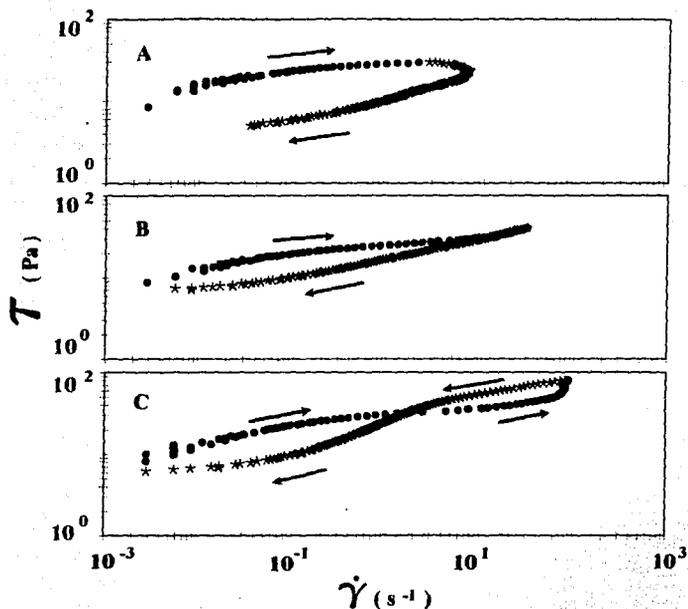


FIG. 1. Response of 50% AOT samples to different single-cycle shear stress tests done at 25 °C: (A) 0.1–30–0.1, (B) 0.1–40–0.1, and (C) 0.1–80–0.1 Pa.

Rheological measurements were taken at 25 °C with a Carri-Med C-50 constant stress rheometer and cone-and-plate geometry. The cone angle was 0.035 rad and the plate diameter was 4 cm. Steady-state shear rate measurements were taken with a Rheometrics RDS II mechanical spectrometer and a cone-and-plate geometry, but with a cone angle of 0.1 rad and a plate diameter of 2.5 cm. Since the domain structure of AOT- and DDAB-based liquid-crystalline phases are quite sensitive to shear deformation history, samples were carefully loaded on the plate with a spatula and then the cone was slowly lowered. To prevent changes in composition during measurements for water evaporation, a humidification chamber was placed around the cone-and-plate fixture.

Two types of time-varying programs of shear stress are used here. In the first one, the shear stress is increased exponentially with time (in 2 min) from 0.1 Pa to a predetermined value, after which the shear stress is decreased at the same rate to the initial stress value. In this mode, the sample is changed after one cycle. In the other program, the same sample is subjected to two or three consecutive cycles similar to the one just described.

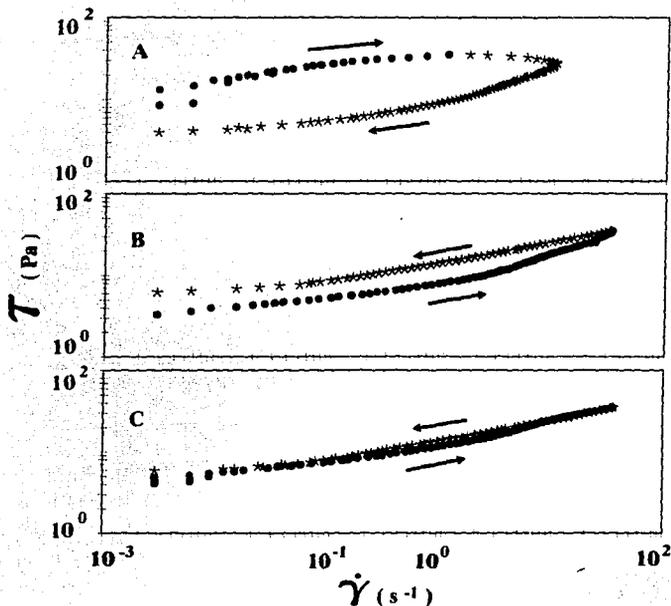


FIG. 2. Response of a 50% AOT sample subjected to three consecutive cycles, each one with stress values of 0.1–35–0.1 Pa; (A) first, (B) second, and (C) third cycle.

