



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
MATERIALES COMPLEJOS

REOLOGÍA DE FLUIDOS COMPLEJOS: PATRONES DE DISPERSIÓN DE LUZ PRODUCIDOS POR EL  
FLUJO DE SURFACTANTES VISCOELÁSTICOS.

T E S I S  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
I.Q. CAROLINA FIERRO CASTRO

TUTOR PRINCIPAL  
DR. OCTAVIO MANERO BRITO UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. LUIS MEDINA TORRES  
FACULTAD DE QUÍMICA

DR. FAUSTO CALDERAS GARCÍA  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES-ZARAGOZA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx, septiembre 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

A mi padre, por enseñarme que todo es posible.  
Nunca te olvidaremos.  
(1960-2019).

# Agradecimientos

A mi comité tutor, Dr. Octavio Manero, Dr. Luis Medina, Dr Fausto Calderas que con su conocimiento y experiencia dirigieron esta tesis.

Al Dr. Emilio Herrera y todo su grupo de investigación por las aportaciones a esta tesis.

A familia, mis padres Servando y Concepción por brindarme todo su apoyo, sin ustedes este trabajo no habría sido posible. Y mis hermanas Paola y Veronica que son tan importantes en mi vida.

A mis amigos David, Ricky, Luis, Angelica, Abril, Itzel, Fernanda y Vladimir que hicieron más divertida esta travesía.

A la familia Falconi Hoyos por su cariño y apoyo durante estos años. Se convirtieron en parte de mi familia, muchas gracias.

A Jose Walls y su familia por brindarme su compañía y cariño, muchas gracias.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo recibido para la realización de esta tesis.

# Contenido

I.	Antecedentes .....	1
1.	Objetivos de la tesis.....	6
1.1	Objetivos particulares .....	6
II.	Fluidos complejos, Micelas cilíndricas alargadas.....	7
1.	Soluciones micelares .....	7
1.1	Micelas de tipo WLMs.....	8
2.	Dinámica de WLMs.....	10
2.1	Movimiento Browniano .....	12
2.2	Modelo de Rouse .....	14
2.3	Modelo del tubo .....	15
2.4	Reptación .....	16
2.5	Polímeros vivientes .....	18
3.	Reología de WLMs.....	19
3.1	Fenómeno de bandeo .....	22
3.2	Ecuaciones constitutivas .....	23
4.	Inestabilidades .....	27
4.1	Fluctuaciones de concentración. Acoplamiento flujo-concentración. ....	27
4.2	Factor de estructura.....	31
III.	Metodología experimental.....	32
1.	Preparación de muestras .....	33
2.	Mediciones reológicas.....	34
3.	Dispersión de luz a ángulo pequeño, SALS .....	36

4.	Análisis de patrones de dispersión.....	37
IV.	Resultados.....	38
1.	Resultados experimentales.....	38
1.1	Sistema CTAT/Agua.....	39
1.2	Sistema CTAT/NaCl, efecto iónico.....	41
1.3	Sistema CTAT/NaCl, punto isoeléctrico.....	49
2.	Resultados teóricos.....	53
2.1	Relación del mecanismo elástico con el osmótico, parámetro r.....	57
2.2	Parámetros $\alpha$ y $\beta$ .....	58
2.3	Predicción de factores de estructura de soluciones CTAT/Agua.....	59
2.4	Predicción de factores de estructura de soluciones CTAT/NaCl.....	61
3.	Discusión de Resultados.....	63
V.	Conclusiones.....	65
1.	Trabajo a futuro.....	67
VI.	Apéndice.....	68
1.	Simbología.....	68
2.	Cálculo del factor de estructura.....	71
2.1	Ecuación constitutiva.....	72
2.2	Fluctuaciones en flujo cortante simple.....	76
2.3	Ecuación Canónica de Langevin.....	91
2.4	Ecuación del factor de estructura.....	97
2.5	Solución numérica del factor de estructura.....	99
VII.	Referencias.....	100



## Resumen

Las micelas cilíndricas alargadas (WLM por sus siglas en inglés, “Wormlike micelles”) son estructuras alargadas y flexibles constituidas por moléculas anfifílicas. La disposición espacial de estas estructuras hace que las micelas posean características muy similares a los polímeros. Se enredan entre si creando una red. La principal diferencia entre los sistemas poliméricos y los WLM es la cinética de ruptura – reformación de microestructura que exhiben las soluciones micelares.

Las soluciones micelares presentan inestabilidades cuando son sometidas a flujo, que son originadas por transiciones de fase inducidas por el corte, que pueden ser de isotrópica a nemática. Estas inestabilidades mecánicas se ven aumentadas por las fluctuaciones de concentración. Una parte de las inestabilidades asociadas al acoplamiento entre el flujo y la concentración pueden ser explicadas a través de la teoría desarrollada por Helfand y Fredrickson (1989), Doi y Onuki (1992) y Milner (1993) (teoría HFMO). La teoría HFMO estudia la dinámica de las fluctuaciones de concentración mediante el modelo de dos fluidos de Gennes, el cual acopla la concentración con los esfuerzos elásticos. Los esfuerzos elásticos son descritos mediante ecuaciones constitutivas, las cuales contienen toda la historia de deformación del sistema.

Las ecuaciones constitutivas describen la dinámica y relajación de los fluidos complejos. La dinámica de las WLM puede ser estudiadas mediante teorías reptativas como el modelo de Doi-Edwards (DE) cuando su comportamiento es más parecido al de un polímero. Es decir, cuando el régimen de relajación se encuentre en una región de rompimiento lento. O mediante modelos como Bautista-Manero-Puig (BMP), que involucren la cinética de rompimiento-formación para soluciones micelares cuyo mecanismo de relajación se vea dominado por esta cinética.

Las fluctuaciones de concentraciones aumentadas por los esfuerzos elásticos del material son observadas experimentalmente mediante técnicas reo-ópticas, como Reo-dispersión de luz a ángulo pequeño, en donde, se obtienen patrones muy característicos que asemejan las alas de una mariposa (Gráficas de contorno  $q_x$  vs  $q_y$  en el plano del factor de estructura de estado estable  $S(q)$  para una secuencia de velocidades de corte) (Wheeler et al. 1996). Los patrones de



dispersión proveen información del factor de estructura (fluctuaciones de concentración) del material. Las propiedades reológicas están fuertemente relacionadas a estas fluctuaciones, por lo que es posible predecir los patrones de dispersión que presentarán las WLM cuando son sometidas a flujo. Estos patrones son predichos utilizando la teoría de HFMO y la ecuación constitutiva que mejor describa el sistema (Helfand y Fredrickson, 1989; Doi y Onuki, 1992; Milner 1993; Saito et al, 2001).

Las soluciones de WLM producidas con tensoactivo catiónico CTAT en ausencia de sal (en la región de estudio), poseen un comportamiento más parecido al de un polímero, mientras que las soluciones de CTAT con sales (NaCl) añadidas (en la región de estudio) presentan comportamientos donde la relajación de esfuerzos está dominada por la cinética de rompimiento-formación de las micelas. El efecto de la sal añadida a los sistemas de CTAT también es observable en la estructuración de éstas, donde el sistema se vuelve mucho más estructurado al incorporar sal. Este fenómeno es verificado mediante la regla de Cox-Merz, donde, a relaciones molares de sal-tensoactivo mayores a 0.25, se observa el cumplimiento a esta regla.

Los patrones de dispersión de soluciones de CTAT/SALS que cumplen con la regla de Cox-Merz no pueden ser predichas con teorías de HFMO reptativas, debido a que su tiempo de relajación es diferente. Es decir, la cinética de rompimiento-formación. Si se acopla a la teoría HFMO el modelo BMP que contiene un tiempo de relajación presentado por las WLMs, es posible predecir los patrones que presentan estas soluciones, donde se observa un desplazamiento en el máximo de los patrones de dispersión al aumentar la velocidad de deformación. Este desplazamiento es producido por un parámetro estructural en función de las variables  $(\phi, \underline{\sigma}, \dot{\gamma})$  que puede considerarse como una medida de las desviaciones inducidas por el flujo de la estructura desde un estado de referencia.

# I. Antecedentes

Hoy en día, debido al desarrollo tecnológico e industrial, es necesario entender a fondo la estructura de los materiales y con ello sus propiedades durante su procesamiento. En los últimos años, se ha puesto gran interés en los fluidos complejos debido a su comportamiento viscoelástico.

Dentro de los fluidos complejos se encuentran una gran variedad de sistemas tales como: soluciones poliméricas, cristales líquidos, coloides, tensoactivos, entre otros. En este trabajo nos centraremos en soluciones tensoactivas. Estos fluidos son formados por el autoensamblaje de moléculas anfifílicas mediante fuerzas electrostáticas (Van der Waals) e interacciones entrópicas para crear estructuras más complejas y de escalas mesoscópicas.(Dreiss, 2007; Raghavan, 2017).

Las WLMs son muy parecidas a los polímeros: son capaces de formar redes viscoelásticas, pero a diferencia de los polímeros, las WLMs poseen una estructura dinámica que continuamente se está rompiendo y formando. Sus estructuras, y por ende, sus propiedades reológicas pueden ser modificadas con la adición de sales, luz, temperatura, pH.(Raghavan, 2017).

Las micelas WLMs son utilizadas en muchas aplicaciones industriales debido a la capacidad que tienen para modificar las propiedades reológicas y su estructura dinámica reversible. Las soluciones micelares han sido de gran utilidad en las industrias del petróleo, productos de cuidado personal, y más recientemente en el área médica ( Sabadani & Rodriguez, 2016; Smith WL, 1995; Yang, 2002).

Entre sus aplicaciones se encuentra el proceso de bombeo y perforación, por su habilidad para recuperar su viscosidad después de ser expuesto a altas velocidades de deformación (Yang, 2002). También, en la industria del cuidado personal son ampliamente usadas como modificadores reológicos y para dar a los productos un aspecto homogéneo (Yang, 2002). Últimamente han sido ampliamente estudiados en el área médica para su uso en transporte y liberación de fármacos. (Raghavan, 2017).

Aunque las WLM están presentes en muchas aplicaciones y procesos industriales, su comportamiento aún sigue siendo un desafío debido a su cinética de ruptura-reformación. Lograr mantener las propiedades viscoelásticas a altas temperaturas y recuperar rápidamente las micelas

cilíndricas alargadas una vez que son sometidas a una velocidad de corte alta, son algunas de las dificultades que se presentan cuando son aplicadas en la industria del petróleo (Yang, 2002). Por lo tanto, es esencial entender los cambios microestructurales que causan las propiedades reológicas en las micelas cilíndricas.

Además de poseer comportamientos viscoelásticos, los fluidos complejos como las soluciones micelares presentan inestabilidades cuando son sometidos a flujo. Estas inestabilidades pueden darse por fluctuaciones de concentración, las cuales están relacionadas con cambios en la estructura de los fluidos. Las inestabilidades han sido observadas en fenómenos como el flujo bandeado, donde el sistema presenta bandas macroscópicas con diferente viscosidad y estructura a lo largo del gradiente de velocidad (Bautista et al. 2000, Schmitt et al. 1995, Fardin et al. 2012). Se creía que esta inestabilidad era ocasionada únicamente por inestabilidades mecánicas. Fue hasta que se realizaron investigaciones de estabilidad con polímeros, que se observaron que estas también estaban vinculadas a los cambios de concentración en el sistema, es decir los esfuerzos creaban un aumento en las fluctuaciones de concentración (Wu et al. 1991 y 1992).

Las soluciones poliméricas han sido de los sistemas más estudiados debido a su gran auge en la industria y sus múltiples aplicaciones. Pioneros como Brochard & Gennes (1977) y Edwards (1986) han logrado describir muy bien su comportamiento mediante modelos constitutivos basados en movimientos aleatorios. Después, estas teorías de soluciones micelares fueron escaladas mediante dinámicas de formación-destrucción por investigadores como Cates (1987), que describió que las soluciones micelares presentan un comportamiento reológico más complejo debido a su constante restructuración.

Las soluciones de micelas cilíndricas alargadas (WMLs) al igual que los polímeros semidiluidos también presentan un incremento en las fluctuaciones de concentración cuando está acoplada al esfuerzo. Sistemas de soluciones micelares con Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y salicilato de sodio (NaSal) fueron estudiadas por Fischer, Wheeler, & Fuller (2002) utilizando dispersión de luz a ángulo pequeño (SALS, por sus siglas en inglés). Ellos pudieron observar patrones de dispersión (graficas de contorno en el plano de corte del factor de estructura de estado estable  $S(q)$ ) con características muy similares a pequeñas rapideces de corte, dos picos simétricos a lo largo de la dirección del flujo representando las alas de una mariposa, indicando

los dominios alargados de alta concentración creciendo normal al flujo. Por otra parte, Kadoma et al. (1997) observaron cómo estos patrones de soluciones micelares producidas con CTAB se veían afectados al variar la concentración de sal NaSal y, con esto, las fuerzas iónicas del sistema. En sus resultados, Kadoma et al lograron apreciar nuevos patrones de dispersión al incrementar la rapidez de corte hasta llegar a la zona de bandeo. (Figura I-1). Con estos experimentos, fue posible observar la fase nemática. Es decir, la alineación de los de las micelas en la dirección del flujo. Esta fase, es observada en los patrones de dispersión (Figura 1.5 d), se muestran con una brecha brillante normal a la dirección a la velocidad.

Kadoma et al (1996, 1997) también obtuvieron patrones de dispersión presentes durante la región de bandeo, que al incrementar en gran medida la concentración de sal, fue entender mejor el fenómeno de acoplamiento flujo-concentración. Este fenómeno se produce por una no homogeneidad en la concentración provocando que el esfuerzo aumente en regiones más concentradas. Kadoma et al (1996, 1997) presenta estas inestabilidades para tensoactivos catiónicos:

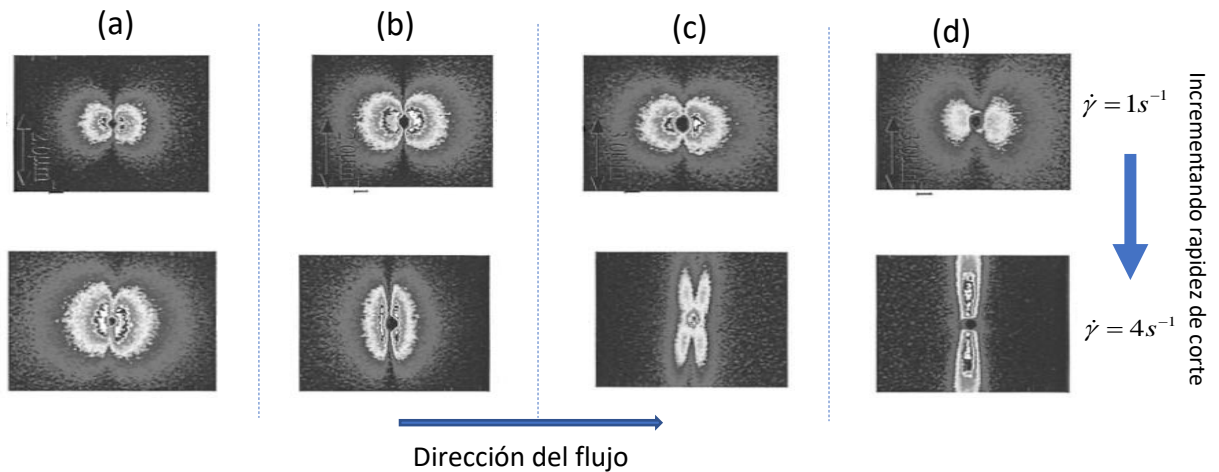
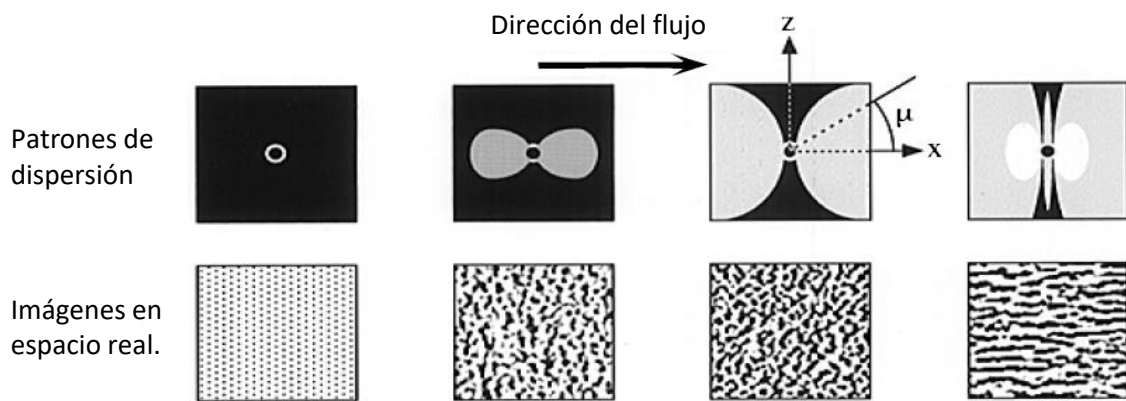


Figura I-1. (Kadoma et al (1997). Factores de estructura  $S(q, \dot{\gamma})$  para CTAB 0.03 M a diferentes concentraciones de NaSal. (a) NaSal/CTAB = 2, (b) NaSal/CTAB = 4, (c) NaSal/CTAB = 6 y (d) NaSal/CTAB = 8.

- Patrones como los observados en (Fig. I-1 b) que muestra unas “alas aplanadas” de mariposa, que se deben a que, a rapidezces de deformaciones altas la vorticidad aumenta, deformando las regiones concentradas en una dirección paralela al flujo. Es decir, si

utilizamos las ideas presentadas por Hashimoto et al (1997) , las cuales podemos observar en la figura (I-2) se percibe como en que las partes más concentradas (zonas oscuras) empiezan a alinearse a la dirección del flujo.

- Patrones aún más interesantes como los observados en la (Figura I-1 c), conocidos como “Tulipán” debido a su forma, que consisten en una varilla brillante en dirección al eje de la vorticidad con 4 lóbulos. La varilla brillante en dirección de la vorticidad indica fluctuaciones de concentración en la dirección normal al flujo, quedando más claro con el esquema reportado por Hashimoto (1997) (figura 1-2). Los lóbulos u “hojas” del patrón de dispersión (Figura I-1 c) son formadas debido a fluctuaciones internas en las regiones de alta concentración (regiones oscuras en figura 1-2), y se dan cuando el sistema ya no está entrelazado si no multiconectado.



I-2. Hashimoto, 1997. Imágenes de las fluctuaciones de concentración. Comparación de vista real y vista en patrones de dispersión. Las regiones oscuras y claras corresponden a las regiones “ricas” y “pobres” en micelas respectivamente. X indica la dirección del flujo y Z la vorticidad.

Los patrones antes mencionados no pueden ser modelados usando las ecuaciones constitutivas del esfuerzo que se mencionaron anteriormente, pero éstos si son capaces de predecir el decremento del cruce de escalas entre los tiempos de relajación del esfuerzo y de las fluctuaciones de concentración al incrementar la concentración (Ji & Helfand 1995; Milner 1993; Saito et al. 2001; Kadoma & Van Egmond 1997). Este cruce de escalas es conocido como longitud mágica,  $q^{*-1}$ . También predicen el aumento en la intensidad del factor de estructura, siempre y cuando el sistema se encuentre altamente entrelazado y sin llegar a convertirse en una red multiconectada. La concentración de sal en exceso propicia superfluidez, en la que disminuyen  $\lambda_0$  y  $\eta_0$

, pero  $G_0$  permanece casi constante (Torres et al., 2007; Kadoma et al. 1997; Bandyopadhyay & Sood, 2003). Esto ocasiona que la intensidad en las fluctuaciones de concentración se incremente fuertemente y que la posición del pico en el factor de estructura se desvíe a casi el doble de la longitud característica descrita con la teoría de HFMO, (Kadoma & Van Egmond, 1997). Esto debido a que los tiempos de relajación de los sistemas micelares pueden llegar a ser mucho más complejos que los tiempos de relajación reptativo propuestos en HFMO (Saito et al 2001).

Existen otra serie de modelos que toman en cuenta más de un tiempo de relajación, como lo son el modelo de Kaye-KBZ, Johnson Segalman y el modelo de BMP (Manero et al. 2007; Olmsted et al. 2000; Fielding & Olmsted, 2003). En investigaciones anteriores se han realizado estudios de inestabilidades para soluciones poliméricas utilizando la ecuación constitutiva Kaye-KBZ (Saito et al., 2001), donde fue posible predecir factores de estructura a números de  $Wi \gg 1$ , los cuales no habían sido posible con el modelo de Helfand & Fredrickson, (1989). Para el caso de las soluciones micelares, existen amplias investigaciones sobre las inestabilidades desarrolladas con ecuaciones constitutivas que asumen un tiempo de relajación en base a una cinética de estructuración micelar (Fielding & Olmsted, 2003; García-Rojas et al 2009), pero no se han presentado predicciones del factor de estructura, ni se han realizado estudios sobre las variables de mayor impacto para el nacimiento y convección de las fluctuaciones de concentración.

Este trabajo presenta la predicción de los patrones de dispersión a partir de los patrones experimentales de una muestra de soluciones micelares a diferentes concentraciones tanto de tensoactivo como de sal.

Los patrones de dispersión experimentales para las soluciones micelares creadas con tensoactivo CTAT/NaCl se muestran por primera vez en este documento. La deducción de estos patrones fue desarrollada en base a una nueva teoría que acopla la teoría de Helfand-Fredrickson-Milner-Onuki (Doi & Onuki, 1992; Helfand & Fredrickson, 1989; Ji & Helfand, 1995; Milner, 1993) a la ecuación constitutiva Bautista-Manero-Puig (Manero et al., 2007). Al acoplar estas ecuaciones fue posible obtener de manera teórica los patrones de dispersión cuando el sistema cumple con la regla de Cox-Merz, fenómeno que no había sido predicho con las teorías anteriores. Al relacionar los patrones de dispersión con parámetros reológicos, la teoría propuesta también brinda

información sobre el desplazamiento del vector característico  $\underline{q}^*$  a alta concentración de sal que no podía ser explicado con los modelos propuestos anteriormente.

## **1. Objetivos de la tesis**

Estudiar los patrones de dispersión de luz a ángulos pequeños producidos por soluciones semidiluidas de tensoactivo catiónico CTAT (tosilato de Cetil-trimetil-amonio) sometidas a diferentes historias de flujo mediante técnicas reo-ópticas. Y, a partir de los patrones experimentales predecir los factores de estructura con base en las ecuaciones HFMO y BMP, para relacionar las propiedades reológicas con las fluctuaciones de concentración.

### **1.1 Objetivos particulares**

- Determinar experimentalmente los patrones de dispersión de soluciones de tensoactivos mediante técnicas de dispersión de luz a ángulo pequeño (SALS) a diferentes concentraciones de tensoactivo y de sal cuando son sometidas a flujo cortante simple.
- Analizar el comportamiento reológico de soluciones de tensoactivos catiónicas a diferentes concentraciones mediante pruebas de flujo de corte simple en estado estacionario y flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud de deformación.
- Predecir los patrones de dispersión de luz de soluciones micelares semidiluidas utilizando teorías de HFMO (Doi & Onuki, 1992; Helfand & Fredrickson, 1989; Ji & Helfand, 1995; Milner, 1993) y ecuaciones constitutivas de Doi-Edwards y BMP (Bautista-Manero-Puig) (Manero et al., 2007).
- Determinar los parámetros reológicos de soluciones de tensoactivos catiónico CTAT.
- Establecer la relación que existe entre los patrones de dispersión de luz a bajo ángulo con las propiedades reológicas.

## II. Fluidos complejos, Micelas cilíndricas alargadas.

### 1. Soluciones micelares

Las micelas son estructuras formadas por la asociación reversible de moléculas anfifílicas (Elizondo et al., 2011; Israelachvili et al. 1977). Estas moléculas se caracterizan por tener una parte hidrofílica (polar) conocida como la “cabeza de la molécula”, y una parte hidrofóbica (no polar) generalmente conformada por cadenas de átomos de carbono conocida como “cola de la micela”.

Las moléculas se acomodan debido a la incompatibilidad entre las regiones polar y no polar de la molécula anfifílicas. Es decir, en soluciones acuosas la parte hidrofóbica de la molécula se colocará de tal forma que evite estar en contacto con el agua, acomodándose primeramente en la superficie y al saturarse esta posición formando diferentes estructuras (Figura II-1). Las estructuras que los sistemas formen dependerán ampliamente de factores como la concentración, PH, adición de sales y sobre todo de la geometría de la molécula (Elizondo et al., 2011; Israelachvili et al. 1977).

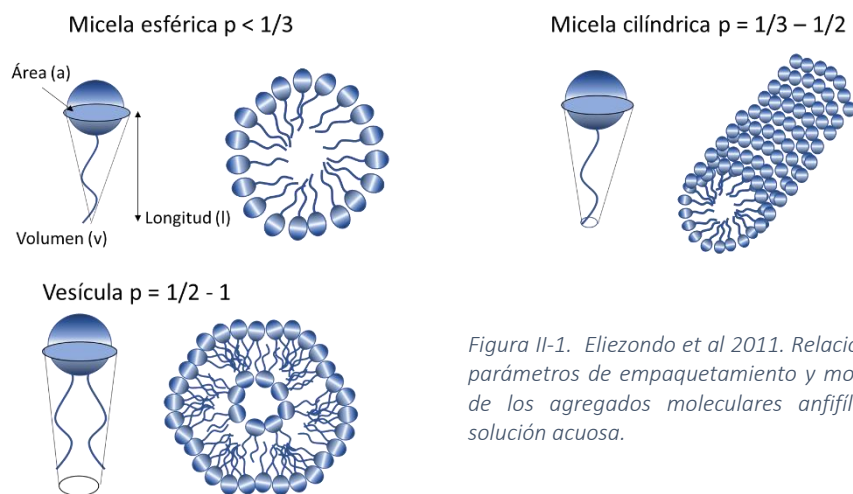


Figura II-1. Elizondo et al 2011. Relación entre parámetros de empaquetamiento y morfología de los agregados moleculares anfifílicas en solución acuosa.

La geometría de la molécula puede estimarse mediante un parámetro de empaquetamiento ( $p$ ), que según (Israelachvili et al. 1977) es directamente proporcional al radio del volumen hidrofóbico, e inversamente proporcional al área del grupo de la parte hidrofílica y la longitud de la cadena. (Figura II-2) (Dreiss, 2007; Elizondo et al., 2011; Yang, 2002) Las micelas pueden clasificarse en micelas esféricas pequeñas, gigantes de varilla y vesículas, estas conformaciones



tendrán más preferencia dependiendo el parámetro de empaquetamiento de la molécula, teniendo mayormente micelas esféricas para moléculas con un  $p < 1/3$ , cilíndricas para  $1/3 \leq p \leq 1-2$  y vesículas con  $1/2 \leq p \leq 1$ .

Como se mencionó, otro factor clave para la formación de estos arreglos es la concentración, siendo la *concentración micelar crítica*, CMC, el punto en donde las moléculas empezaran a formar estos agregados (Dreiss, 2007; Elizondo et al., 2011; Yang, 2002). En algunas moléculas anfifílicas como los tensoactivos catiónicos, al aumentar la concentración por encima de la CMC se llega a una segunda concentración crítica, donde las micelas pequeñas o esféricas crecen uniaxialmente alargándose para formar estructuras cilíndricas, largas y flexibles (micelas gigantes); estas micelas son conocidas como WLMs por su término en inglés “Wormlike micelles”.

### 1.1 Micelas de tipo WLMs

Las WLMs son micelas cilíndricas, flexibles y alargadas, muy parecidas a las cadenas poliméricas y con características similares, se entrelazan entre sí y reptan (Cates, 1988; Dreiss, 2007; Raghavan, 2017). Pero se debe resaltar la gran diferencia entre estos dos sistemas. Una de las diferencias es de carácter químico: consiste en los enlaces o interacciones que las mantienen unidas. Las uniones de los polímeros son enlaces covalentes, que requieren de mucha más energía para romperlas. Mientras que las uniones de las micelas son de carácter electrostático, por lo que, pueden romperse y formarse con facilidad.

Los sistemas micelares más estudiados son los formados con tensoactivos catiónicos como el Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTAB) y Cetil-trimetil-amonio (CTAT) (Bautista et al 2000; Soltero et al 1999; Soltero et al 1996), que pueden formar espontáneamente micelas cilíndricas alargadas sin la necesidad de agregar sales o aditivos. Pero se ha encontrado que la adición de aditivos o sales mejora ampliamente el crecimiento de las micelas, como es el caso de Raghavan, (2017).

- *Tensoactivo y sales simples*. El adicionar sal, como cloruro de sodio (NaCl) o cloruro de potasio (KCl) a surfactantes iónicos (como los catiónicos), promueve el crecimiento y formación de WLM. Al agregar estas sales se crea un apantallamiento de las repulsiones electrostáticas entre las secciones de la parte hidrofílica molécula (“cabeza de la molécula

anfifílicas”), provocando un incremento en la energía de la última capa  $E_c$ , y con ello aumentando exponencialmente la longitud de la micela (Ecuación II-1) (Raghavan, 2017).

- *Tensioactivo e hidrótopos*. Esta es una alternativa a la utilización de sal. Estos consisten en pequeñas moléculas de carga opuesta a los surfactantes. Dentro de estos contraiones se encuentran el salicilato y el tosilato. En esta categoría podemos incorporar el sistema ampliamente estudiado CTAB/NaSal (Khatory et al 1993).

Existen otra serie de tensoactivos capaces de formar micelas gigantes tipo WLMs, como lo son: tensoactivos no iónicos (en presencia de co-tensoactivos), mezcla de tensoactivos iónicos y aniónicos, tensoactivos zwitteriónicos, tensoactivos Gemini, lípidos, tensoactivos biológicos y copolímeros tribloque (Khatory et al., 1993; Raghavan, 2017).

Las WLMs pueden describirse utilizando una serie de parámetros estructurales. Estos parámetros estructurales están relacionados a sus propiedades reológicas, por lo que pueden ser predichas mediante técnicas reológicas y ópticas (Larson, 2012). Dentro de los parámetros estructurales que describen a estas micelas gigantes se encuentran (Dreiss, 2007; Kaler et al 2003)(Figura II-2):

- *Longitud de contorno,  $L_c$* . Es la longitud de toda la micela. Esta longitud va del orden de unos cuantos nanómetros hasta micrómetros. Con base en la teoría de Cates (1988), el proceso de crecimiento de micelas altamente proyectadas puede predecir un promedio de la longitud de contorno de la micela en términos de la concentración  $c$ , la energía de corte necesaria para formar dos capas hemisféricas,  $E_c$ , temperatura  $T$ , y la constante de Boltzmann,  $k_B$ , como:

$$L_c \sim c^{1/2} \exp[E_c / k_B T]. \quad (II.1)$$

- *Longitud de persistencia,  $l_p$* . Longitud sobre la cual las micelas son consideradas rígidas. Este valor nos brindará información sobre la flexibilidad de las micelas. De esta manera cuando las micelas muy largas y flexibles,  $l_p$  será muy pequeña, ya que sólo una reducida parte de

la micela se comportará como una varilla rígida. Esta cantidad puede ser medida con la técnica de dispersión de neutrones (Raghavan, 2017; Schubert et al. 2003).

- *Longitud de entrelazamiento,  $l_e$* . Esta longitud es un estimado del promedio de la distancia entre los “nodos” de las micelas y puede ser calculado mediante la longitud de persistencia y la longitud hidrodinámica para un buen solvente (Schubert et al., 2003):

$$l_e \approx \frac{\xi^{5/3}}{l_p^{2/3}}. \quad (II.2)$$

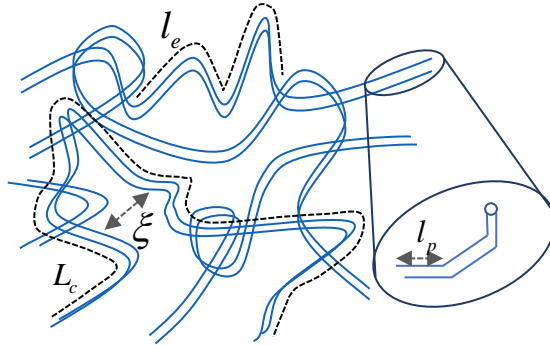


Figura II-2. (Schubert et al., 2003). Longitudes relevantes en micelas cilíndricas alargadas.

- *Longitud hidrodinámica,  $\xi$* . Esta longitud nos da la información del entrecruzamiento de las micelas. Físicamente se puede definir como la distancia de una cadena a otra cadena micelar. Es decir, la “malla” del sistema.

La longitud hidrodinámica también nombrada longitud de correlación está relacionada con el módulo elástico  $G_0$  mediante (Khatory et al., 1993; Larson, 2012).

$$G_0 = \frac{k_B T}{\xi^3}. \quad (II.3)$$

## 2. Dinámica de WLMs

La dinámica de las soluciones de WLMs pueden modelarse con teorías de polímeros “vivientes” introducida por Drye & Cates (1992). Esta teoría surge del movimiento reptativo de los polímeros de Edwards (1986), pero con la integración de un segundo mecanismo de relajación, el

rompimiento y formación de las micelas. Para entender su dinámica será conveniente distinguir tres regímenes de concentración: diluido, semidiluido y concentrado (Figura II-3).

Se considera régimen diluido aquel que se encuentra por encima de la CMC y por debajo de la concentración de traslape o entrelazado  $c^*$ . Es decir, las micelas no estarán en contacto unas con otras y su dinámica no se verá afectada por interacciones con otras micelas cilíndricas. (Figura II-3. (a)). Cuando se alcanza la concentración  $c^*$ , las micelas comienzan a estar en contacto unas con otras (Figura II-3. (b)), pero no será hasta por encima de  $c^*$  cuando comiencen a enredarse y a interactuar fuertemente unas con otras. (Figura II-3. (c)). El régimen semidiluido es caracterizado por que las micelas empiezan a generar una red al momento de enredarse unas con otras con un tamaño de malla (longitud hidrodinámica  $\xi$ ) más grande que la longitud de persistencia de las micelas. (Cates & Fielding, 2006). El régimen concentrado se alcanzará cuando esta longitud hidrodinámica sea menor a la longitud de persistencia.

Aunque se han reportado fenómenos no newtonianos muy interesantes en el régimen diluido como el de engrosamiento de soluciones de CTAT (Müller, Torres, & Sáez, 2004), este trabajo se centrará en sistemas semidiluidos, ya que esta característica de entrelazamiento les brinda las propiedades viscoelásticas.

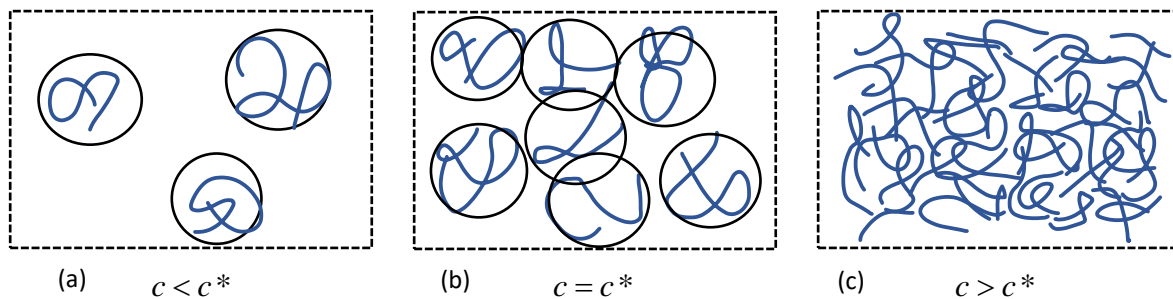


Figura II-3 (Brochard & Gennes, 1977). Representación de concentración para régimen diluido a semidiluido. (a) Diluido, (b) concentración de traslape, (c) semidiluido.

Cates (1987) fue el pionero en deducir la dinámica de este tipo de sistemas con el modelo de polímeros vivientes. Para entender su desarrollo, será necesario introducir la teoría de polímeros en la cual se basó. Es decir, el modelo de la dinámica de una cadena polimérica “aislada” (modelo de Rouse) y la dinámica cuando esta cadena está interactuando con otras cadenas vecinas

(reptación). El movimiento de una cadena de este tipo es representado por movimientos brownianos.

