

R.9161

844064
n.º 844064

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Facultad de Química

+ / 615-1

COMPORTAMIENTO FASICO Y REOLOGICO DE UN SISTEMA TENSIOACTIVO NO IONICO/TOLUENO/AGUA

Sevilla, Diciembre de 1996

M^a del Carmen Alfaro Rodríguez



UNIVERSIDAD DE SEVILLA
Depositado en DPTO. INGENIERIA QUIMICA
de la FACULTAD DE QUIMICA
de esta Universidad desde el día 8-ENERO-97
hasta el día 29-ENERO-97
Sevilla 29 de ENERO

Departamento de DIRECTOR DEL DPTO. ING. QUIMICA de 1997

INGENIERIA QUIMICA

VOL. I



UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 2 número 13 del libro
correspondiente.
Sevilla, 20-12-96

El Jefe del Negociado de Tesis,

P. A.

COMPORTAMIENTO FASICO Y REOLOGICO DE UN
SISTEMA TENSIOACTIVO NO IONICO/TOLUENO/AGUA

Memoria que presenta M^a DEL CARMEN ALFARO RODRIGUEZ para aspirar al Grado
de Doctor en Ciencias Químicas

Sevilla, Diciembre de 1996



Fdo. M^a del Carmen Alfaro Rodríguez

Este trabajo ha sido dirigido por los Profesores Titulares de Ingeniería Química
Dr. D. **JOSE MUÑOZ GARCIA** y Dr. D. **ANTONIO GUERRERO CONEJO**.

Sevilla, Diciembre de 1996

Fdo. Dr. José Muñoz

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'J' followed by a cursive 'M' and 'G'.A handwritten signature in black ink, featuring a large, circular flourish at the top, followed by a cursive 'A' and 'G'.

Fdo. Dr. Antonio Guerrero

D. **Antonio Roselló Segado**, Director del Departamento de Ingeniería Química, de la Universidad de Sevilla

CERTIFICA:

Que la Tesis Doctoral presentada por Dña. **M^a del Carmen Alfaro Rodríguez** ha sido realizada dentro del Programa de Doctorado "INGENIERIA QUIMICA".

Sevilla, a 19 de Diciembre de 1996

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'A. Roselló Segado', written in a cursive style.

Fdo. Antonio Roselló Segado

Agradecimientos

La presente memoria es el resultado de muchos años de trabajo en los que, afortunadamente, no me he encontrado sola. Quiero expresarle a los profesores Dr. José Muñoz García y Dr. Antonio Guerrero Conejo mi más sincero agradecimiento por su dirección, continua e inestimable colaboración y, especialmente por su amistad. Al grupo de investigación de Reología y a los restantes miembros del Departamento de Ingeniería Química, donde incluyo al personal técnico y de administración, por haber conseguido un ambiente de trabajo agradable.

A Juan porque ha sabido apoyarme y estimularme en todos aquellos momentos de dificultad que en esta larga trayectoria no han sido pocos.

M^a Carmen Alfaro

A mis padres

Mari

INDICE

1. INTRODUCCION	1
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	5
3. EXPERIMENTAL	58
4. RESULTADOS Y DISCUSION	68
5. CONSIDERACIONES ESTRUCTURALES	218
6. CONCLUSIONES	230
7. BIBLIOGRAFIA	235
8. APENDICES	244

I. INTRODUCCION

Los tensioactivos, debido a su naturaleza anfifílica, se pueden disolver o dispersar en agua u otros disolventes formando distintos tipos de agregados por encima de la denominada concentración micelar crítica. Estos agregados constituidos por la asociación de sus moléculas o iones, pueden adoptar diversas formas geométricas dependiendo en cada caso de cual implique un mínimo de energía libre para el sistema. Por ello, en ciertos intervalos de composición y temperatura se forman disoluciones o dispersiones de carácter esencialmente líquido en las que se pueden formar distintos tipos de agregados micelares. Cuando las interacciones intermicelares adquieren un nivel crítico se alcanza un estado de la materia intermedio entre el casi perfecto y fuerte orden posicional y de orientación de los sólidos cristalinos y el desorden a larga distancia de los líquidos isotrópicos. Se consigue entonces el estado líquido-cristalino o mesomórfico, liotrópico en este caso. Como consecuencia de sus características estructurales, los cristales líquidos abarcan un amplio abanico de comportamientos que se podrían describir como de semi-sólidos o semi-fluidos, manifestando con facilidad propiedades viscoelásticas.

