

00368



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

2
2ej.

ESTUDIOS REOLOGICOS DE
POLIMEROS IONICOS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS
(FISICA DE MATERIALES)
P R E S E N T A :
MARIO VALDES MARQUEZ

MEXICO, D. F.

1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTUDIOS REOLOGICOS DE POLIMEROS IONICOS. RESUMEN.

La finalidad del presente trabajo es analizar el comportamiento reológico de dispersiones de cristales líquidos (soluciones acuosas de surfactantes aniónicos) en función de la concentración de surfactante y la deformación. Otro objetivo es el estudio de la dependencia de las propiedades viscoelásticas de polímeros iónicos (poli-sulfo-propil-betainas) con la concentración de polímero, tipo de catión y deformación.

Las mediciones dinámico-mecánicas oscilatorias y el estudio de flujo cortante se llevó a régimen estacionario y temperatura ambiente. Las mediciones reológicas fueron obtenidas dentro del régimen lineal viscoelástico, excepto las pruebas de flujo cortante de los polímeros iónicos. Las mediciones se hicieron en un reogoniómetro Weissenberg R-19, utilizando la geometría cono-plato.

Los resultados obtenidos en las dispersiones de cristales líquidos AOT (bis-[2-etil hexil sulfosuccinato de sodio]), demuestran que su comportamiento a bajas concentraciones y frecuencias son predichas correctamente por el modelo de Maxwell. Este material muestra una fuerte dependencia de las propiedades elásticas con el aumento de la concentración de surfactante y la deformación, además este tipo de soluciones de surfactante iónico forma estructuras anisotrópicas inducidas por flujo cortante.

Con respecto a los resultados obtenidos del comportamiento reológico de los polímeros iónicos en solución acuosa, los estudios muestran la forma en que las interacciones sulfonato-catión modifican las propiedades viscoelásticas en este tipo de soluciones de zwitteriones, encontrándose un fuerte aumento en sus características viscosas y elásticas, debido a la formación de una estructura iónica entrecruzada. Esto se debe a cambios en el tipo de catión, concentración de polímero o rapidez de corte.

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF IONIC POLYMERS

SUMMARY

The purpose of this investigation is the analysis of the rheological behavior of liquid crystalline dispersions (aqueous solutions of anionic surfactants) as a function of surfactant concentration and strain-rate. The dependence of the viscoelastic properties of ionic polymers (poly - sulpho - propyl - betaines) on polymer concentration, type of cation and strain-rate has also been studied.

Dynamic-mechanical oscillatory measurements and shear flow were made in steady flow and room temperatures. The rheological properties were obtained in a Weissenberg rheogoniometer, model r-19, with cone-plate geometry, in the linear viscoelastic regimen, with the exception of shear flow experimental runs for ionic polymers.

Results concerning the liquid crystalline dispersions Aerosol OT [Sodium bis-(2-ethyl hexyl) Sulfosuccinate] demonstrated that their behavior at lower concentrations is closely predicted by the Maxwell model. This material shows a strong dependence on their elastic properties with increasing surfactant concentrations and strain-rate. Furthermore, it is found that this type of ionic surfactant solution form anisotropic structures induced by shear flows.

With respect to results concerning the rheological response of ionic polymers in aqueous solutions, the studies show the form that sulfonate - cation interactions modify the viscoelastic properties of this type of zwitterionic solutions. It is found that these systems increase their viscous and elastic characteristics strongly due to the formation of an ionic cross-linked structure. This is simply accomplished by changing the type of cation, polymer concentration or shear-strain.

INDICE.

Estudios reológicos de polímeros iónicos

	Pgs
Epílogo	1
Capítulo I	3
Introducción y Objetivos.	
Capítulo II.....	5
Generalidades	
Polímeros iónicos:	
Propiedades de flujo de los zwitteriones	6
Propiedades de flujo de los ionómeros	9
Propiedades de flujo de los polianfolitos	12
Surfactante iónico:	
Propiedades de flujo de los surfactantes	14
Capítulo III.....	20
Reometría.	
Flujo cortante simple	20
Flujo cono-plato	22
Medición de la viscosidad dinámica y funciones materiales	27
Capítulo IV.....	31
Reogoniómetro Weissenberg.	
Medición de la fuerza normal	33
Ajuste e inclinación del cono y plato	35
Uso y calibración	36
Pruebas rotacionales y oscilatorias	37
Preparación de la muestra	39
Capítulo V.	40
Desarrollo experimental	
(Prueba rotacional)	
Determinación de la viscosidad cortante	46
A) Calibración del reogoniómetro utilizando un líquido newtoniano	47
B) Calibración del reogoniómetro utilizando un líquido no newtoniano	48

	(Prueba oscilatoria)	
	Determinación de la viscosidad dinámica	50
	C) Calibración del reogoniómetro utilizando un líquido newtoniano	50
	D) Calibración del reogoniómetro utilizando un líquido no newtoniano	53
	Materiales y método	58
	Preparación de las soluciones de los polímeros iónicos	58
	Preparación de las muestras de surfactante aniónico.	61
Capítulo VI.....	Resultados y Discusión.	63

	PARTE A	64
--	---------	----

	Discusión y análisis de los resultados de los dos polímeros iónicos	64
	Estudios de flujo oscilatorio de pequeña amplitud.	68
	1.- Efecto del catión y concentración en la viscosidad dinámica (η' (ω))	68
	2.- Efecto del catión y concentración en el módulo de almacenamiento (G').	70
	3.- Efecto del catión en el módulo de pérdida (G'').	76
	3a.-Efecto de la concentración en el módulo de pérdida (G'').	77
	4.- Efecto del catión en la tangente de pérdida ($tg(\delta)$).	78
	4a.-Efecto de la concentración en la tangente de pérdida ($tg(\delta)$).	80
	Estudios de flujo cortante isotérmico a régimen estacionario	81
	5.- Efecto del catión en la viscosidad cortante ($\eta(\dot{\gamma})$)	81

5a.-Efecto de la concentración en la viscosidad cortante ($\eta (\dot{\gamma})$)	84
6.- Efecto del catión y concentración en la primera diferencia de esfuerzos normales (ν_1)	85

PARTE B 88

Resultados y discusión del estudio reológico del surfactante iónico	88
--	----

Estudios de flujo oscilatorio de pequeña
amplitud.

1.- Efecto de la concentración en la viscosidad	91
2.- Sistemas con comportamiento tipo Maxwell	93
3.- Efecto de la concentración de surfactante en el límite de frecuencia cero de viscosidad dinámica	102
4- Efecto de la concentración en la tangente de pérdida ($\text{tg } \delta$)	107
5.- Estudios de flujo cortante en estado estacionario	108

Capítulo VII.....	CONCLUSIONES	113
	Apéndice A	116
	Apéndice B	117
	Bibliografía.	118

Epílogo.

El presente trabajo es uno de los primeros en realizar mediciones y estudios de las propiedades reológicas. Los materiales estudiados son: dos polímeros iónicos y un surfactante iónico, donde las ideas básicas o principales logros obtenidos son: describir lo que a nivel molecular sucede en materiales relativamente novedosos, como son los zwitteriones (sulfobetainas). Otra aportación es que mediante este tipo de técnica, se describe a bajas concentraciones, el comportamiento dinámico de dispersiones de cristales líquidos (AOT).

Capítulo I. Introducción y objetivos. En esta primer parte del trabajo, se describen con detenimiento los objetivos y se da un preámbulo de los materiales estudiados. En el Capítulo II. Generalidades. Se realizó la investigación bibliográfica referente a las propiedades y comportamiento viscoelástico de los zwitteriones, ionómeros, polianfolitos y surfactantes iónicos. La revisión, hecha en especial a estos sistemas, se debe principalmente a que estos materiales muestran propiedades y comportamientos semejantes a los sistemas caracterizados en el presente estudio. Posteriormente en el Capítulo III. Reometría. Se describen los conceptos reométricos manejados en este estudio, como son, el tipo de flujo y la medición de las funciones materiales en función de la geometría utilizada. El capítulo subsiguiente es el Capítulo IV. Reogonómetro Weissenberg. En el cual, se explica brevemente la aplicación, uso, manejo y calibración del equipo utilizado, así como las principales partes y dispositivos que lo constituyen. En el Capítulo V. Desarrollo experimental. Se describe el estudio reológico a régimen estacionario y el estudio dinámico. Además, se muestra la metodología experimental desarrollada para medir las propiedades dinámicas de los materiales caracterizados. Además de mostrar detenidamente la calibración de equipo, en base a líquidos de calibración (newtonianos y no-newtonianos) se describen las características, método y preparación de las soluciones de polímeros iónicos y surfactante iónico.

En el Capítulo VI Resultados y análisis de los resultados. Se reportan y comparan los resultados obtenidos del estudio de las funciones materiales determinadas. También se describe con detalle las propiedades y comportamiento viscoelástico observado en función de los parámetros anteriormente mencionados, para los dos sistemas caracterizados (polímeros iónicos y surfactante iónico). Finalmente en el Capítulo VII. Conclusiones. Se resume brevemente el efecto de la concentración de polímero, deformación y tipo de sal en el comportamiento y propiedades reológicas del polímero iónico. De acuerdo al comportamiento reológico observado en el surfactante iónico, se concluye que su comportamiento dinámico es controlado por un proceso cinético. Mientras las transiciones de fase observadas son debido a efectos de la concentración del cristal líquido y de deformación. En el Apéndice A. Se enumeran las principales causas que disminuyen la precisión en las mediciones de las funciones materiales y por último en el Apéndice B. Se dan algunas observaciones para disminuir el error en las lecturas de las medidas.

CAPITULO I INTRODUCCION Y OBJETIVOS

El presente estudio tiene por finalidad describir el comportamiento reológico de dos materiales: dos polímeros iónicos poli (vinilpiridina-sulfopropilbetainas [P4VP y P2VP]) con un 60% de grupos iónicos y un surfactante iónico [Aerosol OT [bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio].

Un objetivo del presente trabajo es analizar el efecto de la concentración y tipo de catión sobre las propiedades reológicas de dos polímeros iónicos como son los ionómeros (polizwitteriones) [1], de una serie de sulfobetainas alifáticas ó aromáticas [2].

Para cubrir dichos objetivos las propiedades reológicas se evaluaron dentro del intervalo viscoelástico lineal. Es decir, se determinó el grado de asociación iónica (resistencia de la red) y el tiempo de vida de las agrupaciones formadas en base a mediciones dinámicas de las funciones materiales como: el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), viscosidad estacionaria (η ($\dot{\gamma}$)), viscosidad dinámica (η'), etc. Estos estudios reológicos describen también la asociación iónica en los ionómeros generada por entrecruzamientos físicos. Una de las consideraciones en el trabajo es que este estudio se simplifica al utilizar un sólo tipo de grupo funcional.

Otro objetivo, tiene por finalidad describir el comportamiento viscoelástico de una serie de soluciones de surfactante con la concentración, frecuencia y velocidad de deformación. El estudio de la viscosidad en el límite de frecuencia cero y demás funciones materiales se hace en función de la concentración de surfactante y de la frecuencia a temperatura ambiente. Por otro lado, se analiza también el comportamiento dinámico de cada sistema estudiado.

La caracterización reológica de cada sistema se realizó determinando la resistencia de la estructura, (módulo de almacenamiento (G')), junto con la respectiva parte dinámica, (el tiempo de relajación). Las cuales pueden variar independientemente una de la otra. Esto da como resultado el estudio de una serie de sistemas con un comportamiento complejo de viscosidad dinámica (η'),

viscosidad cortante (η ($\dot{\gamma}$)), viscosidad compleja (η^*), y otras funciones materiales.

Se determinó en un intervalo de frecuencia angular (ω) de 0.1 a 100 s^{-1} la viscosidad compleja, la cual refleja la resistencia al flujo de la solución en régimen oscilatorio. El módulo de almacenamiento da información sobre la estructura micelar y el tiempo de relajación depende del comportamiento dinámico de las unidades micelares.

Actualmente el estudio de las propiedades reológicas de soluciones de dispersiones de cristales líquidos a base de surfactantes y de polímeros iónicos es de gran interés científico y tecnológico.

Experimentalmente se ha encontrado que el comportamiento de estos materiales depende de varios parámetros tales como: la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), naturaleza del material, estructura molecular, temperatura, tipo de disolvente, etc.

Un grupo zwitterión es una macromolécula que contiene cargas electrostáticas opuestas unidas covalentemente [1,3].

Los ionómeros se caracterizan por tener menos del 10 - 15% en mol de grupos funcionales iónicos distribuidos al azar en la matriz polimérica. Un ejemplo de éstos son los ionómeros sulfonados, carboxilados, fosfatados, etc [4]. Este tipo de materiales muestran un comportamiento único en soluciones semi-diluidas, en masa y en estado fundido, principalmente porque muestran asociación iónica. Un ejemplo de este comportamiento es el aumento de la viscosidad al aumentar el corte.

El estudio de las propiedades en solución en este tipo de materiales se caracteriza por su elevado grado de agregación, resultante de la fuerte asociación física causada por los grupos funcionales (sulfatos, carbonatos, fosfatos, etc.) altamente polares unidos a una pequeña fracción de la(s) cadena(s) principal (es) del polímero.

Los sistemas de cristales líquidos se caracterizan por ser estructuras ordenadas en solución, que al aplicarles una deformación éstos empiezan a fluir.

CAPITULO II GENERALIDADES

Esta parte del estudio, tiene por finalidad explicar el comportamiento viscoelástico observado en algunos sistemas complejos como lo son los polímeros iónicos y surfactantes iónicos. La investigación referente a estos polímeros, se debe a que presentan propiedades y estructuras semejantes a los dos sistemas estudiados en el presente trabajo.

La investigación bibliográfica consistió en la primer parte, en describir las propiedades viscoelásticas de los polímeros iónicos sulfonados, tales como sulfobetainas y carboxibetainas en función de la concentración de la solución, naturaleza del polímero, frecuencia, estructura, velocidad de deformación, etc. Los polímeros iónicos son polímeros que contienen grupos con enlaces iónicos, además de los covalentes. En estos materiales éstos enlaces son tan estables que modifican las propiedades del polímero y se caracterizan por formar estructuras intermoleculares entrecruzadas no covalentes. Entre estos materiales se encuentran los ionómeros, los zwitteriones, los polianfolitos, N-óxidos, etc.

Los ionómeros son derivados por lo general de los copolímeros de Etileno. Los polímeros iónicos presentan excelentes propiedades ópticas, mecánicas, reológicas, etc [5]. Este tipo de polímeros son muy utilizados en áreas como Biotecnología, Farmacología, Cosmetología, etc [5].

La segunda parte de este capítulo, esta enfocada a destacar la importancia que tiene en la actualidad estudiar las propiedades reológicas de las soluciones formadas por surfactantes. Este tipo de sistemas bajo ciertas condiciones de frecuencia y concentración exhiben un comportamiento newtoniano, para posteriormente, a mayores concentraciones alcanzar la concentración crítica (c^*). Que transforma la solución, de un sistema altamente viscoso a uno en donde predominan las propiedades viscoelásticas, como las observaciones hechas por Hoffmann en estudios de surfactantes catiónicos [11]. Bajo estas condiciones se forma una estructura con gran orientación, llamada fase nemática ó cristal líquido. Para algunos sistemas de

surfactantes, las propiedades reológicas de las soluciones de surfactantes dependen de la concentración del surfactante, deformación, tipo de disolvente, etc [12].

PROPIEDADES DE FLUJO DE LOS ZWITTERIONES

Los polizwitteriones son polímeros que exhiben asociación iónica. Al estudiar sus propiedades reológicas en solución, se observa que sus grupos polares localizados en los extremos terminales de las cadenas principales forman agrupaciones. La agrupación ó el número de agregaciones "N" se define como el número de grupos asociados (en este caso zwitteriones) por molécula:

$$N = M / M_0$$

donde M es el peso molecular del agregado y M_0 es el peso molecular del polímero base. A una concentración dada este tipo de materiales muestra asociación iónica, ésta es conocida como concentración crítica de enredamientos " C^* " arriba de la cual se forman agregaciones ó agrupaciones "N" caracterizándose por su elevado grado de asociación. Abajo de C^* se forma un menor grado de asociación conocido como "múltiple", definido como una gota esférica formada por un grupo de pares iónicos con las cadenas poliméricas fuera de la gota.

Los polímeros con un zwitterión por molécula forman grandes agregados. Los polímeros con dos ó más zwitteriones por molécula forman geles. La resistencia y tiempo de vida de la asociación disminuye en disolventes de elevada constante dieléctrica (ϵ) por lo que a estas condiciones el gel no se forma. Estos materiales en soluciones diluidas no forman agregados.

El número de agregación "N" manifiesta la fuerza de interacción que se produce por la asociación iónica de las cadenas poliméricas. Su resistencia y tiempo de vida dependen de: la naturaleza del polímero, peso molecular, tipo de disolvente, concentración, tipo de catión (cuando es neutralizado con un ión metálico), polaridad, etc.

Esta asociación puede ser inferida de los valores del coeficiente de Huggins (k_H) y del parámetro del volumen excluido ($A_2 M / [\eta]$); donde: A_2 es el segundo coeficiente virial y se obtiene de mediciones de dispersión de luz, M es el peso molecular viscosimétrico y $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca. La viscosidad intrínseca y el coeficiente de Huggins se obtienen de la dependencia de la viscosidad con la concentración:

$$\eta_r - 1 / c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c$$

donde η_r es la viscosidad relativa y c la concentración del polímero.

Los polímeros con un sólo grupo funcional polar (zwitterión) en uno de los extremos terminales en las cadenas principales son llamados polímeros "semitelequélidos". Aquellos con un grupo zwitterión en cada extremo terminal de las cadenas principales es conocido como "telequélido" [3]. Estos polímeros en estado en masa y en solución se comportan de manera diferente, caracterizándose porque presentan un comportamiento semejante al de los agregados formados por los polímeros con estructuras tipo "estrella" [4]. Los polímeros monofuncionales (semitelequélidos) que contienen dos ó más zwitteriones por molécula forman geles. Si éstos contienen un zwitterión por molécula forman grandes agregados. Contrario a este comportamiento los polímeros telequélidos con dos ó menos grupos de zwitteriones por molécula sólo producen extensión en las cadenas sin llegar a formar el gel.

Los zwitteriones en solución muestran elevada asociación en disolventes alifáticos, mientras que los zwitteriones monofuncionales en un disolvente olefínico (de mayor polaridad) sólo forman grandes agregados. Los polímeros de zwitteriones multifuncionales (polímeros en los cuales hay dos ó más zwitteriones por molécula) en disolventes de baja polaridad forman el gel. Una característica de estos materiales es la disminución del grado de asociación al adicionar un disolvente de mayor polaridad, comportamiento también observado en los ionómeros [7, 8]. Al observar el comportamiento de los zwitteriones en disolventes aromáticos ó en disolventes más polares se detecta que el grado de asociación es menor que en las soluciones

con disolventes alifáticos y olefinicos. Al incrementar la concentración de los polímeros monofuncionales se incrementan los valores de K_H y el número de agregados formados por el aumento en el número de asociaciones "intermoleculares" [3].

Al estudiar el comportamiento en estado en masa de los polímeros que tienen en un extremo terminal un grupo zwitterión, se observa de los valores del módulo de almacenamiento (G') la formación de una resistente red formada a elevadas frecuencias y descrita por una amplia zona de saturación con valores de G' del orden de 10^4 dinas/cm². Este comportamiento también es observado en los polímeros tipo estrella y en polímeros de alto peso molecular [4,6]. Con los valores de G'' se demuestra que dichas redes físicas tienen tiempos de relajación de elevada magnitud.

Al comparar la viscosidad de los zwitteriones con la viscosidad de polímeros con diferente grupo funcional en los extremos terminales de las cadenas principales (NH_3^+, H^+, Na^+), con la de polímeros tipo estrella, y con la de sus precursores, los zwitteriones presentan la mayor viscosidad.

Al observar el comportamiento de polímeros con todos sus extremos terminales funcionalizados con grupos de zwitteriones en estado fundido se producen grandes cambios en su comportamiento reológico, porque de las curvas maestras de G' en un amplio intervalo de frecuencias (ω) forman una amplia zona de saturación con grandes propiedades elásticas a temperatura ambiente y de la comparación de sus módulos G' y G'' con los módulos de los polímeros con estructuras tipo estrella (3 - 12 brazos) y con polímeros con terminales de amina, Na^+ , $COONa^+$, etc., se observa que los polímeros zwitteriónicos tienen los valores más grandes de G' y G'' . Sus valores de tangente de pérdida ($tg \delta$) ≤ 0.1 indican que la respuesta de estos materiales es semejante a la observada en un hule entrecruzado covalentemente [22].

PROPIEDADES DE FLUJO DE LOS IONOMEROS.

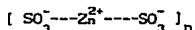
Una distinta clase de polímeros iónicos que tiene relativamente bajas cantidades de grupos iónicos son los ionómeros. Estos se caracterizan porque forman redes entrecruzadas no covalentes con baja concentración de grupos funcionales iónicos, los cuales pueden ser grupos carboxilatos. En ocasiones su comportamiento es estudiado con grupos sulfatos y fosfatos neutralizados con un ión metálico mono ó divalente, los cuales producen asociaciones a través de interacciones no-covalentes con otro tipo de moléculas polares tales como aminas y alcoholes. Por esto cada tipo de ionómero difiere tanto en propiedades físicas, como en su comportamiento reológico. Por ejemplo, los ionómeros sulfonados exhiben una gran asociación iónica que da lugar a la formación de una resistente red física producida por fuertes interacciones iónicas "intra" a "intermoleculares" [7].

Algunos estudios de los ionómeros sulfonados describen que éstos al neutralizarse con un ión metálico forman una estructura tipo red formada por los iones metálicos que se coordinan y vencen el impedimento estérico de las cadenas poliméricas. En éstas los pares iónicos se encuentran distribuidos al azar ó en la(s) terminal(es) de las cadenas principales. De estas observaciones se concluye que las "propiedades viscoelásticas" de los ionómeros son función de la concentración, grupo funcional, polaridad y tipo de "ión" cuando es formada la sal del ionómero. La baja polaridad de los grupos sulfonados-metálicos provoca que se comporten como un par iónico no disociado, comportamiento que facilita la formación de los agregados iónicos causantes de los entrecruzamientos físicos [8,9].

El estudio de los ionómeros se hace en un intervalo de concentración del 2 al 15 % de grupos iónicos por mol de polímero, porque en este intervalo de concentración el ionómero forma el gel y además se manifiestan procesos de relajación.

El comportamiento viscoelástico de estos materiales es función de: la concentración, estructura, tiempo, temperatura, polaridad y tipo de catión, siendo ésta una de las variables más importantes [7,9].

El estudio reológico de los polímeros iónicos (como los ionómeros sulfonados neutralizados con un ión metálico) en disolventes "no-polares", indican que éstos se comportan como un fluido newtoniano a bajas frecuencias y a altas frecuencias forman el "gel". Estos materiales en mezclas de disolventes no polares y polares, forman aparentemente una mezcla homogénea de baja viscosidad (η) para posteriormente formar geles de viscosidad infinita. Para este tipo de polímeros iónicos el entrecruzamiento es producido por las uniones de los grupos sulfonados con los iones metálicos:



En sistemas como éstos de dos morfologías, arriba de C^* se produce una gran asociación iónica y abajo de ésta disminuye el grado de asociación (formando múltiples), como en los ionómeros carboxilados. La concentración crítica es función del tipo de enlace carbono-carbono. Por ejemplo para el polietileno la C^* es a 1% mol. Otro ejemplo de tal comportamiento es el exhibido por los ionómeros de vinilpiridina [1,2], en cuyas curvas de G' vs temperatura muestran dos máximos. Uno producido por la transición vítrea del polímero y un pico de mayor magnitud formado por la separación de la fase iónica de la matriz polimérica [1,2].

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE LOS GRUPOS SO_3^{1-}

De las curvas del módulo de almacenamiento (G') vs la frecuencia (ω), se determina que las propiedades reológicas son función de la concentración del grupo funcional y para sistemas neutralizados, éstas dependen del grupo funcional y del ión metálico. Estos sistemas forman una zona de elevadas propiedades elásticas, en dicha zona de saturación el módulo G' es independiente de la frecuencia, donde se observa la formación de una red física, debido a elevada asociación iónica cuya magnitud se ve incrementada al aumentar la concentración de los grupos SO_3^{1-} . Asimismo esto contribuye al aumento en amplitud y magnitud en los tiempos de relajación, fenómeno que es provocado por el aumento en las interacciones interiónicas que

disminuyen la difusión y restringen el movimiento molecular y configuracional.

Resumiendo, el comportamiento viscoelástico de los polímeros sulfonados en solución y en estado en masa depende de la polaridad del medio, grupo funcional, concentración, tipo de "catión que neutraliza los grupos SO_3^- ", etc. De las observaciones realizadas si se comparan los módulos G' , G'' , viscosidad y otras funciones materiales del ionómero con su polímero base o precursor no-iónico, se encuentra que el precursor requiere de elevadas concentraciones para mostrar rasgos de enredamientos, es decir, zonas de pequeñas magnitudes con propiedades elásticas, mientras que el ionómero a bajas concentraciones describe procesos de relajación y mayores magnitudes en la zona de saturación elástica (comportamiento reológico observado en terpolímeros sulfonados de Zinc [7,10]. Esta característica hace pensar que los "enlaces iónicos" en ciertas zonas y condiciones son tan fuertes como un "enlace covalente". Esto significa que los polímeros sulfonados con metales en estado en "masa" no exhiben uniones permanentes de los grupos sulfonados metálicos, ya que sólo son estables a ciertas frecuencias (ω) ó dominios del tiempo. En este sentido las uniones iónicas pueden ser vistas como "enredamientos", como los formados en los polímeros convencionales y las zonas donde el grado de unión es muy fuerte se les considera como "superenredamientos". En dichas zonas las cargas iónicas del ionómero sulfonado metálico forma contracciones en la estructura que inhiben las deformaciones configuracionales produciendo un fuerte aumento en el tiempo de relajación.

EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL IONOMERO

Al describir el efecto de la concentración del ionómero sulfonado sobre G' y G'' se observa, que un aumento en la concentración del ionómero disminuye la frecuencia a la cual hay respuesta, aumenta y amplía la zona de saturación (G''_N), incrementa considerablemente la viscosidad y el módulo "compliance" (J). En sistemas concentrados G''_N depende fuertemente de la concentración del ionómero, produciendo un incremento considerable en la respuesta elástica del material por el gran enredamiento de las cadenas poliméricas. Además un aumento en el nivel de sulfonación en los ionómeros sulfonados metálicos produce una disminución de la frecuencia a la cual la región de flujo viscoso empieza a dominar e incrementa y amplía la zona de saturación y los tiempos de relajación.

PROPIEDADES DE FLUJO DE LOS POLIANFOLITOS

Otro tipo de descripción reológica de los polímeros iónicos es dada por R.D. Lunderg y otros coautores [6]. Estos autores describen a un ionómero como un polímero que contiene baja concentración de grupos funcionales (como fosfatos, sulfatos, etc) y que por lo general contiene grupos carboxilatos. El ionómero al neutralizarse con un ión metálico mono ó divalente forma el polianfolito [6].

La resistencia de la interacción y las propiedades de la solución formada por este tipo de materiales es fuertemente dependiente del grupo funcional, tipo de catión, polaridad, etc. En dichos sistemas el fenómeno de solubilidad se describe en función del equilibrio polímero-alcohol. El estudio de estos materiales en dicho medio, el alcohol solvata fuertemente a los grupos que se asocian. Para eliminar por completo la asociación iónica se requiere de elevadas cantidades estequiométricas de OH^- . De aquí que el equilibrio es favorecido por la asociación iónica.

La palabra compliance no tiene traducción al español, el compliance es el recíproco de G' ($G' = 1 / J$) y es una medida de la distorsión de los ovillos poliméricos durante el flujo [23].

Un polianfolito contiene grupos de aniones y cationes por lo que es soluble en disolventes no-polares y polares. Al observar su solubilidad en un medio, el polianfolito es más soluble a medida que aumenta la fuerza iónica de la solución, contrario a éste tipo de comportamiento un polieléctrolito en el mismo medio sólo se hincha, tal diferencia se debe a la constante dieléctrica (ϵ) del disolvente y a la energía de interacción del grupo iónico con el tipo de disolvente [4]. Un análisis del comportamiento de la viscosidad reducida (η_{red}) del polianfolito comparada con la de su precursor no-iónico en función de la concentración (comportamiento estudiado desde el régimen semi al diluido), indica que un incremento en el nivel de sulfonación disminuye el volumen hidrodinámico del ionómero y aumenta las interacciones iónicas. Este comportamiento muestra el efecto de las asociaciones intramoleculares iónicas que dominan abajo del punto cruce, es decir, la concentración donde se produce un gran enredamiento. Arriba de esta región de enredamientos dominan las asociaciones iónicas intermoleculares, resultando un aumento en el peso molecular aparente [4].

El efecto de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) sobre la viscosidad (η) muestra que el polímero no iónico describe una disminución de la viscosidad al ir incrementándose la velocidad de deformación, mientras que el polianfolito a baja velocidad de deformación muestra una disminución en la viscosidad. Mientras que a elevadas velocidad de deformación la viscosidad aumenta considerablemente (engrosamiento por corte) para finalmente alcanzar el estado "gel" a mayores velocidad de deformación. Probablemente este comportamiento del polianfolito es causado porque el campo de corte modifica la relación entre la asociación inter a intramolecular vía iónica. Este fenómeno da como resultado un incremento en el peso molecular aparente del polianfolito y en su viscosidad [6], además ésto es también observado en materiales como las sulfobetainas neutralizadas con iones metálicos de Zn^{2+} , Ni^{2+} , etc [6].

El fenómeno del aumento de viscosidad por corte en los ionómeros anfotéricos se debe a que el campo de corte es dominado a bajas velocidad de deformación por las asociaciones iónicas intramoleculares y a elevadas velocidad de deformación es dominado

por las uniones iónicas intermoleculares. Un aumento en el peso molecular aparente en este material incrementa la viscosidad, donde el factor controlante en este tipo de sistemas es el tiempo que dure la asociación física. Como el material está sujeto a deformaciones continuas que van aumentando hasta llegar a romper la resistencia de la asociación, se observa un máximo en las curvas de viscosidad contra la velocidad de deformación. Además el comportamiento reológico depende de la concentración del polímero, nivel de alcohol y tipo de catión asociado a los grupos sulfonados, si el ionómero se neutraliza.

PROPIEDADES DE FLUJO DE LAS SOLUCIONES DE SURFACTANTES.

En soluciones diluidas, los surfactantes iónicos y no-iónicos por lo general se comportan como líquidos newtonianos. A elevadas concentraciones estos materiales muestran viscoelasticidad. El comportamiento de flujo de estos surfactantes es semejante al observado en los polímeros convencionales, a pesar de tener una estructura molecular muy diferente, muestran propiedades elásticas elevadas, es decir, forman zonas donde el módulo elástico adquiere un valor constante a elevadas frecuencias.

DEPENDENCIA DE LA VISCOSIDAD REDUCIDA CON LA CONCENTRACION

El comportamiento de algunos sistemas surfactantes puede ser de dos tipos: uno con estructuras que presentan comportamiento viscoelástico en solución. Mientras que el otro tipo describe un comportamiento newtoniano a baja velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) o frecuencia angular [11]. Al aumentar la frecuencia ó $\dot{\gamma}$, la solución describe propiedades viscoelásticas. En este tipo de soluciones las propiedades reológicas son inducidas por el esfuerzo cortante aplicado, por lo que son llamadas sistemas viscoelásticos inducidos por corte. Su estructura se caracteriza por formar redes tridimensionales en base a la formación de agregados de tipo rígido.

Las soluciones acuosas de surfactantes presentan un ordenamiento relativo. A baja concentración de surfactante las unidades micelares

se encuentran alejadas una de otra, por lo que no existe interacción entre éstas. Al aumentar la concentración de surfactante iónico la interacción aumenta resultando un aumento en la viscosidad. Dicho cambio es denominado concentración micelar crítica (CMCI) [11]. Arriba de esta concentración las micelas se ordenan e interaccionan fuertemente con las moléculas de agua. Dicha unión aumenta en mayor grado la orientación disminuyendo con esto la viscosidad. Al aumentar gradualmente la concentración del surfactante se forma un mayor número de micelas globulares, resultando un fuerte incremento en las interacciones entre las partículas. A la concentración donde se produce un cambio de fase, causante del incremento de la viscosidad reducida, se conoce como la CMCI, punto de concentración donde la estructura globular se transforma a tipo varilla rígida [11].

MICELAS GLOBULARES.

A bajas concentraciones, algunas soluciones de surfactantes forman micelas globulares. El comportamiento de estas partículas esféricas esta dado por la ecuación de Einstein:

$$\eta / \eta_0 = 1 + 2.5 \gamma$$

donde η / η_0 es la viscosidad relativa y γ la fracción volumen de las partículas consideradas como esferas sólidas. Experimentalmente se ha encontrado que la viscosidad depende del tipo de partícula, distribución de tamaño de partícula, interacción hidrodinámica, enlaces de Van der Waals, etc.

Cuando un fluido porta carga eléctrica y es sujeto a corte se produce una disipación extra de energía. En las soluciones de surfactantes cada micela se rodea de una capa de contraiones, la cual al sufrir deformación por corte provoca un aumento en la viscosidad, proceso conocido como primer efecto electroviscoso. En soluciones de detergentes y partículas globulares la viscosidad es dada por:

$$\eta = \eta_{cmcII} [1 + 2.5 \gamma_m \cdot E_1]$$

donde E_1 es el primer efecto electroviscoso dependiente del potencial Zeta generado, γ_v fracción volumen de las partículas globulares solvatadas. A grandes concentraciones de surfactante las partículas se traslapan formando una doble capa. Esto da como resultado en el medio iónico un aumento en la viscosidad por el incremento en la repulsión eléctrica. Este fenómeno es conocido como segundo efecto electroviscoso [11,12].

MICELAS TIPO VARILLA.

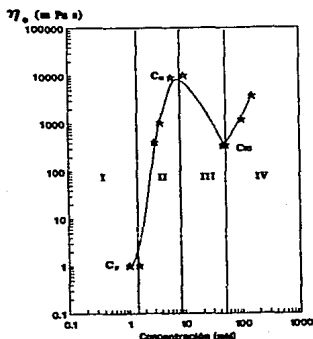
A una concentración dada, en algunos sistemas surfactantes [11], se produce un cambio en la estructura, en dicho punto se forman las micelas tipo varilla. Estas al someterse a corte, se alinean en dirección de las líneas de corriente, haciendo por lo tanto que la viscosidad del sistema dependa de las condiciones del corte. A bajas velocidad de deformación las partículas anisotrópicas se mueven al azar, sólo que al estar sujetas a corte, éste predomina sobre el movimiento browniano y las orienta. A elevadas velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) la viscosidad disminuye por la gran orientación de las partículas en dirección del flujo, formándose una segunda región de viscosidad cortante (η_{∞}). A bajas velocidad de deformación el rearrreglo de las partículas es mínimo por lo que la viscosidad en el límite de velocidad de deformación cero (η_0) es dada por la ecuación de Doi y Edwards: $\eta = \eta_{\text{casII}} [1 + \bar{c} L^3]$ donde \bar{c} es el número de varillas / volumen, L es la longitud de la varilla. Cuando el volumen rotacional de la varilla afecta a sus vecinas provoca interferencia, esto es, a la concentración $\bar{c} > 1/L^3$ se produce traslape entre las varillas, se restringe la rotación y aumenta fuertemente la orientación. El modelo que describe la dinámica de las moléculas tipo varilla en la región semidiluida es: el Doi y Edwards, el cual describe que la concentración \bar{c} se encuentra en el siguiente intervalo de concentración: $1/L^3 \ll \bar{c} \ll 10/dL^2$; donde d es el diámetro de la partícula. La condición $\bar{c} > 10/dL^2$ implica que existe un ordenamiento provocando la transición de fase isotrópica a nemática, produciendo la formación de cristales líquidos.

PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE SOLUCIONES DE SURFACTANTES.
DEPENDENCIA CON LA CONCENTRACION.

La viscosidad a velocidad de deformación cero (η_0) ó la viscosidad compleja (η^*) en el límite de frecuencia cero muestra una dependencia compleja con la concentración del surfactante. Al graficar η_0 contra la concentración de surfactante, el comportamiento muestra cuatro diferentes regiones, para sistemas de surfactantes catiónicos estudiados por Hoffmann [11], observándose en estos sistemas un comportamiento viscoelástico en las tres regiones de mayor concentración. Esto indica el complejo comportamiento dinámico observado en cada zona de concentración. La magnitud de la viscosidad para algunos sistemas, empieza a la viscosidad del agua y a una concentración (c_p), al aumentar la concentración la viscosidad pasa por un máximo a una concentración (c_H). Posteriormente a mayores concentraciones la viscosidad tiene un mínimo a una concentración (c_m) y por último a concentraciones mayores a c_m la viscosidad vuelve a incrementarse fuertemente formando la fase de cristal líquido, tal comportamiento ha sido observado por Hoffmann [11] en soluciones de surfactantes catiónicos.

La concentración en el intervalo I abajo de c_p las micelas tipo varilla aún no se traslapan, por lo que influyen poco en la viscosidad. Al alcanzar la concentración c_p se produce el traslape (concentración " C^* "), observándose un aumento en el módulo de almacenamiento (G'), el de pérdida (G'') y en los tiempos de relajación (λ) hasta la concentración c_H . Arriba de ésta concentración de transición (c_H) el módulo de corte (G_0) depende de igual forma con la concentración, es decir, aumenta como en la región II. En cambio el tiempo de relajación disminuye en esta misma zona y como consecuencia disminuye la viscosidad en la zona III. Finalmente en la zona IV, la viscosidad se incrementa con la concentración total de la solución. Efecto causado por la gran interacción entre las cargas iónicas. El comportamiento anterior ha sido observado por Hoffmann en soluciones equimolares de Cloruro de cetil-pirina-salizo con NaCl [11,12].

La descripción anterior se muestra en la siguiente figura:



COMPARACION DEL COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE SURFACTANTES CON SOLUCIONES DE POLIMEROS

Las similitudes en cuanto a comportamiento entre soluciones de surfactantes y de polímeros convencionales se presentan especialmente en la zona II, de la figura anterior. En dicho intervalo de concentración, la viscosidad aumenta con ésta, observándose tal fenómeno en los polímeros usuales que muestran entrecruzamientos. Mientras que los surfactantes en la misma región, las micelas tipo varilla alcanzan una longitud tal que producen el traslape entre estas partículas, incrementando las interacciones que dan lugar a la formación de agregados, causantes principales de la formación de la red, este comportamiento ha sido observado por Hoffmann en soluciones de surfactantes catiónicos [11]. Tal comportamiento es observado al graficar el módulo de almacenamiento (G') vs frecuencia, donde a dicha concentración e intervalo de frecuencia ó velocidad de deformación de transición se forma una zona de elevadas propiedades elásticas, conocida como zona plateau (donde el módulo alcanza un valor constante a alta frecuencia). Además en dicha región G' es de magnitud mayor que el módulo de pérdida, por lo que domina el carácter elástico de la solución [11,12].

VISCOELASTICIDAD INDUCIDA POR CORTE.

Para algunos sistemas de surfactantes, como los estudiados realizados por Hoffmann [11] en soluciones equimolares de Cloruro de cetil - piridina - salizato y NaCl. A un valor de frecuencia (ω) ó velocidad de deformación crítico ($\dot{\gamma}$), el comportamiento de la solución de surfactante pasa de newtoniana a exhibir grandes propiedades viscoelásticas. Este comportamiento puede ser observado en experimentos transitorios. Con esta técnica, la rapidez de deformación se mantiene constante, partiendo de un tiempo $t = 0$. El parámetro de cada curva es $\dot{\gamma}$. A bajas velocidades de deformación la viscosidad dependiente del tiempo es constante ($\eta(t) = \tau(t) / \dot{\gamma}$), observándose un comportamiento newtoniano. Algún tiempo posterior a una velocidad de deformación dada, la viscosidad aumenta alcanzando un máximo, para a continuación disminuir y alcanzar el estado de equilibrio. Finalmente en la última parte de este proceso, se observa la relajación después de cesado el flujo. A bajas concentraciones y $\dot{\gamma}$ la solución está formada de partículas anisotrópicas separadas a grandes distancias, por lo que no se pueden orientar. La viscosidad es, por lo tanto, independiente de $\dot{\gamma}$ y del tiempo. Al aumentar $\dot{\gamma}$ la solución se encuentra formada por agregados con estructuras tipo varilla, observándose una disminución en η . Lo cual es posiblemente debido a cambios estructurales que sufren los agregados micelares durante el flujo. Al detener el esfuerzo cortante induce en el sistema la formación de nuevas estructuras con propiedades viscoelásticas [11,12].

CAPITULO III. REOMETRIA.

En la presente sección se describe brevemente la reometría asociada a la medición de las componentes normales y cortantes del tensor de esfuerzos, lo cual involucra la utilización de un reómetro. El cual es un instrumento utilizado para medir propiedades materiales en un flujo rotacional. En el reogoniómetro Weissenberg se prueba un fluido contenido entre dos dispositivos geométricos, uno de los cuales se mueve a cierta velocidad angular y el otro se mantiene estacionario, en éste se mide el torque en el miembro estacionario, la fuerza normal total, además de la distribución de presiones sobre la superficie del instrumento.

CONCEPTOS REOMETRICOS

FLUJO CORTANTE SIMPLE.

En coordenadas cartesianas el flujo cortante simple se puede expresar por medio de la siguiente distribución de velocidades:

$$V_1 = \dot{\gamma} X_2 \quad ; \quad V_2 = V_3 = 0 \dots\dots\dots 1$$

$\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación ó gradiente de velocidades. La distribución de esfuerzos para un fluido isótropico es dada por:

$$\tau_{12} = \dot{\gamma} \eta(\dot{\gamma}) \quad ; \quad \tau_{13} = \tau_{23} = 0 \dots\dots\dots 2$$

$$\tau_{11} - \tau_{22} = \nu_1(\dot{\gamma}) = \dot{\gamma}^2 N_1(\dot{\gamma}) \dots\dots\dots 3$$

$$\tau_{22} - \tau_{33} = \nu_2(\dot{\gamma}) = \dot{\gamma}^2 N_2(\dot{\gamma}) \dots\dots\dots 4$$

η es la viscosidad, ν_1 , ν_2 son la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales respectivamente.

El flujo queda caracterizado por tres funciones materiales ó viscoelásticas η , ν_1 , ν_2 dependientes de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$). Si $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales también tienden a cero más rápido, porque dependen de la velocidad de deformación al cuadrado, mientras que η tiende a ser una constante y es conocida como viscosidad cortante, estacionaria (aparente) (η_0) ó dependiente de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$).

Para un líquido newtoniano la viscosidad aparente η es una constante y $\nu_1 = \nu_2 = 0$ para toda $\dot{\gamma}$.

El comportamiento de las funciones materiales para los líquidos viscoelásticos cuando $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ implica que todo líquido viscoelástico se comporta como un líquido newtoniano si $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

Para un líquido viscoelástico en general las funciones están restringidas por las siguientes relaciones [13]:

$$\eta(\dot{\gamma}) \geq 0 \text{ para toda } \dot{\gamma} \dots \dots \dots 5$$

$\dot{\gamma} \eta(\dot{\gamma})$ es una función que aumenta monótonicamente con $\dot{\gamma}$

$$\frac{\nu_1(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}^2} \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \geq 0 \dots \dots \dots 6$$

Para muchos sistemas viscoelásticos la viscosidad es una función monótonica decreciente de $\dot{\gamma}$, proceso conocido como adelgazamiento por corte. El aumento de la η con la $\dot{\gamma}$ en algunos sistemas no-newtonianos es conocido como engrosamiento por corte. Ejemplo de tales fenómenos son: la primera diferencia de esfuerzos normales que en magnitud es mayor que el esfuerzo cortante, el efecto Weissenberg, el hinchamiento en el dado, etc.

MEDICION DE LAS FUNCIONES MATERIALES UTILIZANDO EL REOGONIOMETRO WEISSENBERG

El reómetro es utilizado para medir las componentes normales y de corte del tensor de esfuerzos. El reogoniómetro es asociado a flujos rotatorios y éste por lo general utiliza la geometría cono y plato. Otras geometrías son utilizadas para simular, por ejemplo, el flujo torsional al adaptar el equipo con una geometría de platos paralelos y para el flujo Couette cilindros concéntricos, etc.

FLUJO CONO-PLATO.

En coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . el material esta contenido entre el plato $(\theta = \pi/2)$ y el cono $(\theta = \theta_0 + \pi/2)$ y se considera que ambos miembros tienen una extensión infinita. El perfil de velocidades es :

$$V_r = V_\theta = 0 \quad \text{y} \quad V_\phi = r \operatorname{sen} \theta \Omega(\theta) \dots \dots \dots 7$$

y las condiciones de frontera son:

$$\Omega(\pi/2) = 0 \quad \text{con el plato estacionario}$$

$$\Omega(\theta = \theta_0 + \pi/2) = \Omega_1 \quad \text{con el cono girando}$$

La distribución de los esfuerzos extras en función de η , ν_1 , ν_2 (en coordenadas esféricas) puede ser expresada por las siguientes ecuaciones:

$$\tau'_{rr} = \tau'_{r\theta} = \tau'_{r\phi} = 0 \dots \dots \dots 8$$

$$\tau_{\theta\theta} = \nu_2(\dot{\gamma}) \dots \dots \dots 9$$

$$\tau_{\phi\phi}' = \nu_1(\dot{\gamma}) + \nu_2(\dot{\gamma}) \dots \dots \dots 10$$

$$\tau_{\theta\phi} = \dot{\gamma} \eta(\dot{\gamma}) \dots \dots \dots 11$$

la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) es dada por:

$$\dot{\gamma} = \sin \theta \frac{d\Omega}{d\theta} \dots\dots\dots 12$$

Las ecuaciones de movimiento del esfuerzo son:

$$-\rho r \sin^2 \theta \Omega^2 = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{2}{r} p'_{rr} - p'_{\theta\theta} \frac{1}{r} - p'_{\phi\phi} \frac{1}{r} \dots\dots\dots 13$$

$$-\rho r \sin \theta \cos \theta \Omega^2 = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta p'_{\theta\theta})$$

$$- \operatorname{ctg} \theta \frac{1}{r} p'_{\phi\phi} \dots\dots\dots 14$$

$$\frac{1}{r \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin^2 \theta p'_{\theta\phi\phi}) \dots\dots\dots 15$$

la solución de la ecuación 15 es:

$$\dot{\gamma} \eta(\dot{\gamma}) = A \operatorname{cosec}^2 \theta \dots\dots\dots 16$$

A = cte.

de las ecuaciones 13 y 14 se obtiene:

$$2 \rho r^2 \sin^2 \theta \Omega \frac{d\Omega}{d\theta} = \frac{\partial}{\partial \theta} (v_1(\dot{\gamma}) + 2 v_2(\dot{\gamma})) \dots\dots\dots 17$$

Las ecuaciones 16 y 17 son incompatibles. Para deducir la distribución de velocidades se hacen las siguientes suposiciones:

a) Los efectos inerciales son despreciables, por lo que se supone que la velocidad angular (Ω) es suficiente pequeña tal que términos de mayor orden son despreciables.

b) En la geometría de cono-plato, el ángulo del cono (θ_0) es suficientemente pequeño. Por lo que $\operatorname{cosec}^2 = 1$. De la ecuación No.16 se obtiene:

$$\dot{\gamma} = \Omega_1 / \theta_0 \dots\dots\dots 18$$

una velocidad de deformación constante, lo que implica que en las ecuaciones 8 - 11 existe un estado de esfuerzos constantes. Se

considera que en la práctica el cono y el plato son de dimensiones finitas implicando otras suposiciones.

- c) El cono y plato tienen igual radio "a".
- d) La superficie libre del líquido es parte de la esfera de radio "a" con centro en vértice del cono.
- e) Se considera que el flujo cortante simple dado por la ecuación 7, prevalece también en la superficie libre.
- 1) La tensión superficial se considera despreciable.

Bajo estas condiciones, las condiciones en la frontera en la superficie libre son:

$$P_o + P_{\theta\theta} = \nu_2 \dots\dots\dots 19$$

P_o es la presión atmosférica

El torque requerido para mantener el cono estacionario es:

$$T = \int_0^a P_{\theta\theta} \Big|_{\theta=\pi/2} 2\pi r^2 dr \dots\dots\dots 20$$

$$T = \dot{\gamma} \eta(\dot{\gamma}) 2\pi a^3 / 3 \dots\dots\dots 21$$

estas ecuaciones indican que el torque (T) medido en el cono depende de la velocidad angular (Ω) del plato.

\bar{p} es la presión en exceso ejercida en cualquier punto sobre el plato y es dada por la siguiente relación:

$$\bar{p} = - P_{\theta\theta} \Big|_{\theta=\pi/2} - P_o \dots\dots\dots 22$$

de las ecuaciones 8-12 y 14 se obtiene:

$$r - \partial\bar{p}/\partial r = - (\nu_1(\dot{\gamma}) + 2 \nu_2(\dot{\gamma})) \dots\dots\dots 23$$

una expresión equivalente de la ec. 23 es la siguiente:

$$d\bar{p}/d(\ln r) = - (\nu_1(\dot{\gamma}) + 2 \nu_2(\dot{\gamma})) \dots\dots\dots 24$$

esta ecuación predice la dependencia de la presión (\bar{p}) con el radio (r) y de la pendiente de la curva de \bar{p} vs $\ln r$, se calcula la función del esfuerzo normal ($d\bar{p} / d(\ln r)$).

Integrando la ec. 24 y aplicando las condiciones de frontera se tiene:

$$\bar{p}(a) = p_0 - \nu_2 \dots\dots\dots 25$$

obteniendo:

$$\bar{p}(r) = (\nu_1 + 2\nu_2) \ln(r/a) - \nu_2 \dots\dots\dots 26$$

la fuerza normal F sobre el plato es dada por :

$$F = \int_0^a 2\pi \bar{p}(r) dr \dots\dots\dots 27$$

integrando la ec. 27:

$$F = \pi a^2 \nu_1 / 2 \dots\dots\dots 28$$

esta ecuación implica que las mediciones de fuerza normal son función de la velocidad angular (Ω) y es utilizada para determinar la variación de la primera diferencia de esfuerzos normales (ν_1) con la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$).

FLUJO CORTANTE OSCILATORIO DE PEQUEÑA AMPLITUD

La distribución de velocidades para un flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud es expresada por la siguiente ecuación:

$$V_1 = x_2 c \omega \cos \omega t ; \quad V_2 = V_3 = 0 \dots\dots\dots 29$$

ω es la velocidad angular (radianes/seg) y c es la amplitud.

La distribución de esfuerzos es dada por la siguiente relación:

$$\tau_{12} = c \omega (\eta' \cos \omega t + (G'/\omega) \sin \omega t) \dots\dots\dots 30$$

$$\tau_{13} = \tau_{23} = \tau_{11} - \tau_{22} = \tau_{22} - \tau_{33} = 0 \dots\dots\dots 31$$

η' y G' son función de ω . η' es la viscosidad dinámica y G' es el módulo de almacenamiento. Para un líquido newtoniano el esfuerzo es proporcional a la rapidez de deformación, donde $G' = 0$ y η' es una constante (coeficiente de viscosidad), mientras que un sólido de Hooke el esfuerzo es proporcional a la deformación, obteniéndose $\eta' = 0$ y $G' = \text{cte}$ (Módulo de rigidez).