## 2.1 Movimiento Browniano

El movimiento browniano es considerado un proceso difusivo que domina varios fenómenos dependientes tanto del tiempo como la viscoelasticidad, difusión, birrefringencia y la dispersión de luz dinámica (Edwards, 1986).

El movimiento browniano representa un desplazamiento incontrolado y aleatorio provocado por las partículas del fluido, debido a las constantes colisiones entre moléculas. Por lo que, este fenómeno será mucho más grande en un líquido con baja viscosidad, con partículas más pequeñas y/o a altas temperaturas (Edwards, 1986).

La ecuación fenomenológica del movimiento browniano puede escribirse de dos formas, con la ecuación de Smoluchowski y la ecuación de Langevin (Edwards, 1986). La ecuación de Smoluchowski se deriva de una generalización de la ecuación de difusión y es de gran importancia en los procesos de la termodinámica irreversible, y la ecuación de Langevin es capaz de describir un amplio rango de procesos estocásticos de una manera más sencilla (Edwards, 1986).

La difusión en una sola dimensión puede ser descrita por la ley de Fick, la cual establece que, si la concentración no es uniforme, existirá un flux, el cual será proporcional a los cambios de concentración respecto al espacio:

$$j(x,t) = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (11.4)$$

Donde  $D$  representa una constante de difusión, que en equilibrio sigue la relación de Einstein,

$D = \frac{k_B T}{\zeta}$ . Esta relación establece que los movimientos térmicos están relacionados con la

cantidad  $\zeta$ , constante de fricción, que determina la respuesta de fuerzas externas. Estas fuerzas externas son ejercidas con un potencial externo  $U(x)$ , que permite que las partículas posean una velocidad promedio diferente de cero. De esta manera el flux puede escribirse como:

$$j = -\frac{1}{\zeta} \left( k_B T \frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial U}{\partial x} \right). \quad (11.5)$$

Que, junto a la ecuación de continuidad, nos dará una ecuación de difusión, la cual es llamada *ecuación de Smoluchowski*.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\zeta} \left( k_B T \frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial U}{\partial x} \right) \quad (11.6)$$

De igual manera, la *ecuación de Langevin* describe el movimiento browniano aleatorio de una partícula en un fluido debido a las colisiones con las moléculas del fluido, pero con la diferencia de que Langevin describió la interacción de la partícula coloidal con las partículas del solvente asumiendo que las partículas coloidales son significativamente más grandes que las moléculas en el líquido, pero lo suficientemente pequeñas como para que las colisiones modifiquen el desplazamiento de éstas:

$$\zeta \frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} + \theta(t). \quad (11.7)$$

Físicamente, la fuerza aleatoria  $\theta(t)$  representa la suma de las fuerzas proveniente de las incesantes colisiones de las moléculas del fluido con la partícula browniana, la cual puede ser definida mediante la función de correlación de pares. Como no se puede saber exactamente la dependencia del tiempo de esta fuerza es considerada como una variable estocástica. Aunque dependiendo el modelo físico muchas distribuciones pueden usarse para describir  $\theta(t)$ . Aquí se presentara una distribución de tipo Gaussiana, que sería equivalente al descrito en la ecuación de Smoluchowski (Edwards, 1986), donde  $\theta(t)$  es caracterizado por el momento:

$$\langle \theta(t) \rangle = 0 \quad \langle \theta(t) \theta(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta(t - t'). \quad (11.8)$$

La teoría del movimiento Browniano puede ser generalizada para casos con muchas variables. La forma canónica para ecuaciones de Langevin acopladas, para la cual muchas propiedades han sido probadas, es un grupo de variables  $\underline{\Psi}$ , la cual puede describirse como (Doi & Onuki, 1992; Milner, 1993):

$$\dot{\underline{\Psi}} = (\underline{P} + \underline{\Gamma}) \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\Psi}} = \underline{\theta}. \quad (II.9)$$

Donde  $\underline{P}$  y  $\underline{\Gamma}$  son las matrices de Poisson-Bracket y de Onsager. El tensor de Poisson-Bracket conserva la energía libre, mientras que el tensor de Onsager es disipativo.

## 2.2 Modelo de Rouse

El modelo de Rouse describe el movimiento de una cadena aislada y se ha vuelto la base para explicar la dinámica de las soluciones poliméricas. Este modelo se desarrolla tomando en cuenta el movimiento browniano de una cadena polimérica representada por una serie de cuentas conectadas por resortes que simbolizan la cadena polimérica; es decir, una cadena Gaussiana (Fig. II-4). Es importante hacer notar, que la representación de cuentas y resortes es totalmente mecánica, y no se deben confundir las cuentas con los monómeros ni los enlaces con los resortes.

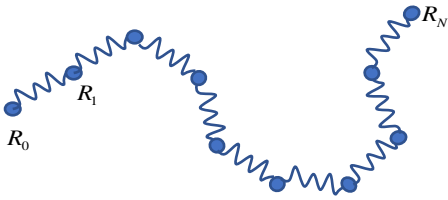


Figura II-4. (Edwards, 1986). Representación de una cadena Gaussiana. Modelo de resorte-cuenta.

Si se asume que las cuentas experimentan toda la fuerza de arrastre proporcional a desplazarse a través del solvente con una cierta velocidad, entonces la posición de las cuentas  $R_n(t)$  satisface la ecuación de Langevin. (Ecuación II.7). Utilizando la energía para una cadena Gaussiana,

$$U = \frac{1}{2} k \sum_{n=1}^N (R_n - R_{n-1})^2, \text{ donde } k \text{ es la constante del resorte, definida como } k = \frac{3k_B T}{b^2}, \text{ } b \text{ es la}$$

longitud del resorte (junto con la cantidad de segmentos  $N$ ,  $b$  puede representar la longitud de contorno de la cadena  $L$ ), la ecuación de Langevin se puede escribir de manera lineal:

$$\zeta \frac{dR_n}{dt} = -k(2R_n - R_{n+1} - R_{n-1}) + \theta_n. \quad (II.10)$$

Donde puede apreciarse que el modelo toma en cuenta las interacciones con las cuentas o posiciones vecinas, por ejemplo, la cuenta (o posición)  $R_4$  se verá afectada por  $R_3$  y  $R_5$ , mientras que la cuenta  $R_0$  solo se verá afectada por  $R_1$  al ser una posición de los extremos.

Utilizando de fundamentos a las cadenas Gaussianas para describir la distribución de las fuerzas aleatorias  $\theta_n$  (ecuación II.10) y llevando la ecuación (II.7) a una representación del continuo, la ecuación de Rouse para describir el movimiento aleatorio de una cadena polimérica en un régimen diluido es:

$$\zeta \frac{\partial R_n}{\partial t} = k \frac{\partial^2 R_n}{\partial n^2} + \theta_n \quad (II.11)$$

### 2.3 Modelo del tubo

El modelo del tubo ayuda a entender las interacciones entre las micelas y sus vecinas, deduce cómo pueden desplazarse de las cadenas poliméricas cuando estas se encuentran en un régimen semidiluido (Edwards, 1986; Cates & Buildings, 2006)

En esta configuración, se imagina que la cadena polimérica está situada en una posición arbitraria dentro del volumen del sistema y que junto a ella habrá muchas otras cadenas que le impedirán moverse. Estas cadenas serán obstáculos para su dinámica (representados por círculos en figura (II.5)). Con todos los obstáculos alrededor, la cadena polimérica sólo podrá moverse mediante difusión en una región en forma de tubo (creada por la posición de los obstáculos) con una extensión de la misma escala a la longitud de la cadena (Brochard & Gennes, 1977; Edwards, 1986).

Brochard y Gennes (1977) observaron un movimiento aleatorio de la cadena polimérica en la región del tubo, como consecuencia de la cinética y las interacciones con otras micelas. Es decir, si la cadena se mueve hacia la derecha, una parte del tubo desaparecerá y se creará una nueva sección de tubo que se convertirá en una restricción para el resto de las cadenas. Este proceso

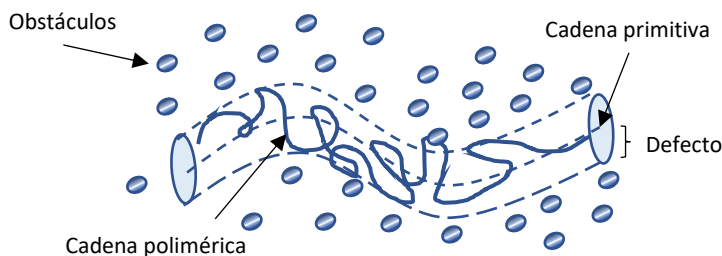


Figura II-5. Representación esquemática del modelo del tubo. Dibujo realizado en base a la ilustración del (Cates & Buildings, n.d.)



puede ser descrito como movimientos brownianos de cadena libre (modelo de Rouse), e introduce el termino de reptación (Edwards, 1986).

## 2.4 Reptación

La teoría de reptación propuesta por Brochard & Gennes (1977) deduce la dinámica de las cadenas poliméricas en régimen semidiluido. Se basa en el movimiento de la teoría de Rouse a través de una región descrita en el modelo del tubo, pero tomando en cuenta la persistente creación de nuevas regiones “del tubo” con forme la cadena se está desplazando.

Para simplificar esto, se pensará que la cadena se encuentra totalmente extendida, cadena primitiva, con longitud de contorno  $s$ , (Figura II-5, línea punteada) presunción correcta para cadenas largas y escalas de tiempo grandes. La dinámica de la cadena *primitiva* es caracterizada por las siguientes suposiciones:

- La cadena primitiva tiene una longitud de contorno  $L$ . No existen fluctuaciones en el tamaño de la cadena y esta no puede romperse.
- Puede moverse solamente hacia delante o atrás a lo largo de sí misma con una constante de difusión  $D_s$ . Su movimiento es totalmente reptativo.
- La conformación de la cadena primitiva es gaussiana (ver modelo de Rouse).

La constante de difusión  $D_s$  es comparable con la constante de difusión del modelo de Rouse  $k/\zeta$  (ecuación II.11), por lo tanto

$$D_s = \frac{k_B T}{N \zeta} \quad (II.12)$$

Ahora, centrándonos en la dinámica de la cadena primitiva desde el punto de vista de Edwards (1986) (Figura -6), tenemos una cadena atrapada en cierta región representada por un tubo a un tiempo  $t=0$ . Al pasar el tiempo, la cadena relaja y empieza a reptar, la parte de la cadena  $\overline{CD}$  permanece en el tubo original, mientras que las partes  $\overline{AC}$  y  $\overline{DB}$  están en nuevo tubo. El desplazamiento total de la micela se determina cuando la región promedio del tubo original  $\Theta(t)$  ( $\overline{CD}$ ) tienda a cero. Si definimos a  $\Lambda$  como la probabilidad de que este segmento del tubo

permanezca en el tiempo,  $\langle \Theta(t) \rangle$  puede ser calculado con  $\langle \Theta(t) \rangle = \int_0^L \Lambda(s, t) ds$ . Se define  $\Lambda(\xi, t; s)$  la probabilidad de que la cadena primitiva se mueva una distancia  $\xi$ , de esta manera, cuando  $\xi = s$  la cadena habrá abandonado el tubo original. La probabilidad satisface una ecuación de difusión:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 \Lambda}{\partial \xi^2}. \quad (II.13)$$

La solución a esta ecuación de difusión es expresada como:

$$\Lambda(\xi, t; s) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2}{L} \text{sen}\left(\frac{p\pi s}{L}\right) \text{sen}\left(\frac{p\pi(s-\xi)}{L}\right) \exp(-p^2 t / \lambda_{rep})$$

$$\lambda_{rep} = \frac{L^2}{D_s \pi^2} \quad (II.14)$$

En la ecuación (II.14) se aprecia el término  $\lambda_{rep}$ , el tiempo de reptación o de desenredo, y es el tiempo requerido para que la cadena primitiva se *desenrede* de la región del tubo en la cual se encontraba confinada en tiempo  $t = 0$ .

Si se compara este tiempo de *reptación* con el tiempo de relajación de Rouse (obtenido de la solución a la ecuación (III-11) y la ecuación (III-13)).

$$\lambda_R = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad \lambda_{rep} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\zeta N^3 b^4}{k_b T a^2} \quad (II.15)$$

Se aprecia que, cuando la cadena es significativamente larga, los dos tiempos de relajación varían considerablemente, volviéndose  $\lambda_{rep}$  mucho más grande, demostrándose así el efecto significativo que ocasionan las cadenas vecinas en un régimen semidiluido.

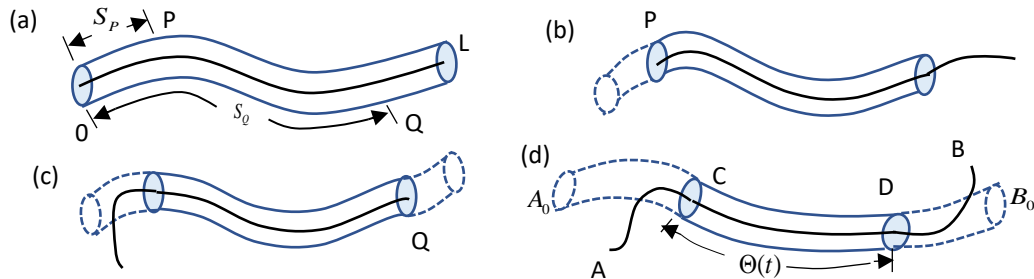


Figura II-6 (Edwards, 1986). Cuatro situaciones sucesivas de la reptación de una cadena. (a) Tubo original y su cadena primitiva. (b) y (c) Cadena moviéndose a la derecha o izquierda, parte de la cadena permanece en el tubo original. (d) Configuración a un tiempo  $t$ .

## 2.5 Polímeros vivientes

Tiempo después Cates (1987) propuso una extensión al modelo de reptación, incorporando un proceso de formación y rompimiento de la cadena, la cual puede describir adecuadamente la dinámica de las soluciones de micelas cilíndricas alargadas (Cates & Fielding, 2006). En este modelo microscópico, las WLMs son generalmente tratadas como objetos largos, flexibles y sin estructura, es decir muy parecidos a los polímeros, pero ya con la capacidad de estar continuamente estructurándose.

Para este modelo, Cates & Candau, (1990) asumen que los principales mecanismos de reacción son:

- Corte reversible de la cadena: la cadena se rompe y se forman dos cadenas poliméricas de menor tamaño. De igual manera dos cadenas poliméricas se unen para formar una más grande.
- Intercambio al final de la cadena e intercambio de uniones: parte de la cadena se desprende para ahora pertenecer a otra cadena polimérica. En este proceso no se modifica el número de cadenas poliméricas presentes.

Para estos mecanismos se tiene en cuenta que el rompimiento de las cadenas es un proceso unimolecular, el cual ocurre con la misma probabilidad por unidad de tiempo que por unidad de

longitud en toda la cadena, mientras que la recombinación es un proceso bimolecular, hay muchos “finales” de cadena, por lo que es poco probable que una cadena su vuelva a combinar con su pareja anterior.

Aún tomando en cuenta estas restricciones es posible que las ecuaciones acopladas de reacción-reptación sean descritas como un proceso estocástico unidimensional, donde el tiempo de relajación característico para la dinámica recombinación-ruptura de la micela será  $\lambda_{break}$ . Este tiempo está definido como el tiempo promedio necesario para que una micela de longitud  $L$  se rompa en dos piezas

Es importante recalcar, que el modelo de polímeros vivientes no omite la existencia de una relajación debido a la reptación del sistema, esta relajación estará incluida; pero será importante sólo si su tiempo de escala es comparable con la del sistema.

Dentro de su trabajo, Cates (1990) presentó algunos estudios sobre soluciones micelares que demostraron que, bajo condiciones especiales, las soluciones micelares pueden ser tratadas teóricamente como polímeros. Es decir que existe un régimen de parámetros en el que los tiempos de reptación de las micelas son tan largos que superan la escala de tiempo que caracteriza el equilibrio dinámico de la reacción de reestructuración.

### **3. Reología de WLMs**

Buhler et al. (1995); Cates (1987); Hoffmann et al. (1994) fueron los primeros en presentar trabajos sobre el comportamiento reológico lineal y no lineal de las micelas. Las soluciones con micelas esféricas presentan características de un fluido viscoso newtoniano (el esfuerzo aplicado al fluido es directamente proporcional a la velocidad de deformación). En cambio, cuando las micelas globulares crecen para formar micelas cilíndricas alargadas, el comportamiento reológico cambia considerablemente, proporcionando al sistema propiedades viscoelásticas.

Además de conservar las propiedades de un fluido viscoso, las WLMs también poseen las particularidades de un material elástico. Los materiales elásticos son aquellos que presentan una deformación reversible. Es decir, las WLMs tendrán propiedades viscoelásticas (Cates, 1988; Cates & Fielding, 2006)

El comportamiento viscoelástico de las WLMs se debe a su arreglo espacial. Las micelas se enredan unas con otras creando una red micelar. Esto debido a su dinámica, en donde intervienen los fenómenos tanto de reptación como de rompimiento reversible de las micelas. Esta característica propicia que la relajación de esfuerzos pueda ocurrir por reptación y/o reformación de las micelas, dependiendo del peso en los valores de los tiempos característicos de reptación  $\lambda_{rep}$  y el tiempo de ruptura  $\lambda_{break}$ . (Cates & Buildings, n.d.; Dreiss, 2007; Hoffmann, 1994; Stone, 2017). Se distinguen dos regímenes:

Si  $\lambda_{break} \gg \lambda_{rep}$ , el mecanismo dominante es la reptación y las micelas se comportan como un sistema poli-disperso, sin la dinámica de formación y deformación. En este caso el tiempo de relajación será igual al tiempo de reptación.

Si  $\lambda_{break} \ll \lambda_{rep}$ , el mecanismo dominante será el proceso de formación y deformación. El proceso de rompimiento y formación de las micelas ocurrirá a una escala mucho menor que las cadenas que están reptando fuera del tubo.

Por lo que, cuando la relación de  $\frac{\lambda_{rep}}{\lambda_{break}}$  (relación de Cates, 1990) sea mucho mayor a uno, el sistema presentará un comportamiento muy similar al Maxwelliano, es decir, el comportamiento maxweliano se debe a la existencia de rompimiento y formación de las micelas tubulares. Cates & Candau (1990), Soltero et al. (1999), Soltero et al. (1995) han demostrado que el comportamiento maxweliano es encontrado a bajas frecuencias y es caracterizado por tener un solo tiempo de relajación. Este tiempo de relajación está dado por los tiempos característicos de reptación y rompimiento de las micelas mediante (Cates, 1987) :

$$\lambda_0 = \left( \lambda_{rep} \lambda_{break} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (II.16)$$

La viscoelasticidad para los sistemas que pueden ser representados con un solo tiempo de relajación siguen un comportamiento reológico lineal que puede ser descrito con dos parámetros: un módulo elástico a frecuencias altas  $G_0$  ( $t=0$ ) y un tiempo de relajación  $\lambda_0$ .  $G_0$  es el módulo elástico medido a altas frecuencias. Estos parámetros están relacionados con el modelo de la ecuación de Maxwell, donde el módulo complejo  $G^*(\omega)$  es descrito por:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega). \quad (11.17)$$

El módulo elástico  $G'$  es la parte real de  $G^*$  y es conocido como el módulo de almacenamiento, cuyo valor está relacionado a la elasticidad almacenada en los sistemas viscoelásticos. El módulo viscoso  $G''$  es la parte imaginaria de  $G^*$ , este es conocido como módulo de pérdida; este valor es proporcional a la energía disipada como calor durante el flujo viscoso (Ezrahi, Tuval, & Aserin, 2006).  $G'$  y  $G''$  están definidas como:

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega\lambda_0}{1 + (\omega\lambda_0)^2} \quad G'(\omega) = G_0 \frac{(\omega\lambda_0)^2}{1 + (\omega\lambda_0)^2}. \quad (11.18)$$

El cruce de estas dos curvas nos dará el tiempo de relajación del sistema,  $\lambda_0 = 1/\omega_{cruce}$ . Este tiempo también puede ser determinado mediante la relación  $\eta_0 = G_0\lambda_0$ , donde  $\eta_0$  es la viscosidad a bajas rapidezces de deformación.

Las propiedades reológicas  $G_0, \eta_0, \lambda_0$  pueden obtenerse mediante pruebas ejecutadas en un reómetro. Estos dispositivos imponen un flujo cortante simple y miden el esfuerzo resultante, o bien, imponen un esfuerzo de corte y miden la rapidez de corte. Las pruebas más simples para medir las propiedades reológicas de un material son el experimento de flujo cortante oscilatorio de baja amplitud (SAOS), que brindará información sobre las propiedades viscoelásticas del material, y la prueba de flujo cortante simple estacionario, con el cual se pueden ver cómo cambian las propiedades ( $\sigma, \eta$ ) al deformar el material.

Cuando al sistema es altamente deformado (lo suficiente para modificar la estructura del sistema), las rapidezces de corte se vuelven suficientemente grandes para perturbar el sistema. Esto se debe a que, en fluidos complejos el flujo cortante produce cambios a la estructura del sistema, ocasionando fluctuaciones en las propiedades reológicas. En este proceso, el sistema se ve controlado por el mecanismo de reptación y presenta comportamientos reológicos no lineales más interesantes y también más complicados, tales como los son el adelgazamiento y engrosamiento al flujo, y transiciones de fase inducidas por el flujo (flujo bandeado) (Zana & Kaler, 2007).

### 3.1 Fenómeno de bandeo

Una de las propiedades reológicas no lineales que presentan las soluciones micelares tubulares es la transición inducida por el flujo, de una fase isotrópica a una fase nemática. Durante esta transformación estructural del sistema es posible observar un fenómeno conocido como flujo bandeado (Bautista et al., 2000).

El flujo bandeado se crea debido a que el flujo induce cambios de estructura en el fluido, siendo estos no homogéneos, por lo que para estabilizar el sistema se producen bandas con diferentes propiedades reológicas. Es decir, el flujo presenta bandas macroscópicas con diferente viscosidad y rapidez de corte a lo largo de la dirección del gradiente de velocidad o de la vorticidad (Schmitt et al, 1995). Esta zona de bandeo se puede apreciar en una gráfica de esfuerzo contra rapidez de deformación, donde se presenta una zona no monótona; es decir para un mismo esfuerzo se obtienen diferentes rapidez de corte.

La gráfica de esfuerzo-rapidez de corte, (Figura II-7) es similar a la gráfica de Presión-Volumen de van Der Waals. Ya que ambas poseen una discontinuidad dando coexistencia a dos fases. El fenómeno de bandeo también puede ser considerado una transición de fase de primer orden, de una fase isotrópica a una fase nemática (Fardin et al., 2012).

Bautista et al., (2000) han estudiado el comportamiento reológico de soluciones micelares; en su trabajo describe y clasifica las diferentes zonas que presentan estos sistemas cuando son sometidos a corte incluyendo la zona de bandeo (Figura II-7). A rapidez de corte por debajo de  $\dot{\gamma}_N$ , se tiene un comportamiento newtoniano; por arriba de esta rapidez de corte y antes de  $\dot{\gamma}_{c1}$ , se puede observar un comportamiento adelgazante (la viscosidad disminuye al incrementar la rapidez de corte). A partir del punto de rapidez de corte crítico  $\dot{\gamma}_{c1}$ , el sistema se empieza a desestabilizar, iniciando la parte multivaluada de la gráfica: flujo bandeado. Entre los valores de rapidez de deformación de  $\dot{\gamma}_M$  y  $\dot{\gamma}_m$  se observa una parte metaestable. Y, al llegar al segundo valor crítico de la rapidez de corte  $\dot{\gamma}_{c2}$ , el flujo se vuelve homogéneo de nuevo, presentando nuevamente un comportamiento newtoniano con una viscosidad más baja que la inicial.

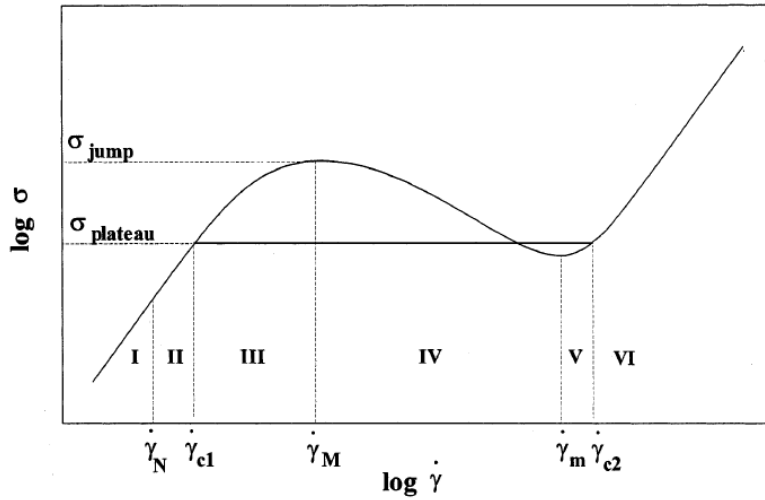


Figura II-7. Bautista et al. 2002. Curva no monotónica del esfuerzo contra la rapidez de deformación

### 3.2 Ecuaciones constitutivas

Comportamientos como los presentados en la Figura II-7 pueden ser representados por medio de ecuaciones constitutivas, que describen las relaciones de esfuerzo-deformación que las micelas tubulares presentan al reestructurarse.

Existen algunas ecuaciones constitutivas capaces de reproducir curvas constitutivas no monotónicas Figura II-7 como son la ecuación fenomenológica *Johnson-Segalman (JS)*, el modelo cinético *Bautista-Manero-Puig (BMP)* y el modelo microscópico de reptación para polímeros *Doi-Edwards (DE)* (Cromer et al., 2013).

#### Ecuación Johnson-Segalman

El modelo *JS* es una modificación del modelo de Maxwell contravariante. Este modelo supone que las “cadenas” de la red en el fluido complejo pueden deslizarse con una deformación puramente afín, donde el deslizamiento produce un campo de gradientes de velocidad efectivos:

$$\underline{\underline{L}} \equiv \nabla \underline{\underline{y}} - 2\underline{\underline{\zeta}} \underline{\underline{D}}. \quad (II.19)$$

*JS*, cambia la derivada contravariante del modelo contravariante de Maxwell por una nueva derivada convectiva de la forma:

$$\hat{\underline{\underline{\sigma}}} \equiv \frac{D \underline{\underline{\sigma}}}{Dt} - \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{L}}. \quad (II.20)$$



Y utilizando la ecuación de Maxwell con esta derivada convectiva resulta:

$$\underline{\underline{\sigma}} + \lambda_0 \hat{\underline{\underline{\sigma}}} = 2\eta_0 \underline{\underline{D}}. \quad (II.21)$$

Tiempo después, se llegó a la ecuación de JS partiendo de la teoría del modelo microscópico de la mancuerna, trayendo como resultado un nuevo término difusivo que fue incorporado a la ecuación original JS. (Fardin et al., 2012),  $\nabla \cdot \underline{\underline{\zeta}} \cdot \nabla \underline{\underline{\sigma}}$ , y obteniéndose así el modelo de JS-difusivo, que al escribirlo en términos de la constante  $a$ ,  $a \equiv 1 - 2\zeta$ , queda como:

$$\frac{D\underline{\underline{\sigma}}}{Dt} + \frac{\underline{\underline{\sigma}}}{\lambda_0} = a \left( \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{D}} \right) + \left( \underline{\underline{W}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{W}} \right) + 2G_0 \underline{\underline{D}} + \nabla \cdot \underline{\underline{\zeta}} \cdot \nabla \underline{\underline{\sigma}}. \quad (II.22)$$

estructural. Todos los parámetros pueden ser obtenidos mediante pruebas reológicas.

### Modelo Doi-Edwards

Es una ecuación constitutiva obtenida a partir del modelo de reptación (Brochard & Gennes, 1977; Edwards, 1986) (Sección II.2). A diferencia de las otras dos ecuaciones, éste es un modelo microscópico, en donde el esfuerzo está dado a través de las fuerzas intramoleculares y está directamente relacionado a la orientación de los vectores de posición (tangentes a la cadena primitiva en el modelo de reptación) (Ecuación II-13), y la fuerza de tensión está relacionada a la longitud de contorno de la cadena polimérica o el cilindro micelar  $L$ . De esta manera, el esfuerzo puede ser determinado por dos cantidades, la longitud de contorno y la orientación de las cuentas,  $\underline{\underline{u}}(s)$  (Edwards, 1986).

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{c}{N} \frac{3k_B T}{Nb^2} \left\langle \int_0^L L(t) \left( \underline{\underline{u}}(s,t) \underline{\underline{u}}'(s,t) - 1/3 \underline{\underline{\delta}} \right) \right\rangle. \quad (II.23)$$

La deducción de la ecuación puede realizarse al introducir la aproximación de alineamiento independiente de cada cadena. Larson (2012), que establece que la cadena primitiva permanece en equilibrio, es decir, orienta las cadenas sin estirarlas e ignora la orientación del tubo donde originalmente estaba la cadena y la parte del nuevo tubo que es ahora ocupado por una sección de la micela. Designando la siguiente regla de transformación:

$$\tilde{\underline{u}}(s) = \frac{\underline{E} \cdot \underline{u}(s)}{|\underline{E} \cdot \underline{u}(s)|}. \quad (II.24)$$

Donde  $\tilde{\underline{u}}(s)$  representa el vector unitario tangente a la cadena primitiva después de ser deformado y  $\underline{E}$  el tensor de deformación. Utilizando esta simplificación, el término  $\langle \underline{u}(s,t)\underline{u}'(s,t) - 1/3 \underline{\delta} \rangle$  es obtenido de una función de distribución de probabilidad calculada como en la Sección II-2.4:

$$\langle \underline{u}(s,t)\underline{u}'(s,t) - 1/3 \underline{\delta} \rangle = \int_{-\infty}^t \frac{\partial}{\partial t'} \Lambda(s,t-t') \underline{Q}(\underline{E}(t,t')) dt'. \quad (II.25)$$

Donde el tensor  $\underline{Q}$  es derivado de la energía libre y es conocido como el tensor geométrico de universal de Osaki (Larson, 1988). Sustituyendo en la Ecuación II-20, el tensor de esfuerzos queda como:

$$\underline{\sigma} = G_0 \int_{-\infty}^t \left( \frac{\partial}{\partial t} \Lambda(t-t') \right) \underline{Q}(E(t,t')) dt'. \quad (II.26)$$

Que es conocido como el modelo de reptación de Doi-Edwards y se ha demostrado que puede reproducir fenómenos como el adelgazamiento.

### Modelo Bautista-Manero-Puig (BMP)

El modelo BMP (Bautista, Manero y Puig; Bautista et al. 2007) obtenido con base en la termodinámica irreversible extendida (EIT) predice el comportamiento no lineal de las soluciones micelares y otros fluidos complejos. El modelo consta de la ecuación de Maxwell contravariante y una ecuación cinética que describe el cambio estructural inducido por el flujo:

$$\begin{aligned} \underline{\sigma} + \frac{\eta}{G_0} \overset{\nabla}{\underline{\sigma}} &= 2\eta \underline{D} & \text{a)} \\ \frac{d\eta^{-1}}{dt} &= \frac{1}{\lambda} \left( \frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta} \right) + \kappa \left( \frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta} \right) \underline{\sigma} : \underline{D} & \text{b)} \end{aligned} \quad (II.27)$$

Donde  $\underline{\underline{\sigma}}^\nabla$  representa la derivada convectiva superior del tensor de esfuerzos.  $G_0$  es el módulo elástico medido a altas frecuencias. El tensor de rapidez de deformación está dado por  $\underline{\underline{D}}$ ,  $\eta, \eta_0, \eta_\infty$  simbolizan la viscosidad, viscosidad a bajo y elevado corte, respectivamente. Al analizar la ecuación cinética del modelo BMP (II.27-b), se puede observar que el término  $1/\lambda(1/\eta_0 - 1/\eta)$  representa la formación de las micelas. Es decir, la estructuración de las micelas con una constante de estructuración  $\lambda^{-1}$ . El otro término de esta ecuación  $\kappa(1/\eta_0 - 1/\eta)\underline{\underline{\sigma}}:\underline{\underline{D}}$  brinda información sobre el rompimiento de las micelas.  $\kappa$  es interpretado como una constante de destrucción de la micela, mientras que el término  $\underline{\underline{\sigma}}:\underline{\underline{D}}$  está definida como el trabajo necesario para inducir modificaciones en la estructura.

La Ecuación (II.27) puede ser simplificada si se trabaja en régimen permanente, multiplicando la Ecuación (II.27-b) por el tiempo de relajación estructural  $\lambda$  para casos donde el sistema este fuertemente estructurado. Es decir, con  $\lambda \approx \lambda_\infty$ , y  $\kappa = G_0^{-1}$  (por análisis dimensional) la Ecuación (II.27-b) es reducida a:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = \frac{1 + (\lambda/G_0)(\lambda_0/\lambda_\infty)(\underline{\underline{\sigma}}:\underline{\underline{D}})}{1 + (\lambda/G_0)(\underline{\underline{\sigma}}:\underline{\underline{D}})} = A \quad (II.28)$$

$$\lambda_0 = \frac{\eta_0}{G_0} \quad \text{y} \quad \lambda_\infty = \frac{\eta_\infty}{G_0}$$

El término  $\eta_0/\eta$  está definido como  $A$ , un parámetro estructural en función de las variables  $(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})$  que puede considerarse como una medida de las desviaciones de la estructura inducidas por el flujo desde un estado de referencia (Manero et al. 2002). La función  $A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})$  es multiplicada a la Ecuación (II.27-a) para obtener una ecuación constitutiva para soluciones micelares fuertemente estructuradas:

$$\underline{\underline{\sigma}} + \frac{\lambda_0}{A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})} \underline{\underline{\sigma}}^\nabla = 2G_0 \frac{\lambda_0}{A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})} \underline{\underline{D}}. \quad (II.29)$$

## **4. Inestabilidades**

Los fluidos complejos presentan una serie de inestabilidades cuando estos son sometidos a flujo, que pueden ser originadas por transiciones de fase y/o el aumento de fluctuaciones de concentración. Las inestabilidades han sido observadas en fenómenos como el flujo bandeado, donde el sistema presenta bandas macroscópicas con diferente viscosidad y estructura a lo largo del gradiente de velocidad. Se creía que esta inestabilidad era ocasionada únicamente por inestabilidades mecánicas. Es decir, solo se presentaría cuando la curva de esfuerzo contra rapidez de deformación tuviera una pendiente negativa (Figura II-7).

En investigaciones con polímeros semidiluidos (Doi & Onuki, 1992; Edwards, 1986; Milner, 1993), se observó un fenómeno de turbidez alrededor del punto crítico, zona de transición de fase. Estas observaciones llevaron a que las inestabilidades no eran únicamente debidas a las fluctuaciones del esfuerzo si no que también deberían estar acopladas a la concentración.

De esta manera el acoplamiento del esfuerzo con la concentración incrementa la inestabilidad mecánica en las regiones de menor esfuerzo, y con esto ampliar la región de inestabilidades para incluir partes que antes no eran consideradas inestables en la curva de esfuerzo vs rapidez de corte (Cromer et al., 2013).

El acoplamiento entre el flujo y la concentración puede ser explicado a través de la teoría desarrollada por Helfand y Fredrickson (1989), Doi y Onuki (1992) y Milner (1993). Ellos desarrollaron una ecuación dinámica de fluctuaciones de concentración basado en el modelo de dos fluidos de Gennes (Brochard & Gennes, 1977). Estas ecuaciones incluyen el acoplamiento de fluctuaciones de concentración, velocidad y esfuerzo a través de la ecuación de Langevin de transporte de masa, las ecuaciones de Navier-Stokes y una ecuación constitutiva que relaciona el esfuerzo con la historia de deformación.

### **4.1 Fluctuaciones de concentración. Acoplamiento flujo-concentración.**

Cuando los fluidos complejos son sometidos a corte presentan cambios estructurales que provocan que la concentración del sistema se vuelva no homogéneo durante el flujo debido a la migración del polímero o de los “tubos” micelares. Esto conlleva a inestabilidades. La distribución

de la concentración puede ser modificada de dos maneras, por difusión de la masa del polímero y por un desbalance de fuerzas elásticas que desplazan al polímero.

