

Universidad de Sonora

División de Ingeniería
Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

“Estudio Microreológico de Soluciones Acuosas de Polímero Asociativos tipo Multiuniones”



Tesis

Que para obtener el Grado de:

MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Emmanuel Robles Avila

Hermosillo, Sonora.

Agosto de 2008

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



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

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de **Emmanuel Robles Avila**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de **Maestro en Ciencia**, en el programa de **Maestría en Ciencia de Materiales**.

Dr. Rogelio Gámez Corrales

Presidente

Dr. Miguel Angel Valdez Covarrubias

Secretario

Dra. Laura Lorenia Yeomans Reyna

Vocal

Dr. Luis Fernando Rojas Ochoa

Vocal Externo

Dr. Ronaldo Herrera Urbina

Suplente

18 de Agosto de 2008

Dedicatoria

A mi familia por ser una fuente constante de motivaciones y fuerza en mi vida. Y a mis sobrinos Julia y Roberto que dan alegría e inspiración a cada día. Es por todos ellos que vale el esfuerzo realizado en este trabajo de investigación. Para ellos mi dedicatoria, agradecimiento y amor.



Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Rogelio Gámez por aceptar nuevamente la responsabilidad en mi formación académica, al dirigir este trabajo de investigación. Su amistad y confianza siempre me alentaron a dar mi mayor esfuerzo en cada una de las actividades que nos encauzábamos haciendo de mí un mejor estudiante.

Al Dr. Miguel Ángel Valdez por darme su confianza y permitirme realizar las mediciones de Dispersión de luz en el laboratorio del cual es responsable. Al Dr. Enrique Jiménez por proveernos del polímero asociativo utilizado en este trabajo y al Dr. Amir Maldonado por concederme los recursos del laboratorio que tiene a cargo, para la realización de las muestras. También a los Doctores. Heriberto Acuña y Laura Yeomans por todos sus comentarios, ayuda y confianza depositada en mi persona. Además al Dr. Luis F. Rojas y al M.C. Efrén Andablo por sus significativas observaciones y sugerencias realizadas a mi trabajo de investigación. Al Dr. Elías Pérez por permitirme realizar mi estancia en la Universidad Autónoma de San Luís Potosí y a Lourdes Gonzáles por la ayuda brindada en mi aprendizaje en la realización de síntesis de las partículas de poliestireno.

También extendiendo todo mi agradecimiento a la M.C. Adriana Basaca por su apoyo en los momentos difíciles y a mis compañeros de cubículo Ana, Luciano, Silva y Maribel por hacerme sentir en un ambiente de camaradería en todo momento.

Por ultimo quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado para mis estudios de posgrado con la beca No. 222705. A Martha Cecilia Vázquez y María Dolores Gonzáles por su ayuda en los procedimientos administrativos quienes lograron la organización para mi titulación Así mismo, extendiendo mi agradecimiento al Departamento de Polímeros y Materiales y a la misma Universidad de Sonora por albergarme durante mis estudios, siempre en un ambiente de solidaridad y compañerismo, tanto por su personal docente como de su personal administrativo.

Gracias a todos y cada uno de Ustedes...

Índice

ÍNDICE.....	i
RESUMEN.....	iii
OBJETIVOS.....	iv
TABLA DE FIGURAS.....	v
TABLA DE GRAFICAS.....	iv
<i>1.- Introducción.....</i>	<i>1</i>
<i>2.- Marco Teórico.....</i>	<i>3</i>
2.1.- POLÍMEROS ASOCIATIVOS.....	3
2.1.1.- Efecto de la concentración en las propiedades reológicas de una solución acuosa de polímero asociativo.....	4
2.1.2.- Efecto de la temperatura.....	5
2.2.- REOLOGÍA.....	6
2.2.1.- Reología Lineal Oscilatoria.....	9
2.3.- DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ.....	12
2.3.1.- Función de Autocorrelación.....	17
2.4.- MICROREOLOGÍA.....	20
<i>3.- Metodología Experimental.....</i>	<i>23</i>
3.1.- SISTEMA DE ESTUDIO.....	23
3.2.- LIMPIEZA DEL MATERIAL Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	25
3.3.- INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN.....	26
3.3.1.- Reómetro.....	26
3.3.2.- Dispensor de Luz.....	28
<i>4.- Resultados y discusión.....</i>	<i>30</i>
4.1.- REOLOGÍA MECÁNICA.....	30
4.1.1.- Comportamiento viscoelástico del PA Multiuniones en solución acuosa.....	30
4.1.2.- Efecto del tamaño y concentración de partículas en la solución polimérica.....	32
4.2.- DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ.....	33
4.2.1.- Dinámica de traslación de partículas coloidales.....	33
4.2.2.- Efecto del tamaño de partícula en red polimérica.....	36
4.2.3.- Efecto de la concentración de partículas en el medio.....	40
4.2.4.- Efecto de la Temperatura.....	42

4.2.5.-	<i>Efecto de la concentración de polímero asociativo.....</i>	<i>45</i>
4.3.-	MICROREOLOGÍA Y REOLOGÍA MECÁNICA.....	48
4.3.1.-	<i>Efecto de la temperatura.</i>	<i>49</i>
4.3.2.-	<i>Efecto de la concentración del polímero asociativo.</i>	<i>51</i>
5.-	<i>Conclusiones.....</i>	<i>54</i>
	<i>Bibliografía.....</i>	<i>57</i>
	<i>Anexo</i>	<i>60</i>

Resumen

En el presente trabajo de tesis se estudiaron las propiedades viscoelásticas de un polímero asociativo tipo multiuniones (PAM-co-DOAM) en solución acuosa. Las propiedades viscoelásticas fueron determinadas utilizando reología y microreología pasiva.

El estudio microreológico se desarrolló con la técnica de dispersión dinámica de luz, estudiando las propiedades dinámicas traslacionales de partículas de prueba dispersas en el medio polimérico utilizando la ecuación Stokes-Einstein. Con las partículas de poliestireno con diámetros de $0.3\mu\text{m}$ se logró acceder a frecuencias por encima del límite mecánico. Esto permitió encontrar una dinámica establecida para polímeros no lineales, y una dependencia del tiempo de relajación con la temperatura y la concentración de polímero.

Objetivos

Objetivos Generales:

Determinar el comportamiento viscoelástico de soluciones acuosas de polímero asociativo tipo multiuniones (PAM-co-DOAM), utilizando la técnica de microreología.

Objetivos Particulares:

- Utilizar la dinámica traslacional de partículas de prueba dispersas en el medio polimérico, para medir las propiedades viscoelásticas del material a nivel local. Para detectar la movilidad de las partículas se utilizará la técnica de dispersión dinámica de luz.
- Determinar el efecto de la concentración y tamaño de las partículas nanométricas de prueba sobre las propiedades viscoelásticas de bulto de las soluciones poliméricas. Las propiedades reológicas serán medidas con un reómetro con control de deformación.
- Estudiar el efecto de la temperatura y concentración de polímero asociativo multiuniones en los modos de relajación de la red polimérica, censando las propiedades viscoelásticas locales del material.

Tabla de Figuras

FIGURA 2.1.- FORMACIÓN DE AGREGADO TIPO FLOR DEL <i>PA</i> TELEQUÉLICO EN SOLUCIÓN ACUOSA.	3
FIGURA 2.2.- COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD POR EFECTO DEL INCREMENTO EN LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO ASOCIATIVO.	5
FIGURA 2.3.- COMPONENTES DEL TENSOR DE ESFUERZO.	7
FIGURA 2.4.- ILUSTRACIÓN DE UNA DEFORMACIÓN DE CORTE SIMPLE A UN ELEMENTO CÚBICO.	8
FIGURA 2.5.- RELACIÓN DEFORMACIÓN-ESFUERZO PARA UN MATERIAL VISCOELÁSTICO.....	9
FIGURA 2.6.- ESQUEMA DE DISPERSIÓN DE LUZ PROPUESTO POR PÉCORA Y BERNE EN 1990 [21].	12
FIGURA 2.7.- REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA DISPERSIÓN DE LUZ POR UN ARREGLO DE PARTÍCULAS PUNTUALES.	14
FIGURA 2.8.- VARIACIÓN TEMPORAL DE LA INTENSIDAD.....	16
FIGURA 2.9.- ESQUEMA DE MEDICIÓN DE LA FUNCIÓN DE AUTOCORRELACIÓN.	17
FIGURA 2.10.- RANGO DE FRECUENCIAS ACCESIBLES PARA DIFERENTES TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	20
FIGURA 2.11.- GRAFICA ESQUEMÁTICA DEL COMPORTAMIENTO DEL DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO DE UNA PARTÍCULA DE PRUEBA EN MEDIO VISCOELÁSTICO.	21
FIGURA 3.1.- BOSQUEJO DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS HIDROFOBAMENTE MODIFICADOS: A) CADENA PRECURSORA (POLIACRILAMIDA), B) <i>PA</i> MULTIUNIONES.	23
FIGURA 3.2.- REACCIONES DE SÍNTESIS: A) POLIACRILAMIDA, B) COPOLÍMERO TIPO MULTIUNIONES.	24
FIGURA 3.3.- A) COMPONENTES PRINCIPALES DEL REÓMETRO. B) IMAGEN REAL DEL REÓMETRO MCR 300 MARCA ANTON-PAAR PHYSICA.	27
FIGURA 3.4.- ESQUEMA DE LA GEOMETRÍA CONO-PLATO (CP50-1).....	27
FIGURA 3.5.- ESQUEMA DEL ARREGLO ÓPTICO UTILIZADO EN LA MEDICIÓN DE DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ [32].	29

Tabla de Graficas

GRÁFICA 4.1.- PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS LINEALES DE LA SOLUCIÓN DE <i>PA</i> MULTIUNIONES A UNA CONCENTRACIÓN DEL 3% EN PESO A 20°C.....	31
GRÁFICA 4.2.- MODULO ELÁSTICO (SÍMBOLOS CERRADOS) Y MODULO VISCOZO (SÍMBOLOS ABIERTOS) DE SOLUCIONES DE <i>PA</i> MULTIUNIONES AL 3% CON PARTÍCULAS DISPERSAS EN EL MEDIO A CONCENTRACIONES DE 0.001% EN PESO A 20°C. TAMBIÉN ES GRAFICADO EL ERROR DEL 15% TOMANDO COMO REFERENCIA LA MEDICIÓN SIN PARTÍCULAS.....	32
GRÁFICA 4.3.- ESCALA LOG-LOG DE LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DE INTENSIDADES. SOLUCIONES DE PARTÍCULAS COLOIDALES EN MEDIO ACUOSO EN CONCENTRACIÓN DE 0.001% A 20°C.....	34
GRÁFICA 4.4.- ESCALA LOG-LOG DE LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DE CAMPOS. SOLUCIONES DE PARTÍCULAS COLOIDALES EN MEDIO ACUOSO EN CONCENTRACIÓN DE 0.001% A 20°C.....	35
GRÁFICA 4.5.- ESCALA LOG-LOG DEL DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO $W(t)$ DE SOLUCIONES ACUOSAS DE PARTÍCULAS COLOIDALES EN CONCENTRACIÓN DE 0.001% EN PESO A 20°C.....	36
GRÁFICA 4.6.- ESCALA SEMI-LOG DE LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DE CAMPOS $g_I(t)$. SOLUCIÓN DE <i>PA</i> MULTIUNIONES (<i>PAM-co-DOAM</i>) AL 3% CON PARTÍCULAS DE 0.3, 0.6 Y 1.0 μ m A 0.001% A 20°C...37	37
GRÁFICA 4.7.- ESCALA LOG-LOG DEL DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO DE PARTÍCULAS DISPERSAS EN UNA SOLUCIÓN DE <i>PA</i> MULTIUNIONES AL 3%. LA CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS ES DE 0.001% EN PESO A 20°C.....	38
GRÁFICA 4.8.- ESCALAMIENTO DE LAS FUNCIONES $W(t)$ POR LA CONSTANTE A (RADIO DE LAS PARTÍCULAS) PARA DIFERENTES TAMAÑOS DE PARTÍCULAS DE PRUEBA. LA CONCENTRACIÓN DE <i>PA</i> ES CONSTANTE AL 3% EN PESO A UNA TEMPERATURA DE 20°C Y LA CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS ES DE 0.001% EN PESO.....	39
GRÁFICA 4.9.- ESCALA SEMI-LOG DE LA FUNCIÓN $g_I(t)$. SOLUCIONES DE <i>PA</i> MULTIUNIONES AL 3% CON PARTÍCULAS DE 0.3 μ m EN CONCENTRACIONES DE 0.001 Y 0.002% A 20°C. SE ANEXA LA VARIACIÓN TEMPORAL DE LA INTENSIDAD DE ESTAS SOLUCIONES, CON UNA INTENSIDAD INCIDENTE ≈ 20 KHZ...41	41
GRÁFICA 4.10.- ESCALA LOG-LOG DE LA FUNCIÓN $W(t)$. SOLUCIONES DE <i>PA</i> MULTIUNIONES AL 3% CON PARTÍCULAS DE 0.3 μ m EN CONCENTRACIONES DE 0.001 Y 0.002% A 20°C.....	42
GRÁFICA 4.11.- ESCALA SEMI-LOG DE LA FUNCIÓN $g_I(t)$. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DINÁMICA TRASLACIONAL DE PARTÍCULAS DE 0.3 μ m CON 0.002% DE CONCENTRACIÓN DISPERSAS EN UNA SOLUCIÓN DE POLÍMERO ASOCIATIVO AL 3%. LA MEDICIÓN DE 20°C SE GRAFICÓ CON EL PROMEDIO Y LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE TRES MEDICIONES REALIZADAS A ESTA TEMPERATURA.....	43
GRÁFICA 4.12.- ESCALA LOG-LOG DE LA FUNCIÓN $W(t)$. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DINÁMICA TRASLACIONAL DE PARTÍCULAS DE 0.3 μ m CON 0.002% DE CONCENTRACIÓN, DISPERSAS EN UNA SOLUCIÓN DE POLÍMERO ASOCIATIVO AL 3% EN PESO. LAS LÍNEAS VERTICALES INDICAN LOS TIEMPOS CARACTERÍSTICOS EN LAS TRANSICIONES DE LAS FUNCIONES $W(t)$	44

GRÁFICA 4.13.- ESCALA SEMI-LOG DE LAS FUNCIONES $g_I(t)$. SOLUCIONES CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE POLÍMERO ASOCIATIVO MULTIUNIONES CON PARTÍCULAS DE 0.3 μ m A 0.002% EN PESO A 20°C.....46

GRÁFICA 4.14.- ESCALA LOG-LOG DE LAS FUNCIONES $W(T)$ A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE POLÍMERO ASOCIATIVO MULTIUNIONES. MUESTRAS CON PARTÍCULAS DE 0.3 μ m A UNA CONCENTRACIÓN DE 0.002% EN PESO A 20°C. LAS LÍNEAS VERTICALES INDICAN LOS TIEMPOS CARACTERÍSTICOS EN LAS TRANSICIONES DE LAS FUNCIONES $W(T)$47

GRÁFICA 4.15.- MODULO ELÁSTICO Y VISCOSO OBTENIDO CON REOLOGÍA MECÁNICA Y MICROREOLOGÍA PASIVA DE LA SOLUCIÓN DE POLÍMERO ASOCIATIVO AL 3% EN PESO CON PARTÍCULAS DE 0.3 μ m EN CONCENTRACIÓN DE 0.002% EN PESO A 20°C.....49

GRÁFICA 4.16.- MODULO ELÁSTICO $G'(\omega)$ A DIFERENTES TEMPERATURAS (15, 20, 25 Y 30°C), PARA UNA MUESTRA POLIMÉRICA AL 3% CON PARTÍCULAS DE 0.3 μ m A 0.002% EN PESO DE CONCENTRACIÓN...50

GRÁFICA 4.17.- MODULO VISCOSO $G''(\omega)$ A DIFERENTES TEMPERATURAS (15, 20, 25 Y 30°C). PARA UNA MUESTRA POLIMÉRICA AL 3% CON PARTÍCULAS DE 0.3 μ m A 0.002% EN PESO DE CONCENTRACIÓN...51

GRÁFICA 4.18.- EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO SOBRE EL MODULO ELÁSTICO EN SOLUCIONES CON PARTÍCULAS DE 0.3 μ m A 0.002% DE CONCENTRACIÓN 20°C. LAS LÍNEAS VERTICALES INDICAN LAS FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS DONDE $G'(\omega)=G''(\omega)$52

GRÁFICA 4.19.- EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO SOBRE EL MODULO VISCOSO EN SOLUCIONES CON PARTÍCULAS DE 0.3 μ m A UNA CONCENTRACIÓN DE 0.002% EN PESO A 20°C. LAS LÍNEAS VERTICALES INDICAN LAS FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS DONDE $G'(\omega)=G''(\omega)$53

1.-Introducción.

En la actualidad el interés por el estudio de polímeros asociativos (*PA*) se ha incrementado considerablemente debido a la gran cantidad de aplicaciones que tiene en diferentes sectores industriales: pinturas, cosméticos, farmacéuticas, etcétera. Principalmente estos materiales son utilizados como espesantes en diferentes productos de consumo cotidiano [1]. Sin embargo estos materiales presentan comportamientos reológicos muy complejos.

Los polímeros asociativos son macromoléculas compuestas (parte hidrófila/hidrófoba) que exhiben un comportamiento anfifílico al estar en un medio polar (agua). Este comportamiento permite al *PA* formar agregados de tamaños nanométricos. El comportamiento reológico de este tipo de materiales puede ser determinado, utilizando el tiempo de relajación terminal [2, 3].

La reología es la ciencia que estudia la deformación ó flujo de un material al estar bajo el efecto de un esfuerzo aplicado. Esta ciencia representa una herramienta útil en la caracterización y estudio estructural de diferentes tipos de materiales complejos antes mencionados. Las propiedades viscoelásticas de bulto de las soluciones poliméricas, pueden ser medidas utilizando un reómetro mecánico. Por ejemplo, estudiando la respuesta del esfuerzo a una deformación oscilatoria aplicada al material, pueden medirse los módulos elásticos y viscosos. Sin embargo esta técnica esta limitada a un rango de frecuencias muy corto debido a las limitantes de los equipos. Restringiendo el estudio dinámico estructural de los agregados a tiempos de entre 0.01 a 10 segundos.

Recientemente se ha desarrollado una técnica experimental que permite acceder a las propiedades viscoelásticas locales del material, conocida como microreología [4]. La técnica de microreología pasiva, utiliza partículas nanométricas dispersas en el medio complejo. Estas partículas presentan un movimiento browniano derivado de las fluctuaciones térmicas del sistema de estudio. Detectando la dinámica traslacional de estas partículas, es posible obtener la respuesta viscoelástica de las soluciones poliméricas. Sin embargo debido a la naturaleza térmica del método pasivo, las partículas solo ejercen deformaciones muy pequeñas a las redes poliméricas. En el

método activo de la microreología es posible aplicar deformaciones más amplias, debido a que las propiedades viscoelásticas locales son determinadas manipulando activamente las partículas de prueba con campos magnéticos, eléctricos o por contacto directo.

La técnica de dispersión de luz, permite detectar la dinámica traslacional de las partículas de prueba, dispersas en soluciones acuosas de polímero asociativo. Esta técnica permite acceder a frecuencias de 10 a 100,000 s⁻¹. Una de las ventajas de esta técnica es que requiere de poca cantidad de muestra, y al ser un método no invasivo permite la recuperación de la muestra [5, 6].

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades viscoelásticas de un polímero asociativo tipo multiuniones (PAM-co-DOAM) en solución acuosa. Estas propiedades fueron determinadas utilizando reología mecánica y microreología obtenida con dispersión de luz. Las propiedades viscoelásticas locales se midieron con el uso de partículas de poliestireno dispersas en el medio polimérico. Para determinar los módulos elásticos y viscosos se utilizó un método analítico basado en leyes de potencias de las derivadas logarítmicas de los desplazamientos cuadráticos medios de las partículas de prueba. Estos resultados son comparados con reología convencional con la finalidad de establecer la validez de la técnica. Además se estudió el efecto de la temperatura y la concentración de polímero asociativo en las propiedades viscoelásticas de las soluciones poliméricas.

En el segundo capítulo se hace una revisión de la teoría y conceptos relacionados con la dinámica de polímeros, reología mecánica, dispersión de luz y microreología. En el capítulo tercero se da a conocer los protocolos de limpieza del material utilizado en la manipulación de las muestras, así como las características de los diferentes instrumentos de medición utilizados. El capítulo cuarto se reserva para mostrar y discutir los resultados obtenidos con reología mecánica, dispersión dinámica de luz, y del análisis microreológico. Para finalizar en el capítulo quinto se presentan las conclusiones de la tesis y son comentadas algunas perspectivas del trabajo de investigación.

2.-Marco Teórico.

En este capítulo se presentan algunas definiciones y generalidades necesarias para llevar a cabo un estudio sistemático del comportamiento viscoelástico de polímeros hidrofobicamente modificados en solución acuosa.

2.1.- Polímeros Asociativos.

Los *polímeros hidrofobamente modificados (HPAM por sus siglas en inglés) ó polímeros asociativos (PA)*, son macromoléculas orgánicas con características *anfifílicas*. Básicamente estas macromoléculas están constituidas por una cadena lineal precursora con propiedades afines al solvente (*hidrofílico*) y grupos químicos con poca o nula afinidad al solvente (*hidrófobos*) localizados a los extremos y/o a largo de la cadena precursora [7].

Esta característica permite la formación de agregados tipo micelas al estar en solución acuosa. A modo de ejemplo se presenta en la figura 2.1 un agregado tipo *flor* compuesto por el ensamble de polímeros tipo “telequérico” (hidrófobos a los extremos), donde el contorno de los pétalos esta formado por las cadenas lineales del polímero y el núcleo por la concentración de los grupos hidrófobos [8, 9].

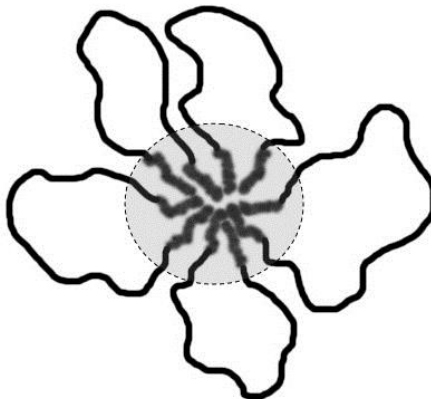


Figura 2.1.- Formación de agregado tipo flor del PA telequérico en solución acuosa.

Este tipo de formación es debido a que los componentes hidrófobos del polímero asociativo, intentan minimizar el contacto con el agua. Por efecto de las fluctuaciones térmicas del medio, la formación de los agregados no se mantiene constante, continuamente los hidrófobos entran y salen del núcleo creando nuevas uniones con otros agregados (*puentes de enlaces*) [10, 11].

2.1.1.- Efecto de la concentración en las propiedades reológicas de una solución acuosa de polímero asociativo.

Al incrementar la cantidad de *PA* presente en el medio, se va formando una red compleja de agregados, pasando la solución de un estado diluido a un régimen semi-diluido, caracterizado por un aumento súbito en la viscosidad del medio [11]. Un esquema de esta transición puede observarse en la figura 2.2, donde se utiliza la formación de agregados tipo flor como un comportamiento emblemático de las diferentes familias de polímero asociativo.

En el régimen diluido, las cadenas de polímeros asociativos están dispersos en el medio acuoso aislados de toda interacción con otras cadenas. A medida que la cantidad de polímero aumenta en el medio, se reduce la distancia entre cadenas dando pie a la formación de agregados (i.e. tipo flor). A esta cantidad polímero asociativo se le conoce como Concentración Micelar Crítica (CMC), herencia de la ciencia de surfactantes y particularmente presenta una viscosidad muy cercana a la del agua (ver figura 2.2) [12].

En el régimen semi-diluido la concentración propicia el entrecruzamiento entre otros agregados enlazados por puentes de enlace. A este estado se le conoce como Concentración de Agregación Crítica (CAC), y es característica por el aumento en la interacción intermolecular de los agregados del polímero asociativo. Elevando considerablemente la viscosidad en comparación con el régimen diluido. El grado de incremento en la viscosidad es característico del tipo y peso molecular del polímero asociativo y obedece a leyes de potencias en el régimen semi-diluido concentrado [13].

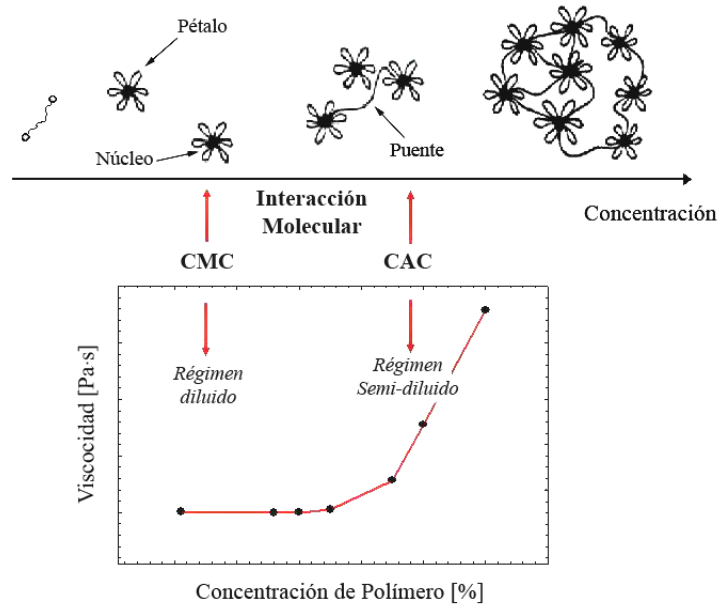


Figura 2.2.- Comportamiento de la viscosidad por efecto del incremento en la concentración de polímero asociativo.

2.1.2.- Efecto de la temperatura.

La formación de agregados es un proceso dinámico donde la cantidad de energía térmica presente en el medio influye directamente en la creación de nuevos puentes de enlace. Los polímeros asociativos son sistemas afectados por la temperatura y está relacionada con las propiedades reológicas del medio. En el modelo *Green y Tobolsky* utilizada en redes temporales, liga proporcionalmente la densidad de enlaces activos (ó puentes de enlace) presentes entre agregados con la elasticidad del medio en un sistema en equilibrio [14-16].

$$G = \nu k_B T, \tag{2.1}$$

donde G es la elasticidad, ν es la densidad de enlaces activos y $k_B T$ la energía térmica del sistema.

2.2.- Reología.

La reología es la ciencia que estudia la relación deformación-esfuerzo de los materiales. En un material elástico el grado de deformación puede definirse utilizando el *tensor de deformación*, esta forma matemática representa los cambios en dimensiones y ángulos de un segmento cúbico del material movido de su posición de equilibrio [17, 18].

Para el caso de una deformación infinitesimal, las componentes del tensor de deformación en coordenadas rectangulares en el plano cartesiano (espacio de Lagrange), están dadas de la siguiente forma:

$$\gamma_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \right) & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \right) & \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{bmatrix}, \quad (2.2)$$

donde la primera línea del tensor representa la proyección de la deformación a lo largo del eje x_1 y así sucesivamente. La variable x_i denota la coordenada en el punto donde se aplica la deformación ($x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$) y u_i es el desplazamiento neto derivado de la deformación, es decir $u_i = x_i - x_i^0$, donde x_i^0 es el punto del estado en reposo. El tensor de velocidad de corte $\dot{\gamma}_{ij}$ se formula derivando la *velocidad de desplazamiento* ($v_i = \partial u_i / \partial t$).