La distribución de velocidades para el flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud en variables complejas es expresada por siguiente relación:

$$V_1 = X_2 c \omega e^{i\omega t} ; V_2 = V_3 = 0 \dots\dots\dots 32$$

La correspondiente distribución de esfuerzos está dada por:

$$\tau'_{12} = \eta^* c \omega e^{i\omega t} \text{ las otras } \tau_{ik} = 0 \dots\dots\dots 33$$

$$\eta^* = \eta' - i G' / \omega \dots\dots\dots 34$$

η^* es la viscosidad compleja .

Otras funciones asociadas con el flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud son:

$$G'' = \omega \eta' \dots\dots\dots 35$$

G'' es el módulo de pérdida.

$$G^* = G' + i G'' \dots\dots\dots 36$$

G' es el módulo de almacenamiento.

$$\eta' = \eta' - 1 \eta'' \dots\dots\dots 37$$

MEDICION DE LA VISCOSIDAD DINAMICA Y FUNCIONES MATERIALES.

Para un flujo en cono y plato la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) es aproximadamente constante y es calculada por la ecuación 18. En la parte superior se encuentra sujeto el cono a una barra de torsión. El torque (T) en el cono es calculado por la ecuación 21.

La viscosidad cortante (η ($\dot{\gamma}$) = poise) es expresada por la siguiente ecuación [14]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \theta_o \Delta_T K_T / 120 \Omega a^3 \dots\dots\dots 38$$

θ_o es el ángulo de separación del cono (grados); Δ_T son las micras de deflexión de la barra, registradas por el transductor del cabezal de torsión; K_T es la constante de la barra de torsión (dinas cm / μ m) y "a" es el radio del cono (cm)

La primera diferencia de esfuerzos normales (ν_1) en Din/cm² es calculada por siguiente ecuación:

$$\nu_1 = 2 \Delta_N K_N / \pi a^2 \dots\dots\dots 39$$

Δ_N es la deflexión normal libre producida en el extremo del resorte ó barra de fuerza normal (dinas/ μ m); K_N es la constante del resorte de la fuerza normal (953 Din/cm) ; "a" es el radio del cono (cm).

La fuerza normal (F_N) aplicada sobre el plato es medida por el resorte de fuerza normal (dinas / cm²), se calcula con la ecuación 28 y la distribución de la presión (\bar{p}) ejercida sobre el plato es calculada por la ecuación 24. Con esta ecuación, se puede calcular la segunda diferencia de esfuerzos normales, si es conocida ν_1 de la medición de la fuerza normal total.

FLUJO OSCILATORIO EN LA GEOMETRIA CONO Y PLATO.

Con este tipo de pruebas oscilatorias es posible determinar la viscosidad dinámica (η'), el módulo de almacenamiento (G') además de otras funciones materiales.

En un sistema coordenado cartesiano las componentes de la velocidad para un flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud son expresadas por la siguiente ecuación:

$$V_x = c \omega \cos \omega t ; \quad V_y = V_z = 0 \dots \dots \dots 40$$

c es la amplitud suficientemente pequeña, potencias mayores a dos se consideran despreciables.

El esfuerzo cortante es expresado por la siguiente ecuación:

$$\tau_{12} = c \omega (\eta' \cos \omega t + (G'/\omega) \sin \omega t) \dots \dots \dots 41$$

η' y G' son función de ω . η' es la viscosidad dinámica y G' es el módulo de almacenamiento.

En el reogoniómetro el miembro superior (cono) esta sujeto a una barra de torsión y el inferior (plato) a una fuerza oscilatoria armónica sobre su eje. Utilizando un osciloscopio conectado al reogoniómetro se miden a cada frecuencia la razón de amplitudes ϕ y el ángulo de defasamiento " c " (radianes).

$$\phi = \frac{\text{Amplitud angular del cono sujeto a la barra de torsión}}{\text{Amplitud angular del plato}} \dots \dots 42$$

donde el plato es forzado a mantener oscilaciones de pequeña amplitud. La anterior relación también puede ser dada en función de los torques:

Torque material = (K material) (Amplitud respuesta)

Torque inicial = (K Torsión) (Amplitud alimentada)

Como los torques son iguales, la ϕ es dada como una relación de constantes:

$$\phi = \frac{K \text{ material}}{K \text{ Torsión}} = \frac{\text{Amplitud respuesta}}{\text{Amplitud alimentada}} \dots\dots\dots 42a$$

"c" es el ángulo de defasamiento entre el cono sujeto a la barra y el plato sujeto a oscilaciones angulares de pequeña amplitud. "c" es función de la frecuencia natural (ω_0) de oscilación de la barra en ciclos / segundo.

El movimiento medido en micras (μm) por el transductor del cabezal de torsión es denotado por Δ_T y la deflexión en micras medida por el transductor de oscilación es denotada por Δ_I . La razón de amplitudes (ϕ) es corregida por la geometría del instrumento con la siguiente expresión:

$$v = \phi (0.3251) \dots\dots\dots 43$$

donde "v" es la razón de amplitudes real y el factor 0.3251 es determinado de las dimensiones del brazo del transductor de la barra de torsión (10 cm) y el diámetro de la flecha (3.25 cm) del plato.

$$\alpha = 3 \theta_0 / 2 \pi a^3 \dots\dots\dots 44$$

α es un factor geométrico que vale $3.1415 \cdot 10^{-4} \text{ rad/cm}^3$.

$$s = \frac{\alpha k (1 - (\omega / \omega_0)^2)}{\omega \ 2\pi} \dots\dots\dots 45$$

donde "s" es un factor que depende de la geometría, constante de la barra, frecuencia natural y de la frecuencia de operación [14].

$$s = \frac{\text{rad/cm}^3 \text{ dina cm/rad}}{\text{s}^{-1}} = \text{poises} \dots\dots\dots 45'$$

La viscosidad dinámica (η') es calculada por la siguiente ecuación:

$$\eta' = \frac{-s v \operatorname{sen} c}{1 + v^2 - 2 v / \cos c} = \text{poises} \dots\dots\dots 46$$

ω es la frecuencia (rad/s) y v es la razón de amplitudes, "c" es el ángulo de defasamiento entre las ondas [14].

La viscosidad η'' es expresada por la siguiente ecuación:

$$\eta'' = \frac{-s v (\cos c - v)}{1 + v^2 - 2 v \cos c} \dots\dots\dots 47$$

El módulo de almacenamiento (G') es dado por la siguiente relación:

$$G' = \omega \eta'' \dots\dots\dots 48$$

El módulo de pérdida (G'') es calculado por la siguiente relación:

$$G'' = \omega \eta' \dots\dots\dots 49$$

($G' = \text{dina/cm}^2$) y ($G'' = \text{dina/cm}^2$)

$$\eta^* = (\eta' + \eta'')^{1/2} \dots\dots\dots 50$$

η^* es la viscosidad compleja

La tangente de pérdida ($\operatorname{tg} \delta$) es dada por la siguiente relación:

$$\operatorname{tg} \delta = G'' / G' \dots\dots\dots 51$$

CAPITULO IV. EL REOGONIOMETRO WEISSEBERG

El reogoniómetro Weissenberg es un reómetro que ha sido desarrollado para resolver necesidades industriales y de investigación. Con este instrumento se miden viscosidades de 1×10^{-3} a 5×10^7 poise y momentos de torsión (τ) que van de $10^{-2.5}$ - 10^8 dinas cm. El intervalo de rapidez de corte del instrumento es de 7×10^{-3} a 9×10^7 seg^{-1} . En la sección "D" del manual del reogoniómetro [14] se detalla como obtener los límites del torque de un material, conociendo relativamente la viscosidad de la muestra, diámetro del plato, barra de torsión y velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$). Para los materiales estudiados (polímeros iónicos y surfactante iónico) los límites de torque alcanzados son de aproximadamente de $10 - 10^6$ dinas cm, utilizando barras de 10^7 y 5.2×10^6 Dinás cm / radian, cuyos tamaños estandar reportados [14] son respectivamente 7 y 6 1/2.

Al instrumento se le pueden adaptar diferentes geometrías: cono y plato, platos paralelos, etc, las cuales facilitan la medición de la fuerza normal, movimientos, y los ángulos de fase entre la onda de alimentación y la del material probado.

Con este instrumento se obtiene mayor información que la proporcionada por los viscosímetros convencionales, ya que se determina la viscosidad y elasticidad de un material de las mediciones de las fuerzas tangenciales y normales como función de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$).

En este tipo de reómetro rotacional se pueden realizar pruebas cortantes oscilatorias, dinámicas rotacionales y pruebas que resultan de la combinación de ambas pruebas. En la prueba cortante simple, se mide la deflexión tangencial (Δ_T), normal (Δ_N) y la frecuencia. En la prueba oscilatoria se mide: 1) La razón de amplitudes (ϕ = Torque del material probado entre el torque de alimentación) en este estudio la ϕ es dada en función de la razón de amplitudes, es decir, el cociente de de la amplitud de la señal alimentada (μm) entre la magnitud de la amplitud de la onda de respuesta (μm). 2) El ángulo de defasamiento (c = magnitud del ángulo de la señal de respuesta, adelantado ó atrazado con respecto a la onda armónica alimentada), donde "c" es

expresado en radianes. 3) La velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$). En la prueba combinada se mantiene fija la frecuencia de oscilación y se varía la velocidad de deformación ó viceversa. En el presente capítulo y el siguiente, se describe el mecanismo de operación y medición de cada una de las pruebas (para mayor detalle ver el manual del reogoniómetro Weissenberg [14]).

El Reogoniómetro proporciona una amplia información de las propiedades viscoelásticas de los materiales dentro de la teoría del continuo en Reología. Además se estudian materiales con características isotrópicas y anisotrópicas.

En el presente trabajo la repetición de las corridas experimentales, realizadas a temperatura ambiente, disminuyen el error en las lecturas de las señales de respuesta, obteniéndose repetitividad y una mejor precisión en los resultados, dependiendo del tipo de prueba, el equipo se arranca seleccionando el switch del motor de oscilación y / o el de rotación. Los transductores son : de apertura ó separación (Gap-set), el de torsión, el del servo (input), el de fuerza normal y el de oscilación [14]. En los siguientes párrafos se describe algunas partes que lo forman y la de algunos accesorios y principales ajustes y modificaciones hechos al reogoniómetro.

Cabezal de torsión.

Cámara de aire del cabezal

El aparato trabaja a una presión de alimentación de 5.5 Kg/cm^2 , el aire alimentado se hace pasar previamente por una trampa de humedad y por dos válvulas que regulan la alimentación del aire seco. Los límites de operación estan entre 1.4 a 2.8 Kg/cm^2 , la presión de trabajo en los experimentos fué de aproximadamente 1.7 Kg/cm^2 . Mantener adecuadamente las condiciones de operación causa una considerable reducción en la variaciones de las lecturas tangenciales (Δ_T). La barra de torsión mide el esfuerzo tangencial en función de las deflexiones (Δ_T) producidas en ésta . La alimentación del aire tiene por objeto disminuir a un máximo la fricción entre los componentes del reómetro como son: transductor de torsión y la

superficie sujeta a deflexión, barra - brazo de palanca y rotor - estator. Por otro lado, al eliminar la humedad se evita el contacto entre los componentes anteriormente mencionados. Finalmente bajos ó elevados niveles de presión provocarían fricción o contactos entre los elementos del reómetro, la adecuada alimentación de aire hace que el sistema trabaje como un balero de aire.

MEDICION DE LA FUERZA NORMAL.

El plato se monta fijamente sobre un adaptador en la parte inferior del equipo, dependiendo de la geometría utilizada.

Durante las mediciones de la fuerza normal es conveniente mantener la separación cono-plato constante ($81 \mu\text{m}$) con la finalidad de obtener buenas medidas de la deflexión normal (Δ_N). El gap-set es dado por la geometría del cono (diámetro 7.5 cm y un ángulo de 0.003 radianes). A la separación de $81 \mu\text{m}$ se posiciona el cono simulando un cono truncado, de ésta posición al vértice del plato se coloca el material a probar. Con todos estos elementos se configura el cono, bajo las suposiciones descritas en el capítulo III (flujo cono-plato). El estudio del estado de la fuerza normal se hace ajustando a cero (12.5 cm) el micrómetro y con el producto de la lectura del micrómetro y la constante del resorte a una velocidad de deformación dada se calcula la fuerza normal.

SISTEMA SERVO.

La señal proveniente del transductor es transmitida al servo amplificador, éste mueve el motor del servo que hace funcionar al micrómetro para que adopte en una posición de deflexión de cero ó referencia .

CAMBIO DE LA AMPLITUD DE OSCILACION.

La selección de la amplitud alimentada se determina a bajas velocidades de oscilación y seleccionando un intervalo adecuado de medición en el osciloscopio (5 a 10000 μm). Para mayor información ver manual del reogoniómetro [14].

La selección de los límites de la amplitud alimentada en micras es dada de la manera siguiente: se selecciona una amplitud adecuada en el osciloscopio, a baja frecuencia se hace variar la amplitud midiendo el valor de la viscosidad a la frecuencia escogida. La selección de los límites de la amplitud alimentada finaliza cuando el valor de la función material empieza a variar. El intervalo de amplitud utilizado en el presente trabajo es de 50-100 μm , límites en los que se obtiene relativamente respuestas reproducibles, señales de ruido bajas y atenuación de la onda alimentada despreciable.

CAMBIO DE LA BARRA DE TORSION.

El cambio de la barra de torsión debe hacerse a la presión de trabajo. Se quita el transductor y la barra protectora que protege la barra de torsión. El cambio se debe hacer con alimentación de aire, porque se disminuye a un mínimo la fricción entre el estator y rotor, de lo contrario se dañaría el transductor, el rotor y el brazo de palanca. Además de desnivelarse el plato, alterando considerablemente las lecturas tangenciales. Las barras utilizadas son la de 1×10^7 Dina cm/radian (tamaño estandar 7) con límites de torque entre $10^{2.4}$ - $10^{6.5}$, mientras la barra de 5.2×10^6 Dina cm/rad. (tamaño estandar 6 1/2) con límites de torque entre $10^{2.3}$ - 10^6 .

CAMBIO DEL CONO

El cambio debe hacerse sin deformar la superficie del rotor y del estator a alta presión. Primero se quita el transductor de torsión y la barra de torsión. El cono se quita girando los tornillos hexagonales, tornillos que dan cuadratura ó nivelación al cono y que además retienen al cono. Se reemplaza el cono, se ajusta con los tres tornillos de ajuste y se sujetan con las contratueras.

AJUSTE DE LA INCLINACION DEL CONO

A la presión de trabajo , bajas velocidades y con un reloj dial se obtiene un máximo en el ajuste en la nivelación del cono. La cuadratura ó ausencia de inclinación en el cono se hace ajustando y moviendo los tres tornillos que nivelan el cono,

VERIFICACION DE LA CONCENTRICIDAD DEL CONO

Con las indicaciones dadas en el punto anterior la concentricidad del cono se ajusta utilizando dos marcadores diales de alta precisión . La concentricidad se corrige con los tres tornillos de ajuste colocados en el adaptador del cono. Para mayor información ver manual del reogoniómetro [14].

CAMBIO DEL PLATO.

La metodología de cambio, sujeción y nivelación es la misma que la descrita en la nivelación del cono. Excepto, que el plato debe ser fuertemente atornillado porque de lo contrario se produce distorsión en las medidas tomadas en la cara del plato.

CALIBRACION DE LA CONCENTRICIDAD Y NIVELACION DEL PLATO.

La metodología de sujeción y nivelación es semejante a la descrita en la nivelación y ajuste de la concentricidad del cono.

APERTURA ó SEPARACION.

Dependiendo de la geometría, la separación requerida viene graduada en micras (μm) detras de cada cono. Se debe asegurar que el transductor del gap-set este conectado y calibrado apropiadamente.

USO Y CALIBRACION

A) Uso normal.

El equipo debe ponerse a funcionar 15 minutos antes de comenzar las pruebas, hasta alcanzar una temperatura de operación estable.

El reogonómetro Weissenberg se instaló en un lugar nivelado, libre de vibraciones eléctricas, mecánicas y magnéticas. Su instalación consistió en alinear, fijar y asegurar las flechas de los motores a la caja de engranes y éstas a su vez con las flechas de la caja de operación, el cabezal de torsión, el cono, el plato, el rotor, estator y transductores. Además se calibró la inclinación y concentricidad del cono y plato con los procedimientos dados anteriormente. Se revisó el equipo eléctrico, electrónico y el voltaje de alimentación.

TRANSDUCTORES.

Cada transductor debe estar sujeto rígidamente y previamente calibrado. Por otro lado su posición correcta se obtiene hasta alcanzar una deflexión de cero, la cual es leída en el panel ó el osciloscopio.

PRUEBAS SIN FUERZA NORMAL

PRUEBAS ROTACIONALES.

Primero se selecciona y ajusta el cono-plato y la barra de torsión. Después de seleccionar la velocidad se separa el cono del plato y se carga el plato con la muestra. Se arranca el motor de rotación y se leen las lecturas de torsión (A_T) en el panel ó utilizando el osciloscopio.

PRUEBAS OSCILATORIAS.

El procedimiento fué dado en la prueba rotacional, excepto que ahora se utiliza el motor de oscilación. Además de seleccionar la frecuencia (seg^{-1}) y la amplitud de alimentación (μm) en el osciloscopio, en éste se miden las señales del ángulo de defasamiento (C) de la onda alimentada y de la señal de respuesta y la razón de amplitudes (ϕ).

PRUEBAS COMBINADAS (OSCILATORIAS Y ROTACIONALES).

El mecanismo es el mismo que los dos anteriores, sólo que al realizar las pruebas oscilatorias y rotacionales ambos motores se arrancan, seleccionando una frecuencia de trabajo y variando la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) ó se procede a fijar la velocidad de deformación y se hace variar la velocidad producida por el motor de oscilación.

PRUEBAS CON FUERZA NORMAL.

PRUEBA ROTACIONAL.

El mecanismo de operación es semejante al de la prueba rotacional sin medición de la fuerza normal, caracterizándose esta prueba porque se efectúan mediciones y lecturas de las flexiones normales (Δ_n) y de las torsionales (Δ_t) en el panel digital. De manera alternativa ambas mediciones pueden ser medidas en el osciloscopio.

PRUEBA OSCILATORIA.

La frecuencia de la fuerza normal es el doble de la del esfuerzo tangencial, asimismo el sistema servo no funciona a oscilaciones arriba de 2 Hz. La mayor frecuencia aplicada deberá ser de 1 Hz. Si la prueba es mayor a esta frecuencia el sistema servo debe de apagarse y la barra de mayor magnitud de fuerza normal debe utilizarse.

La prueba oscilatoria se hace como se describió en el párrafo respectivo, descrito anteriormente.

MEDICION DE LA FUERZA NORMAL CON EL PLATO SITUADO ABAJO.

Se gira el cabezal hacia arriba lentamente alrededor de 7 cm. de separación entre el cono y el plato. Por otro lado se verifica si el servo mecanismo está correctamente fijo, se aplica suficiente muestra, el volumen de muestra es dado por la siguiente relación [14]:

$$V = D^3 \alpha / 218$$

donde: "V" es el volumen de muestra requerido (cm³), "α" es el ángulo del cono (grados) y "D" es el diámetro del cono (cm).

Las lecturas de deflexión (Δ_N) son leídas directamente del panel digital ó se selecciona una escala de medición en el osciloscopio.

DIFICULTADES EN LA MEDICIONES DE LA FUERZA NORMAL.

Servo sistema con exceso de oscilaciones.

Si el material exhibe fuerza normal muy grande por su elevada viscosidad las oscilaciones serán mayores, provocando que la fuerza normal del resorte alcance valores máximos. Las lecturas a estas condiciones no se deben tomar. En este caso se incrementa la ganancia ó intervalo en el servo sistema ó aumentando la constante del resorte de la fuerza normal.

TECNICAS EXPERIMENTALES.

Al probar un material en el reogonómetro se debe de asegurar que los datos obtenidos dependan del material bajo prueba y que no sean función del instrumento. Como ejemplo son las pruebas oscilatorias de un fluido cerca de la frecuencia natural (ω_0) de la barra de torsión. Es importante también operar dentro de los límites del instrumento y dentro de los límites de la muestra..

LIMITACIONES DE LA MUESTRA.

La teoría supone que la muestra presenta un flujo laminar pero éste es perturbado debido a:

- 1) Rompimiento de la adhesión entre la muestra y la geometría del cono-plato.
- 2) Fractura de la muestra .
- 3) Desarrollo de flujos secundarios.
- 4) Pérdida de muestra por la acción centrífuga.

Estos efectos aumentan dependiendo del tipo de material .

VOLUMEN REQUERIDO.

El volumen requerido de muestra es dado por la siguiente ecuación [14]:

$$V = D^3 \alpha / 218 \dots\dots\dots I$$

donde "V" es el volumen de muestra requerido (cm³), "α" es el ángulo del cono (grados) y "D" es el diámetro (cm)

PREPARACION DE LA MUESTRA.

La separación entre el cono y el plato debe estar completamente lleno de material , libre de aire y otro tipo de material. Otro tipo de materiales que se pueden probar son sólidos (polvos) y fundidos. El fluido debe ser homogéneo. La cantidad de muestra a utilizar es determinada por la ecuación I. Una vez cargada la muestra, uno de los problemas es la oxidación, que es eliminada utilizando atmósfera inerte (Nitrogéno) y otro es la evaporación, la cual es disminuida saturando la cámara con el disolvente de la solución en la que se encuentre el polímero.

Además para el manejo del equipo se debe hacer una buena selección de: filtros, rangos, componentes, plato , barra de torsión, frecuencia, velocidad y amplitud. Para mayor información de cualquiera de los puntos anteriores ver el manual [14].

CAPITULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe brevemente las partes que forman al reogoniómetro Weissenberg. También, se detalla la técnica para medir los parámetros requeridos para determinar las funciones materiales de los sistemas estudiados. Por otra parte, se explica con detenimiento la calibración del equipo, utilizando líquidos de calibración (newtoniano y viscoelástico) para realizar ambas pruebas dinámicas, como son la rotacional y la oscilatoria. Finalmente se describe con detalle la naturaleza, método y preparación de los dos tipos de sistemas caracterizados en el presente trabajo.

El reogoniómetro consta de tres partes :

1) Reogoniómetro :

- | | | |
|--------------|-------------------------------|--------------------|
| a) Base { | Caja de operación principal { | Caja de rotación |
| | | Caja de oscilación |
| b) Columna { | cabezal de torsión { | Transductores |
| | | Accesorios |

2) Circuito integrado:

- | | |
|------------------|----------------------------------|
| a) Panel digital | I) Gap-set |
| | II) Amplitud "input" |
| | III) Torsión (Δ_T) |
| | IV) Fuerza normal (Δ_N) |
| | V) Sistema servo. |
| b) Filtros. | |

3) Osciloscopio (a) Graficador.

La viscosidad cortante $\eta(\dot{\gamma})$, la primera diferencia de esfuerzos normales (ν_1), la fuerza normal (F_N), la viscosidad dinámica (η'), η'' , el módulo de pérdida (G''), el módulo de almacenamiento (G''') y la viscosidad compleja (η^*) se midieron en el reogoniómetro. Este se manejó en general, bajo las siguientes condiciones de operación.

Presión de aire = 1.7 bar \approx 1.7 kg/cm²

Barra de la fuerza normal = 953 dinas / μ m.

Barra de torsión $K_T = 99.7$ Dinás cm / μ m (tamaño estandar 7)

Barra de torsión $K_T = 52.18$ Dinás cm / μ m (tamaño estandar 6 1/2)

Barra de torsión $K_T = 8.18$ Dinás cm / μm (tamaño estandar 5 1/2)
Angulo del cono (θ_0) = 1.9859 grados.
Radio del cono (a) = 3.75 cm Radio del plato (a) = 3.75 cm
Gap-set = 81 μm .
Velocidad angular (Ω) = 0.1118 - 29.7348 radianes / s .
Frecuencia oscilatoria = 0.12 - 38 Hz.
Amplitud alimentación = 100 μm .

AMPLITUD DE ALIMENTACION.

La amplitud de alimentación es seleccionada y fijada por el generador de ondas sinusoidales. La magnitud de la amplitud (μm) es asociada con la magnitud de deformación que se le aplica al material, la cual depende de la geometría y del tipo de muestra a probar. La amplitud es medida en el osciloscopio conectado a la parte de "oscilación input" del equipo digital y éste esta conectado al reogoniómetro por el transductor de oscilación.

La amplitud se seleccionó dentro del rango lineal viscoelástico, es decir, al variar la amplitud de la señal de alimentación se mide la función material (módulo elástico). Al alimentar una amplitud, que implique un valor diferente del módulo encontrado en el intervalo de amplitudes probado, es indicación de que se está trabajando fuera del rango lineal viscoelástico. Además en los límites de amplitud en el que se trabaja, se tiene una señal de alimentación y de respuesta con relativa atenuación a grandes frecuencias. Con estas condiciones las lecturas de Δ_T y Δ_M son reproducibles con una precisión del 97% , manteniendo además un error $\leq 3\%$ en las oscilaciones de estas lecturas. La escala de medición del osciloscopio barre un intervalo de (5 a 10000) millivolt y el rango de frecuencias es de 0.5 μs a 5 seg por división. El osciloscopio es calibrado, para que 1 $\mu\text{m} = 1$ millivolt, obteniéndose el siguiente factor:

$$1\mu\text{m} = 1 \text{ división unitaria del osciloscopio.}$$

El procedimiento para determinar la frecuencia, razón de amplitudes (v), la constante de la barra de torsión (K_T), el ángulo de defasamiento (c) y la frecuencia natural de oscilación de la barra de torsión (ω_0) se describe de la forma siguiente:

Seleccionada la amplitud (μm) en el osciloscopio se selecciona la:

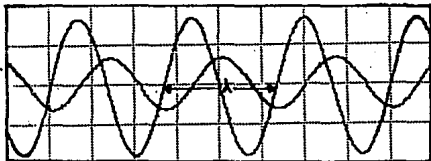
Frecuencia de alimentación {
 a) Oscilación
 b) Rotacional

a) Frecuencia de alimentación (oscilación).