De esta manera, las inestabilidades conducidas por el acoplamiento entre las fluctuaciones de esfuerzo y concentración se dan por una no homogeneidad en la concentración provocando que el esfuerzo aumente en regiones más concentradas, la cual fue actualmente probado por (Caiazza et al., 2019) mediante técnicas de microfluídica y reología utilizando un sistema micelar de CTAB/NaSal.

Para entender el fenómeno acoplamiento flujo-concentración, se abordará el ejemplo utilizado por Ji & Helfand (1995), donde se considera una solución polimérica o de micelas cilíndricas que es sometida a un flujo cortante simple.

Si se examinan los esfuerzos que el corte ocasiona a cada elemento de volumen, se verá que, para que un sistema uniforme las caras opuestas del elemento de volumen poseerán fuerzas de igual magnitud, pero opuestas, por lo que no se presentara un esfuerzo neto. (Figura II-8. a).

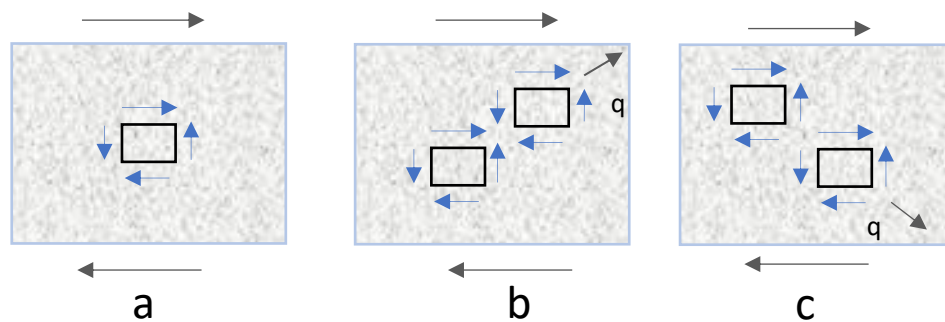


Figura II-8. Elemento de volumen de una solución polimérica sometida a un flujo cortante de la teoría de Helfand (1995). a) Esfuerzos cortantes aplicados en la superficie del elemento de volumen en un sistema uniforme. b) Esfuerzos cortantes en una región concentrada con fluctuaciones en dirección  $q_x = q_y$ . c) Esfuerzos cortantes en una región concentrada con fluctuaciones en dirección  $q_x = -q_y$ .

Ahora, en un sistema donde el esfuerzo no es uniforme debido a las fluctuaciones de concentración que presenta, sabemos que la viscosidad varía fuertemente con la concentración en fluidos complejos. Esto conlleva a mayores esfuerzos en las regiones con mayor concentración. Guiándonos en la Figura II-8.b, se observa que para fluctuaciones de concentración en la dirección  $q_x = q_y$  (donde  $x$  representa la velocidad,  $y$  el gradiente y  $z$  la vorticidad) existe un esfuerzo neto dentro del elemento del polímero empujándolo hacia la región de mayor concentración, es decir, contrario a la difusión (dirección representada con el vector de onda). Esto es debido a que

las dos superficies del elemento de volumen localizadas en las regiones más concentradas experimentan fuerzas mayores que las fuerzas en las dos superficies localizadas en las regiones menos concentradas. En consecuencia, la disipación de esta onda de concentración se vuelve más lenta o incluso puede incrementarse.

El efecto del esfuerzo del polímero claramente depende de la dirección de las fluctuaciones de concentración. Para una dirección  $q_x = -q_y$ , la fluctuación de concentración tenderá a caer rápidamente (Fig. II-8.c.). En este caso, los esfuerzos no homogéneos trabajan junto con la difusión para reducir las inhomogeneidades de la concentración.

Considerando estos dos casos, se verá que las fluctuaciones de concentración con vectores de onda en los cuadrantes 1 y 3 estarán siendo aumentados por el mecanismo de acoplamiento esfuerzo-concentración, mientras que en los cuadrantes 2 y 4 se estarán disminuyendo debido a este mismo fenómeno. (Fig. II-8).

Hashimoto & Kume (1992) y X.-L. Wu et al. (1991,1992) realizaron experimentos de dispersión de luz para probar la distribución anisotrópica en la intensidad de las fluctuaciones de concentración cuando ésta está acoplada con el flujo. En sus resultados se observaron patrones de dispersión muy característicos. Una de las principales peculiaridades de estos patrones es que poseen dos picos simétricos a un vector de onda finito. Esta peculiaridad que le da el nombre de patrones de “mariposas”, ya que estos picos pueden representarse como las alas de una mariposa (Fig I-1).

La posición de estos picos está relacionada a la “longitud mágica”, que es una longitud donde la velocidad de difusión es comparable con la velocidad de la relajación de esfuerzos  $l_m \sim (D\lambda)^{1/2}$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $\lambda$  el tiempo de relajación de esfuerzos.

La intensidad y posición de estos “picos” no pueden ser descritos con el modelo propuesto por Helfand & Fredrickson, (1989), debido a que éste sólo es válido para escalas de tiempo proporcionales a cuando la relajación del esfuerzo llegue un valor de equilibrio, es decir que la derivada del esfuerzo con respecto al tiempo tiende a cero. Pero la teoría donde el esfuerzo relaja rápidamente debe abandonarse cuando la escala del tiempo para el nacimiento, difusión y convección de las fluctuaciones de concentración se vuelven más pequeñas que el tiempo de

relajación de esfuerzos (Milner, 1993). Es decir, para números de onda mayores que el inverso de la longitud mágica  $q^*$ , la dinámica de los esfuerzos se vuelve importante, y si tomamos en cuenta esta dinámica del esfuerzo, entonces será posible predecir un patrón de dispersión cuya intensidad disminuya al incrementarse el vector de onda  $q$ , como es apreciado en los datos experimentales. De esta manera, fluctuaciones con una escala menor a la longitud mágica  $l_m$  produce esfuerzos en la red del polímero o micelas tubulares antes de que estas puedan ser disipadas (Milner, 1993).

Para números de onda muy pequeños, es decir cuando  $\dot{\gamma} \gg Dq^2$ , el mecanismo de convección es el que se vuelve importante, debido a que la velocidad de difusión es muy lenta durante este tiempo, provocando que las fluctuaciones decrezcan en esta zona. Como resultado, las inestabilidades nacen en las regiones de mayor crecimiento en las fluctuaciones, provocando un máximo en el patrón de dispersión posicionado en  $q = q^*$ .

De esta manera, activando el término convectivo  $k(t) = q + \dot{\gamma}tq_x\hat{e}_y$  en las fluctuaciones de concentración y utilizando una ecuación constitutiva que describa el esfuerzo con la historia de deformación del material, es posible predecir un patrón de dispersión para el sistema, utilizando las matrices de estabilidad  $\underline{\underline{\Omega}}$ , de Onsager  $\underline{\underline{\Gamma}}$  (definida a través de la cuadrática media del ruido térmico) y una matriz de correlación  $\underline{\underline{S}}$  para determinar el factor de estructura:

$$\frac{\partial \underline{\underline{\psi}}}{\partial t} + v_0 \cdot \nabla \underline{\underline{\psi}} + \underline{\underline{\Omega}} \cdot \underline{\underline{\psi}} = \underline{\underline{\theta}}_{\psi} \quad (11.30)$$

$$\frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial t} + v_0 \cdot \nabla \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{\Omega}} \cdot \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{\Omega}}^T = 2\underline{\underline{\Gamma}}, \quad (11.31)$$

donde  $\underline{\underline{\psi}}$  es un vector que representa las dinámicas de las fluctuaciones de concentración y el flujo.

Cuando las fluctuaciones de concentración son observadas en el plano velocidad-vorticidad, el efecto del esfuerzo cortante desaparece debido a que  $q_y = 0$  (Ji & Helfand, 1995). Sin embargo,

esta predilección puede ser modificada al incorporar el efecto convectivo, es decir, cambiando el coeficiente del esfuerzo cortante de  $2q_x q_y$ , que aparece para el plano  $x-y$ ,  $2(q_x q_y + \dot{\gamma} t q_x^2)$ . De esta manera, este coeficiente será siempre positivo en los cuadrantes 1 y 3 del plano  $x-y$  y positivo para toda la región del plano  $x-z$ , por lo tanto, tiende a aumentar las fluctuaciones de concentración en estas regiones de  $q$  (Saito et al., 2001).

Las soluciones de micelas cilíndricas alargadas (WMLs), al igual que los polímeros semidiluidos, también presentan un incremento en las fluctuaciones de concentración cuando ésta es acoplada al esfuerzo. Sistemas de soluciones micelares con CTAB y NaSal fueron estudiadas por Kadoma & van Egmond (1998, 1997), quienes observaron que los patrones de dispersión en soluciones micelares producidas con CTAB se veían afectados al variar el NaSal, y con esto, las fuerzas iónicas del sistema. En estos patrones, se podía apreciar que, al aumentar la cantidad de NaSal, la longitud característica  $q^*$  era desplazada hacia la derecha; es decir, las fluctuaciones de concentración se presentan a una escala mayor.

Al modificar las fuerzas iónicas, la longitud de la micela aumenta hasta formar sistemas de redes micelares conectados (Kadoma & van Egmond, 1998, 1997). Este fenómeno puede apreciarse por una disminución en  $\eta_0$ , mientras  $G_0$  permanece constante.

#### 4.2 Factor de estructura.

Los patrones de dispersión de luz son producidos por las inhomogeneidades espaciales en la luz dispersada, la cual es provocada por fluctuaciones en las propiedades ópticas de los materiales (en este caso, las fluctuaciones de concentración). La intensidad de la luz dispersada dará origen al factor de estructura  $S(q)$ .

El factor de estructura,  $S(q)$ , es definido como la transformada de Fourier de la función de correlación espacial de las fluctuaciones de concentración  $C(x) = \langle \delta c(x, t) \delta c(0, t) \rangle$  (Fischer et al., 2002):

$$S(q) = \frac{1}{c} \int \exp[-\underline{q} \cdot \underline{x}] \langle \delta c(0) \delta c(x) \rangle. \quad (II.32)$$



En una función de correlación típica para un sistema amorfo (Figura II-9),  $C(x)$  decrece con la posición hasta llegar a un valor no correlacionado con  $\delta c(0,t)$ ; es decir, a una distancia larga, la correlación entre  $\delta c(x,t)$  y  $\delta c(0,t)$  se pierde completamente. La longitud de escala sobre la cual la gráfica decrece es definida como la longitud de correlación,  $\xi_{corr}$ .

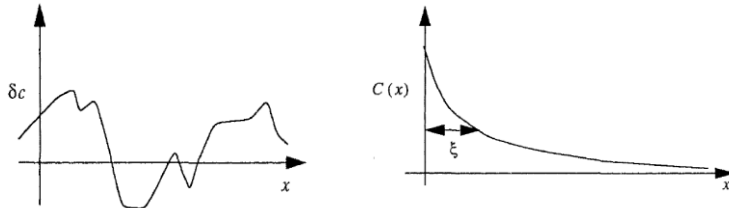


Figura II-9. (Fischer et al., 2002)  
Fluctuaciones de concentración y  
función de correlación espacial.

Las fluctuaciones de concentración pueden ser determinadas por técnicas ópticas como la dispersión de luz a un ángulo pequeño, SALS (por sus siglas en inglés). Esta técnica, se puede acoplar con técnicas reológicas (Rheo-SALS) para obtener simultáneamente información reológica y estructural del sistema, como tamaño, forma, orientación y distribución espacial.

### III. Metodología experimental.

Las pruebas experimentales para observar el aumento en las fluctuaciones de concentración en soluciones micelares cuando se le aplica un corte, fueron realizadas con tosilato de Cetil-trimetilamonio (CTAT) en presencia de cloruro de sodio (NaCl) mediante Rheo-SALS (mediciones simultáneas de propiedades reológicas y dispersión de luz).

El CTAT es un tensoactivo catiónico capaz de formar micelas cilíndricas alargadas (WLMs) incluso en ausencia de sales, y presentan inestabilidades cuando son sometidas a un flujo cortante simple. Este tensoactivo posee una concentración micelar crítica (CMC) y una concentración de formación de micelas cilíndricas (CRC) relativamente bajas, reportadas con valores de 0.01% y 0.04% en peso respectivamente, para una temperatura de 26 °C (Pal et al, 2012).

El sistema ha sido bien caracterizado por Soltero et al., (1996, 1995) en ausencia de sal y con la influencia de sales agregadas.(Bandyopadhyay & Sood, 2003; Gouveia & Müller, 2009; Torres et al., 2007;Macías et al., 2011). La Figura III-1 presenta el diagrama de fases para el sistema de CTAT/agua elaborado por Soltero et al.,(1995), en el se puede apreciar una temperatura de Kraft de  $25.5^{\circ}\text{C}$ . Debido a que en este trabajo nos interesa ver las fluctuaciones que ocurren durante la transición de la fase isotrópica a la nemática, las muestras serán preparadas dentro de la fase isotrópica a temperatura ambiente y por encima de la concentración de traslape. (2% a 20% en peso en CTAT)

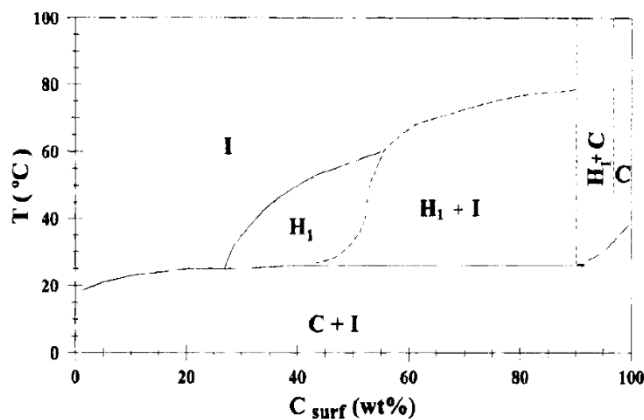


Figura III-1. Soltero et al. 1995. Diagrama de fases para el sistema CTAT/agua. Donde I: Isotrópico, C: Cristal, H: Hexagonal.

## 1. Preparación de muestras

Se realizaron una serie de muestras de soluciones micelares producidas con el tensoactivo catiónico CTAT (ver Tabla III-1).

- Sistemas CTAT/Agua.
- Sistemas CTAT/Agua/NaCl
- Sistemas CTAT/Agua/NaCl, a diferentes PH.

Tanto el tensoactivo CTAT como la sal NaCl fueron adquiridas en Sigma-Aldrich. El PH de las muestras fue ajustado incorporando gotas de ácido clorhídrico (HCl) a las soluciones antes de ser disueltas. Se utilizó el símbolo  $R$  para representar la relación molar de tensoactivo y sal en cada solución.

Tabla III-III-1. Concentraciones de CTAT y NaCl empleadas. (a) y b) sistemas CTAT/NaCl. c) Sistemas CTAT/Agua/NaCl a diferentes PH.

(a)			(b)			(c)		
CTAT [M]	NaCl [M]	R	CTAT [M]	NaCl [M]	R	CTAT [M]	NaCl [M]	PH
0.11	0.0088	0.08	0.04	0	0	0.11	0.11	1
0.11	0.0176	0.16	0.11	0	0	0.11	0.11	2
0.11	0.0275	0.25	0.24	0	0	0.11	0.11	3
0.11	0.055	0.5	0.39	0	0	0.11	0.11	4
0.11	0.0825	0.75	0.55	0	0	0.11	0.11	5
0.11	0.11	1	0.04	0.04	1	0.11	0.11	6.6
0.11	0.138	1.25	0.065	0.065	1			
0.11	0.165	1.5	0.09	0.09	1			
0.11	0.22	2	0.11	0.11	1			

$$R = \frac{[NaCl]}{[CTAT]} \quad (III.1)$$

Las muestras fueron preparadas pesando las cantidades adecuadas de tensoactivo y disolviendo en salmueras (soluciones con la relación correcta de NaCl) previamente preparadas utilizando agua destilada. Para su disolución, las muestras fueron llevadas a una temperatura de  $60^{\circ}C$  por 5 días, agitándolas ocasionalmente para asegurar la homogenización de esta. Posteriormente las muestras fueron almacenadas en un baño de agua a la temperatura de medición por 3 días para su estabilización. Antes de cada medición, las muestras fueron sujetas a agitación sónica por una hora para la eliminación de burbujas y homogenizar la muestra.

## 2. Mediciones reológicas

Las soluciones micelares presentan propiedades viscoelásticas. Estas propiedades son medidas por técnicas reológicas. Las pruebas reométricas fueron realizadas en un reómetro (Discovery HR-3, TA Instruments, USA). Los experimentos fueron efectuados utilizando una geometría de platos paralelos de 50 mm de diámetro, donde el plato inferior consta de un dispositivo capaz de controlar la temperatura (PELTIER) y el plato superior, el cual ejerce el par. Fue utilizado de cuarzo para poder incorporar un accesorio de SALS (ver sección IV-3). Se realizaron dos tipos de pruebas

experimentales: flujo cortante simple y flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud, ambos en estado estacionario.

*Prueba de flujo cortante simple.* Se realizaron en un rango de rapidez de deformación de  $0.01s^{-1}$  a  $100s^{-1}$ , estableciendo un tiempo de equilibrio de  $60s$  y un separación de platos de  $1000\mu m$ . Simultáneamente a estas mediciones, se realizaron mediciones de SALS en cada punto de equilibrio para obtener información sobre las fluctuaciones de concentración del sistema. Los patrones de dispersión fueron obtenidos en el plano  $x-z$ . (Figura III-2).

*Prueba de flujo cortante oscilatoria de pequeña amplitud (SAOS).* Se realizó en una región de  $0.1$  a  $300$  rad/s, aplicando una deformación del 10% y asegurando un régimen lineal según los resultados de la prueba de barrido de deformaciones. La separación entre platos usado fue de  $1000\mu m$ .

Todas las mediciones se realizaron a  $30^{\circ}C$ . También cabe mencionar que antes de cada prueba, se realizó un precorte con un  $\dot{\gamma}$  de  $0.01s^{-1}$  por  $100$  s, para eliminar toda memoria presente en el material. Con la finalidad de evitar la formación de burbujas y obtener mejores resultados en los patrones de dispersión, se realizaron primero las pruebas de flujo cortante simple y posteriormente, usando una alícuota, se realizaron las mediciones en flujo oscilatorio. El accesorio SALS fue calibrado una vez por semana usando una muestra de micropartículas de poliestireno.

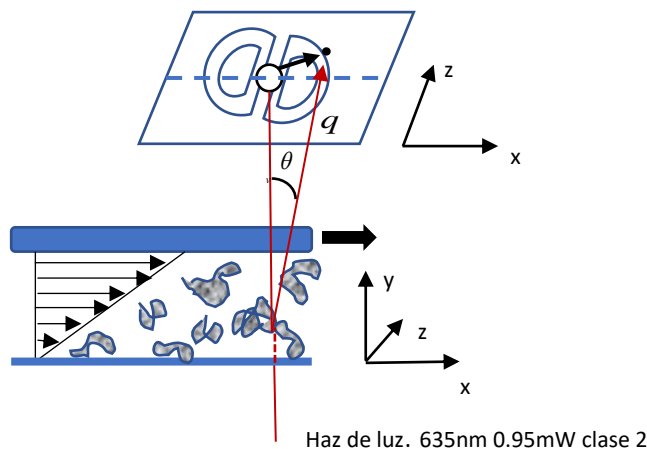


Figura III-2. Representación de flujo cortante simple y de obtención de patrones de dispersión mediante SALS en el plano  $x-z$

### 3. Dispersión de luz a ángulo pequeño, SALS

Las pruebas de dispersión de luz fueron realizadas en un equipo comercial (accesorio SALS, TA instruments, USA) durante las pruebas de flujo cortante simple. El equipo de SALS consta de una placa inferior (PELTIER) que, además de controlar la temperatura, posee una ventana de zafiro que permite que el láser tenga contacto con la muestra. Este equipo cuenta también una geometría circular plana (placas paralelas) de 50 mm de diámetro por 2 mm de espesor, fabricada con cuarzo transparente que permite que la luz dispersada se transmita, para ser recibida un conjunto de lentes y una cámara (Figura III-3).

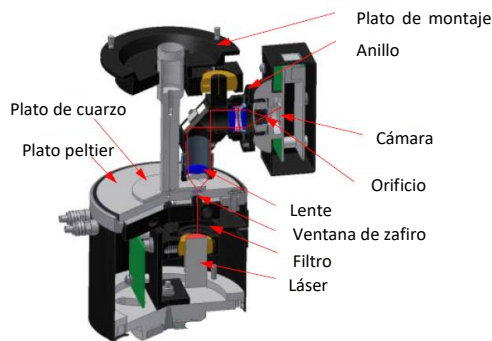


Figura III-3. Esquema proporcionado por TA de accesorio SALS de TA instruments.

Este equipo fue diseñado siguiendo la teoría de dispersión de MIE, que especifica que el tamaño de la partícula es directamente proporcional a la dispersión. Es decir, la dispersión de Mie produce una mayor difusión hacia el frente de ella y conforme aumenta el tamaño de la partícula, la dispersión también aumenta. El efecto es más notable cuando el tamaño del objeto es similar en escala a la longitud de onda de la radiación; en este caso el efecto es llamado difracción o dispersión. Muchas de las micelas producidas por moléculas tensoactivas tienen al menos una dimensión en el rango que puedan dispersar luz visible, por lo que se utiliza esta técnica (Instruments, n.d.).

Como se describió anteriormente, la muestra provoca un cambio en la dirección de la luz, el cual puede ser descrito por un vector de dispersión, que está definido como  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta/2)$  y el ángulo de dispersión es por el cual la dirección de la luz ha cambiado. En la Figura III-4,  $k_i$  representa la luz incidente y  $k_s$  la luz dispersada, las cuales tendrán la misma magnitud debido a que, a ángulos pequeños, la luz involucrada es prácticamente elástica.

El haz de luz es emitido por un láser de clase 2 de  $635\text{nm}$  y  $0.95\text{mW}$  que se encuentra acoplado a la parte inferior de la geometría. El rayo de luz atraviesa la muestra en dirección paralela al gradiente de velocidades, produciendo imágenes en el plano  $x-z$ . (Figura III-4). El equipo es capaz de medir la intensidad de luz dispersada a ángulos de dispersión  $\theta$  entre  $6^\circ$  y  $26.8^\circ$ , lo que da un rango de vectores de dispersión de  $1.38\mu\text{m}^{-1}$  a  $6.11\mu\text{m}^{-1}$ . El área efectiva del sensor de imagen es de  $6.6\text{mm}$  por  $5.3\text{mm}$  con pixeles efectivos de 1280 por 1024, y con un tamaño de pixel de  $5.2\mu\text{m}^2$

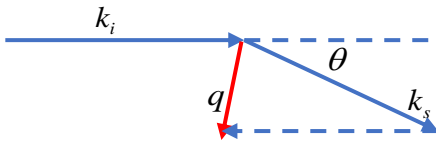


Figura III-4. Vector y ángulo de dispersión.

#### 4. Análisis de patrones de dispersión.

Los patrones de dispersión proporcionados por el equipo de dispersión SALS fueron analizadas mediante el programa imageJ mediante el cálculo del perfil radial, para obtener valores de intensidad para cada vector de onda.

Los valores de intensidad obtenidos de los patrones de dispersión fueron corregidos siguiendo las indicaciones de TA Instruments. Se utilizó un blanco de micropartículas de poliestireno con diámetro nominal de  $3\mu\text{m}$  al 2% en peso (adquirido en Sigma-Aldrich(Fluka)) y ajustando las intensidades de este patrón de dispersión con los datos calculados con el programa Mie Scattering de Philip Laven (European Broadcasting Union, Geneva, Switzerland) mediante un *factor óptico*, el cual fue usado para obtener los valores de intensidades en los patrones de las muestras de CTAT.

Para su análisis, a los patrones se les fue restado las dispersiones provocadas por el agua de la solución, y para obtener el valor del factor de estructura, la intensidad fue normalizada utilizando la intensidad obtenida a  $q = 0$  y sin realizar corte:

$$S(q, \dot{\gamma}) = \frac{I(q, \dot{\gamma})}{I(q = 0, \dot{\gamma} = 0)} \quad (\text{III.2})$$

Los resultados fueron comparados con las simulaciones de factores de estructuras obtenidas de la teoría HFMO, utilizando la ecuación constitutiva de reptación de Doi-Edwards (Sección II-3.2) y las propiedades reológicas obtenidas en las pruebas reométrica.

## IV. Resultados

En esta sección se presentan tanto los resultados experimentales como teóricos obtenidos del estudio del surfactante catiónico CTAT a distintas relaciones molares de sal NaCl. Los datos experimentales fueron conseguidos siguiendo la metodología experimental reportada en el capítulo anterior de este trabajo. Los resultados teóricos presentados en este trabajo fueron calculados siguiendo la teoría HFMO (Explicada detalladamente para modelo Doi-Edwards y BMP en el apéndice de este documento) y las ecuaciones conseguidas fueron resueltas utilizando el software Wolfram Mathematica.

### 1. Resultados experimentales

En esta sección, se analiza las estructuras del tensoactivo CTAT modificadas mediante la adición de sal y cambios en el pH, con el fin de analizar el fenómeno de acoplamiento flujo-concentración mediante pruebas reológicas y Reo-ópticas. Para esto, los resultados experimentales se encuentran divididos de la siguiente manera:

- Sistema CTAT/agua, en esta parte se analiza el efecto de la concentración en las propiedades reológicas. Adicional, se reportan los patrones de dispersión presentados para soluciones de CTAT de 0.04 M a 0.055 M para observar el acoplamiento flujo-concentración.
- CTAT/NaCl efecto iónico, presentando las propiedades reológicas al incorporar sal (NaCl) a una muestra de tensoactivo CTAT 0.11M en un rango de relación molar de  $0 < R \leq 2$ . Para observar el fenómeno de acoplamiento flujo-concentración, se reportan los patrones de dispersión obtenidos.
- CTAT/NaCl punto isoeléctrico, mostrando el efecto del pH en una solución de tensoactivo CTAT 0.11 M a una relación molar de NaCl  $R=1$ .

## 1.1 Sistema CTAT/Agua

La primera serie de pruebas reo-ópticas fueron realizadas a soluciones de tensoactivo CTAT en ausencia de sal. (Tabla III-1.b). En la Figura (IV-1) se observan los patrones de dispersión para concentraciones 0.04 y 0.55 M CTAT obtenidas durante la prueba de flujo, las cuales, a todas las rapidezces de corte examinadas presentan aparentemente una distribución homogénea en la concentración, sin fluctuaciones de concentración. En contraste, los reogramas anexos a los patrones de dispersión (Figura IV-1) muestran una inestabilidad representada por el fenómeno de bandeo. Esta misma tendencia es reportada para el resto de las soluciones de CTAT en ausencia de sal estudiadas (Tabla III-1.b).

Debido a que las imágenes conseguidas por medio de SALS suponen la inexistencia de fluctuaciones de concentración y que los reogramas presentan el fenómeno de flujo bandeado, se pensaría que el fenómeno posee una inestabilidad puramente mecánica. Pero, al tomar en cuenta los resultados reportados por Schmitt et al., (1995) se encuentra evidencia para decir que el sistema presenta una inestabilidad dada por la combinación de mecanismos tanto mecánicos como termodinámicos.

Schmitt et al. (1995), usando la aproximación de campo medio, señalan que la naturaleza y geometría de las fluctuaciones pueden ser predichas mediante un parámetro de acoplamiento

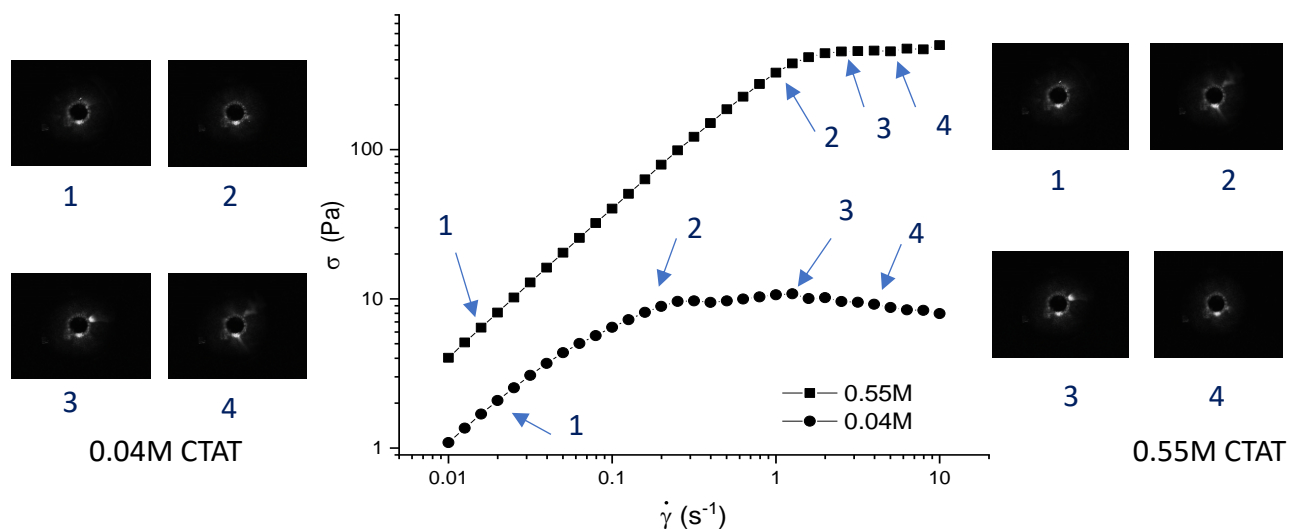


Figura IV-1. Curva de flujo cortante simple ilustrando la evolución de patrones de dispersión para diferentes concentraciones de CTAT en ausencia de NaCl. a) 0.04 M, y b) 0.55M



( $C$ ) y el coeficiente de difusión, donde señala que  $C$  es positiva si el flujo cortante induce una fase menos viscosa que la fase inicial. Al presentar el sistema CTAT un fenómeno de adelgazamiento para el intervalo de concentraciones estudiados (Figura IV-2) y que se reportan coeficientes de difusión positivo para sistemas con surfactantes catiónicos (Nemoto et al. 1995), se puede tener la certeza que el sistema presenta una inestabilidad creada tanto por el flujo como por las fluctuaciones de concentración.

Los resultados anteriores proponen que las soluciones de CTAT en ausencia de sal dispersan la luz en un ángulo muy pequeño ( $< 6^\circ$ ), haciéndolo indetectable para el equipo SALS utilizado en estos experimentos.

Los datos reológicos obtenidos concuerdan con los estudios publicados por Soltero et al., (1999, 1995), donde además de presentar adelgazamiento, el sistema CTAT/Agua muestra una disminución del tiempo de relajación  $\tau$  al aumentar la concentración, mientras que  $G_0$  y  $\eta_0$  se ven aumentados al incrementar la concentración.

El módulo  $G_0$  está relacionado con la longitud hidrodinámica mediante  $G_0 = k_B T / \xi^3$  indicando que, a concentraciones más altas, se tiene un  $\xi$  más pequeño; es decir, las micelas se encontrarán más enredadas.

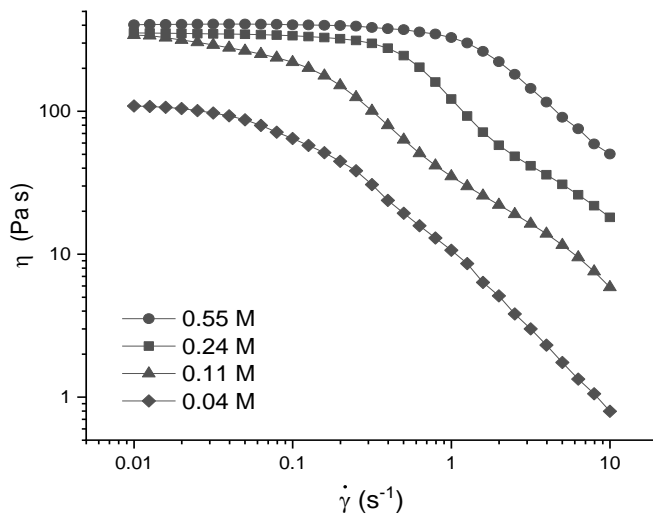


Figura IV-2. Grafica de viscosidad vs rapidez de deformacion para concentraciones 0.04, 0.11, 0.24 y 0.55 M de CTAT en ausencia de sal.

## 1.2 Sistema CTAT/NaCl, efecto iónico.

El efecto de sal en las fluctuaciones de concentración de las soluciones de tensoactivos catiónicos fueron estudiadas con una solución fija de CTAT 0.11M y variando la relación molar de sal (NaCl) de 0 a 2. Los resultados experimentales de las pruebas de SAOS para las soluciones de CTAT 0.11M a diferentes valores de R en NaCl están reportadas en la Figura (IV-3). Estos datos fueron comparados con las aproximaciones a los modelos de Doi-Edwards (D), Maxwell (M) y BMP (Sección III-3.2). Este último modelo se compone de la ecuación de Oldroyd-B acoplada a una ecuación cinética, que en régimen viscoelástico lineal se reduce al modelo de Jeffreys (J), las expresiones a estos modelos fueron tomadas de los artículos Manero et al. (2002) y Soltero et al. (1996).

Al examinar las gráficas, es posible apreciar que los datos para las soluciones de CTAT 0.11M se ajustan más al modelo de Jeffreys para todas las relaciones de sal examinadas y frecuencias estudiadas en este trabajo. También se observa que, como es descrito en Bautista et al., (2000); Pal et al., (2012); Torres et al., (2007) para soluciones tensoactivas, este sigue un comportamiento maxweliano a bajas frecuencias, y también un comportamiento muy cercano al de Doi-Edwards a  $\omega < 6 \text{ rad s}^{-1}$ , lo que hace pensar que nos encontramos cerca del límite de la región de una cinética lenta (proceso de rompimiento-deformación de las micelas); es decir, donde empieza a dominar el proceso de la cinética de las micelas. Arriba de frecuencias  $6 \text{ rad s}^{-1}$  se empieza a observar una notable separación al modelo tanto de Doi como de Maxwell, esto es debido al mecanismo de relajación involucrado. A altas frecuencias ( $\omega > 20 \text{ rad s}^{-1}$ ), se observa como el módulo  $G''$  tiende a un mínimo y posteriormente empieza a aumentar linealmente, esto debido a que a estas frecuencias, se ven involucrados los modos de relajación debido a movimientos tipo Rouse y a las fluctuaciones de longitud en el "tubo" (*breathing mode*). Y por lo tanto, el mejor modelo para describir esta serie de datos es el de Oldroyd-B acoplado a una ecuación cinética que toma en cuenta el rompimiento y la deformación de las micelas (Drye & Cates, 1992).