De manera análoga al tensor de deformación se puede definir el *tensor de esfuerzo* para representar las fuerzas actuando en diferentes caras y en diferentes direcciones del elemento cúbico desplazado. En forma matricial, se representa como:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}, \quad (2.3)$$

donde σ_{ij} es la componente paralela a la dirección j de la fuerza aplicada por unidad de área actuando sobre la cara del elemento cúbico perpendicular a la dirección i (ver la figura 2.3). Los esfuerzos normales σ_{ij} son tomados como negativos en una compresión y positivos para una tensión. Para el caso de una deformación uniforme (homogénea), las componentes del tensor de esfuerzo y de deformación no dependen de la posición y son independientes de x_i .

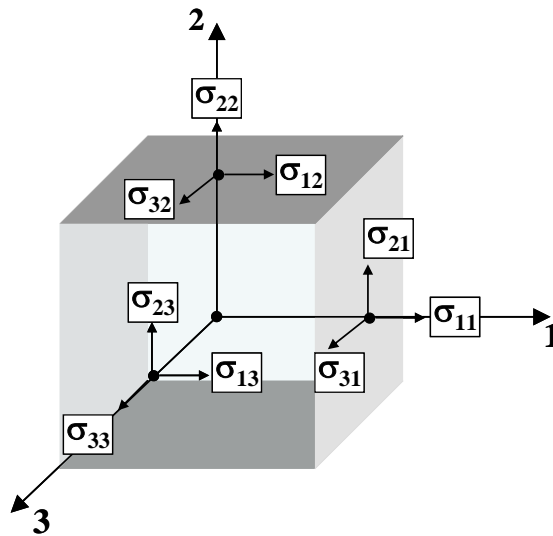


Figura 2.3.- Componentes del tensor de esfuerzo.

Una manera sencilla de visualizar este comportamiento se logra aplicando una deformación simple al elemento cúbico, esto se logra al desplazar dos caras opuestas en una dirección dada. Por convención el plano superior 1-3 se desliza en la dirección 1 como se muestra en la figura 2.4.

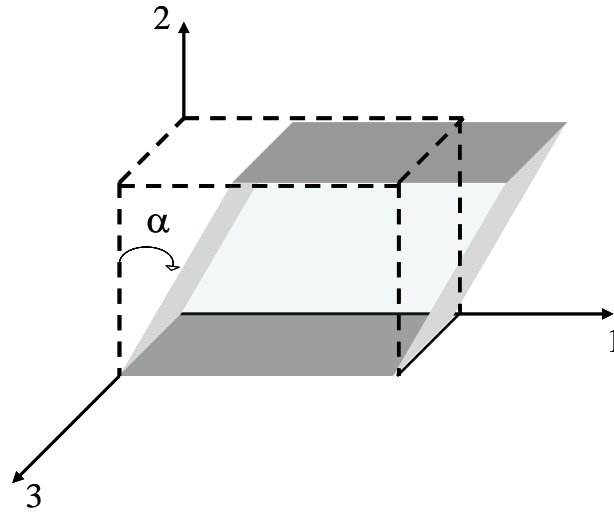


Figura 2.4.- Ilustración de una deformación de corte simple a un elemento cúbico.

Las formas del tensor de deformación y de esfuerzo se tornan muy simples bajo estas condiciones, resultando:

$$\gamma_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_{12} & 0 \\ \gamma_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.4)$$

con $\gamma_{12} = \gamma_{21} = \partial u_1 / \partial x_2$. Y el tensor de esfuerzo toma la siguiente forma:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} -P & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{bmatrix}, \quad (2.5)$$

donde $\sigma_{21} = \sigma_{12}$ y P es la presión hidrostática. La deformación γ_{21} y el esfuerzo σ_{21} son dependientes del tiempo y están relacionadas con la ecuación constitutiva para la viscoelasticidad lineal en función del tiempo:

$$\sigma_{21}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}_{21}(t') dt', \quad (2.6)$$

donde $\dot{\gamma}_{21} = \partial\gamma_{21}/\partial t$ es la velocidad de corte y la función $G(t)$ es el *modulo de relajación*. El modulo de relajación es la medida de distensión del esfuerzo aplicado en un material deformado y de ella podemos obtener la *función de memoria* característica del sistema viscoelástico [3]:

$$m(t) = -\frac{dG(t)}{dt}. \quad (2.7)$$

Para este caso, se asume que los cambios secuenciales en la deformación son aditivos (superposición de Boltzmann).

2.2.1.- Reología Lineal Oscilatoria.

Como complemento de experimentos dependientes del tiempo, se utiliza un esfuerzo oscilatorio que perturbe la muestra y se aplica de forma sinusoidal a una frecuencia ω dada ($\omega = 1/t$). La dinámica oscilatoria provee mayor información del comportamiento reológico del material a tiempos muy cortos y es equivalente a las mediciones en estado transitorio.

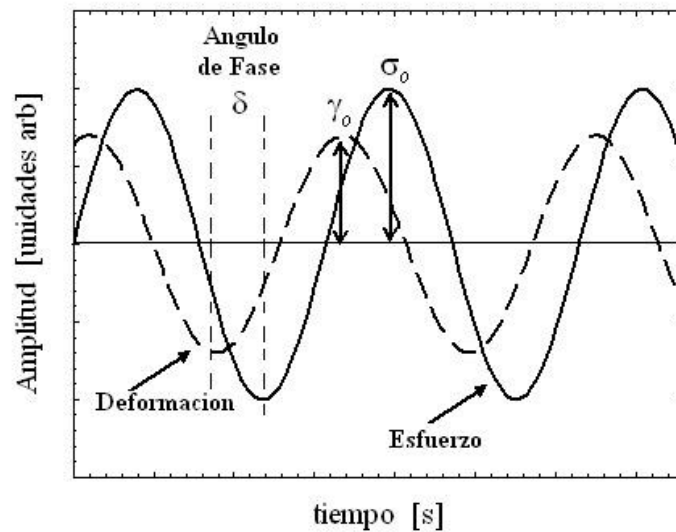


Figura 2.5.- Relación deformación-esfuerzo para un material viscoelástico.

Al aplicar un esfuerzo oscilatorio a un material viscoelástico con *comportamiento lineal*, la deformación tendrá una variación periódica sinusoidal. Este comportamiento puede observarse en la figura 2.5.

Este comportamiento queda descrito con la siguiente ecuación:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t, \quad (2.8)$$

donde γ_0 es la amplitud de la deformación. Derivando respecto al tiempo obtenemos la velocidad de corte:

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cos \omega t. \quad (2.9)$$

Sustituyendo la ecuación (2.9) en la ecuación (2.6) y haciendo el cambio de variable $t - t'$ como s , tendremos

$$\sigma(t) = \int_0^\infty G(s) \omega \gamma_0 \cos[\omega(t-s)] ds. \quad (2.10)$$

Aplicando condiciones a la frontera de integración, y resolviendo la integral de la ecuación (2.10) encontramos la siguiente expresión

$$\sigma = \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t). \quad (2.11)$$

Las funciones G' y G'' son el *modulo de almacenamiento* y el *modulo de disipación* de la energía durante la deformación, también conocidas como *modulo elástico* y *modulo viscoso* respectivamente. Ambas funciones, están definidas de la siguiente manera:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(s) \sin(\omega s) ds, \quad (2.12)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega s) ds. \quad (2.13)$$

La función $G'(\omega)$ se encuentra en fase con la deformación γ y la función $G''(\omega)$ esta fuera de fase $\delta = 90^\circ$ en un material viscoelástico perfecto, por esta razón σ tiene un comportamiento periódico con ω pero esta fuera de fase con la deformación γ . La relación de estas dos funciones con el *ángulo de fase* δ es la siguiente:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}. \quad (2.14)$$

Estas relaciones son válidas solo en el rango de bajas deformaciones donde el material tiene un comportamiento lineal mecánico en la relación deformación-esfuerzo.

Una forma conveniente de escribir la deformación y esfuerzo oscilatorio es en términos de variables complejas, quedando definidas como:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma^*}{\gamma^*}, \quad (2.15)$$

donde G^* es el *módulo complejo* y su magnitud esta dado por:

$$|G^*| = \sigma_0 / \gamma_0 = (G'^2 + G''^2)^{1/2}. \quad (2.16)$$

Otra función interesante y muy utilizada en la descripción de materiales viscoelásticos, es la *viscosidad compleja*, relacionada en términos del módulo complejo G^* y la frecuencia ω , esta viscosidad tiene la siguiente forma:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega}. \quad (2.17)$$

2.3.- Dispersión Dinámica de Luz.

La técnica de dispersión dinámica de luz se utiliza para estudiar sistemas formados por coloides, y permite el análisis de las propiedades dinámicas del sistema recopilando la información derivada de sus fluctuaciones térmicas [19]. En un experimento de dispersión dinámica de luz, se hace incidir un haz de láser monocromático (*longitud de onda* λ constante) con una polarización determinada a través de un material, el haz de luz es detectado a un ángulo θ respecto la dirección del haz incidente. La intersección entre el haz de luz incidente y el dispersado forman el *volumen de dispersión* a nivel local, en este volumen se encuentra la cantidad de materia de la suspensión coloidal encargada dispersar el haz de luz, (*densidad microscópica de partículas*) [20]. En la figura 2.6 se muestra un esquema de la geometría utilizada en dispersión de luz.

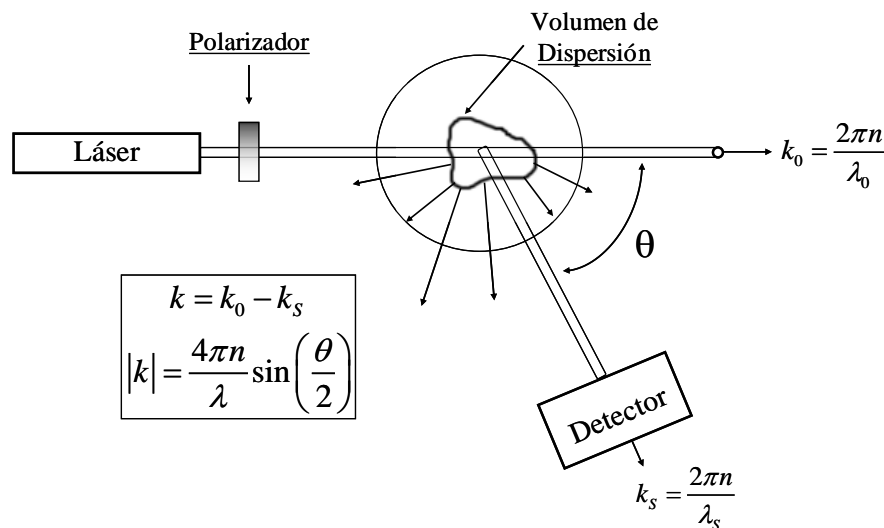


Figura 2.6.- Esquema de dispersión de luz propuesto por Pécora y Berne en 1990 [21].

La dirección de polarización define la componente normal del plano de dispersión. Los experimentos de dispersión de luz se realizan respetando el plano de dispersión, así todos los elementos involucrados como el haz del láser, el detector, y la muestra están colocados a nivel con el plano de dispersión.

Para el caso particular donde la suspensión coloidal tenga un estado dieléctrico no absorbente, la dispersión será elástica. Esto significa que la longitud de onda dispersada

λ_s será igual a la longitud de onda incidente λ_0 (entonces $\lambda = \lambda_0 = \lambda_s$). En esta condición se define el *vector de onda incidente* k_0 y el *vector de onda dispersado* k_s con la siguiente forma:

$$|k_0| = |k_s| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.18)$$

Del arreglo geométrico (figura 2.6) podemos definir el denominado *vector de dispersión* k basados en los vectores de onda dispersada e incidente de la siguiente manera:

$$|k| = |k_0 - k_s| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left[\frac{\theta}{2}\right], \quad (2.19)$$

donde n es el índice de refracción del medio. El vector de onda k relaciona la longitud de onda incidente λ con el *ángulo de dispersión* θ .

Para el desarrollo de la dispersión dinámica de luz se condiciona a que la suspensión coloidal sea lo suficientemente diluida tal que exista una dispersión simple, es decir cada fotón del haz dispersado solo haya pasado por una colisión dentro de la muestra. Bajo esta condición podemos encontrar una expresión para la magnitud del campo eléctrico dispersado relacionada con la densidad microscópica de partículas en el volumen dispersor. Para este fin consideremos una onda plana monocromática incidiendo sobre un arreglo de partículas puntuales distribuidas en el medio. Este arreglo dispersa la onda incidente sin afectar la longitud de onda λ ni su fase. Esto significa que la magnitud del campo eléctrico dispersado en cierta dirección será igual a la suma de los campos eléctricos dispersados en la misma dirección. Ver la figura 2.7.

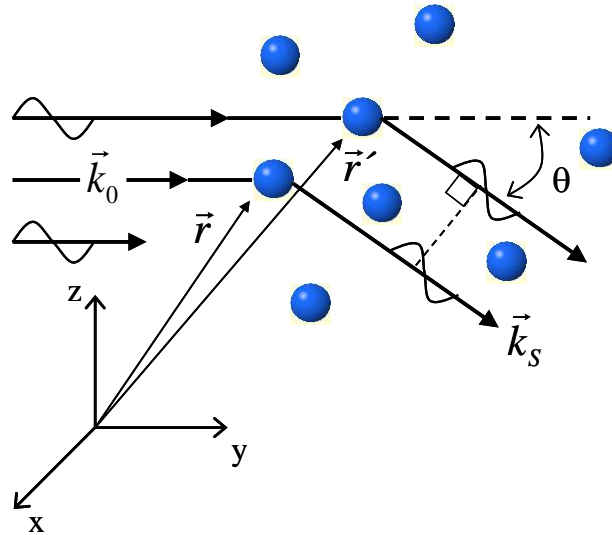


Figura 2.7.- Representación esquemática de la dispersión de luz por un arreglo de partículas puntuales.

Del esquema anterior se observa que la diferencia de fase de la luz dispersada por un par de puntos queda dependiente de la posición relativa en el espacio de estos puntos. Al igual que la dirección donde se este midiendo la magnitud del campo eléctrico. Esto significa que a medida que las posiciones relativas cambian, las diferencias de fases de la magnitud del campo eléctrico dispersado también cambiarán. Por lo tanto la medición del campo eléctrico total cambiará. Este fenómeno hace tan importante la técnica de dispersión de luz en el estudio de sistemas microscópicos debido a que la medición del campo eléctrico contiene información de las posiciones relativas de las partículas puntuales dispersoras y de las fluctuaciones temporales en la densidad microscópica de las partículas en el volumen dispersor.

El campo eléctrico en términos de la posición y del tiempo de una onda plana queda definido de la siguiente manera:

$$E_0(r,t) = E_0 e^{i(k_0 \cdot r - \omega t)}, \quad (2.20)$$

donde E_0 es la magnitud del campo incidente, ω es la frecuencia de propagación de la onda y k_0 el vector de onda. La ecuación (2.20) satisface las ecuaciones de Maxwell, dentro y fuera del medio dispersor.

La expresión para el campo eléctrico dispersado incidente al detector para el caso específico de un medio dispersor (partículas y medio circundante) con propiedades dieléctricas lineales (constante dieléctrica igual a la del medio ϵ_f) y permeabilidad magnética igual a la del vacío, se describe en la siguiente ecuación:

$$E_s(r, k_0 - k_s) = E_0 \cdot \frac{k_0^2 e^{[ik_0 r]}}{4\pi r} \cdot T(k_s) \cdot \sum_{j=1}^N B_j(k_0 - k_s) e^{[(k_0 - k_s) \cdot r_j]}, \quad (2.21)$$

donde hemos abreviado,

$$T(k_s) = \hat{\mathbf{I}} - \hat{k}_s \hat{k}_s. \quad (2.22)$$

La ecuación (2.22) representa la proyección sobre el plano perpendicular al vector de onda dispersado k_s . El símbolo $\hat{\mathbf{I}}$ denota la matriz unitaria, mientras que $\hat{k}_s = k_s/k_0$ es el vector unitario en la dirección k_s . La matriz $B_j(k_0 - k_s)$ es la *amplitud de dispersión* de la j -ésima partícula coloidal. Esta matriz depende enteramente de las propiedades ópticas de la partícula y para el caso de partículas no-esféricas, dependerá también de su orientación [22].

Es posible deducir una expresión de la intensidad de la luz dispersada incidente al detector en términos del campo eléctrico dispersado, esta ecuación tendría la siguiente forma:

$$i(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} (E_s(t) \cdot \hat{n}_s)(E_s^*(t) \cdot \hat{n}_s), \quad (2.23)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, ϵ_f la constante dieléctrica del medio y \hat{n}_s es la dirección de polarización de la luz detectada. Un cambio en la configuración de las partículas afecta la interferencia en el campo eléctrico dispersado como vimos anteriormente, pero también cambia instantáneamente la intensidad dispersada $i(t)$. La variación temporal de la intensidad fluctúa alrededor de un valor medio debido al movimiento browniano traslacional y/ó rotacional (ver la figura 2.8).

Para partículas esféricas independientes de la orientación, la intensidad dispersada en un instante dado es

$$i(k,t) \propto \sum_{i,j=1}^N e^{\{ik \cdot (r_i(t) - r_j(t))\}} = |\rho(k,t)|^2, \quad (2.24)$$

donde $k = k_0 - k_s$ y la cantidad $\rho(k,t)$ es la transformada de Fourier de la densidad microscópica de partículas en el volumen de dispersión, y tiene la siguiente forma:

$$\rho(r,t) = \sum_{j=1}^N \delta(r - r_j(t)), \quad (2.25)$$

donde r es la posición del detector. En la práctica la cantidad descrita en la ecuación (2.24) es la variable utilizada para la detección del fenómeno de dispersión de luz.

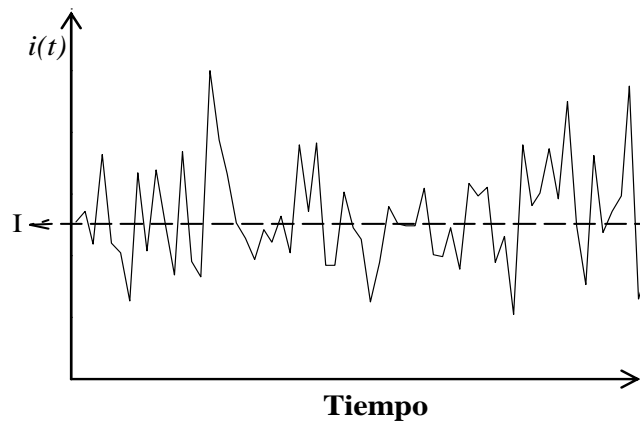


Figura 2.8.- Variación temporal de la intensidad.

2.3.1.- Función de Autocorrelación.

En mecánica estadística se utilizan las funciones de correlación para representar el grado en que dos propiedades se encuentran correlacionadas en un periodo de tiempo. Para dispersión de luz podemos considerar una propiedad A que dependa de las posiciones y momentos de todas las partículas del sistema. Debido a que estas partículas se encuentran en constante movimiento por fluctuaciones térmicas, sus posiciones y momentos evolucionan en el tiempo, por lo tanto también la propiedad A [23].

La función de autocorrelación para la propiedad A esta definida como:

$$\bar{A} = \langle A(0)A(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t)A(t+\tau)dt, \quad (2.26)$$

donde $\langle \dots \rangle$ denota el promedio temporal sobre el tiempo total de medición T . El símbolo τ es el *tiempo de retardo* e indica el tiempo de demora entre dos mediciones. La figura 2.9 muestra la variación de la propiedad A en el tiempo. En la práctica esta propiedad A es la *intensidad de dispersión* censada por el detector colocado a un ángulo definido.

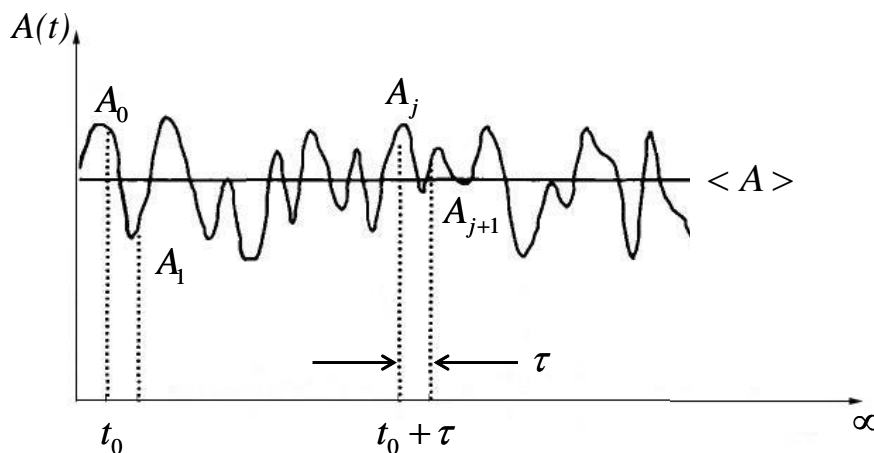


Figura 2.9.- Esquema de medición de la función de autocorrelación.

Para sistemas ergódicos el promedio temporal de las intensidades es igual al promedio de un ensemble en equilibrio. Para estos sistemas la medición en el tiempo de intensidades tiene una función de autocorrelación definida de la siguiente manera:

$$g_2(k, t) = \frac{\langle I(k, t)I(k, t + \tau) \rangle}{\langle I(k, t) \rangle^2}. \quad (2.27)$$

La ecuación (2.27) esta normalizada por el factor en el denominador. Dado que hablamos de un sistema ergódico podemos convertir la función de correlación de intensidades en la función de *correlación de campos* $g_1(k, t)$ utilizando la relación *Siegert* dada a continuación:

$$|g_1(k, t)| = \sqrt{\frac{g_2(k, t) - 1}{\beta}}, \quad (2.28)$$

donde β es el *factor de coherencia* del láser dependiente del arreglo óptico del experimento, típicamente tiene el valor cercano a 1.

Para sistemas muy diluidos donde las partículas tienen una difusión libre, la función de correlación de campos decae en forma exponencial, este decaimiento es determinado por el desplazamiento cuadrático medio de los puntos dispersores con la siguiente forma:

$$g_1(k, t) = e^{-k^2 W(t)}, \quad (2.29)$$

donde k es el *vector de dispersión* y $W(t)$ es el *desplazamiento cuadrático medio* definido como:

$$W(t) = \langle |r(0) - r(t)|^2 \rangle = \langle \Delta r^2(t) \rangle. \quad (2.30)$$

Para partículas no-interactuantes y difundiéndose en las tres dimensiones en un medio puramente viscoso, el desplazamiento cuadrático medio es

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6D_0 t, \quad (2.31)$$

donde D_0 es el *coeficiente de difusión Stokes-Einstein* y está dado en términos de la energía térmica del sistema $k_B T$ de la siguiente manera

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi a \eta}, \quad (2.32)$$

donde a es el *radio hidrodinámico* de las partículas y η la viscosidad del medio [20].

A partir de la ecuación (2.32) pueden deducirse las expresiones para obtener las propiedades viscoelásticas locales, partiendo de la hipótesis de que la dinámica traslacional de los coloides se realiza en un medio viscoelástico. De esta forma, se sustituirá la viscosidad η , por una viscosidad compleja $\eta^*(\omega)$ que represente el almacenamiento y disipación de la energía del material.

$$\eta^*(\omega) = G^*(\omega) \cdot t \quad (2.33)$$

2.4.- Microreología.

Microreología es una rama de la reología utilizada para estudiar un sin número de materiales complejos con propiedades viscoelásticas [5]. En la literatura se consideran dos clases de técnicas experimentales: 1) microreología activa, denominada por medir las propiedades viscoelásticas interactuando con la muestra de estudio: pinzas ópticas, microscopía de fuerza atómica, pinzas magnéticas, etcétera. 2) La microreología pasiva utiliza técnicas experimentales que exhiban la naturaleza browniana de los coloides, al utilizarlas como partículas trazadoras del medio, para la deducción de sus propiedades viscoelásticas. La dispersión dinámica de luz (*DLS*), videomicroscopía, microscopía difusiva de onda (*DWS*), son solo algunos ejemplos de técnicas utilizadas en microreología pasiva [6]. En la figura 2.10 se muestra un esquema comparando las magnitudes de resolución de tres diferentes técnicas experimentales; reología mecánica, *DLS* y *DWS*.

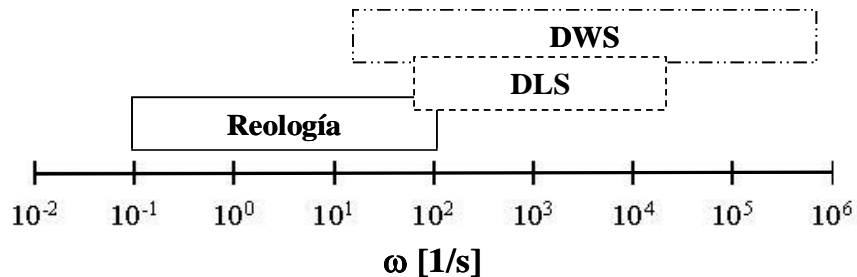


Figura 2.10.- Rango de frecuencias accesibles para diferentes técnicas experimentales.

El *modulo complejo* ó *viscoelástico* G^* , puede obtenerse utilizando la dependencia de la frecuencia aplicada a la ecuación generalizada de Stokes-Einstein:

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a i \omega \Im\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\}}, \quad (2.34)$$

donde $k_B T$ es la energía térmica del sistema, a es el radio de la partícula. ω es la frecuencia en el *espacio de Fourier* ($\omega = 1/t$) y el símbolo $\Im\{\dots\}$ denota la *transformada de Fourier* aplicado al desplazamiento cuadrático medio $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ [24].

Para el análisis de la ecuación (2.34) se utiliza cómputo numérico para la transformación de Fourier. Este cálculo presenta errores numéricos debido a que el tiempo de medición se realiza sobre un período finito.

Thomas G. Mason (2000) publicó un método analítico para el desarrollo del análisis microreológico [25]. En esta propuesta se estima analíticamente los módulos viscoelásticos utilizando leyes de potencia para describir el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio. El comportamiento de la ley de potencias queda determinado directamente por las derivadas logarítmicas del desplazamiento cuadrático medio, evitando el desarrollo de transformaciones numéricas.

En la figura 2.11 se muestra el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio de una partícula moviéndose en un material viscoelástico. La pendiente o derivada logarítmica de $W(t)$ es igual a la unidad mientras la partícula se difunde en un medio puramente viscoso, y para un medio elástico puro la derivada logarítmica de $W(t)$ será cero. Entonces en un medio viscoelástico el comportamiento de la derivada logarítmica de $W(t)$ estará entre 0 y 1 [26].