Se selecciona una escala de periodo de prueba con el canal de tiempo (Cdiv.) del osciloscopio ($0.5 \mu s - 5 s$). El proceso se caracteriza porque la onda ó señal de alimentación tiene igual periodo que la señal de respuesta del material. Se imprime en la graficadora del osciloscopio ó de forma directa se lee en la pantalla del osciloscopio la (s) longitudes de onda (s) (λ) por división unitaria (dv) de la señal de entrada ó de respuesta, calculándose la frecuencia en hertz (ciclos / s) ó s^{-1} , en base a la siguiente relación:

$$\text{frecuencia} = \frac{n \lambda}{n \text{ dv}} = \frac{1 \text{ dv}}{\text{Cdiv}} = \text{Hz}$$

Lo anterior se expresa en la siguiente gráfica:



tiempo : 0.5 seg / div .

frecuencia = (1 / 2.1) * (1 / 0.5) ; frecuencia = 0.95 Hz.

Un método directo es el de seleccionar la velocidad en la caja de engranes del motor de oscilación, obteniendo de tablas [14] la frecuencia de trabajo. Esta difiere de la determinada en el osciloscopio en un $0.005 \pm 0.001\%$.

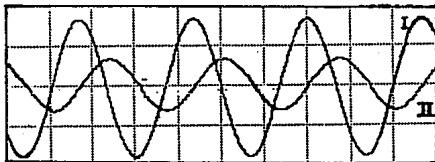
b) Frecuencia de alimentación (rotación).

El mecanismo para determinar la frecuencia de alimentación en las pruebas de rotación es el mismo que el de la prueba de oscilación, excepto que la selección de la frecuencia se hace fijando los engranes del motor de rotación.

c) Medición de la amplitud de la señal.

La amplitud de la señal de alimentación como de la respuesta, son seleccionadas con el canal I y II respectivamente del osciloscopio. Se selecciona una escala dentro del intervalo del osciloscopio (5 mV a 10000 mV), las amplitudes de las señales son medidas leyendo del monitor directamente ó imprimiendo las señales, para leerse posteriormente las amplitudes con un calibrador vernier. Debe considerarse que la amplitud de la onda de entrada es constante y sólo a frecuencias altas se produce atenuación de ambas señales.

El procedimiento es mostrado en la fig. siguiente:



Canal I : $100 \mu\text{m} / \text{div.}$; Canal II : $20 \mu\text{m} / \text{div.}$
Amplitud de alimentación $200 \mu\text{m}$; Amplitud de respuesta $22 \mu\text{m}$

Otra forma de determinar la amplitud de las señales, es registrándolas directamente del panel digital, donde se lee en la parte de oscilación input la amplitud de la señal de entrada en μm y en la parte de torsión del equipo, se registra la amplitud de la señal de respuesta (μm). Medidas éstas, se calculan los promedios de las amplitudes de las señales respectivas para incorporarlas posteriormente al cálculo de η' , η'' , G' , etc.

MEDICION DEL ANGULO DE DEFASAMIENTO (C).

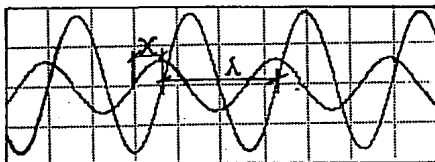
Para medir el ángulo se selecciona una escala de frecuencia y de amplitud como se detalló anteriormente. Bajo estas condiciones el ángulo de defasamiento (c) se mide de la manera siguiente:

A) FRECUENCIAS INFERIORES A LA FRECUENCIA NATURAL DE OSCILACION (ω_0)

La onda alimentada y la respuesta son impresas ó son leídas directamente del monitor del osciloscopio. En la gráfica impresa se mide la longitud de onda de la señal de entrada ($\lambda = 360^\circ$) en mm con un calibrador vernier. El defasamiento se determina midiendo la longitud (sobre la línea central) que hay entre la señal de la respuesta del material que interseca la línea base hasta la intersección de la onda alimentada con la línea base, caracterizándose la onda alimentada porque su ciclo inicia al intersectar la línea base. Esta medición se caracteriza porque abajo de la frecuencia natural de oscilación de la barra (ω_0) la señal de respuesta está siempre atrasada "x" número de grados con respecto a la onda de alimentación para un líquido no-newtoniano y en fase para uno newtoniano.

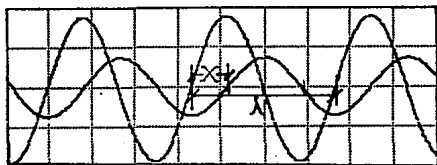
El defasamiento (c) es calculado de la relación de la longitud entre intersecciones "x" y la longitud total por 360° , los cuales se transforman a radianes.

Lo anterior se resume en la figura siguiente:



B) FRECUENCIAS SUPERIORES A LA FRECUENCIA NATURAL DE OSCILACION (ω_0).

El procedimiento es el descrito a frecuencias abajo de ω_0 , sólo que frecuencias arriba de ω_0 el comportamiento es caracterizado por que la onda de respuesta se encuentra adelantada con respecto a la señal de alimentación "x" grados para un líquido no-newtoniano y en fase para un líquido newtoniano.



DETERMINACION DE LA FRECUENCIA NATURAL (ω_0) DE LA BARRA DE TORSION.

La frecuencia natural (ω_0) en ciclos / s ó s^{-1} de la barra de torsión se mide colocando la barra seleccionada al estator del cabezal de torsión, el cual se separa del plato a unos 10 cm. Manteniendo la presión de trabajo constante, la barra se hace vibrar deflexionándola ligeramente. Se selecciona una escala dentro del rango del osciloscopio y la frecuencia es medida directamente del panel ó de la gráfica impresa, como se explica en la respectiva parte del capítulo IV.

BARRA DE TORSION.

Un método para determinar el valor de la constante (K_T) de la barra de torsión es el siguiente: la barra seleccionada es sujeta al estator. La calibración se efectúa a la presión de aire normal de trabajo. Se seleccionan las velocidades angulares de la caja de engranes, se lee del panel digital conectado al transductor de torsión del reogniómetro las deflexiones tangenciales (Δ_T) en micras (μm) a cada velocidad seleccionada. Se traza una gráfica de Δ_T (μm) vs velocidad angular (radianes/seg) y de la pendiente de la curva se calcula la constante de la barra de torsión ($K_T = \text{dinas cm} / \mu\text{m}$). Otro método similar es explicado en el manual [14].

De acuerdo a la geometría y dimensiones del instrumento la barra de torsión al someterse a determinada magnitud de deformación, ésta transmite el desplazamiento (Δ_T) al transductor de torsión a través de un brazo de palanca de $10 \text{ cm} = 10^5 \mu\text{m}$, dimensión requerida para adecuar las unidades de la constante K_T en $\text{dinas cm} / \text{rad}$ y la viscosidad en poises ($\text{dinas seg.} / \text{cm}^2$), ($1 \text{ poise} = 10^{-1} \text{ Pa seg.}$). El factor se obtiene de la manera siguiente:

$$2\pi \text{ radianes} \approx 2\pi \cdot 10^5 \mu\text{m} \quad \therefore \quad 1 \text{ rad} = 10^5 \mu\text{m}.$$

Los valores calculados de las constantes (K_T) de las barras probadas coinciden con los reportados, con un error del $2 \pm 1\%$.

(PRUEBA ROTACIONAL).

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD CORTANTE

Se probaron las muestras en un intervalo de frecuencias de $3.7 \cdot 10^{-3}$ a 29.73 rad/s . La muestra homogénea [14] ($\approx 4.5 \text{ ml.}$), es depositada entre el cono y plato, la separación utilizada entre los miembros es dada por las dimensiones del ángulo del cono. El "gap set" se fija a una separación de $81 \mu\text{m}$ @ temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Por variaciones en la temperatura el "gap-set" se determina de la manera siguiente:

Para calibrar el gap-set, se toma como referencia un material de espesor constante ($76 \mu\text{m}$), éste se coloca en el plato y posteriormente se baja el cono hasta tocarlo, lo cual se detecta en la parte de fuerza normal del panel digital. En este punto se lee el valor del gap-set, el cual debe corresponder a 76. La lectura leída menos 76 determina las micras de desviación. El gap-set es calculado por la razón de la lectura leída en el panel digital entre las $76 \mu\text{m}$ multiplicados por las $81 \mu\text{m}^2$ (θ de 25°C). Esto se hace con la finalidad de tener el gap-set adecuado por variación de temperatura $25^\circ\text{C} \pm 2$

La viscosidad cortante ($\eta(\dot{\gamma}) = \text{dinas seg} / \text{cm}^2 = \text{poises}$) se calcula con la ecuación 40 con los siguientes parámetros:

Barra de torsión $K_T = 8.18 \text{ Dinias cm} / \mu\text{m}$

Angulo del cono (θ_0) = 1.9859 grados.

Radio del cono (a) = 3.75 cm

Velocidad angular (Ω) = 0.1118 - 3.74 83 radianes / s .

Flexión de la barra de torsión (Δ_T) = μm .

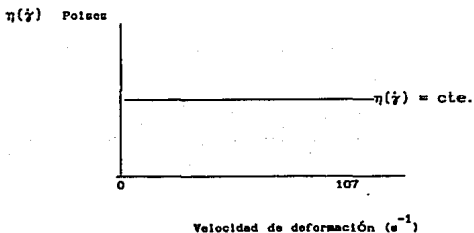
Gap-set = (micras registradas / $76 \mu\text{m}$) * $81 \mu\text{m}$.

A) CALIBRACION DEL REOGONIOMETRO UTILIZANDO UN LIQUIDO NEWTONIANO. (PRUEBA ROTACIONAL)

La calibración del equipo utilizando un líquido newtoniano se efectúa al seleccionar un líquido de calibración a base de silicón con una viscosidad de 5 poises ($T = 25^\circ\text{C} \pm 2$).

Utilizando barras del número (8.18, 52.18 y 99.76) 10^6 dina cm /rad, cuyos tamaños estandar respectivamente son : 5 1/2, 6 1/2 y 7. El intervalo de velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) en el que se calibro fué de $1.08 \cdot 10^{-1}$ a 857.90 rad / s. θ de temperatura ambiente y presión de $1.7 \text{ Kg} / \text{cm}^2$, la viscosidad promedio $\eta(\dot{\gamma})$ utilizando la ecuación 38 fue de 5.0 ± 0.2 poises. También con las lecturas de deflexión en la barra de torsión Δ_T y las correspondientes lecturas de deflexión normal (Δ_N) se calcula con la ecuación 39 la primera diferencia de esfuerzos normales (ν_1) y con la ecuación 28 la fuerza normal (F_N). Para este tipo de material las lecturas de deflexión de $\Delta_N \approx 0 \mu\text{m}$,

por lo que F_M y v_1 son practicamente cero. De esta manera se comprobó la calibración del equipo en este tipo de pruebas (rotacionales). Al efectuar la gráfica de $\eta(\dot{\gamma})$ vs velocidad de deformación ($\dot{\gamma} = \text{seg}^{-1}$), se obtiene una curva cuya $\eta(\dot{\gamma})$ fue constante como se observa en la siguiente figura:



De forma alternativa dichas lecturas de flexión Δ_M y Δ_T también se pueden medir conectando el osciloscopio al equipo integrado en la sección que se quiera medir: torsión, deflexión de la barra de fuerza normal, amplitud de oscilación, servo mecanismo y el gap-set.

B) CALIBRACION DEL REOGONIOMETRO UTILIZANDO UN LIQUIDO NO-NEWTONIANO. (PRUEBA ROTACIONAL)

La calibración del equipo se realizó tomando como líquido de calibración una solución acuosa de poliácridamida con una concentración de 0.6 % en peso. Estos resultados de la prueba estacionaria y dinámica, se comparan con los obtenidos en una muestra tomada como referencia (poliacridamida al 0.6 % en peso) bajo condiciones similares y denotada como referencia 0.6 % [15]. Las condiciones de operación y las ecuaciones utilizadas para el cálculo de las respectivas funciones materiales fueron dadas anteriormente, exceptuando que se utilizó para la determinación de la viscosidad del líquido viscoelástico una barra de $9.9 \cdot 10^6$ dinas cm / rad. (tamaño estandar 7).

Bajo estas condiciones el equipo quedó calibrado para determinar la viscosidad aparente $\eta(\dot{\gamma})$, la primera diferencia de esfuerzos normales (ν_1) y la fuerza normal (F_M) en pruebas rotacionales a líquidos newtonianos y no-newtonianos.

(PRUEBA OSCILATORIA).

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD DINAMICA

C) CALIBRACION DEL REOGONIOMETRO UTILIZANDO UN LIQUIDO NEWTONIANO.

La calibración del equipo en la prueba oscilatoria se efectuó a un líquido de calibración newtoniano (silicón) con una viscosidad de 5 poises ($T = 25 \cdot C \pm 2$).

Las condiciones de operación y las correcciones fueron dadas anteriormente (pruebas rotacionales) exceptuando:

Presión de aire = 1.7 bar \approx 1.7 kg/cm².

Amplitud de alimentación \approx 100 μ m.

La amplitud se seleccionó dentro del intervalo lineal viscoelástico, en la parte de selección de amplitud se describió la forma de determinar el intervalo lineal viscoelástico.

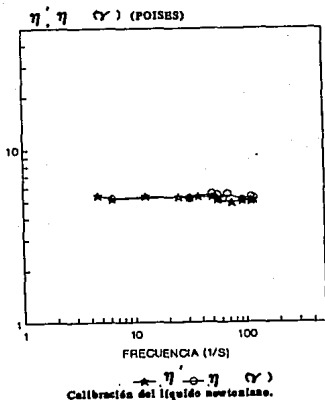
Frecuencia de alimentación.

La variación de la frecuencia se hace seleccionando la velocidad en la caja de engranes del motor de oscilación.

La viscosidad dinámica (η') se calcula con la ecuación 46 y se determinó a temperatura ambiente ($23 \cdot C \pm 2 \cdot C$). Para un líquido newtoniano la η' es igual a la viscosidad aparente $\eta(\dot{\gamma})$ cuando $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ [13]:

$$\eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} = \eta'(\omega) \Big|_{\omega \rightarrow 0} \dots\dots\dots 51$$

Los resultados obtenidos muestran un comportamiento semejante al observado por la viscosidad cortante $\eta(\dot{\gamma}) \approx 5$ poises, como se muestra en la siguiente figura:



De los resultados obtenidos para calcular la viscosidad η' , se mide y se gráfica con c y la razón de amplitudes (v) vs frecuencia (radianes/ s), observándose que éstos dos parámetros presentan el mismo comportamiento. Además de la ecuación 47, para un líquido newtoniano se obtiene:

$$(\cos c - v) = 0 \therefore \eta'' = 0.$$

Un líquido viscoelástico se comporta como un líquido newtoniano si el flujo es lo suficientemente lento, lo cual implica que la viscosidad dinámica compleja (η^*) tiende a la viscosidad cortante (real) cuando la frecuencia de oscilación tiende a cero ($\omega_{\rightarrow 0}$), obteniendo [13]:

$$\phi_{\rightarrow 0}, \quad c = -\pi/2 \quad \text{si} \quad \omega_{\rightarrow 0} \dots \dots \dots A$$

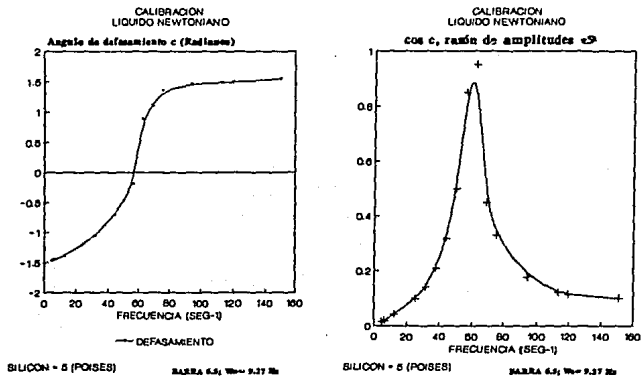
Si la frecuencia tiende a la ω_0 , esto implica:

$$\phi = 1, \quad c = 0 \quad @ \quad \omega = \omega_0 \dots\dots\dots B$$

Resultados que se cumplen para cualquier material viscoelástico, independientemente de la geometría [13]. Si los efectos inerciales no son despreciables, se espera que $\phi > 1$ y que $c = 0$ cuando $\omega_0 = 0$. El modelo de Maxwell describe adecuadamente el comportamiento viscoelástico ideal de las curvas de ϕ vs ω y c vs ω . Para un líquido newtoniano (tiempo de relajación $\lambda = 0$) la curva de ϕ vs ω presenta un máximo a ω_0 , con $\phi = 1$. En contraste con las curvas de materiales viscoelásticos ($\lambda \neq 0$) el valor de ϕ presenta un máximo alrededor de ω_0 y $\phi > 1$ [13]. Todas las curvas son descritas por las condiciones dadas en (A) y (B).

Describir las curvas de c vs ω , para asociarla con el comportamiento viscoso y elástico de un material, tan sólo para líquidos newtonianos que se aproximen al comportamiento viscoelástico ideal, es complejo. Como se puede observar en la siguiente figura, donde el líquido newtoniano, que se utiliza como referencia, exhibe un comportamiento de " ϕ " y de " c " muy diferente al predicho por el modelo de Maxwell [13] y las condiciones dadas anteriormente. Con " c " se obtienen η' , G' , etc, en función del modelo de Maxwell. A pesar que este modelo es sencillo, para $\lambda \neq 0$, como se observa en la mayoría de los sistemas estudiados, polímeros iónicos y surfactante iónico, éstos cumplen relativamente con este modelo, es decir, son sistemas más complejos que de acuerdo al modelo, a grandes frecuencias, presentarán mayores tiempos de relajación solamente y relativamente mayores valores de defasamiento. Además un pequeño cambio de $\lambda = 0$ a $\lambda = 0.1$ implica un fuerte cambio en comportamiento y en los valores de " c ", siguiendo el modelo de Maxwell y las condiciones anteriormente dadas.

El comportamiento newtoniano es mostrado en la siguiente figura:



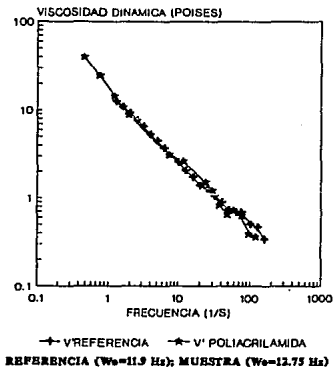
D) CALIBRACION DEL RECONOMIETRO UTILIZANDO UN LIQUIDO NO-NEWTONIANO. (PRUEBA OSCILATORIA)

Para verificar la calibración del instrumento en este tipo de pruebas, se utilizó como líquido de calibración viscoelástico una solución acuosa de poliácridamida a una concentración del 0.6 % en peso. Estos resultados se comparan con un líquido de referencia [15], cuyas características fueron descritas en el inciso "B"

Las condiciones de operación son las mismas que las del inciso "A". La metodología para efectuar las correcciones y método de obtención de las variables y funciones materiales son las que se describieron anteriormente y las del inciso "B".

Al determinar el comportamiento de la viscosidad de la poliácridamida 0.6% en un intervalo de frecuencias de 0.108 a 271.57 s^{-1} (@ Temperatura ambiente de $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) se observa que la viscosidad se incrementa cuando $\omega \rightarrow 0$ y disminuye monótonicamente conforme aumenta la ω , el comportamiento es mostrado en la figura siguiente:

CALIBRACION
LIQUIDO NO-NEWTONIANO

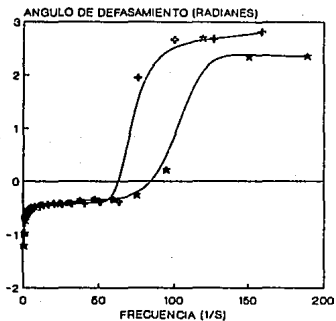


El comportamiento de la η' debe ser semejante al determinado en la prueba rotacional de la $\eta(\dot{\gamma})$ cuando $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ (ec. 51). Esto tiene por finalidad determinar si el instrumento esta registrando el comportamiento real del material en este tipo de pruebas. Además se encontró, que la variación por temperatura no afecta en más de un 3% el valor de η' , $\eta(\dot{\gamma})$ y demás funciones materiales.

Al medir el ángulo de defasamiento (c) y la razón de amplitudes (v) se observa de la grafica de $\cos c$ y razón de amplitudes (v) vs frecuencia (s^{-1}), el defasamiento antes y después de ω_0 de la onda de respuesta, comportamiento característico de un material viscoelástico.

El comportamiento es mostrado en las figuras siguientes:

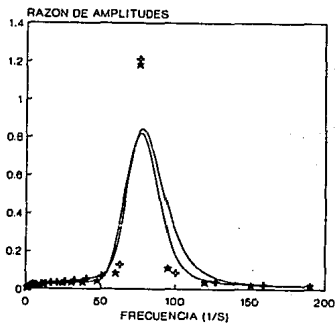
CALIBRACION
LIQUIDO NO-NEWTONIANO



—+— REFERENCIA 0.6% —*— POLIACRILAMIDA 0.6%

REFERENCIA ($W_0=11.9$ Hz); MUESTRA ($W_0=12.75$ Hz)

CALIBRACION
LIQUIDO NO-NEWTONIANO

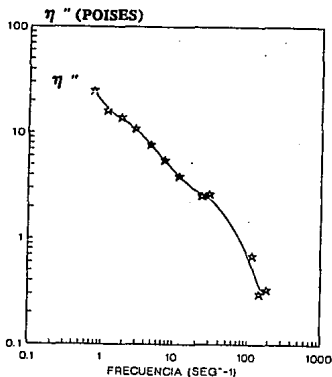


—+— REFERENCIA 0.6% —*— POLIACRILAMIDA 0.6%

REFERENCIA ($W_0=11.9$ Hz); MUESTRA ($W_0=12.75$ Hz)

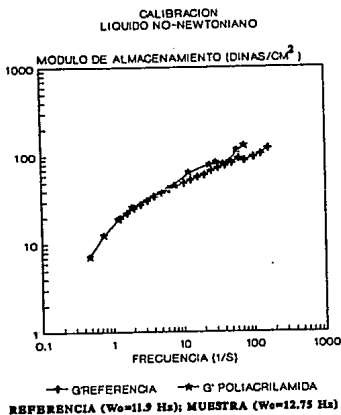
De la ecuación 47 para un líquido no-newtoniano ($\cos c - v$) $\neq 0$ \therefore la $\eta'' \neq 0$, para un líquido viscoelástico. Esto es mostrado en la siguiente figura:

CALIBRACION
LIQUIDO NO-NEWTONIANO



POLIACRILAMIDA 0.6% BARRA 7, $W_0=12.75$ Hz

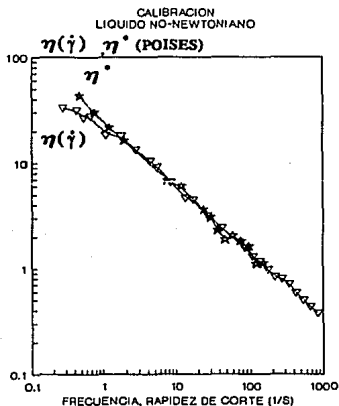
Las mediciones hechas para determinar el módulo de almacenamiento (G') utilizando la ecuación 48, muestran el siguiente comportamiento :



De los resultados obtenidos la σ_1 es igual a G' cuando $\dot{\gamma}_{\rightarrow 0}$, es decir [13]:

$$\frac{\sigma_1(\dot{\gamma})}{2\dot{\gamma}^2} \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} = \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \Big|_{\omega \rightarrow 0} \quad \dots \quad .52$$

La viscosidad compleja (η^*) es calculada con la ecuación 50 y su comportamiento es mostrado en la figura siguiente:



Para este tipo de pruebas oscilatorias la η^* debe ser igual a la viscosidad cortante (η_0) cuando la velocidad de deformación tiende a cero [13].

$$\eta^* \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \eta_0 \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \dots\dots\dots 53$$

Bajo estas condiciones el equipo quedó calibrado para determinar la viscosidad cortante o estacionaria $\eta(\dot{\gamma})$, la primera diferencia de esfuerzos normales (ν_1) la fuerza normal (F_N), la viscosidad dinámica (η'), η'' , el módulo de pérdida, el de almacenamiento (G' y G'' respectivamente) y la viscosidad compleja (η^*).

MATERIALES Y METODO.

PREPARACION DE LAS SOLUCIONES DE LOS POLIMEROS IONICOS.