Aproximaciones a los tiempos de reptación  $\tau_{rep}$  y de rompimiento-formación  $\tau_{break}$  con base en la relación de Cates ( $\zeta = \tau_{break} / \tau_{rep}$ ) y la Ecuación II.16 se muestran en la Tabla IV-1. Estos tiempos de relajación, fueron aproximados con ayuda de las gráficas Cole-Cole (Figura IV-5), donde la frecuencia correspondiente a la separación del ajuste a Maxwell (semi círculo) representara  $\tau_{break}$  del material (Soltero et al., 1996). Los resultados de la Tabla IV-2 exhiben que, para este sistema, el tiempo de reptación es mayor a  $\tau_{break}$ . Siguiendo la relación  $\zeta = \tau_{break} / \tau_{rep}$ , es posible ver que para muestras de CTAT con relaciones molares por encima de  $R=0.16$ , efectivamente se encontraran en el régimen donde domina el mecanismo de la cinética de las micelas, ya que

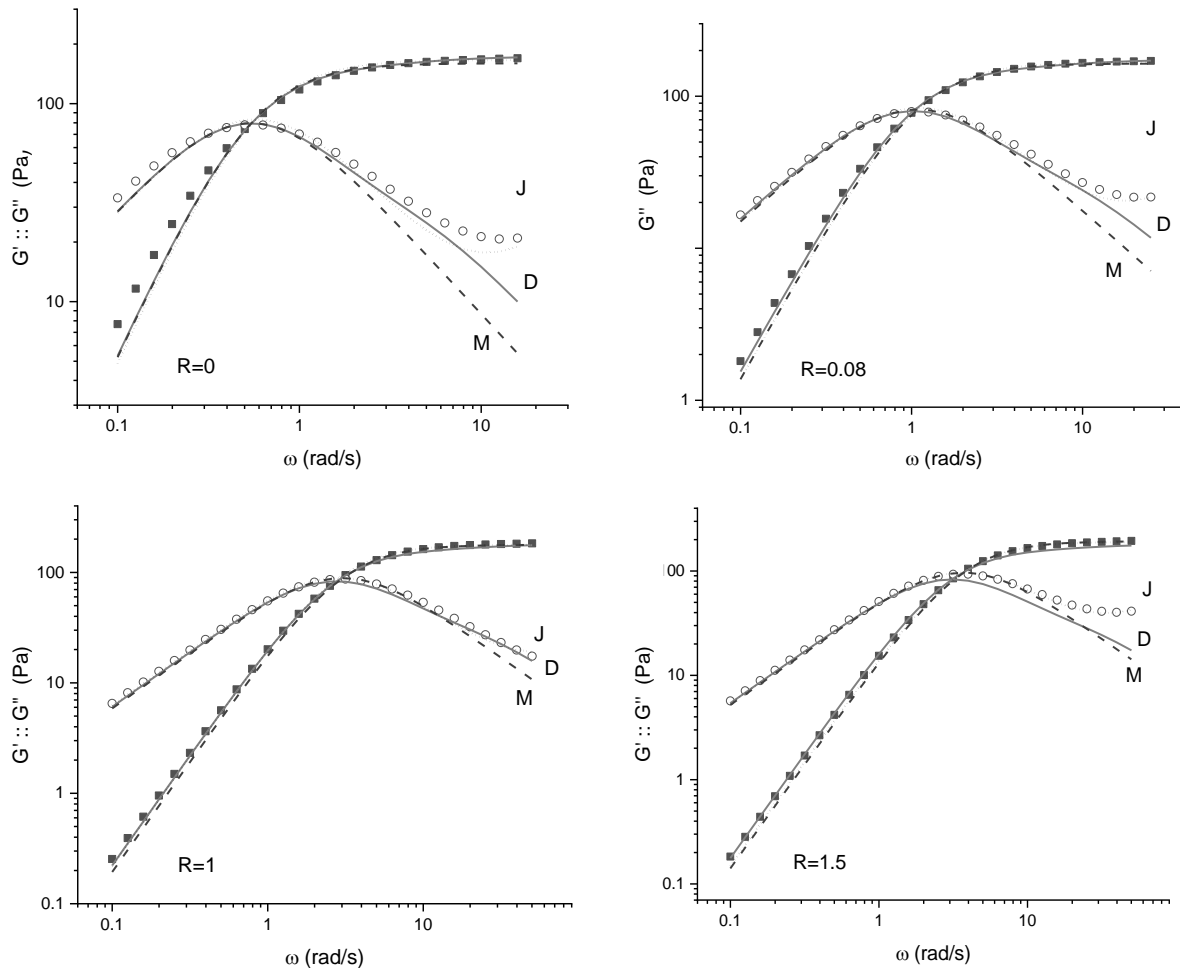


Figura IV-3. Módulos elásticos ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) en función de la frecuencia para una muestra de CTAT 0.11M a diferentes razones de NaCl ( $R$ ). Las líneas sólidas representan el ajuste de los datos al modelo de Doi Edwards (D), las líneas punteadas al modelo de Maxwell (M) y las líneas intermitentes al modelo de Jeffreys (J)

$\zeta \approx 0.1$  corresponde al límite de formación-rompimiento lento (Soltero et al., 1999).

En la Tabla IV-2 también se muestran aproximaciones de las longitudes características, longitud de contorno  $L_c$  y longitud hidrodinámica  $\xi$  calculadas con los parámetros reológicos y las Ecuaciones II.2, II.3 y II.14. Al aumentar la relación molar de sal, se observa una disminución en el tamaño de la micela, pero no se observa una modificación en el grado de entrelazado ( $\xi$ ). Este resultado podría deberse al proceso de relajación del material, que a mayores cantidades de NaCl tiende a entrar en el régimen de rompimiento rápido. Este fenómeno también puede ser explicado en términos de la formación de una red de micelas conectadas en vez de enredadas, explicando el comportamiento de  $\xi$  y el tiempo de relajación ( $\tau = 1/\omega_c$ ), donde se vería involucrado un nuevo proceso de relajación, el “deslizamiento” de las uniones a lo largo de la cadena.

Tabla IV-1. Parámetros reológicos de solución CTAT 0.11 M a varios valores de R.  $G_0$  puede ser determinado con la relación  $G_0 = \eta_0/\tau$ .

R	$\tau$ (s)	$\tau_{rep}$ (s)	$\zeta$	$\xi$ ( $\mu m$ )	$L_c$ ( $\mu m$ )
0	1.88	6	0.1	0.03	20.8
0.08	0.98	3.2	0.09	0.03	15.3
0.16	0.71	4.2	0.03	0.03	17.6
0.25	0.53	4.7	0.01	0.03	18.7
0.5	0.44	3.2	0.02	0.03	15.6
0.75	0.36	1.8	0.04	0.03	12
1	0.35	2	0.03	0.03	12
1.25	0.33	1.7	0.04	0.03	11.7
1.5	0.28	1.6	0.03	0.03	11
2	0.28	1.6	0.03	0.03	10.7

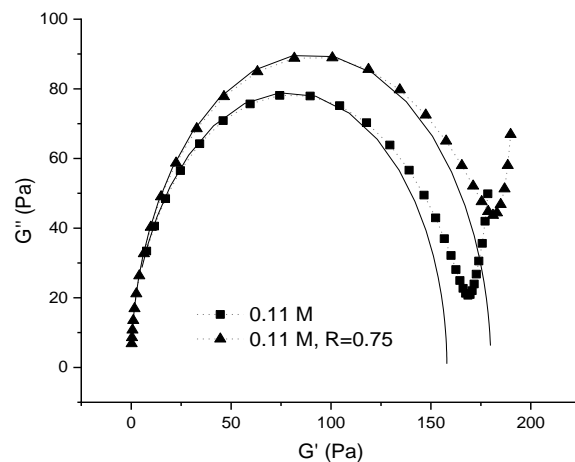


Figura IV-4. Graficas Cole-Cole de muestras CTAT 0.11M en ausencia de sal y a una relación molar de 0.75 en NaCl. Las líneas sólidas representan el mejor ajuste al modelo de Maxwell.

Con los resultados antes mencionados, se puede establecer que el mecanismo de relajación dominante en este sistema es el proceso de la cinética de rompimiento y formación de las micelas gigantes alargadas, por lo que es conveniente dejar de lado la teoría de reptación y enfocarse en ecuaciones constitutivas que involucren la cinética de rompimiento y formación de las micelas, como lo es la ecuación de BMP (Ecuación III-23).

Comparaciones entre  $\eta$  y  $|\eta^*|$  y su ajuste con el modelo *BMP* se muestran en la Figura IV-6. En estas gráficas, se puede apreciar que las muestras presentan un fenómeno de adelgazamiento a rapideces de deformación por encima de la crítica ( $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ ); esto, debido a que, al aplicar una rapidez de deformación crítica, las micelas tubulares alargadas que se encuentran enredadas, se

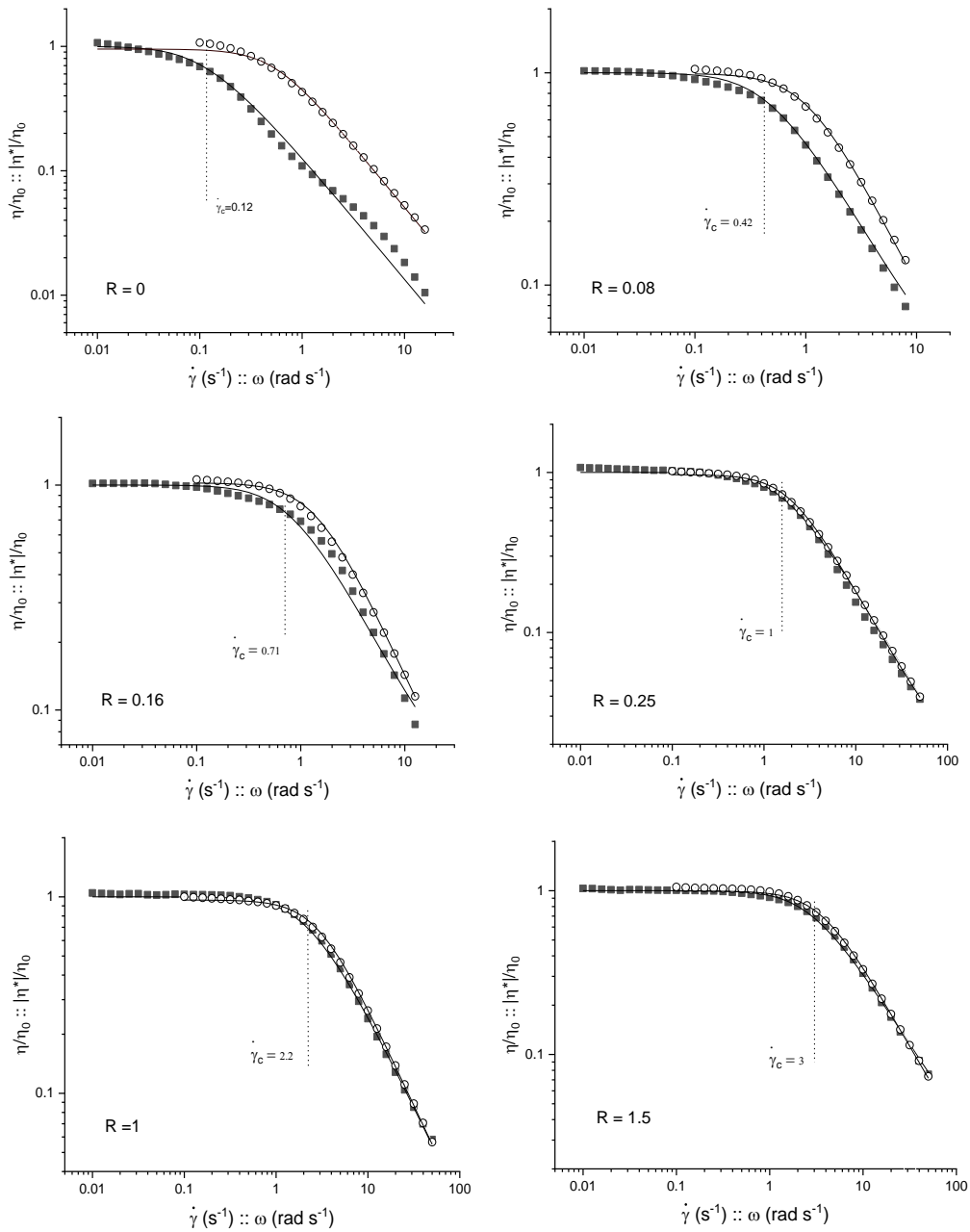


Figura IV-5. Viscosidad de corte y viscosidad compleja normalizadas con respecto a eta cero graficadas contra  $\dot{\gamma}$  y  $\omega$  para una muestra de CTAT 0.11M a distintas relaciones mol de NaCl (R). Donde los símbolos llenos representan  $\eta/\eta_0$  y los vacíos  $|\eta^*|/\eta_0$ . Las líneas sólidas son el ajuste con la ecuación de Jefferys y la punteada indica la posición de  $\dot{\gamma}_c$

empiezan a desenredar y orientar, provocando que la solución se vuelva anisotrópica, aumentando las fluctuaciones de concentración en el sistema. Los resultados presentados en Figura IV-6 revelan que, al aumentar la relación molar en sal, será necesario una rapidez de deformación más grande para “desenredar” las micelas, es decir  $\dot{\gamma}_c$  aumenta al aumentar R. En la Figura IV-6 también se aprecia una disminución de la viscosidad al aumentar la relación molar de NaCl, este fenómeno ha sido explicado en artículos anteriores (Bandyopadhyay & Sood, 2003) con el mecanismo de conexión de micelas antes descrito.

En trabajos publicados por Kadoma et al., (1997) para sistemas micelares de CTAB/NaSal establece que en  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$  el sistema se desvía de la regla de Cox-Merz (Milner, 1996). Esta regla establece que la viscosidad de corte ( $\eta$ ) y la viscosidad compleja ( $|\eta^*|$ ) son iguales cuando la velocidad de deformación y la frecuencia de oscilación son las mismas, es decir, Cox-Merz describe una relación entre las propiedades viscoelásticas lineales y no lineales que se mantiene en soluciones de macromoléculas enredadas, como es el caso de micelas cilíndricas alargadas (Kadoma et al., 1997). Para el sistema de CTAT/NaCl se puede observar que al contrario del sistema CTAB/NaSal, éste cumple la regla de Cox-Merz a relaciones molares altas de sal ( $R > 0.25$ ) (figura IV-6), desviándose  $\eta$  y  $|\eta^*|$  solo relaciones molares menores de 0.25 y/o en ausencia de sal e incluso a velocidades de deformación menores a  $\dot{\gamma}_c$ . Manero et al., (2002) explican esta desviación de la regla de Cox-Merz con base en el tiempo de relajación estructural  $\lambda$  y el tiempo de relajación de Maxwell a altas velocidades de deformación  $\lambda_\infty$ , en donde establece que la diferencia entre la viscosidad de corte y compleja serán despreciables cuando la relación  $\lambda/\lambda_\infty$  tienda a uno. Los resultados experimentales muestran una total correlación con los mostrados en Manero et al. (2002), ya que a  $R > 0.25$  dicha relación tiende a la unidad (Figura IV-7. b) y como se mostró en Figura IV-6 en este punto se empieza a satisfacer la regla de Cox-Merz.

Analizando los datos anteriores, es posible observar tres regiones (Figura IV-7). La primera región a  $R < 0.25$ , el cual representa el límite de un proceso de rompimiento-formación lento a rápido. Una segunda región comprendida en  $0.25 < R < 1.25$ , donde el mecanismo de cinética de formación de las micelas domina, empezando a crear una red micelar conectada, que se vuelve más estable con el aumento de sal, observado con la disminución de la viscosidad y el tiempo de

relajación con la concentración de sal, así como por el aumento en  $\dot{\gamma}_c$  al adicionar sal. Y una tercera región en  $R > 1.25$ , que, al presentar un máximo en  $G_0$  puede ser explicada con un proceso de desunión del ion tosilato debido al exceso de sal, como se propone por Bandyopadhyay & Sood, (2003).

Ahora bien, relacionando los datos reológicos con los cambios estructurales y la disposición espacial que fueron obtenidos mediante la técnica de dispersión de luz a ángulo pequeño (SALS) y que son mostradas en la figura IV-7.A, donde se observan los patrones de dispersión característicos (alas de mariposa) del acoplamiento entre el flujo y la concentración para diferentes concentraciones de NaCl y velocidades de deformación estudiadas. Se puede notar que, las fluctuaciones de concentración solo fueron apreciadas a relaciones de concentración de sal donde la regla de Cox-Merz empieza a cumplirse ( $R > 0.16$ ); es decir, en este punto la escala del nacimiento y disipación de las fluctuaciones de concentración es mayor y no es posible apreciarlas con los ángulos que maneja el equipo SALS utilizado. De igual manera, estos patrones característicos del acoplamiento del flujo con la concentración empezaron a apreciarse a  $\dot{\gamma} > 6 \text{ s}^{-1}$ , correspondiente a la región de bandeo y cuando el sistema se encontraba ya en el proceso de adelgazamiento. En la Figura (IV.7-. b y c) se muestran las intensidades del factor de estructura

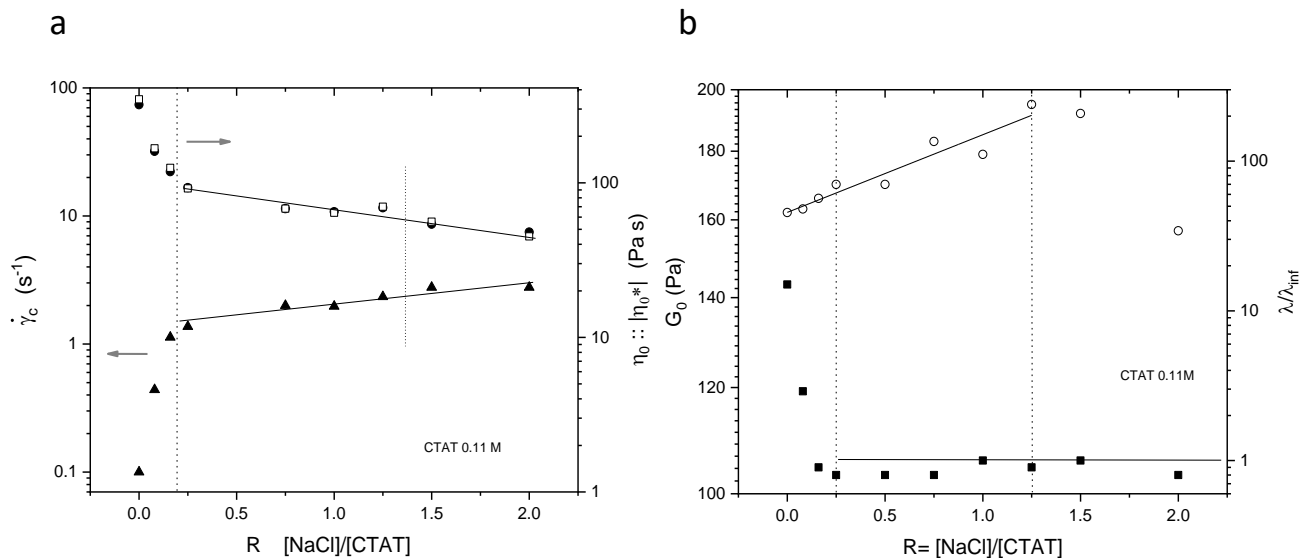


Figura IV-6. Resultados para una solución 0.11M a) Viscosidad de corte (círculos) y viscosidad compleja (cuadrados) a baja velocidad de deformación. Y rapidez de deformación crítica (triángulos) de una muestra CTAT 0.11M a distintas razones de NaCl (R). b) Modulo de almacenamiento a altas frecuencias  $G_0$  y  $\lambda/\lambda_\infty$  para distintas relaciones de Sal. Las líneas sólidas son guías y las líneas punteadas muestran las 3 regiones.

normalizadas en  $q_z = 0$ . En ellas, se aprecia que en la región dos, donde la estructura es más estructurada ( $\lambda \ll 1$ ) se tiene los valores más altos de intensidad (Figura IV-8. b).

Se encontró que la “escala mágica” para el CTAT 0.11M a  $R > 0.25$  se encuentra en una región de vector de onda de  $1.6$  a  $1.8 \mu\text{m}^{-1}$ , (Figura IV-7. b y c), al comparar la posición de estos picos máximos con la teoría *HFMO* calculados en vectores de onda de  $0.6$  a  $0.8 \mu\text{m}^{-1}$ , se encontró que estos no coinciden. La discrepancia con el factor de estructura se debe a que en la segunda región de concentraciones en sal ( $0.25 < R < 1.25$ ) la relajación ya no se ve dominada por dinámicas de reptación, por lo cual ya no es posible seguir la teoría *HFMO* en estas zonas.

Los patrones de dispersión muestran también una ampliación en el “ala de la mariposa” con respecto a la concentración de sal y la rapidez de deformación aplicada, debido al crecimiento de

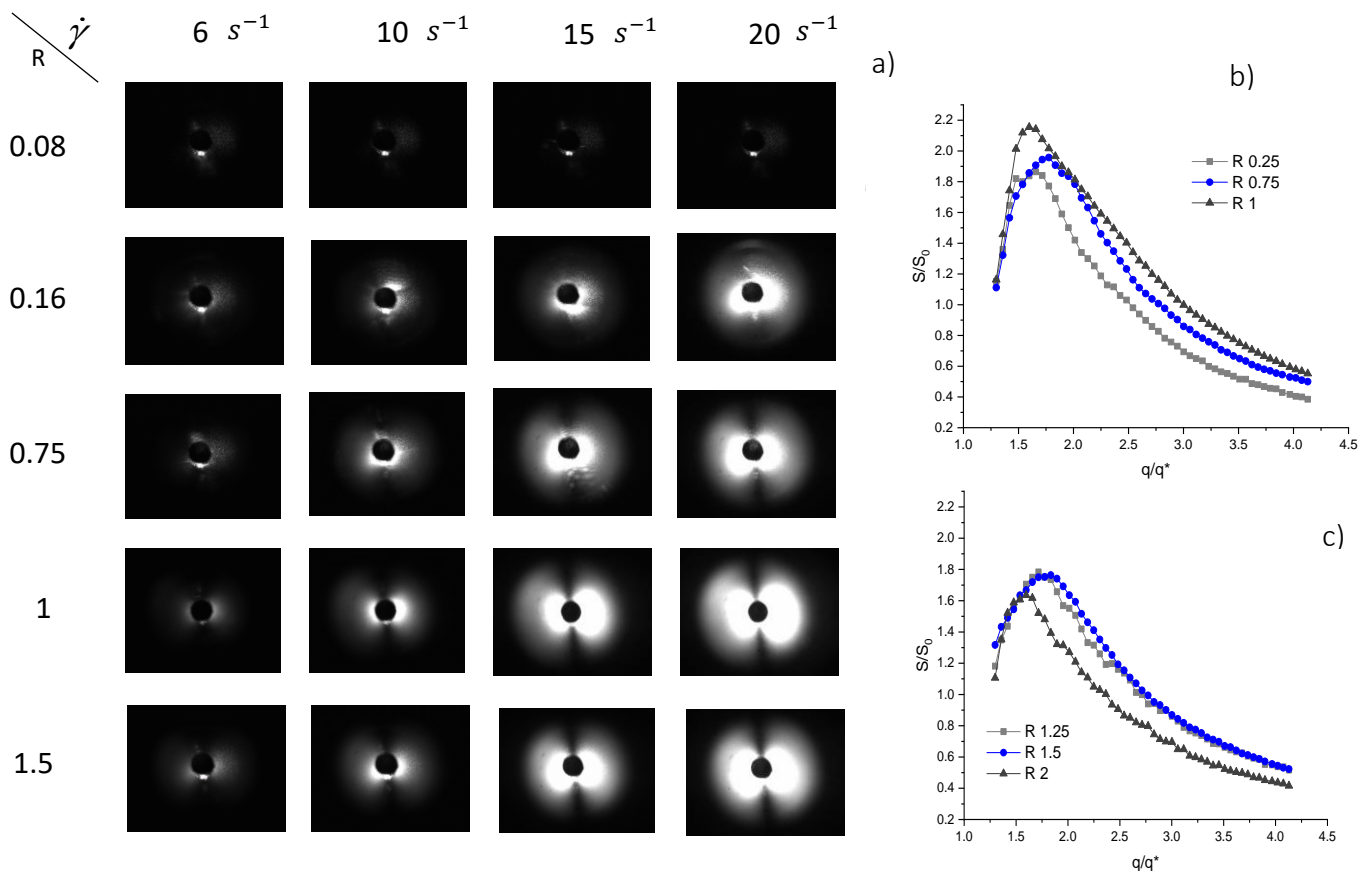


Figura IV-7. Patrones de dispersión de CTAT 0.11M a diferente relación molar ( $R$ ) en NaCl. a) Evolución de los patrones de dispersión en relación con  $\dot{\gamma}$  y relación molar. Intensidad normalizada vs vector de onda en  $q_{z=0}$  y  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  para b)  $R = 0.25, 0.75$  y 1. c)  $R = 1.25, 1.5$  y 2.

las fluctuaciones de concentración. A rapidezces de deformacion altas ( $\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$ ), las “alas” se ven



reducidas en la dirección de la velocidad, indicando la orientación de las micelas con el flujo. Kadoma & Van Egmond, (1997) y Kume et al. (1997) reportan la formación de un halo en dirección a la vorticidad en los patrones de dispersión cuando las cadenas poliméricas son orientadas con el flujo. Es decir, debido a las rapidezces de deformación estudiadas, no fue posible observar en su totalidad la orientación de las micelas en las imágenes de dispersión mostradas, pero sí fue posible observar la fase inicial, el cual se aprecia mejor en la Figura (IV-8). En ella, se observan intensidades de dispersión de luz para cada vector de onda cuando  $q_y = 0$  en la segunda (Figura IV-8.a) y tercera región (Figura IV-8.b) . En la figura correspondiente a la segunda región se percibe que la intensidad de dispersión de luz empieza a decrecer para  $\dot{\gamma} > 40s^{-1}$  y  $q > 3.5\mu m^{-1}$ , indicando un estrechamiento en el “ala” del patrón en la dirección de la velocidad. Mientras que en la figura correspondiente a  $R=1.5$  (Figura IV-8.b) esta disminución es mucho menos notable y ocurre a  $\dot{\gamma} > 40s^{-1}$  y  $q > 2.7\mu m^{-1}$ , indicando que para soluciones con mayor relación molar en *NaCl* será más difícil orientar las micelas. Otro resultado interesante que muestran estas gráficas es que los datos correspondientes a  $R=0,0.08$  y  $0.016$  presentan un máximo que mantiene su posición al modificar  $\dot{\gamma}$ , en contraste a los números obtenidos en la región  $R > 0.25$ , que muestran un

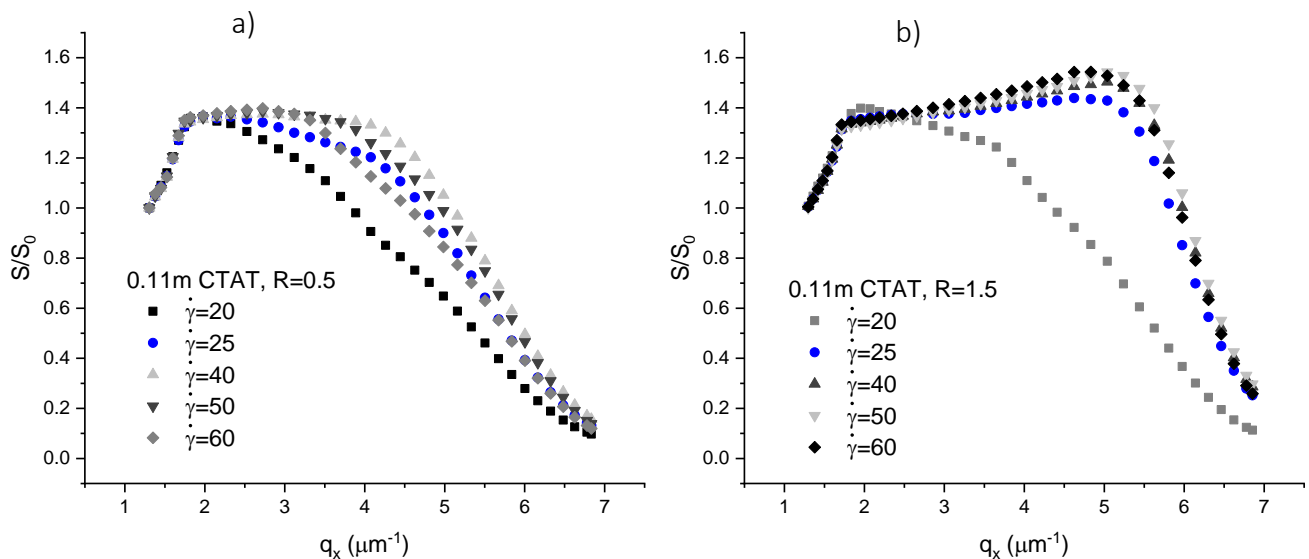


Figura IV-8. Intensidad Vs vector de onda ( $q_x, q_y = q_z = 0$ ) para una muestra de CTAT 0.11M a alta rapidez de deformación donde a)  $R=0.25$  (región 2) y b)  $R=1.5$  (Región 3).

aparente traslado en el pico máximo a velocidades de deformación mayores de  $20s^{-1}$ , que podría atribuirse a un diferente mecanismo de relajación en el sistema.

### 1.3 Sistema CTAT/NaCl, punto isoeléctrico.

Para probar el efecto del pH soluciones de CTAT, se realizaron una serie de mediciones reo-ópticas a una concentración 0.11 M y  $R=1$  en un rango en de pH de 1 a 7. Los resultados obtenidos para  $\eta_0$  y  $\tau$  a distintos pH se muestran en la Figura (IV-9). En estas gráficas se observan dos cambios de pendiente (identificadas con una línea puntuada) distinguiendo tres zonas ubicadas en  $pH < 1.5$ ,  $1.5 < pH < 4$  y  $pH > 4$ . En la primera región ( $pH < 1.5$ ),  $\eta_0$  permanece constante. En el rango de  $pH$  entre 1.5 y 4, se observa un pequeño incremento lineal en el parámetro  $\eta_0$  para posteriormente a  $pH = 4$  tomar su valor máximo de la región de estudio, y en  $pH > 4$  volver a permanecer constante.

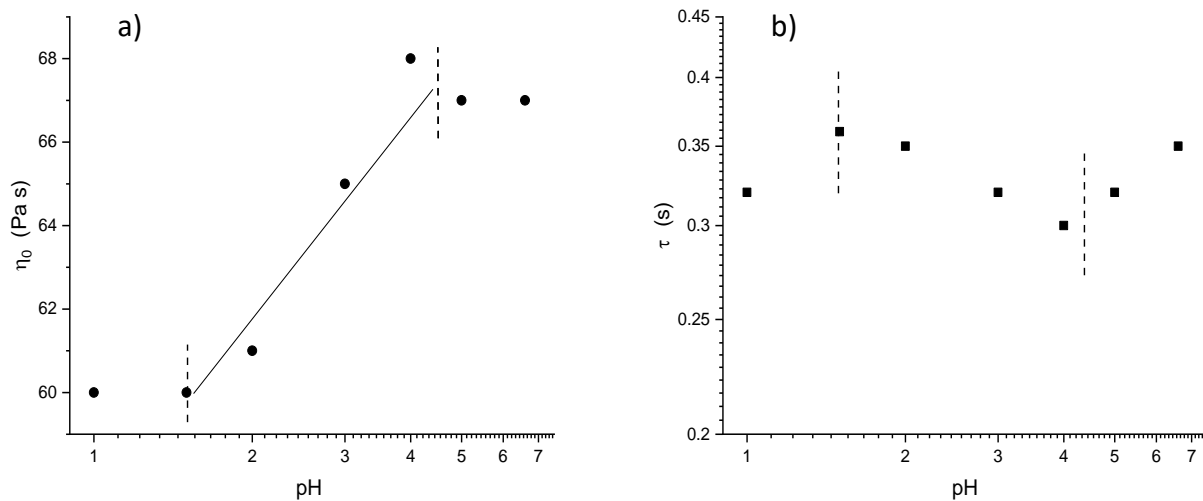


Figura IV-9. Parámetros reológicos en función de pH para una solución de CTAT 0.11M y  $R=1$ . Se muestra en a) viscosidad a bajas rapidezces de deformacion y b) Tiempo de relajación. Las líneas puntuadas muestran los cambios de pendiente. La línea sólida fue incluida solo con una guía.

El comportamiento del tiempo de relajación con respecto al  $pH$  es mostrado en la Figura (IV-9-b), la evolución del tiempo de relajación con respecto a pH muestra un máximo y un mínimo, comportamiento que no presentaron los resultado de CTAT/NaCl analizados anteriormente en este trabajo, aunque cabe resaltar que, los cambios para  $\tau$  son poco o no considerables, ya que los valores oscilan entre 0.3 y 0.35s.

Al igual que en la Sección 1.2 de este capítulo, en la Figura IV-10 se muestran los valores experimentales obtenidas en las pruebas de SAOS para muestras fijas en concentración de CTAT/NaCl (0.11M y R=1) y variando el pH. Estos datos fueron ajustados con los mismos modelos de la sección anterior, Maxwell, Doi-Edwards y Jeffreys. Las cuatro gráficas presentadas en la Figura IV-10 tienen un comportamiento similar, en donde su mejor ajuste es realizado con el modelo de Jeffreys. Tanto el modelo de Maxwell como de *Doi-Edwards*, ajustan sólo a bajas frecuencias ( $\omega < 10 \text{ rad s}^{-1}$ ). A frecuencias más elevadas, se observa al igual que en las gráficas anteriores un mínimo en el módulo de pérdida. Tomando en cuenta todas las consideraciones descritas en la sección anterior, se puede establecer que para todo el rango de pH estudiado, el

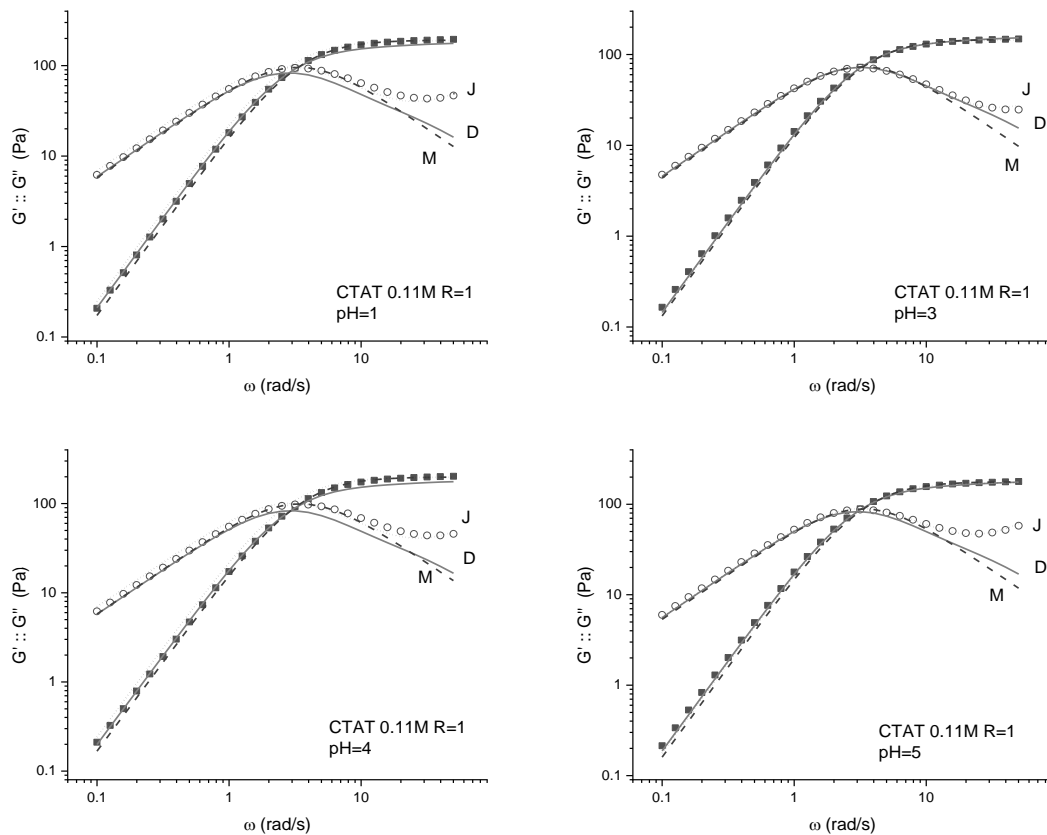


Figura IV-10. Módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) en función de la frecuencia para una muestra de CTAT 0.11M, R=1 a diferentes pH. Las líneas sólidas representan el ajuste de los datos al modelo de Doi Edwards (D), las líneas punteadas al modelo de Maxwell (M) y las líneas intermitentes al modelo de Jeffreys (J)

sistema se encuentra en el régimen de formación-rompimiento rápido donde  $\tau_{rep} \gg \tau_{break}$ , es

decir, que sin importar el pH, para una muestra de CTAT 0.11M y una razón molar en NaCl de uno, el proceso que dominara la relajación será el de la cinética de las micelas.

Un comportamiento distinto, en cuanto al análisis hecho con el efecto de la sal, son los valores tanto de  $G''_{\min}$  y  $G'_0$ , que son muy cercanos para los pH estudiados y rondan en valores de 40 y 180 Pa, respectivamente. Este resultado se atribuye a que el tamaño de las micelas no se ve fuertemente afectado por el pH, teniendo longitudes de contorno promedio de  $11\mu m$  y longitudes muy cercanas a los valores obtenidos con concentraciones de sal por encima de  $R=1$  (con excepción en la zona de pH 2 y 3, correspondiente a la zona de transición). La permanencia en los valores a distintos pH se puede deber a que la suma de los efectos de la sal NaCl más los iones del HCl utilizados para modificar el potencial de hidrógeno del sistema estén creando un sobre apantallamiento en la micela. Es decir, una desunión del ion tosilato, efecto que ha sido reportado a altas concentraciones de sal para sistemas de CTAT (Bandyopadhyay & Sood, 2003), lo que podría a su vez, explicar los máximos y mínimos en los parámetros reológicos presentados en la Figura IV-10.