## RESULTS

Figure 1 shows the response of 50 wt% AOT lamellar samples to three different single-cycle shear stress tests (i.e., a fresh sample is loaded in the cone and plate in each cycle) in which the initial stress in the three tests was the same (0.1 Pa) but the maximum stress was varied (30, 40, and 80 Pa). The minimum stress levels in these cycles are larger than 0.1 Pa because the samples have yield stress. Hence as a first approximation, the minimum value of stress in these plots gives the magnitude of the yield stress. The general feature revealed in Fig. 1 is the existence of hysteresis loops so characteristic of thixotropic materials. At low stress levels, the viscosity decreases with increasing shear rate (shear thinning behavior), but in the decreasing stress mode, viscosity increases again but with values considerably lower than in the increasing stress run. The area of the thixotropic loop formed in the first run [Fig. 1(A)] decreases appreciably in the subsequent runs where the maximum applied stress is higher [Fig. 1(B) and 1(C)]. Moreover, as soon as the imposed stress surpasses a critical value, an inverse hysteresis loop (i.e., an antithixotropic loop) is observed at high stresses.

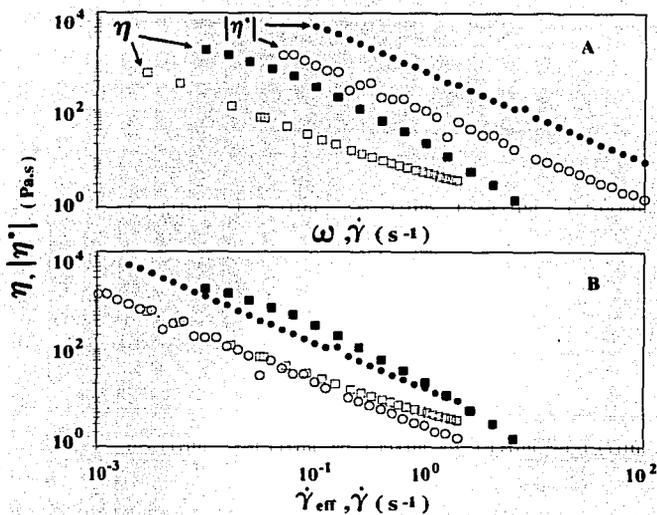


FIG. 3. (A) Shear viscosity ( $\eta$ ) and complex viscosity ( $|\eta^*|$ ) as a function of shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) and frequency ( $\omega$ ), respectively. (B) Shear viscosity and complex viscosity as a function of shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) and effective shear rate ( $\dot{\gamma}_{eff}$ ), respectively. Shear viscosity curves correspond to preshear samples. Open symbols: DDAB/water; full symbols: AOT/water.

When the same sample is sheared under three consecutive cycles, each one with stress values between 0.1 and 35 Pa, the results are quite different (Fig. 2). The maximum stress applied here is smaller than the critical stress value reported in Fig. 1, so the inverse loop does not show up at high stresses. The first cycle [Fig. 2(A)] is similar to that shown in Fig. 1(A); that is, the sample is thixotropic. However, when the second and third cycles are applied, the rheological behavior changes from thixotropic to rheopectic (antithixotropic). Moreover, the hysteresis loop decreases in the second cycle [Fig. 2(B)] and it has almost vanished in the third cycle [Fig. 2(C)].

The results shown in Figs. 1 and 2 indicate that rheopecty (or antithixotropy) in these systems takes place after the sample has been sheared. Rheopecty may appear either after a thixotropic loop has been completed or as soon as a critical stress has been exceeded. This is also a manifestation of the influence of the previous deformation history on the response along the decreasing stress mode.

The rheological response of DDAB-water lamellar phases to the time-varying programs of shear stress is similar to that reported above for AOT, although the values of the critical stress for the appearance of the inverse loop are not as reproducible as those of AOT-water system [Soltero (1994)].

A comparison between the variation of the shear viscosity with shear rate and that of the complex viscosity with frequency of oscillations is shown in Fig. 3(A). These two

curves do not overlap, which implies that the so-called Cox–Merz rule is not followed. This discrepancy is probably related to the orientation, breaking, and aggregation of the lamellar liquid–crystalline microdomains induced by steady shear flows, particularly at high shear rates. Such phenomena do not usually occur in small amplitude oscillatory motion and, in general, complex viscosity is higher than shear viscosity when compared at the same frequencies and shear rates [Fig. 3(A)]. In this context, a better basis for comparison is to consider the shear and the complex viscosities measured at “effective” shear rates,  $\gamma_{\text{eff}} (= \dot{\gamma}\omega)$  where  $\dot{\gamma}$  is the applied strain. This is the so-called “extended Cox–Merz rule” [Doraiswamy *et al.* (1991)] proposed for concentrated suspensions and other materials with yield stress, as those investigated here. The extended Cox–Merz rule is depicted in Fig. 3(B) for AOT–water and DDAB–water systems. Agreement between both sets is particularly good for DDAB below  $0.1 \text{ s}^{-1}$  and moderate for AOT over more than 4 decades *only* when an effective shear rate is used. It is very important to point out, however, that the shear viscosity curves were obtained after the samples were subjected to three consecutive shear stress cycles so the effects of thixotropy were eliminated. These equilibrium shear viscosity curves are the same irrespective of the level and history of preshear deformation.