En sistemas ternarios o más complejos que incluyen tensioactivos y agua en su formulación, se puede producir la solubilización de un tercer componente en el medio hidrófobo o hidrófilo de micelas o cristales líquidos dependiendo de la naturaleza química de dicho tercer componente. Así, si tiene gran afinidad por el agua tenderá a solubilizarse por ejemplo en el interior de micelas inversas o en las bicapas acuosas de un cristal líquido laminar. Por el contrario, si se trata de un tercer componente orgánico con un mínimo peso molecular, tenderá a solubilizarse por ejemplo, en el interior de micelas directas o en las bicapas de un cristal líquido laminar formadas por las cadenas hidrocarbonadas del tensioactivo. Estos sistemas complejos pueden formar también distintos tipos de microemulsiones o emulsiones.

Las propiedades reológicas son muy sensibles a los cambios de estructura de los distintos tipos de agregados mencionados anteriormente ya que son idóneas para caracterizar la respuesta de entramados supramoleculares junto con distintas técnicas microscópicas, espectroscópicas clásicas y reo-ópticas [Clark y Ross-Murphy, 1987]. Este hecho conlleva una serie de consecuencias a considerar.

En primer lugar, la interpretación de resultados reológicos de dispersiones micelares, sistemas líquido-cristalinos, emulsiones, etc. requiere de una información al menos básica sobre el diagrama de fases del sistema considerado ya que un ligero cambio de composición, temperatura o simplemente del porcentaje y naturaleza de posibles impurezas de algunos de los compuestos utilizados en una formulación concreta puede provocar un cambio drástico de comportamiento reológico. Esto podría acarrear consecuencias no deseadas en las funciones finales del producto de cara al consumidor, o en las condiciones de proceso.

En segundo lugar, es evidente que las técnicas reológicas se pueden utilizar para detectar cambios de estructura de las distintas fases dentro de sus campos de existencia y por tanto son muy recomendables para localizar con precisión la composición crítica a la que se produce una transición de fases o incluso la existencia de fases no reconocidas anteriormente en ciertos sistemas. La determinación de las zonas límite de existencia de

uso de nuevas y más sensibles técnicas, incluyendo las reológicas [Laughlin, 1990]. En este sentido la determinación de las propiedades viscoelásticas lineales, por tanto en condiciones que garantizan la no destrucción irreversible de la estructura de la muestra, constituye una herramienta muy útil tal como se demuestra en esta memoria.

La estrecha relación reología-microestructura coloidal permite conseguir un doble beneficio: obtener información sobre la microestructura a partir de resultados reológicos pero también poder establecer conclusiones sobre las manipulaciones de microestructura necesarias para conseguir un cierto comportamiento reológico [Barnes, 1980]

Es de destacar que los cristales líquidos liotrópicos formulados con la presencia de tensioactivos encuentran aplicaciones en diversos campos. En la industria de detergentes y productos afines forman parte del mecanismo de la acción detergente en algunas formulaciones, se usan en geles de baño, champús, lavavajillas concentrados, formulaciones especiales con partículas abrasivas, etc. [Barnes, 1980]. Encuentran también aplicaciones en cosmética [Comelles et al, 1994] y farmacia [Engström, 1990], [Müller-Goymann, 1987] [Osborne, y Ward, .en prensa], como vehículos o medios de solubilización de principios activos. En el campo de la tecnología de emulsiones se pueden utilizar como estabilizantes en tanto en cuanto imparten propiedades viscoelásticas adecuadas a la interfase gota de fase dispersa/medio continuo, al formarse bicapas o multicapas líquido-cristalinas que rodean la gota e imparten una resistencia mecánica que puede evitar procesos de coalescencia como consecuencia de colisiones entre gotas [Riego y Gómez-Herrera, 1988], [Friberg, 1990]. Otro supuesto implica que la mesofase líquido-cristalina puede ocupar la totalidad del medio continuo [Pilpel y Rabbani, 1987]. En biología se utilizan para simulación de membranas, formación de vesículas y extracción de péptidos y proteínas [Goldstein y Leibler, 1987] [Brown y Walken, 1979]. Se han estudiado sus posibilidades como lubricantes similares a grasas, utilizando disolventes no acuosos [Locwood et al 1986]. En la industria alimentaria se ha considerado el efecto de los procesos de liofilización sobre las membranas formadas por ciertos emulsionantes, como por ejemplo los monoglicéridos [Söderberg y Ljusberg-Wahren, 1990]. Finalmente, deben mencionarse sus aplicaciones potenciales para la recuperación y purificación de tensioactivos [Barragán et al, 1990], recuperación terciaria de petróleo [Natoli et al, 1986] y como medio para reacciones químicas [Bommarius et al, 1990].