Todas las mediciones estacionarias y dinámicas se llevaron a cabo utilizando soluciones acuosas de 25 y 18% en peso de: poli - 4 -vinil - piridina- sulfopropil-betaína (P4VP) y poli - 2 -vinil - piridina- sulfopropil-betaína (P2VP). Se prepararon soluciones de P4VP-S a las concentraciones dadas anteriormente, cada una se disolvió en Cloruro de sodio (NaCl), Cloruro de Calcio (CaCl_2) y Perclorato de litio (LiClO_4). En cambio, debido a la gran solubilidad de la P2VP [25] no hubo necesidad de disolverla en dichas sales. Otro punto importante, es la nula solubilidad en medio acuoso de la P4VP, por lo que no se determinaron sus respectivas funciones materiales a las mismas condiciones de disolución. La siguiente tabla No.1 muestra el intervalo de concentraciones seleccionado en por ciento en peso de polímero (% w). Este es expresado en base a la concentración del polímero puro. En esta tabla, la primer columna indica el tipo de catión con el que se neutraliza la solución y el paréntesis indica la concentración en por ciento en peso, con el que posteriormente se identificará la solución. La segunda columna indica la concentración del polímero y la tercer columna la razón molar polímero - sal. Cada solución acuosa de sulfobetaina fué preparada individualmente. El proceso de preparación fué el mismo para todas las concentraciones probadas. La primera etapa consistió en disolver una cantidad dada de polímero en una cantidad determinada de sal, denominándose a ésta, concentración de sal crítica (csc), es decir, la razón molar a la que el polímero es soluble en agua desalada a temperatura ambiente ($T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$). Después de determinada la csc, se determina la concentración de polímero, a la cual se observa (cualitativamente) una considerable resistencia al flujo (μ) en por ciento en peso. Cabe señalar, que la forma de determinar el % en peso de polímero en la solución con gran viscosidad, es puramente cualitativa y visual. Durante su preparación se les eliminó el aire por centrifugación y se agitaron continuamente durante un par de minutos. Posteriormente se

mantuvieron en un desecador y se probaron 48 horas más tarde. De esta forma se aseguró que las soluciones han alcanzado el estado de equilibrio.

Tabla No.1. Concentración de las sulfobetainas investigadas.

Tipo de Solución	Concentración de Polímero	csc razón molar
Li (25)	P4VP 25 %	1 : 3.31
Ca (25)	P4VP 25 %	1 : 16.14
Na (25)	P4VP 25 %	1 : 33.90
P2VP (25)	P2VP 25 %	0
Li (18)	P4VP 18 %	1 : 3.24
Ca (18)	P4VP 18 %	1 : 15.24
Na (18)	P4VP 18 %	1 : 29.74
P2VP (18)	P2VP 18 %	0

METODO.

Las mediciones viscoelásticas fueron hechas en el reogoniómetro Weissenberg, utilizando la geometría de cono-plato. En este tipo de instrumento se hacen mediciones dinámicas en un amplio rango de frecuencias y velocidades de deformación ($\dot{\gamma}$). Todas las mediciones reportadas en este trabajo se hicieron bajo un régimen estacionario rotacional cortante por una parte y bajo pruebas oscilatorias sinusoidales cortantes a temperatura ambiente, para el surfactante y el polímero iónico. El procedimiento de operación del instrumento es dado con detalle en el manual de operación del reogoniómetro Weissenberg R-19 [14]. Un breve resumen del manejo y medición de la prueba es el siguiente. La muestra en solución es sometida a una prueba cortante por un motor de corriente directa con posiciones hacia adelante y hacia atrás. Los datos son analizados por un circuito digital, que muestra la señal de la deformación tangencial (Δ_T) y la normal (Δ_N) durante el corte, al efectuar la prueba en

ambas direcciones. Al promediar respectivamente estas cantidades y con el valor de la constante de la fuerza normal (K_M), se determina la viscosidad cortante (η ($\dot{\gamma}$)) y la primera diferencia de esfuerzos normales (v_1 ($\dot{\gamma}$)) utilizando la ecuación 38 y 39 del capítulo III.

La determinación de las funciones materiales en la prueba oscilatoria, se llevó a cabo de la manera siguiente: la solución es sometida un esfuerzo cortante oscilatorio, cuyos datos de amplitud y ángulo de fase entre el esfuerzo y la deformación son analizados a través de un aparato que mide la diferencia de fase. Con el analizador digital y un osciloscopio se registran también las señales sinusoidales tanto la de referencia (señal de entrada) como la de salida. Con estas cantidades y además con los datos de la frecuencia natural de la barra de torsión (ω_0) y la constante de la barra de torsión (K_T), se determina la viscosidad dinámica (η'), viscosidad compleja (η), el módulo en fase (G'), el módulo de pérdida (G'') y la tangente de pérdida ($\tan \delta$), utilizando la ecuación 46, 50, 48, 49 y 51 respectivamente. Las mediciones de los dos sistemas probados fueron hechas a temperatura ambiente, en un rango de frecuencia de $0.01 < \omega < 40$ Hz y una velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) de $0.01 - 800$ seg^{-1} . Todas las mediciones dinámicas fueron hechas dentro del rango lineal de viscoelásticidad.

Durante las mediciones se tuvo especial cuidado de restringir la evaporación del disolvente a un mínimo. Esto se alcanzó, cerrando el contenedor del sistema de medición, saturándolo con agua desmineralizada y bajando a un mínimo la presión de alimentación del equipo (1.7 kg/cm^2) [14]. El procedimiento anterior fué repetido para cada una de las mediciones realizadas.

A grandes y bajas frecuencias las mediciones de las funciones materiales se omitieron en todas las graficas. La observación anterior se encontró también durante la realización de las pruebas cortantes, afectando tanto a la viscosidad cortante como a la primera diferencia de esfuerzos normales, omitiéndose también en sus respectivas curvas estas mediciones. Las dispersiones se deben posiblemente, a la relativa pérdida de material, evaporación del disolvente y a posibles variaciones en el gap-set. Las cuales

relativamente influyen en las lecturas tangenciales y normales. Además en los límites superiores, probablemente las medidas se encuentran fuera de los límites de resolución ó elasticidad de la barra de torsión a grandes frecuencias y velocidades de deformación.

MATERIALES Y METODO.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS DE SURFACTANTE IONICO.

El surfactante estudiado en el presente trabajo es el Aerosol OT [bis - (2-etil-hexil) Sulfosuccinato de sodio]. Este material es un compuesto producido por Fluka A.G.. La pureza de este tipo de surfactante aniónico es del 98% en peso, con un peso molecular de 441 gr/grmol y una concentración miscelar crítica (CMCI) de 8 ± 1 % en peso de AOT en agua desionizada [21]. El tipo de agua utilizada para preparar las diferentes soluciones fué purificada y obtenida del sistema milipore con una resistividad de $\rho = 18 \text{ M } \Omega \cdot \text{cm}$.

Cada uno de los sistemas estudiados se preparó de la manera siguiente: primero el surfactante, cuyas características físicas son las de ser un sólido traslúcido que se mantuvo a vacío y a una temperatura de $50 \pm 1^\circ \text{C}$ durante 62 horas antes de preparar las soluciones. Posteriormente el sólido se corta en pequeños trozos para obtener una mayor superficie de contacto y una dilución más fácil y eficiente. Se pesa la cantidad requerida de surfactante y se disuelve agregando el volumen necesario de agua desmineralizada con una pipeta (bajo agitación manual constante), hasta obtener la concentración de la solución deseada en por ciento en peso (% w) . Posteriormente se homogenizan y se agitan vigorosamente durante unos minutos, para dejarla reposar a temperatura ambiente durante 48 horas, etapa durante la cual la solución (es) es agitada manual y periódicamente unos cuantos minutos. Al término del tiempo (48 hrs.) se elimina el aire por centrifugación para finalmente sellarlas con papel de cera y dejarlas reposar 12 hrs en un desecador. Las soluciones de AOT en por ciento en peso que se estudiarón fueron : 4, 4.5, 5, 6.5, 7, 7.5, 8, 10, 15 y 17.5 % w.

METODO.

La medición de las funciones materiales ($\eta(\dot{\gamma})$), v_1 , η' , η'' , η^* , G' , G'' , etc), se determinaron bajo las mismas condiciones, técnicas y metodológicas, descritas anteriormente en la preparación de las soluciones de polímeros iónicos, exceptó que durante estas determinaciones la temperatura ambiente fué de $T = 22 \cdot C \pm 2 \cdot C$.

CAPITULO VI.

RESULTADOS Y DISCUSION

En esta sección se reportan y analizan los resultados obtenidos del estudio reológico realizado al surfactante iónico y los polímeros iónicos. Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y régimen estacionario, en ambos sistemas .

En la parte "A" se discute el comportamiento viscoelástico de los polímeros iónicos, analizando el efecto de la concentración del polímero y tipo de sal en el comportamiento de flujo de cada sistema, en pruebas oscilatorias isotérmicas en estado estacionario. El comportamiento del material se analiza en función de la resistencia de la red formada, complementando el estudio con el comportamiento dinámico de cada sistema polimérico, en base a la determinación de los tiempos de relajación. Para ésto se analizaron las curvas del módulo de almacenamiento (G') y las de tangente de pérdida ($\text{tg } \delta$) respectivamente. Por último, se describe el comportamiento de los ionómeros bajo el estudio de flujo cortante, caracterizando la viscosidad cortante ($\eta(\dot{\gamma})$) y la primera diferencia de esfuerzos normales (ν_1) de cada sistema, teniendo como parámetros a) la concentración de polímero b) tipo de sal c) la deformación.

En la parte "B" se describe el comportamiento del surfactante iónico, donde se discute el efecto de la concentración en el comportamiento de flujo del sistema estudiado. En el punto número dos se describe el comportamiento de los sistemas del 5 y 6.5 % en peso de surfactante con el predicho por el modelo de Maxwell. Posteriormente se estudia el efecto de la concentración en la viscosidad ($\eta'_0(\omega)$). En el punto número cuatro se analiza y describe el comportamiento viscoelástico al realizar pruebas oscilatorias, analizando el comportamiento del material en función de la resistencia de la estructura y complementando finalmente el estudio reológico en base a la determinación de los tiempos de relajación, para lo cual se discuten las curvas tangente de pérdida ($\text{tg } \delta$). Finalmente, el comportamiento del surfactante aniónico se discute bajo el estudio de flujo cortante a régimen estacionario.

Para esta concentración la frecuencia natural de oscilación ω_0 es de 58.24 s^{-1} . A $\omega < \omega_0$ la tendencia en general de los ionómeros, es alejarse del modelo de Maxwell, podría decirse que el comportamiento es dominado por los efectos viscosos (comportamiento tipo líquido). Las soluciones de P2VP(25) y Li(25) muestran en magnitud pequeños ángulos de "c", menores a los observados en las soluciones de Ca(25) y Na(25), siendo las dos primeras en mostrar en este intervalo de frecuencias, el comportamiento convencional de "c" observado en los polímeros [13] y descrito brevemente en el capítulo V, sección C. A frecuencias superiores a la natural de oscilación, los mayores valores en magnitud de ángulo de defasamiento se observan en el siguiente orden: Na(25) > P2VP (25) > Ca(25) > Li(25). En esta región de alta frecuencia, los sistemas de Na(25) y Ca(25) muestran en sus curvas la tendencia a mantener un defasamiento constante, mientras que la P2VP(25) y Li(25) no muestran llegar a saturarse, además de mostrar un comportamiento poco observado. En esta zona de frecuencias, el comportamiento de "c" podría asociarse a sistemas cuyo comportamiento es dominado por propiedades elásticas, como en los sólidos elásticos, cumpliéndose solo para aquellos sistemas que exhiban ángulos de defasamiento cercanos a cero ($c = 0$) entre el esfuerzo y la deformación. Con estas observaciones se puede establecer la gran influencia del efecto del catión en el ángulo de defasamiento, en el intervalo de frecuencias estudiado.

En la figura 1a se muestra el efecto del tipo de catión al 18%. A $\omega < \omega_0$ ($\omega_0 = 80.11 \text{ s}^{-1}$) las soluciones muestran un patrón de comportamiento muy semejante entre ellas y similar al observado en los polímeros convencionales [13,16], desviándose significativamente del comportamiento predicho por el modelo de Maxwell. Como se observa a $\omega < \omega_0$ el efecto del catión disminuye considerablemente, mientras a $\omega > \omega_0$ comienza a influir fuertemente en el comportamiento de los tres sistemas neutralizados. En esta región de grandes frecuencias, el comportamiento de las cuatro soluciones tiende a ser dominado por las propiedades elásticas (tipo sólido, $c = 0$). Con estas observaciones y de acuerdo a lo anteriormente establecido, se puede decir que la elasticidad disminuye en el siguiente orden: Li(25) <

viscosidad con respecto a los demás sistemas de 18%, en el intervalo de frecuencias estudiado. Además, en este nivel de concentración todos los sistemas presentan su estado de resonancia aproximadamente a la frecuencia natural de oscilación.

Figura 2.-Efecto del tipo de catión en la razón de amplitudes. Sulfobetainas al 25 % peso

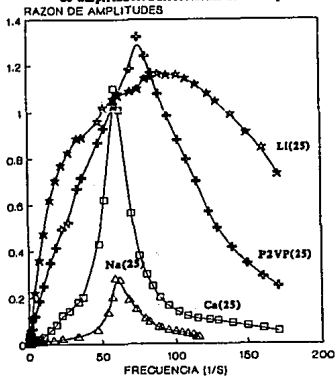
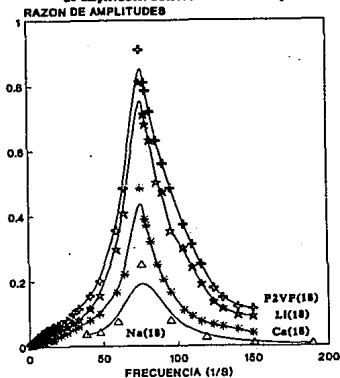


Figura 2a. Efecto del tipo de catión en la razón de amplitudes. Sulfobetainas al 18 % peso



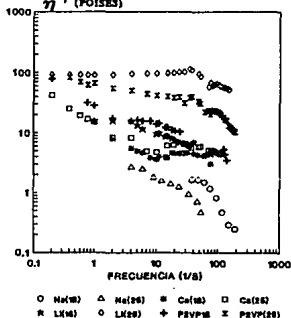
ESTUDIOS DE FLUJO OSCILATORIO DE PEQUEÑA AMPLITUD
A REGIMEN ESTACIONARIO

1. EFECTO DEL CATION Y CONCENTRACION EN LA VISCOSIDAD DINAMICA ($\eta'(\omega)$)

En la figura 3 se presentan los resultados obtenidos de la viscosidad dinámica ($\eta'(\omega)$) contra la frecuencia (ω) de los sistemas iónicos estudiados P4VP y P2VP al 25 y 18%, temperatura ambiente y régimen estacionario. Como se observa, la curva de flujo de la solución de Li(25) muestra con respecto a los demás sistemas, los valores más grandes de viscosidad en una amplia zona de frecuencias. Este comportamiento, podría deberse a las fuertes interacciones intermoleculares causadas por la asociación sulfobetaina-ión metálico. Este sistema, posiblemente se encuentra formado de agregados cuya estructura se hace gradualmente resistente a la deformación. La solución de Litio exhibe en la región de bajas frecuencias (zona de flujo terminal) una $\eta'_0(\omega)$ de 98 poises, mientras que en el mismo intervalo de frecuencias estudiado (0.1 a 150 s^{-1}) la P2VP(25) y las demás soluciones al 25 y 18% muestran menores valores de viscosidad. De estas observaciones se podría decir que debido a los efectos del tipo de catión, éste hace que disminuya ó aumente la interacción polímero-solvente y por consecuencia la repulsión entre las cadenas. Este tipo de comportamiento ha sido también observado por Pawan en otro tipo de polianfolitos neutralizados con Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} [7,9]. De estas dos sulfobetainas, las soluciones que posiblemente tiendan ligeramente a presentar un comportamiento semejante al observado en los polianfolitos [6,36] es la de Ca^{2+} y Li^+ . Por limitaciones en el material, se realizaron tres corridas para cada solución de P4VP y tres para los sistemas de P2VP. De estas pruebas, se observa en la curva de viscosidad del Li(25), la formación de un ligero máximo en la curva (30 y 40 s^{-1}) y la aparición de un pequeño mínimo en la solución de Ca(18) entre $8 - 15 \text{ s}^{-1}$. Posiblemente, el aumento de viscosidad (denominado engrosamiento por corte) en el Li(25), podría asociarse de forma similar, al comportamiento observado en soluciones coloidales [17], fenómeno que se interpreta como un cambio en el

estado de agregación de las partículas al aumentar la frecuencia. Lo cual puede causar un aumento en las interacciones intermoleculares, donde el tiempo característico de estas interacciones es mayor que el tiempo promedio de relajamiento promedio del sistema. Como resultado, la viscosidad se incrementa ligeramente de acuerdo al número de estas asociaciones iónicas, observaciones similares han sido estudiadas en otro tipo de polianfolitos [7,18]. Referente, a la ligera disminución de viscosidad observada en el Ca(18) (adelgazamiento por corte), el cual muestra posteriormente ligeros rasgos de incremento en las mismas. Se podría postular que esta solución presenta el comportamiento observado en los polianfolitos [6], los cuales muestran disminución de viscosidad y a cierta velocidad de deformación un aumento de ésta. Fenómeno causado por el fuerte aumento en las interacciones interiónicas. Lo anterior se muestra en la figura siguiente:

Figura 3. Efecto del catión y concentración en la viscosidad dinámica. Sulfobetainas al 25 y 18% w. η' (POISES)



Estudios de Agarwal y Lundberg [19] en diferentes tipos de ionómeros sulfonados, confirman el gran efecto de la polaridad del solvente sobre la viscosidad en las soluciones de ionómeros. Para el caso de las sulfobetainas, la viscosidad es ligeramente menor que la observada en estos estudios, debido a una mayor polaridad del solvente.

De estas observaciones se puede decir que el tamaño, tipo de catión y valencia modifican considerablemente las propiedades viscosas y elásticas de los ionómeros, como también se ha observado en ionómeros de polisobutileno-sulfonados [20] y en polianfolitos con estructuras similares [6]. En la misma figura se observa que la solución de P2VP(25), presenta viscosidades mayores que las soluciones de P4VP de Calcio y Sodio al 18 y 25 % y la de Li(18). Comportamiento que posiblemente se debe al gran incremento en las interacciones interiónicas, entre las cadenas de P2VP. El efecto de la concentración en las soluciones de Sodio no es considerable, en cambio un incremento de éste factor aumenta considerablemente los valores de viscosidad en las sulfobetainas de Li(25) y P2VP(25), cuyas viscosidades son mayores en un orden de magnitud que sus respectivos sistemas de menor concentración.

2.-EFECTO DEL CATION Y CONCENTRACION EN EL MODULO DE ALMACENAMIENTO (G')

La medición isotérmica de los módulos dinámicos se hacen en función de la frecuencia con el objeto de describir el efecto del tipo de catión, estructura y concentración sobre el comportamiento reológico en dos polímeros iónicos ($R-N^+-R-SO_3^-$) a concentraciones del 25 y 18%. Los resultados son resumidos en la figura 4 y 5. Como se observa la G' de cada sistema se aproxima a una pendiente de 2 y el módulo de pérdida (G'') a una pendiente de 1 en la región de bajas frecuencias (región de flujo terminal), similares a las soluciones poliméricas no iónicas, lo que significa que siguen un comportamiento de Rouse en la región de bajas frecuencias. En la teoría de Rouse para ovillos poliméricos flexibles [21], el módulo de almacenamiento intrínseco reducido $[G']_R$ es dado por :

$$[G']_R = \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \lambda_p^2}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \quad (54)$$

y

$$[G']_R = \sum_{l=1}^N \frac{\omega \lambda_p}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \quad (55)$$

donde l representa el l -ésimo modo de deformación normal del cual hay N conformaciones y λ_p es el correspondiente tiempo de relajación. Estas ecuaciones son derivadas de suponer un modelo de resortes en serie, suponiendo que no existen interacciones hidrodinámicas entre ovillos cercanos. A una concentración suficientemente pequeña $[G']_R$ se puede aproximar a $G'/n k T$, donde n es el número de moléculas de polímero por volumen, y suponiendo que los tiempos de relajación no dependen de la concentración, las ecuaciones 54 y 55 pueden escribirse como:

$$G' = n k T \sum_{l=1}^N \frac{\omega^2 \lambda_p^2}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \quad (56)$$

$$G'' = n k T \sum_{l=1}^N \frac{\omega \lambda_p}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \quad (57)$$

Esto indica que a frecuencia cero G' es proporcional a ω^2 y G'' es proporcional a ω . De la gráfica $\log G'$ vs $\log \omega$, la pendiente de la curva de G' se aproxima a 2 y la respectiva de la G'' se aproxima a la unidad. Estos resultados son independientes de la interacción hidrodinámica. A frecuencias superiores a 40 s^{-1} se observa el inicio de la zona de saturación, o el inicio de la formación de la zona "hulosa" donde el módulo tiene un valor constante G_0 . En la teoría de viscoelasticidad del hule este valor está relacionado con la densidad de entrelazamientos en el sistema. Similarmente la zona de transición entre la región terminal y la de saturación define el tiempo de relajamiento principal del sistema, que para la mayoría de las soluciones se observa dentro del intervalo de 0.008 - 0.02 seg.

MODULO DE ALMACENAMIENTO
25 y 18% EN PESO DE P4VP y P2VP

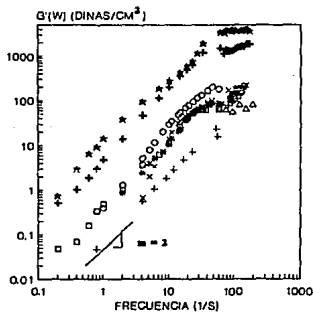


Figura 4. Efecto del catión y concentración en el módulo de almacenamiento, ionómeros al 25 y 18% w.

MODULO DE PERDIDA
25 y 18% EN PESO DE P4VP y P2VP

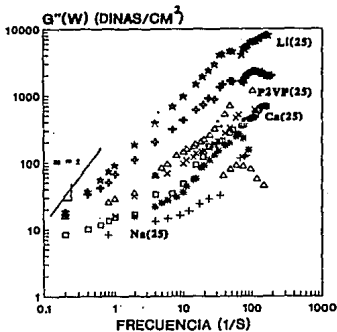


Figura 5. Efecto del catión y concentración en el módulo de pérdida. Sulfobetainas al 25 y 18% w.

Este tiempo característico se puede extraer también del máximo de las curvas de $G'' - \omega$ mostradas en la figura 5. Aunque algunas de ellas muestren dispersión a bajas frecuencias, sin embargo en una

región considerable presentan una pendiente cercana a la unidad. Estudios similares han sido realizados por Tant y otros coautores [20] en ionómeros telequéricos (polisobutilenos sulfonados), observándose una mayor interacción interiónica en éstas soluciones, debido a una menor polaridad del disolvente. Como se observa en la figura 5, las soluciones de Li, P2VP y Ca manifiestan a grandes frecuencias valores de G' independientes de la frecuencia, es decir, el módulo toma sus máximos valores (zona de elevadas propiedades elásticas), lo cual es característico de hules y geles. Mientras que a bajas frecuencias exhiben el comportamiento de un fluido viscoso, con una pendiente de aproximadamente de dos.

A elevada frecuencia, en un intervalo de 20 a 60 s^{-1} , los sistemas de mayor respuesta elástica muestran ligeramente un punto de inflexión (transición vítrea-hule) como se muestra en la figura 5, lo cual indica que el polímero va formando gradualmente una estructura tipo red formada de entrecruzamientos físicos, cuya resistenciencia se incrementa con el aumento de la frecuencia. Esto produce un incremento considerable en el módulo (G_0). Este comportamiento es característico de los elastómeros [22], además un comportamiento similar es también observado en polianfolitos neutralizados con Zn^{2+} y Ba^{2+} [8,9] y en ionómeros de poliestireno [20], sólo que en éste último en sus curvas de G' y G'' a bajas frecuencias las pendientes no se aproximan a los límites esperados, alejándose del comportamiento viscoelástico lineal tipo Rouse o de Maxwell. La solución de Sodio es el sistema que muestra un comportamiento viscoelástico, sin llegar a observarse claramente la formación de una zona donde el valor del módulo sea constante, un comportamiento similar es observado en los polímeros amorfos de polimetilmetacrilato [23], mientras que la sulfobetaina de Ca^{2+} refleja el comportamiento observado en algunos polianfolitos [6,7,8] y en polímeros de alto peso molecular de estireno butadieno [23].

A bajas frecuencias el tiempo promedio de vida de las asociaciones de los sistemas es menor comparado con el de la rapidez de deformación, permitiendo la difusión molecular. El aumento en la frecuencia, permite que el tiempo en el que se aplica la deformación

se aproxime al tiempo de vida de las interacciones intermoleculares iónicas, lo que provoca un aumento en el tamaño y resistencia en los agregados formados, desviándose las pendientes de G' y G'' de los límites de la región de flujo terminal. Finalmente el tiempo que dura la deformación es menor que el tiempo promedio de vida de la asociación iónica provocando el inicio de la formación de la red. Al observar la formación de la zona de elevadas propiedades elásticas se ha alcanzado la máxima densidad de entrecruzamientos efectivos.

El número de Deborah [24] ofrece una forma conveniente de describir la transición de la respuesta viscosa a la respuesta dominada por efectos elásticos, éste es definido por:

$$N_{Do} = \lambda_c / t_e \quad (58)$$

donde λ_c es el tiempo de relajación característico del material y t_e es la escala del tiempo experimental. Para este caso podemos considerar que λ_c es el tiempo promedio de vida de las asociaciones y t_e como el inverso de la frecuencia, dando:

$$N_{Do} = \lambda_c \omega \quad (59)$$

De la ecuación 59, a elevadas frecuencias se obtiene un $N_{Do} > 1$ y una respuesta elástica, en tanto a bajas frecuencias $N_{Do} < 1$, lo que indica una respuesta dominada por efectos viscosos, por lo que estas observaciones confirman el comportamiento observado en este tipo de zwitteriones. Un comportamiento similar es observado en ionómeros telequímicos [20], los cuales exhiben mayores tiempos de relajación que las sulfobetainas.

EFFECTO DEL TIPO DE CATION .