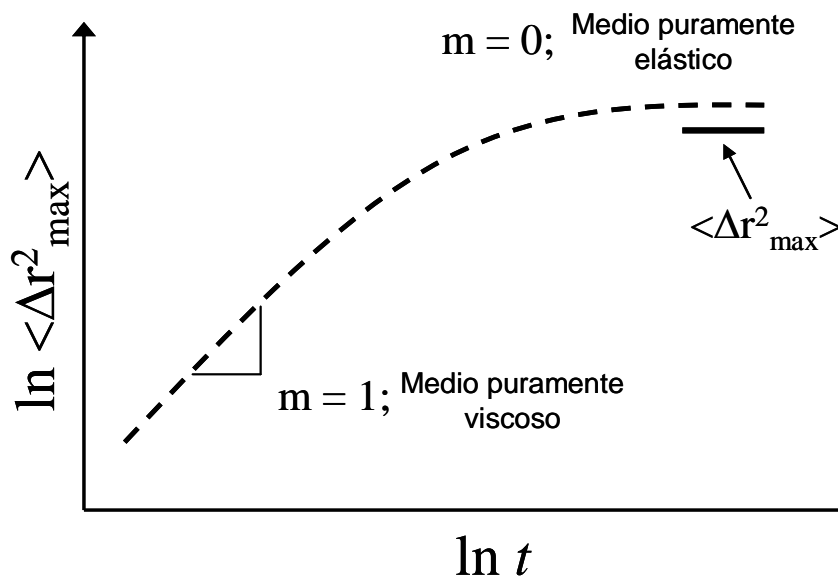


Figura 2.11.- Grafica esquemática del comportamiento del desplazamiento cuadrático medio de una partícula de prueba en medio viscoelástico.

Los módulos viscoelásticas son definidos por *Mason* de la siguiente forma:

$$G'(\omega) = |G^*(\omega)| \cos \left[\frac{\pi\alpha(\omega)}{2} \right], \quad (2.35)$$

$$G''(\omega) = |G^*(\omega)| \sin \left[\frac{\pi\alpha(\omega)}{2} \right], \quad (2.36)$$

con

$$|G^*(\omega)| \approx \frac{k_B T}{\pi a \langle \Delta r^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha(\omega)] \Big|_{t=1/\omega}}, \quad (2.37)$$

la ecuación (2.35) es el modulo elástico y la ecuación (2.36) el modulo viscoso. La variable $\alpha(\omega)$ denota la derivada logarítmica de $W(t)$ a primer orden y Γ es la función gamma.

3.- Metodología Experimental.

Este capítulo se divide en tres secciones. La primera sección se reserva para la descripción fisicoquímica del polímero asociativo multiuniones estudiado en este trabajo. En la segunda sección se especifica los procedimientos de limpieza y preparación de muestras.

Por último, en la tercera sección se detallan los instrumentos de medición utilizados en reología y dispersión dinámica de luz, así como los parámetros físicos que se variaron para el estudio microreológico de los polímeros asociativos.

3.1.- Sistema de Estudio.

En este trabajo de tesis se estudió un polímero asociativo hidrofobamente modificado tipo multiuniones. El polímero está compuesto por una cadena lineal precursora de poliacrilamida (PAM) con grupos hidrófobos de 16 carbonos (dioctylamide) distribuidos a lo largo de la cadena (ver figura 3.1).

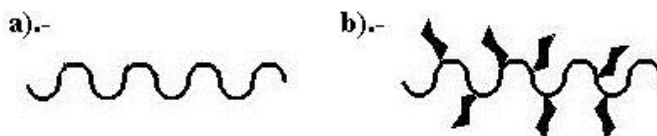


Figura 3.1.- Bosquejo de polímeros asociativos hidrofobamente modificados: a) cadena precursora (Poliacrilamida), b) PA Multiuniones.

Este polímero asociativo fue proporcionado por el Dr. Enrique Jiménez R. del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) en Saltillo, Coahuila, México. La síntesis de este polímero se realiza vía radical libre utilizando el iniciador 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) conocido como (ACVA) para propiciar la copolimerización de los monómeros hidrófobos, en este caso se utilizó el monómero

N,N-dioctylacrylamide (*DOAM*) obteniendo así el polímero asociativo que denotaremos por su composición química como: (*PAM-co-DOAM*).

En la figura 3.2 se muestra las reacciones para obtener la poliacrilamida y el polímero multiuniones.

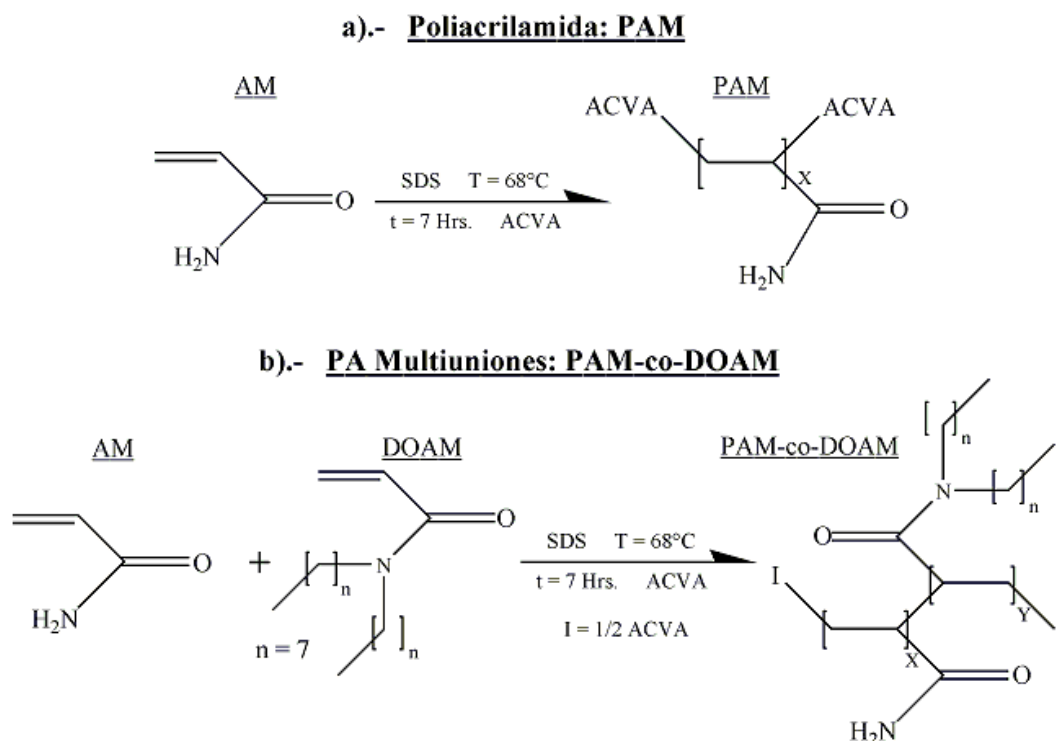


Figura 3.2.- Reacciones de síntesis: a) poliacrilamida, b) copolímero tipo multiuniones.

Para el estudio microreológico se realizaron muestras de polímero asociativo tipo multiuniones con partículas esféricas trazadoras de 0.3, 0.6 y 1.0 μm . La mezcla se realizó en solución acuosa en concentraciones de polímero de 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 y 4.0% en peso. Las concentraciones de las partículas fueron de 0.001 y 0.002% en peso. Esta concentración de partícula es suficientemente baja para no afectar las propiedades reológicas de bulto y asegurar un sistema de partículas no interactuantes.

Se utilizaron partículas de *poliestireno* (*PS*) fabricadas por la compañía *Duke Scientific*© con una polidispersidad menor al 5% respecto al diámetro de la partícula. Esto se

rectificó por mediciones de dispersión dinámica de luz en el laboratorio y se utilizó como un sistema estándar para la verificación de resultados.

3.2.- Limpieza del material y preparación de muestras.

La limpieza del material juega un rol clave en la investigación de este tipo de sistemas. La mínima presencia de residuos orgánicos, grasa o polvo modifican drásticamente los fenómenos observados en dispersión de luz. Por esta razón se debe seguir un procedimiento estandarizado de limpieza, ya sea de vidrio, óptico u otro tipo de material utilizado para la manipulación de la muestra.

El procedimiento para el lavado del material de vidrio se inicia con un enjuague abundante con agua corriente para eliminar residuos de polvo, después se prosigue con un lavado en jabón suave de la marca *ALCONOX*[®] (*Inc. New york, NY, U.S.A.*) con un pH 9.5 [27]. Posteriormente se enjuaga varias veces con agua destilada y deionizada con una resistividad de $18.2 M\Omega \cdot cm$ obtenida de un purificador de la marca *Millipore*. Por ultimo se bañan en etanol (*Fermont, Inc. Productos Químicos Monterrey*) y se deja secar en horno por varias horas a una temperatura aproximada de 70°C.

Los porta muestras utilizados en los experimentos de dispersión de luz recibieron un tratamiento diferente. Se inicia con un enjuague en agua corriente y se dejan reposar en una mezcla jabón-agua de la marca *Hellmanex*[®] *II* (*Inc. Hellma GmbH & co. KG*) especial para el lavado de material óptico. Este lavado se realizó siguiendo las instrucciones del fabricante utilizando una mezcla al 2% de concentración de jabón precalentado junto con los porta muestra a una temperatura de 30°C por 2 horas. Después se enjuaga varias veces con agua deionizada y etanol, para finalizar se colocan boca arriba en el horno a una temperatura de 60°C y se dejan secar durante 4 horas para después almacenarlos en una caja de aislamiento de la marca *Nalgene*©.

Para la preparación de las muestras estudiadas se utilizó agua con calidad deionizada de $18.2 M\Omega \cdot cm$, filtrada en un poro de $0.2\mu m$ en un filtro de *polifluoruro de vinilideno* (PVDF, modelo w/GMF de la marca Whatman[®]). De esta manera se asegura la eliminación de cualquier residuo de polvo en la muestra, crítico en las mediciones de dispersión de luz.

El cálculo de las concentraciones de polímero asociativo en las soluciones acuosas se desarrolló utilizando la siguiente ecuación:

$$\phi_{Pol} = \frac{M_{polímero}}{M_{Polímero} + M_{agua}} \times 100; \quad (3.1)$$

donde M es el peso del agua/polímero y ϕ la concentración porcentual en peso.

Una vez realizadas las muestras, se sometían a agitación mecánica (*Digital mini vortexer, VWR, U.S.A*) durante 20 minutos para después dejar reposar a una temperatura aproximada de $40^{\circ}C$ durante 5 días [28]. Estos últimos pasos se realizan con la finalidad de asegurar la homogeneidad de los componentes presentes en la muestra.

3.3.- Instrumentos de Medición.

3.3.1.- Reómetro.

Para determinar las propiedades viscoelásticas de bulto del sistema polimérico, se utilizó un reómetro de la marca *Anton-Paar Physica modelo MCR 300 (physica messtechnik GmbH, Stuttgart Germany)* con deformación controlada. En la figura 3.3 se presenta un esquema de los componentes del reómetro utilizado y una imagen física del mismo.

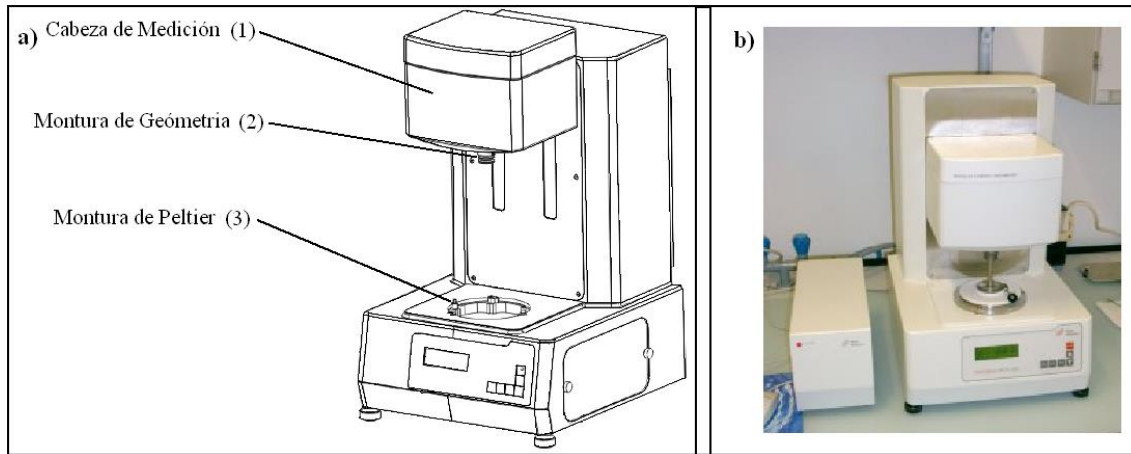


Figura 3.3.- a) componentes principales del reómetro. b) imagen real del reómetro MCR 300 marca Anton-paar Physica.

En las mediciones realizadas para este trabajo se utilizó la geometría cono-plato de 50mm de diámetro con un ángulo de contacto de 0.98° (CP50-1), optima para muestras con viscosidad por encima de los $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ [29]. En la figura 3.4 se muestra el perfil de la geometría cono-plato. Para el control de temperatura se utilizo el *peltier* (TEK150P-C), además de servir como plato para contener la muestra (figura 3.4). Este peltier mantienen una estabilidad promedio de 0.1°C y con el fin de evitar evaporación se utilizó una trampa de humedad alrededor de la muestra [30, 31].

Las mediciones reológicas realizadas a las muestras poliméricas se utilizaron las temperaturas de 15, 20, 25 y 30°C . Estas mismas temperaturas son utilizadas en la técnica de dispersión de luz con la finalidad de emparar el comportamiento viscoelástico obtenido por reología mecánica y microreología.

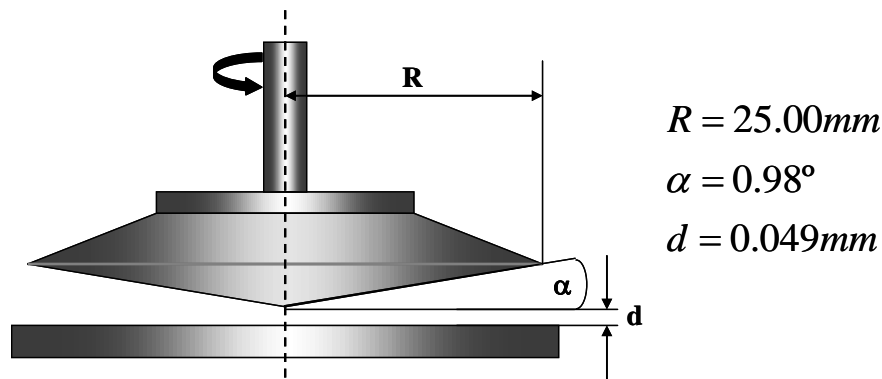


Figura 3.4.- Esquema de la geometría cono-plato (CP50-1).

Las mediciones de dinámica oscilatoria se realizaron con valores de deformación constante donde el material presenta un comportamiento lineal. Previamente se hicieron experimentos de barrido de amplitud para determinar el régimen lineal. El barrido de amplitud se realizó a diferentes valores de frecuencias para asegurar el comportamiento viscoelástico lineal en el espectro de frecuencias de la dinámica oscilatoria [18].

3.3.2.- Dispersor de Luz.

Las mediciones de dispersión dinámica de luz fueron realizadas en un instrumento ALV/DLS/SLS-5000 (ALV GmbH; Langen, Germany) utilizando un láser Helio-Neón con una longitud de onda de 632.8nm situado en el rojo visible del espectro electromagnético. El arreglo óptico es tal que el haz del láser es dirigido a la muestra utilizando dos espejos posicionadores. Una vez que el haz es reflejado por el segundo espejo este es polarizado en dirección perpendicular al plano de dispersión y además transmitido por un atenuador para controlar la intensidad del haz incidente a la muestra. El control de la intensidad es importante para impedir un daño permanente en el detector al evitar que reciba un exceso de fotones dispersados en el área de detección (*intensidad limite de dispersión $I < 500\text{kHz}$*).

El porta muestra es colocado verticalmente al centro de un goniómetro centrado al haz del láser incidente. El porta muestra queda inmerso en un recipiente de *cuarzo* con *tolueno*, este solvente tiene un índice de refracción semejante al material del porta muestra (borosilicato; $n=1.4961$ a 20°C). En la figura 3.5 se bosqueja el arreglo óptico utilizado en las mediciones de dispersión de luz. Una vez que el haz pasa por el goniómetro e incide sobre la muestra, este es dispersado en todas direcciones. Un detector es colocado en el plano de dispersión para detectar las variaciones de la intensidad de luz dispersada. Este detector tiene la capacidad de girar mecánicamente en un rango angular de 10° hasta 160° respecto rayo de luz incidente con una resolución radial de 0.1° . Para este trabajo las mediciones de dispersión dinámica de luz, se realizaron en un ángulo de detección de 90° .

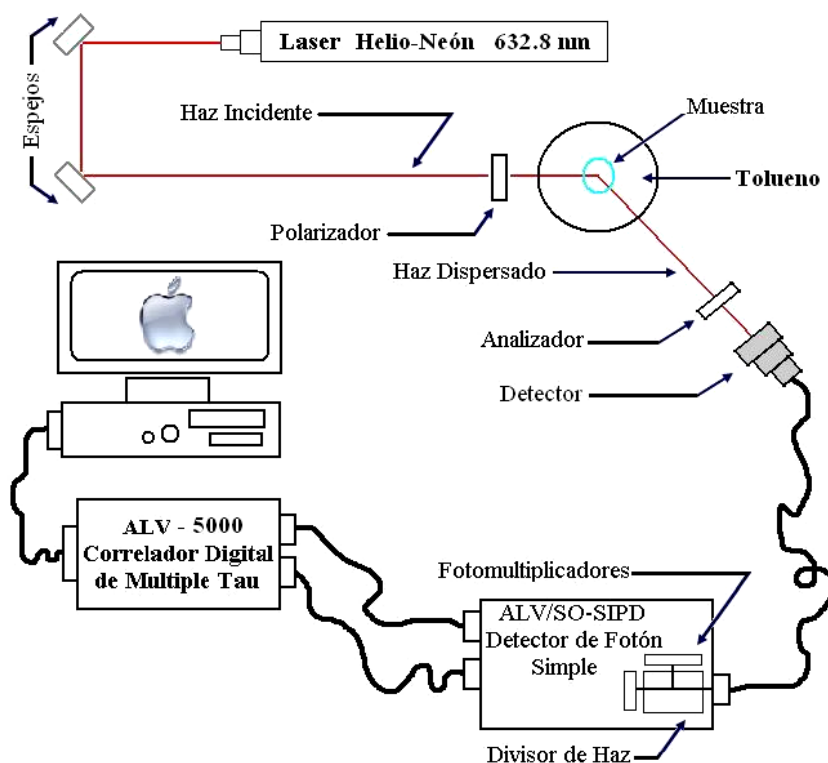


Figura 3.5.- Esquema del arreglo óptico utilizado en la medición de dispersión dinámica de luz [32].

La dispersión detectada es procesada en tiempo real con el uso de un *correlador digital Multiple Tau ALV-500*, este dispositivo permite realizar la correlación temporal entre la intensidad incidente y la intensidad dispersada con una capacidad de detección de 12.5ns hasta $50,681\text{s}$. Esta eficiencia se logra por una optimización electrónica que incorpora el uso de 320 canales para dividir la información censada por el detector.

Para lograr el control de la temperatura en la muestra, se anexa al goniómetro un baño/circulador con control de temperatura (*modelo 9505, VWR*), la temperatura es monitoreada directamente al tolueno cada cierto tiempo utilizando un termopar. El índice de refracción de la muestra es requerida por el software para incorporarlo al vector de onda. Este parámetro es medido utilizando un refractómetro de la marca *Toledo modelo RE40D*.

4.- Resultados y discusión.

En este capítulo se presentan en la primera sección los resultados obtenidos con reología mecánica de las soluciones acuosas de polímero asociativo con y sin partículas. En la segunda sección se presentan los resultados obtenidos por dispersión dinámica de luz de las soluciones poliméricas con partículas nanométricas dispersas en el medio. Para finalizar, en la tercera sección se detalla el análisis microreológico comparando los módulos viscoelásticos obtenidos con la técnica de reología mecánica y dispersión de luz.

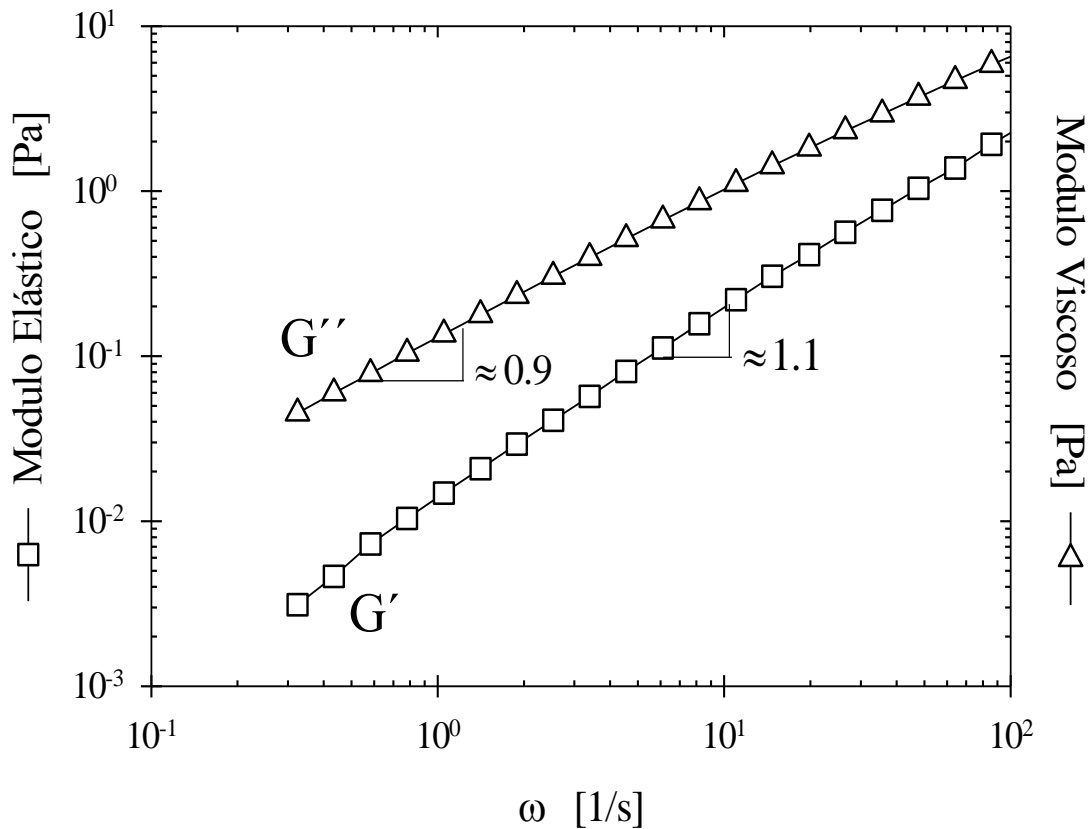
4.1.- Reología Mecánica.

Los resultados obtenidos en dinámica oscilatoria, fueron realizados en el rango de bajas deformaciones donde el material tiene un comportamiento lineal. Este rango de deformaciones fue determinado previamente estudiando el comportamiento de las muestras en un barrido de amplitudes a diferentes frecuencias, analizando el comportamiento de los módulos viscoelásticos y del esfuerzo contra deformación para estimar el rango lineal. En general, se encontró que el régimen lineal para las muestras poliméricas estudiadas con reología mecánica, se encontraba en el rango de deformaciones de $\gamma = 1$ al 10% .

4.1.1.- Comportamiento viscoelástico del PA Multiuniones en solución acuosa.

Al realizar las mediciones de barrido de frecuencia de las soluciones de polímero asociativo, encontramos que el comportamiento de los módulos viscoelásticos esta dentro del rango de frecuencias confiables del reómetro ($0.1 \leq \omega \leq 100 \text{ s}^{-1}$). En la grafica 4.1 se presentan los módulos elásticos $G'(\omega)$ y viscoso $G''(\omega)$ de la solución de

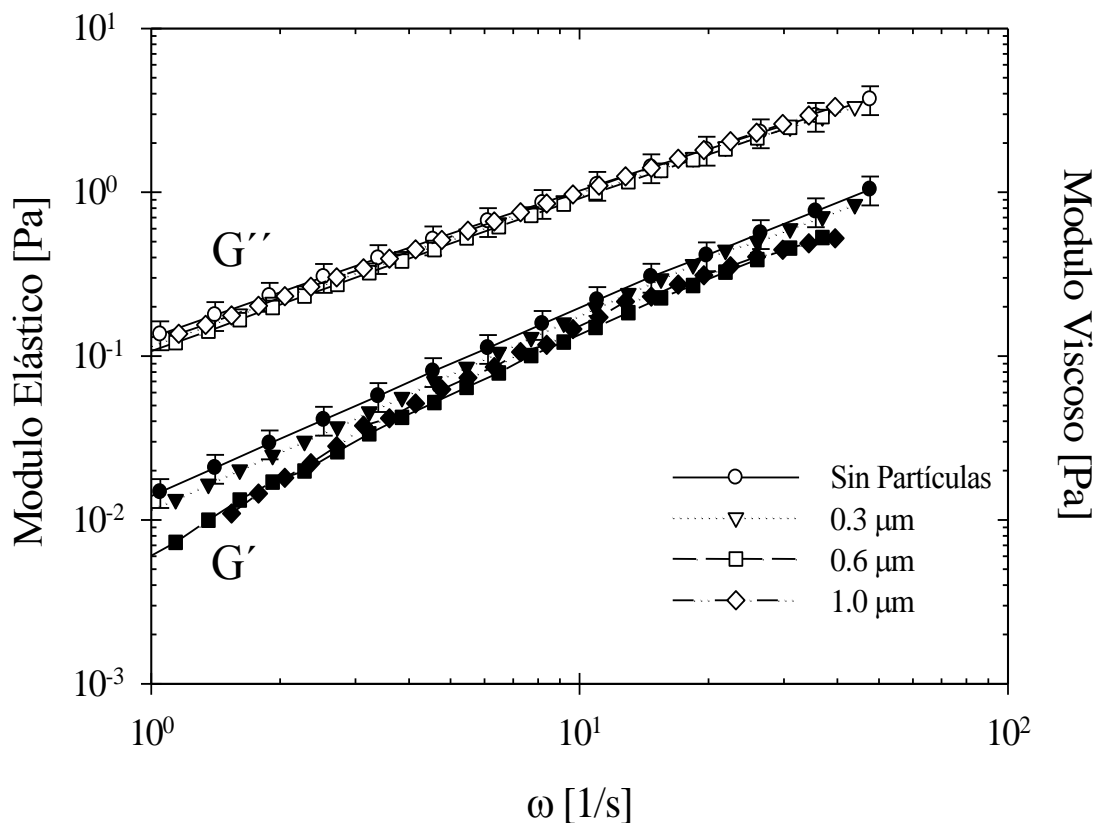
polímero asociativo multiuniones a una concentración del 3% en peso. Ambos módulos presentan una tendencia creciente en leyes de potencias, con una pendiente logarítmica próxima a 1. En el rango de frecuencias medido, el módulo viscoso contribuye más a la elasticidad del sistema al presentar una mayor magnitud en comparación con el módulo elástico acorde con la ecuación (2.16). El comportamiento de los módulos viscoelásticos a altas frecuencias quedó restringido por la limitante mecánica del reómetro, impidiendo observar un cambio de tendencia en los módulos viscoelásticos, ó inclusive un tiempo de relajación característico del sistema. Este resultado muestra la importancia de realizar un análisis microreológico con la finalidad de ampliar el rango frecuencias y poder realizar un estudio integral en la dinámica que gobiernan de las propiedades viscoelásticas de las soluciones acuosas de polímero asociativo tipo multiuniones.