El trabajo que se presenta en esta memoria desarrolla en parte de la labor desarrollada para cumplir uno de los objetivos de un Proyecto de Investigación subvencionado por la CICYT, de referencia: PB92-0664. Concretamente, considerando como objetivo final la optimización del procesado de emulsiones, se ha considerado interesante obtener la mayor información posible sobre las estructuras de asociación que se pueden formar en intervalos de composición y temperatura próximos al campo de existencia de las emulsiones. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que mesofases líquido-cristalinas pueden formarse transitoriamente durante el proceso de emulsificación, constituyendo en ocasiones el medio continuo sobre el que se incorpora la fase dispersa. La formación o no de un tipo concreto de cristal líquido o dispersión de cristal líquido puede ser decisivo para la formación y estabilidad final de la emulsión. La reología asociada es de importancia vital ya que una de las claves del proceso de emulsificación es que se produzca una rápida difusión de las moléculas de tensioactivo a la interfase de las gotas creadas con

una rápida difusión de las moléculas de tensioactivo a la interfase de las gotas creadas con la ayuda de la energía mecánica. Otro proyecto desarrollado en este mismo laboratorio ha demostrado que, en el caso de emulsiones O/W estabilizadas por un éster de sacarosa de alto balance hidrófilo-lipófilo, la máxima estabilidad física se ha conseguido cuando en el medio continuo inicial se formulaba con una composición y temperatura tal, que formaba una estructura de dispersión de cristales líquidos laminares en un medio acuoso [Partal, 1995].

A pesar de las diversas aplicaciones que poseen los sistemas de estructura líquido-cristalina y de la importancia que tiene una caracterización reológica lo más completa posible, el número de publicaciones al respecto es escaso. La mayoría de los estudios realizados hasta la fecha se han centrado en la determinación de propiedades de flujo en cizalla, mediante curvas de flujo y en el estudio del flujo transitorio, constituyendo otro gran campo de estudio la caracterización del papel de los defectos estructurales de la textura líquido-cristalina en el comportamiento de flujo resultante. La contribución de este laboratorio se ha centrado hasta ahora principalmente en los dos primeros puntos junto con estudios realizados por microscopía con luz polarizada, habiéndose utilizado alcoholes grasos polietoxilados tanto de calidad técnica como analítica para realizar los estudios. La revisión de la literatura disponible pone de manifiesto problemas importantes. En muchos casos no se facilita información sobre a) la historia termomecánica reciente de las muestras sometidas a estudio, b) el protocolo de preparación de las mismas y c) los detalles experimentales suficientes para conocer exactamente cómo se realizaron los ensayos. Estos hechos, junto con la variedad de condiciones experimentales aplicadas en las publicaciones en que se han especificado, imposibilitan la obtención de una información general extrapolable a otros casos.

En esta memoria se aborda el estudio de sistemas ternarios tensioactivo no iónico/hidrocarburo/agua. Como tensioactivo se ha escogido un no iónico ampliamente utilizado (polietilenglicol nonil fenil éter con un número medio de grupos etoxilados de 10, conocido comercialmente como Triton N-101), cuyo comportamiento de fases, de flujo y transitorio se ha caracterizado en estudios anteriores. Se ha utilizado un hidrocarburo aromático, tolueno, lo cual permitirá comparar los resultados obtenidos con los de otro trabajo de este mismo laboratorio en que se usa un hidrocarburo lineal, heptano.

El primer objetivo ha sido determinar el diagrama de fases correspondiente a 25°C. A continuación se ha planificado un estudio reológico bastante completo, utilizando diversas técnicas y estudiando un significativo número de sistemas. Las composiciones estudiadas han cubierto el campo de existencia de una región de dispersiones de cristales líquidos laminares de alta estabilidad, habiéndose distinguido entre la respuesta de dispersiones dominadas por un medio líquido isotrópico micelar y otras cuyo medio continuo es de naturaleza líquido-cristalina laminar. Además, se ha barrido con detalle la región de cristales líquidos laminares monofásicos en los que se ha solubilizado el tolueno. De esta forma se ha pretendido estudiar la influencia de la composición dentro de la región laminar sobre su reología. A título de comparación se ha caracterizado también un sistema binario laminar, cuya composición se localiza en el centro de su diagrama de fases. Finalmente, se ha estudiado una amplia zona líquida isotrópica que se localiza a alto contenido de tensioactivo y cantidades intermedias de tolueno.

Desde el punto de vista de las técnicas reológicas empleadas, se ha llevado a cabo una completa caracterización viscoelástica lineal, utilizando ensayos en cizalla oscilatoria y de fluencia. Se han ajustado los resultados obtenidos a los modelos generalizados de Maxwell y Kelvin-Voigt, respectivamente. Así mismo, se han determinado los correspondientes espectros de relajación y retardación, a partir de los cuales se han podido recalcular el espectro mecánico previamente obtenido de ensayos oscilatorios y la curva de fluencia. Se ha logrado también reproducir el espectro de retardación a partir del espectro de relajación y el espectro mecánico obtenido de ensayos oscilatorios, comprobándose la validez de las interrelaciones aproximadas entre funciones viscoelásticas y la mutua validez de los resultados obtenidos en ensayos oscilatorios y de fluencia en el limitado dominio viscoelástico lineal de este tipo de sistemas. La modelización del espectro de relajación ha permitido seguir fiablemente los cambios de estructura con la composición, habiendo permitido confirmar transiciones meramente apuntadas por el estudio microscópico. Se ha realizado un estudio sobre la respuesta viscoelástica no lineal de un sistema ternario de estructura líquido-cristalina laminar, comparándose con la de un sistema binario. A pesar de los esfuerzos realizados, no fue posible obtener una señal fiable al medir diferencias de esfuerzos normales, con el equipo disponible. El estudio se realizó mediante ensayos de relajación del esfuerzo, habiéndose modelizado la dependencia de una función amortiguación, medida del alejamiento respecto a la respuesta lineal, respecto a la deformación por cizalla aplicada.