Al observar el comportamiento de G' por efectos del tipo de catión, el que influye más sobre las propiedades elásticas es el ión Litio, encontrándose el siguiente orden: $Li^+ > Calcio > Sodio$. Estos resultados se deben a que el catión incrementa la asociación iónica a

altas frecuencias, haciendo al sistema menos sensible a los cambios configuracionales observados a bajas frecuencias, zona en la que disminuye el esfuerzo al cual empieza a fluir. Esto da por resultado que la solución exhiba a elevadas frecuencias propiedades elásticas similares a las observadas en los polímeros entrecruzados no-iónicos. Finalmente de estas observaciones, se podría decir que la valencia, tipo y tamaño del catión son los factores que influyen en la resistencia de la red. Este tipo de comportamiento también ha sido observado en otro tipo de ionómeros sulfonados [7,8,20], que a diferencia de las sulfobetainas, en éste tipo de soluciones de ionómeros se forma una zona de elevadas propiedades elásticas a lo largo de cinco décadas, sin que se observe a bajas frecuencias grandes efectos viscosos, como se observan en el presente sistema.

La P2VP presenta una estructura más resistente a la deformación, con un módulo de un orden de magnitud mayor que la observada en el ionómero de Ca^{2+} y Na^{+} , tanto al 25 y 18%. Además, de ser altamente soluble en agua [24] disminuye la frecuencia de flujo, aumenta las propiedades elásticas y viscosas. A bajas concentraciones influye más la P2VP en el comportamiento elástico que el efecto producido por la P4VP-catión (Na^{+} y Ca^{2+}). Estas dos sulfobetainas, presentan menores propiedades elásticas que las observadas en los estudios realizados por Lundberg [6,7,8,9] y por M.R. Tant [20] en otro tipo de ionómeros sulfonados en diferente medio polar.

EFFECTO DE LA CONCENTRACION

Al discutir el efecto del aumento en la concentración, ésta restringe fuertemente los cambios configuracionales en la estructura y disminuye la difusión molecular por el aumento en el número de interacciones intermoleculares iónicas. Como se observa en la solución de Li^{+} y P2VP. Resultados similares han sido encontrados por Agarwal y Lundberg [7,9] en soluciones de terpolímeros sulfonados y por observaciones de M.R. Tant y coautores [20] en ionómeros telequéricos, sistemas en los que el valor de G_0 se incrementa con la concentración. De acuerdo a la teoría de elasticidad de hules, el

módulo G_0 en el equilibrio es dado por: $G_0 = g \nu k T$ [23], donde g es un factor de aproximadamente uno, ν es el número de entrecruzamientos por cm^3 , el incremento (referido a las soluciones diluidas) es de aproximadamente un factor de 18 y 14 en el número de entrecruzamientos para el sistema Li y P2VP respectivamente. En cambio en las soluciones de Calcio y Sodio la variación de éste parámetro no afecta considerablemente al módulo, debido a que sus curvas de G' tienden a converger a altas frecuencias.

3.- EFECTO DEL CATION EN EL MODULO DE PERDIDA (G'')

Al observar el comportamiento del módulo de pérdida contra la frecuencia en la figura 5, se observa en las soluciones más concentradas (25%) procesos de relajación, no bien definidos, mayores que los observados en las soluciones de menor concentración. El catión que influye más sobre el comportamiento dinámico es el ión Litio, el cual manifiesta la mayor resistencia a los cambios configuracionales, los cuales aumentan en el siguiente orden: $\text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. Resultados similares han sido observados en sistemas de terpolímeros sulfonados por Lundberg y coautores [9], en soluciones cuyo comportamiento dinámico en solventes ligeramente polares es fuertemente dependiente del tipo de catión. Recientemente se ha encontrado en otro tipo de ionómeros telequéricos [20] un comportamiento similar al neutralizar la solución de ionómero con cationes del grupo IA y IIA (K^+ y Ca^{2+}), sólo que en éste tipo de ionómeros las fuerzas interiónicas son de mayor magnitud, al observarse la formación de una red de mayor magnitud a lo largo de cuatro décadas y por consecuencia con mayores tiempos de relajación.

Como se observa en la misma figura, el efecto del catión al 18% se vuelve despreciable, porque los tres polianfolitos relajan aproximadamente a la misma frecuencia de 70 s^{-1} ($\lambda = \omega^{-1}$).

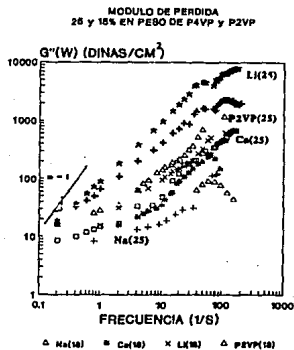


Figura 5. Efecto del catión y concentración en el módulo de pérdida. Sulfobetinas al 25 y 10% w.

La P2VP influye fuertemente en las propiedades configuracionales, observándose en ésta los mayores tiempos de relajación junto con la solución de Li^+ . A bajas concentraciones se observan mejor los rearrreglos configuracionales entre ($2 - 15 s^{-1}$), donde los cambios en G'' indican que la estructura es muy sensible a la deformación. Un comportamiento similar ha sido estudiado por Agarwal y Peliffer [7] en ionómeros sulfonados neutralizados con Zn y Mg, los cuales a bajas frecuencias muestran el comportamiento típico de un flujo viscoso y a elevadas frecuencias la solución se comporta como un elastómero, observaciones que son semejantes a las propiedades mostradas por este tipo de ionómeros.

3A.- EFECTO DE LA CONCENTRACION EN EL MODULO DE PERDIDA (G'')

Un aumento en la concentración del ionómero y en la deformación produce un menor grado de rearrreglo molecular por el incremento de la interacción iónica. Esto produce la contracción de la estructura, implicando un relativo aumento en los tiempos de relajación. Este comportamiento también ha sido observado en polímeros zwitteriónicos

y en polímeros de alto peso molecular [4,8,20], donde se produce un número mayor de interacciones iónicas, las cuales aumentan fuertemente la resistencia y el tiempo de relajación. A bajas concentraciones, el módulo G' es fuertemente influenciado por la P2VP. De estos resultados, se podría establecer que la dinámica para este tipo de polímeros iónicos es controlada por los cambios en el tamaño de los agregados, debido a los cambios configuracionales por efectos de la deformación.

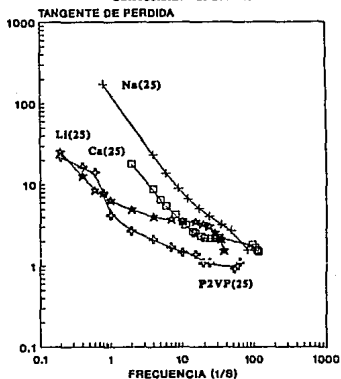
4- EFECTO DEL CATION EN LOS PERFILES DE TANGENTE DE PERDIDA ($Tg \delta$).

Los resultados del comportamiento de tangente de pérdida son resumidos en la figura 6, en la que se gráfica en coordenadas logarítmicas la tangente de pérdida ($Tg \delta$) contra la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$) para los dos polianfolitos al 25%. En este tipo de función material el Sodio presenta a bajas frecuencias los mayores cambios estructurales por efectos de deformación. En la solución de Litio la interacción intermolecular iónica entre los grupos sulfonados metálicos $[R-SO_3^-]_n-M^+$ se incrementa considerablemente por efectos del catión. Este comportamiento es probablemente resultado de una asociación 1:1 entre los grupos iónicos, provocando una menor repulsión y extensión de las cadenas. Esto causa un aumento en el número de entrecruzamientos. Un comportamiento similar ha sido observado en los polianfolitos neutralizados con Zinc [6,9], que de acuerdo con los observado por Lunberg [6] en este tipo de sistemas se produce un fuerte aumento en las propiedades elásticas, debido al dominio de las interacciones intermoleculares iónicas sobre las intramoleculares, entonces, dependiendo de la naturaleza de la sal con la que se neutralice al ionómero $(R-N^+-R-SO_3^-)$ se modifican relativamente los valores de $tg \delta$. Como se observa en la región de bajas y altas frecuencias en las curvas de los polianfolitos de Ca(25) y Li(25). A elevadas frecuencias la conducta en los polianfolitos tiende a ser dominada por las propiedades elásticas (pequeños valores de $tg \delta$). Este tipo de comportamiento viscoelástico ha sido observado en elastómeros con un relativo número de

entrecruzamientos [22,23] y en ionómeros sulfonados con Zn, Mg, etc [6,9].

La P2VP produce grandes cambios en las propiedades viscoelásticas. Esta solución exhibe una estructura no susceptible a perder elasticidad [23] como se observa también en el polizwitterión de Li^+ , a diferencia de la solución de Na^+ , la cual es muy sensible a perder energía por rearrreglo molecular. A medida que aumenta la frecuencia, la tendencia en general de los polizwitteriones es la de manifestar mayor resistencia de la estructura a la deformación. Lo anterior se muestra en la siguiente figura:

Figura 6. Efecto del catión en la tangente de pérdida.
Sulfobetainas al 25% w.

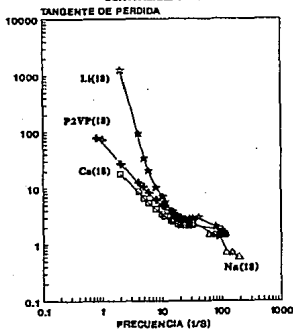


Un comportamiento similar ha sido observado por Lundberg a diferente tipo de ionómeros en soluciones no-polares, observándose en éstas un mayor grado de asociación intermolecular que en las sulfobetainas.

En la figura 6a se muestra efecto del catión sobre la $\text{tg } \delta$ al 18%, donde a bajas frecuencias su efecto modifica considerablemente las propiedades elásticas de los polimeros iónicos, presentando la solución de $\text{Ca}(18)$ y $\text{P2VP}(18)$ la mayor asociación iónica. A elevadas frecuencias el efecto del tipo de catión se hace despreciable, debido

a que se entrecruzan y posiblemente físicamente formen un gel. Sin embargo, el Sodio a grandes frecuencias no presenta el comportamiento de los demás sistemas, simplemente porque sus valores de G' no alcanzan a ser independientes de la frecuencia, como se mostro en su curva de G' de la figura 5, comportándose de forma similar al de un polimero amorfo [23]. Lo anterior se muestra en la siguiente figura:

Figura 6a. Efecto del catión en la tangente de pérdida.
Sulfobetainas al 18% w.



4A.-EFECTO DE LA CONCENTRACION EN LA TANGENTE DE PERDIDA.

En la figura 6 y 6a a elevadas frecuencias, el aumento en la concentración de la P4VP y la P2VP no aumenta considerablemente la elasticidad del material, debido a que la mayoría de las curvas convergen en cierto intervalo de valores. A bajas frecuencias el incremento en la concentración abate considerablemente las propiedades viscosas de los polianfolitos, favoreciendo el aumento de las propiedades elásticas. Este mismo comportamiento es observado en la figura 3, al comparar los valores de $\eta' - \omega$ de las soluciones neutralizadas con la sal de Calcio. Aparentemente los ión Ca^{2+} forma una red o estructura intermolecular coordinando a dos grupos sulfonato. Esta red no sufre modificaciones fuertes con el aumento de

la concentración de grupos sulfonato. Sin embargo, es posible que un aumento en la concentración de iones Calcio, traerá como consecuencia la formación de una mayor estructura y un aumento en las propiedades elásticas y viscosas.

ESTUDIO DEL FLUJO CORTANTE ISOTERMICO A REGIMEN ESTACIONARIO

5- EFECTO DEL TIPO DE CATION EN LAS CURVAS DE VISCOSIDAD CORTANTE ($\eta(\dot{\gamma})$) CONTRA RAPIDEZ DE CORTE ($\dot{\gamma}$)

El estudio de flujo cortante se realizó en un intervalo de velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) de 0.03 - 5000 s^{-1} y temperatura ambiente $23 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, límites que en algunas soluciones no se pudo observar con claridad la región de flujo terminal ($\eta_0(\dot{\gamma})$) y la zona de ley de potencia.

Los resultados de viscosidad cortante ($\eta(\dot{\gamma})$) contra velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) de las dos sulfobetainas (25 y 18 %) son presentados en la figura 7, observándose la mayor asociación entre los pares iónicos asociados [9,10] en la solución de Li(25). Esta solución posee una viscosidad de 320 poises en la región de bajas frecuencias. Asimismo, presenta los valores más grandes de viscosidad de todos los sistemas, en una región de frecuencias de aproximadamente tres décadas, mostrando a grandes frecuencias un comportamiento similar a las demás sulfobetainas. Un similar comportamiento de curvas de viscosidad ($\eta(\dot{\gamma})$) vs $\dot{\gamma}$ ha sido observado por Lundberg en terpolimeros neutralizados con Zinc [7]. Al compararse la viscosidad de 320 poises con la del estudio oscilatorio a bajas frecuencias, se tiene que la viscosidad del Li(25) en el límite de rapidez de corte cero ($\eta_0(\dot{\gamma})$) es aproximadamente tres veces mayor que la viscosidad $\eta'_0(\omega)$. Lo cual refleja el comportamiento complejo de los polímeros iónicos al estar sujeto al efecto de la deformación, observación que también señala la gran dependencia de la estructura con la magnitud del corte. De manera general, no es posible determinar claramente la viscosidad en el límite de rapidez de corte cero ($\eta_0(\dot{\gamma})$), principalmente a las soluciones de Li(25) y P2VP(25), reportándose estas viscosidades a

una velocidad de deformación de aproximadamente $0.4-0.5 \text{ s}^{-1}$.

A elevadas velocidades de deformación, se puede proponer que todos los sistemas se comportan como líquidos newtonianos, excepto los sistemas de Li(25) y P2VP(25). Pero de acuerdo a lo observado por Peiffer [6], en polianfolitos con una estructura semejante [4 - vinil piridina (4VP) y estireno, neutralizados con Zn en un medio menos polar (Xileno)], en sus curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ vs $\dot{\gamma}$ presentan una ligera disminución de viscosidad en sus sistemas, para posteriormente a una $\dot{\gamma}$ dada exhibir un fuerte aumento de viscosidad. Que a diferencia de los polianfolitos estudiados en este trabajo no se alcanza a presentar. Posiblemente estas soluciones, como la de Calcio que manifiesta una ligera disminución de viscosidad entre $0.3 - 1 \text{ s}^{-1}$ para incrementarse ésta ligeramente a una $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, sin llegar a mostrar el estado gel como en los estudios de Peiffer. Además un comportamiento similar, es también observado en polianfolitos neutralizados con cationes divalentes y monovalentes [4].

En cambio la la solución de Na^+ (25) a una $\dot{\gamma}$ de 0.4 se encuentra una $\eta_0(\dot{\gamma})$ de 2.19 poises. Para este sistema, se podría proponer que en el intervalo de 0.5 y 50 s^{-1} se observa también ligeramente el fenómeno de adelgazamiento y engrosamiento por corte característico en los polianfolitos [6]. Los estudios de Peiffer y coautores [6] en sistemas de polianfolitos con estructuras similares a las sulfobetainas estudiadas es este trabajo, describen el fenómeno del incremento de $\eta(\dot{\gamma})$ en base al aumento de la asociación iónica, producto de la conversión de enlaces intra a intermoleculares. Peterlin [18] describe también el aumento de viscosidad, en base a la teoría de cadenas al azar tipo ovillo, las cuales deberán interpenetrarse unas con otras, formando un ovillo de mayor tamaño y resistencia a la deformación, aumentando su peso molecular aparente y por consecuencia la viscosidad. El resultado, es la formación de agregados que eventualmente van formando la red. De estas observaciones y en base a lo observado en este tipo de sulfobetainas, el aumento de viscosidad probablemente se debe a que el aumento gradual del esfuerzo cortante, hace que se incremente la capacidad de éstas macromoléculas con carga de hacer efectivas sus interacciones

intermoleculares. Esto lleva a la formación de un mayor número de entrecruzamientos físicos, causantes de la formación de la red física. A diferencia de los estudios realizados por Peiffer y Lundberg en otro tipo de polianfolitos, las sulfobetainas no llegan a formar geles de viscosidad infinita a elevada rapidez de corte, como anteriormente se expuso.

El tiempo característico asociado al punto donde comienza la disminución de la viscosidad ($t_c \propto \dot{\gamma}^{-1}$) varía substancialmente según la naturaleza de la sal. Es del orden de la unidad en el caso de la solución de Li, desplazándose hasta 0.02 seg para el caso del sodio, en las soluciones más concentradas (25%). Es posible también asociar este tiempo con el rompimiento de la estructura por disociación de interacciones inter a intramoleculares, de tal forma que presenta el punto crítico de la resistencia de la red.

La solución de Li(18), a rapidez de corte ($\dot{\gamma}$) $> 1 \text{ s}^{-1}$ se observa un ligero aumento en la viscosidad cortante ($\eta(\dot{\gamma})$), región donde la estructura exhibe mayores propiedades elásticas como se muestra en su respectiva curva de tangente de pérdida y primera diferencia de esfuerzos normales (v_1). El polianfolito- Ca^{2+} exhibe en la región de flujo terminal una viscosidad $\eta_0(\dot{\gamma})$ de 4.4 poises, menor que la observada en el Litio (9.96 poises) y mayor que la viscosidad del ión Sodio (1.66). La solución de Calcio al 18% no muestra claramente el comportamiento de flujo observado en los polianfolitos, como lo exhibe en la prueba oscilatoria, mientras, el polianfolito de Sodio presenta claramente tal característica entre $0.4 < \dot{\gamma} < 50 \text{ s}^{-1}$. De acuerdo a lo observado, el tipo de catión produce un considerable aumento en comportamiento viscoso, observándose el siguiente orden: $\text{Li}^{1+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. En este tipo de prueba cortante se observa con mayor claridad el comportamiento viscoelástico observado en los ionómeros al asociarse con un ión metálico [8].

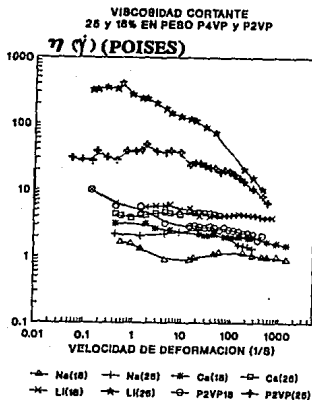


Figura 7. Efecto del catión y concentración en la Viscosidad cortante. Sulfobetinas al 25 y 18% w.

5A-EFECTO DE LA CONCENTRACION EN LA VISCOSIDAD CORTANTE $\eta(\dot{\gamma})$.

Un incremento en la concentración aumenta considerablemente los efectos viscosos del Li y la P2VP, en tanto en los zwitteriones de Ca^{2+} y Na^{1+} éste factor no influye fuertemente. Estos resultados concuerdan con el comportamiento observado en la prueba oscilatoria.

En la figura 7, se observa que un incremento en la concentración de la P2VP y Li, aumenta sus viscosidades alrededor de un orden de magnitud a lo largo de tres décadas respecto a sus soluciones diluidas. Al nivel de concentración (18%), la mayor resistencia al flujo se observa en el siguiente orden: $Li^+ > P2VP > Ca^{2+} > Na^+$.

6. EFECTO DEL CATION Y LA CONCENTRACION EN LA PRIMERA DIFERENCIA DE ESFUERZOS NORMALES (v_1).

La caracterización de las propiedades elásticas se hace comúnmente en función de la primera diferencia de esfuerzos normales (v_1) en el régimen no lineal de flujo cortante simple. El comportamiento de esta función material se representa de forma resumida en la figura 8 en la que se presenta v_1 contra la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$) para los dos polianfolitos al 25 y 18%. Cualitativamente esta cantidad representa la sobre tensión de las cadenas poliméricas en dirección de las líneas de corriente al estar bajo la aplicación de esfuerzos cortantes. La v_1 aumenta gradualmente con $\dot{\gamma}$ y a bajas rapidez de corte $v_1 \propto \dot{\gamma}^2$ [23]. A bajas frecuencias la solución de Litio y la P2VP(25%) muestran una región cercanamente cuadrática seguida de una segunda funcionalidad a mayores rapidez de deformación. Este cambio de pendiente a 0.5 y uno respectivamente, casi coincide con el valor crítico de rompimiento de la estructura en el caso de los datos de viscosidad cortante 1.3 s^{-1} para el Li y 10 s^{-1} para la P2VP de la figura 7.

Un similar comportamiento es observado en polímeros convencionales, cuyas soluciones muestran disminución de la viscosidad y elevados efectos elásticos como lo muestran los estudios de Carreau P.J y Choplin L. [26]. Como se mostró en la figura 7 la solución de Li, P2VP y Ca^{2+} muestran una ligera disminución de la viscosidad (término conocido como adelgazamiento por corte). Los dos primeros al 25% exhiben el comportamiento típico observado en los fluidos denominados de Boger [27], los cuales a bajas $\dot{\gamma}$ el comportamiento de v_1 es aproximadamente cuadrático y se transforma en lineal al incrementarse la deformación. A diferencia de los polímeros iónicos estudiados, la solución de Li muestra una menor dependencia con la deformación a altas $\dot{\gamma}$, en tanto la P2VP muestra un comportamiento similar al fluido de Boger y a las soluciones de Separan (Poliacrilamida) con efectos altamente elásticos estudiadas por Carreau [26].

1ª DIFERENCIA DE ESFUERZOS NORMALES
25 Y 18% EN PESO DE P4VP Y P2VP

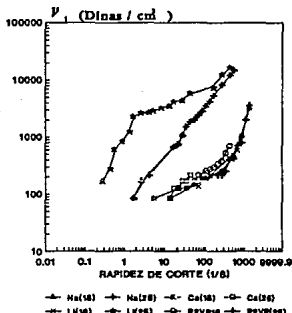


Figura 8. Efecto del catión y concentración en la 1ª diferencia de Efm. normales. Sulfobetáin al 25 y 18% v.

La menor dependencia del polizwitterion de Li con la $\dot{\gamma}$, puede ser, a que éste muestra una menor zona de adelgazamiento por corte que la 2- vinil-piridina y los fluidos de Boger, causando un aumento en la elasticidad del material, resultados que concuerdan con lo observado en su curva de $\text{tg } \delta$. Los demás sistemas al 25 y 18% exhiben una dependencia cercanamente cuadrática de ν_1 con la $\dot{\gamma}$, como también lo ha observado Lundberg y coautores [7] en otro tipo de ionómeros sulfonados de Zn y Mg. Una apreciación del valor del tiempo de relajamiento de Maxwell se puede dar por medio de la relación :

$$\nu_1 = 2 \lambda \eta_0 (\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2$$

donde ν_1 es la primera diferencia de esfuerzos normales, λ es el tiempo de relajación, $\eta_0 (\dot{\gamma})$ es la viscosidad cortante en el límite de rapidez de corte cero y $\dot{\gamma}$ es la rapidez de corte. Para los datos de la solución de Litio con una $\eta_0 (\dot{\gamma})$ de 319.86 poises, indican que el tiempo calculado es del orden de 1.3 seg. similar al estimado de las mediciones de viscosidad cortante de 1.81 seg., mientras la P2VP de la gráfica $\log \nu_1$ vs $\log \dot{\gamma}$, se obtiene de la ordenada un tiempo de

relajación de 0.28 seg. con una $\eta_0(\dot{\gamma})$ de 30.48 poises. De estos datos, el tiempo característico estimado de las mediciones de viscosidad es de 0.125 seg. El resto de las soluciones exhiben valores bastante más pequeños de ν_1 . Con estos resultados, se podría decir que los polianfolitos por efectos de corte incrementan significativamente sus tiempos de relajación.

Esta misma conducta sistemática es observada en las soluciones, de P4VP y la P2VP al 18%, caracterizándose por requerir un mayor esfuerzo para manifestar propiedades elásticas. A bajas concentraciones el efecto del catión es menor.

Un aumento en la concentración del polímero iónico, incrementa aproximadamente en una década las propiedades elásticas y disminuye en dos ordenes de magnitud el esfuerzo requerido para que la solución de Li y P2VP presenten elevadas propiedades elásticas con respecto a los sistemas diluidos. En cambio éste factor en el polizwitterión de Ca^{2+} y Na^+ no es muy significativo.

En suma, el aumento en la concentración del ionómero y el efecto del catión incrementan considerablemente las propiedades viscoelásticas en los polianfolitos. Asimismo, el efecto de la estructura de la P2VP influye considerablemente en las propiedades reológicas, como también los efectos de la deformación. Estos efectos han sido observados en otro tipo de polianfolitos [4,7,8,9,20], diferenciándose en la magnitud de la interacción iónica con respecto a las observadas en las sulfobetainas.

PARTE B.
RESULTADOS Y DISCUSION DEL ESTUDIO REOLOGICO DEL SURFACTANTE
IONICO

La figura número 9, muestra el efecto de la concentración del surfactante iónico (AOT) en el ángulo de defasamiento (c) contra la frecuencia (ω) a temperatura ambiente. Como se observa en la figura, frecuencias menores a la frecuencia natural de oscilación (ω_0) de la barra de torsión (tamaño 7; $\omega_0 = 90.11$ Hz), las soluciones de surfactantes muestran viscoelasticidad, propiedad que disminuye en forma gradual con la disminución de la concentración de surfactante. Esto se muestra también en las curvas de viscosidad dinámica (η') contra la frecuencia (ω), donde el sistema al 4 y 4.5 % en peso de surfactante (w) muestran el comportamiento típico observado en los fluidos newtonianos. Por otra parte, se observan anomalías en el comportamiento de las curvas de los sistemas más diluidos (5, 6.5, 7 y 7.5 % w) donde además de intersectarse, los sistemas de menor concentración exhiben mayor ángulo de defasamiento que las soluciones de mayor concentración. Cualitativamente se podría decir que el decremento en el ángulo de defasamiento a $\omega < \omega_0$ indica que la solución tiende a comportarse como un sólido elástico (si el ángulo de defasamiento se aproxima a cero ($c = 0^\circ$), el material se comporta como sólido [23]), mientras que a frecuencias superiores a " ω_0 " un mayor ángulo de defasamiento provoca que la solución tienda a comportarse más como un líquido newtoniano (si $c = 90^\circ$, el comportamiento es el de un líquido [23]). De los resultados obtenidos los sistemas que posiblemente muestren el comportamiento de cristal líquido a frecuencias menores a la frecuencia natural son las soluciones de 8 a 17.5% w , propiedad que va decayendo con la disminución de la concentración del surfactante. Al observar el defasamiento a frecuencias superiores a la frecuencia natural de la barra de torsión, el incremento en la concentración disminuye el ángulo de defasamiento en el sistema, causando un aumento en las propiedades elásticas, de forma similar al observado en las curvas de tangente de pérdida ($\tan \delta$) contra la frecuencia. Bajo estas

condiciones el sistema de mayor concentración muestra en magnitud el menor defasamiento, mientras que las soluciones 6.5, 7 y 8 % w exhiben los mayores valores de defasamiento.