Gráfica 4.1.- Propiedades viscoelásticas lineales de la solución de PA multiuniones a una concentración del 3% en peso a 20°C.

4.1.2.-Efecto del tamaño y concentración de partículas en la solución polimérica.

La mezcla de polímero asociativo y partículas nanométricas de poliestireno forman un sistema con características muy complejas en su estructuración. Por esta razón debe considerarse el efecto que tiene la presencia de las partículas de prueba dispersas en las soluciones de polímero asociativo. La finalidad es asegurar que no existan contribuciones adicionales a las propiedades viscoelásticas del medio por presencia de las partículas de prueba dispersas en el medio [33]. En la grafica 4.2 se muestra los resultados del barrido de frecuencias de soluciones de polímero asociativo al 3% en peso de concentración con y sin partículas de diferentes tamaños.



Gráfica 4.2.- Modulo elástico (símbolos cerrados) y modulo viscoso (símbolos abiertos) de soluciones de PA multiuniones al 3% con partículas dispersas en el medio a concentraciones de 0.001% en peso a 20°C. También es graficado el error del 15% tomando como referencia la medición sin partículas.

En la grafica 4.2 puede observarse que la tendencia de los módulos viscoelásticos en escala logarítmica, no son afectados por la presencia de las partículas en el medio polimérico. El error porcentual entre la medición sin partículas comparada con las soluciones con partículas no sobrepasa el 15% en el rango frecuencias de 5 a 60s⁻¹. También se realizo este análisis en muestras de polímero asociativo con partículas de 0.3μm en concentraciones de 0.002% en peso. Esta muestra presento la misma tendencia y se encontró dentro del mismo rango de error del 15% respecto a la muestra de referencia (solución sin partículas).

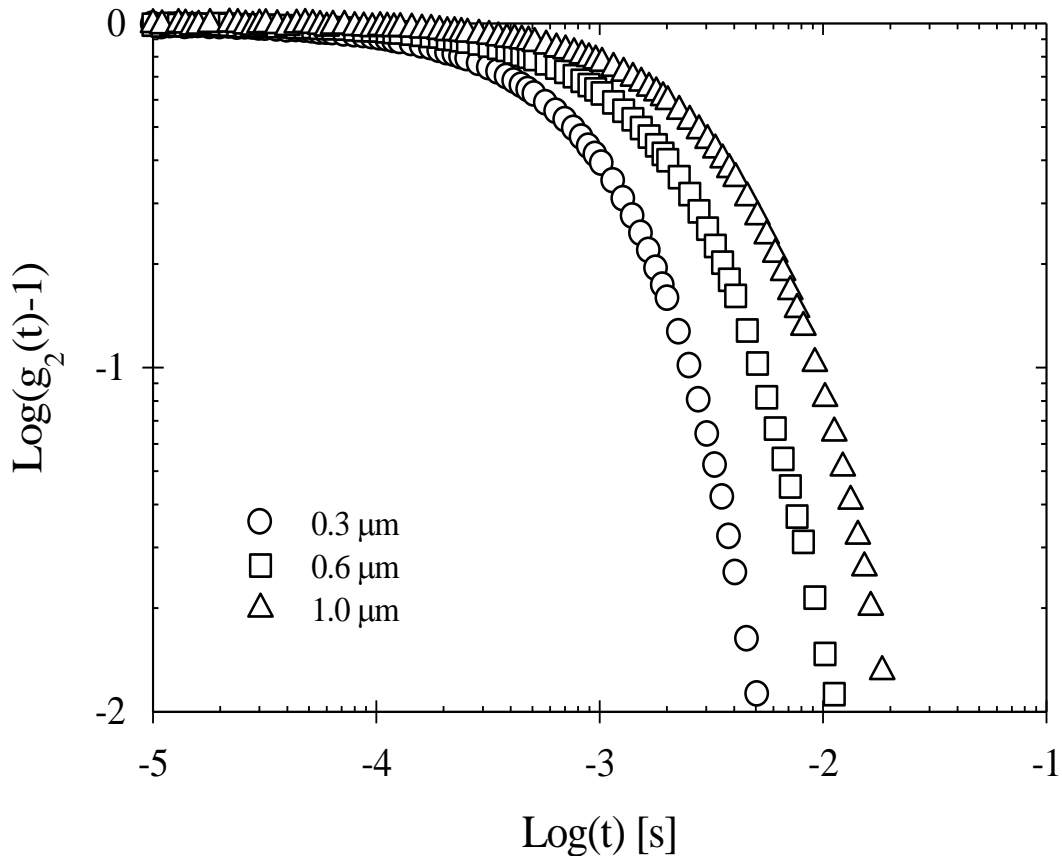
4.2.- Dispersión Dinámica de Luz.

4.2.1.- Dinámica de traslación de partículas coloidales.

Como preparación previa a las mediciones de dispersión de luz, se midió el índice de refracción de las soluciones poliméricas, y se realizaron corridas de prueba para estimar el tiempo de decaimiento de las funciones de correlación. Este tiempo es utilizado para calcular el tiempo total de medición, con una duración 10,000 veces mayor al tiempo de decaimiento de las funciones de correlación de intensidades $g_2(t)$. Este tiempo es dividido en 10 corridas con la finalidad de obtener una mayor estadística en el promedio de la función de correlación de intensidades y de campo $g_1(t)$ [34]. Además es preciso mencionar que las muestras estudiadas presentaron una apariencia transparente, evitando así efectos de dispersión múltiple en las mediciones de dispersión dinámica de luz.

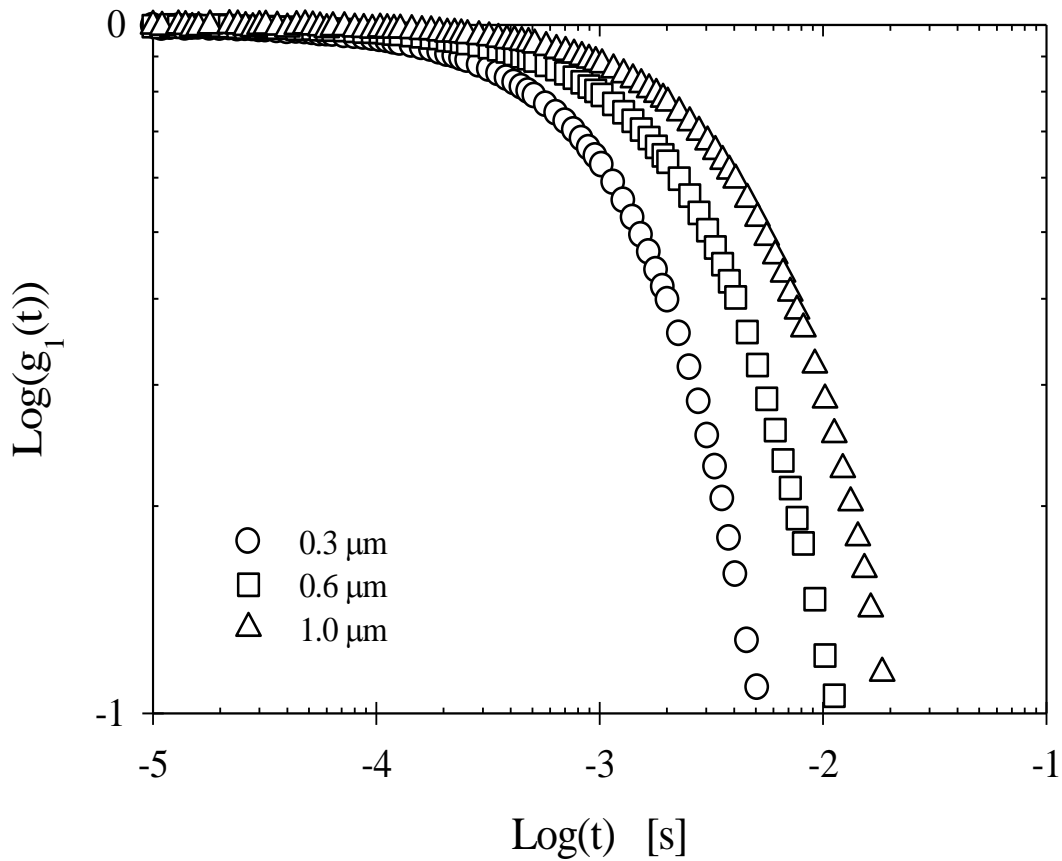
Primeramente se midieron las propiedades dinámicas de las partículas de prueba dispersas en agua. En la grafica 4.3 se muestran las funciones de correlación de intensidades normalizadas, de tres diámetros diferentes de partículas nanométricas ($d=0.3, 0.6$ y $1.0\mu\text{m}$) en concentraciones de 0.001% en peso. De la grafica 4.3 puede observarse que las partículas tienen un comportamiento descrito por la teoría de dinámica traslacional para partículas no interactuantes en el régimen diluido. A medida que el tamaño de la partícula aumenta, el tiempo de decaimiento de la función de

correlación de intensidades es desplazado a tiempos largos. Este desplazamiento indica que las partículas con diámetro superior requieren mayor tiempo para recorrer el volumen de dispersión en la muestra, teniendo una dinámica traslacional más lenta.



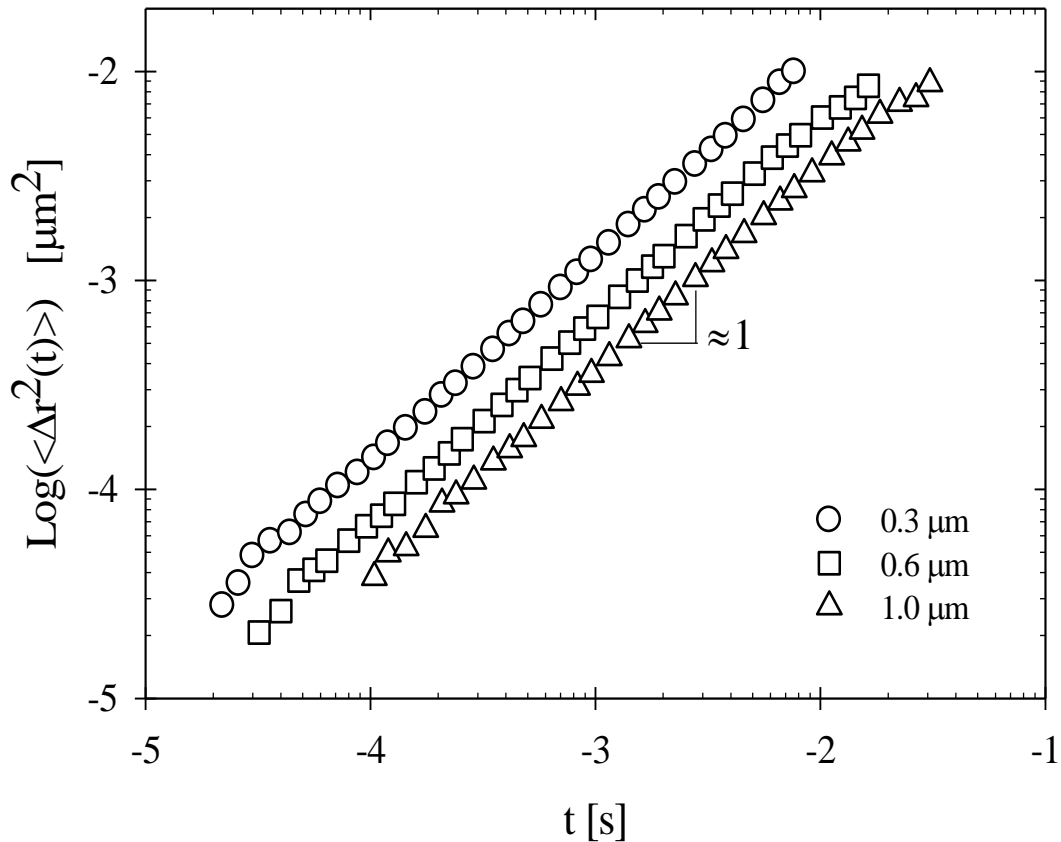
Gráfica 4.3.- Escala log-log de la función de correlación de intensidades. Soluciones de partículas coloidales en medio acuoso en concentración de 0.001% a 20°C.

En la grafica 4.4 se muestran las funciones de correlación de campo obtenidas con la relación de Seagert (ecuación 2.28). Para partículas no interactuantes la función de correlación $g_1(t)$ decae como una exponencial simple, esto se debe a que el desplazamiento cuadrático medio $W(t)$ es directamente proporcional al tiempo y la constante de proporcionalidad es el coeficiente de difusión Stokes-Einstein D_0 .



Gráfica 4.4.- Escala log-log de la función de correlación de campos. Soluciones de partículas coloidales en medio acuoso en concentración de 0.001% a 20°C.

En la grafica 4.5 se muestran los desplazamientos cuadráticos medios obtenidos con la ecuación (2.29) a partir de las funciones $g_1(t)$ de la gráfica 4.4. Las funciones $W(t)$ muestran un comportamiento en leyes de potencias con una pendiente logarítmica igual a 1, este resultado es descrito por la ecuación (2.31) para una dinámica difusiva de las partículas difundiendo en un medio puramente viscoso. En la grafica 4.5 observamos que la magnitud de los desplazamientos se ve reducida a medida que el tamaño de la partícula aumenta en el medio, este comportamiento concuerda con la descripción de la ecuación Stokes-Einstein. Las muestras con concentración de partículas de 0.002% en peso también preservaron la dinámica difusiva bajo las mismas condiciones mostradas en estos resultados.

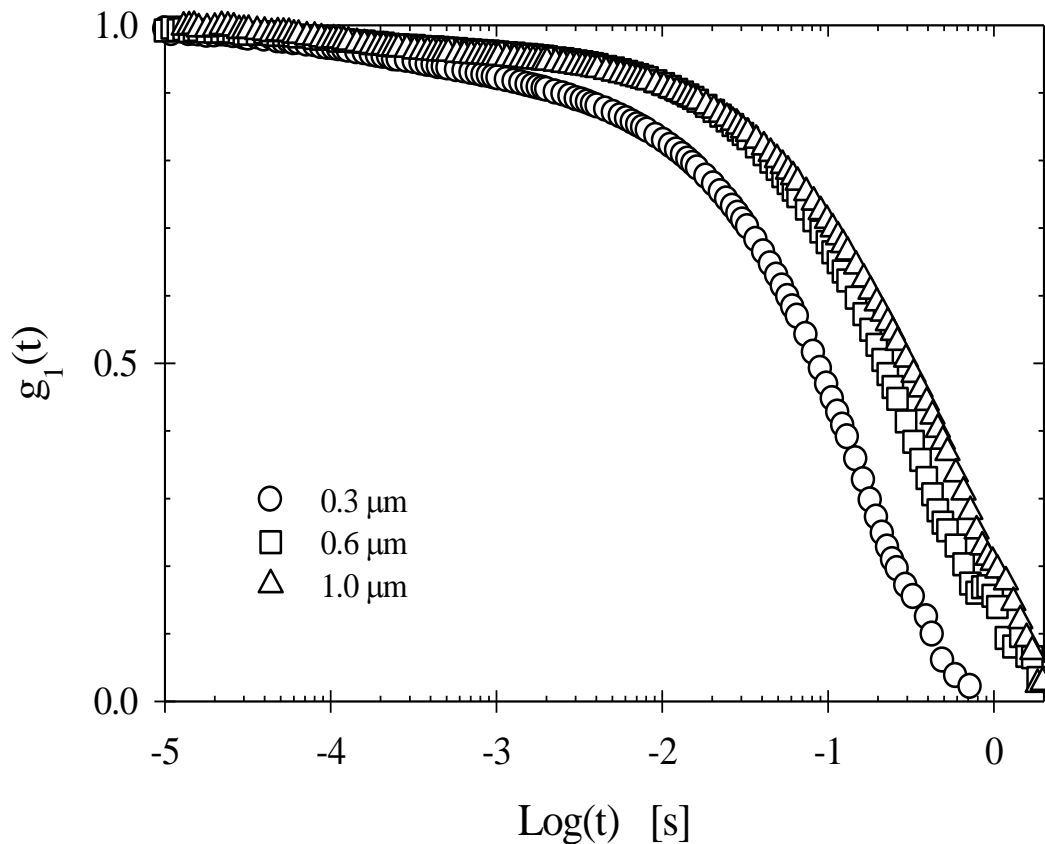


Gráfica 4.5.- Escala log-log del desplazamiento cuadrático medio $W(t)$ de soluciones acuosas de partículas coloidales en concentración de 0.001% en peso a 20°C.

4.2.2.- Efecto del tamaño de partícula en red polimérica.

En este apartado se describen los resultados obtenidos al estudiar la dinámica traslacional de las partículas nanométricas en el medio polimérico. En la grafica 4.6 se presentan las funciones $g_1(t)$ de una solución al 3% en peso de polímero asociativo multiuniones (PAM-co-DOAM), con partículas de diferente diámetro en concentraciones de 0.001% obtenidas a 20°C. En la grafica 4.6 observamos que las funciones $g_1(t)$ decaen completamente a cero, indicando que el sistema formado por la mezcla de polímero asociativo más partículas, conforman un medio ergódico. Recordemos que esta condición es necesaria para realizar el análisis descrito en la sección 2.4.

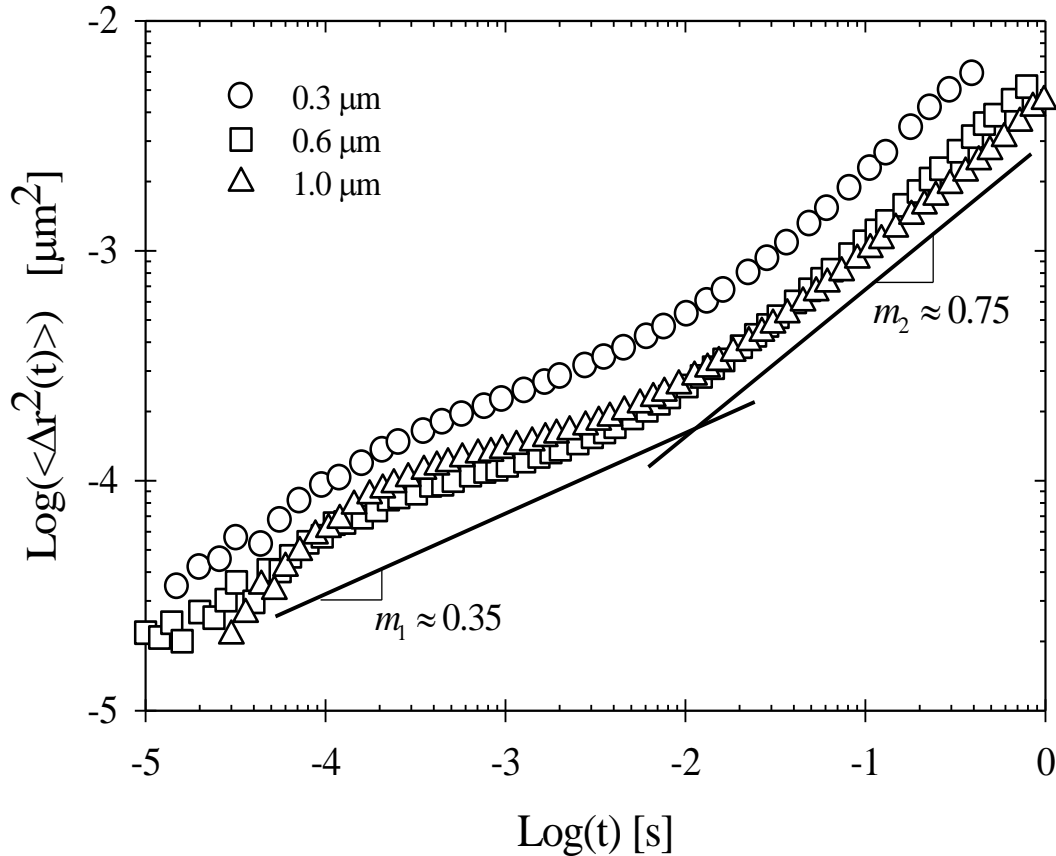
El comportamiento de las funciones $g_1(t)$ descritas en la grafica 4.6, muestran un efecto en los tiempos de decaimiento en función del tamaño de la partícula. A medida que el diámetro de la partícula aumenta, los tiempos de caimiento de las funciones $g_1(t)$ se desplazan a tiempos mayores. Además la función $g_1(t)$ correspondiente a la partícula de $0.3\mu\text{m}$ presenta un decaimiento mejor definido en tiempos cortos, en comparación con las partículas de mayor diámetro.



Gráfica 4.6.- Escala semi-log de la función de correlación de campos $g_1(t)$. Solución de *PA* multiuniones (*PAM-co-DOAM*) al 3% con partículas de 0.3 , 0.6 y $1.0\mu\text{m}$ a 0.001% a 20°C .

En la grafica 4.7 se presentan los desplazamientos cuadráticos medios obtenidos de las funciones $g_1(t)$ mostradas anteriormente. Las funciones $W(t)$ muestran una mayor movilidad en las partículas a medida que el diámetro se reduce. Además para estas muestras, las funciones $W(t)$ no exhiben una tendencia de ley de potencias con

pendiente logarítmica próxima a 1, como sucede para una dinámica difusiva en un medio puramente viscoso. En estos resultados, las funciones $W(t)$ presentan una dinámica de traslación de las partículas gobernadas en el espacio temporal por dos regímenes muy marcados.

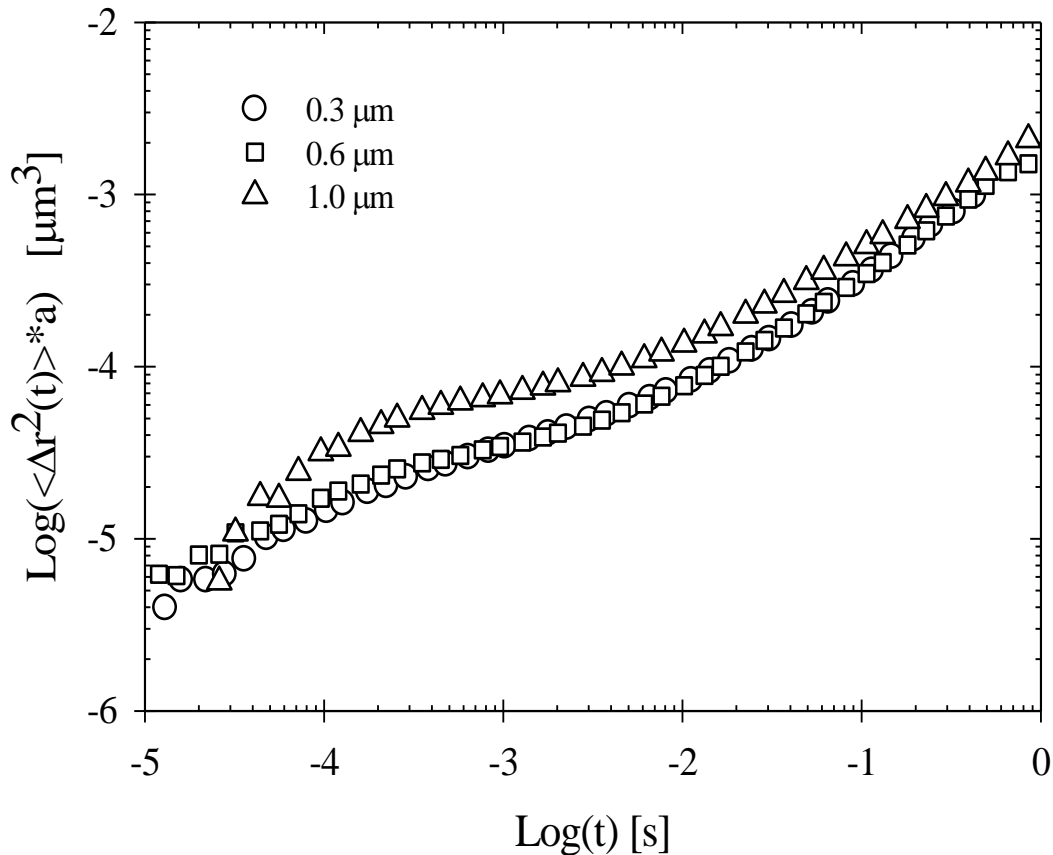


Gráfica 4.7.- Escala log-log del desplazamiento cuadrático medio de partículas dispersas en una solución de PA multiuniones al 3%. La concentración de partículas es de 0.001% en peso a 20°C.

El primero es denominado m_1 para el régimen de tiempos cortos y m_2 para el régimen de tiempos largos, la transición de un régimen a otro se observa aproximadamente a 0.1ms. En el régimen de tiempos cortos las funciones $W(t)$ tienen una pendiente logarítmica próxima a $m_1 \approx 0.35$, característico de una dinámica sub-difusiva donde las partículas se difunden en un medio viscoelástico con contribuciones elásticas principalmente. En el régimen de tiempos largos, las partículas presentan una dinámica

con tendencia difusiva donde las funciones $W(t)$ tienen una pendiente logarítmica próxima a 1 ($m_2 \approx 0.75$). Esta pendiente correspondería a una difusión de las partículas en un medio viscoelástico donde las contribuciones viscosas son más fuertes [33]. Estos resultados muestra la capacidad de las partículas para censar localmente las propiedades viscoelásticas del material, pudiendo ser traducidas a los módulos elásticos y viscosos utilizando la ecuación generalizada Stokes-Einstein [24].

En la grafica 4.8 se multiplican los desplazamientos cuadráticos medios de la grafica 4.7 por la constante a (radio de las partículas), con la finalidad de establecer la independencia de las funciones $W(t)$ con el tamaño de las partículas de prueba.