La Figura IV-11 muestra las comparaciones entre las viscosidades de corte y compleja. En ellas se aprecia que la regla de Cox-Merz se cumple. Aunque se puede establecer que se satisface la regla de Cox-Merz, se aprecia una leve separación entre  $\eta$  y  $|\eta^*|$  a pH bajos ( $pH < 4$ ) a valores cercanos de  $\dot{\gamma}_c$ , separación que es despreciable para pH mayores. Al analizar la evolución de  $\dot{\gamma}_c$  con respecto al pH, se observa que éste no es tan sensible como se observó en el efecto de adición de sal, ya que, como se observa en la Figura (IV-11), este valor ronda alrededor de  $2.4 \pm 0.3 s^{-1}$  para el rango de pH estudiados. Estos resultados indican que, a los pH estudiados, será necesario aplicar prácticamente la misma rapidez de deformación para orientar el sistema.

Ahora, analizando el sistema desde la parte de las fluctuaciones de concentración, es decir mediante el análisis de las imágenes obtenidas con las pruebas de SALS realizadas a estos sistemas (Figura IV-12), se observa que, las longitudes de onda características a distintos valores de pH permanecen alrededor de  $1.7 \mu\text{m}^{-1}$  para  $\dot{\gamma} = 6 \text{s}^{-1}$ . Es decir, en la misma región de los sistemas de

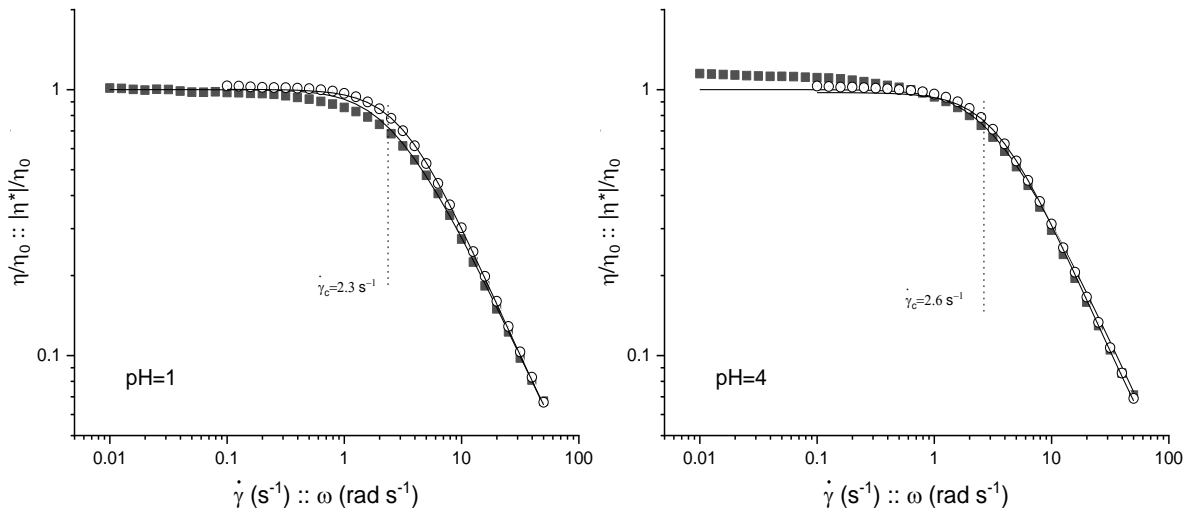


Figura IV-11. Viscosidad de corte y viscosidad compleja normalizadas con respecto a  $\eta_0$  graficadas contra  $\dot{\gamma}$  y  $\omega$  para una muestra de CTAT 0.11MR=1 a pH1 y 4. Los símbolos llenos representan  $\eta/\eta_0$  y los vacíos  $|\eta^*|/\eta_0$ . Las líneas sólidas son el ajuste con la ecuación de Jeffreys y la punteada indica la posición de  $\dot{\gamma}_c$ .

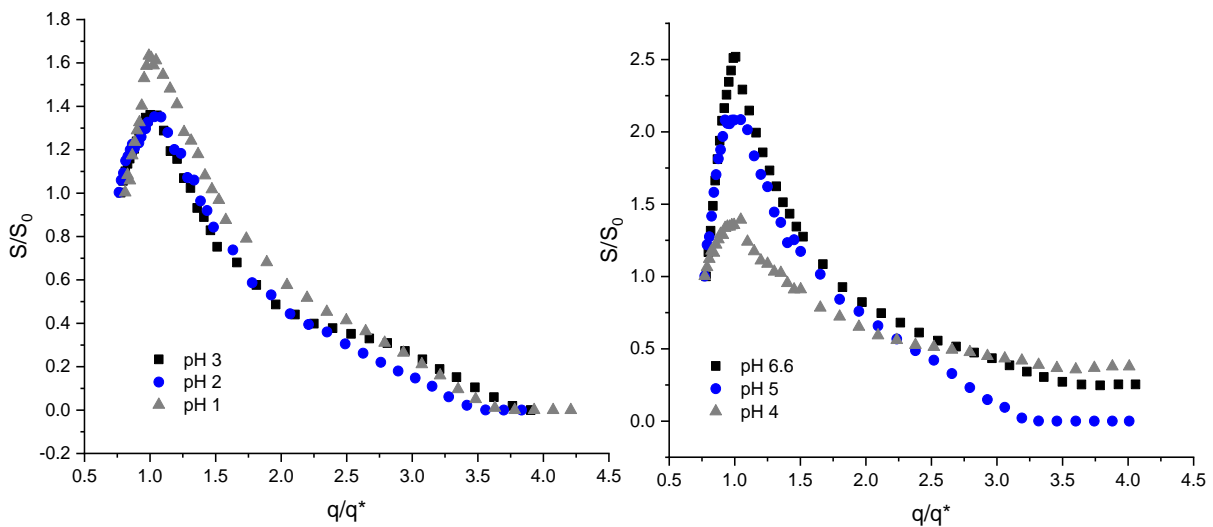


Figura IV-12. Factor de estructura normalizado en estado estacionario vs vector de onda normalizado para una muestra de CTAT al 0.11 M y  $R=1$  a  $\dot{\gamma} = 6 \text{s}^{-1}$ . Izquierda:  $4 > \text{pH} > 6.6$  y derecha:  $1 > \text{pH} > 3$ .

la Sección V-1.2 correspondiente la zona visible del equipo SALS utilizando y aumentado  $q^*$  con forme a la rapidez de deformación aplicada.

## 2. Resultados teóricos

El análisis de las fluctuaciones de concentración fue realizado mediante el desarrollo de un factor de estructura utilizado la teoría de HFMO junto al el modelo de Doi-Edwards y BMP(Edwards, 1986; Manero et al., 2007) y cuyo cálculo se presenta detalladamente en el apéndice de este trabajo (Sección VI.2) .

El acoplamiento entre el flujo y la concentración fue realizado utilizando la ecuación de dos fluidos de Gennes (Brochard & Gennes, 1977).

$$0 = \dot{\phi} + \nabla \cdot \underline{v} \phi + \nabla \cdot \phi \Gamma^{-1} (\nabla \cdot \underline{\Pi} + \nabla \cdot \underline{\sigma}) \quad (IV.1)$$

donde  $\phi$  volumen de las micelas.  $\Gamma$  es un coeficiente de arrastre que está definido como  $\Gamma = \eta_s / \xi^2$ ,  $\eta_s$  es la viscosidad del solvente,  $\xi$  la longitud hidrodinámica,  $\underline{\Pi}$  es la fuerza osmótica y esfuerzo  $\underline{\sigma}$  es descrito por una ecuación constitutiva. Las ecuaciones constitutivas utilizadas fueron el modelo reptativo de Doi-Edwards (Ecuación II.27), que predice la historia de deformación de soluciones viscoelásticas cuando éstas se comportan como un polímero, y el modelo de BMP (Ecuación II.23), que toma en cuenta las contribuciones de la formación y destrucción de las WLM mediante una ecuación cinética de estructuración micelar. Es decir, el modelo BMP describe la deformación de las soluciones micelares cuando el tiempo de relajación de la cinética de las micelas sea el que domine el sistema.

Las fluctuaciones de las variables de interés fueron conseguidas utilizando los pasos de la teoría HFMO, mediante las ecuaciones de concentración y del tensor de esfuerzos de la forma de Langevin (Ver apéndice, Sección VI):

$$0 = \dot{\phi} + \nabla \cdot \underline{v} \phi + \nabla \cdot \phi \Gamma^{-1} \left( -\phi \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi} - \nabla \underline{B} : \frac{\delta F}{\delta \underline{B}} + 2 \nabla \cdot \left( \underline{B} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{B}} \right) \right),$$

$$\underline{v}_p = \underline{v} + \Gamma^{-1} \left[ -\phi \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi} - \nabla \underline{B} : \frac{\delta F}{\delta \underline{B}} + 2 \nabla \cdot \left( \underline{B} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{B}} \right) \right] \quad y$$

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\dot{B}}} + \underline{v}_p \cdot \nabla \underline{B} - \nabla \underline{v}_p^T \cdot \underline{B} - \underline{B} \cdot \nabla \underline{v}_p &= -\frac{2}{G_0 \lambda_0} \underline{B}^2 \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{B}} + \underline{\theta}_B, & \text{(DE)} \\ \underline{\underline{\dot{B}}} + \underline{v}_p \cdot \nabla \underline{B} - \nabla \underline{v}_p^T \cdot \underline{B} - \underline{B} \cdot \nabla \underline{v}_p &= -\frac{2A}{G\tau} \underline{B} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{B}} + \underline{\theta}_B & \text{(BMP)} \end{aligned} \quad (IV.2)$$

En donde  $\underline{B}$  es el tensor de Finger y está relacionada al tensor de esfuerzos mediante:

$$\underline{\underline{\sigma}}^{(e)} = 2\underline{B} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{B}}. \quad (IV.3)$$

El factor de estructura fue descrito tal como lo propuso en un principio Milner, (1993) mediante una matriz de correlación  $\underline{S}$ , que está basada a una matriz de estabilidad  $\underline{\underline{\Omega}}$  y la matriz de Onsager  $\underline{\underline{\Gamma}}$  para el sistema:

$$\frac{\partial \underline{S}}{\partial t} + \underline{v}_0 \cdot \nabla \underline{S} + \underline{\underline{\Omega}} \cdot \underline{S} + \underline{S} \cdot \underline{\underline{\Omega}}^T = 2\underline{\underline{\Gamma}}. \quad (IV.4)$$

La matriz de estabilidad está definida como:

$$\frac{\partial \underline{\psi}}{\partial t} + \underline{v}_0 \cdot \nabla \underline{\psi} + \underline{\underline{\Omega}} \cdot \underline{\psi} = \underline{\theta}_\psi, \quad (IV.5)$$

donde el vector  $\underline{\psi}$  representa las variables fluctuantes del sistema  $\underline{\psi} = (\delta\phi, \delta\nabla \underline{v}, \delta\underline{\underline{\sigma}})$ . El desarrollo y cálculo detallado de este modelo se encuentra en el apéndice de este trabajo (Ver apéndice, Sección VI). Para la solución de este sistema es necesario conocer los tensores  $\underline{\underline{\Omega}}$  y  $\underline{\underline{\Gamma}}$ , los cuales deben contener 49 elementos correspondientes a  $\delta\phi, \delta\sigma_{xx}, \delta\sigma_{yy}, \delta\sigma_{zz}, \delta\sigma_{xy}, \delta\sigma_{xz}, \delta\sigma_{yz}$ . Para fines prácticos del cálculo, en este trabajo se considera un vector de onda  $\underline{q} = (q_x, q_y = 0, q_z)$ . Es decir, solo se usarán las fluctuaciones  $\delta\phi, \delta\sigma_{xx}, \delta\sigma_{xz}$ . De esta manera, la matriz de estabilidad y de Onsager para cada uno de los modelos usados se calculan siguiendo el procedimiento desarrollado en la sección apéndice de este trabajo, en donde, se utilizan las ecuaciones (IV-1, IV-2 y IV-5). Para las fluctuaciones  $\delta\phi, \delta\sigma_{xx}, \delta\sigma_{xz}$  se obtienen las siguientes matrices:

### Modelo Doi-Edwards

$$\underline{\underline{\Gamma}} = \begin{pmatrix} 2\bar{q}^2 & -2\bar{q}^2 & -2\bar{q}^2 \\ -2\bar{q}^2 & 2\bar{q}^2 - \frac{2}{r} & 2\bar{q}^2 \\ -2\bar{q}^2 & 2\bar{q}^2 & 4\bar{q}^2 - \frac{2}{r} \end{pmatrix} \quad (IV.6)$$

$$\underline{\underline{\bar{Q}}} = \begin{pmatrix} 2\bar{q}^2(1 + \xi^2 q^{*2}) - \bar{q}^2 r \alpha (B_{0xx} + B_{0zz}) & -r\bar{q}^2 & -2r\bar{q}^2 \\ -\bar{q}^2(1 + \xi_s^2 q^{*2}) + 2\bar{q}^2 r \alpha B_{0xx} + \beta (B_{0xx}^2 + B_{0zz}) & 2r\bar{q}^2 + 1 & r\bar{q}^2 \\ -2\bar{q}^2(1 + \xi_s^2 q^{*2}) + r\bar{q}^2 \alpha (B_{0xx} + B_{0zz}) & r\bar{q}^2 & 2r\bar{q}^2 + 1 \end{pmatrix} \quad (IV.7)$$

### Modelo Bautista-Manero-Puig

$$\underline{\underline{\Gamma}} = \begin{pmatrix} 2\bar{q}^2 & -2\bar{q}^2 & -2\bar{q}^2 \\ -2\bar{q}^2 & 2\bar{q}^2 - \frac{2}{r} & 2\bar{q}^2 \\ -2\bar{q}^2 & 2\bar{q}^2 & 4\bar{q}^2 - \frac{2}{r} \end{pmatrix} \quad (IV.8)$$

$$\underline{\underline{\bar{Q}}} = \begin{pmatrix} 2\bar{q}^2(1 + \xi^2 q^{*2}) - \bar{q}^2 r \alpha B_{0xx} & -r\bar{q}^2 & -2r\bar{q}^2 \\ -2\bar{q}^2(1 + \xi_s^2 q^{*2}) + 2\bar{q}^2 r \alpha B_{0xx} + \beta B_{0xx} & 2r\bar{q}^2 + 1 & 2r\bar{q}^2 \\ -\bar{q}^2(1 + \xi_s^2 q^{*2}) + r\bar{q}^2 \alpha (B_{0xx} + B_{0zz}) & r\bar{q}^2 & r\bar{q}^2 + 1 \end{pmatrix} \quad (IV.9)$$

El tensor de deformaciones a régimen permanente  $\mathbf{B}_0$  describe la relación de áreas de un elemento de volumen en régimen permanente, que para el modelo Doi-Edwards descrito como:

$$B_{0xx} = \frac{1 + 2(\dot{\gamma}\lambda_0)^2}{1 + (\dot{\gamma}\lambda_0)^2}; \quad B_{0yy} = \frac{1}{1 + (\dot{\gamma}\lambda_0)^2}; \quad B_{0xy} = \frac{(\dot{\gamma}\lambda_0)}{1 + (\dot{\gamma}\lambda_0)^2}; \quad B_{0zz} = 1 \quad (IV.10)$$

Y para el modelo BMP, están definidas como:

$$B_{xx} = 2 \left( \frac{\dot{\gamma}\lambda_0}{A} \right)^2 \quad B_{xy} = \frac{\dot{\gamma}\lambda_0}{A} \quad (IV.11)$$

Al observar las matrices  $\underline{\underline{\bar{Q}}}$  y  $\underline{\underline{\Gamma}}$ , se encuentra que el factor de estructura es descrito por cuatro parámetros,  $\xi_s q^*$ ,  $r$ ,  $\underline{\underline{\alpha}}$  y  $\underline{\underline{\beta}}$ .



## Modelo DE

$$\alpha = \frac{\partial(\ln G_0)}{\partial(\ln \phi)} \quad \beta = \frac{\partial(\ln \lambda_0)}{\partial(\ln \phi)} \quad r = G_0 \chi \quad (IV.12)$$

## Modelo BMP

$$\alpha = \frac{\partial(\ln G_0)}{\partial(\ln \phi)} \quad \beta = \frac{\partial(\ln \lambda_0/A)}{\partial(\ln \phi)} \quad r = G_0 \chi \quad (IV.13)$$

$$A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{\eta} = \frac{1 + (\lambda/G_0)(\lambda_0/\lambda_\infty)(\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}})}{1 + (\lambda/G_0)(\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}})}$$

Los parámetros obtenidos en base a la teoría de HFMO son muy similares al acoplar tanto el modelo de Doi-Edwards como el de Bautista-Manero-Puig (BMP), con la singularidad de que al usar el modelo BMP,  $\underline{\underline{B}}$  y  $\beta$  dependen del parámetro  $A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})$ , un parámetro estructural que puede considerarse como una medida de las desviaciones inducidas por el flujo de la estructura desde un estado de referencia (Manero et al., 2002). Esta dependencia provoca que los parámetros  $\underline{\underline{B}}$  y  $\beta$  varíen con la rapidez de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) aplicada.

Los parámetros  $r, \alpha, \beta$  fueron analizados utilizando los valores utilizados comúnmente para soluciones viscoelásticas en un buen solvente (Ji & Helfand, 1995) ( $\alpha = 2.25, \beta = 1.5, r = 0.33, \xi_s q^* = 0.3$ ).

El análisis de los parámetros  $r, \alpha, \beta$  fue realizado a  $\dot{\gamma} \leq 1s^{-1}$  con el propósito de que la variable  $A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})$  no presente un fuerte impacto en el modelo HFMO-BMP. Es decir, al trabajar con valores pequeños de  $\dot{\gamma}$  ( $\dot{\gamma} \leq 1s^{-1}$ ), el término de la disipación viscosa ( $\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}}$ ) de la Ecuación (VI.13) tenderá a cero, provocando a su vez que el parámetro  $A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})$  se aproxime a uno y así enfocarnos en la contribución de los parámetros  $r, \alpha, \beta$  de manera general para los dos modelos cuando se trabaja con un buen solvente ( $\alpha = 2.25, \beta = 1.5, r = 0.33, \xi_s q^* = 0.3$ ).

## 2.1 Relación del mecanismo elástico con el osmótico, parámetro $r$ .

Esta relación nos brinda información de que tanto peso tienen las fuerzas elásticas sobre las fuerzas osmóticas. Al ser  $r = G_0/\chi^{-1}$ , y  $G_0$  estar relacionado con la longitud hidrodinámica del sistema, este parámetro también nos brinda información del entrecruzamiento de las micelas.

En la Figura IV-13 se muestra el efecto del parámetro  $r$  en el factor de estructura normalizado con  $q_z = 0$  utilizando la teoría HFMO. En la gráfica se observa que, al incrementar el valor de  $r$ , la intensidad del pico (ala de la mariposa) aumenta y se amplía, indicando que al empezar a tener más peso el mecanismo elástico, las fluctuaciones de concentración se ven aumentadas considerablemente. Y de igual manera, si los esfuerzos elásticos se vuelven muy pequeños en comparación a los osmóticos ( $r = 0.1$ ), el efecto del corte empieza a perder importancia en las fluctuaciones de concentración; esto es, el factor de estructura ya no muestra notablemente los picos característicos correspondientes a las fluctuaciones de concentración; estos resultados concuerdan con los obtenidos por (Milner, 1993). Este fenómeno puede apreciarse mejor al realizar el mismo análisis de variación del parámetro  $r$  y observando su comportamiento a distintos  $Wi$ .

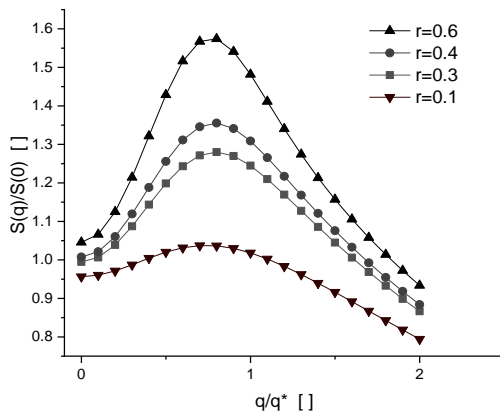


Figura IV-13 Simulación del factor de estructura  $S(q_x, q_z=0)$  en estado estacionario utilizando los valores de (Ji & Helfand, 1995) a diferentes valores de  $r$  y  $Wi=0.5$ .

En la Figura IV-14 se muestran los factores de estructura calculados con  $\alpha = 2.25$ ,  $\beta = 1.5$ ,  $\xi_s q^* = 0.3$ . Se comparan los factores de estructura a  $r=0.6$  y  $Wi=0.5$  (izquierda) con el patrón calculado utilizando  $r = 0.1$  y  $Wi = 1$  (derecha),  $Wi$  en el cual es apreciable los picos característicos para esos valores de  $r$ . Se puede apreciar que ambos patrones de dispersión tienen

la misma intensidad en el pico, pero el factor de estructura correspondiente a un menor  $r$  y un mayor número de  $Wi$  presenta un “ala de mariposa” mucho más amplia.

Las figuras anteriores nos enseñan que, cuando la fuerza osmótica es comparable con la fuerza elástica, no será necesario aplicar una gran rapidez de deformación al sistema para apreciar las fluctuaciones de concentración. En cambio, cuando la fuerza osmótica este fuertemente dominando el proceso, serán necesarios números mayores de  $Wi$  para apreciar las fluctuaciones de concentración, teniendo consecuencia también en una ampliación de los picos del factor de estructura.

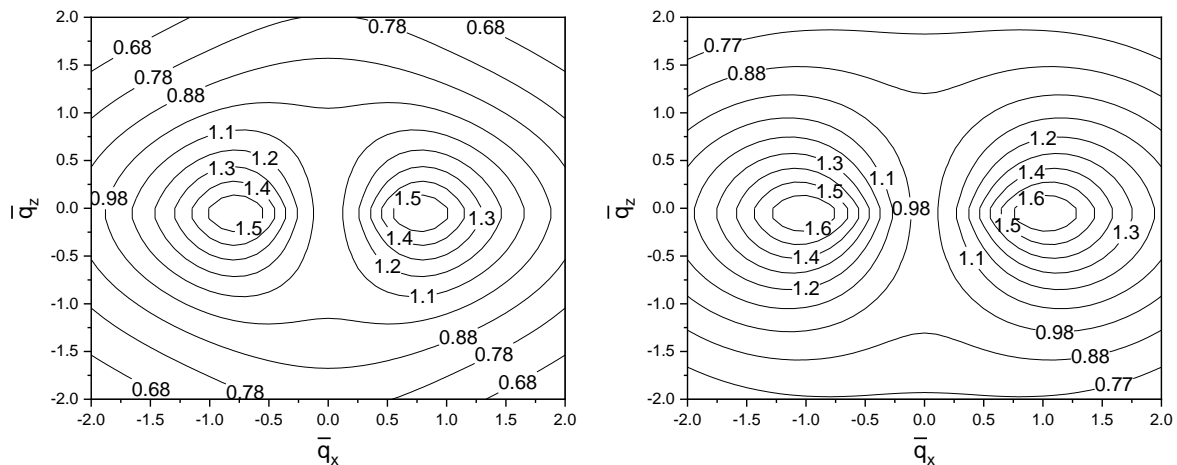


Figura IV-14. Planos de contorno del factor de estructura en el plano flujo-vorticidad utilizando los parámetros de la figura IV-13. Izquierda:  $r=0.6$  y  $Wi=0.5$ . Derecha:  $r=0.1$  y  $Wi=1$ .  $\bar{q} = q/q^*$ .

## 2.2 Parámetros $\alpha$ y $\beta$

En la Figura IV-15 se muestran los resultados del efecto de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ , donde se puede apreciar que al aumentar  $\alpha$  la intensidad y amplitud del pico se ven también incrementadas, esto es, entre más grandes sean los cambios del módulo elástico con respecto a la concentración se apreciarán mayores fluctuaciones de concentración inducidas por el corte, es decir, un flujo menos homogéneo.

Por otro lado, en el análisis del efecto del parámetro  $\beta$  (Figura IV-15, derecha) se aprecia que los cambios del logaritmo del tiempo de relajación con respecto al logaritmo de la concentración no afectan al factor de estructura si estos cambios no son del orden de la unidad, ya que, cuando  $\beta$  es modificado en el rango de una unidad, un aumento considerable en la intensidad es apreciable,

sin modificar notablemente la amplitud del pico. También es posible apreciar que el factor de estructura se ve afectado solamente por la magnitud del parámetro  $\beta$ . Es decir, el patrón de dispersión no es afectado por el signo de la pendiente.

Cabe resaltar que los cambios en los patrones de dispersión producidos por modificaciones en los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  no son tan sensibles como los que produce una modificación en el parámetro  $r$ .

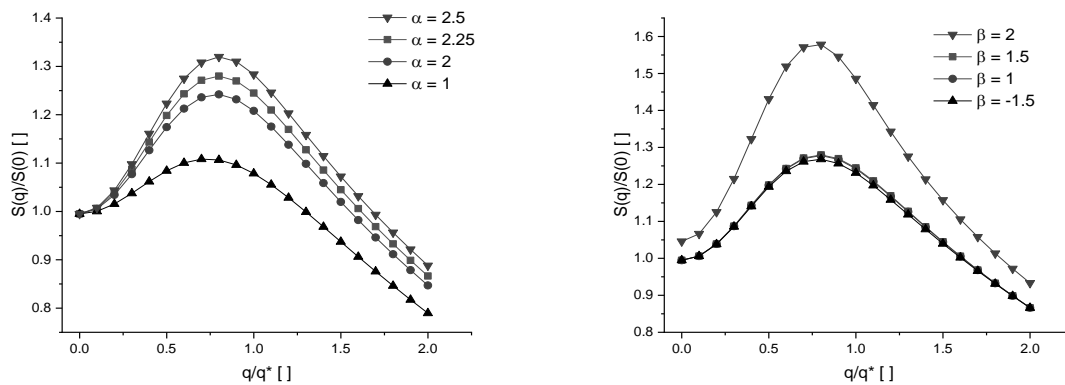


Figura IV-15. Simulación del factor de estructura  $S(q_{\parallel}, q_{\perp}=0)$  en estado estacionario utilizando los valores de Ji & Helfand, (1995) a diferentes valores de alfa (Izquierda) y beta (Derecha).  $Wi=0.5$ .

### 2.3 Predicción de factores de estructura de soluciones CTAT/Agua

Los resultados experimentales mostrados en la Sección (IV-1.1) muestran que el sistema de tensoactivo catiónico CTAT en ausencia de sal se encuentra en la región del límite de rompimiento lento. Es decir, estas soluciones tienen un comportamiento más parecido al de un polímero, por lo que para la predicción de los factores de estructura se utilizará el modelo HFMO-Doi-Edwards (Ver Sección VI-2).

La Tabla IV-1 muestra los valores estimados para los parámetros del modelo HFMO-Doi-Edwards, para las soluciones de CTAT/agua a concentraciones 0.11, 0.24 y 0.39 M. Los valores de las constantes  $\alpha, \beta, r$  fueron determinadas con las relaciones  $\chi^{-1} \approx 6\pi\eta_s D/\xi^2$  (Milner, 1993) y  $D \approx k_B T/\eta_s \xi$  (relación de Stokes-Einstein, (Nemoto et al., 1995)) y los datos obtenidos con las pruebas reológicas, así como los datos reportados por Soltero et al., (1999, 1995). La longitud de

correlación  $\xi_s$  fue aproximada con el valor encontrado para muestras de tensoactivo catiónico CTAB reportado por Fielding & Olmsted (2003).

En la Figura (IV-16) se observa el patrón de dispersión calculado usando el modelo *HFMO-Doi-Edwards* (parámetros de este modelo se encuentran indicados en la Tabla IV-2) en el plano  $x-z$  para una muestra de CTAT 0.11 M en ausencia de sal. Para este sistema se tiene que  $q^*$  varía en una región de  $0.3-0.45\mu\text{m}^{-1}$ . Es decir, esta figura muestra un patrón de dispersión con un rango menor a  $0.56\mu\text{m}^{-1}$ , que se encuentra fuera del alcance de observación del equipo y demostrando la existencia de fluctuaciones de concentración para el sistema CTAT/agua. En esta imagen, se puede apreciar que a  $Wi=0.5$ , donde el efecto de las fluctuaciones de concentración ya es claramente visible, los picos se encuentran precisamente localizados. Es decir, estos incrementan fuertemente su intensidad con el corte, pero no la amplitud.

Las concentraciones 0.24 y 0.39M reportadas en la Tabla (IV-2) poseen patrones de dispersión muy similares a Figura (IV-2). Debido a que, para las tres concentraciones presentadas, el módulo  $r$  permanece constante. En la Sección (IV-2.1) se observó que el parámetro  $r$  contribuía en mayor magnitud a la modificación del patrón de dispersión.

Debido a que el esfuerzo elástico contribuye fuertemente en el sistema, se espera que las fluctuaciones de concentración emerjan a pequeñas rapidezces de deformación, que experimentalmente fueron corroborado con los reogramas (Figura IV-2), que presentan una zona no lineal a bajos  $\dot{\gamma}$ .

	CTAT [M]		
	0.11	0.24	0.39
$r$	0.9	0.95	0.97
$\alpha$	1.6	1.7	1.6
$\beta$	-1.4	-1.1	-1
$\xi q^*$	0.15	0.11	0.17
$q^*$	0.3	0.25	0.4

Tabla IV-2. Valores de los parámetros del modelo HFMO para CTAT 0.11, 0.24 y 0.39 M.

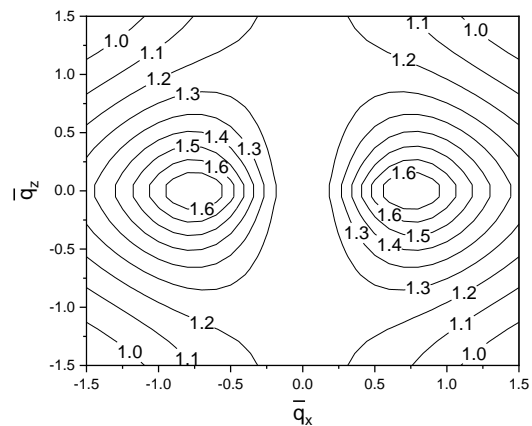


Figura IV-16. Planos de contorno del factor de estructura de CTAT 0.11 M en el plano flujo-vorticidad a  $Wi=0.5$ . Donde  $\bar{q} = q/q^*$ .

## 2.4 Predicción de factores de estructura de soluciones CTAT/NaCl

Para la predicción de los patrones de dispersión de los sistemas CTAT/NaCl con  $R \geq 0.25$  se utilizó el modelo HFMO-BMP. Este modelo fue elegido debido a que los resultados de la Sección (IV-1.2) muestran que el sistema se encuentra en una región de rompimiento rápido. Es decir, el mecanismo de relajación de las micelas es dominado por la cinética de rompimiento-formación de la estructura.

La Figura (IV-17) muestra la predicción de los patrones de dispersión para las muestras de CTAT 0.11M a una razón molar  $R=0.25$  y  $R=1.5$  cuando son sometidos a diferentes rapidezces de deformación ( $\dot{\gamma}=10,16,20s^{-1}$ ). En estas gráficas se puede apreciar el crecimiento tanto del máximo como de la amplitud de las “alas” en dirección a la velocidad al aumentar tanto  $\dot{\gamma}$  como la razón molar de sal ( $R$ ), comportamiento que es congruente con los resultados experimentales (Figura IV-7). Una de las diferencias observables entre los patrones experimentales (Figura IV-7) y los obtenidos mediante en modelo HFMO-BMP (Figura IV-17) es que, los factores de estructura

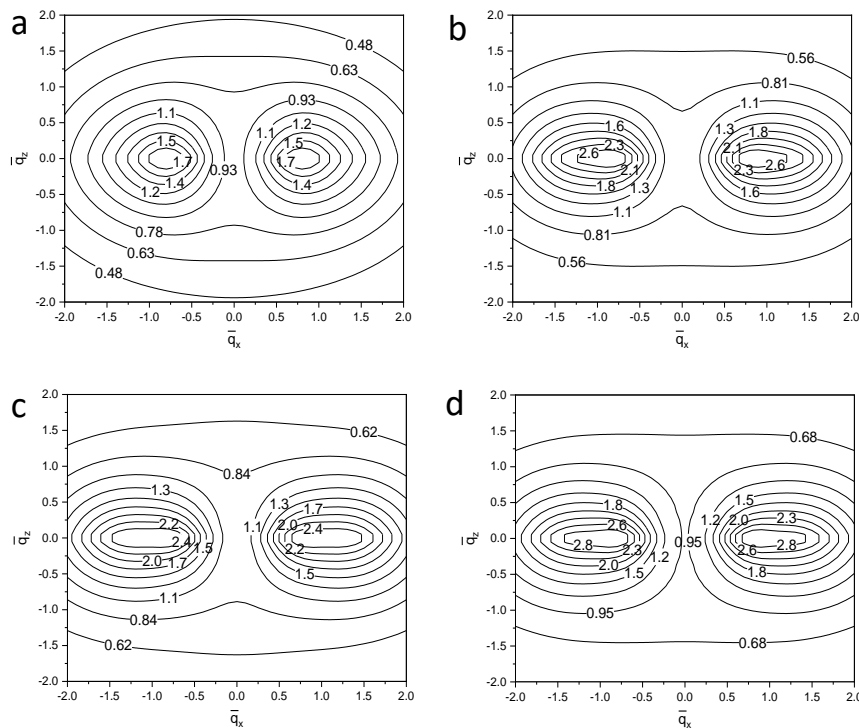


Figura IV-17. Patrones de dispersión teóricos del modelo HFMO-BMP obtenidos con los parámetros de tabla (IV-3) para una muestra 0.11M de CTAT, donde a)  $R=0.25$  y  $\dot{\gamma}=10s^{-1}$ , b)  $R=0.25$  y  $\dot{\gamma}=16s^{-1}$ ; c)  $R=1.5$  y  $\dot{\gamma}=16s^{-1}$ , d)  $R=1.5$  y  $\dot{\gamma}=20s^{-1}$

predichos presentan una amplitud del “ala” en dirección a la vorticidad que permanece constante, mientras que en las obtenidas en la Figura (IV-7) presentan un crecimiento en la amplitud que es proporcional al que se reporta en la dirección de la velocidad. La discrepancia entre ambos patrones puede deberse a que, para el cálculo del factor de estructura en este trabajo se omitieron las fluctuaciones correspondientes a  $\delta\sigma_{22}, \delta\sigma_{12}, \delta\sigma_{23}$ , los cuales contribuyen a las fluctuaciones de concentración en dirección de la vorticidad.