Finalmente, se ha realizado un estudio para todos los sistemas considerados sobre las propiedades de flujo, utilizando dos historias de cizalla diferentes. Se han encontrado respuestas dependientes del tiempo de cizalla, aparentemente tixotrópicas o antitixotrópicas, según la composición del sistema. Se ha comprobado que las estructuras líquido-cristalinas laminares son muy sensibles a la cizalla, sobre todo cuando forman dispersiones. De hecho, se ha constatado como ligeros cambios de composición pueden dar lugar a cambios drásticos de viscosidad e incluso de comportamiento reológico, habiéndose encontrado un caso muy importante de estructuración inducida por cizalla, que se ha seguido también analizando las diversas texturas observadas en microscopía con luz polarizada al variar la velocidad de cizalla. Para analizar los cambios estructurales producidos por la cizalla, ha sido muy útil la comparación de las viscosidades obtenidas en condiciones lineales y las calculadas a partir de curvas de flujo.

El estudio realizado aporta a la literatura sobre la reología de cristales líquidos liotrópicos formados por tensioactivos, un estudio sistemático realizado por primera vez sobre la influencia de la composición sobre la reología de sistemas ternarios con estructura dominante de cristal líquido laminar. Se ha logrado delimitar la zona de la región laminar que manifiesta la mayor viscoelasticidad, relacionándose las máximas interacciones intermicelares con una zona de valores óptimos del parámetro crítico de empaquetamiento.

II ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

1. TENSIOACTIVOS	7
2. FISICO-QUIMICA INTERFACIAL	7
2.1 Formación de Micelas. Concepto de Concentración Crítica para la Formación de Micelas	7
2.2 La Fase L ₂	10
2.3 Concepto y Formación de Mesofases o Cristales Líquidos	11
2.3.1 Mesofase Hexagonal	14
2.3.2 Mesofase Cúbica	17
2.3.3 Mesofase Laminar	20
2.3.4 Mesofase Nemática. Fase esponja y de vesículas	27
3. MICROSCOPIA OPTICA DE LA MESOFASE LIQUIDO-CRISTALINA LAMINAR	29
4. CONCEPTOS BASICOS DE REOLOGIA	32
4.1 Deformación por Cizalla Simple	33
4.2 Esfuerzo	35
4.3 Deformación y Velocidad de Deformación	37
4.4 Caracterización Reológica de un Material	38
4.5 Comportamiento Viscoso	40

4.5.1. Flúidos Newtonianos	40
4.5.2. Comportamiento No Newtoniano	40
4.6 Comportamiento Viscoelástico	45
4.6.1. Introducción	45
4.6.2. Modelos Analógicos Mecánicos	45
4.6.3. Ensayos Viscoelásticos Fundamentales	49
4.6.4. Ecuaciones Constitutivas de la Viscoelasticidad Lineal en Cizalla Simple	53
4.6.5. Espectros de Relajación y Retardación	55

1. TENSIOACTIVOS

Un tensioactivo es un compuesto químico que, disuelto o disperso en un líquido, es adsorbido preferentemente en una interfase, lo cual determina un conjunto de propiedades físico-químicas de interés práctico.

El carácter fundamental de estos compuestos es la anfifilia, o sea, la presencia en la molécula de dos grupos con características de solubilidad distintas, uno de tipo orgánico, hidrófobo con tendencia a solubilizarse en medio apolar y otro hidrófilo, con tendencia a solubilizarse en agua [Melle-Bezons].

La forma de actuar de los tensioactivos, en disolución acuosa, se basa en la estructura hidrófila-lipófila de sus moléculas, que provoca una disminución de la tensión superficial por modificación de la interfase [Lange, 1976; Chwala y Anger, 1971].

Atendiendo a la capacidad de aportar o no iones en disolución se clasifican en iónicos y no iónicos, respectivamente. Al mismo tiempo los iónicos pueden ser catiónicos si el grupo tensioactivo es un catión, aniónicos si es un anión o anfóteros capaces de disociarse en aniones o cationes según el medio [Mittal, 1979].