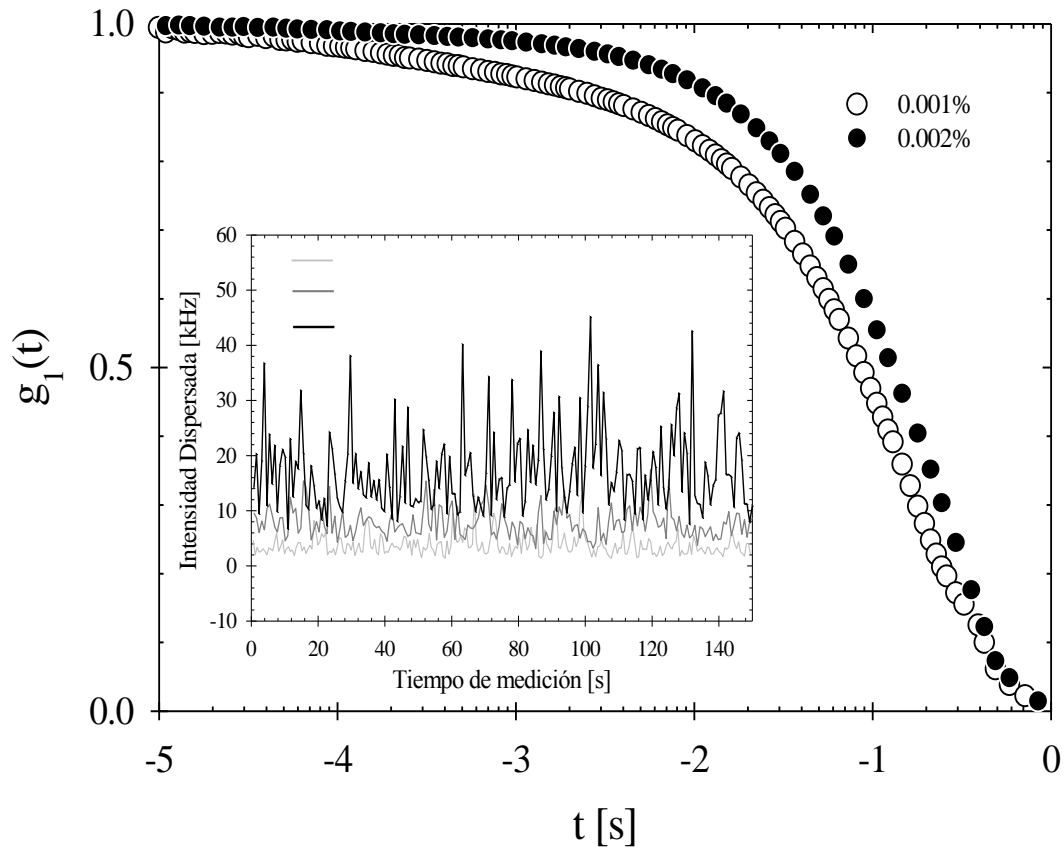
Gráfica 4.8.- Escalamiento de las funciones $W(t)$ por la constante a (radio de las partículas) para diferentes tamaños de partículas de prueba. La concentración de PA es constante al 3% en peso a una temperatura de 20°C y la concentración de partículas es de 0.001% en peso.

Este análisis es relevante debido a que las propiedades viscoelásticas locales del sistema polimérico, no deben depender de la dimensión de la partícula trazadora utilizada en el análisis microreológico. Del análisis realizado en la grafica 4.8 observamos que las partículas con diámetros de 0.3 y 0.6 μm presentan una curva universal para esta muestra en comparación con la partícula de 1.0 μm . En particular, esta curva maestra representa la dinámica de traslación de las partículas difundiéndose en un medio con propiedades viscoelásticas. Este resultado es tomado en cuenta para descartar a la partícula de mayor diámetro del análisis microreológico.

4.2.3.- Efecto de la concentración de partículas en el medio.

El fenómeno de dispersión de luz por su naturaleza estocástica obliga el uso de herramienta estadística para la detección y análisis del fenómeno. Con la finalidad de mejorar la señal dispersada y recabar una mayor estadística de la dinámica de difusión de las partículas, se duplicó la concentración de partículas dispersas en el medio polimérico, asegurándose de que esta no afectara la difusión libre ni las propiedades reológicas de bulto de las soluciones. La concentración de 0.002% en peso, es lo suficientemente baja para evitar interacciones de primeros vecinos entre partículas, y las soluciones no presentan una apariencia turbia, evitando el fenómeno de dispersión múltiple. En la grafica 4.9 se comparan las funciones $g_1(t)$ de las soluciones de polímero asociativo multiuniones al 3% con partículas de 0.3 μm en concentraciones de 0.001 y 0.002% en peso a 20°C. Ambas funciones $g_1(t)$ presentan un tiempo de decaimiento del orden de 0.2s. Sin embargo, la función correspondiente a la muestra de 0.002% presenta un decaimiento de la función $g_1(t)$ más suave y está mejor definida en todo el intervalo de tiempo en comparación a su contraparte.

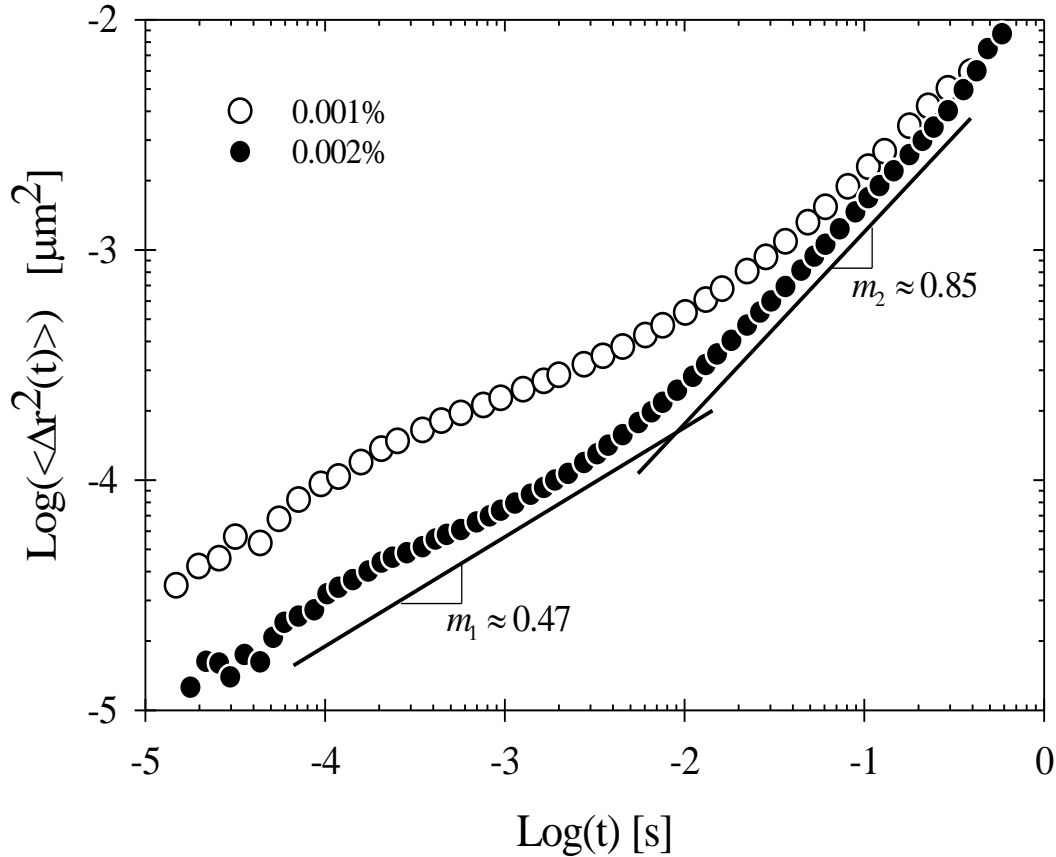
En la misma grafica 4.9 se anexa la variación temporal de la intensidad de estas soluciones con una intensidad incidente $\approx 20\text{kHz}$, las señales son comparadas con la muestra de polímero asociativo sin partículas.



Gráfica 4.9.- Escala semi-log de la función $g_1(t)$. Soluciones de PA multiuniones al 3% con partículas de $0.3\mu\text{m}$ en concentraciones de 0.001 y 0.002% a 20°C . Se anexa la variación temporal de la intensidad de estas soluciones, con una intensidad incidente $\approx 20\text{kHz}$.

En esta misma grafica anexa, observamos que la muestra de polímero asociativo sin partículas es mal dispersor, al presentar una señal de dispersión muy pobre. Al introducir las partículas en el medio, la señal se ve mejorada aumentando la intensidad dispersada al detector. Sin embargo, la variación de la intensidad de la muestra con mayor concentración de partícula presenta una mejor señal de dispersión, en comparación con las muestras sin partículas y con concentración de 0.001% donde las intensidades promedios son comparables [33]. En la gráfica 4.10 se presentan los desplazamientos cuadráticos medios derivados de las funciones $g_1(t)$ mostradas anteriormente. Nuevamente la solución con la $\phi_{Part.} = 0.002\%$ presenta una función $W(t)$ mejor definida alcanzando una tendencia en su pendiente logarítmica muy próxima a 1

(≈ 0.85) en un intervalo de tiempo mayor. Como resultado de los análisis mostrados previamente, nos permite escoger a la partícula de $0.3\mu\text{m}$ en concentración de 0.002% como la candidata para realizar el análisis microreológico a las muestras de polímero asociativo.

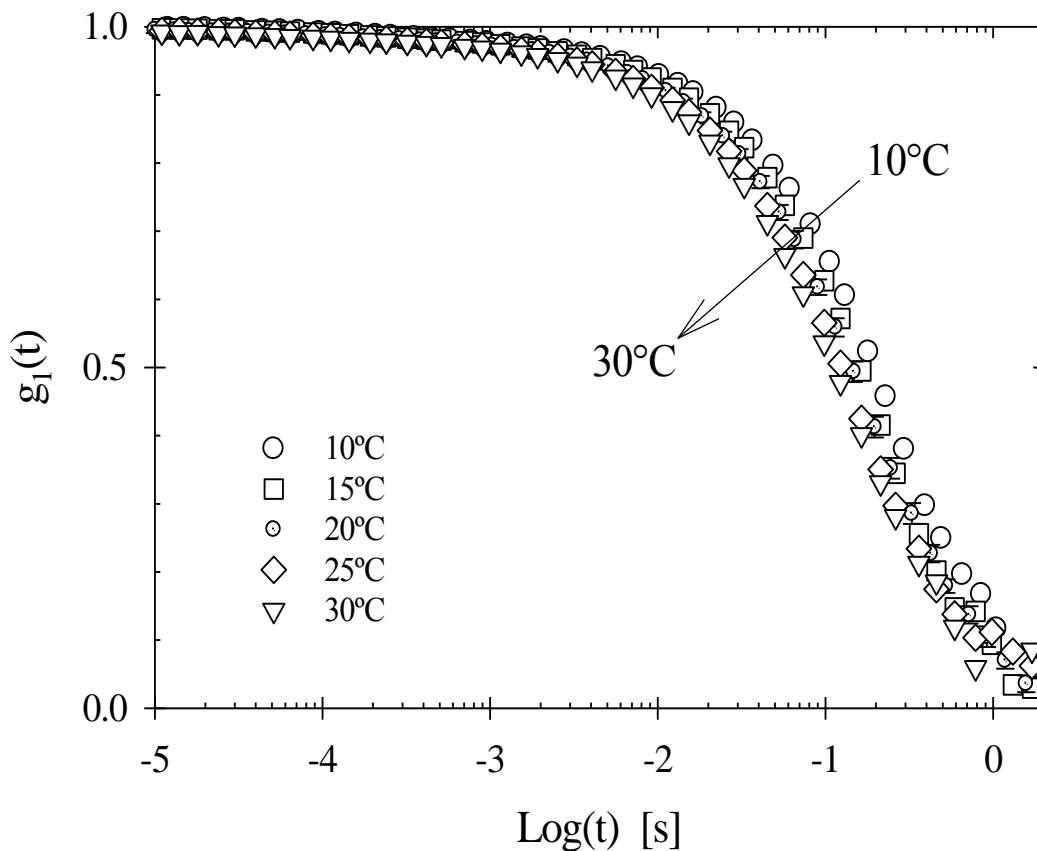


Gráfica 4.10.- Escala log-log de la función $W(t)$. Soluciones de PA multiuniones al 3% con partículas de $0.3\mu\text{m}$ en concentraciones de 0.001 y 0.002% a 20°C .

4.2.4.- Efecto de la Temperatura.

Las suspensiones coloidales y las soluciones de polímero asociativo son sistemas sensibles a la temperatura. La energía térmica presente en el sistema modifica la movilidad en partículas de tamaños mesoscópico, y en sistemas poliméricos, induce la reformación de puentes de enlace entre agregados, además de influir en los modos de respiración de la dinámica del polímero.

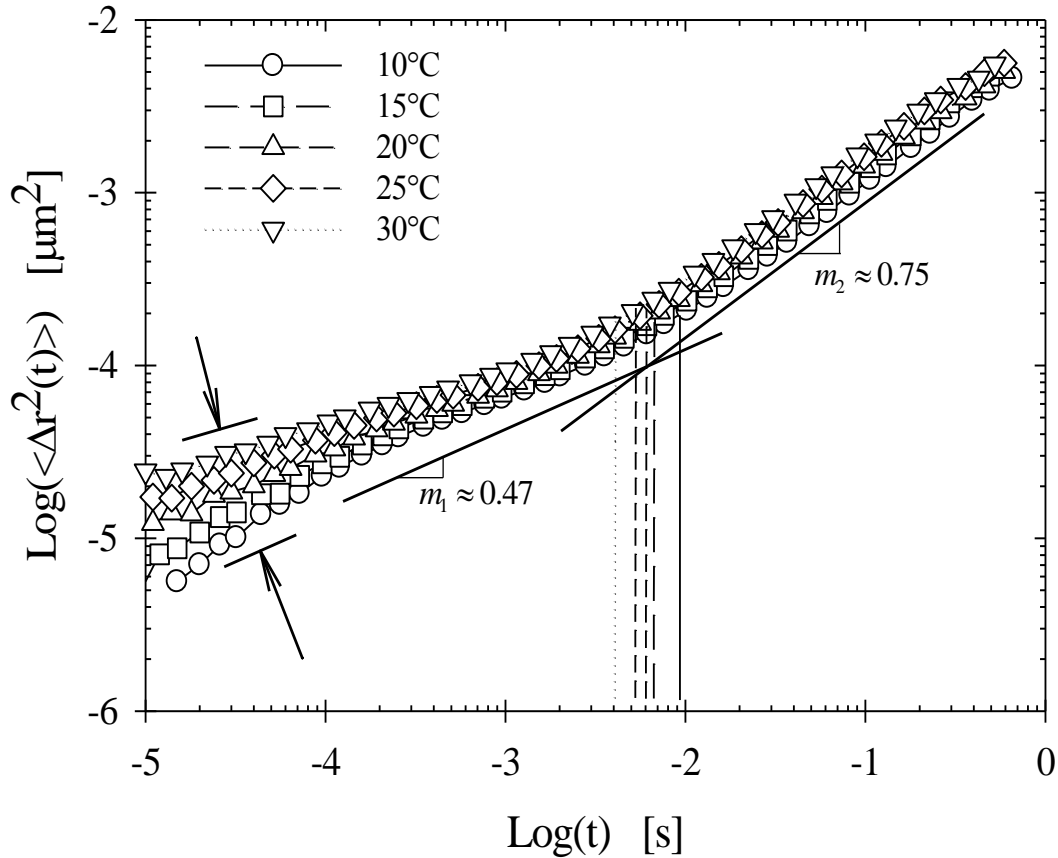
En las graficas 4.11 y 4.12 se presentan las funciones $g_1(t)$ y $W(t)$ respectivamente de la solución de PA multiuniones al 3% con partículas de $0.3\mu\text{m}$ en concentraciones de 0.002% en peso en función de la temperatura. La concentración de polímero asociativo del 3% corresponde a un régimen diluido no entrelazado, donde la viscosidad es dos órdenes de magnitud mayor en comparación con el polímero sin modificar [13]. En estas mediciones se varió la temperatura del medio de 10°C a 30°C con un paso de 5°C entre cada medición.



Gráfica 4.11.- Escala Semi-log de la función $g_1(t)$. Efecto de la temperatura en la dinámica traslacional de partículas de $0.3\mu\text{m}$ con 0.002% de concentración dispersas en una solución de polímero asociativo al 3%. La medición de 20°C se graficó con el promedio y la desviación estándar de tres mediciones realizadas a esta temperatura.

De la grafica 4.11 puede observarse que la temperatura influye en los tiempos de decaimientos de las funciones de correlación de campos $g_1(t)$. El decaimiento de las funciones es desplazado a tiempos más rápidos a medida que la temperatura aumenta.

Con la finalidad de asegurar que este efecto es propio del sistema, y no debido a errores en las condiciones de la mediciones, se graficó el promedio con desviación estándar de tres mediciones realizadas a 20°C.



Gráfica 4.12.- Escala log-log de la función $W(t)$. Efecto de la temperatura en la dinámica traslacional de partículas de $0.3\mu\text{m}$ con 0.002% de concentración, dispersas en una solución de polímero asociativo al 3% en peso. Las líneas verticales indican los tiempos característicos en las transiciones de las funciones $W(t)$.

En la grafica 4.12 puede observarse un comportamiento muy marcado en el régimen de tiempos en las funciones $W(t)$ para las diferentes temperaturas. Las funciones $W(t)$ presentan un aumento en la movilidad de las partículas con el incremento de la temperatura en el medio, este efecto es correspondiente con la ecuación (2.32). También es notable la inclinación en las pendientes logarítmicas en los regimenes de tiempos cortos y tiempos largos en las funciones $W(t)$ diferenciados por m_1 y m_2 respectivamente. En el dominio de tiempos cortos se presenta una pendiente logarítmica

de $m_1 \approx 0.47$ menor en comparación a la pendiente $m_2 \approx 0.75$. De acuerdo con el análisis descrito en la sección 2.4 la dinámica de difusión de las partículas en el régimen de tiempos cortos es dominada principalmente por las contribuciones elásticas del sistema. En este régimen de tiempos destaca el incremento en las magnitudes de las funciones $W(t)$, este comportamiento pudiera deberse a la influencia de la temperatura en los modos de vibración de las cadenas de polímero. Estos modos de vibración se presentan en este rango de tiempos cortos, y contribuyen activamente a la elasticidad del medio viscoelástico [35].

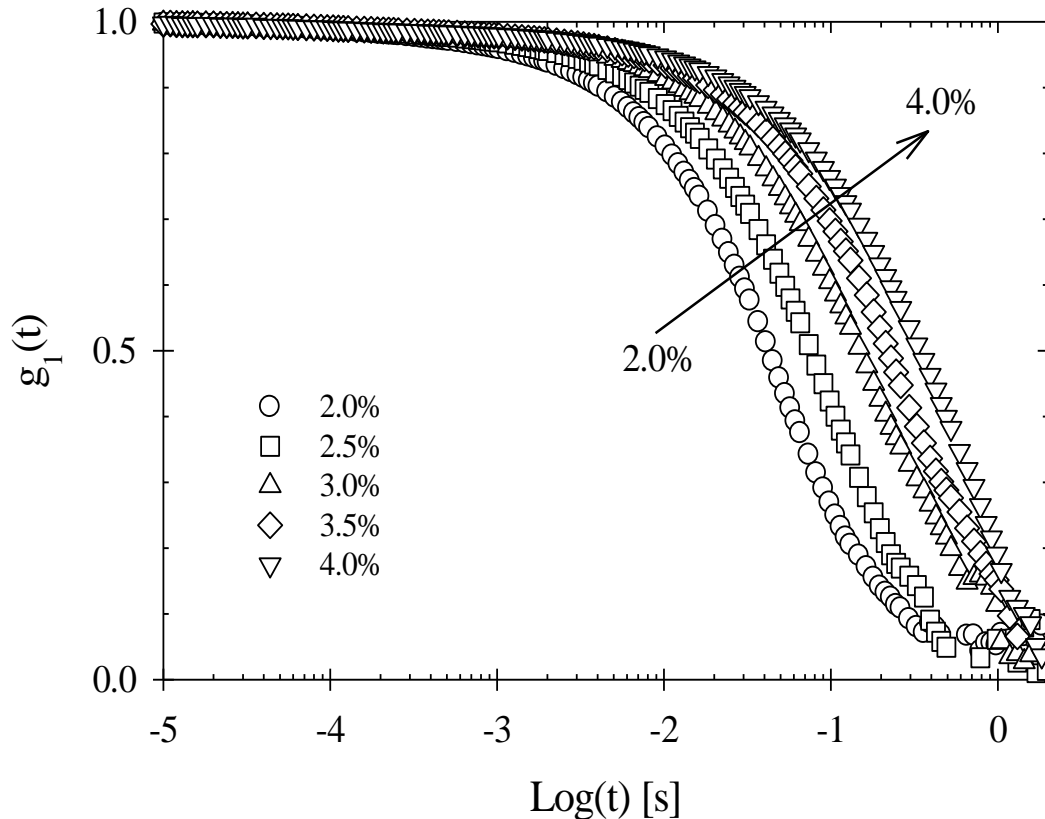
4.2.5.- Efecto de la concentración de polímero asociativo.

La cantidad de polímero asociativo en una solución acuosa, cambia significativamente las propiedades reológicas de bulto del fluido. El aumento en la cantidad de agregados por efecto de la concentración, crea una red polimérica cada vez mayor que interactúa dinámicamente con los modos de respiración del sistema. Afectando principalmente a la viscosidad como consecuencia directa.

En la grafica 4.13 se muestran las funciones $g_1(t)$ de soluciones poliméricas con diferentes grados de concentración. El rango de concentraciones utilizado en estas mediciones lleva al sistema de un estado semi-diluido no entrelazado a un estado cercano al semi-diluido entrelazado, en donde se presenta el efecto de entrelazamiento de los agregados del polímero asociativo multiuniones. En la grafica 4.13 se aprecia el efecto de la concentración sobre los tiempos de decaimiento de las funciones $g_1(t)$, a medida que la cantidad de polímero asociativo presente en el medio acuoso aumenta, los tiempos de decaimiento son desplazados a tiempos más largos. Este resultado tiene como consecuencia directa la disminución en la movilidad de las partículas al tratar de difundirse en un medio cada vez más denso de agregados [33].

Este efecto puede apreciarse mejor en la grafica 4.14 donde se grafican las funciones $W(t)$ de las respectivas muestras. De los comportamientos de $W(t)$ en función de la

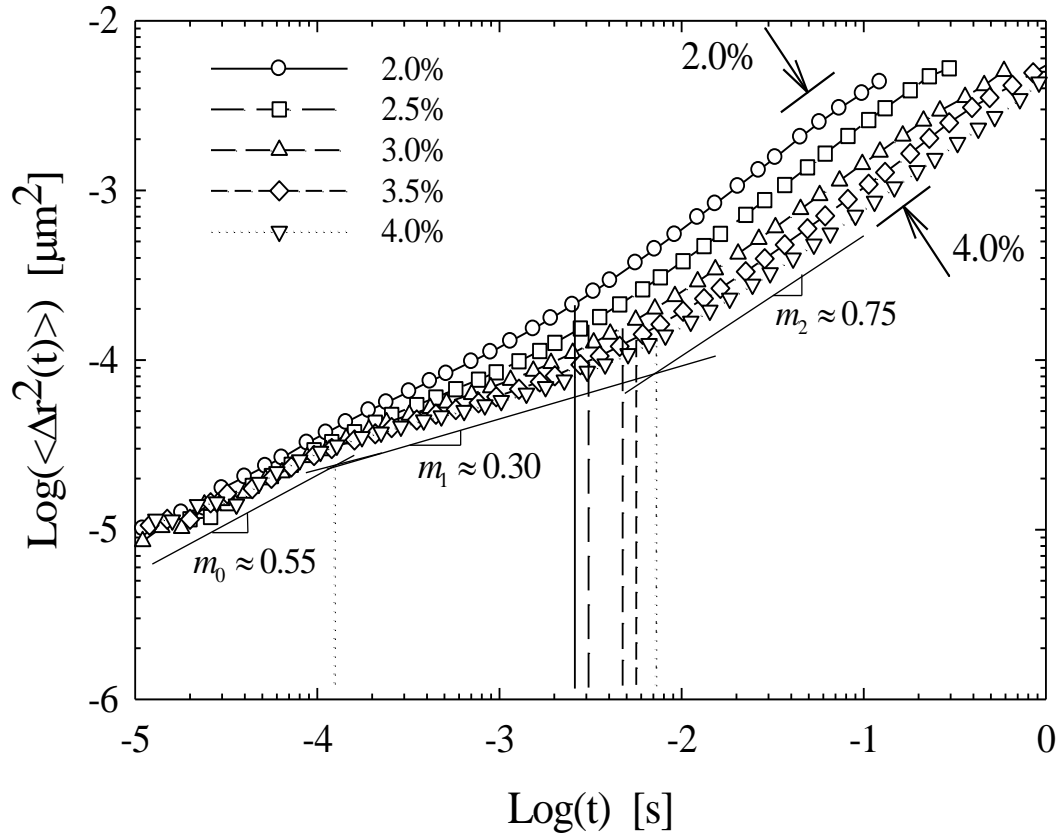
concentración, observamos que en el régimen a tiempos cortos se observa una transición en la difusión de las partículas al pasar del régimen denominado por la pendiente logarítmica como $m_0 \approx 0.55$ al régimen $m_1 \approx 0.30$ aproximadamente en 0.12ms . A bajas concentraciones la función $W(t)$ es mas suave presentando solo la transición del régimen m_1 para tiempos cortos al régimen m_2 para tiempos largos ($\approx 2.6\text{ms}$).



Gráfica 4.13.- Escala semi-log de las funciones $g_1(t)$. Soluciones con diferentes concentraciones de polímero asociativo multiuniones con partículas de $0.3\mu\text{m}$ a 0.002% en peso a 20°C .

Este resultado indica que la difusión de las partículas de prueba es afectada por la presencia de los agregados de polímero asociativo y del estado no entrelazado en el régimen semi-diluido. Además puede observarse un efecto muy marcado en el régimen de tiempos largos sobre la magnitud de los desplazamientos de las partículas de prueba. En este régimen, la movilidad de las partículas es principalmente afectada por las contribuciones viscosas del medio polimérico ($m_2 \approx 0.75$). Comparativamente la

dinámica traslacional de las partículas se ve reducida a medida que la cantidad de polímero aumenta en el medio acuoso. En el trabajo de *Lu y Solomon et al.* encontraron para un polímero asociativo tipo telequéricos que este efecto era debido a las dificultades en la movilidad de las partículas para difundirse por una red polimérica más compleja y densa a medida que la concentración de *PA* aumentaba [36].



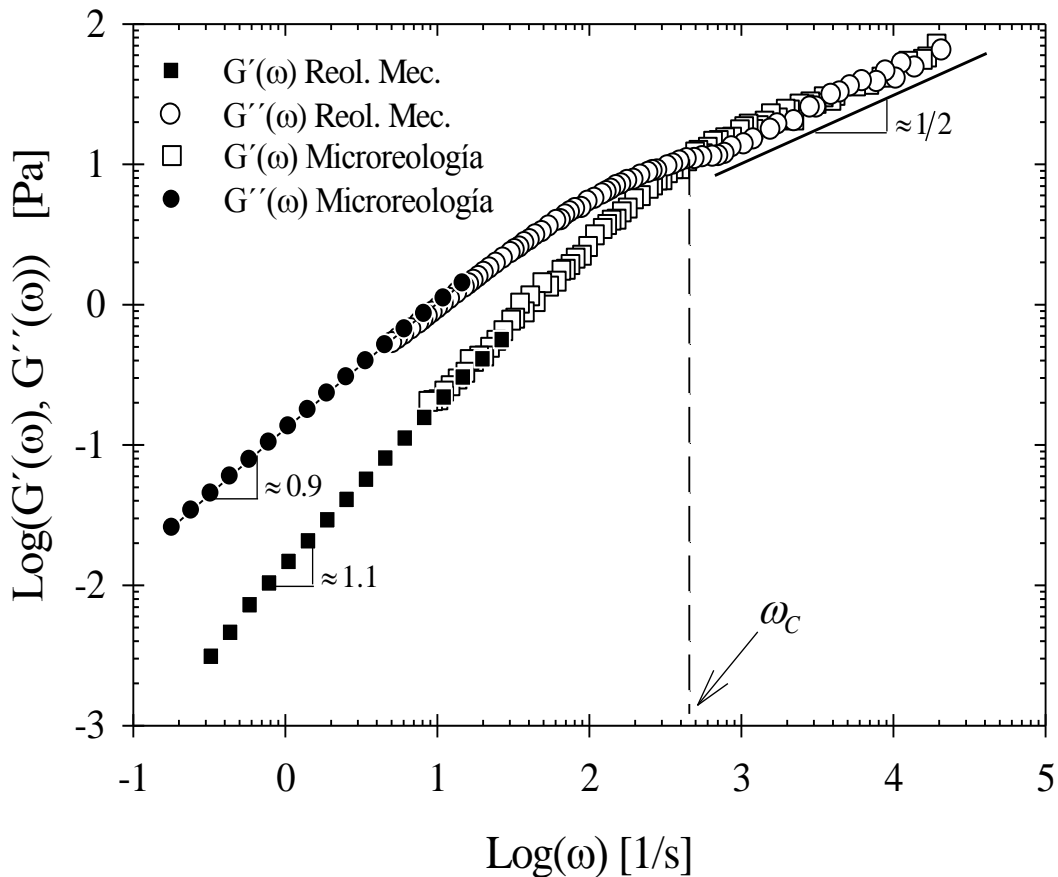
Gráfica 4.14.- Escala log-log de las funciones $W(t)$ a diferentes concentraciones de polímero asociativo multiuniones. Muestras con partículas de $0.3\mu\text{m}$ a una concentración de 0.002% en peso a 20°C . Las líneas verticales indican los tiempos característicos en las transiciones de las funciones $W(t)$.