### CONCLUDING REMARKS

The rheological response of AOT–water and DDAB–water lamellar phases were examined under shear flows using controlled stress rheometry. The time-varying programs of shear stress applied here induce a thixotropic response in both systems (Fig. 1). As soon as a critical stress is reached, an inverse hysteresis loop is detected at high shear stress levels (Fig. 1). The appearance of this inverse loop at high shear stresses depends on the previous shear history and both the rate of change and the maximum value of shear stress. Under consecutive cycles, the behavior of the sample changes from thixotropic to rheopectic and the hysteresis loop vanishes (Fig. 2) which suggests that the characteristic time of recovery of the structure (i.e., the relaxation time) is smaller than that of flow ( $\dot{\gamma}^{-1}$ ), and that the sample must be sheared previously for structure recovery.

By using the equilibrium curve to eliminate shear history, we corroborated the extended Cox–Merz rule. This is the first time that this rule is demonstrated with liquid–crystalline phases.

It is noteworthy that the rheological behavior of lamellar liquid–crystalline systems of DDAB–water and of AOT–water are qualitatively the same regardless of the type of surfactant—DDAB is cationic whereas AOT is anionic. Hence the rheological response to shear flows and dynamic measurements of surfactant-based liquid–crystalline materials appears to be strongly related to their microstructure.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología through Grant No. 0161-E. We thank Professor Norman Wagner (University of Delaware) for his useful comments and suggestions.

### References

- Alexopoulos, A. H., J. E. Puig, and E. I. Franses, “Phase continuity and surface properties of liquid crystalline dispersions of AOT/H<sub>2</sub>O,” *J. Colloid Interface Sci.* **128**, 26 (1989).
- Doraiswamy, D., A. N. Mujumdar, I. Tsao, A. N. Beris, S. C. Danforth, and A. B. Metzner, “The Cox–Merz rule extended: A rheological model for concentrated suspensions and other materials with yield stress,” *J. Rheol.* **35**, 647 (1991).

- Fontell, K., "The structure of the lamellar liquid crystalline phase in aerosol OT-water system," *J. Colloid Interface Sci.* **44**, 318 (1973).
- Fontell, K., A. Ceglie, B. Lindman, and B. Ninham, "Some observations on phase diagrams and structure in binary and ternary systems of didodecyltrimethylammonium bromide," *Acta. Chem. Scand. Ser. A* **40**, 247 (1986).
- Franses, E. I. and T. J. Hart, "Phase behavior and molecular motion of aerosol OT in liquid crystalline phase with water," *J. Colloid Interface Sci.* **94**, 1 (1983).
- Matsumoto, T., T. Heiuchi, and K. Horie, "Morphology and viscoelasticity of bilayer aqueous colloids of low-molecular and macromolecular amphiphiles," *Colloid Polym. Sci.* **267**, 71 (1989).
- Mewis, J., "Thixotropy—A general review," *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **6**, (1979).
- Oswald, P. and M. Allain, "Rheology and structural defects in a lyotropic lamellar phase," *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 45 (1988).
- Paasch, S., F. Schambil, and M. Schwuger, "Rheological properties of lamellar lyotropic liquid crystals," *Langmuir* **5**, 1344 (1989).
- Robles-Vázquez, O. S. Corona-Galván, J. F. A. Soltero, J. E. Puig, S. B. Tripodi, and Vallés O. Manero, "Rheology of lyotropic liquid crystals of aerosol OT. II. High concentration regime," *J. Colloid Interface Sci.* **160**, 65-71 (1993).
- Robles-Vázquez, O., J. F. A. Soltero, J. E. Puig, and O. Manero, "Rheology of lyotropic liquid crystals of aerosol OT. III. Effect of salt and hydrocarbons," *J. Colloid Interface Sci.* **163**, 432 (1994).
- Soltero, J. F. A., "Estudio reológico de cristales Líquidos isotrópicos y poliméricos." Ph.D. thesis, Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1994.
- Valdés, M., O. Mañero, J. F. A. Soltero, and J. E. Puig, "Rheology of lyotropic liquid crystals of aerosol OT. I. Low concentration regime," *J. Colloid Interface Sci.* **160**, 59, (1993).