2. FISICO-QUIMICA INTERFACIAL

2.1. FORMACION DE MICELAS. CONCEPTO DE CONCENTRACION CRITICA PARA LA FORMACION DE MICELAS.

Al añadir pequeñas cantidades de un tensioactivo soluble al agua se produce una adsorción del mismo en la interfase aire-agua a consecuencia de su naturaleza anfifílica de manera tal que los grupos hidrófilos se hidratan convenientemente y las cadenas hidrófobas se disponen libres del contacto con el agua [Helenius y Simons, 1975].

Cuando se aumenta la concentración de tensioactivo se va saturando la interfase aire-agua y algunos monómeros tienden a incorporarse al medio continuo acuoso. Las moléculas en la monocapa están en equilibrio con ellos, correspondiendo cada concentración de monómero a una tensión superficial característica.

Para lograr que el menor número de moléculas de agua estén en contacto con la parte hidrófoba, éstas se disponen constituyendo unas asociaciones llamadas agregados premicelares.

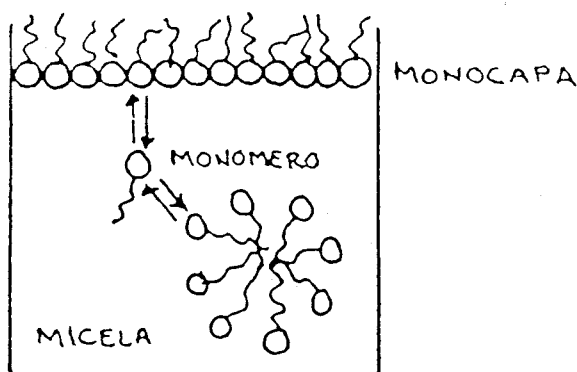


Fig II-1

Cuando la concentración de tensioactivo alcanza un valor crítico esas asociaciones llegan a formar micelas. El tamaño de una micela se determina en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada. El intervalo de tamaño típico estaría comprendido entre 5 y 100 nm. Su forma se determina por la relación de los volúmenes hidrodinámicos de las partes hidrófilas e hidrófobas de las moléculas de tensioactivo [Christian y Scamehorn, 1995].

Las micelas pueden definirse como agregados coloidales [Tandford, 1971]. Son termodinámicamente estables. Se forman espontáneamente con la adición de un tensioactivo en un rango estrecho de concentraciones, conocido como concentración micelar crítica, CMC, y a temperaturas superiores a la temperatura micelar crítica, TMC, que se define como la temperatura más baja a la que las micelas pueden formarse. Una clarificación espontánea de la suspensión indica que se ha alcanzado la TMC. En aquellas disoluciones en las que la concentración de tensioactivo es la CMC, a dicha temperatura se le denomina punto de Krafft.

Los valores de la CMC usualmente se determinan por medida de ciertas propiedades fisico-químicas de la disolución como se indica en la figura II-2. Puede observarse que se trata de un estrecho intervalo de concentraciones como se señaló anteriormente. Cuando la CMC es superada la presencia de micelas trae consigo una variación brusca en la relación entre la concentración de tensioactivo y la propiedad estudiada [Fennell y Wennerstrom, 1994].