4.3.- Microreología y Reología Mecánica.

En esta sección, se muestran los resultados de las propiedades viscoelásticas obtenidas por reología mecánica y microreología de las mediciones de dispersión dinámica de luz de las partículas de prueba dispersas en el medio polimérico. En la grafica 4.15, se muestran los módulos elásticos y viscosos derivados de los desplazamientos cuadráticos medios utilizando las ecuaciones (2.35) y (2.36) respectivamente. Estos módulos corresponden a la solución polimérica al 3% en peso, con partículas de prueba de $0.3\mu\text{m}$ en concentración de 0.002% a 20°C . En la grafica 4.15 puede apreciarse un buen desempeño en las mediciones de microreología al haber un empate con las propiedades reológicas de bulto en los módulos viscoelásticos.

Partiendo de bajas frecuencias, los módulos viscoelásticos de bulto presentan un incremento en leyes de potencias con una pendiente logarítmica próxima a 1 (grafica 4.1). Entre la frecuencia 700s^{-1} los módulos cambian de tendencia, presentando una pendiente logarítmica cercana a $1/2$. Conjuntamente los resultados obtenidos con reología mecánica y mi microreología describen un comportamiento de los módulos viscoelásticos típico de polímeros asociativos no lineales. Este comportamiento fue descrito teóricamente por *Semenov y Rubinstein et al.* donde el comportamiento de los módulos a altas frecuencias es dominado por una dinámica tipo *Rouse* ($m \approx 1/2$). La naturaleza de esta dinámica está dada por las vibraciones de la cadena del polímero asociativo acotado por las posiciones de los hidrófobos. La transición a bajas frecuencias de los módulos se presenta por la relajación de los agregados del polímero asociativo, este efecto debe ser dependiente de la concentración de los agregados presente en el medio. En el rango de frecuencias estudiado, no se alcanzo apreciar una relajación terminal del material, donde el sistema presenta un comportamiento tipo fluido.

Por ultimo, a altas frecuencias ($\approx 500\text{s}^{-1}$) los módulos elástico y viscoso son iguales, indicando una frecuencia característica del material. Esta frecuencia característica es asociada a un tiempo de relajación ($t_c = \omega_c^{-1}$) indicando una transición en la dinámica de las propiedades viscoelásticas del material. Esta frecuencia característica esta señalada con una línea vertical en la grafica 4.15.

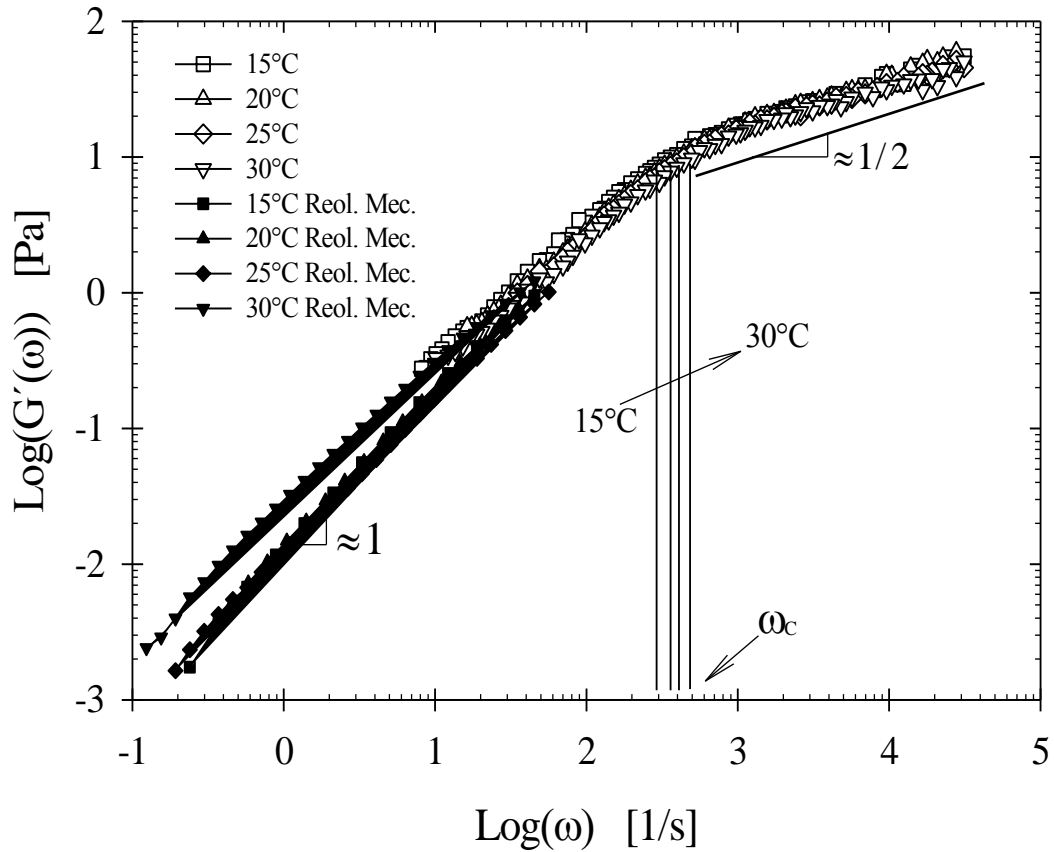


Gráfica 4.15.- Modulo elástico y viscoso obtenido con reología mecánica y microreología pasiva de la solución de polímero asociativo al 3% en peso con partículas de 0.3µm en concentración de 0.002% en peso a 20°C.

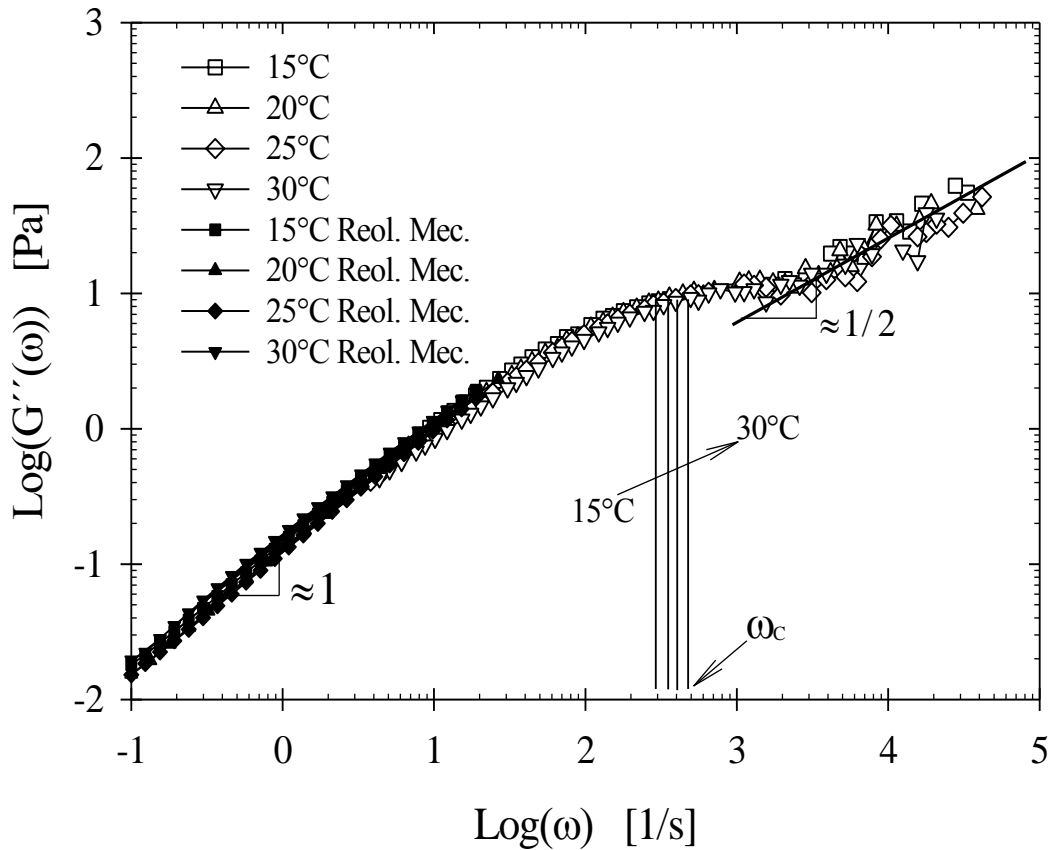
4.3.1.- Efecto de la temperatura.

A continuación, se muestra el efecto de la temperatura sobre los módulos elásticos (grafica 4.16) y viscosos (grafica 4.17) obtenidos por reología mecánica y microreología. La temperatura no afectó las tendencias de los módulos viscoelásticos. Sin embargo, los tiempos de relajación característicos tuvieron una dependencia con la temperatura. Estos tiempos característicos están indicados con líneas verticales sobre el eje de frecuencias $\lambda_c = \omega_c^{-1}$ donde los módulos elásticos y viscosos coinciden en magnitud. Los tiempos de relajación característicos, presentaron una dependencia

inversamente proporcionales con la temperatura, este efecto esta presente en los modos de relajación en la dinámicas tipo *Rouse* para polímeros lineales [37].



Gráfica 4.16.- Modulo elástico $G'(\omega)$ a diferentes temperaturas (15, 20, 25 y 30°C), para una muestra polimérica al 3% con partículas de $0.3\mu\text{m}$ a 0.002% en peso de concentración.

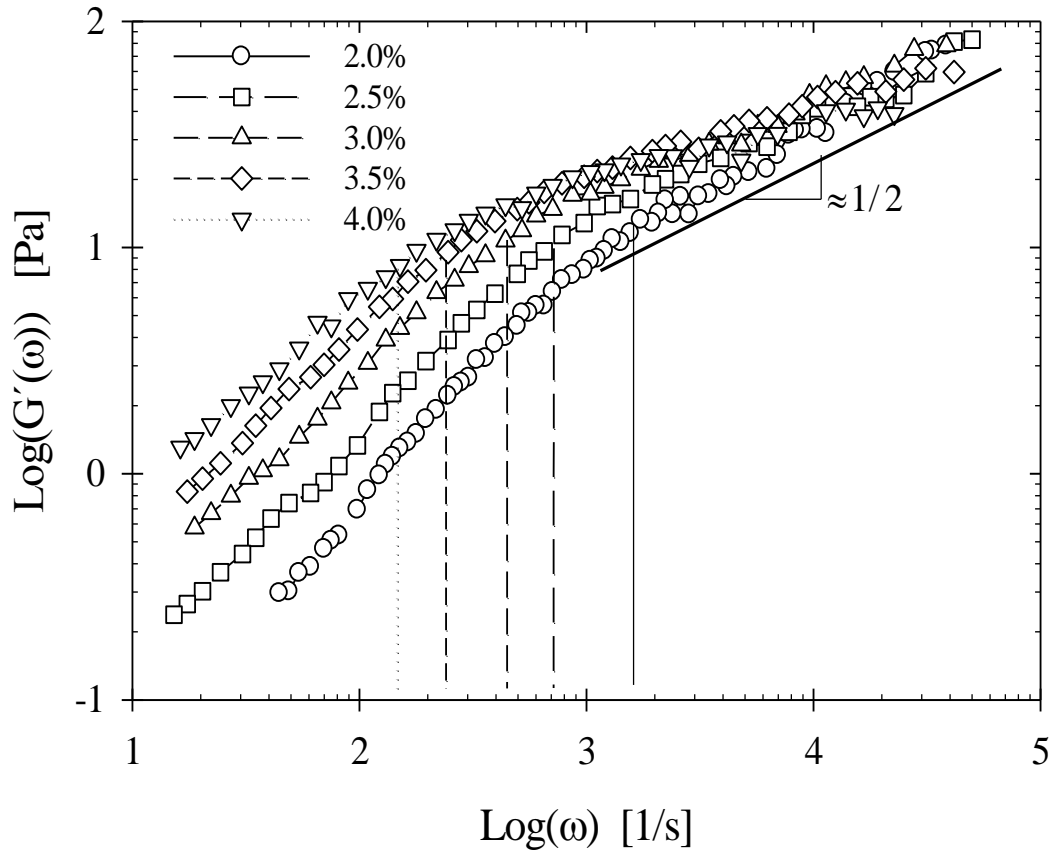


Gráfica 4.17.- Modulo viscoso $G''(\omega)$ a diferentes temperaturas (15, 20, 25 y 30°C).
Para una muestra polimérica al 3% con partículas de 0.3 μ m a 0.002% en peso de concentración.

4.3.2.- Efecto de la concentración del polímero asociativo.

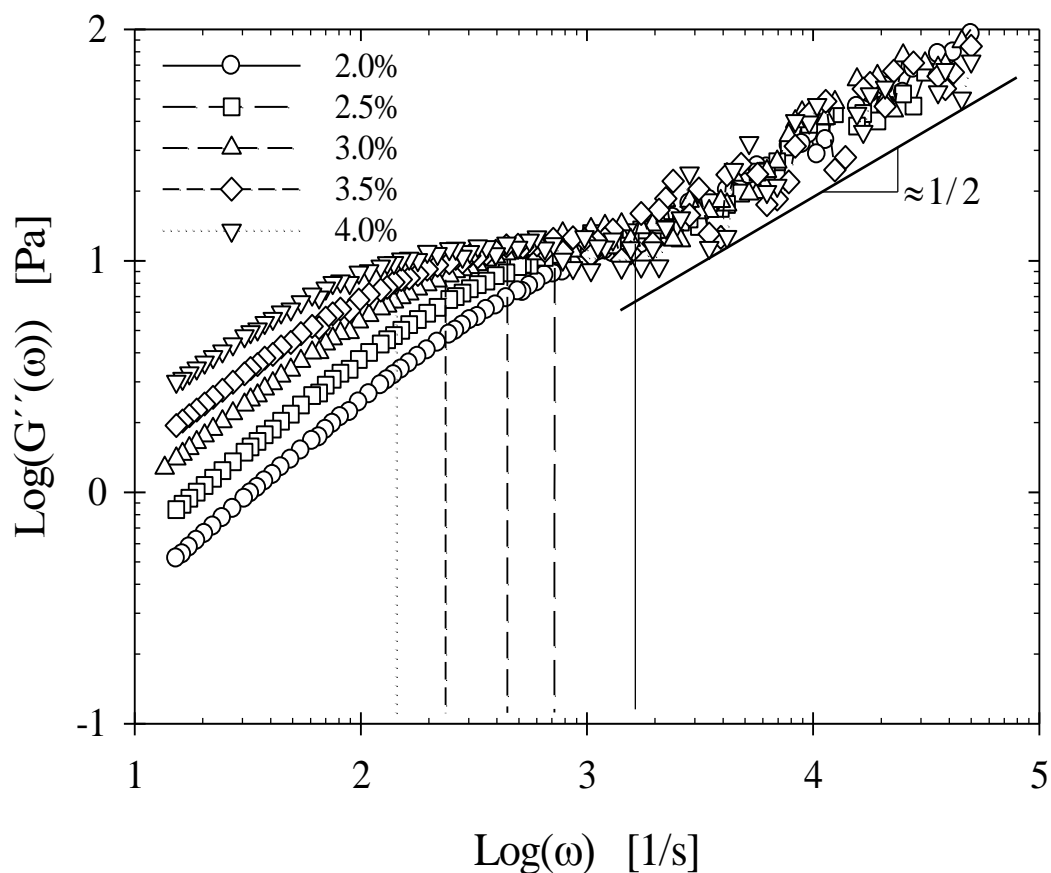
En las graficas 4.18 y 4.19 se muestran el efecto de la concentración de polímero asociativo sobre los módulos elásticos y viscosos respectivamente. Las mediciones se realizaron utilizando partículas de 0.3 μ m de diámetro con una concentración de 0.002% en peso a 20°C. Tanto el modulo elástico, como el modulo viscoso, presentan un comportamiento muy definido por efecto de la concentración. En el régimen de bajas frecuencia, los módulos presentan una pendiente logarítmica próxima a 1, y una pendiente logarítmica de 1/2 en el régimen de altas frecuencias preservando la dinámica mostrada en resultados anteriores. Sin embargo, las frecuencias características son

fuertemente afectadas por efecto de la concentración de polímero asociativo. A medida que la concentración aumenta, el cambio en las pendientes logarítmicas de los módulos elásticos y viscosos es migrado a frecuencias menores, llevando a las propiedades viscoelásticas a una dinámica de relajación más lenta $\lambda_c = \omega_c^{-1}$.



Gráfica 4.18.- Efecto de la concentración de polímero sobre el módulo elástico en soluciones con partículas de $0.3\mu\text{m}$ a 0.002% de concentración 20°C . Las líneas verticales indican las frecuencias características donde $G'(\omega) = G''(\omega)$.

Se ha encontrado que este efecto, se debe a la transición del estado semi-diluido no entrelazado al estado semi-diluido entrelazado, presente en este tipo de sistemas. Donde la cantidad de cadenas de polímero presentes en el medio afecta los modos de vibración.



Gráfica 4.19.- Efecto de la concentración de polímero sobre el modulo viscoso en soluciones con partículas de $0.3\mu\text{m}$ a una concentración de 0.002% en peso a 20°C . Las líneas verticales indican las frecuencias características donde $G'(\omega)=G''(\omega)$.

5.-Conclusiones.

En este trabajo se realizó el estudio de las propiedades viscoelásticas de un polímero hidrofobamente modificado tipo multiuniones, constituido por una cadena lineal de poliacrilamida con grupos hidrófobo (dioctylamine) distribuidos a lo largo de la cadena precursora (PAM-co-DOAM).

Las propiedades viscoelásticas fueron estudiadas en dinámica oscilatoria utilizando reología mecánica y microreología. Los módulos viscoelásticos lineales obtenidos con reología mecánica presentaron una dependencia en leyes de potencias con la frecuencia. Tanto el modulo elástico $G'(\omega)$ como el modulo viscoso $G''(\omega)$ tuvieron una pendiente logarítmica próxima a 1, sin mostrar un cambio de tendencia a altas frecuencias.

Los módulos viscoelásticos medidos con microreología, se obtuvieron del análisis de la dinámica traslacional de partículas de prueba dispersas en la solución polimérica. El comportamiento difusivo de las partículas fue medido utilizando dispersión dinámica de luz (DLS), con partículas de poliestireno (PS) como partículas de prueba. Las partículas utilizadas tenían un diámetro de 0.3, 0.6 y 1.0 μm en concentraciones de 0.001 y 0.002% en peso.

Se encontró que la partícula de 0.3 μm en concentraciones de 0.002% en peso, tenía una mejor movilidad entre los agregados formados por el polímero asociativo. Además la cantidad de partículas dispersas en el medio mejoraba notablemente las señales de dispersión sin influir en las propiedades reológicas de bulto de la solución polimérica.

Por medio del desplazamiento cuadrático medio derivado de las funciones de correlación, se logro determinar el efecto de la temperatura y concentración de polímero asociativo, sobre las propiedades dinámicas de las partículas. El efecto de la temperatura era más evidente en el régimen de tiempos cortos ($< 4.02\text{ms}$), dominado por las contribuciones elásticas del medio al presentar una pendiente logarítmica ≈ 0.47 típico de una dinámica subdifusiva de las partículas de prueba. En este régimen, el cambio de la temperatura modificaba significativamente la magnitud en la movilidad de la

partícula. Suponemos que este efecto se debe a una dinámica vibracional acelerada de las cadenas del polímero, causada por el incremento en la temperatura.

El efecto de la concentración de polímero asociativo sobre las funciones $W(t)$ influyo en tres regimenes, en el primer régimen m_0 , se presentó una pendiente logarítmica de ≈ 0.55 para todas las concentraciones. En la transición del estado semi-diluido no entrelazado hacia el estado semi-diluido entrelazado se observó una transición muy marcada al régimen m_1 aproximadamente a $124.16\mu s$ con una pendiente logarítmica de ≈ 0.30 . En el régimen de tiempos largos m_2 ($> 2.61ms$), los desplazamientos cuadráticos medios eran dominados por las contribuciones viscosas del sistema, al presentar una pendiente logarítmica de ≈ 0.75 característico de una dinámica difusiva de las partículas de prueba. Aquí la concentración de polímero afectaba la magnitud del desplazamiento de las partículas, promovido por el aumento de la interacción dinámica intermolecular de los agregados del polímero asociativo.

Utilizando las funciones $W(t)$ como parámetro para censar localmente las propiedades viscoelásticas del medio, se realizó el análisis microreológico utilizando el método analítico de *T. G. Mason*. Obteniendo los módulos elásticos G' y viscosos G'' en el dominio de frecuencias. De este modo pudo accederse a frecuencias entre los $20s^{-1}$ y los $800,000s^{-1}$, obteniendo información adicional del comportamiento viscoelástico del material. Se encontró un buen empate en los módulos obtenidos por reología mecánica y microreología. Además, se pudieron observar los cambios de tendencia en los módulos viscoelásticos de pasar de una pendiente próxima a 1 en las propiedades de bulto, a presentar una pendiente de $1/2$ en altas frecuencias. Esta pendiente indica una dinámica vibracional tipo Rouse, en donde las propiedades viscoelásticas son influenciadas por la vibración de las cadenas del polímero asociativo multiuniones. Este comportamiento está en acuerdo con la dinámica de polímeros no lineales propuesto por *Semenov* y *Rubinstein* en 1998 [35].

El efecto de la temperatura no influyó en el comportamiento de los módulos viscoelásticos obtenidos tanto por reología mecánica como por microreología. Sin embargo, los tiempos de relajación característicos de los módulos $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$

fueron inversamente proporcional a la temperatura, este comportamiento es observado en los modos de relajación en los modelos de *Rouse*. También se estudió con microreología el efecto de la concentración de polímero asociativo en las propiedades viscoelásticas. Del comportamiento de los módulos, se determinó que la concentración afectaba los tiempos de relajación característicos del material, migrando a tiempos cada vez mayores a medida que la cantidad de polímero aumentaba en el medio.

La técnica de microreología obtenida por dispersión dinámica de luz, representa una buena herramienta para el estudio de las propiedades viscoelásticas del sistema multiuniones en solución acuosa. Como sugerencia para trabajos futuros, podría considerarse las técnicas de video microscopía y reología en estado transitorio para complementar el estudio de la dinámica estructural de los polímeros asociativos. De esta forma la información proveída por el estudio reológico y microreología podría llevar a obtener todos los modos de relajación, incluyendo el tiempo de relajación terminal.

Bibliografía

- [1] James F. Steffe, *Rheological methods in food process engineering*. second ed. 1996: Freeman press.
- [2] M. Reiner, *The Deborah Number*. Physics Today, 1964. 17: p. 62.
- [3] J. W. Goodwin and R. W. Hughes, *Rheology for Chemists an introduction*. 2000.
- [4] F. C. MacKintosh and C. F. Schmidt, *Microrheology*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1999. 4: p. 300-307.
- [5] T. A. Waigh, *Microrheology of complex fluids*, in *Reports on progress in physics*. 2005. p. 685-742.
- [6] M. L. Gardel, M. T. Valentine, and D. A. Weitz, *Microrheology*.
- [7] M. A. Winnik and A. Yekta, *Associative polymers in aqueous solution*. Current opinion in colloid interface science, 1997. 23: p. 424-436.
- [8] Anubhav Tripathi, Kam C. Tam, and Gareth H. McKinley, *Rheology and dynamics of associative polymers in shear and extension: Theory and experiment*. HML Report Number 05-P-10, 2005.
- [9] S. Dai, K. C. Tam, and R. D. Jenkins, *Microstructure of Dilute Telechelic Associative Polymer in Sodium Dodecyl Sulfate Solutions*. Macromolecules, 2001. 34: p. 4673-4675.
- [10] K. Holmberg, *et al.*, *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2nd ed. 2003: Wiley. 545.
- [11] Michael Rubinstein and Andrey V Dobrynin, *Associating leading to formation of reversible networks and gels*. Current option in colloid and interface science, 1999. 4: p. 83-87.
- [12] Bai Xu, Ahmad Yekta, and Mitchell A. Winnik, *Viscoelastic properties in water of comb associative polymers based on poly(ethylene oxide)*. Langmuir, 1997. 13: p. 6903-6911.
- [13] Enrique J. Jiménez-Regalado, *et al.*, *Study of three different families of water-soluble copolymers: synthesis, characterization and viscoelastic behavior of semidilute solutions of polymers prepared by solution polymerization*. Journal of Polymer, 2004. 45: p. 1993-2004.

-
- [14] Linda Pellens, *State of art: Associating polymers*. 2000: p. 25.
- [15] Masao Doi, *Introduction to polymer physics*. 2004: Oxford science publications.
- [16] M. S. Green and A. V. Tobolsky, *A new approach to the theory of relaxing polymeric media*. Journal of chemical physics, 1946. 14: p. 80-92.
- [17] John D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. 1980: John Wiley & Sons, New York.
- [18] Christopher W. Macosko, *Rheology: principles measurements and applications*, ed. Wiley-VCH. 1994.
- [19] Barbara Frisken, *Dynamic light scattering, theory and practice*. 2001.
- [20] J. K. G. Dhont, *An introduction to dynamics of colloids*. Vol. II. 1996: Series: D. Mobius and R. Miller.
- [21] Bruce J. Berne and Robert Pecora, *Dynamic Light Scattering*. 2000: Dover Publications.
- [22] Pedro Díaz-Leyva, *Trazadores translacionales y rotacionales en geles poliméricas*. 2003, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. p. 79.
- [23] Renliang Xu, *Particle characterization: light scattering methods*. Particle technology series. 2002.
- [24] T. G. Mason and D. A. Weitz, *Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids*. Physical Review Letters, 1995. 74(7).
- [25] T. G. Mason, *Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes-Einstein equation*. Rheological acta, 2000. 39: p. 371-378.
- [26] Bivash R. Dasgupta, *Microrheology and dynamic light scattering studies of polymer solutions*. 2004.
- [27] P. Díaz-Leyva, *Trazadores translacionales y rotacionales en geles poliméricas*. 2003, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. p. 170.
- [28] Bivash R. Dasgupta, *et al.*, *Microrheology of polyethylene oxide using diffusing wave spectroscopy and single scattering*. Physical Review E., 2002. 65: p. 051505: 1-10.
- [29] *Operating instruction; Modular compact rheometer MCR300*. Physica Messtechnik GmbH Germany, May 2000.