En la Tabla (IV-3) se presentan los parámetros  $r, \alpha, \beta$  y  $\xi_s q^*$  utilizados para la obtención de los patrones de la Figura (IV-18), donde los valores  $r, \alpha, \beta$  y  $\xi_s q^*$  representan un vínculo entre las propiedades reológicas y las fluctuaciones de concentración del sistema (Sección IV-2). Estos parámetros se obtuvieron de la misma manera descrita en la sección anterior, pero con la diferencia de que  $\alpha$  y  $\beta$  se obtuvieron en base a las pruebas de SAOS de muestras de CTAT a una razón R=1 a diferentes concentraciones de tensoactivo (Figura IV-18)

Estas predicciones del factor de estructura muestran la dependencia de  $\xi_s q^*$  y  $\beta$  con la rapidez de deformación, esto debido a que para este modelo, la longitud mágica ( $q^{*-1}$ ) está definida con base en un tiempo de relajación modificado por el parámetro  $A(\phi, \underline{\sigma}, \dot{\gamma})$  (Ecuación IV.13),  $q^* = 1/(D(\lambda_0/A(\phi, \underline{\sigma}, \dot{\gamma})))^{1/2}$ . Esta modificación a su vez provoca que la posición del máximo en los

Tabla IV-3. Valores de los parámetros del modelo HFMO-BMP para CTAT 0.11 a R=0.25 y 1.5 calculados a  $\dot{\gamma}=10, 16$  y  $20 \text{ s}^{-1}$

R	CTAT 0.11 M			
	0.25		1.5	
$\dot{\gamma} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	10	20	16	20
r	0.35	0.35	0.5	0.5
$\alpha$	2	2	1.8	1.8
$\beta$	-0.1	-0.4	-0.8	-0.4
$\xi_s q^*$	0.6	0.65	0.5	0.55
$q^*$	1.6	1.9	2.1	2.2

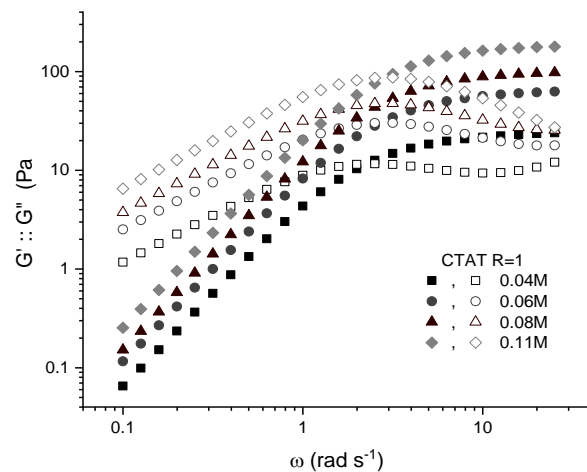


Figura IV-18. Módulos elásticos ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) en función de la frecuencia para una muestra de CTAT R=1 a diferentes concentraciones de tensoactivo. Datos usados para el cálculo de  $\alpha$  y  $\beta$ .

patrones de dispersión se desplace a la izquierda al aumentar la velocidad de deformación. Este cambio de la posición del pico máximo también se observa en los patrones de dispersión experimentales.

### **3. Discusión de Resultados.**

El análisis de los resultados obtenidos se realizó mediante la comparación entre los valores experimentales obtenidos con la técnica de Reo-SALS, y los patrones de dispersión teóricos predichos a partir de la teoría de Helfand-Fredrickson-Milner-Onuki (HFMO), utilizando los modelos DE y BMP como ecuación constitutiva.

Los resultados experimentales muestran que, al aumentar la concentración molar en sal, las soluciones de CTAT tienden a seguir la regla de Cox-Merz. Al seguir la regla de Cox-Merz el sistema se vuelve mucho más estructurado y conectado con tiempos de estructuración  $\lambda$  del orden de 0.0005s. Es decir, cuando el valor de  $\lambda$  sea proporcional a  $\lambda_{\infty}$ . Este fenómeno hace que las micelas requieran de mayor rapidez de deformación para poder empezar a orientarse con el flujo.

Al volverse más estructurados los sistemas micelares, el coeficiente de difusión cooperativo se vuelve más grande, debido a que, las conexiones entre las cadenas micelares que se van creando sirven como contactos deslizantes que ayudan al desplazamiento de todo el racimo de micelas (Bandyopadhyay & Sood, 2003). Este fenómeno da lugar al decremento de la viscosidad ( $\eta_0$ ) con respecto a la razón molar en sal. Y a su vez, provoca que la longitud característica en donde las fluctuaciones de concentración decaen simplemente por difusión se vuelven mucho más pequeñas, haciendo posible observar a ángulos de dispersión más grandes el cruce donde el esfuerzo de la red micelar empieza a participar en las fluctuaciones de concentración.

Si se intentara utilizar el modelo HFMO-Doi-Edwards (HFMO-DE) para predecir el factor de estructura mostrado en la Figura (IV-20), este se vería muy alejado de la realidad. La ubicación del pico máximo en este modelo se encuentra ubicado en  $1/(\lambda_0 D)^{1/2}$ , el cual corresponde a  $0.5$  y  $0.7 \mu m^{-1}$  para  $R=0.25$  y  $1.5$  respectivamente, que, al compararlo con la posición presentada en los resultados experimentales, poseen un error arriba del 100%. Este fenómeno puede ser



explicado en base a que, en los sistemas con mayor contenido de sal, el mecanismo de relajación esté dominado por el rompimiento-formación de las micelas, llevando a la formación de una fase nemática orientada al flujo que contribuye en gran medida al factor de estructura.

El proceso de relajación más complejo (rompimiento-formación micelar) es explicado mediante el parámetro estructural  $A(\phi, \underline{\sigma}, \dot{\gamma})$ , introducido al incorporar una cinética de estructuración micelar (modelo BMP). En la Figura (IV-19) se muestra una comparación del factor de estructura obtenido mediante la teoría HFMO-BMP y los datos experimentales para una muestra de CTAT 0.11M R=0.25 y 1.5 a una rapidez de deformación aplicada de  $10, 16$  y  $20 \text{ s}^{-1}$  para observar el desempeño del nuevo parámetro  $A(\phi, \underline{\sigma}, \dot{\gamma})$  en las fluctuaciones de concentración. Con este diagrama podemos ver el efecto que tiene la cinética de estructuración de las micelas en el factor de estructura.

La longitud característica ( $q^*^{-1}$ ), que depende directamente del tiempo de relajación, se ve afectada por  $\dot{\gamma}$ , este fenómeno se puede apreciar en la Figura (IV-19) con el desplazamiento del

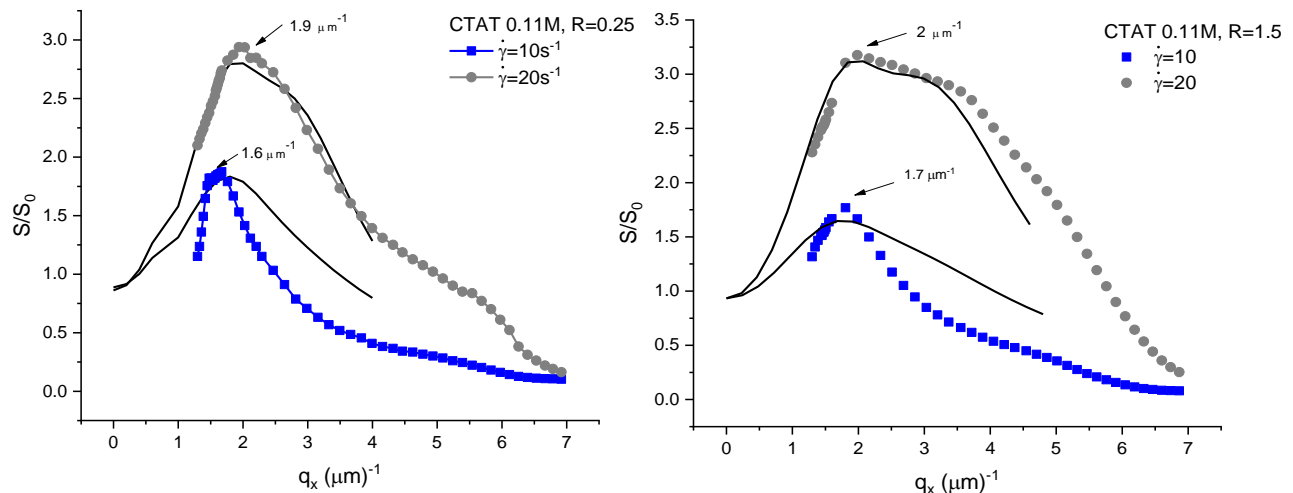


Figura IV-19. Comparación del factor de estructura normalizado en estado estacionario tanto experimental como teórico para una muestra de CTAT al 0.11 M, R=0.25 y 1.5. Los símbolos representan el factor de estructura experimental a distinto  $\dot{\gamma}$ , y la línea continua el factor de estructura predicho con el modelo HFMO-BMP usando los parámetros de la tabla (IV.3)

máximo de  $1.6$  a  $2 \mu\text{m}^{-1}$ . Esta predicción encaja muy bien con los resultados teóricos (Línea continua, Figura IV-19), que, para soluciones más estructuradas se observa un desplazamiento del pico al aumentar la rapidez de deformación. El desplazamiento en el pico máximo del factor de estructura puede explicarse con el parámetro  $A(\phi, \underline{\sigma}, \dot{\gamma})$ . Al aumentar la concentración de sal el

sistema se vuelve más estructurado, por lo que se requieren valores más altos de  $\dot{\gamma}$  para orientar las micelas. Es decir, la desviación a la estructura inducida por el flujo será mayor en aquellos sistemas menos estructurados, haciendo que para razones molares más pequeñas el efecto de  $A(\phi, \underline{\sigma}, \dot{\gamma})$ , sea más grande, lo que provoca que para tanto  $R=0.25$  como  $R=1.5$  la posición del pico sea prácticamente la misma (Figura IV-20).

La incorporación del parámetro  $A(\phi, \underline{\sigma}, \dot{\gamma})$  al modelo HFMO también ocasiona un cambio en la pendiente del factor de estructura relacionada a los esfuerzos elásticos del sistema. Para sistemas donde existen más conexiones entre las cadenas micelares, la pendiente de la caída del pico máximo en el factor de estructura será menor a aquellos sistemas en donde no se tengan tantas conexiones. Esto es debido a que, cuando se aplica una rapidez de deformación por encima de la crítica, las fuerzas elásticas que se encuentran más presentes en los sistemas más conectados tienden a contribuir más en las fluctuaciones de concentración, provocando un aumento en la intensidad del factor de estructura en una región más amplia.

En la Figura (IV-19), también se observa que la teoría HFMO-BMP predice con exactitud los patrones de dispersión obtenidos a mayor rapidez de deformación ( $\dot{\gamma} = 20s^{-1}$ ), donde el parámetro  $A(\phi, \underline{\sigma}, \dot{\gamma})$  tiene más impacto en el modelo. Es decir, cuando el sistema este siendo orientado por el flujo, y coexistan tanto la fase nemática como la isotrópica en el gradiente de velocidad (sistemas con mayor cambio estructural), el modelo HFMO-BMP simplificado predecirá en mejor medida los patrones de dispersión.

## V. Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio detallado de las fluctuaciones de concentración en soluciones micelares (CTAT) cuando son sometidas a esfuerzos cortantes. Las fluctuaciones de concentración fueron obtenidas con base en los patrones de dispersión proporcionados por el equipo Reo-SALS. Estos patrones fueron comparados con los predichos utilizando la teoría de HFMO que fue acoplada a la ecuación constitutiva más cercana al comportamiento reológico de las muestras. Para las soluciones de CTAT en ausencia de sal que poseen un comportamiento más cercano al de un polímero (régimen de rompimiento-formación estructural lento) fue estudiado mediante el

modelo para polímeros Doi-Edwards. Y para las soluciones a las que les fue adicionada sal a una razón,  $R \geq 0.25$  y cuyo mecanismo de relajación es la cinética estructural de las micelas (régimen de rompimiento-formación estructural rápido), fue analizado con el modelo de Bautista-Manero-Puig.

Con los estudios reológicos realizados tanto a las soluciones tensoactivas sin sal como aquellas a las que les fue incorporada sal, se encontró que, las soluciones en ausencia de sal no siguen la regla de Cox-Merz, mientras que, las soluciones de tensoactivo/sal si cumplen con esta regla. Es decir, el sistema se estructura y conecta a medida que se le añade sal.

Los sistemas más estructurados tendrán un tiempo de relajación más complejo, el cual depende de la cinética de estructuración micelar. La cinética de formación-rompimiento de las micelas puede ser incorporado utilizando la ecuación de Bautista-Manero-Puig (BMP), la cual acopla dicha cinética estructural al modelo convectivo de Maxwell mediante el término de fluidez ( $\eta^{-1}$ ). El modelo BMP puede ser simplificado si se trabaja con una constante de estructuración muy grande ( $\lambda \ll 1$ ) a  $\underline{\underline{\sigma}} + (\lambda_0/A) \underline{\underline{\sigma}}^\nabla = 2G_0 (\lambda_0/A) \underline{\underline{D}}$ , donde  $A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})$  es un parámetro estructural que puede considerarse como una medida de las desviaciones inducidas por el flujo de la estructura desde un estado de referencia (Manero et al., 2002).

El término  $(\lambda_0/A)$  puede estudiarse como un tiempo de relajación modificado por la estructura. Este valor ocasiona que tanto la posición del máximo como la amplitud de las “alas” en los patrones de dispersión dependan de  $\dot{\gamma}$ . El desplazamiento del máximo en el factor de estructura al aumentar la velocidad de deformación también fue observado en los patrones de dispersión que se obtuvieron de manera experimental con el quipo SALS, los cuales son iguales a los predichos con la teoría HFMO-BMP cuando son sometidos a valores altos de  $\dot{\gamma}$ . Es decir, mediante parámetros reológicos, es posible predecir las fluctuaciones de concentración de sistemas micelares cuando son sometidos a corte.

Para los sistemas menos estructurados, donde no se cumple la regla de Cox-Merz, no fue posible predecir los patrones de dispersión utilizando el modelo HFMO-BMP. Este tipo de sistemas poseen constantes estructurales tales que no cumplen la condición  $\lambda \approx \lambda_\infty$ , y no pueden tratarse con la

simplificación al modelo BMP antes mencionada. Para este tipo de sistemas, donde el tiempo de relajación es más cercano a un tiempo reptativo, es más sencillo y conveniente utilizar un modelo de polímeros como el modelo de Doi-Edwards para predecir los patrones de dispersión.

Los sistemas estructurados de tensoactivo/sal, no se vieron modificados con los cambios de pH realizados, manteniendo valores de estructuración ( $\lambda_0$  y  $\lambda_\infty$ ) muy similares en el rango de pH de 3 a 7. Al mantener el valor de la constante de estructuración, es posible predecir las fluctuaciones de concentración en todo el rango de pH antes mencionado mediante la teoría de HFMO-BMP.

## **1. Trabajo a futuro**

Para la continuación de este trabajo, se propone ampliar la ventana de observación del SALS para poder observar fluctuaciones de concentración y longitudes mágicas a una escala mayor, es decir capturar la dispersión en ángulos de aproximadamente 1 o 2 grados, que por estudios hechos por Kadoma et al. (1997 y 1998), ya sería posible ver las fluctuaciones de concentración de la mayoría de las soluciones tensoactivas, incluyendo CTAT en ausencia de sal.

Con base en la parte teórica de este trabajo, se propone en un futuro mejorar los factores de estructura desarrollados con el modelo BMP. La predicción del factor de estructura de primera mano podría mejorarse en gran cantidad al incluir las siete fluctuaciones de las variables de interés del modelo en vez de solo estudiar 3, con esto se esperaría poder observar mejor las contribuciones en la región de la vorticidad. También, al no omitir el doble acoplamiento de la concentración mediante la ecuación del esfuerzo y de la cinética de la estructura se esperaría que proporcionara más información de la naturaleza y comportamiento de las fluctuaciones de concentración en el sistema. Y, al incluir en modelo BMP la influencia de la sal sobre las propiedades reológicas, las cuales podrían ayudar a explicar de una manera más amplia la influencia de la sal sobre la dispersión de luz.

# VI. Apéndice

## 1. Simbología

$\Gamma$	Coeficiente de arrastre
$D$	Coeficiente de difusión
$c^*$	Concentración de traslape
$K$	Constante cinética de rompimiento estructural
$\zeta_a$	Constante de arrastre
$k_B$	Constante de Boltzmann
$F$	Energía libre de Gibbs
$S$	Factor de estructura
$\varphi$	Fluidez
$\varphi_\infty$	Fluidez a altas rapidezces de deformacion
$\varphi_0$	Fluidez a bajas rapidezces de deformacion
$\phi$	Fracción volumen micelas
$\underline{\underline{\Pi}}$	Fuerza osmótica
$\Lambda$	Función probabilidad
$L_c$	Longitud de contorno
$l_e$	Longitud de entrelazamiento

$l_p$	Longitud de persistencia
$\xi$	Longitud hidrodinámica
$\underline{\underline{S}}$	Matriz de correlación de S
$\underline{\underline{\Omega}}$	Matriz de estabilidad
$\underline{\underline{\Gamma}}$	Matriz de Onsager
$\underline{\underline{P}}$	Matriz de Poisson
<i>WLM</i>	Micelas cilíndricas alargadas
<i>BMP</i>	Modelo Bautista-Manero-Puig
<i>DE</i>	Modelo Doi-Edwards
<i>JS</i>	Modelo Johnson-Segalman
$G_0$	Modulo elástico a altas frecuencias
$Wi$	Numero de Weissenberg
$A$	Parámetro estructural
$\mu$	Potencial químico
$\dot{\gamma}$	Rapidez de deformacion
$\zeta$	Relación de Cates
$\theta$	Ruido térmico
$II$	Segunda invariante de tensor
$\chi$	Susceptibilidad osmótica

$\underline{\underline{E}}$	Tensor de deformación
$\underline{\underline{\sigma}}$	Tensor de esfuerzo elástico
$\underline{\underline{B}}$	Tensor de Finger
$\underline{\underline{L}}$	Tensor gradiente de velocidad
$\underline{\underline{D}}$	Tensor rapidez de deformación
<i>HFMO</i>	Helfand-Fredrickson-Milner-Onuki
$\lambda$	Tiempo de relajación estructural
$\lambda_{rep}$	Tiempo de reptación
$\lambda_{break}$	Tiempo relajación de cinética micelar
$\lambda_0$	Tiempo relajación Maxwell
$\lambda_R$	Tiempo relajación Rouse
$\underline{\underline{\psi}}$	Vector conteniendo variables de interés
$\underline{\underline{q}}$	Vector de onda
$\underline{\underline{q}}^*$	Vector de onda característico
$\underline{\underline{R}}$	Vector de posición
$\eta$	Viscosidad
$\eta_s$	Viscosidad del solvente

## 2. Cálculo del factor de estructura

En esta sección se desarrolla detalladamente el cálculo del factor de estructura para soluciones micelares semidiluidas siguiendo la teoría propuesta por Ji & Helfand (1995), Doi & Onuki (1992) y Milner (1993), pero utilizando como ecuación constitutiva los modelos: BMP (Bautista-Manero-Puig) y Doi-Edwards para obtener el conjunto de ecuaciones que determinen el factor de estructura. Una de las ecuaciones será capaz de predecir las fluctuaciones de concentración cuando las soluciones micelares se comporten como polímeros (Doi-Edwards), y la otra (BMP) al incorporar un tiempo de relajación modificado nos proporcionará información cuando la dinámica de las micelas esté dominada por la estructuración de estas (Cinética de rompimiento-formación).

Para desarrollar una serie de ecuaciones en donde el esfuerzo (el flujo) estén acoplados a la concentración micelar se utiliza el modelo de dos fluidos (Brochard & Gennes, 1977). En este modelo cada especie (micela y solvente) es gobernada por sus respectivos balances de masa (VI.1) y momentum (VI.2 para polímero; VI.3 para solvente), en donde, las velocidades de cada elemento están acopladas por fricción y se asumen modelo de movimiento lineal tanto para el polímero como para el solvente. En nuestro caso, el balance del polímero será interpretado como el balance de micelas gigantes flexibles (WLM's):

$$\dot{\phi} + \underline{\nabla} \cdot \phi \underline{v}_p = 0 \quad (VI.1)$$

$$0 = \dot{\underline{g}}_p - \underline{\nabla} \cdot (\underline{\Pi} + \underline{\sigma}) - \Gamma(\underline{v}_s - \underline{v}_p) \quad (VI.2)$$

$$0 = \dot{\underline{g}}_s - \underline{\nabla} \cdot \underline{\sigma}_0 + \underline{\nabla} p + \Gamma(\underline{v}_s - \underline{v}_p) \quad (VI.3)$$

$\underline{g}_s = (1 - \phi)\rho_s \underline{v}_s$ ,  $\underline{g}_p = \phi\rho_p \underline{v}_p$ . La fracción volumen de las micelas está definida como  $\phi$ .  $\Gamma$  es un coeficiente de arrastre que está definido como  $\Gamma = \eta_s / \xi^2$ , y  $\eta_s$  es la viscosidad del solvente. El término  $\Gamma(\underline{v}_s - \underline{v}_p)$  representa la fricción por los movimientos relativos entre las micelas y el solvente.

En el balance de las WLM (Ecuación VI.1, VI.2 y VI.3) se han integrado tanto una fuerza osmótica como una elástica  $(\underline{\Pi}, \underline{\sigma})$ . El balance de momentum del solvente se desarrolla en base a una



fuerza viscosa y una fuerza debido al gradiente de presión ( $\nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}}$  y  $\nabla p$ ), tal como lo desarrollaron Ji & Helfand (1995) y Milner (1993) para sistemas poliméricos.

Se considera un régimen semidiluido, que se ubica a concentraciones mayores de la concentración de traslape  $c^*$ . Es decir, las micelas se encontrarán entrelazadas entre sí y es posible asumir que el volumen de las micelas es muy pequeño comparado con el del solvente. Se considera que  $\phi \ll 1$ . Debido a que  $\nabla \cdot \underline{v} = 0$  (Sistema incompresible) y  $\phi \ll 1$  es posible despreciar  $\dot{g}_p$  de la ecuación de momentum, y despejar la velocidad de las micelas:

$$\underline{v}_p = \underline{v}_s + \Gamma^{-1} (\nabla \cdot \underline{\underline{\Pi}} + \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}}) \quad (VI.4)$$

Las micelas se mueven en relación con el solvente como resultado de los gradientes en los esfuerzos ya sean elásticos u osmóticos, con una pequeña movilidad determinada por la facilidad del flujo del solvente a través de la solución micelar (Milner, 1993).

La Ecuación (VI.4) se sustituye en la ecuación de conservación para las micelas (VI.1) para obtener así la ecuación dinámica para la concentración:

$$0 = \dot{\phi} + \nabla \cdot \underline{v} \phi + \nabla \cdot \phi \Gamma^{-1} (\nabla \cdot \underline{\underline{\Pi}} + \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}}) \quad (VI.5)$$

Puede apreciarse que los gradientes del esfuerzo tanto osmótico como elástico aparecen de la misma manera en la ecuación de difusión para la concentración de las micelas.

## 2.1 Ecuación constitutiva

La ecuación de concentración (VI.5) está acoplada al esfuerzo elástico de las micelas, por lo que será necesario incorporar una ecuación constitutiva que relacione el esfuerzo elástico con la deformación del sistema. Es decir, una ecuación dinámica para el esfuerzo. La ecuación constitutiva para el esfuerzo consiste en dos partes, una disipativa, y otra no disipativa. La parte no disipativa describe la acumulación y convección de la deformación (Milner, 1993).

La ecuación de movimiento que describe la variable del esfuerzo de las micelas deberá estar en un marco invariante, es decir, la información sobre la rotación del material deberá ser

despreciadas y solo se tomará en cuenta las deformaciones. Esta invarianza puede lograrse haciendo el tensor de esfuerzos dependiente del tensor de Finger:

$$\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{E}}^T \quad (VI.6)$$

Donde  $E$  es el tensor de deformación. El tensor de Finger describe los cambios en la forma de un elemento del material entre los tiempos  $t$  y  $t'$ .

En un campo de velocidad inhomogéneo, la evolución del tensor de deformación se describe como  $\frac{\partial \underline{\underline{E}}}{\partial t} = \underline{\underline{E}} \cdot \nabla \underline{v}$ . Al utilizar esta ecuación y asumiendo que el tensor de deformación de las micelas es modificado por la velocidad de la micela, se obtiene la parte no disipativa de la ecuación de deformación (Milner, 1993):

$$\dot{\underline{\underline{B}}} + \underline{v}_p \cdot \nabla \underline{\underline{B}} - \nabla \underline{v}_p^T \cdot \underline{\underline{B}} - \underline{\underline{B}} \cdot \nabla \underline{v}_p = \dots \quad (VI.7)$$

que es la derivada convectiva contravariante del tensor Finger.

La parte disipativa de la ecuación de deformación describe la relajación de esfuerzos. Para el caso de los sistemas micelares será necesario utilizar un modelo capaz de producir comportamientos que se observan en el régimen no lineal, como lo son el adelgazamiento y la segunda diferencia de esfuerzos normales. Entre los modelos que pueden predecir estos fenómenos se encuentran el modelo propuesto por Doi-Edwards el cual obtuvo con base a la teoría de reptación de sistemas poliméricos y el modelo de BMP que toma en cuenta el rompimiento y formación de las micelas.

### Modelo Doi-Edwards

La integración del modelo de *Doi-Edwards (DE)* se realizó en base a los pasos propuestos por Ji & Helfand (1995). En esta teoría, la relajación de esfuerzos se desarrolla mediante una relación exponencial del esfuerzo de la teoría de reptación, donde (Edwards, 1986):

$$\frac{\partial \underline{\underline{B}}}{\partial t} = -\frac{1}{G_0 \lambda_0} \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \quad (VI.8)$$

Combinando tanto la parte disipativa como la no disipativa se obtiene la dinámica de la deformación para soluciones poliméricas:

$$\underline{\underline{\dot{B}}} + \underline{\underline{v}}_p \cdot \nabla \underline{\underline{B}} - \nabla \underline{\underline{v}}_p^T \cdot \underline{\underline{B}} - \underline{\underline{B}} \cdot \nabla \underline{\underline{v}}_p = -\frac{1}{G_0 \lambda_0} \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \quad (VI.9)$$

En donde  $\underline{\underline{\sigma}}$  está definida mediante una relación no lineal del tensor de Finger con la energía libre:

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2 \underline{\underline{B}} \cdot \frac{\delta F^{(e)}}{\delta \underline{\underline{B}}} \quad (VI.10)$$

Que al sustituirla en la ecuación anterior e introduciendo un ruido térmico  $\theta_{\underline{\underline{B}}}$  nos da:

$$\underline{\underline{\dot{B}}} + \underline{\underline{v}}_p \cdot \nabla \underline{\underline{B}} - \nabla \underline{\underline{v}}_p^T \cdot \underline{\underline{B}} - \underline{\underline{B}} \cdot \nabla \underline{\underline{v}}_p = -\frac{2}{G_0 \lambda_0} \underline{\underline{B}}^2 \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{B}}} + \theta_{\underline{\underline{B}}} \quad (VI.11)$$

En la forma simplificada del modelo *DE* se escribe la relación del esfuerzo y la deformación como:

$$\underline{\underline{\sigma}} = G_0 \left( \frac{3 \underline{\underline{B}}}{I_1} - \delta \right) \quad (VI.12)$$

$I_1$  es el primer invariante del tensor de deformación (traza de  $\underline{\underline{B}}$ ).

La densidad de energía libre correspondiente a la parte elástica será:

$$F^{(e)}(\phi, \underline{\underline{B}}) = \frac{1}{2} G_0 (3 \ln I_1 - \ln I_3) \quad (VI.13)$$

$I_3$  es el determinante del tensor de deformación. Donde  $F^{(e)}$  está relacionada a la energía libre total mediante:

$$F = F^{(0)}(\phi) + F^{(e)}(\phi, \underline{\underline{B}}) + \int 1/2 \rho v^2 dr \quad (VI.14)$$

$$F^{(0)} = 1/2 \int \chi^{-1} \phi^2 dq$$

Al combinar estas ecuaciones obtenemos la ecuación de movimiento para la deformación, ecuación particular al modelo constitutivo que fue elegido:

$$\underline{\dot{B}} + \underline{v}_p \cdot \nabla \underline{B} - \nabla \underline{v}_p^T \cdot \underline{B} - \underline{B} \cdot \nabla \underline{v}_p = -\frac{1}{\lambda_0} \left( \frac{3\underline{B}^2}{I_1} - \underline{B} \right) + \theta_{\underline{B}} \quad (VI.15)$$

### Modelo Bautista-Manero-Puig (BMP)

El modelo consta de la ecuación de Maxwell contravariante y una ecuación cinética que describe el cambio estructural inducido por el flujo (Ver sección II-3.2):

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\sigma}} + \frac{\eta}{G_0} \overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}} &= 2\eta \underline{D} \\ \frac{d\eta^{-1}}{dt} &= \frac{1}{\lambda} \left( \frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta} \right) + \kappa \left( \frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta} \right) \underline{\underline{\sigma}} : \underline{D} \end{aligned} \quad (VI.16)$$

La variable  $\overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}}$  es la derivada codeformacional del tensor de esfuerzos,  $\eta$  la viscosidad,  $\underline{D}$  el tensor rapidez de deformación,  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  son las viscosidades a cero y muy alta rapidez de deformación,  $\lambda$  es un tiempo de relajación estructural y  $\kappa$  es una constante cinética para el rompimiento de la estructura. Para los fines de este trabajo, se consideran valores de  $\lambda \approx \lambda_\infty$  (altamente estructurado) y  $\kappa$  es representada por una constante para el esfuerzo. Es decir con el módulo  $G_0^{-1}$ . (Manero et al., 2002) . Al reescribir las ecuaciones (VI.16) considerando  $\lambda \ll 1$  (cerca de  $\lambda_\infty$ ) y  $\kappa = G_0^{-1}$ , se obtiene:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\sigma}} + \frac{\lambda_0}{A} \overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}} &= 2G_0 \frac{\lambda_0}{A} \underline{D} \\ \overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}} &= \frac{D\underline{\underline{\sigma}}}{Dt} - (\nabla \underline{v} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{\sigma}} \cdot \nabla \underline{v}^T) \\ A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \underline{D}) &= \frac{\eta_0}{\eta} = \frac{1 + (\lambda/G_0)(\lambda_0/\lambda_\infty)(\underline{\underline{\sigma}} : \underline{D})}{1 + (\lambda/G_0)(\underline{\underline{\sigma}} : \underline{D})} \\ \lambda_0 &= \frac{\eta_0}{G_0} \quad \text{y} \quad \lambda_\infty = \frac{\eta_\infty}{G_0} \end{aligned} \quad (VI.17)$$

$A$  es un parámetro estructural en función de las variables  $(G_0(\phi), \eta(\phi), \underline{\underline{\sigma}}, \underline{\underline{D}})$  que puede considerarse como una medida de las desviaciones inducidas por el flujo de la estructura desde un estado de referencia (Manero et al., 2002).

Si utilizamos la relación lineal del esfuerzo-deformación propuesta por Milner (1993):

$$\underline{\underline{\sigma}} = G_0(\underline{\underline{B}} - \delta) \quad (VI.18)$$

Al utilizar las definiciones  $\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{E}}^T$ ,  $\frac{d\underline{\underline{E}}}{dt} = \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{E}}$  (determina la parte contravariante de la ecuación)

y ecuación (VI.18)(Larson, 1988), la ecuación (VI.17) es descrita en base al tensor de Finger:

$$\dot{\underline{\underline{B}}} + \underline{\underline{v}}_p \cdot \nabla \underline{\underline{B}} - \nabla \underline{\underline{v}}_p^T \cdot \underline{\underline{B}} - \underline{\underline{B}} \cdot \nabla \underline{\underline{v}}_p + \frac{A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})}{\lambda_0} \underline{\underline{B}} = \theta_{\underline{\underline{B}}} \quad (VI.19)$$

## 2.2 Fluctuaciones en flujo cortante simple

Para estudiar las fluctuaciones térmicas de las soluciones micelares cuando están sometidas a un flujo cortante simple usaremos las ecuaciones (VI.5) y (IV.15 o IV.19) que se calcularon anteriormente. El ruido térmico causa que las variables  $(\phi, \underline{\underline{B}}, \underline{\underline{v}})$  fluctúen alrededor de sus valores en estado estacionario, es por eso por lo que será necesario redefinir las variables de velocidad, concentración y deformación en términos de una pequeña perturbación.

$$\begin{aligned} \underline{\underline{L}} &= \underline{\underline{L}}_0 + \delta \underline{\underline{L}} \\ \underline{\underline{B}} &= \underline{\underline{B}}_0 + \delta \underline{\underline{B}} \\ \phi &= \phi_0 + \delta \phi \end{aligned} \quad (VI.20)$$

$\phi_0$  es la concentración de las micelas.  $\underline{\underline{B}}_0$  es un campo homogéneo de deformación en estado estacionario.  $\underline{\underline{L}}$  es el tensor gradiente de velocidad y  $\underline{\underline{v}}_0$  es el campo de velocidad lineal, definido como  $\underline{\underline{v}}_0 = \dot{\gamma} y \hat{e}_{x_1}$ , es decir la velocidad estará en la dirección  $x_1$  del sistema coordenado.

$\underline{\underline{B}}_0$  se obtiene como solución a la ecuación de deformación (VI.15 y VI.19) en estado estacionario. Para flujo cortante simple con una deformación homogénea e ignorando el ruido térmico, las ecuaciones (VI.15 y VI.19) son descritas como un sistema de cuatro ecuaciones acopladas:

### Modelo Doi-Edwards

$$3 \frac{(B_{11}^2 + B_{12}^2)}{I_1} - B_{11} = 2\dot{\gamma}\lambda_0 B_{12}$$

$$3 \frac{(B_{12}^2 + B_{22}^2)}{I_1} - B_{22} = 0$$

$$3 \frac{B_{33}^2}{I_1} - B_{33} = 0$$

$$3 \frac{(B_{11} + B_{22})B_{12}}{I_1} - B_{12} = \dot{\gamma}\lambda_0 B_{22}$$

### Modelo Bautista-Manero-Puig

$$-2\dot{\gamma}B_{12} + \frac{A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})}{\lambda_0} B_{11} = 0$$

$$\frac{A}{\lambda_0} B_{22} = 0$$

$$\frac{A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})}{\lambda_0} B_{12} = \dot{\gamma}$$

$$\frac{A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})}{\lambda_0} B_{33} = 0$$

Resolviendo estas cuatro ecuaciones, se obtiene el valor de  $\underline{\underline{B}}_0$ , la deformación en estado estacionario:

### Modelo DE

$$\underline{\underline{B}}_0 = \begin{pmatrix} \frac{1+2(\dot{\gamma}\lambda_0)^2}{1+(\dot{\gamma}\lambda_0)^2} & \frac{(\dot{\gamma}\lambda_0)}{1+(\dot{\gamma}\lambda_0)^2} & 0 \\ \frac{(\dot{\gamma}\lambda_0)}{1+(\dot{\gamma}\lambda_0)^2} & \frac{1}{1+(\dot{\gamma}\lambda_0)^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (VI.21)$$

### Modelo BMP

$$\underline{\underline{B}}_0 = \begin{pmatrix} 2 \left( \frac{\dot{\gamma}\lambda_0}{A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})} \right)^2 & \frac{\dot{\gamma}\lambda_0}{A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})} & 0 \\ \frac{\dot{\gamma}\lambda_0}{A(\phi, \underline{\underline{\sigma}}, \dot{\gamma})} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (VI.22)$$

En presencia de las fluctuaciones térmicas, las ondas de concentración provocan inhomogeneidades espaciales tanto en la presión osmótica como en los esfuerzos de las micelas.

(Ji & Helfand, 1995). De esta manera en ausencia de fluctuaciones el sistema será homogéneo, y tanto el solvente como las micelas se moverán a la misma velocidad en estado estacionario.

Sustituyendo las expresiones (VI.20) en las ecuaciones de la dinámica del sistema que se obtuvieron anteriormente, conservando solo los términos lineales y determinando el gradiente de la velocidad del polímero para obtener el tensor gradiente de velocidad, se obtiene la siguiente expresión para la concentración.

$$\frac{\partial(\phi_0 + \delta\phi)}{\partial t} + (\underline{v}_0 + \delta\underline{v}) \cdot \nabla(\phi_0 + \delta\phi) + (\phi_0 + \delta\phi) \left[ \nabla \cdot (\underline{v}_{0,p} + \delta\underline{v}_p) \right] = 0$$

Las fluctuaciones de las variables  $(\delta\phi, \delta\underline{v}, \delta\underline{\underline{B}})$  son muy pequeñas, y la ecuación para las fluctuaciones de concentración queda descrita como:

$$\frac{\partial\delta\phi}{\partial t} + \underline{v}_0 \cdot \nabla\delta\phi + \phi_0 \left[ \nabla \cdot \delta\underline{v}_p \right] = \theta_\phi \quad (VI.23)$$

La expresión anterior esta descrita con base en el gradiente de las fluctuaciones de la velocidad de las micelas, por lo que será recomendable expresar la ecuación (VI.4) en relación con el tensor gradiente de velocidad.