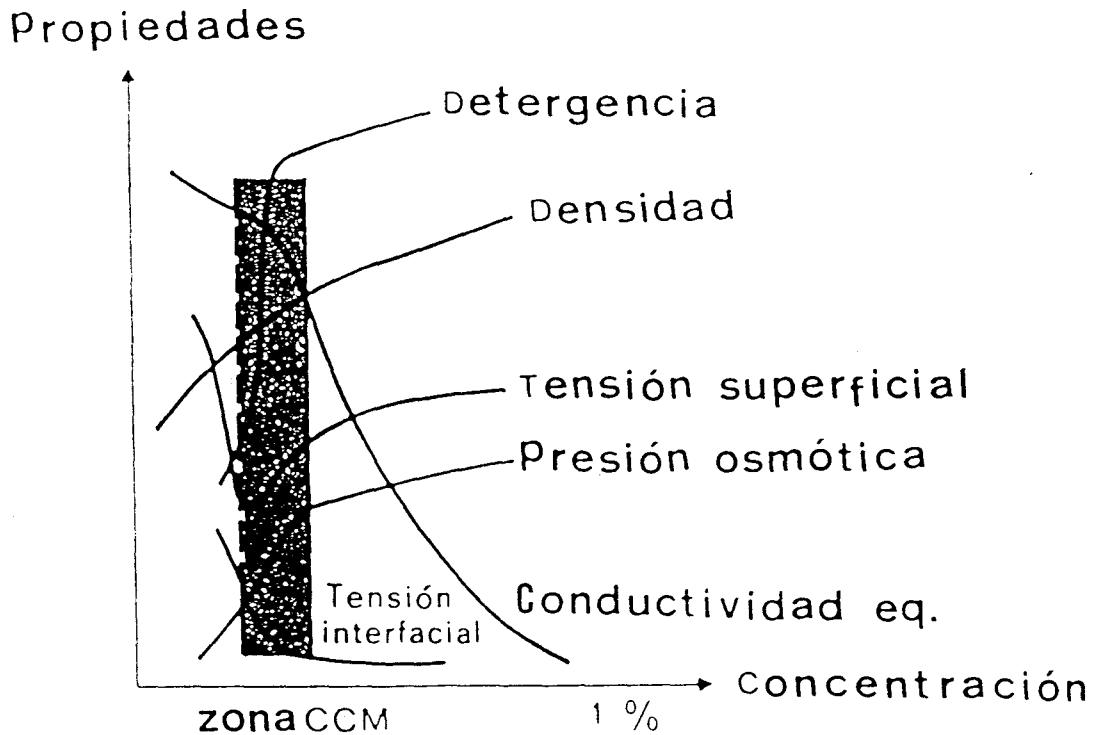


Fig II-2

Los tensioactivos no iónicos, tienen una CMC más baja que las de los tensioactivos iónicos de cadena hidrófoba similar, a causa de las repulsiones electrostáticas de sus grupos polares cargados. Es un parámetro muy sensible a variaciones de temperatura. Estos tensioactivos no presentan el punto de Krafft y se caracterizan por el punto de enturbiamiento [Missel et al., 1980] que es la temperatura a la cual como consecuencia de una rotura generalizada de puentes de hidrógeno se produce la consiguiente separación de fases. En general, el radio y el número de agregación de las micelas aumentan con la temperatura.

2.2. LA FASE L₂

Las disoluciones micelares directas se forman por ejemplo en sistemas acuosos de lípidos con fuerte carácter polar que actúan como tensioactivos. Además de estas disoluciones micelares, algunas moléculas de lípidos polares en agua pueden formar otro tipo de estructura donde agregados de agua existen en un medio hidrocarbonado continuo. Para distinguir estas dos disoluciones se emplean los términos L₁ y L₂, respectivamente. La fase L₁ está asociada a la esquina correspondiente al agua en el diagrama de fases mientras que la fase L₂ se asocia a la esquina del tensioactivo.

Recientemente se ha caracterizado en ciertos sistemas lípido-agua una tercera fase líquida diferente de las anteriormente mencionadas L₁ y L₂. A dicha fase se la denomina L₃. Su estructura no se conoce bien.

La fase L₁ es la típica disolución micelar. En disoluciones diluídas, las micelas son generalmente esféricas, con un núcleo de cadenas hidrocarbonadas distorsionadas como en las fases líquido-cristalinas. Cuando la concentración de tensioactivo aumenta se forman, generalmente, micelas en forma de cilindro.

Cuando las fases lípido- agua líquido-cristalinas se calientan se produce una transición al estado líquido, concretamente a la fase L₂. Larsson en 1979 llegó a la conclusión de que la estructura es similar a la de la fase líquido-cristalina laminar con un tamaño reducido de las unidades de bicapas, desde bicapas "infinito" hasta unidades de bicapa curvadas con un tamaño de unos pocos cientos de Angstroms de diámetro. En otras palabras, el proceso de fusión conduce a una pérdida de la ordenación de largo rango, si bien la característica principal de la estructura continua siendo el mismo. Así, se obtienen unidades laminares con ordenaciones de medio rango. Como el calentamiento da lugar a la divergencia de las cadenas de hidrocarburo, también se ha propuesto que las regiones polares se incrustan en una matriz continua de cadena hidrocarbonada. Esta estructura se muestra en la figura II-3.



Fig. II-3 Estructura propuesta por Larsson en 1979 para la fase L_2 . Las regiones en negro corresponden a las cabezas de los grupos polares y el agua en medio

Microfotografías obtenidas en microscopía electrónica, con preparación criogénica de las muestras (freeze-fracture) confirman la conclusión de que la fusión de los lípidos polares tiene la misma estructura que la fase L_2 .

La conclusión general es, por tanto, que la fusión de un lípido polar tiene una disposición laminar de unidades de bicapa de tamaño finito (unos pocos cientos de Angstroms) en una estructura de corto rango desordenada / medio rango ordenada.

Alternativamente se ha descrito la estructura de la fase L_2 mediante micelas inversas.

2.3. CONCEPTO Y FORMACION DE MESOFASES O CRISTALES LIQUIDOS

Los "cristales líquidos" representan un estado intermedio de la materia, entre el sólido y el líquido. Estos estados intermedios de la materia fueron denominados por Lehmann (1889) "cristales líquidos". Más tarde Friedel (1922) los denominó "estados mesomorfos" para evitar

las ambigüedades y controversias inherentes al término "cristales líquidos" o "líquidos cristalinos" e indicar explícitamente su carácter de estado distinto entre "la estructura perfectamente ordenada" de los cristales sólidos y "la estructura perfectamente desordenada" del tipo amorfo.