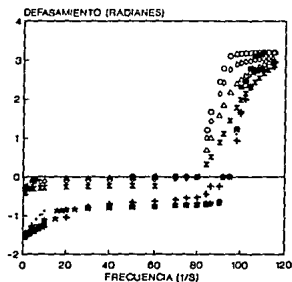
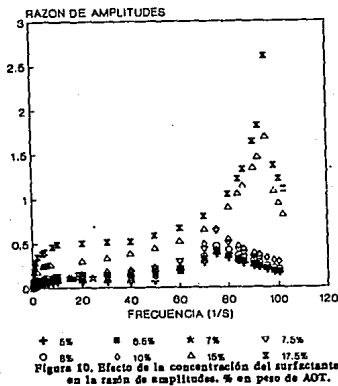


Figura 9. Efecto de la concentración del surfactante en el ángulo de defasamiento, % en peso de AOT.

En la figura 10, se grafican los resultados obtenidos de la razón de amplitudes (ϕ) contra la frecuencia (ω) a temperatura ambiente ($22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), donde el factor controlante es la concentración de surfactante, observándose un incremento de la razón de amplitudes conforme aumenta la concentración y la frecuencia. De estas observaciones podría explicarse que los sistemas que presenten los valores más grandes de razón de amplitudes (ϕ) exhibiran los valores más grandes de viscosidad. Esto es observado por ejemplo en los sistemas de mayor concentración, los cuales presentan los valores más grandes de ϕ y de viscosidad, curvas que posteriormente se muestran. Como complemento a estas observaciones, los sistemas de surfactantes que presenten frecuencias de resonancia mayores a la frecuencia natural de oscilación de la barra ($\omega_0 = 80.11 \text{ s}^{-1}$), cualitativamente, esto puede interpretarse como sistemas complejos con más de un tiempo de relación, es decir, sistemas que de acuerdo al modelo de un resorte y un amortiguador en serie, presentaran un mayor número de resortes que incrementan considerable la elasticidad del material y

que lo alejan del comportamiento predicho por el modelo. Los resultados anteriores son observados en todos los sistemas de surfactantes, diferenciándose cada solución en cuanto a) la magnitud de " ϕ " para cada sistema y b) el corrimiento del máximo en cada surfactante. De las referencias citadas [13] se describe que un sistema alcanza el estado de resonancia aproximadamente a la frecuencia natural (ω_0) de oscilación de la barra de torsión, notándose que los sistemas diluidos alcanzan el estado de resonancia aproximadamente a la ω_0 , lo que indica que son sistemas que relajan con un sólo tiempo de relajación, presentando pequeños efectos elásticos.



1) EFECTO DE LA CONCENTRACION EN LA VISCOSIDAD.

[La viscosidad depende de dos factores: de la resistencia del material y del comportamiento dinámico del mismo. En la figura 11 se muestran gráficamente los resultados del comportamiento de flujo de los sistemas analizados a temperatura ambiente ($22\cdot C \pm 2\cdot C$). Se grafica la viscosidad dinámica (η') en función de la frecuencia (ω) de las soluciones acuosas de AOT con concentraciones del 4 al 17.5 % peso de polímero. Al observar el comportamiento de las curvas de viscosidad en las soluciones más diluidas (4 y 4.5 % w) se tiene que estos dos sistemas exhiben un comportamiento que es independiente de la frecuencia entre 10 y 30 s^{-1} (dentro del intervalo de frecuencias estudiado 0.1 a 100 s^{-1}). Un comportamiento similar ha sido observado por Hoffmann y coautores [11,12], en sistemas de surfactantes catiónicos de cetil-piridina con NaCl, sistemas que a concentraciones similares exhiben estructuras globulares con un comportamiento newtoniano. La región de bajas frecuencias (conocida como zona terminal de flujo) se alcanzó extrapolando a frecuencia cero (η_0 , $\omega \rightarrow 0$), donde se observa el aumento de $\eta_0(\omega)$ con el nivel de concentración, encontrándose la mayor viscosidad en la solución del 17.5%. Las soluciones del 8, 10 y 15% w muestran intersecciones de sus curvas de viscosidad ($0.6 < \omega < 0.8\text{ s}^{-1}$) con las curvas de flujo de los sistemas de las soluciones de menor concentración. Estas observaciones manifiestan que la viscosidad de los sistemas de mayor concentración en cierto intervalo de frecuencias presenten menor viscosidad que las soluciones de menor concentración. Este comportamiento ha sido también observado por Kulicke y colaboradores [28] en soluciones de cristales líquidos de estructuras semiflexibles, aunque el surfactante (AOT) manifiesta una estructura más rígida (en forma lamelar) que requiere de la aplicación de mayores frecuencias para observar dicho fenómeno. En cambio en los biopolímeros y polímeros surfactantes con estructuras de cristales líquidos semi-rígidos [28], se ha observado que a menores frecuencias exhiben el comportamiento anteriormente descrito, el cual es típico de los polímeros con estructuras rígidas. En cambio en los polímeros

convencionales las curvas de flujo a diferentes concentraciones para el mismo peso molecular, la viscosidad ($\eta_0(\omega)$) aumenta con el incremento de la concentración sin que se observe intersección alguna entre las curvas de viscosidad. El trabajo teórico de Doi [29] sobre el comportamiento reológico de las soluciones de cristales líquidos con estructuras rígidas, muestra que las curvas de viscosidad ($\eta_0(\dot{\gamma})$) a diferentes concentraciones pueden intersectarse [28] reforzando la evidencia observada en este estudio.

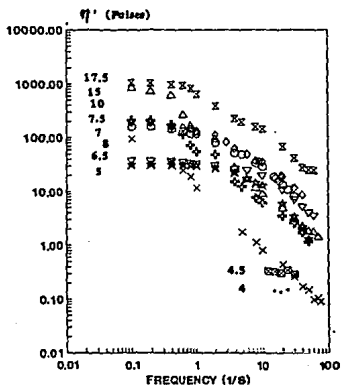


Figura 11. Efecto de la concentración del surfactante en la viscosidad dinámica. % en peso de ADT.

A frecuencias superiores a 40 s^{-1} se observa que las soluciones acuosas de 17.5, 7.5 y 7 % w. fluyen en la región de la ley de potencia con un exponente de -0.5 , mientras que la menor resistencia al flujo en la misma zona de frecuencia, las soluciones de 15 y 10 % decaen con un exponente de la ley de potencia de -0.3 y -0.2 respectivamente. Asimismo los sistemas a un nivel de concentración de 6.5 y 5 % w. tienen un exponente de ley de potencia de 0.17 y 0.25 respectivamente, mostrando a bajas frecuencias el comportamiento predicho por el modelo de Maxwell, observándose una mayor desviación

con respecto a éste conforme se incrementa la concentración y la frecuencia. Esta desviación es causada por el aumento considerable de las interacciones iónicas, las cuales son las que dominan el comportamiento reológico de las soluciones a elevadas concentraciones.

2) SISTEMAS CON COMPORTAMIENTO TIPO MAXWELL

En esta parte del sexto capítulo se describe la teoría de la dependencia de las propiedades reológicas con la concentración de dispersiones de cristales líquidos [31] en la región de baja concentración. A elevadas frecuencias, el modelo de Maxwell describe el comportamiento observado en los polímeros entrecruzados con propiedades elásticas, donde el valor del módulo de almacenamiento (G') se aproxima al límite de un valor constante, zona conocida como región "plateau". A bajas frecuencias $G'(\omega)$ es proporcional a ω^2 y en este mismo intervalo de deformación el módulo de pérdida (G'') es proporcional a la frecuencia. Lo característico del comportamiento de la sustancia en esta zona es que la solución se comporta como líquido. Este modelo viscoelástico puede describir el comportamiento de ciertos surfactantes y es conocido como el modelo de Maxwell. Mecánicamente, este consiste de un resorte (elemento elástico) y de un elemento viscoso (amortiguador) conectados en serie. EL resorte tiene el módulo G_0 y el amortiguador la viscosidad (η). El comportamiento del material bajo oscilaciones armónicas está dado por las siguientes relaciones:

$$G'(\omega) = G_0 \omega^2 \lambda^2 / (1 + \omega^2 \lambda^2) \dots \dots \dots 52$$

donde G' es el módulo en fase, ω es la frecuencia, G_0 es el módulo $G'_{\omega \rightarrow \infty}$ y " λ " es el tiempo de relajación.

$$G''(\omega) = G_0 \omega \lambda / (1 + \omega^2 \lambda^2) \dots \dots \dots 53$$

en la cual G'' es el módulo de pérdida .

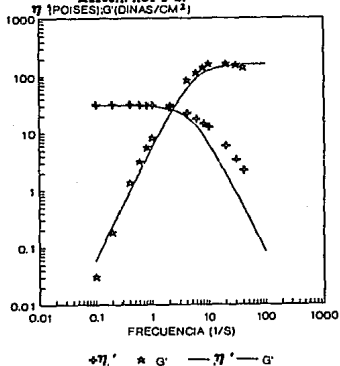
$$\eta' = G'' / \omega \dots\dots\dots 54$$

$$\eta'' = G' / \omega \dots\dots\dots 55$$

donde η' es la viscosidad dinámica, η'' es la componente imaginaria de la viscosidad compleja (η^*).

En la figura 12 se comparan los resultados de viscosidad dinámica contra la frecuencia, de la solución al 5% w con los predichos por el modelo de Maxwell a temperatura ambiente. Al observar la curva de viscosidad del sistema experimental en la región terminal de flujo (valor de la viscosidad en el límite de frecuencia cero $\eta_0(\omega)$) se observa que el comportamiento a bajas frecuencias es el de un líquido, coincidiendo los valores experimentales con los del modelo en dicha región de frecuencia. Los resultados son mostrados en la tabla número dos. La curva de viscosidad dinámica (η'), módulo de almacenamiento (G') y las demás funciones materiales se trazaron con el tiempo de relajación (λ) y la η_0 del sistema experimental. La viscosidad en el límite de frecuencia cero y el tiempo de relajación se determinaron de las curvas de G' y G'' contra la frecuencia respectivamente en el límite de frecuencia cero, valor que se alcanzó extrapolando gráficamente la frecuencia a cero.

Figura 12. Respuesta oscilatoria cortante y los predichos por el modelo viscoelástico lineal de Maxwell. AOT 3 %.



Al graficar los resultados experimentales del módulo de pérdida contra la frecuencia en coordenadas logarítmicas, se determinó a bajas frecuencias una pendiente con un valor igual a uno y una ordenada al origen de $\eta_0 = 31.31$ poises. Con este resultado y con el tiempo de relajación obtenido de la curva del módulo G' vs ω , donde la pendiente de la curva a $\omega \rightarrow 0$ es de un valor de dos, un $\tau = 0.192$ s. (ordenada al origen = $\eta_0 \lambda$) y un módulo $G_0 = 157.5$ dinas / cm² (G_0 se obtiene de la relación de η_0 y λ). Estos resultados son utilizados para comparar el comportamiento descrito por las funciones materiales predichas por el modelo (η' , η'' , G' y G'') utilizando las ecuaciones 54, 55, 52 y 51 respectivamente, con las exhibidas por la solución de surfactante.

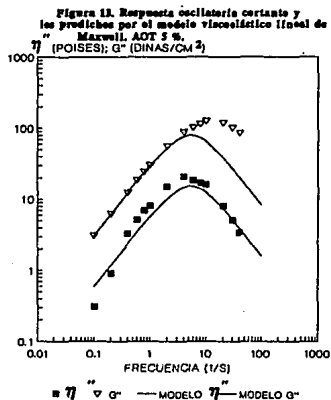
tabla II.- Comparación de los valores predichos por el modelo de Maxwell y los resultados experimentales, de los sistemas al 5 y 6.5 % en peso de surfactante. La η_0 es dada en poises y el módulo G_0 en dinas / cm²

% w AOT	η_0	Error %	τ (s)	Error %	G_0	Error %
5 Experimental	31.31	3.7	0.192	0.00	157.58	1.1
5 Maxwell	29.54		0.192		158.98	
6.5 Experimental	35.48	5.2	0.327	9.6	192.56	14.6
6.5 Maxwell	31.38		0.331		107.50	

De estos resultados, se encuentra que los valores del modelo y los experimentales son muy similares a bajas frecuencias. Como se puede observar en la curva de η' vs ω , la η_0 experimental es ligeramente mayor a la viscosidad predicha por el modelo en el intervalo de frecuencia en la que la solución diluida se comporta tipo Maxwell. Este ligero aumento de viscosidad observado en la solución posiblemente se debe a que en el sistema se comienzan a formar rasgos de asociaciones iónicas entre las estructuras del surfactante iónico, que a este nivel de concentración comienzan a influir en el campo de flujo de la solución. Al incrementarse la frecuencia aproximadamente a $\omega > 4 \text{ s}^{-1}$ el comportamiento del material se desvía del predicho, con una desviación del 15%. En este intervalo de deformación sinusoidal se observa una mayor resistencia al flujo en la curva de viscosidad de la solución comparada con la del modelo. Esto indica que la solución es fuertemente dependiente del estado de corte y posiblemente se incremente en número y magnitud las interacciones iónicas por acción del flujo cortante. Es decir, en esta región de frecuencia y concentración, ligeramente empieza a formarse el traslape entre las estructuras lamelares características de la fase anisotrópica, observándose mayor resistencia al flujo por parte de la solución, mientras que el modelo predice una mayor fluidez, encontrándose en la región de ley de potencia un exponente de 0.77 para el modelo y de 0.84 para el sistema real. En esta misma figura, se observa, en el intervalo de frecuencia de 10-30 s^{-1} para la solución y de 10 a 30 s^{-1} para el modelo, la formación de una zona

donde el valor de G' es constante, resultando ser mayor en magnitud el módulo G_0 de la solución que los valores del módulo predichos por el modelo. Este aumento de la resistencia de la estructura a cambios conformacionales y configuracionales como posteriormente se expondrá en las curvas de G_0 vs ω de todos los sistemas estudiados, se deben posiblemente, al inicio del gran efecto de las interacciones iónicas entre los agregados micelares que comienzan a influir en la formación de una estructura más resistente a la velocidad de deformación.

La figura 13 muestra las curvas del módulo de pérdida (G'') y de la componente compleja de la viscosidad (η'') de la solución como las del modelo al 5 % w. en función de la frecuencia (ω).

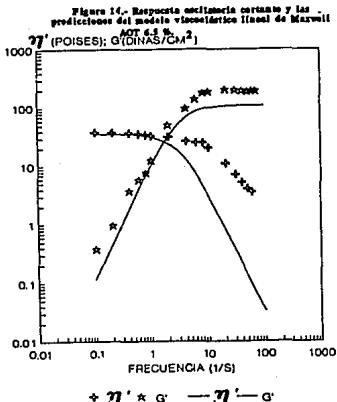


De la curva experimental de G'' se observa que el módulo a bajas frecuencias es proporcional a la frecuencia obteniéndose una pendiente con un valor igual a uno. Al compararse éste comportamiento con el modelo, se encuentra que los valores del modelo de Maxwell, a bajas frecuencias coinciden con los observados en la solución. A una frecuencia de 5 s^{-1} se aprecia el máximo formado por la curva

teórica, en tanto el de la solución se encuentra aproximadamente a 12 s^{-1} . Estos resultados indican que el modelo relaja más lentamente que la solución, resultado esperado ya que para $\omega > 5 \text{ s}^{-1}$ el modelo no predice correctamente el comportamiento del surfactante. En cambio a bajas frecuencias se encuentra que la intersección de las curvas de G' , G'' vs ω es la misma para ambos sistemas, observándose una frecuencia de 2 s^{-1} y un mismo tiempo de relajación de 0.5 s para ambos sistemas. En esta misma figura 13, se examina el comportamiento de viscosidad, en las curvas de η'' contra la frecuencia de ambos sistemas, en las cuales se encuentra que los valores del modelo a frecuencias $\omega < 0.2 \text{ s}^{-1}$ se desvían relativamente de los resultados experimentales, mientras que a frecuencias $\omega > 0.2 \text{ s}^{-1}$ los valores de viscosidad del modelo son iguales a los observados en la solución, sólo que a menores magnitudes. Por otra parte en la región de 10 a 30 s^{-1} los valores de viscosidad η'' del modelo son los mismos que los de la solución. Estas observaciones muestran el complejo comportamiento reológico del tensoactivo, porque probablemente la solución manifiesta el inicio de la formación de interacciones iónicas entre las estructuras del surfactante que se rompen por efectos mismos de la deformación, la cual también propicia que la asociación iónica predomine y reforme las estructuras rotas durante el flujo, que finalmente son las que influyen y dominan el comportamiento viscoelástico a elevadas frecuencias. Resumiendo, valores elevados de η'' a bajas frecuencias son indicación de la tendencia del material a exhibir mayores propiedades viscoelásticas y presentar un comportamiento típico de líquido a bajas frecuencias, igualmente a frecuencias mayores a la frecuencia donde se observa el máximo en la curva de η'' , la solución tiende a comportarse más como un cuerpo elástico debido a que se disipa menor energía al observarse posiblemente una mayor interacción iónica entre las estructuras del surfactante ó un menor grado de ruptura en las estructuras.

Al aumentar la concentración en un 30% en peso con respecto a la solución del 5%, el sistema se ve fuertemente afectado por el efecto de la concentración, desviándose aún más del comportamiento predicho por el modelo de Maxwell, como se muestra en la figura 14. La curva

de viscosidad (η') contra la frecuencia del sistema acuoso al 6.5% w. manifiesta un comportamiento semejante al observado en la solución al 5% w, sólo que para este sistema de mayor concentración, los valores de viscosidad del modelo concuerdan en un menor intervalo de frecuencias ($\omega < 1 \text{ s}^{-1}$), que en el intervalo observado en la solución al 5%.

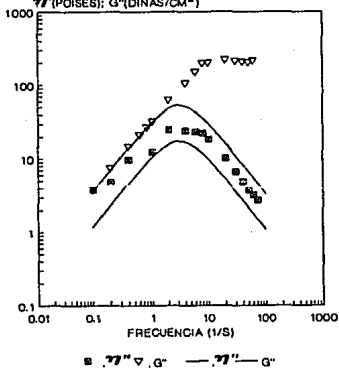


Para este sistema en la región de bajas frecuencias, el valor de viscosidad η_0 es de 37.48 poises, mientras que el modelo exhibe una $\eta_0 = 31.81$ poises. Como se observan los resultados de viscosidad y módulo de almacenamiento (tabla II), el aumento en la concentración incrementa considerablemente la desviación entre los resultados observados en el modelo y los de la solución. Comportamiento que posiblemente se debe a la tendencia del AOT a formar estructuras tipo gel débiles [31.34], es decir, estructuras que al aumentar la concentración podrían incrementar su rigidez por el aumento en el grado de la interacción iónica, lo cual implica el relativo incremento en la viscosidad como se observa a $\omega > 2 \text{ s}^{-1}$. Este tipo de resultados se obtuvieron al graficar los datos del módulo G' vs ω

del sistema al 6.5 % w., de cuya curva a bajas frecuencias se encuentra una pendiente (m) de 0.98. Asimismo para la solución diluida (5% w.) en el mismo intervalo de deformación se observa una pendiente de uno. Las desviaciones observadas en el sistema de mayor concentración se debe a que se produce una mayor asociación iónica que en el sistema al 5% w., como se puede ver en la figura 14. La metodología anterior se utiliza también para determinar el tiempo de relajación (τ) y el módulo (G_0) para la solución de 6.5 % w., de la gráfica de G' vs ω se obtiene una $m = 1.45$. En tanto en la misma región de bajas frecuencias, se encuentra en la solución al 5% w. una pendiente de 2.0. Por otra parte, si se comparan las curvas de viscosidad de las soluciones con las predichas por el modelo al 5 y 6.5 % w. en el intervalo de 4 a 50 s^{-1} la desviación observada en la solución de mayor concentración es de aproximadamente 100% mientras que en la solución diluida es del 30%.

En la figura 14 también se grafican los resultados del módulo de almacenamiento contra la frecuencia, tanto de la solución como los predichos por el modelo. Como se puede observar, la solución de tensoactivo a frecuencias menores a 1 s^{-1} tiene una pendiente menor a dos, es decir a bajas deformaciones el sistema al 6.5% w. comienza a mostrar un ligero alejamiento del comportamiento tipo líquido característico a bajas frecuencias. En cambio la solución diluida (5%) exhibe un comportamiento convencional de líquido. Se pueden comparar los módulos G_0 a 5 y 6.5 % w. y deducir el aumento en las asociaciones iónicas de la teoría de elasticidad de hules, el módulo de corte en el equilibrio es dado por $G_0 = g \nu k T$ [23], donde g es un factor aproximadamente de uno, ν es el número de entrecruzamientos por cm^3 , obteniéndose un incremento de un factor de aproximadamente 30% en el número de entrecruzamientos en la solución de 6.5 % w. con respecto a la solución del 5% w. En el intervalo de deformación de 10 a 40 s^{-1} , el sistema de 6.5 % w. muestra una zona bien definida al igual que la zona predicha por el modelo (donde el valor del módulo es constante), sólo que el modelo predice el comportamiento del módulo a menores magnitudes que los observados por la solución. Referente a la η'' y la G'' , éstas se muestran en la figura 15.

Figura 12.- Respuesta oscilatoria estacionaria y las predicciones del modelo viscoelástico (línea de Maxwell) para una solución de γ -PG 6.5%.



De esta gráfica al observar la curva del módulo de pérdida contra la frecuencia, la solución a bajas frecuencias exhibe una $G'' \propto \omega^{0.98}$, mientras que la solución diluida en la misma zona muestra una $G'' \propto \omega$. A mayores frecuencias ($1 - 40 \text{ s}^{-1}$) la solución de 6.5% w. muestra un mayor tiempo de relajación que su respectivo modelo y que la solución diluida, resultado esperado debido al aumento en el nivel de concentración que empieza a limitar el movimiento difusional de los agregados micelares.

3) EFECTO DE LA CONCENTRACION DE SURFACTANTE EN η'_0

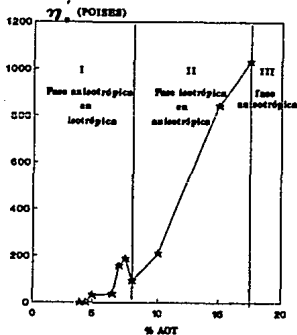
En la figura 16 se grafica la viscosidad dinámica en el límite de frecuencia cero (η'_0) contra la concentración de polímero en por ciento en peso para las soluciones con concentraciones de 4 a 17.5 % w. a una velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) de 0.1 s^{-1} . Como se observa, la curva de η'_0 vs concentración se puede dividir en varias regiones, las cuales son también observadas en otros sistemas de cristales líquidos [11,22,28,30].

Los estudios de Hoffmann [11,12] en soluciones de cetil piridina (cristales líquidos con estructuras rígidas tipo varilla), muestran en la curva de η'_0 vs concentración cuatro regiones. Similar a lo observado en el presente sistema.

En la figura 16 del presente trabajo, se observan tres regiones, una región de dos fases (zona I y II) y una región de una fase (zona III anisotrópica). En esta curva, a bajas concentraciones se puede establecer un comportamiento newtoniano hasta la concentración del $4 \pm 0.5\%$ w. A partir de esta concentración, la viscosidad empieza a incrementarse hasta formar un máximo alrededor de la concentración de 7.5 % w. Un mayor incremento en la concentración, implica una disminución de la viscosidad con la formación de un mínimo al 8% , punto en el que aproximadamente se inicia la región II. Al aumentar la concentración, nuevamente aumenta la viscosidad (η'_0) observándose a la concentración del 17.5% el comienzo de la zona III, incremento asociado a la formación de la fase de cristal líquido, también conocida como fase anisotrópica [28]. Este comportamiento es similar al observado en otro tipo de surfactantes catiónicos [12], en surfactantes iónicos semirígidos [30] y en biopolímeros con estructuras semiflexibles [28].

Al analizar el comportamiento de la viscosidad en la región I, alrededor de $4 \pm 0.5\%$ w. la solución de surfactante se encuentra formada de estructuras micelares [31,34], las cuales no interactúan, moviéndose independientemente unas de otras, de acuerdo a una dinámica browniana.

Figura 16, Efecto de la concentración en el límite de frecuencia cero de viscosidad.