La velocidad del polímero a su vez está relacionada con la divergencia del esfuerzo osmótico. Se define la fuerza osmótica como:

$$\begin{aligned} \Pi_{ij} &= -\mu\delta_{ij} \\ \mu &= \phi \frac{\delta F}{\delta\phi} - \frac{F}{V}, \quad V = \text{Volumen} \end{aligned} \quad (VI.24)$$

Al desarrollar la divergencia del esfuerzo osmótico de la definición de Cromer, Fredrickson, & Leal (2014) obtenemos:

$$\nabla \cdot \underline{\underline{\Pi}} = -\phi \nabla \frac{\delta F}{\delta\phi} - \nabla \underline{\underline{B}} : \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{B}}} \quad (VI.25)$$

Al sustituir la ecuación (VI.25) en el gradiente de (VI.4) obtenemos la expresión para el tensor gradiente de velocidad:

$$\nabla \underline{v}_p = \nabla \underline{v} + \Gamma^{-1} \left[ -\nabla \left( \phi \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi} \right) - \nabla \left( \nabla \underline{B} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{B}} \right) + \nabla (\nabla \cdot \underline{\sigma}) \right] \quad (VI.26)$$

El termino  $\nabla \cdot \underline{\sigma}$  se sustituye tanto para el modelo de Doi-Edwards como para el modelo de BMP.

### Modelo DE

El tensor de esfuerzos dentro de la teoría de Doi-Edwards, es descrito por  $\underline{\sigma} = G_0 \left( \frac{3\underline{B}}{I_B} - \mathbf{1} \right)$  (Ji &

Helfand, 1995). Esta expresión se sustituye en la ecuación (VI.26):

$$\frac{\partial (v_p)_j}{\partial x_i} = \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \Gamma^{-1} \left[ -\phi \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\delta F^{(o)}}{\delta \phi} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \phi \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\delta F^{(o)}}{\delta \phi} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\partial B_{kn}}{\partial x_j} \frac{\delta F^{(e)}}{\delta B_{kn}} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_n} \left( G_0 \left( 3 \frac{B_{nj}}{I_1} - \delta_{nj} \right) \right) \right]$$

(VI.27)

### Modelo BMP

Siguiendo los mismos pasos utilizados para obtener la expresión del gradiente de velocidad del modelo de DE, pero utilizando el tensor de esfuerzos  $\underline{\sigma} = G_0 (\underline{B} - \underline{\delta})$  (Milner, 1993), se obtiene la expresión del tensor gradiente de velocidad dentro de la teoría de BMP:

$$\frac{\partial (v_p)_j}{\partial x_i} = \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \Gamma^{-1} \left[ -\phi \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\delta F^{(o)}}{\delta \phi} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \phi \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\delta F^{(o)}}{\delta \phi} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\partial B_{kn}}{\partial x_j} \frac{\delta F^{(e)}}{\delta B_{kn}} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_k} (G_0 B_{kj}) \right]$$

(VI.28)

Debido a que la energía libre no es una cantidad que se pueda medir directamente, las ecuaciones (VI.27 y VI.28) se describirán utilizando términos que podamos obtener por algún método experimental, como lo es el módulo elástico, tiempos de relajación y coeficientes de difusión.

La energía libre  $F$  es la suma de la energía de la parte elástica más un término osmótico (Milner, 1993):

$$\begin{aligned} F^{(e)} &= E(\phi) f_e(\underline{B}) \\ F^{(o)} &= \int \left( f^{(o)}(\phi) + \frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 \right) dq = \frac{1}{2} \int \chi^{-1}(q) |\phi(q)|^2 dq \end{aligned} \quad (VI.29)$$



Donde  $\chi^{-1}(q) = (1 + \xi^2 q^2) \chi^{-1}$  es la susceptibilidad inversa. La energía libre,  $F^{(o)}$ , se sustituye por la susceptibilidad osmótica utilizando la relación (Milner, 1993):

$$\frac{\delta F^{(o)}}{\delta \phi} = \frac{1}{2} \chi^{-1} \phi^2 \quad (VI.30)$$

Estas definiciones se sustituyen en las ecuaciones (VI.27 y VI.28) y se cambian las variables  $\phi, \underline{\underline{B}}, \underline{\underline{L}}$  en término de sus fluctuaciones (ecuación VI.20). Se conservan solo los términos lineales. La ecuación para el tensor gradiente de velocidad para los distintos modelos se describe como:

### Modelo DE

Para este modelo, la energía libre,  $F^{(e)}$ , se representa con la relación  $F^{(e)} = \frac{1}{2} G_0 (3 \ln I_{\underline{\underline{B}}} - \ln |\underline{\underline{B}}|)$  (Ji & Helfand, 1995).

(VI.31)

### Modelo BMP

Para el modelo de BMP, se utiliza la definición de  $F^{(e)}$  propuesta por Milner (1993),  $F^{(e)} = G_0 (\underline{\underline{B}} - \ln \underline{\underline{B}})$ . Al utilizar esta relación, la ecuación para las fluctuaciones del tensor gradiente de velocidad se describe como:

$$(\delta L_p)_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_j} \delta v_i + \Gamma^{-1} \left[ -\phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \delta \phi + \frac{\partial G}{\partial \phi} (B_0)_{ki} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_k} \delta \phi + G_0 \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_k} (\delta B)_{ki} \right] \quad (VI.32)$$

La inversión en los subíndices se debe a la base en la que fueron realizados los cálculos de esta manera el tensor gradiente de velocidad mantiene la forma:

$$\underline{\underline{L}}_0 = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

La misma secuencia, pero utilizando las ecuaciones (VI.15 y VI.19) se usará para obtener la ecuación del esfuerzo en términos de las fluctuaciones del tensor de Finger  $\delta \underline{\underline{B}}$ . Las expresiones para esta variable para los modelos tanto de DE como BMP están descritos por:

## Modelo DE

$$\frac{\partial \delta \underline{\underline{B}}}{\partial t} + \underline{v}_0 \cdot \nabla \delta \underline{\underline{B}} - \underline{L}_{0p} \cdot \delta \underline{\underline{B}} - \delta \underline{\underline{B}} \cdot \underline{L}_{0p}^T - \delta \underline{L}_p \cdot \underline{B}_0 - \underline{B}_0 \cdot \delta \underline{L}_p^T + \frac{\partial \lambda_0^{-1}}{\partial \phi} \left( \frac{3(\underline{B}_0)^2}{I_1} - \underline{B}_0 \right) \delta \phi + \lambda_0^{-1} \delta \underline{\underline{B}} = \underline{\theta}_{\underline{\underline{B}}} \quad (VI.33)$$

## Modelo BMP

$$\frac{\partial \delta \underline{\underline{B}}}{\partial t} + \underline{v}_0 \cdot \nabla \delta \underline{\underline{B}} - \underline{L}_{0p} \cdot \delta \underline{\underline{B}} - \delta \underline{\underline{B}} \cdot \underline{L}_{0p}^T - \delta \underline{L}_p \cdot \underline{B}_0 - \underline{B}_0 \cdot \delta \underline{L}_p^T + \frac{\partial \lambda_{\text{mod}}^{-1}}{\partial \phi} \underline{B}_0 \delta \phi + \lambda_{\text{mod}}^{-1} \delta \underline{\underline{B}} = \underline{\theta}_{\underline{\underline{B}}} \quad (VI.34)$$

$$\lambda_{\text{mod}} = \frac{\lambda_0}{A(\phi, \underline{\sigma}, \dot{\gamma})}$$

Las ecuaciones (VI.23), (VI.31) y (VI.33) para el modelo Doi-Edwards; (VI.23), (VI.31) y (VI.34) para el modelo BMP describen completamente las fluctuaciones en una solución de micelas cilíndricas alargadas. Estas ecuaciones forman un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que pueden escribir de forma vectorial con la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \underline{\underline{\psi}}}{\partial t} + \underline{v}_0 \cdot \nabla \underline{\underline{\psi}} + \underline{\underline{\Omega}} \cdot \underline{\underline{\psi}} = \underline{\underline{\theta}}_{\underline{\underline{\psi}}} \quad (VI.35)$$

El vector  $\underline{\underline{\psi}}$  está compuesto por las variables fluctuantes del sistema  $\underline{\underline{\psi}} = (\delta \phi, \delta \nabla \underline{v}_p, \delta \underline{\underline{B}})$ . En esta ecuación,  $\underline{\underline{\Omega}}$  es una matriz de estabilidad que determina la tendencia de las fluctuaciones de concentración y velocidad (García-Rojas et al., 2009).

Las Ecuaciones (VI.23), (VI.31) y (VI.33); (VI.23), (VI.32) y (VI.34) se escriben en la forma de la Ecuación (VI.35). Es decir, al ser  $\underline{\underline{\psi}} = (\delta \phi, \delta \nabla \underline{v}_p, \delta \underline{\underline{B}})$ , se obtiene 7 ecuaciones diferenciales acopladas:

## Modelo DE

$$\begin{aligned} \delta\dot{\phi} + \nabla \cdot \underline{v} \delta\phi + \phi_0 \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \left( \frac{\partial^2 \delta\phi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \delta\phi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \delta\phi}{\partial x_3^2} \right) + \Gamma^{-1} \frac{\partial G}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{011}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} - 1 \right) \frac{\partial^2 \delta\phi}{\partial x_1^2} + \left( \frac{3B_{022}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} - 1 \right) \frac{\partial^2 \delta\phi}{\partial x_2^2} + \right. \right. \\ \left. \left( \frac{3B_{033}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} - 1 \right) \frac{\partial^2 \delta\phi}{\partial x_3^2} + 2 \left( \frac{3B_{012}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} - 1 \right) \frac{\partial^2 \delta\phi}{\partial x_2 \partial x_1} \right) + \Gamma^{-1} \frac{3G}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \left( \frac{\partial^2 \delta B_{11}}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \delta B_{22}}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \delta B_{33}}{\partial x_3^2} + 2 \frac{\partial^2 \delta B_{21}}{\partial x_2 \partial x_1} \right. \\ \left. \left. + 2 \frac{\partial^2 \delta B_{13}}{\partial x_1 \partial x_3} + 2 \frac{\partial^2 \delta B_{13}}{\partial x_2 \partial x_3} \right) \right] = \theta_\phi \end{aligned}$$

(VI.36.a)

$$\begin{aligned} \delta\dot{B}_{11} + v_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \delta B_{11} - 2\dot{\gamma} \delta B_{12} - 2B_{011} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta\phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{011}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} - 1 \right) \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta\phi \right) \right. \\ \left. + \frac{3B_{012}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta\phi + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta B_{11} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{12} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{13} \right) \right] - 2B_{012} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta\phi \right. \\ \left. + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{011}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} - 1 \right) \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta\phi + \frac{3B_{012}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta\phi \right) + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta B_{12} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{11} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{13} \right) + \frac{\partial \lambda^{-1}}{\partial \phi} B_{011}^2 \delta\phi - \frac{\partial \lambda^{-1}}{\partial \phi} B_{11} \delta\phi + \lambda^{-1} \delta B_{11} \right] = \theta_{B_{11}} \end{aligned}$$

(VI.36.b)

$$\begin{aligned} \delta\dot{B}_{22} + v_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \delta B_{22} - 2B_{012} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta\phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{022}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} - 1 \right) \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta\phi + \frac{3B_{012}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta\phi \right) \right. \\ \left. + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{22} + \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta B_{12} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{23} \right) \right] - 2B_{022} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta\phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{022}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} - 1 \right) \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta\phi \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3B_{012}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta\phi \right) + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{12} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta B_{22} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{23} \right) \right] + \dots = \theta_{B_{22}} \end{aligned}$$

(VI.36.c)

$$\begin{aligned} \delta\dot{B}_{33} + v_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \delta B_{33} - 2B_{033} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \delta\phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \frac{3B_{033}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \delta\phi \right) + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \right. \\ \left. \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{13} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \delta B_{33} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{32} \right) \right] + \dots = \theta_{B_{33}} \end{aligned}$$

(VI.36.d)

$$\begin{aligned}
& \delta \dot{B}_{12} + v_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \delta B_{12} - \dot{\gamma} \delta B_{11} - B_{0_{12}} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{0_{11}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} - 1 \right) \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta \phi + \frac{3B_{0_{12}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi \right) \right] \\
& + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta B_{11} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{12} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{13} \right) - B_{0_{22}} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \right. \\
& \left. \left( \left( \frac{3B_{0_{11}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} - 1 \right) \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi + \frac{3B_{0_{12}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta \phi \right) + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{11} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta B_{12} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{13} \right) \right] \\
& - B_{0_{11}} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{0_{12}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} - 1 \right) \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta \phi + \frac{3B_{0_{22}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi \right) + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \right. \\
& \left. \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{22} + \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta B_{12} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{23} \right) \right] \\
& - B_{0_{12}} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{0_{22}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} - 1 \right) \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta \phi + \frac{3B_{0_{12}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi \right) + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \right. \\
& \left. \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{12} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta B_{22} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{23} \right) \right] + \dots = \theta_{B_{12}}
\end{aligned}$$

(VI.36.e)

$$\begin{aligned}
& \delta \dot{B}_{13} + v_1 \frac{\partial \delta B_{13}}{\partial x_1} - \dot{\gamma} \delta B_{23} - B_{0_{11}} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{0_{33}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} - 1 \right) \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi + \frac{3B_{0_{13}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_1} \delta \phi \right) \right] \\
& + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{23} + \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta B_{13} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{33} \right) - B_{0_{12}} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{0_{13}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} - 1 \right) \right. \right. \\
& \left. \left. \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} \delta \phi + \frac{3B_{0_{33}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi \right) + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{13} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta B_{23} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{33} \right) \right] \\
& B_{0_{33}} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{0_{11}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} - 1 \right) \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi + \frac{3B_{0_{12}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi \right) \right. \\
& \left. + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \left( \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{12} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \delta B_{13} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{11} \right) \right] + \dots = \theta_{B_{13}}
\end{aligned}$$

(VI.36.f)

$$\begin{aligned}
& \delta \dot{B}_{23} + v_1 \frac{\partial \delta B_{23}}{\partial x_1} - B_{033} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{012}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} - 1 \right) \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi + \frac{3B_{022}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi \right) \right] \\
& + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{12} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \delta B_{23} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{22} \right) - B_{012} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( \left( \frac{3B_{013}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} - 1 \right) \right. \right. \\
& \left. \left. \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_1} \delta \phi + \frac{3B_{033}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{32} + \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta B_{13} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{33} \right) \right] \right. \\
& \left. - B_{022} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( + \frac{3B_{033}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta \phi \right) \right] + \Gamma^{-1} \frac{3G_0}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{13} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta B_{23} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{33} \right) + \dots = \theta_{B_{23}}
\end{aligned}$$

(VI.36.g)

### Modelo BMP

$$\begin{aligned}
& \delta \dot{\phi} + \nabla \cdot \underline{v} \delta \phi + \phi_0 (-\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \left( \frac{\partial^2 \delta \phi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \delta \phi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \delta \phi}{\partial x_3^2} \right) + \Gamma^{-1} \frac{\partial G}{\partial \phi} \left( B_{011} \frac{\partial^2 \delta \phi}{\partial x_1^2} + B_{022} \frac{\partial^2 \delta \phi}{\partial x_2^2} + B_{033} \frac{\partial^2 \delta \phi}{\partial x_3^2} \right. \\
& \left. + 2B_{021} \frac{\partial^2 \delta \phi}{\partial x_2 \partial x_1} \right) + \Gamma^{-1} G \left( \frac{\partial^2 \delta B_{11}}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \delta B_{22}}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \delta B_{33}}{\partial x_3^2} + 2 \frac{\partial^2 \delta B_{21}}{\partial x_2 \partial x_1} + 2 \frac{\partial^2 \delta B_{13}}{\partial x_3 \partial x_1} + 2 \frac{\partial^2 \delta B_{23}}{\partial x_2 \partial x_3} \right) = \theta_\phi
\end{aligned}$$

(VI.37.a)

$$\begin{aligned}
& \dot{B}_{11} + v_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \delta B_{11} - 2j \delta B_{12} - 2B_{011} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( B_{011} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta \phi + B_{021} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi \right) \right. \\
& \left. + \Gamma^{-1} G_0 \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta B_{11} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{21} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{31} \right) - 2B_{012} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( B_{011} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi + B_{021} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta \phi \right) \right. \right. \\
& \left. \left. + \Gamma^{-1} G_0 \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta B_{21} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{11} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{31} \right) + \frac{\partial \lambda_{\text{mod}}^{-1}}{\partial \phi} B_{011} \delta \phi + \lambda_{\text{mod}}^{-1} \delta B_{11} = \theta_{B_{11}} \right. \right.
\end{aligned}$$

(VI.37.b)

$$\begin{aligned}
& \delta \dot{B}_{22} + v_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \delta B_{22} - 2B_{012} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( B_{022} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi + B_{012} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta \phi \right) \right. \\
& \left. + \Gamma^{-1} G_0 \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \delta B_{12} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{22} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{32} \right) - 2B_{022} \left[ -\Gamma^{-1} \phi_0 \chi^{-1} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta \phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial \phi} \left( B_{012} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta \phi + B_{022} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta \phi \right) \right. \right. \\
& \left. \left. + \Gamma^{-1} G_0 \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \delta B_{12} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \delta B_{22} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \delta B_{32} \right) + \frac{\partial \lambda_{\text{mod}}^{-1}}{\partial \phi} B_{022} \delta \phi + \lambda_{\text{mod}}^{-1} \delta B_{22} = \theta_{B_{22}} \right. \right.
\end{aligned}$$

(VI.37.c)



La serie de ecuaciones acopladas descritas anteriormente para cada modelo se transforman al espacio de Fourier. Por simplificación, se omiten las direcciones de los vectores de onda. Es decir,

para los términos  $\frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3}$  que se escriben en espacio de Fourier como  $q^2 \delta_1 \delta_3$  solo se denotaran

con  $q^2$ . Por ejemplo, para los elementos  $\delta\phi, \delta B_{11}$  de cada modelo se transforma a:

### Modelo DE

$$\begin{aligned}
& iw\delta\phi + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\delta\phi}{\partial q_y} + \phi_0 - 3q^2\Gamma^{-1}\phi_0\chi^{-1}\delta\phi + \Gamma^{-1}q^2\delta\phi \frac{\partial G}{\partial\phi} \left( \frac{3B_{0_{11}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} + \frac{3B_{0_{22}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} + \frac{3B_{0_{33}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} + 2\frac{3B_{0_{12}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \right) \\
& + \Gamma^{-1}q^2 \frac{3G}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} (\delta B_{11} + \delta B_{22} + 2\delta B_{21}) = \theta_\phi \\
& iw\delta B_{11} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\delta B_{11}}{\partial q_y} - 2\dot{\gamma}\delta B_{12} - 2B_{0_{11}} \left[ -\Gamma^{-1}\phi_0\chi^{-1}q^2\delta\phi + \Gamma^{-1}q^2\delta\phi \frac{\partial G_0}{\partial\phi} \left( \frac{3B_{0_{11}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} + \frac{3B_{0_{12}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \right) \right] \\
& + \Gamma^{-1}q^2 \frac{3G_0}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} (\delta B_{11} + 2\delta B_{12} + \delta B_{13} + \delta B_{22} + \delta B_{23}) - 2B_{0_{12}} \left[ -\Gamma^{-1}\phi_0\chi^{-1}q^2\delta\phi \right. \\
& \left. + \Gamma^{-1}q^2\delta\phi \frac{\partial G_0}{\partial\phi} \left( \frac{3B_{0_{11}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} + \frac{3B_{0_{12}}}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} \right) \right] + \Gamma^{-1}q^2 \frac{3G_0}{B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}}} (\delta B_{12} + \delta B_{22} + \delta B_{23}) \\
& + \frac{\partial\lambda^{-1}}{\partial\phi} B_{0_{11}} q^2\delta\phi - \frac{\partial\lambda^{-1}}{\partial\phi} B_{11}\delta\phi + \lambda^{-1}\delta\dot{B}_{11} = \theta_{B_{11}}
\end{aligned} \tag{VI.38}$$

### Modelo BMP

$$\begin{aligned}
& iw\delta\phi + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\delta\phi}{\partial q_y} + \phi_0 (-3\Gamma^{-1}\phi_0\chi^{-1}q^2\delta\phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G}{\partial\phi} q^2\delta\phi (B_{0_{11}} + B_{0_{22}} + B_{0_{33}} + 2B_{0_{12}}) + \Gamma^{-1}Gq^2 (\delta B_{11} + \delta B_{22} + \delta B_{33} + 2\delta B_{21})) \\
& = \theta_{B_{11}} \\
& iw\delta B_{11} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\delta B_{11}}{\partial q_y} - 2\dot{\gamma}\delta B_{12} - 2(B_{0_{11}} + B_{0_{12}}) \left[ -\Gamma^{-1}\phi_0\chi^{-1}q^2\delta\phi + \Gamma^{-1} \frac{\partial G_0}{\partial\phi} q^2\delta\phi (B_{0_{11}} + B_{0_{12}}) \right] \\
& + 2B_{0_{11}} \Gamma^{-1}G_0q^2 (\delta B_{11} + \delta B_{12} + \delta B_{13}) + 2B_{0_{12}} \Gamma^{-1}G_0q^2 (\delta B_{12} + \delta B_{22} + \delta B_{23}) + \frac{\partial\lambda_{\text{mod}}^{-1}}{\partial\phi} B_{0_{11}} \delta\phi + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\delta B_{11} = \theta_{B_{11}}
\end{aligned} \tag{VI.39}$$

El resto de las ecuaciones (VI.36 y VI.37) en el espacio de Fourier se obtienen utilizando el mismo procedimiento.

Las ecuaciones (VI.38 y VI.39) escritas en el espacio de Fourier se normalizan utilizando las definiciones propuesta por Ji & Helfand, (1995). En donde:

- Fluctuación de la concentración normalizada.  $\bar{\delta\phi} = \frac{\delta\phi}{\phi_0}$
- Número de Weissenberg para los tiempos característicos.  $W_i = \dot{\gamma}\lambda_0$
- Vector de onda normalizado  $\bar{q} = \frac{q}{q^*}$ , donde  $q^*$  es el vector de onda característico. Este vector está definido como  $Dq^{*2} = \lambda_0^{-1}$  para el modelo DE y  $Dq^{*2} = \lambda_{\text{mod}}^{-1}$  para el modelo BMP.
- Tensor de Onsager. Para DE  $\bar{\Gamma} = \lambda_0\phi_0^2\chi^{-1}\underline{\Gamma}$ , y para BMP como  $\bar{\Gamma} = \lambda_{\text{mod}}\phi_0^2\chi^{-1}\underline{\Gamma}$
- Matriz de estabilidad.  $\bar{\Omega} = \lambda_0\Omega$  para modelo DE y  $\bar{\Omega} = \lambda_{\text{mod}}\Omega$  para BMP

Como puede apreciarse, estas ecuaciones se encuentran descritas para todas las direcciones ( $x_1, x_2, x_3$ ). En este trabajo solo se analizará el plano  $x_1 - x_3$ , para observar las fluctuaciones correspondientes al plano  $x_1 - x_3$  será necesario hacer el vector de onda  $q_{x_2} = 0$ . Al considerar que el vector de onda en la dirección  $x_2$  es igual a cero, todos los términos fluctuantes ( $\delta\phi, \delta\underline{B}$ ) derivados con respecto a esta dirección ( $\partial/\partial x_2$ ) también serán iguales a cero.

Al sustituir los parámetros adimensionales antes mencionados en las ecuaciones (VI.36 y VI.37) y considerando solamente el plano  $x_1 - x_3$ , se obtiene:

### Modelo DE

$$i\omega\bar{\delta\phi} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\bar{\delta\phi}}{\partial q_y} - 2\lambda_0^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_0^{-1}\bar{q}^2 r\alpha\delta\bar{\phi} \left( \frac{3B_{011}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} + \frac{3B_{033}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \right) + \lambda_0^{-1}r\bar{q}^2 \frac{3}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} (\delta B_{11} + \delta B_{33} + 2\delta B_{31}) = \theta_\phi$$

(VI.40.a)



$$\begin{aligned}
& iw\delta B_{11} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial \delta B_{11}}{\partial q_y} - 2Wi\lambda_0^{-1}\delta B_{12} - 2B_{011} \left[ -\lambda_0^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_0^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\phi \left( \frac{3B_{011}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \right) + \frac{3\lambda_0^{-1}\bar{q}^2 r}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} (\delta B_{11} + \delta B_{13}) \right] \\
& + \lambda^{-1}\beta B_{011}^2\delta\bar{\phi} - \lambda^{-1}\beta B_{011}\delta\phi + \lambda^{-1}\delta B_{11} = \theta_{B_{11}}
\end{aligned}$$

(VI.40.b)

$$\begin{aligned}
& iw\delta B_{22} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial \delta B_{22}}{\partial q_y} - 2B_{012} \left[ \lambda_0^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\phi \left( \frac{3B_{012}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \right) + \frac{3\lambda_0^{-1}\bar{q}^2 r}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} (\delta B_{12} + \delta B_{23}) \right] \\
& + \lambda^{-1}\beta B_{022}^2\delta\bar{\phi} - \lambda^{-1}\beta B_{022}\delta\phi + \lambda^{-1}\delta B_{22} = \theta_{B_{22}}
\end{aligned}$$

(VI.40.c)

$$\begin{aligned}
& \delta\dot{B}_{33} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial \delta B_{33}}{\partial q_y} - 2B_{033} \left[ -\lambda_0^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_0^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\phi \left( \frac{3B_{033}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \right) + \frac{3\lambda_0^{-1}\bar{q}^2 r}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} (\delta B_{13} + \delta B_{33}) \right] \\
& + \lambda^{-1}\beta B_{033}^2\delta\bar{\phi} - \lambda^{-1}\beta B_{033}\delta\phi + \lambda^{-1}\delta B_{33} = \theta_{B_{33}}
\end{aligned}$$

(VI.40.d)

$$\begin{aligned}
& iw\delta B_{12} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial \delta B_{12}}{\partial q_y} - Wi\lambda_0^{-1}\delta B_{11} - B_{012} \left[ -\lambda_0^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_0^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\phi \left( \frac{3B_{011}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \right) + \frac{3\lambda_0^{-1}\bar{q}^2 r}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} (\delta B_{11} + \delta B_{13}) \right] \\
& - B_{011} \left[ \lambda_0^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\phi \left( \frac{3B_{012}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \right) + \frac{3\lambda_0^{-1}\bar{q}^2 r}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} (\delta B_{12} + \delta B_{23}) \right] + \lambda^{-1}\beta B_{012}^2\delta\bar{\phi} - \lambda^{-1}\beta B_{012}\delta\phi + \lambda^{-1}\delta B_{12} = \theta_{B_{12}}
\end{aligned}$$

(VI.40.e)

$$\begin{aligned}
& iw\delta B_{13} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial \delta B_{13}}{\partial q_y} - Wi\lambda_0^{-1}\delta B_{23} - B_{011} \left[ -\lambda_0^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_0^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\phi \left( \frac{3B_{033}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \right) + \frac{3\lambda_0^{-1}\bar{q}^2 r}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} (\delta B_{33} + \delta B_{13}) \right] \\
& (B_{033}) \left[ -\lambda_0^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_0^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\phi \left( \frac{3B_{011}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \right) + \frac{3\lambda_0^{-1}\bar{q}^2 r}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} (\delta B_{13} + \delta B_{11}) \right] + \lambda^{-1}\delta B_{13} = \theta_{B_{13}}
\end{aligned}$$

(VI.40.f)

$$\begin{aligned}
& iw\delta B_{23} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial \delta B_{23}}{\partial q_y} - B_{033} \left[ \lambda_0^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\phi \left( \frac{3B_{012}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \right) + \frac{3\lambda_0^{-1}\bar{q}^2 r}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} (\delta B_{12} + \delta B_{23}) \right] \\
& - (B_{012}) \left[ -\lambda_0^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_0^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\phi \left( \frac{3B_{033}}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} \right) + \frac{3\lambda_0^{-1}\bar{q}^2 r}{B_{011} + B_{022} + B_{033}} (\delta B_{13} + \delta B_{33}) \right] \\
& + \lambda^{-1}\delta B_{23} = \theta_{B_{23}}
\end{aligned}$$

(VI.40.g)

**Modelo BMP**

$$iw\delta\bar{\phi} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\delta\bar{\phi}}{\partial q_y} - 2\lambda_0^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_0^{-1}\bar{q}^2 r\alpha\delta\bar{\phi}(B_{0_{11}}) + \lambda_0^{-1}r\bar{q}^2(\delta B_{11} + \delta B_{33} + 2\delta B_{13}) = \theta_{\phi}$$

(VI.41.a)

$$iw\delta B_{11} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\delta B_{11}}{\partial q_y} - 2Wi\lambda_{\text{mod}}^{-1}\delta B_{12} - 2B_{0_{11}} \left[ -\lambda_0^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\bar{\phi}(B_{0_{11}}) + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2 r(\delta B_{11} + \delta B_{13}) \right] + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\beta B_{0_{11}}\delta\bar{\phi} + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\delta B_{11} = \theta_{B_{11}}$$

(VI.41.b)

$$iw\delta B_{22} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\delta B_{22}}{\partial q_y} - 2B_{0_{12}} \left[ \lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\bar{\phi}(B_{0_{12}}) + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2 r(\delta B_{12} + \delta B_{32}) \right] + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\delta B_{22} = \theta_{B_{22}}$$

(VI.41.c)

$$iw\delta B_{33} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\delta B_{33}}{\partial q_y} + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\delta B_{33} = \theta_{B_{33}}$$

(VI.41.d)

$$iw\delta B_{12} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\delta B_{12}}{\partial q_y} - Wi\lambda_{\text{mod}}^{-1}\delta B_{11} - (B_{0_{12}}) \left[ -\lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\bar{\phi}(B_{0_{11}}) + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2 r(\delta B_{11} + \delta B_{13}) \right] - (B_{0_{11}}) \left[ \lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\bar{\phi}(B_{0_{12}}) + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2 r(\delta B_{12} + \delta B_{32}) \right] + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\beta B_{0_{12}}\delta\bar{\phi} + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\delta B_{12} = \theta_{B_{12}}$$

(VI.41.e)

$$iw\delta B_{13} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\delta B_{13}}{\partial q_y} - Wi\lambda_{\text{mod}}^{-1}\delta B_{23} - (B_{0_{11}}) \left[ -\lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2\alpha r\delta\bar{\phi}B_{0_{11}} + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2 r(\delta B_{13} + \delta B_{11}) \right] + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\delta B_{13} = \theta_{B_{13}}$$

(VI.41.f)

$$iw\delta B_{23} + \dot{\gamma}q_x \frac{\partial\delta B_{23}}{\partial q_y} - B_{0_{12}} \left[ -\lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2\delta\bar{\phi} + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\bar{q}^2 r(\delta B_{13} + \delta B_{33}) \right] + \lambda_{\text{mod}}^{-1}\delta B_{23} = \theta_{B_{23}}$$

(VI.41.g)

Las ecuaciones (VI.39 y VI.40) describen las variables de interés fluctuantes. La adimensionalización con respecto a la longitud mágica fue realizada utilizando el coeficiente de

difusión  $D$ , que está definido como  $D = \Gamma^{-1} \phi_0^2 \chi^{-1}$  y los parámetros  $\alpha = \partial \ln G / \partial \ln \phi$ ,  $\beta = \partial \ln \lambda_0 / \partial \ln \phi$  (Modelo DE),  $\beta = \partial \ln \lambda_{\text{mod}} / \partial \ln \phi$  (Modelo BMP) y  $r = G\chi$ .

Los cálculos necesarios para obtener la matriz de estabilidad en término de las variables fluctuantes  $(\delta\phi, \delta\nabla v_p, \delta\underline{\underline{B}})$  se realizaron utilizando las ecuaciones (VI.40 y VI.41) correspondientes a cada modelo. Si se considera la aproximación de Milner (1993),  $\hat{q} \cdot (\delta\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{B}}_0 + \underline{\underline{B}}_0 \cdot \delta\underline{\underline{L}}^T) \cdot \hat{q} \approx \hat{q} \cdot (\delta\underline{\underline{L}} + \delta\underline{\underline{L}}^T) \cdot \hat{q}$ , la matriz de estabilidad para el plano de interés se describe como:

### Modelo DE

$$\underline{\underline{\Omega}} = \begin{pmatrix} 2\bar{q}^2 - \bar{q}^2 r \alpha (B_{0xx} + B_{0zz}) & -r\bar{q}^2 & 0 & -r\bar{q}^2 & 0 & -2r\bar{q}^2 & 0 \\ -\bar{q}^2 + 2\bar{q}^2 r \alpha B_{0xx} + \beta (B_{0xx}^2 - B_{0xx}) & 2r\bar{q}^2 + 1 & 0 & 0 & -2W_i & 2r\bar{q}^2 & 0 \\ -2\bar{q}^2 r \alpha B_{0xy} + \beta (B_{0yy}^2 - B_{0yy}) & 0 & 1 & 0 & 2r\bar{q}^2 & 0 & 2r\bar{q}^2 \\ -2\bar{q}^2 + 2r\bar{q}^2 \alpha & 0 & 0 & 2r\bar{q}^2 + 1 & 0 & 2r\bar{q}^2 & 0 \\ -\bar{q}^2 + r\bar{q}^2 \alpha (B_{0xx} + B_{0yy}) + \beta (B_{0xy}^2 + B_{0xy}) & -W_i + r\bar{q}^2 & 0 & 0 & r\bar{q}^2 + 1 & r\bar{q}^2 & r\bar{q}^2 \\ -2\bar{q}^2 + r\bar{q}^2 \alpha (B_{0xx} + B_{0zz}) & r\bar{q}^2 & 0 & r\bar{q}^2 & 0 & 2r\bar{q}^2 + 1 & -W_i \\ -\bar{q}^2 + r\bar{q}^2 \alpha (B_{0xy} + B_{0zz}) & 0 & 0 & r\bar{q}^2 & r\bar{q}^2 & r\bar{q}^2 & r\bar{q}^2 + 1 \end{pmatrix} \quad (VI.42)$$

### Modelo BMP

$$\underline{\underline{\Omega}} = \begin{pmatrix} 2\bar{q}^2 - \bar{q}^2 r \alpha B_{0xx} & -r\bar{q}^2 & 0 & -r\bar{q}^2 & 0 & -2r\bar{q}^2 & 0 \\ -2\bar{q}^2 + 2\bar{q}^2 r \alpha B_{0xx} + \beta B_{0xx} & 2r\bar{q}^2 + 1 & 0 & 0 & -2W_i & 2r\bar{q}^2 & 0 \\ 2\bar{q}^2 r \alpha B_{0xy} & 0 & 1 & 0 & 2r\bar{q}^2 & 0 & 2r\bar{q}^2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -\bar{q}^2 + r\bar{q}^2 \alpha (B_{0xx} + B_{0xy}) + \beta B_{0xy} & -W_i + r\bar{q}^2 & 0 & 0 & r\bar{q}^2 + 1 & r\bar{q}^2 & r\bar{q}^2 \\ -\bar{q}^2 + r\bar{q}^2 \alpha B_{0xx} & r\bar{q}^2 & 0 & 0 & 0 & r\bar{q}^2 + 1 & -W_i \\ -\bar{q}^2 & 0 & 0 & r\bar{q}^2 & 0 & r\bar{q}^2 & 1 \end{pmatrix} \quad (VI.43)$$

Las matrices de estabilidad (VI.42 y VI.43) fueron normalizadas utilizando las expresiones  $\underline{\underline{\Omega}} = \lambda_0 \underline{\underline{\Omega}}$  para modelo DE y  $\underline{\underline{\Omega}} = \lambda_{\text{mod}} \underline{\underline{\Omega}}$  para BMP.

### 2.3 Ecuación Canónica de Langevin

Los fluidos complejos constantemente cambian de posición y conformación aleatoriamente por agitación térmica. Como se mencionó, las fuentes de ruido térmico producen fluctuaciones, las cuales son amplificadas por la rapidez de corte y decaen en respuesta de fuerzas termodinámicas. La dinámica del estado estacionario del nacimiento, convección y muerte de las fluctuaciones dan lugar al factor de estructura. Un sistema fluctuante puede ser descrito mediante la teoría estocástica de Langevin.