Actualmente se emplean como sinónimos los términos cristal líquido, fase mesomórfica (o mesomorfa), mesofase y, más raramente, paracristal o fase paracristalina [Gray y Winsor, 1976].

A pesar de considerarse un estado intermedio de la materia poseen algunas características propias tales como [Brown y Crooker, 1983] las siguientes:

- Su ordenación molecular puede ser controlada por campos magnéticos y eléctricos.
- Algunos tienen una gran actividad óptica en relación a la de sólidos, líquidos o gases.
- Otros experimentan cambios de color al variar la temperatura.

Los líquidos son capaces de mantener a distancias cortas un cierto orden que les permite un rápido movimiento molecular pero carecen de estructuras a largas distancias. Por el contrario, los cristales líquidos sí presentan dichas estructuras, responsables de que las moléculas permanezcan en una disposición paralela entre ellas o casi paralela.

No hay un método simple para clasificar el estado líquido cristalino de la materia. Sin embargo se ha considerado una clasificación que se usa normalmente en cristales líquidos y que no es ni sofisticada ni sistemática [Brown y Wolken, 1979; Hartshone, 1979]. Según esta clasificación, se distinguen dos tipos principales de cristales líquidos: termotrópicos y liotrópicos. Los sistemas liotrópicos son los más comunes en las estructuras biológicas.

Los cristales líquidos termotrópicos se originan cuando ciertos compuestos orgánicos puros en estado sólido no pasan directamente al líquido al ser calentados, sino que adoptan un estado intermedio antes de alcanzar el estado líquido.

Los cristales líquidos liotrópicos se presentan al añadir un disolvente a ciertos compuestos, formándose sólo una disolución cuando la concentración de disolvente es suficientemente elevada.

A elevadas concentraciones de tensioactivo las micelas también pueden formar mesofases. La concentración a la que aparecen es función de la estructura del tensioactivo, del tipo de mesofase a formar y de factores externos como temperatura, impurezas y aditivos.

El término cristalinidad líquido liotrópica se usa para describir la formación de un sistema térmicamente estable por la penetración de un disolvente entre las moléculas de una red de cristal.

Los sistemas liotrópicos se forman al mezclar dos o más componentes. Son muchas las combinaciones posibles de componentes para formar sistemas líquido cristalinos liotrópicos. Los sistemas más comunes son los anfífilicos y agua.

Las moléculas anfífilicas se asocian de tal forma que la estructura tenga un mínimo de energía libre [Friberg, 1976]. En el empaquetamiento de las moléculas anfífilicas se pueden generar diversas geometrías. Con la adición de agua a un cristal compuesto por moléculas anfífilicas se pueden originar diferentes clases de estructuras liotrópicas [Hoffmann, 1984]. Universalmente se reconocen tres tipos básicos bien definidos: laminar ($L\alpha$), hexagonal (H) y cúbica, aunque hay que citar también la existencia de una mesofase liotrópica nemática, que se ha encontrado con menos frecuencia. Otras fases de extensión más limitada en los diagramas de fases y que han sido detectadas más recientemente son la fase esponja y la fase de vesículas.

2.3.1. Mesofase Hexagonal

- Mesofase hexagonal directa (H_1).

Según Friberg y Larsson (1976), una condición esencial para que la mesofase hexagonal directa exista es que el grupo hidrófilo del tensioactivo sea suficientemente importante y, por tanto, el compuesto anfifílico sea soluble en agua y pueda formar micelas en el medio acuoso.

Una observación macroscópica de los sistemas que presentan esta mesofase revela una apariencia de gel casi transparente de alta consistencia reológica. Son ópticamente anisótropos, presentando texturas características al ser observados a través de un microscopio con luz polarizada.

A través de estudios de difracción de rayos X de bajo ángulo, se conoce que la estructura de la mesofase hexagonal directa consiste en agrupaciones cilíndricas de tensioactivos, paralelas entre sí y con una disposición hexagonal. Estas agrupaciones se componen de moléculas de tensioactivo, dispuestas más o menos radialmente con la parte hidrófoba dirigida hacia el interior y los grupos hidrófilos orientados hacia el medio acuoso externo.

Las propiedades de flujo en estado estacionario se describieron originalmente mediante la ley de la potencia utilizando reómetros rotacionales de velocidad controlada, tanto para sistemas con tensioactivos catiónicos [Bohlin, 1980] como no iónicos [Muñoz et al. 1987; Gallegos et al., 1988]. Los índices de flujo fueron inferiores a los mostrados por la mesofase laminar y la viscosidad superior. Para un sistema ternario tensioactivo catiónico/alcohol/agua se han ajustado curvas de flujo obtenidas mediante rampas de subida del esfuerzo de cizalla al modelo de Cross, confirmándose que la viscosidad es superior a la mostrada por la mesofase laminar para otras composiciones del mismo sistema [Montalvo et al, en prensa]. El efecto de la adición de un tensioactivo aniónico con un grupo bencénico en su molécula y el de una sal inorgánica ($\text{Na}_2 \text{SO}_4$) a suficientes concentraciones causó un descenso de pseudoplasticidad y

viscosidad de la mesofase hexagonal formada con un tensioactivo no iónico [Muñoz et al, 1988].