-
- [30] *Operators manual; circulating bath model 9505*. VWR, U.S.A: p. 13.
- [31] *Instruction manual; Peltier temperature control system TEK150P-C, TEZ150...* Anton-Paar Physica: p. 21.
- [32] *Operators manual; ALV/DLS/SLS-500*.
- [33] Qiang Lu and Michael J. Solomon, *Probe size effects on the microrheology of associating polymer solutions*. *Physical Review E.*, 2002. 66: p. 061504-1-11.
- [34] E.Andablo, *Microreología de medios viscoelásticos*, in *Instituto de física "Manuel Sandoval Vallarta"*. 2004, Universidad Autónoma de San Luis Potosí: San Luis Potosí. p. 50.
- [35] Michael Rubinstein and Alexander N. Semenov, *Thermoreversible gelation in solutions of associating polymers. 2. Linear dynamics*. *Macromolecules*, 1998. 31: p. 1386-1397.
- [36] M. Solomon and Qiang Lu, *Rheology and dynamics of particles in viscoelastic media*. *Current opinion in colloid interface science*, 2001. 6: p. 430-437.
- [37] M. Doi and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*. 1986: Clarendon Press.

Anexo

En el siguiente apartado se anexa el manuscrito y acuse de recibo del envío de la publicación derivada de este trabajo de investigación de tesis, sometido a arbitraje a la Revista de la Sociedad Mexicana de Física. La publicación lleva por nombre:

"Microreología de polímeros asociativos multiuniones en solución acuosa"

Desarrollado por los siguientes autores:

E. Robles-Avila, M.A. Valdez-Covarrubias, E.J. Jiménez-Regalado, C. Rivera-Vallejo, J.I. Acedo-Carrillo y R. Gámez Corrales.

Este trabajo fue enviado el día *13 de Agosto de 2008*, con el siguiente número de referencia: *3473*

ACUSE DE RECIBO

No. de Ref.: 3473
Sección: Investigación

Dr. Rogelio Gámez Corrales
Departamento de Física
Universidad de Sonora
Apdo. Postal 1626
83000Hermosillo, Son.

Estimado Colega:

El día 13.08.08 recibimos su artículo titulado:

"Microreología de polímeros asociativos multiuniones en solución acuosa"

de los autores E. Robles-Avila, M.A. Valdez-Covarrubias, R. Gámez-Corrales, E.J. Jiménez-Regalado, C. Rivera-Vallejo y J.I. Acedo-Carrillo, el cual ha sido registrado con el número arriba indicado.

Agradecemos el envío de este trabajo para su publicación en nuestra revista.

El resultado del arbitraje le será comunicado oportunamente. No se devolverán originales.

Con un atento saludo,

Dra. Carmen Cisneros
Directora
--

Revista Mexicana de Física
Apartado Postal 70-348
Coyoacán
04511 México, D. F.
Tels/Fax: (55) 5622-4840, (55) 5622-4946 rmf@smf76.fciencias.unam.mx
www.smf.mx/rmf

**Microreología de polímeros asociativos multiuniones en solución
acuosa.**

Robles-Avila, E., Valdez-Covarrubias, M. A., y Gámez-Corrales, R.*

Departamento de Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 1626, 83000, Hermosillo,
Sonora, México.

Jiménez-Regalado, E. J., Rivera-Vallejo, C. y Acedo-Carrillo, J. I.

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna #140,
25100, Saltillo, Coahuila, México.

Microreología óptica y la reología clásica han sido aplicadas para estudiar las propiedades viscoelásticas de polímeros asociativos (PA) multiuniones en solución acuosa en el régimen semidiluido no entrelazado. Microreología óptica utiliza la dispersión dinámica de luz (DLS) para obtener información de las propiedades dinámicas locales de los PA en solución acuosa. Bajo ciertas condiciones estos PA se auto-asocian en agregados de tamaño nanométrico formando microgeles físicos transitorios, resultando en fluidos viscoelásticos. Con estas técnicas experimentales el rango de frecuencias se extiende a altas frecuencias (hasta 50,000 1/s) permitiendo obtener mayor información de los módulos $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$. En este trabajo, un estudio de la concentración y tamaño de la partícula trazadora y la concentración de PA fue realizado sobre las propiedades viscoelásticas. El comportamiento viscoelástico de PA en solución acuosa se interpreto utilizando el modelo de Rubinstein y Semenov[1].

Descriptores: Dispersión dinámica de luz; reología lineal; geles físicos.

Optical microrheology and classical rheology have been applied to study viscoelastic properties of aqueous solution of associative polymers multisticker at the unentangled semidiluted regime of concentration. Optical microrheology uses dynamic light scattering to obtain the information of the local dynamic properties of aqueous solutions of associating polymers. Under the chosen conditions these AP self assemble in aggregates of nanometric size to form physical transitory microgeles, resulting in viscoelastic fluids. With these experimental techniques the range of frequencies is extended (up to 50,000 1/s) allows to obtain more information of the moduli $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$. In this work, a study of the concentration and diameter of tracer particles and the concentration of AP on the viscoelastic properties has been performed. The viscoelastic behavior of aqueous solutions of AP has been interpreted using the theoretical model of Rubinstein and Semenov [1].

Keywords: Dynamic light scattering; linear rheology; physical gels.

PACS: 83.80.Qr; 83.80.Kn; 05.40.Jc

1. Introducción

El estudio microreológico se ha vuelto fundamental en el estudio de las propiedades viscoelásticas de una gran cantidad de materiales como surfactantes [2, 3], polímeros [4-7], biopolímeros [8], polímeros asociativos [9], coloides e inclusive sistemas biológicos como el ADN [6] o los filamentos de actina [10-13]. Esta rama de la reología permite acceder a las propiedades viscoelásticas del material cuantificando el desplazamiento de partículas de prueba derivado de las fluctuaciones térmicas del sistema o en respuesta a una fuerza externa aplicada. Estos métodos son denominados microreología pasiva y activa respectivamente. En el método pasivo estudia la dinámica traslacional de las partículas de prueba dispersas en el material, donde el desplazamiento cuadrático medio censa las propiedades viscoelásticas locales del medio. Esta dinámica puede ser medida utilizando una gran cantidad de técnicas experimentales como dispersión de onda difusiva[4, 5, 8, 10-15], videomicroscopía [16], dispersión dinámica de luz[17, 18], Microscopía de fuerza atómica, etc. El rango máximo de frecuencias al cual se pueda acceder con microreología, dependerá en gran medida a la resolución temporal del instrumento utilizado para medir la difusión de las partículas de prueba. Además una de las ventajas de la microreología pasiva es el uso de poca cantidad de muestra, y al ser un método no invasivo permite la recuperación de la muestra. Esta cualidad es de gran relevancia en sistemas biológicos donde las dificultades técnicas para obtener una cierta cantidad de muestra son mayores o en materiales que son significativamente costosos[6]. En la técnica de dispersión dinámica de luz es posible medir la difusión de las partículas estudiando la variación temporal de la intensidad dispersada por la muestra al hacer incidir un haz de luz sobre la muestra. Los desplazamientos cuadráticos medios

$\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de las partículas se obtienen de las funciones de auto correlación de intensidades $g_2(t)$ resultado del promedio temporal de las intensidades detectadas a cierto ángulo de dispersión. La técnica de dispersión dinámica de luz permite una resolución temporal y espacial bastante buena, aproximadamente de 10^{-6} s y 10^{-1} nm. Las propiedades viscoelásticas del material son obtenidas utilizando la ecuación generalizada de Stokes-Einstein formulada originalmente para coloides dispersos en un medio puramente viscoso. Microreología hace la suposición de que la difusión se realiza sobre un material con una viscosidad compleja dependiente de la frecuencia, con la capacidad de almacenar y disipar la energía de traslación de las partículas generado por las fluctuaciones térmicas del sistema. Así, las propiedades viscoelásticas locales pueden ser descritas con los módulos elásticos $G'(\omega)$ y viscosos $G''(\omega)$ derivados de la difusión de las partículas de prueba dispersas en un medio complejo.

Los polímeros asociativos hidrofobamente modificado, son macromoléculas con características anfífilas al estar disueltos en un solvente polar como el agua [19, 20]. Esta propiedad otorga a estos materiales la capacidad de formar agregados que interaccionan dinámicamente con el solvente, aumentando drásticamente la viscosidad del medio. Además estos materiales presentan propiedades viscoelásticas debido a las fuertes interacciones intermoleculares de las estructuras de los agregados. Estas propiedades son fuertemente dependientes de fuerzas externas aplicadas a las soluciones de estos materiales. En este trabajo se estudiarán las propiedades viscoelásticas lineales de soluciones de polímero asociativo del tipo multiuniones, utilizando partículas de prueba de diferentes tamaños, para probar la validez de la ecuación generalizada de

Stokes-Einstein en este sistema. Esto permitirá resolver las condiciones optimas para realizar un estudio mas detallado de la dinámica estructural de los agregados de este tipo de polímero asociativo, el cual aun no se ha estudiado afondo experimentalmente. La presentación de este trabajo es la siguiente: en la sección 2 describe el tipo de polímero asociativo utilizado, su síntesis, la preparación de las muestras, así como se lleva a cabo una descripción de las técnicas de reología lineal oscilatoria y la de dispersión dinámica de luz. En la sección 3 se muestran los resultados y finalmente una cuarta sección es utilizada para resumir algunas conclusiones.

2. Preparación de muestras

2.1. Síntesis de Polímeros Asociativos

El polímero asociativo hidrofobamente modificado tipo multiuniones de poliacrilamida modificada, fue sintetizado vía copolimerización de radicales libres en solución, utilizando acetonitrilo anhidro como disolvente (para una descripción más en detalle ver ref. [21]), e hidrófobos de N,N'-dioctilacrilamida. El peso molecular de los polímeros asociativos $M_w=209,000$ gr/mol, fue determinado por medio de dispersión de luz, empleando formamida como solvente. El índice de polidispersidad, M_w/M_n , es de 2.5 [21]. El control en el número de hidrófobos repartidos a lo largo de la cadena principal se llevo a cabo a través de la expresión: $S = \left(\frac{M_w}{2.5m} \right) [H]$, donde M_w es el peso molecular, m el peso molecular del monómero (acrilamida, $m=71$), dando como resultado $S=8$.

2.2. Polímeros asociativo multiuniones

Las mezclas de polímero asociativo tipo multiuniones con partículas esféricas trazadoras de poliestireno de la marca *Duke Scientific*® (diámetros de 0.3, 0.6 y 1.0 μm y 5% de polidispersidad) en solución acuosa, se realizaron a diferentes concentraciones de polímero (2.0, 2.5, 3.0, 3.5 y 4.0%) en peso. El tamaño de las partículas fue determinado por dispersión dinámica de luz.

En todas las muestras se utilizó agua de calidad ultrapura proveída por un sistema Milli-Q ultrapure presentando una resistividad eléctrica de 18.2 $\text{M}\Omega/\text{cm}$. Se utilizaron dos concentraciones de partículas (0.001 y 0.002%) en peso, siendo suficientemente bajas para no afectar las propiedades reológicas de bulto, y además asegurar que las muestras fueran transparentes y así evitar la dispersión múltiple de luz.

Una vez preparadas cada muestra se sometía a agitación mecánica (*Digital mini vortexer, VWR, U.S.A*) durante 20 minutos para después dejar reposar a una temperatura aproximada de 40°C durante 5 días. Estos últimos pasos se realizan con la finalidad de asegurar la homogeneidad de los componentes presentes en la muestra. En el caso de las muestras preparadas para ser utilizadas en dispersión dinámica de luz el agua empleada para su preparación era previamente filtrada en un poro de 0.2 μm (marca *Whatman*) con la finalidad de eliminar rastros de polvo u otro contaminante.

2.3. Reología Lineal Oscilatoria

Las mediciones de reología lineal oscilatoria fueron llevadas a cabo utilizando un reómetro a esfuerzo controlado, modelo MCR 300, de la compañía Anton-Para Physica. El equipo fue utilizado en el modo de deformación controlada por medio de una

conversión electrónica que posee el reómetro. Se utilizó una celda de cono plato (50 mm de diámetro y un ángulo $\alpha = 0.98^\circ$), siendo cubierta por una trampa de humedad para disminuir la evaporación de solvente de las muestras. Mientras que el control de temperatura fue llevado a cabo por medio del sistema Peltier (*TEK150P-C*) manteniendo una precisión de 0.1°C .

2.4. Dispersión Dinámica de Luz

En esta sección mostramos el montaje experimental e introduciremos los aspectos que se monitorearan en las mediciones de dispersión dinámica de luz. Las mediciones de dispersión dinámica de luz fueron realizadas en un equipo ALV/DLS/SLS-5000 (*ALV GmbH; Langen, Germany*) utilizando un láser *Helio-Neón* con una longitud de onda de 632.8nm . Siendo la luz dispersada procesada en tiempo real con el uso de un *correlador digital Múltiple Tau ALV-500*, este dispositivo permite realizar la correlación temporal entre la intensidad incidente y la intensidad dispersada con una capacidad de detección de 12.5ns hasta $50,681\text{s}$. Esta eficiencia se logra por una optimización electrónica que incorpora el uso de 320 canales para dividir la información censada por el detector.

La muestra es colocada en un porta muestra colocada verticalmente en un goniómetro centrado al haz del láser incidente. El porta muestra queda inmerso en un recipiente de *cuarzo* con *tolueno*, este solvente tiene un índice de refracción semejante al material del porta muestra (borosilicato; $n=1.4961$ a 20°C). El control de temperatura se realiza utilizando un baño de circulación de agua con control de temperatura (*modelo 9505, VWR*), la temperatura es monitoreada directamente al tolueno utilizando un termopar. El índice de refracción de la muestra es requerida por el software para incorporarlo al

vector de onda. Este parámetro es medido utilizando un refractómetro de la marca *Toledo* modelo *RE40D*.

Para el caso de sistemas ergódicos, este correlador permite calcular en tiempo real la función de auto correlación de intensidades normalizadas

$$g_2(k,t) = \langle I(k,0)I(k,t) \rangle / \langle I(k,0) \rangle^2, \quad (1)$$

donde $I(k,t)$ es la función de correlación de intensidades, $\langle \dots \rangle$ denota el promedio temporal, y $k = \left(4\pi n / \lambda\right) \text{sen}(\theta/n)$, es el vector de onda dispersada. En este trabajo el índice de refracción fluctúa alrededor de un valor (1.338), el ángulo de dispersión se fija a 90° . Utilizando la relación de Siegert se obtuvo la dinámica de partículas isotrópicas

$$g_2(k,t) = 1 + \beta |g_1(k,t)|^2, \quad (2)$$

donde β es el factor de coherencia, una constante del instrumento muy cercano a 1, y que puede ser determinada experimentalmente al extrapolar a $t=0$ la función de correlación del campo eléctrico dispersado, $g_1(k,t)$. Donde,

$g_1(k,t) = \langle \vec{E}^*(k,0)\vec{E}(k,t) \rangle / \langle \vec{E}(k,0) \rangle^2$, denota la función de correlación del campo eléctrico dispersado. Para el caso de partículas trazadoras esféricas rígidas y monodispersas, la dinámica traslacional depende del coeficiente de difusión $D(t)$, y este a su vez se relaciona con el desplazamiento cuadrático medio $\langle \Delta r^2(t) \rangle$,

$$g_1(k,t) = \exp(-k^2Dt) = \exp\left(-\left(k^2/6\right)\langle \Delta r^2(t) \rangle\right), \quad (3)$$

La ecuación (3) fue construida a partir del coeficiente de difusión Stokes-Einstein dado

por la ecuación $D_0 = \frac{k_B T}{6\pi a \eta}$, donde $k_B T$ es la energía térmica del sistema, a el radio de

la partícula y η la viscosidad del medio circundante a las partículas de prueba. Esta aproximación es válida para sistemas diluidos donde no están involucradas la interacción entre primeros vecinos, y la naturaleza de la dinámica traslacional es puramente browniana. La ecuación es generalizada al considerar que el medio posee propiedades viscoelásticas, es decir posee una viscosidad compleja $\eta^*(\omega)$.

La relación entre los módulos viscoelásticos de almacenamiento, $G'(\omega)$, y de pérdida, $G''(\omega)$, con el desplazamiento cuadrático medio de las partículas de prueba, fue determinada por T.G. Mason [22], utilizando una aproximación algebraico. Este método analítico determina el comportamiento de la ley de potencias utilizando las derivadas logarítmicas del desplazamiento cuadrático medio, el cual está acotado entre valores de entre 1 y 0 para partículas difundiendo en un medio puramente viscoso y un medio puramente elástico respectivamente (ver ref. [4]). Los módulos viscoelásticos son definidos por *Mason et al.* [22] de la siguiente forma:

$$G'(\omega) = |G^*(\omega)| \cos \left[\frac{\pi\alpha(\omega)}{2} \right] \quad \text{y} \quad G''(\omega) = |G^*(\omega)| \sin \left[\frac{\pi\alpha(\omega)}{2} \right], \quad (4)$$

siendo,

$$|G^*(\omega)| \approx \frac{k_B T}{\pi a \langle \Delta r^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha(\omega)] \Big|_{t=1/\omega}}, \quad (5)$$

donde, $\alpha(\omega)$ es el exponente de la ley de potencias que describe la pendiente logarítmica del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ a $t = 1/\omega$, es decir:

$$\alpha(\omega) = \frac{d \ln \langle \Delta r^2(t) \rangle}{d \ln t} \Big|_{t=1/\omega} \quad (6)$$

La ecuación (5) es la magnitud del modulo complejo, construida con la función gamma denotada por Γ , aproximada con la forma $\Gamma[1+\alpha] \approx 0.457(1+\alpha)^2 - 1.36(1+\alpha) + 1.90$. El modulo complejo puede relacionarse con la viscosidad compleja a través de la expresión $\eta^*(\omega) = G''(\omega) / \omega$.

3. Resultados

3.1. Efecto del tamaño de partículas

La figura (1) presenta los módulos elástico $G'(\omega)$, y viscoso $G''(\omega)$, en función de la frecuencia ($0.1 \text{ s}^{-1} \leq \omega \leq 100 \text{ s}^{-1}$) de soluciones acuosas de polímeros asociativo multiuniones a una concentración de 3% en peso y a temperatura controlada (20°C). La concentración de partículas trazadoras se mantuvo constante, variándose únicamente el tamaño de las partículas esféricas (0.001% en peso). Estas mediciones son obtenidas utilizando reología oscilatoria, para una deformación en el régimen lineal. Como se observa en la figura (1) la variación en el diámetro de las partículas no introduce variaciones significativas en los módulos viscoelásticos respecto a la solución de PA que no posee partículas. Así mismo, la figura (1) muestra un comportamiento viscoelástico, donde el modulo viscoso predomina sobre el modulo elástico. Ambos módulos presentan un comportamiento en leyes de potencias próximas a 1; La extrapolación de estos módulos a frecuencias superiores a 100 1/s , dan como resultado un tiempo de relajación característico. Sin embargo, el rango de frecuencias queda delimitado a altas frecuencias debido a la inercia proveniente de las geometrías.

Como se vera posteriormente en esta misma sección de resultados, todas las concentraciones de PA multiuniones utilizados en este trabajo se encuentran en el régimen semidiluido no entrelazado [23]. Estas concentraciones fueron elegidas con la finalidad de poder hacer una comparación e interpretación utilizando la teoría de Rubinstein y Semenov [1]. Así también, por el hecho de que la técnica de microreología utilizando DLS es muy precisa en este régimen de concentración debido que el medio viscoelástico de polímeros asociativos, en donde se encuentran inmersas las partículas trazadoras, se muestra como homogéneo. Esto a diferencia de las heterogeneidades que aparecen en el régimen diluido.

En la figura (2) se muestran los comportamientos típicos de las funciones de correlaciones de campos eléctricos dispersados $g_1(t)$, de una solución de polímero asociativo multiuniones (PAM-co-DOAM) a una concentración del 3% en peso, con partículas de diferente diámetro en concentraciones de 0.001% obtenidas a 20°C. El tiempo total para cada una de las mediciones fué al menos 10,000 veces superior al tiempo de decaimiento típico de cada sistema. Con la finalidad de mejorar la estadística en la función de correlación de intensidades, el tiempo total de medición fue dividido en 10 corridas. Todas las mediciones fueron llevadas a cabo a temperatura controlada de 20°C.

De la figura (2) observamos que las funciones $g_1(t)$ decaen completamente a cero, confirmando que el sistema formado por polímero asociativo multiuniones en solución acuosa y partículas conforma un medio dispersor ergódico. Esta condición es necesaria

para el análisis descrito en la sección anterior. Este decaimiento no sigue una exponencial decreciente simple, si no que sufre una desviación respecto al comportamiento de las partículas coloidales esféricas inmersas en fluido simple (ver ecuación (3)). La desviación de estos comportamientos son debido a la viscoelasticidad compleja que presenta el medio de PA multiuniones[4, 5]. Q. Lu *et al* [9] reportan comportamientos análogos en el decaimiento de $g_1(t)$ al estudiar polímeros asociativos telequelicos del tipo HEUR en medio acuoso. A medida que el tamaño de la partícula aumenta, el tiempo de caimiento se desplaza a tiempos más largos.

La figura (3) muestra los desplazamientos cuadráticos medios, de las mezclas de PA a 3% y concentraciones de partículas trazadoras de 0.001% en peso a 20°C, obtenidos de la ecuación (3) a partir de las funciones $g_1(t)$. Estas funciones presentan un comportamiento difusivo muy complejo debido a la desviación de las pendientes (log-log) de un comportamiento en un medio puramente viscoso (ver figura interna). Su comportamiento difusivo típicamente es caracterizado por al menos 2 regimenes. A tiempos cortos se presenta un comportamiento subdifusivo [9] caracterizado por una pendiente del orden de 0.35, mientras que a partir de tiempos del orden de 0.01s, un cambio en la pendiente a un valor del orden de 0.75. Recordemos que los valores asintóticos típicos de las pendientes son de 0 para un medio puramente elástico y de 1 para un comportamiento viscoso puro [4, 12, 22]. Lo que nos hace pensar que las partículas trazadoras censan un comportamiento del medio de PA, predominantemente elástico a tiempos cortos, mientras que a tiempos largos este medio presenta un comportamiento con tendencias a fluido viscoso. Sin embargo, a tiempos largos el

comportamiento del medio de PA no es puramente viscoso, si no que presenta un comportamiento que conserva una parte elástica. Al variar el diámetro de las partículas trazadoras los comportamientos siguen la misma tendencia, desplazándose las curvas hacia comportamientos difusivos más lentos.

3.2. Efecto de la concentración de PA

Al incrementar la concentración de polímero asociativo en solución acuosa las propiedades viscoelásticas del sistema cambian significativamente como consecuencia de las modificaciones en la estructura microscópica [19, 20]. Esto es, los agregados de tamaño nanométricos en el régimen semidiluido interactúan entre si, creándose uniones termoreversibles que dan por consecuencia la aparición de una viscoelasticidad. El aumento de agregados y su interacción entre agregados da como resultado microgeles físicos en solución acuosa incrementando las propiedades viscoelásticas de bulto [19]. En la figura (4) se muestra una consecuencia del incremento en la concentración de PA multiuniones de tipo poliácridamida a temperatura controlada (20°C), en las funciones $g_1(t)$. Todas las concentraciones de PA multiuniones estudiadas en este trabajo son porcentuales en peso, y van desde 2.0 a 4.0%, con un incremento progresivo en concentración de 0.5%. Como se menciona anteriormente todas las concentraciones de PA multiuniones se encuentran el régimen semidiluido no entrelazado [21], asegurando de esta manera que la técnica de DLS pueda ser utilizada para determinar la micro reología de estos sistemas. La dinámica a tiempos cortos de acuerdo con E. Jimenez *et al* [23] y Rubinstein *et al* [1] es regida por modos de respiración (Rouse). En la figura (4) se aprecia el efecto de la concentración sobre los tiempos de decaimiento de las

funciones $g_1(t)$, a medida que la cantidad de polímero asociativo presente en el medio acuoso aumenta, los tiempos de decaimiento son desplazados a tiempos más largos. Este resultado tiene como consecuencia directa la disminución en la movilidad de las partículas al tratar de difundirse en un medio cada vez más denso de agregados. Este efecto puede apreciarse mejor en la figura (5) donde se grafican los desplazamientos cuadráticos medios de las respectivas muestras. Al incrementar la concentración de PA en el medio, las partículas trazadoras censan un medio con propiedades aun más complejas que aquellas que muestran Q. Lu *et al* [9]. El desplazamiento cuadrático medio muestra al menos 3 regimenes característicos de redes físicas transitorias formadas por PA de tipo multiuniones [1]. En el régimen a tiempos cortos es caracterizado por presentar una pendiente (en log-log, es decir ley de potencias) del orden de 0.55. En este régimen la función $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, no muestra un efecto tan marcado, respecto a los demás regimenes involucrados, con la concentración de PA. Para tiempos superiores a 1×10^{-4} s, un segundo régimen se manifiesta el cual es caracterizado por presentar una pendiente del orden de 0.3 para una concentración de PA de 4.0%. A medida que la concentración se disminuye la pendiente tiende a ser cada vez más próxima a 0.75, es decir presentar un comportamiento más viscoso y menos elástico. En el tercer régimen los efectos de concentración son más evidentes. Este hecho puede interpretarse en término de un incremento en el número de agregados, mientras que a tiempos cortos se puede ver como una manifestación en los modos de Rouse. Esto hace que la movilidad de las partículas trazadoras se vea disminuida a medida que la concentración de PA aumenta.

La figura (6) muestra los módulos de almacenamiento de energía, $G'(\omega)$, y de pérdida, $G''(\omega)$, para una concentración constante de PA multiuniones en solución acuosa (3%), tanto de micro reología (frecuencias altas) y reología tradicional oscilatoria lineal (frecuencias bajas). Se puede apreciar que las curvas de microreología y reología tradicional se superponen de manera natural, sin necesidad de utilizar algún factor de corrimiento. A bajas frecuencias ($\omega < 30s^{-1}$) los módulos presentan un pendiente en ley de potencias de 0.9 y 1.1 para $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$, respectivamente. Complementadas con mediciones de microreología donde se utilizó DLS, los dos módulos se cruzan ($G'(\omega) = G''(\omega)$) resultando en un tiempo de relajación característico (ver referencia [1]), correspondientes al tiempo de transición entre el comportamiento dominado por la dinámica de agregados y el dominado por los modos de Rouse (frecuencias altas). Este último régimen es caracterizado por poseer ambos módulos viscoelásticos una pendiente de 1/2.

Al incrementarse la concentración de PA ambos módulos viscoelásticos muestran un cambio desplazamiento a frecuencias más bajas, es decir la frecuencia que denota la transición entre el régimen dominado por una dinámica de rompimiento de agregados y la dominada por Rouse se ve afectada. Cabe señalar el régimen de Rouse ($\omega^{1/2}$) no es tan afectado por efecto de la concentración de polímero, respecto al régimen dominado por rompimiento de agregados.