Como consecuencia abajo de esta región, posiblemente no se observen cambios estructurales que influyan relativamente en la viscosidad. Al aumentar la concentración arriba del $4 \pm 0.5\%$ w. se incrementa la viscosidad, un comportamiento similar ha sido observado por Hoffmann [11,28] en otro tipo de surfactantes a base de cloruro de cetil piridina y salizato de sodio en mezclas equimolares. A partir de esta concentración, comienza a observarse un dominio considerable de las propiedades viscoelásticas por el aumento en el número de interacciones iónicas entre los agregados micelares, formados de estructuras lamelares observadas en los estudios realizados por Puig y coautores [31], en este mismo tipo de surfactante (AOT). Este comportamiento, de acuerdo a lo observado, se podría explicar en base a que la distancia entre las lamelas disminuye gradualmente con el aumento de la concentración, hasta el punto donde las longitudes de las estructuras son iguales a la distancia media de separación entre ellas. Un comportamiento similar ha sido observado por Hoffmann [12,32] en sus estudios reológicos a

surfactantes que forman cristales líquidos con estructuras rígidas y en trabajos a surfactantes poliméricos de estructuras semiflexibles realizados por Kulicke [28]. En esta región de concentración el módulo G_0 se incrementa con el aumento de la concentración del surfactante, el cual se determina a elevadas frecuencias ($G'_{\omega \rightarrow 0} = G_0$). En la figura 17 se muestra la gráfica de G_0 vs concentración en porcentaje en peso de surfactante (% w.). Para las soluciones de 5 a 17.5 % w, se observa un comportamiento tipo de ley de potencia de G_0 a lo largo del intervalo de concentraciones estudiado, observándose una discontinuidad a la concentración del 8% correspondiente a la inversión de fase. El aumento de G_0 con la concentración de acuerdo a la ley de potencia, indica que el sistema micelar de AOT presenta la misma estructura en las dos regiones de mayor concentración. Esta línea recta tiene una pendiente de aproximadamente de 2.3, valor semejante al encontrado en otros sistemas surfactantes de cetil piridina y NaCl con estructuras rígidas tipo varilla [11].

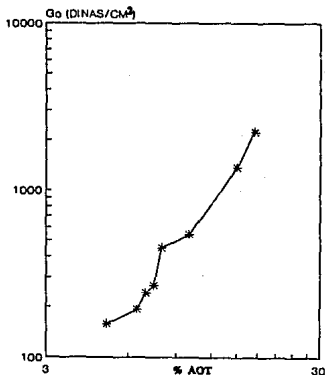


Figura 17.- Variación del módulo de corte (G_0) con la concentración de surfactante (AOT).

En cambio el tiempo de relajación (λ) en la región I se incrementa, observándose un máximo alrededor de la concentración del 7.5%. Posteriormente se observa un mínimo al 8 % w, a partir del cual se forma la región II, punto donde se observa la mencionada inversión de fase, detectada en el mismo surfactante por medio de otras técnicas, como tensiometría superficial [36]. En esta penúltima región aumenta el tiempo de relajación de la solución del 15% y disminuye para la solución de 17.5% w. Este comportamiento es mostrado en la figura 18. Un comportamiento similar es el observado en otro tipo de surfactantes catiónicos de cetil-piridina y NaCl [11], donde el tiempo de relajación disminuye en la última zona, mientras que en el sistema estudiado λ aumenta hasta llegar al 15%, debido a que en este punto de concentración se observa un aumento en la elasticidad del sistema, es decir, se produce un mayor número de puntos de contacto entre las estructuras [28], como se presenta posteriormente en su curva de $\tan \delta$. A concentraciones mayores al 15% el tiempo de relajación disminuye de forma similar a lo observado por Hoffmann [11]. Este comportamiento va de acuerdo con el trabajo teórico de Doi [33] en surfactantes con estructura tipo varilla, donde muestra que un fuerte aumento en el grado de orientación en el surfactante disminuye la elasticidad del material y en consecuencia el tiempo de relajación, como se observa al 17.5%, punto de concentración donde se observa un segundo mínimo en λ . Esto indica un fuerte cambio en el grado de orientación de las estructuras (formación de la fase anisotrópica). Esta transición de fase es observada también en estudios realizados al AOT mediante técnicas de resonancia magnética nuclear-proton (RMN-H) [37].

El aumento de G_0 y la disminución del tiempo de relajación en la zona II, trae como consecuencia que la viscosidad en ésta región ($\eta_0 = G_0 \lambda$) disminuya por la combinación de éstas dos propiedades, región en la que se observa la formación de un mínimo como lo muestran los estudios de Hoffmann [32] y otros estudios hechos en diferentes tipos de surfactantes [11,12,28].

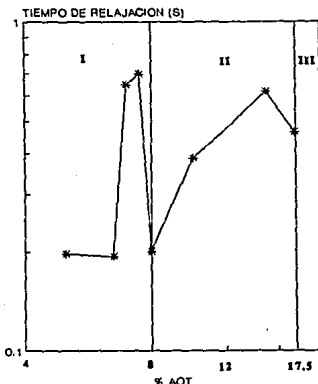


Figura 18.- Efecto de la concentración del surfactante en el tiempo de relajación.

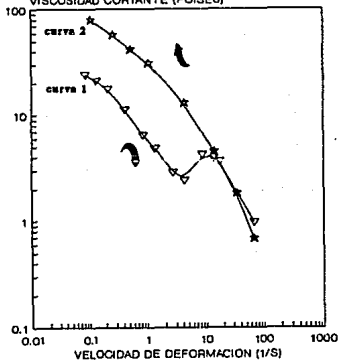
Dentro de la región de dos fases, la zona I se puede explicar en base a la inversión de fases reportadas por Puig y coautores [31], donde posiblemente se encuentren cristales líquidos dispersos en una fase continua acuosa (cristales líquidos dispersos en una solución acuosa saturada de surfactante). En esta zona la viscosidad se incrementa hasta formar un máximo observado al 7.5%. Este máximo es claramente observado por Kulicke [28] y Hoffmann [32] en diferentes tipos de soluciones de surfactantes. Así mismo en la región II disminuye la viscosidad, debido a que se produce una inversión de fases, es decir, el inicio de la formación de una fase continua de cristales líquidos (gotas de agua dispersas en una fase continua de cristales líquidos). Esta transición de fase, es también detectada por otras técnicas al mismo tipo de surfactante, donde se observa una considerable disminución de la tensión superficial a la concentración de 8% [36]. Finalmente a la concentración de 17.5% w. se inicia la formación de la región III y distinguiéndose porque la viscosidad nuevamente empieza a incrementarse, en dicha región se produce la

formación total de la fase anisotrópica (transición de fase). Estudios ópticos [37] que confirman lo observado, muestran texturas birefringentes características de cristales líquidos lamelares a concentraciones mayores al 10%, lo cual indica un aumento en el grado de orientación de las estructuras lamelares y de la transparencia. Este comportamiento es causado por las fuertes asociaciones iónicas entre las estructuras, punto que va de acuerdo con el comportamiento exhibido por los "geles debiles" [30,34]. Finalmente por los resultados observados, cualitativamente se podría decir que los factores que controlan las propiedades viscoelásticas en este sistema son: los cambios de tamaño, orientación e interacción intermolecular.

4) EFECTO DE LA CONCENTRACION EN LA TANGENTE DE PERDIDA ($\text{tg } \delta$)

Los cambios configuracionales son mejor apreciados en las curvas de tangente de pérdida ($\text{tg } \delta$) contra la frecuencia. Esta función material describe la relación entre el comportamiento viscoso y el comportamiento elástico de un fluido. En la figura 19 se muestran las curvas de $\text{tg } \delta$ contra la frecuencia de las soluciones del 5 al 17.5 % w. Del estudio del comportamiento de estas curvas, se encuentra que las soluciones con concentraciones de 8, 10 y 15 % en peso de surfactante muestran que su comportamiento es fuertemente dominado por propiedades elásticas, debido a que existen mayores puntos de contacto (uniones físicas) entre las estructuras semirígidas que posiblemente se forman a mayores frecuencias, observándose en este intervalo de frecuencias ($4 - 70 \text{ s}^{-1}$) valores de $\text{tg } \delta$ alrededor de 0.1. Este comportamiento encontrado en este tipo de estructura, ha sido también observado en surfactantes poliméricos con estructuras semi-flexibles de cristales líquidos [28]. Además estos valores son característicos y observados en polímeros convencionales [22] en los que se observan entrecruzamientos químicos. Sin embargo el estudio configuracional en las soluciones diluidas del 5 y 6.5% w. se observa que el comportamiento es dominado por las propiedades viscosas, observándose valores de $\text{tg } \delta > 1$.

Figura 20. Variación de la viscosidad cortante con la velocidad de deformación. AOT al 5% en peso. VISCOSIDAD CORTANTE (POISES)



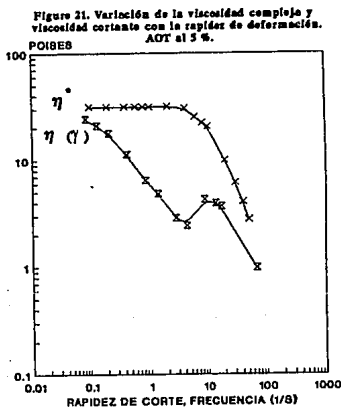
Este aumento de viscosidad ha sido observado en soluciones de polianfolitos [6] y en las soluciones de polímeros iónicos estudiados en la parte A. A frecuencias mayores a 20 s^{-1} , los valores de viscosidad de la curva uno son muy similares a los de la curva 2. Los datos de la curva 2 fueron tomados, partiendo de grandes velocidades de deformación a pequeñas $\dot{\gamma}$, mientras la curva uno se llevo de bajas $\dot{\gamma}$ a elevadas velocidades de deformación, en la cual se observa un considerable aumento de viscosidad. Resultado de la orientación aplicada a la estructura del surfactante a altas velocidades de deformación. La histéresis de la figura 20 puede resumirse en los siguientes puntos: 1) Ruptura de las estructuras por efectos de flujo cortante en la curva uno, observándose estructuras con un elevado grado de orientación, las cuales se deslizan unas sobre otras. 2) En el intervalo de 4 a 20 s^{-1} se inducen estructuras por efectos de corte, en esta región de frecuencias se incrementa fuertemente la interacción interiónica entre las estructuras. 3) Al aplicarse una mayor frecuencia ($\omega > 20 \text{ s}^{-1}$) se produce la ruptura total de las asociaciones iónicas y del material. 4) La curva dos presenta valores

de viscosidad mayores que los de la curva uno, lo cual se debe a la formación de estructuras inducidas por corte. Esto significa que la curva 2 está relacionada con una solución anisotrópica y la curva uno manifiesta el comportamiento de una solución isotrópica, observaciones que son mostradas al obtenerse en la región de bajas velocidades de deformación una viscosidad de aproximadamente 92 poises, la cual es casi el doble del valor de viscosidad obtenida de la prueba oscilatoria y de la cortante (curva 1). En la región de elevada velocidad de deformación coinciden ambas curvas, ya que las partículas posiblemente rígidas se encuentran totalmente orientadas. Con estos resultados obtenidos del estudio de flujo cortante, se puede establecer que este sistema es fuertemente dependiente de la deformación, naturaleza y concentración del surfactante. Por otro lado, éste comportamiento indica que el AOT exhibe propiedades viscoelásticas inducidas por corte, observadas también en otros sistemas de surfactantes con estructuras rígidas [11,12], las cuales relajan con un tiempo de relajación constante, característico en estructuras con un estado inducido por corte. Como se observa también en el sistema de 5%.

Por otra parte las interacciones iónicas entre los agregados, también son probadas al comparar la viscosidad compleja (η^*) obtenida de las mediciones oscilatorias, con la viscosidad cortante ($\eta(\dot{\gamma})$) de las pruebas de flujo cortante en estado estacionario. De las relaciones empíricas de Cox y Merz [35] se tiene que la viscosidad compleja es en magnitud comparable a los valores de viscosidad cortante en intervalos iguales de frecuencia (ω) y velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$). Las desviaciones a la llamada regla de Cox y Merz se observan relativamente a elevadas frecuencias y velocidad de deformación en algunos polímeros.

Estas desviaciones son observadas en todo el intervalo de frecuencias y velocidades de deformación estudiado. En la figura 21 se muestran las curvas de η^* , $\eta(\dot{\gamma})$ vs ω , $\dot{\gamma}$ para la solución al 5 % w. En esta figura, al observar la curva de η^* se encuentra que a bajas frecuencias sus valores son diferentes a los encontrados de viscosidad cortante. Esto indica, que de acuerdo a la estructura

rígida propuesta, al ser sometida en la prueba dinámica a un estado de deformación lineal y de menor magnitud. La asociación iónica se mantiene, causando en la estructura una mayor resistencia a la deformación. Sin embargo, al observar la curva de viscosidad estacionaria $\eta(\dot{\gamma})$ la estructura se rompe a bajas $\dot{\gamma}$, observándose la disminución inmediata de la viscosidad. Al incrementarse la deformación se observa aún más la marcada diferencia entre estas dos funciones materiales, siendo mayor los valores de viscosidad compleja, debido a que la estructura se deforma gradualmente en la zona lineal, mientras que la $\eta(\dot{\gamma})$ disminuye fuertemente por la ruptura de la estructura.



Como se mencionó anteriormente, en la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ se observa a $\omega > 4 \text{ s}^{-1}$ un incremento en la viscosidad, lo cual es resultado del aumento del número de estructuras inducidas iónicas formadas por efectos del corte. En la parte A, se explica un comportamiento similar exhibido por los polímeros iónicos. Finalmente a mayores frecuencias, ambas curvas muestran un comportamiento semejante por efectos de elevada deformación.

La dificultad de hacer las mediciones a los sistemas 6.5, 7, 7.5, 8, 10, 15 y 17.5 % w. en el estudio de flujo cortante aumentó considerablemente, porque al incrementar la concentración las soluciones pasan del estado líquido a formar el estado gel, difícil de caracterizar en este tipo de prueba cortante bajo las condiciones en las que se lleva el estudio. Además, en el intervalo de velocidad de deformación en el que se realiza la prueba (0.1 a 120 s⁻¹), las soluciones no dan una respuesta estable a baja velocidad de deformación, mientras que a elevadas y el material por la fuerza centrífuga sale del dispositivo geométrico (cono-plato) utilizado conforme aumenta la concentración.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES DE LA PARTE A.

Los polianfolitos de poli (sulfo-propil-betainas) son sistemas con estructuras típicas observadas en los zwitteriones [4,6]. En el presente estudio, se observa como afectan la dependencia de las propiedades elásticas y viscosas por efectos del tipo de catión, estructura, concentración, velocidad de deformación y estructura. Al asociarse el zwitterión $[(C_2H_5)_n-C_6H_5-N^+-(CH_2)_3-SO_3^-]$ al ión metálico, como se demostró, los mayores valores de propiedades viscoelásticas en la serie de polianfolitos ó pares iónicos [9], es observada en el polizwitterión de Li^+ , sistema en el que se encuentra un aumento considerable en las interacciones intermoleculares entre los grupos iónicos por el aumento significativo en sus valores del módulo de almacenamiento (G'). Es decir, esta función material describe a elevadas frecuencias, la formación de una red de uniones físicas.

Además, el estudio comprueba el aumento en un orden de magnitud de las propiedades elásticas (G') y viscosas (η ($\dot{\gamma}$)) en los polianfolitos de Li y P2VP con el incremento de la concentración del polímero iónico. La gran asociación entre las cadenas poliméricas de la P2VP produce un considerable incremento en la resistencia de la red. Con esto se confirma que un pequeño cambio en la estructura [6] induce fuertes cambios en el comportamiento reológico en las poli (sulfó - propil - betainas), debido a la gran asociación entre los dipolos ó pares iónicos [8], que promueven un aumento considerable en el número de entrecruzamientos físicos.

La dinámica en este tipo de polímeros es controlada por los cambios en el tamaño de los agregados formados, debido a efectos de deformación.

Al realizar el estudio de flujo cortante simple, es posible entender el fenómeno de adelgazamiento y engrosamiento por corte en los ionómeros sulfonados y en los ionómeros anfolíticos ($-N^+-(CH_2)_3-SO_3^-M^+$) [6,8], dominando a elevadas velocidades de deformación las asociaciones intermoleculares iónicas, lo cual es reflejado con el aumento de un orden de magnitud, en los valores de elasticidad (ν_1) en el ionómero de Li y P2VP, resultados que

concuerdan con el aumento de elasticidad en sus curvas de $\text{tg } \delta$. Otro resultado encontrado es el incremento significativo en el tiempo de relajación de los polianfolitos por efectos de corte.

Finalmente, de manera semi-cuantitativa se pueden manipular las propiedades y el comportamiento reológico de estos dos polianfolitos (P4VP y P2VP) cambiando relativamente:

- A) La concentración del material.
- B) La naturaleza del tipo de sal (catión) con el que se neutraliza el grupo sulfonato.

Sería deseable explorar con otro tipo de variables las propiedades reológicas de los polianfolitos estudiados como la polaridad y tipo de disolvente.

Por último, para complementar y comprender extensamente el comportamiento y las propiedades viscoelásticas de estos polianfolitos, sería deseable realizar estudios reológicos transitorios no isotérmicos,

CONCLUSIONES DE LA PARTE B.

Los resultados experimentales del presente trabajo, pueden ser consistentes con la formación de una red conformada de partículas lamelares [31] que se entrecruzan físicamente en un medio acuoso, observaciones semejantes han sido estudiadas en el mismo tipo de surfactante [31,34]. Además, las observaciones llevan a establecer, que el efecto de la velocidad de deformación causa un aumento considerable en la viscosidad cortante en el límite de rapidez de corte cero de aproximadamente un orden de magnitud, fenómeno causado por la gran orientación de las estructuras lamelares (semirígidas), orientación que es mantenida por las gran interacción iónica entre las estructuras.

La formación de propiedades viscoelásticas está fuertemente influenciada por el aumento de la concentración de surfactante, frecuencia y velocidad de deformación, porque un aumento en magnitud de estos parámetros disminuye la viscosidad e incrementa el módulo de almacenamiento, lo cual implica una mayor resistencia de la estructura a elevadas frecuencias y velocidades de deformación.

Analogías del comportamiento del sistema surfactante pueden observarse al establecerse la dependencia tipo ley de potencia del módulo de corte con la concentración. De la dependencia de G' con la concentración se encuentra concordancia con los resultados experimentales encontrados en soluciones de cristales líquidos con estructuras rígidas (tipo varilla) de cetil-piridina y salizato de sodio [11]. Sin embargo de la dependencia de η' con la frecuencia se encuentran grandes discrepancias entre la predicción teórica con lo encontrado experimentalmente a altas frecuencias y concentraciones, mientras que a un régimen de baja deformación y concentración se encuentra cuantitativamente una buena similitud entre los resultados predichos por el modelo de Maxwell y los encontrados experimentalmente [20], debido a la reducción considerable de las interacciones intermoleculares. Por último el comportamiento dinámico es dominado por un tiempo de relajación constante ($\lambda = 0.192$ seg), asociado a un proceso cinético de formación y destrucción de estructuras [38] fuertemente dependientes del corte.

Podemos resumir que el estudio del surfactante en solución acuosa, a bajas concentraciones (5%), induce estructuras formadas por la gran interacción iónica debido al corte, observándose inversión de fases a la concentración de 8% y una transición de fase al 17.5%

Un mejor entendimiento del comportamiento reológico requiere entonces modelar las estructuras, considerando la rigidez de las cadenas y los efectos de la fuerza iónica, así como la realización de pruebas cortantes y oscilatorias a régimen permanente y transitorio no isotérmicas.

APENDICE A

PRINCIPALES CAUSAS QUE DISMINUYEN EL GRADO DE PRECISION EN LAS MEDICIONES DE LAS FUNCIONES MATERIALES.

- a) Una señal de alimentación no armónica.
- b) Que la señal de la respuesta no sea armónica.
- c) Elevada amplitud en la señal del ruido.
- d) Fricción en las partes mecánicas del equipo (rotor y estator) debido a la solidificación de los materiales probados.
- e) Falta de mantenimiento en el equipo.
- f) Desnivelación en el cono y plato.
- g) Excentricidad en el cono y plato.
- h) Defectuosa calibración en los transductores (de apertura, oscilación, el de fuerza normal , servo y el de torsión).
- i) Deficiente alimentación en la presión del aire de trabajo.
- j) Exceso de alimentación en la presión del aire de trabajo (la falta ó exceso afecta considerablemente las lecturas del esfuerzo tangencial).
- h) Fallas eléctricas, mecánicas y electrónicas.
- k) Variación en el voltaje de alimentación (produce un error en las lecturas del 3%).
- l) Un mal ajuste en el arreglo de la geometría utilizada (cono y plato) causa distorsión en las mediciones sobre la cara del plato.
- m) Los tornillos niveladores y de sujeción del plato y del cono deben estar suficientemente fijos.
- n) La deformación y un desajuste en el diafragma, afecta considerablemente las lecturas normales (Δ_N) y tangenciales (Δ_T) durante las mediciones.
- o) El equipo debe estar colocado en un sitio donde la temperatura sea constante, un sitio donde no existan vibraciones mecánicas, electrónicas y electromagnéticas, ya que producen errores en las lecturas.
- p) Burbujas en la muestra.
- q) Oxidación y/o evaporación de la muestra.
- r) Aumento en la inercia del cabezal de torsión, afecta considerablemente las lecturas tangenciales (Δ_T).

APENDICE B

ELIMINACION DE LAS PERTURBACIONES.

Para obtener mejores señales en las lecturas de las mediciones efectuadas y disminuir considerablemente los errores en la toma de los datos y en la interpretación de los mismos se debe considerar:

- a) El incremento de la rigidez de la barra de torsión.
- b) La disminución del radio del cono,
- c) Disminuir la magnitud de la amplitud alimentada.
- d) Considerar las propiedades del material.
- f) Operar al equipo con una baja sensibilidad.
- g) Al equipo se le instaló una fuente de poder que disminuyó considerablemente las perturbaciones del inciso "a". Con este ajuste se regula el voltaje de trabajo requerido para tener una señal de alimentación armónica.
- h) Instalando un filtro al sistema de circuitos integrados, se disminuye a un máximo la amplitud del ruido.
- i) La desnivelación y excentricidad del cono y plato se corrigieron efectuando la nivelación y cuadraturas a dichas geometrías [14].
- j) La calibración de los transductores se realizó con el procedimiento dado en el manual [14].
- k) La alimentación en la presión del aire siempre fue verificada.
- l) Se cambio el diafragma para asegurarse de que no estuviera deformado, durante su ensamble se verificó su ajuste.
- m) Durante la carga de la muestra se limpió el exceso de ésta sobre el plato y se eliminaron las burbujas producidas durante la carga.
- n) La evaporación de la muestra se reguló disminuyendo la presión de aire y saturando la camara con el disolvente utilizado en la pruebas.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Bredas, J., et al., *Macromoleculas*, **21**, 1633 (1988).
- [2] Gauthier, S., Duehesne, D. y Eisenberg, A., *Macromoleculas*, **20**, 753 (1987).
- [3] Neil, S., Davidson., et al., *Macromoléculas*, **21**, 112 (1988).
- [4] Lewis, J., Fetters., et al., *Macromoléculas*, **21**, 1644 (1988).
- [5] Mark, K., B', Kales., et al. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" Vol. 4. 3ed. p 396.
- [6] Peiffer., D.G., Lundberg, R.D., y Duvdevani, I., *Polymer*, **27**, 1453 (1986).
- [7] Agarwal, P.K., Makowsky, H.S. y Lundberg, R.D., *Macromoléculas*, **13**, 1679 (1980).
- [8] Agarwal, P.K. y Lundberg, R.D., *Macromoléculas*, **17**, 1914 (1984).
- [9] Agarwal, P.K., Garner, R.T. y Lundberg, R.D., *Macromoléculas*, **17**, 1918 (1984).
- [10] Agarwal, P.K. y Lundberg, R.D., *Macromoléculas*, **17**, 2794 (1989).
- [11] Hoffmann, H., y Rehage I., *J. Phys. Chem.*, **92**, 4712 (1988).
- [12] Hoffmann, H., Lobl, M., Rehage, I., y Wunderlich, I., *Tenside Deterg.*, **22**, 981 (1985).
- [13] Walters, K. "Rheometry" 1^a ed. Ed. Chapman and Hall. USA, 1975.
- [14] Manual del reogoniómetro Weissenberg R-19.
- [15] Manero Brito Octavio, Ph. D. Cal. Tech., 1980.
- [16] Conde, L., et al., *J. Polym. Sci.*, **29**, 1525 (1991).
- [17] Gillespie, T. J., *Polym. Sci.* **46**, 383 (1960).
- [18] Burow, S.P., Peterlin, A., y Forner, D.T., *Polymer*, **6**, 36 (1965).
- [19] Agarwal, P.K. y Lundberg, R.D., *Macromoleculas*, **17**, 1918 (1984).
- [20] Tant, M.R., Wilkes, G.L., y Kennedy, J.P., *J. Appl. Poly Sc.*, **42**, 523 (1991).
- [21] Rouse, P.E. Jr. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
- [22] Eirich, F. R. "Science and technology of rubber" Ed., Academic Press, Inc., London., 1978.

- [23] Ferry, J.D. " Viscoelastic Properties of Polymers " 2a. ed., Ed. Wiley J.USA.1970.24) Reiner, M., et al., Phys. Today 17, 62 (1964).
- [25] Monroy, V.M. y Galin, J.C., Polymer, 25, 254 (1984).
- [26] Carreau, P.J. y Choplin, L., Rheol Acta, 25, 95 (1986).
- [27] Boger, D.V. y Binnington, R., Trans Soc. Rheology, 21, 515 (1977)
- [28] Oertel, R. y Kulicke, W.M., Rheol Acta, 30, 140 (1991).
- [29] Doi, M. J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed., 19, 229 (1981).
- [30] Clausen, T.M., et al., J. Phys. Chem., 96, 474 (1992).
- [31] Puig, J.E., Mares, M.T., Miller, W.G., y Frances, E.I., Colloid and Superficies, 16, 39 (1985).
- [32] Rehage, H. y Hoffmann, H., J. Phys. Chem., 92, 4712 (1988).
- [33] Doi, M. y Kuzuu, N.Y., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 409 (1980).
- [34] Puig, J.E., Cota, L., Soltero-Martínez J.F.A., González-Romero, V.M. y Frances, E.I., por publicar.
- [35] Cox, W.P. y Merz, E.H., J. Polym. Sc., 28, 619 (1958).
- [36] Alexopoulos, A.H., Puig, J.E., Frances, E.I., J. Colloid Inter.Sci., 26, 128 (1989). 37) Frances, E.I. y Hart, T.F., Jour. Coll. and Int. Sci 94, 1 (1983)
- [38] Cates, M.E., Macromolecules 20, 2289 (1987).