Las ecuaciones fenomenológicas de movimiento obtenidas anteriormente se escriben en una forma canónica de Langevin según la propuesta de Onuki (Doi & Onuki, 1992). Las variables de concentración, velocidad y deformación son introducidas en el vector  $\underline{\Psi}$ , de acuerdo con la ecuación de Langevin:

$$\dot{\underline{\Psi}} = (\underline{P} + \underline{\Gamma}) \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\Psi}} = \underline{\theta} \quad (VI.44)$$

Las matrices  $\underline{P}$  y  $\underline{\Gamma}$  representan la matriz de Poisson y de Onsager. La matriz de Poisson contiene la información de la energía almacenada y la de Onsager la información de la energía disipada. La matriz de Onsager será utilizada para obtener el factor de estructura. Las relaciones recíprocas de Onsager conectan la termodinámica, teoría de transporte y la mecánica estadística. Estas relaciones permiten pasar del problema en una descripción fuera de equilibrio, a otro problema más sencillo. Es decir, La fuerza aleatoria  $\underline{\theta}(t)$  que representa la suma de las fuerzas provenientes de incesantes colisiones puede ser descrita con la matriz de Onsager:

$$\begin{aligned} \langle \theta_i(t) \theta_j(t') \rangle &= 2\Gamma_{ij} \delta(t-t') \\ \underline{\Psi} &= (\phi, \underline{B}) \end{aligned} \quad (VI.45)$$

Para encontrar la matriz de Onsager, las ecuaciones (VI.5) y (VI.15 o VI.19) que describen la dinámica del sistema se escribirán en forma canónica de Langevin (Ecuación VI.44).

Para obtener las ecuaciones en función de la energía libre (ecuación VI-43), se sustituyen la definición de tanto el esfuerzo osmótico como del esfuerzo elástico (VI.10 y VI.25) en la ecuación (VI.4).

$$\underline{v}_p = \underline{v} + \Gamma^{-1} \left[ -\phi \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi} - \nabla \underline{\underline{B}} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{B}}} + 2 \nabla \cdot \left( \underline{\underline{B}} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{B}}} \right) \right] \quad (VI.46)$$

De esta manera, la forma de Langevin para la ecuación de la concentración puede obtenerse sustituyendo simplemente la ecuación anterior en la ecuación (IV.5).

$$0 = \dot{\phi} + \nabla \cdot \underline{v} \phi + \nabla \cdot \phi \Gamma^{-1} \left( -\phi \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi} - \nabla \underline{\underline{B}} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{B}}} + 2 \nabla \cdot \left( \underline{\underline{B}} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{B}}} \right) \right) \quad (VI.47)$$

Para completar el sistema de ecuaciones es necesario tener también la ecuación de Langevin para la variable de la deformación elástica. Es decir, en la parte no disipativa se sustituirá la ecuación de Langevin para la velocidad, y en la parte disipativa el término incluirá a  $-\frac{2}{G_0 \lambda_0} \underline{\underline{B}} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{B}}}$  (Ji &

Helfand, 1995) para DE y  $-\frac{2A}{G_0 \lambda_0} \underline{\underline{B}} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{B}}}$  para BMP, obteniendo:

#### Modelo DE

$$\dot{\underline{\underline{B}}} + \underline{v}_p \cdot \nabla \underline{\underline{B}} - \nabla \underline{v}_p^T \cdot \underline{\underline{B}} - \underline{\underline{B}} \cdot \nabla \underline{v}_p = -\frac{2}{G_0 \lambda_0} \underline{\underline{B}} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{B}}} + \theta_{\underline{\underline{B}}} \quad (VI.48)$$

#### Modelo BMP

$$\dot{\underline{\underline{B}}} + \underline{v}_p \cdot \nabla \underline{\underline{B}} - \nabla \underline{v}_p^T \cdot \underline{\underline{B}} - \underline{\underline{B}} \cdot \nabla \underline{v}_p = -\frac{2A}{G_0 \lambda_0} \underline{\underline{B}} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{B}}} + \theta_{\underline{\underline{B}}} \quad (VI.49)$$

Con las ecuaciones (VI.47 y VI.48 o VI.49) ya es posible calcular la matriz de Onsager. Para obtener la matriz  $\underline{\underline{\Gamma}}$ , se utiliza la definición de la ecuación de Langevin (VI.44). Es decir, los elementos de la matriz  $\underline{\underline{\Gamma}}$  corresponden a los coeficientes de  $\delta F / \delta \underline{\underline{\Psi}}$ .

El cálculo del tensor gradiente de velocidad en la forma de Langevin (VI.46) se ve modificada eliminando el elemento  $\nabla \underline{\underline{B}} \cdot \frac{\delta F}{\delta \underline{\underline{B}}}$ , debido a que este término no cumple con el teorema

disipativo de Langevin. Al considerar esta modificación en  $\underline{\underline{L}}$  y expandiendo todos los elementos del tensor de Finger, las ecuaciones VI.47, VI.48 y VI.49 para ambos modelos son descritas:

### Modelo DE

$$\begin{aligned} \dot{\phi} = & -\underline{\underline{v}} \cdot \underline{\underline{v}} \phi + \phi^2 \Gamma^{-1} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) \frac{\delta F}{\delta \phi} - 2\phi \Gamma^{-1} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} B_{11} \frac{\delta F}{\delta B_{11}} + \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{11} \frac{\delta F}{\delta B_{13}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{11} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} \right. \\ & + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} B_{33} \frac{\delta F}{\delta B_{33}} + \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{33} \frac{\delta F}{\delta B_{31}} + \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_2} B_{33} \frac{\delta F}{\delta B_{32}} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} B_{22} \frac{\delta F}{\delta B_{22}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{22} \frac{\delta F}{\delta B_{21}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} B_{22} \frac{\delta F}{\delta B_{23}} \\ & \left. + \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} B_{12} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{12} \frac{\delta F}{\delta B_{22}} + \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{12} \frac{\delta F}{\delta B_{23}} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} B_{21} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{21} \frac{\delta F}{\delta B_{11}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} B_{21} \frac{\delta F}{\delta B_{13}} \right) \end{aligned} \quad (VI.50.a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta B_{11}}{\partial t} = & -\underline{\underline{v}} \cdot \underline{\underline{v}} \delta \underline{\underline{B}} + 2B_{011} \Gamma^{-1} \left[ -\phi_0 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \frac{\delta F}{\delta \phi} + 2B_{011} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \frac{\delta F}{\delta B_{11}} + 2B_{022} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} + 2B_{033} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\delta F}{\delta B_{13}} \right. \\ & \left. + 2B_{012} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \frac{\delta F}{\delta B_{21}} + 2B_{021} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta B_{11}} \right] + 2B_{012} \Gamma^{-1} \left[ -\phi_0 \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta \phi} + 2B_{011} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta B_{11}} + 2B_{022} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} \right. \\ & \left. + 2B_{012} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} + 2B_{021} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta B_{11}} + 2B_{033} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\delta F}{\delta B_{13}} \right] - \frac{2}{G_0 \lambda_0} \left( B_{011}^2 \frac{\delta F}{\delta B_{11}} + B_{012}^2 \frac{\delta F}{\delta B_{12}} + B_{013}^2 \frac{\delta F}{\delta B_{13}} \right) \end{aligned} \quad (VI.50.b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta B_{22}}{\partial t} = & -\dots + 2B_{012} \Gamma^{-1} \left[ -\phi_0 \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta \phi} + 2B_{011} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \frac{\delta F}{\delta B_{21}} + 2B_{022} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta B_{22}} + 2B_{033} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\delta F}{\delta B_{23}} \right. \\ & \left. + 2B_{012} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \frac{\delta F}{\delta B_{22}} + 2B_{021} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta B_{21}} \right] + 2B_{022} \Gamma^{-1} \left[ -\phi_0 \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \frac{\delta F}{\delta \phi} + 2B_{011} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} + 2B_{022} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \frac{\delta F}{\delta B_{22}} \right] \\ & + 2B_{012} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta B_{22}} + 2B_{021} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta B_{21}} + 2B_{033} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\delta F}{\delta B_{23}} \Big] - \frac{2}{G_0 \lambda_0} \left( B_{021}^2 \frac{\delta F}{\delta B_{21}} + B_{022}^2 \frac{\delta F}{\delta B_{22}} + B_{023}^2 \frac{\delta F}{\delta B_{23}} \right) \end{aligned} \quad (VI.50.c)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta B_{33}}{\partial t} = & -\dots + 2B_{033} \Gamma^{-1} \left[ -\phi_0 \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\delta F}{\delta \phi} + 2B_{011} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\delta F}{\delta B_{31}} + 2B_{022} \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta F}{\delta B_{32}} + 2B_{033} \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\delta F}{\delta B_{33}} \right. \\ & \left. + 2B_{012} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\delta F}{\delta B_{32}} + 2B_{021} \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\delta F}{\delta B_{31}} \right] - \frac{2}{G_0 \lambda_0} \left( B_{013}^2 \frac{\delta F}{\delta B_{13}} + B_{023}^2 \frac{\delta F}{\delta B_{23}} + B_{033}^2 \frac{\delta F}{\delta B_{33}} \right) \end{aligned}$$



Las ecuaciones para el modelo BMP permanecen muy parecidas a las ecuaciones de DE (VI.50), cambiando únicamente el termino de relajamiento:

$$\begin{aligned} \dot{\phi} = & -\nabla \cdot \underline{\nu} \phi + \phi^2 \Gamma^{-1} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) \frac{\delta F}{\delta \phi} - 2\phi \Gamma^{-1} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} B_{11} \frac{\delta F}{\delta B_{11}} + \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{11} \frac{\delta F}{\delta B_{13}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{11} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} \right. \\ & + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} B_{33} \frac{\delta F}{\delta B_{33}} + \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{33} \frac{\delta F}{\delta B_{31}} + \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_2} B_{33} \frac{\delta F}{\delta B_{32}} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} B_{22} \frac{\delta F}{\delta B_{22}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{22} \frac{\delta F}{\delta B_{21}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} B_{22} \frac{\delta F}{\delta B_{23}} \\ & \left. + \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} B_{12} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{12} \frac{\delta F}{\delta B_{22}} + \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{12} \frac{\delta F}{\delta B_{23}} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} B_{21} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} B_{21} \frac{\delta F}{\delta B_{11}} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} B_{21} \frac{\delta F}{\delta B_{13}} \right) \end{aligned}$$

(VI.51.a)

$$\frac{\partial \delta B_{11}}{\partial t} = \dots - \frac{2A}{G_0 \lambda_0} \left( B_{011} \frac{\delta F}{\delta B_{11}} + B_{012} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} + B_{013} \frac{\delta F}{\delta B_{13}} \right) \quad (\text{VI.51.b})$$

$$\frac{\partial \delta B_{22}}{\partial t} = \dots - \frac{2A}{G_0 \lambda_0} \left( B_{021} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} + B_{022} \frac{\delta F}{\delta B_{22}} + B_{023} \frac{\delta F}{\delta B_{32}} \right) \quad (\text{VI.51.c})$$

$$\frac{\partial \delta B_{33}}{\partial t} = \dots - \frac{2A}{G_0 \lambda_0} \left( B_{031} \frac{\delta F}{\delta B_{13}} + B_{032} \frac{\delta F}{\delta B_{23}} + B_{033} \frac{\delta F}{\delta B_{33}} \right) \quad (\text{VI.51.d})$$

$$\frac{\partial \delta B_{12}}{\partial t} = \dots - \frac{2A}{G_0 \lambda_0} \left( B_{011} \frac{\delta F}{\delta B_{12}} + B_{012} \frac{\delta F}{\delta B_{22}} + B_{013} \frac{\delta F}{\delta B_{23}} \right) \quad (\text{VI.51.e})$$

$$\frac{\partial \delta B_{13}}{\partial t} = \dots - \frac{2A}{G_0 \lambda_0} \left( B_{011} \frac{\delta F}{\delta B_{31}} + B_{012} \frac{\delta F}{\delta B_{32}} + B_{013} \frac{\delta F}{\delta B_{33}} \right) \quad (\text{VI.51.f})$$

$$\frac{\partial \delta B_{23}}{\partial t} = \dots - \frac{2A}{G_0 \lambda_0} \left( B_{021} \frac{\delta F}{\delta B_{13}} + B_{022} \frac{\delta F}{\delta B_{32}} + B_{023} \frac{\delta F}{\delta B_{33}} \right) \quad (\text{VI.51.g})$$

Se sigue el mismo procedimiento de la sección anterior para la normalización de las ecuaciones (VI.50 y VI.51), donde se utilizan las expresiones  $D = \Gamma^{-1} \phi_0^2 \chi^{-1}$ ,  $\alpha = \partial \ln G / \partial \ln \phi$ ,  $\beta = \partial \ln \lambda_0 / \partial \ln \phi$  (Modelo DE),  $\beta = \partial \ln \lambda_{\text{mod}} / \partial \ln \phi$  (Modelo BMP) y  $r = G \chi$ .



Al igual que la matriz de estabilidad, el tensor de Onsager será calculado en el plano  $x_1 - x_3$ , por lo que todos los términos fluctuantes ( $\delta\phi, \delta\underline{\underline{B}}$ ) derivados con respecto a esta dirección ( $\partial/\partial x_2$ ) también serán iguales a cero.

Para el desarrollo de la matriz de Onsager, los coeficientes de los elementos de la energía libre son acomodados de la siguiente manera: Las columnas de esta matriz estarán compuestas por los

coeficientes de  $\frac{\partial F}{\partial\phi}, \frac{\partial F}{\partial B_{xx}}, \frac{\partial F}{\partial B_{yy}}, \frac{\partial F}{\partial B_{zz}}, \frac{\partial F}{\partial B_{xy}}, \frac{\partial F}{\partial B_{xz}}$  y  $\frac{\partial F}{\partial B_{yz}}$ , mientras que las filas serán cada uno de

los componentes anteriores para las ecuaciones (VI.50 y VI.51). El cálculo de la matriz de Onsager es simplificada considerando la expansión de esta sobre un estado estable uniforme  $\underline{\underline{B}}_0$  igual a cero, a diferencia del calculado en las ecuaciones (VI.40 y VI.41). Se debe tomar en cuenta que en las ecuaciones (VI.50 y VI.51),  $\underline{\underline{B}}$  en estado estable es renombrado por  $(\underline{\underline{B}}_0 - \delta)$  (Ecuaciones VI.12 y VI.18). Es decir, donde considerando la referencia como un sistema no deformado, el término  $(\underline{\underline{B}}_0 - \delta)$  será igual a uno para los esfuerzos normales y cero para los cortantes. Las expresiones que contienen el coeficiente de arrastre no se verán multiplicado por el tensor  $\underline{\underline{B}}_0$ .

Al considerar esta simplificación y utilizando los términos adimensionales antes descritos, la matriz de Onsager normalizada se reescribe para ambos modelos como:

$$\underline{\underline{\Gamma}} = \begin{pmatrix} 2\bar{q}^2 & -2\bar{q}^2 & 0 & -2\bar{q}^2 & 0 & -2\bar{q}^2 & 0 \\ -2\bar{q}^2 & 2\bar{q}^2 - \frac{2}{r} & 0 & 0 & 0 & 2\bar{q}^2 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{r} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2\bar{q}^2 & 0 & 0 & 2\bar{q}^2 - \frac{2}{r} & 0 & 2\bar{q}^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{r} & 0 & 2\bar{q}^2 \\ -2\bar{q}^2 & 2\bar{q}^2 & 0 & 2\bar{q}^2 & 0 & 4\bar{q}^2 - \frac{2}{r} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\bar{q}^2 & 0 & 2\bar{q}^2 - \frac{2}{r} \end{pmatrix} \quad (VI.52)$$

El tensor de Onsager es el mismo para ambos modelos, debido a que se considera un estado de referencia no deformado y a la definición del vector característico (Inverso de la longitud mágica). Este vector característico está definido por  $q^* = 1/(\lambda_{relajacion} D)^{1/2}$ , donde el tiempo de relajación del modelo de *DE* es  $\lambda_0$  y para *BMP* es  $\lambda_{mod}$ . De esta manera, aunque el tensor de Onsager sea el mismo para ambos modelos, la disipación de las fluctuaciones de concentración no serán las mismas, debido a que el cruce entre las escalas de tiempo de relajación de esfuerzos con el de las fluctuaciones de concentración se ven modificadas por el parámetro  $A(\phi, \underline{\sigma}, \dot{\gamma})$ . Es decir, en el modelo *BMP* la relajación de las fluctuaciones de concentración se darán a una longitud menor.

## 2.4 Ecuación del factor de estructura

Para calcular el factor de estructura, se debe resolver la serie de ecuaciones representadas con la ecuación (VI.35). Milner (1993) obtiene toda la información del factor de estructura mediante la solución de la siguiente integral.

$$\begin{aligned} \underline{\psi}(t) &= \int_{-\infty}^t \underline{M}(t, t') \cdot \underline{\theta}(qt') dt' \\ \underline{M}(t, t') &= \lim_{\Delta \rightarrow 0} \exp[\underline{\Omega}(q(t))\Delta] \cdot \exp[\underline{\Omega}(q(t-\Delta))\Delta] \dots \exp[\underline{\Omega}(q(t'))\Delta] \end{aligned} \quad (VI.53)$$

La matriz de las funciones de correlación del factor de estructura  $\underline{S}$  es evaluada mediante (Milner, 1993).

$$\underline{S}(q(t)) = 2 \int_{-\infty}^t \underline{M}(t, t') \cdot \underline{\Gamma}(q(t')) \cdot \underline{M}^T(t, t') dt' \quad (VI.54)$$

La expresión  $\underline{S}$  es calculada en función del vector de onda  $q(t)$ , en donde la dependencia del tiempo representa la convección afín y paralela al eje del vector de onda estudiado,  $q_z$ . Esta expresión es evaluada mediante discretización en el espacio de Fourier a lo largo del eje del vector de onda estudiado (para el plano  $x-z$  será igual a  $q_z$ ), y así mismo discretizando la integral en un número de eventos se obtiene. (Milner, 1993):

$$\begin{aligned}
\underline{\underline{S}}(q_z) &= 2 \left[ \int_{q_z - \Delta}^{q_z} \underline{\underline{M}}(q_z, q_z') \cdot \underline{\underline{\Gamma}}(q_z') \cdot \underline{\underline{M}}^T(q_z, q_z') dq_z' + \int_{-\infty}^{q_z - \Delta} \underline{\underline{M}}(q_z, q_z') \cdot \underline{\underline{\Gamma}}(q_z') \cdot \underline{\underline{M}}^T(q_z, q_z') dq_z' \right] \\
&\approx \left\{ \underline{\underline{H}}(q_z) - \exp[-\Delta \underline{\underline{\Omega}}(q_z)] \cdot \underline{\underline{H}}(q_z) \cdot \exp[-\Delta \underline{\underline{\Omega}}^T(q_z)] \right\} + \exp[-\Delta \underline{\underline{\Omega}}(q_z)] \cdot \underline{\underline{S}}(q_z - \Delta) \cdot \exp[-\Delta \underline{\underline{\Omega}}^T(q_z)] \\
\text{Donde } 2\underline{\underline{\Gamma}}(q_z) &= \underline{\underline{\Omega}}(q_z) \cdot \underline{\underline{H}}(q_z) + \underline{\underline{H}}(q_z) \cdot \underline{\underline{\Omega}}^T(q_z)
\end{aligned}$$

(VI.55)

El primer término  $q_z < q_z' < q_z - \Delta$  representa la contribución del nacimiento de las fluctuaciones. Y el segundo término  $q_z' < q_z - \Delta$  representa la disipación de las fluctuaciones.

El elemento {1,1} (correspondiente a las fluctuaciones de concentración) de la matriz de correlación  $\underline{\underline{S}}$  representa el factor de estructura.

La ecuación (VI.49) es una solución aproximada del factor de estructura (aproximación utilizada en el análisis de este trabajo). Un resultado más preciso del factor de estructura puede obtenerse de acuerdo con la ecuación (VI.35) y la teoría de Langevin para el ruido Browniano (VI.39). (Ji & Helfand, 1995; Milner, 1993). La dinámica de la matriz de correlación  $\underline{\underline{S}}$  se determina mediante:

$$\frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial t} + \underline{\underline{v}}_0 \cdot \nabla \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{\Omega}} \cdot \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{\Omega}}^T = 2\underline{\underline{\Gamma}} \quad (VI.56)$$

$\underline{\underline{\Omega}}$  representa la matriz de estabilidad (Ecuación VI.36 y VI.37).  $\underline{\underline{\Gamma}}$  es la matriz de Onsager (Ecuación VI.45 y VI.46). Se aplica la transformada de Fourier a la ecuación (VI.46) y se considera

el factor de estructura en régimen permanente  $\frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial t} = 0$ . La ecuación (VI.50) se reescribe como:

$$\dot{q}_x \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial q_y} = \underline{\underline{\Omega}} \cdot \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{\Omega}}^T - 2\underline{\underline{\Gamma}} \quad (VI.57)$$

La expresión anterior es una ecuación que acopla un conjunto de ecuaciones diferenciales lineales que pueden resolverse numéricamente de varias maneras, por ejemplo, utilizando un método de diferencias finitas (BDF), o el método de las características descrito por Cromer, Fredrickson & Leal (2017).

## 2.5 Solución numérica del factor de estructura

En este trabajo, se procederá a resolver la ecuación (VI.49) mediante diferencia finitas regresivas, como lo realizó Milner (1993) y Helfand (1995) en sus trabajos. Para la simulación numérica de las ecuaciones, Milner (1993) propone elegir un valor positivo y suficiente grande de  $\underline{q}$  donde se cumpla que el factor de estructura sea cero.

El cálculo del factor de estructura en este trabajo se considera en el plano  $x-z$  ( $S(q_x, q_z)$ ). Mismo plano considerado en el cálculo de las matrices de estabilidad y Onsager. Debido a esto, en el cálculo del factor de estructura el efecto del esfuerzo cortante desaparece. Esta tendencia se modifica incorporando el efecto convectivo mediante el cambio del coeficiente del esfuerzo cortante de  $2q_x q_y$  a  $2(q_x q_y + \dot{\gamma} t q_x^2)$  (Saito et al., 2001). En este caso, el coeficiente será siempre positivo en el primer y tercer cuadrante en el plano  $q_x - q_z$  y sobre todo el plano  $q_x - q_z$ .

Las ecuaciones para obtener el factor de estructura se normalizan utilizando las definiciones propuesta por Ji & Helfand, (1995). Las mismas relaciones mostradas en la sección (VI.2.2) son utilizadas para la adimensionalización de la ecuación (VI.54) tomando en cuenta que la matriz de correlación  $\underline{\underline{S}}$  es normalizada mediante  $\underline{\underline{S}} = \frac{\underline{\underline{S}}(q)}{\underline{\underline{S}}_0}$ , donde  $\underline{\underline{S}}_0 = \chi \phi_0^{-2}$ . De esta manera, la

ecuación (VI.56) pasa a la forma

$$\frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial t} + \underline{v}_0 \cdot \nabla \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T = 2\underline{\underline{\Gamma}} \quad (VI.58)$$

Las matrices de segundo orden calculadas anteriormente (VI.41, VI.43 y VI.52) se sustituyen en la ecuación (VI.58) para obtener el factor de estructura de manera numérica. Esta ecuación se resuelve mediante diferencia finitas regresivas de Newton (BDF) y se establece que a valores muy altos de  $\underline{q}$ , el factor de estructura tiende a cero.

## VII. Referencias

- Bandyopadhyay, R., & Sood, A. K. (2003). Effect of screening of intermicellar interactions on the linear and nonlinear rheology of a viscoelastic gel. *Langmuir*, *19*(8), 3121–3127. <https://doi.org/10.1021/la0203741>
- Bautista, F., Soltero, J. F. A., Pérez-López, J. H., Puig, J. E., & Manero, O. (2000). On the shear banding flow of elongated micellar solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, *94*(1), 57–66. [https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(00\)00128-2](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(00)00128-2)
- Brochard, F., & Gennes, P. G. d. (1977). Dynamical Scaling for Polymers in Theta Solvents. *Macromolecules*, *10*(5), 1157–1161. <https://doi.org/10.1021/ma60059a048>
- Buhler, E., Munch, J. P., & Candau, S. J. (1995). Dynamical Properties of Wormlike Micelles: A Light Scattering Study. *Journal de Physique II*, *5*(6), 765–787. <https://doi.org/10.1051/jp2:1995158>
- Caiazza, C., Preziosi, V., Tomaiuolo, G., O'Sullivan, D., Guida, V., & Guido, S. (2019). Flow-induced concentration gradients in shear-banding of branched wormlike micellar solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *534*, 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.060>
- Cates, M. E. (1987). Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. *Macromolecules*, *20*(9), 2289–2296. <https://doi.org/10.1021/ma00175a038>
- Cates, M. E. (1988). Dynamics of living polymers and flexible surfactant micelles : scaling laws for dilution. *Journal de Physique*, *49*(9), 1593–1600. <https://doi.org/10.1051/jphys:019880049090159300>
- Cates, M. E., & Buildings, J. K. (2006). *Rheology of Giant Micelles*. <https://doi.org/10.1080/00018730601082029.1>
- Cates, M. E., & Candau, S. J. (1990). Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *2*(33), 6869–6892. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/33/001>

- Cates, M. E., & Fielding, S. (2006). Rheology of Giant Micelles (arXiv version). In *Advances in Physics* (Vol. 55). <https://doi.org/10.1080/00018730601082029.1>
- Cromer, M., Fredrickson, G. H., & Gary Leal, L. (2017). Concentration fluctuations in polymer solutions under mixed flow. *Journal of Rheology*, *61*(4), 711–730. <https://doi.org/10.1122/1.4984033>
- Cromer, M., Fredrickson, G. H., & Leal, L. G. (2014). A study of shear banding in polymer solutions. *Physics of Fluids*, *26*(6), 063101. <https://doi.org/10.1063/1.4878842>
- Cromer, M., Villet, M. C., Fredrickson, G. H., & Leal, L. G. (2013). Shear banding in polymer solutions. *Physics of Fluids*, *25*(5), 051703. <https://doi.org/10.1063/1.4805089>
- Doi, M., & Onuki, A. (1992). Dynamic coupling between stress and composition in polymer solutions and blends. *Journal de Physique II*, *2*(8), 1631–1656. <https://doi.org/10.1051/jp2:1992225>
- Dreiss, Cécile A. (2007). Wormlike micelles: Where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques. *Soft Matter*. <https://doi.org/10.1039/b705775j>
- Drye, T. J., & Cates, M. E. (1992). Living networks: The role of cross-links in entangled surfactant solutions. *The Journal of Chemical Physics*, *96*(2), 1367–1375. <https://doi.org/10.1063/1.462172>
- Edwards, M. D. S. F. (1986). *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press.
- Elizondo, E., Moreno, E., Cabrera, I., Córdoba, A., Sala, S., Veciana, J., & Ventosa, N. (2011). Liposomes and other vesicular systems: Structural characteristics, methods of preparation, and use in nanomedicine. *Progress in Molecular Biology and Translational Science*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416020-0.00001-2>
- Ezrahi, S., Tuval, E., & Aserin, A. (2006). Properties, main applications and perspectives of worm micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*, *128–130*(2006), 77–102. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.017>
- Fardin, M. A., Ober, T. J., Gay, C., Grégoire, G., McKinley, G. H., & Lerouge, S. (2012). Potential

- “ways of thinking” about the shear-banding phenomenon. *Soft Matter*, 8(4), 910–922.  
<https://doi.org/10.1039/C1SM06165H>
- Fielding, S. M., & Olmsted, P. D. (2003). Kinetics of the shear banding instability in startup flows. *Physical Review E*, 68(3), 036313. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.036313>
- Fischer, P., Wheeler, E. K., & Fuller, G. G. (2002). Shear-banding structure orientated in the vorticity direction observed for equimolar micellar solution. *Rheologica Acta*, 41, 35–44.
- García-Rojas, B., Bautista, F., Puig, J. E., & Manero, O. (2009). Thermodynamic approach to rheology of complex fluids: Flow-concentration coupling. *Physical Review E*, 80(3), 036313. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.036313>
- Gouveia, L. M., & Müller, A. J. (2009). The effect of NaCl addition on the rheological behavior of cetyltrimethylammonium p-toluenesulfonate (CTAT) aqueous solutions and their mixtures with hydrophobically modified polyacrylamide aqueous solutions. *Rheologica Acta*, 48(2), 163–175. <https://doi.org/10.1007/s00397-008-0319-7>
- Hashimoto, T., & Kume, T. (1992). “Butterfly” Light Scattering Pattern in Shear-Enhanced Concentration Fluctuations in Polymer Solutions and Anomaly at High Shear Rates. *Journal of the Physical Society of Japan*, 61(6), 1839–1843. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.61.1839>
- Helfand, E., & Fredrickson, G. H. (1989). Large Fluctuations in Polymer Solutions under Shear. *Physical Review Letters*, 62, 2468–2471.
- Hoffmann, H. (1994). *Viscoelastic Surfactant Solutions*. 2–31.
- Instruments, T. (n.d.). *Small Angle Light-Scattering (SALS) Accessory: Getting Started Guide*.
- Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., & Ninham, B. W. (1977). Theory of self-assembly of lipid bilayers and vesicles. *BBA - Biomembranes*, 470(2), 185–201. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(77\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0005-2736(77)90099-2)
- Ji, H., & Helfand, E. (1995). Concentration Fluctuations in Sheared Polymer Solutions. *Macromolecules*, 28(11), 3869–3880. <https://doi.org/10.1021/ma00115a017>

- Kadoma, I. A., & van Egmond, J. W. (1996). "Tuliplike" Scattering Patterns in Wormlike Micelles Under Shear Flow. *Physical Review Letters*, 76(23), 4432–4435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4432>
- Kadoma, I. A., & van Egmond, J. W. (1998). Flow-Induced Nematic String Phase in Semidilute Wormlike Micelle Solutions. *Physical Review Letters*, 80(25), 5679–5682. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.5679>
- Kadoma, I. A., & Van Egmond, J. W. (1997). Shear-enhanced orientation and concentration fluctuations in wormlike micelles: Effect of salt. *Langmuir*, 13(17), 4551–4561. <https://doi.org/10.1021/la970137b>
- Kadoma, I. A., Ylitalo, C., & Van Egmond, J. W. (1997). Structural transitions in wormlike micelles. *Rheologica Acta*, 36(1), 1–12. <https://doi.org/10.1007/BF00366719>
- Khatory, A., Lequeux, F., Kern, F., & Candau, S. J. (1993). Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high salt content. *Langmuir*, 9(6), 1456–1464. <https://doi.org/10.1021/la00030a005>
- Kume, T., Hashimoto, T., Takahashi, T., & Fuller, G. G. (1997). Rheo-Optical Studies of Shear-Induced Structures in Semidilute Polystyrene Solutions. *Macromolecules*, 30(23), 7232–7236. <https://doi.org/10.1021/ma9705984>
- Kume, T., Hattori, T., & Hashimoto, T. (1997). Time evolution of shear-induced structures in semidilute polystyrene solutions. *Macromolecules*, 30(3), 427–434. <https://doi.org/10.1021/ma9611679>
- Larson, R. G. (1988). *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions* (Howard Brenner, Ed.).
- Larson, R. G. (2012). The lengths of thread-like micelles inferred from rheology. *Journal of Rheology*, 56(6), 1363–1374. <https://doi.org/10.1122/1.4739066>
- Macías, E. R., Bautista, F., Pérez-López, J. H., Schulz, P. C., Gradzielski, M., Manero, O., ... Escalante, J. I. (2011). Effect of ionic strength on rheological behavior of polymer-like cetyltrimethylammonium tosylate micellar solutions. *Soft Matter*, 7(5), 2094–2102.



<https://doi.org/10.1039/C0SM00739K>

- Manero, O., Bautista, F., Soltero, J. F. A., & Puig, J. E. (2002). Dynamics of worm-like micelles: The Cox-Merz rule. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, *106*(1), 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(02\)00082-4](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(02)00082-4)
- Manero, O., Pérez-López, J. H., Escalante, J. I., Puig, J. E., & Bautista, F. (2007). A thermodynamic approach to rheology of complex fluids: The generalized BMP model. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, *146*(1–3), 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2007.02.012>
- Milner, S. T. (1993). Dynamical theory of concentration fluctuations in polymer solutions under shear. *Physical Review E*, *48*(5), 3674–3691. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.48.3674>
- Milner, S. T. (1996). Relating the shear-thinning curve to the molecular weight distribution in linear polymer melts. *Journal of Rheology*, *40*(2), 303–315. <https://doi.org/10.1122/1.550742>
- Müller, A. J., Torres, M. F., & Sáez, A. E. (2004). Effect of the Flow Field on the Rheological Behavior of Aqueous Cetyltrimethylammonium p -Toluenesulfonate Solutions. *Langmuir*, *20*(10), 3838–3841. <https://doi.org/10.1021/la0499517>
- Nemoto, N., Kuwahara, M., Yao, M.-L., & Osaki, K. (1995). Dynamic Light Scattering of CTAB/NaSal Threadlike Micelles in a Semidilute Regime. 3. Dynamic Coupling between Concentration Fluctuation and Stress. *Langmuir*, *11*(1), 30–36. <https://doi.org/10.1021/la00001a009>
- Olmsted, P. D., Radulescu, O., & Lu, C.-Y. D. (2000). Johnson–Segalman model with a diffusion term in cylindrical Couette flow. *Journal of Rheology*, *44*(2), 257–275. <https://doi.org/10.1122/1.551085>
- Pal, A., Mary, R., & Raghunathan, V. A. (2012). Phase behavior of the cetyltrimethylammonium tosylate (CTAT)-water system. *Journal of Molecular Liquids*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.07.004>
- Raghavan, S. . Y. F. (2017). Wormlike Micelles : Solutions, Gels, or Both? In A. D. Y. Feng (Ed.), *Soft Matter series* (pp. 9–398). Royal Society of Chemistry.
- Saito, S., Takenaka, M., Toyoda, N., & Hashimoto, T. (2001). Structure factor of semidilute polymer

- solution under continuous shear flow: Numerical analysis of a two-fluid model and comparison with experiments. *Macromolecules*, 34(18), 6461–6473. <https://doi.org/10.1021/ma0021390>
- Schmitt, V., Marques, C. M., & Lequeux, F. (1995). Shear-induced phase separation of complex fluids: The role of flow-concentration coupling. *Physical Review E*, 52(4), 4009–4015. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.52.4009>
- Schubert, B. A., Kaler, E. W., & Wagner, N. J. (2003). The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles. *Langmuir*, 19(10), 4079–4089. <https://doi.org/10.1021/la020821c>
- Soltero, J. F. A., Bautista, F., Puig, J. E., & Manero, O. (1999). Rheology of Cetyltrimethylammonium p -Toluenesulfonate–Water System. 3. Nonlinear Viscoelasticity. *Langmuir*, 15(5), 1604–1612. <https://doi.org/10.1021/la971299a>
- Soltero, J. F. A., Puig, J. E., & Manero, O. (1996). Rheology of the cetyltrimethylammonium tosylate-water system. 2. Linear viscoelastic regime. *Langmuir*, 12(11), 2654–2662. <https://doi.org/10.1021/la950368n>
- Soltero, J. F. A., Puig, J. E., Manero, O., & Schulz, P. C. (1995). Rheology of Cetyltrimethylammonium Tosylate-Water System. 1. Relation to Phase Behavior. *Langmuir*, 11(9), 3337–3346. <https://doi.org/10.1021/la00009a013>
- Stone, H. Cecile Dreiss. (2017). Wormlike Micelles. Advances in Systems, Characterisation and Applications. In *Soft Matter series* (p. Chapter 1).
- Torres, M. F., González, J. M., Rojas, M. R., Müller, A. J., Sáez, A. E., Löf, D., & Schillén, K. (2007). Effect of ionic strength on the rheological behavior of aqueous cetyltrimethylammonium p-toluene sulfonate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(1), 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.11.002>
- Wheeler, Elizabeth K;Izu, Pilar; Fuller G, G. (1996). Structure and rheology of wormlike micelles. *Rheologica Acta*, 35, 139–149.

Wu, X.-L., Pine, D. J., & Dixon, P. K. (1992). Mode Selection in the Dynamics of Sheared Polymer Solution. *Physical Review Letters*, 68(14), 2239–2242.

Wu, X.-L., Pine, D. J., & Dixon, P. K. (1991). Enhanced concentration fluctuations in polymer solutions under shear flow. *Physical Review Letters*, 66(18), 2408–2411.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2408>

Yang, J. (2002). Viscoelastic wormlike micelles and their applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(5–6), 276–281. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00071-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00071-7)

Zana, R., & Kaler, E. W. (2007). *Giant Micelles. Properties and Applications*. CRC Press.