4. Conclusiones

En este trabajo se realizó el estudio de las propiedades viscoelásticas de un polímero de acrilamida hidrófobamente modificado tipo multiuniones de 209,00 gr/mol de peso molecular, constituido por 8 hidrófobos de 16 carbonos lineales. Las propiedades viscoelásticas fueron estudiadas en dinámica oscilatoria utilizando reología mecánica y microreología. Los módulos viscoelásticos lineales obtenidos con reología mecánica presentaron un buen empate con los obtenidos por microreología del análisis de la dinámica traslacional de partículas de prueba dispersas en la solución polimérica

El efecto de concentración de PA en el desplazamiento cuadrático medio derivado de las funciones de correlación mostró un comportamiento complejo, caracterizado por un régimen dominado por una pendiente próxima a 0.3, mientras que el régimen menos elástico se presentó a tiempos más largos. Ambos regímenes fueron delimitados por un régimen intermedio que es asociado a una zona intermedia debido posiblemente a polidispersidad en el tamaño de los agregados. Fue el régimen a tiempos largos el más afectado por la concentración en PA, lo cual refuerza el hecho de que se trate de una dinámica dominada por rompimiento en tamaño de agregados [1].

Utilizando las funciones $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ como parámetro para censar localmente las propiedades viscoelásticas del medio, se realizó el análisis microreológico utilizando el método analítico de *T. G. Mason*. Obteniendo los módulos elásticos G' y viscosos G'' en el dominio de frecuencias angulares. De este modo pudo accederse a frecuencias entre los 50s^{-1} y los $70,000\text{s}^{-1}$, proveyendo información adicional del comportamiento

viscoelástico del material. Con esta información se pudo observar los cambios de tendencia en los módulos viscoelásticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a L.F Rojas-Ochoa, y E. Andablo-Reyes por sus fructíferas discusiones, A. Maldonado-Arce por las facilidades permitidas para la preparación de muestras. Emmanuel Robles A. agradece a CONACyT por su beca de posgrado (No. 222705). Este trabajo fue financiado económicamente por CONACyT (proyecto J-41450).

Referencias

- [1] M. Rubinstein and A. N. Semenov, *Macromolecules* 31 (1998) 1386.
- [2] M. Buchanan, M. Atakhorrami, J. F. Palierne, F. C. MacKintosh, and C. F. Schmitt, *Phys. Rev. E* 72 (2005) 011594.
- [3] F. Cardinaux, L. Cipelletti, F. Scheffold, and P. Schurtenberger, *Europhys. Lett.* 57 (2002) 738.
- [4] B. R. Dasgupta, S.-Y. Tee, J. C. crocker, B. J. Frisken, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. E* 65 (2005) 051505.
- [5] D. R. Dasgupta and D. A. Weitz, *Phys. Rev. E* 71 (2005) 021504.
- [6] T. G. Mason, K. Ganesan, J. H. van_Zanten, D. Wirtz, and S. C. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3282.
- [7] G. Nisato, P. Hébraud, J.-P. Munch, and S. J. candau, *Phys. Rev. E* 61 (2000) 287.
- [8] M. Caggioni, P. T. Spicer, D. L. Blair, S. E. Lindberg, and D. A. Weitz, *J. Rheol.* 51 (2007) 851.
- [9] Q. Lu and M. J. Solomon, *Phys. Rev. E* 66 (2002) 061504.
- [10] M. L. Gardel, M. T. Valentine, J. C. Crocker, A. R. Bausch, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 158302.
- [11] J. Liu, M. L. Gardel, K. Troy, E. frey, B. D. Hoffman, J. C. Crocker, A. R. Bausch, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 118104.
- [12] J. C. Crocker, M. T. valentine, E. R. Weeks, T. Gisler, P. Kaplan, A. G. Yodh, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 888.

-
- [13] L. Y. Wong, M. L. Gardel, D. R. Reichman, E. R. Weeks, M. T. Valentine, A. r. bAUSCH, and d. a. wEITZ, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 178101.
- [14] T. G. Mason and D. A. Weitz, *Physical Review Letters* 74 (1995)
- [15] V. Trappe and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 449.
- [16] D. T. Chen, E. R. Weeks, J. C. Crocker, M. F. Islam, R. Verma, J. Gruber, A. J. Levine, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 108301.
- [17] P.-. Díaz-Leyva, E. Pérez, and J. L. Arauz-Lara, *Rev. Mex. Fís.* 50 (2004) 633.
- [18] E. Andablo-Reyes, P. Díaz-Leya, and J. L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 106001.
- [19] T. Annable, R. Buscall, and R. Ettelaie, *Coll. Surf. A-Physicochem. Eng.Asp.* 112 (1996) 97.
- [20] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, P. Shepherd, and D. Whittlestone, *Langmuir* 10 (1994) 1060.
- [21] V. J. González-Coronel, Vol. Doctorado en polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo Coahuila, 2007.
- [22] T. G. Mason, *Rheol. Acta* 39 (2000) 371.
- [23] E. J. Jiménez-Regalado, G. Cadenas-Pliego, M. Pérez-Álvarez, and Y. Hernández-Valdez, *Polymer* 45 (2004) 1993.

Listas de Figuras

Figura 6.- Modulo elástico (símbolos cerrados) y modulo viscoso (símbolos abiertos) de soluciones de PA multiuniones a una concentración en peso de 3% con/s partículas de 0.3, 0.6 y 1.0 μm (concentración de partículas de 0.001% en peso) y a temperatura constante (20°C).

Figura 7.- Función de correlación de campos eléctricos dispersados $g_I(t)$ de soluciones acuosas de PA multiuniones de tipo poliacrilamida al 3% con partículas de 0.3, 0.6 y 1.0 μm a 0.001% a 20°C.

Figura 8.- Desplazamiento cuadrático medio de partículas dispersas en una solución acuosa de PA multiuniones al 3%. Figura interna: desplazamientos cuadrático medio de partículas coloidales de 0.3, 0.6 y 1.0 μm de diámetro en solución acuosa.

Figura 9.- Funciones $g_I(t)$ de soluciones acuosas de PA multiuniones para diferentes concentraciones de polímero con partículas de 0.3 μm a 0.002% en peso y a una temperatura de 20°C.

Figura 10.- Desplazamientos cuadráticos medios a diferentes concentraciones de polímero asociativo multiuniones, con partículas de 0.3 μm a una concentración constante en peso de 0.002% (20°C).

Figura 11.- Modulo elástico y viscoso obtenido con reología mecánica y microreología pasiva de la solución de polímero asociativo al 3% en peso con partículas de 0.3 μm en concentración de 0.002% en peso a 20°C.

Figura 12.- Efecto de la concentración de polímero sobre el modulo elástico en soluciones con partículas de 0.3 μm a 0.002% de concentración 20°C. a) Modulo elástico $G'(\omega)$, b) modulo viscoso $G''(\omega)$.

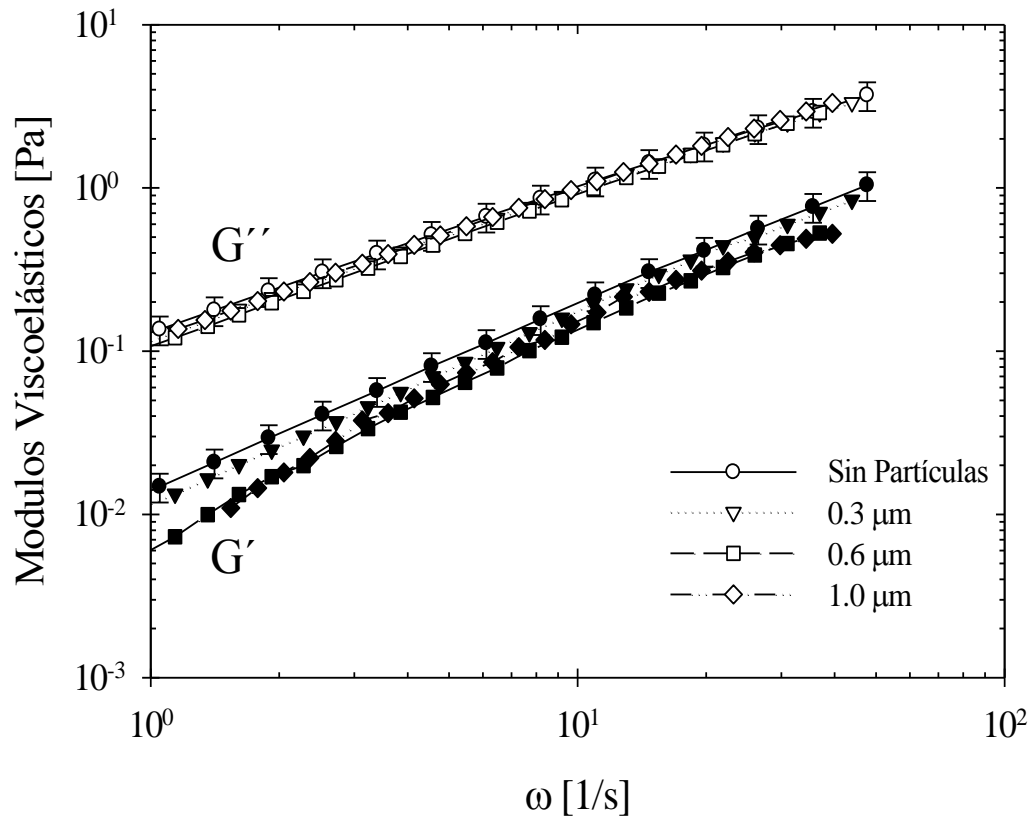
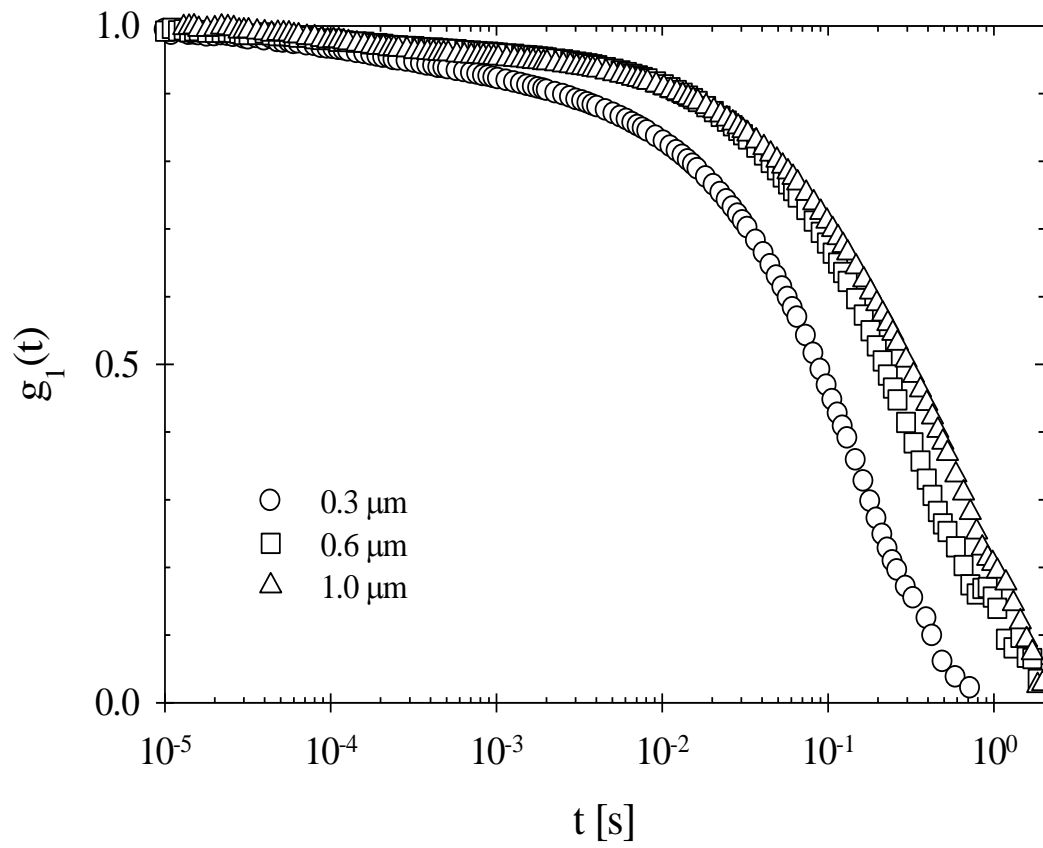


Figura 6.-

**Figura 7.-**

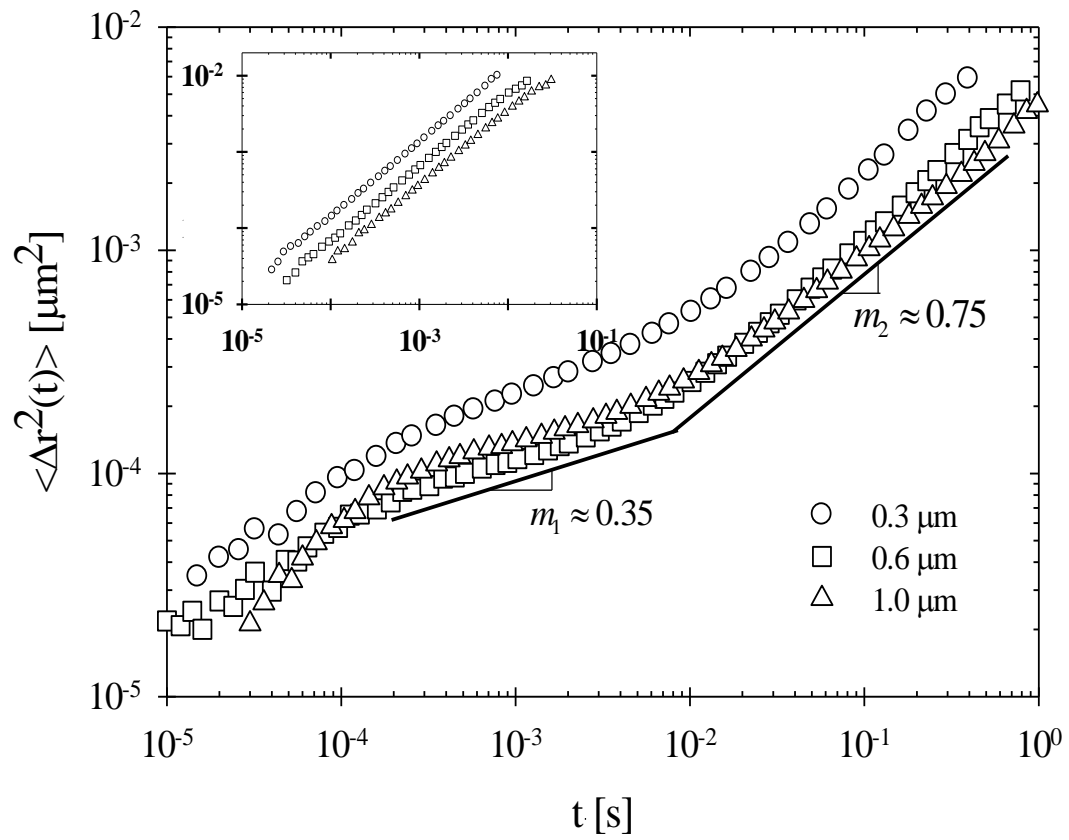
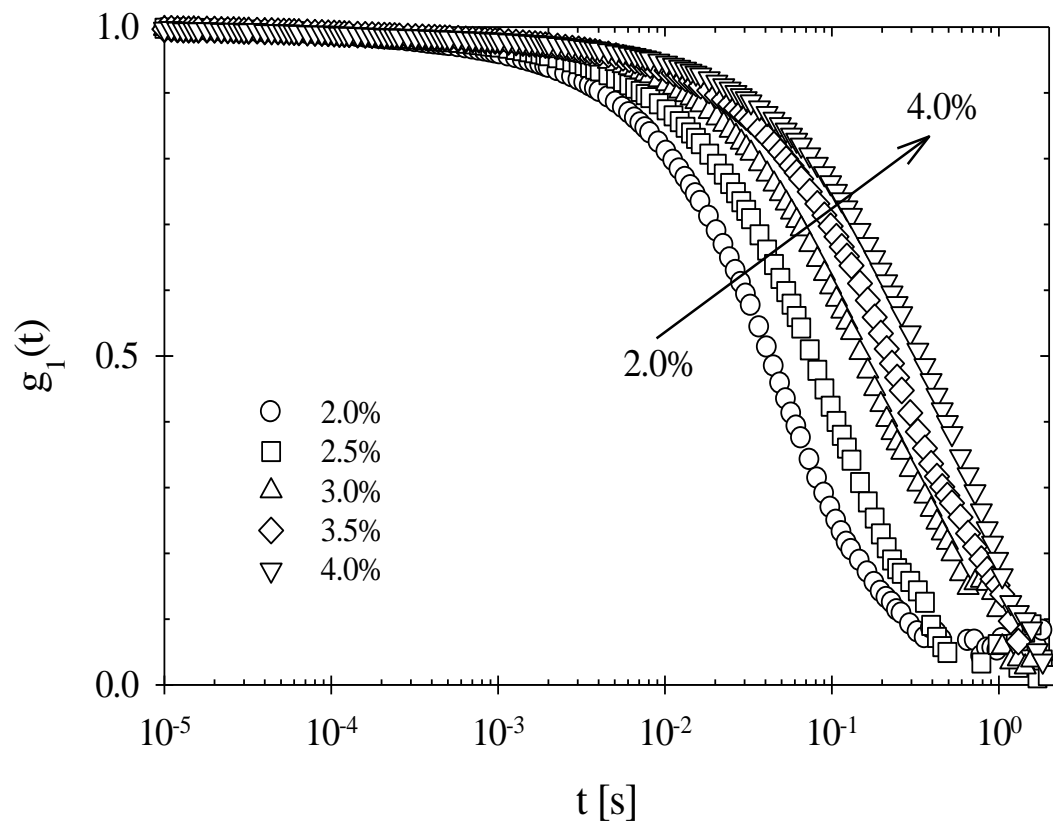


Figura 8.-

**Figura 9.-**

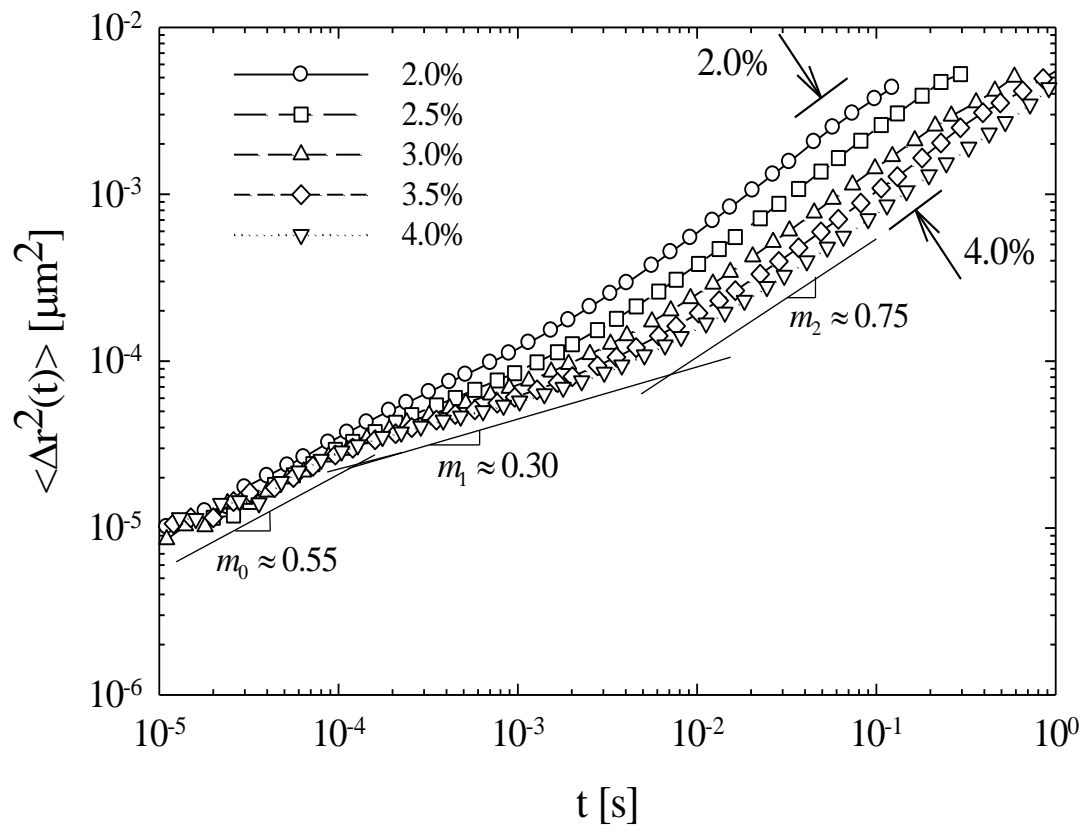


Figura 10.-

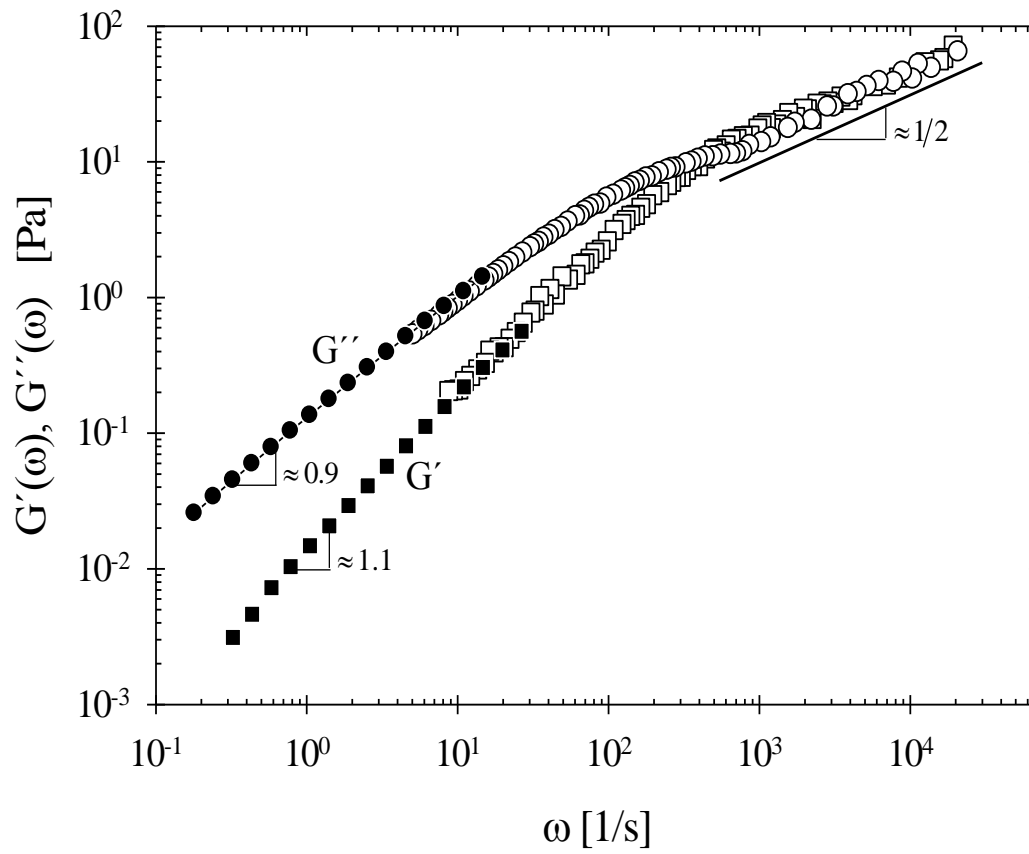


Figura 11.-

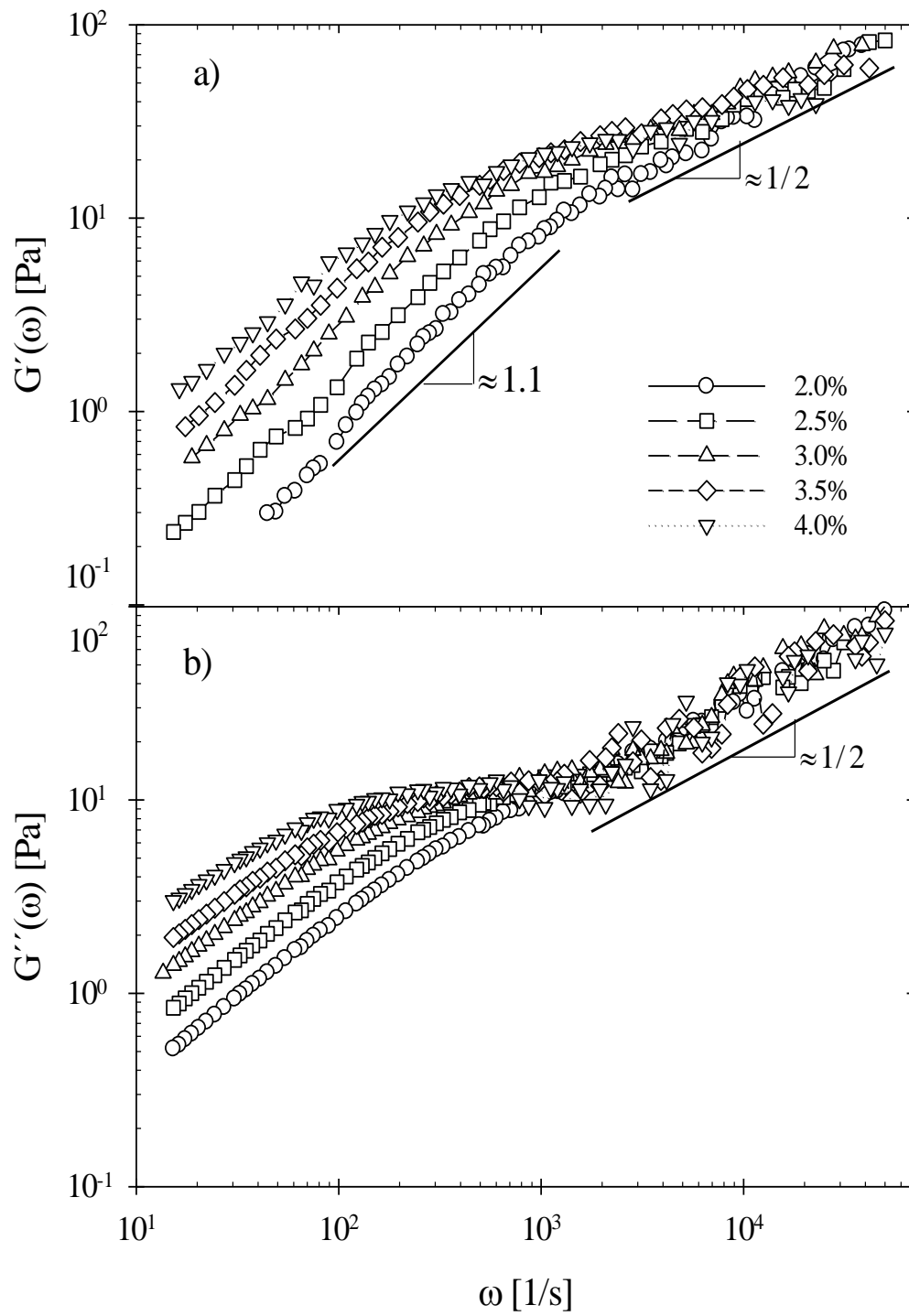


Figura 12.-