Muestran dependencia del tiempo de cizalla, con una tixotropía aparente ya que presentan destrucción estructural posiblemente irreversible. La caída del esfuerzo de cizalla con el tiempo de cizalla se ha ajustado a un modelo cinético consistente en una serie de dos funciones cinéticas de primer orden [Gallegos et al. 1990]. Para el mismo sistema, Triton X-100/agua, se realizaron ensayos viscoelásticos dinámicos que demostraron un predominio de la componente elástica sobre la viscosa, una mayor sensibilidad a un cambio de temperatura que a uno de composición y sirvieron para evaluar la destrucción causada por la cizalla al comparar la viscosidad compleja con la viscosidad en el sobreesfuerzo en ensayos de crecimiento del esfuerzo y con la viscosidad en estado estacionario [Muñoz et al. 1990]. Recientes resultados obtenidos para un sistema ternario tensioactivo catiónico/alcohol/agua parecen mostrar resultados contrarios ya que la viscosidad compleja es inferior a la obtenida mediante curvas de flujo [Montalvo et al., en prensa]. No obstante, los valores de la amplitud del esfuerzo escogidos para realizar los ensayos oscilatorios son suficientemente elevados como para haber causado una significativa destrucción de la estructura inicial del cristal líquido. Los resultados obtenidos para la mesofase hexagonal formada por el tensioactivo catiónico CTAT han demostrado que ni el modelo de Maxwell ni el de Hess logran explicar la dependencia simultánea respecto a la frecuencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas [Soltero et al, 1994]. La orientación del polidominio líquido-cristalino hexagonal se ha estudiado combinando ensayos en cizalla oscilatoria fuera del dominio viscoelástico lineal, ensayos de fluencia y dispersión de luz de bajo ángulo con un equipo unido a un reómetro de esfuerzo controlado. Estos estudios reo-ópticos han confirmado que se produce una orientación completa del polidominio en la dirección del flujo a tiempos de fluencia suficientemente elevados [Richtering et al, 1994; Linemann et al, 1995]. El efecto de la solubilización de heptano en una mesofase hexagonal directa formada por el tensioactivo no iónico TRITON N-101 y agua se ha estudiado mediante ensayos dinámicos en cizalla oscilatoria en el dominio viscoelástico lineal, ajustándose los resultados obtenidos al modelo de Maxwell generalizado [Cordobés et al, en prensa]. En cualquier caso, la naturaleza policristalina de la mesofase hexagonal [Kilpatrick et al, 1994] es

responsable de que su reología esté dominada por factores dependientes de la textura del polidominio [Cates, 1994] y por tanto sea muy importante el control de la historia termomecánica y del protocolo de preparación de las muestras a caracterizar.

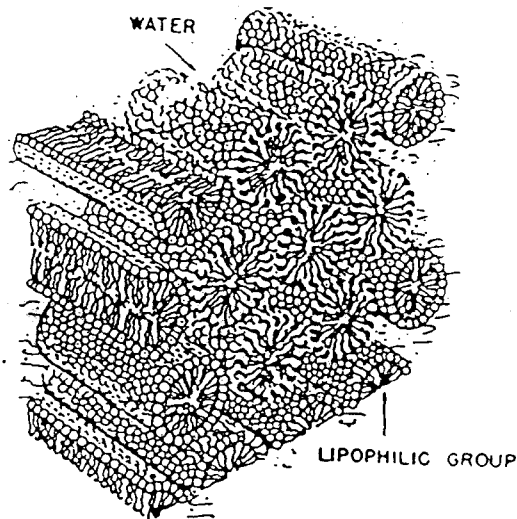


Fig II-4 Mesofase Hexagonal directa (H_1)

- Mesofase hexagonal inversa (H_2).

La mesofase hexagonal inversa se presenta en sistemas con tensioactivos de bajo balance hidrófilo-lipófilo (HLB) [Friberg y Larsson, 1976]. Esta mesofase presenta, como su propio nombre indica, una estructura inversa a la H_1 (figura II-5). Los agregados cilíndricos poseen un núcleo, de grupos hidratados y agua, envuelto por los grupos hidrófobos de tensioactivo,

orientados más o menos radialmente hacia el exterior. Así, aparece una capa semilíquida de hidrocarburo entre los núcleos de las agrupaciones cilíndricas.

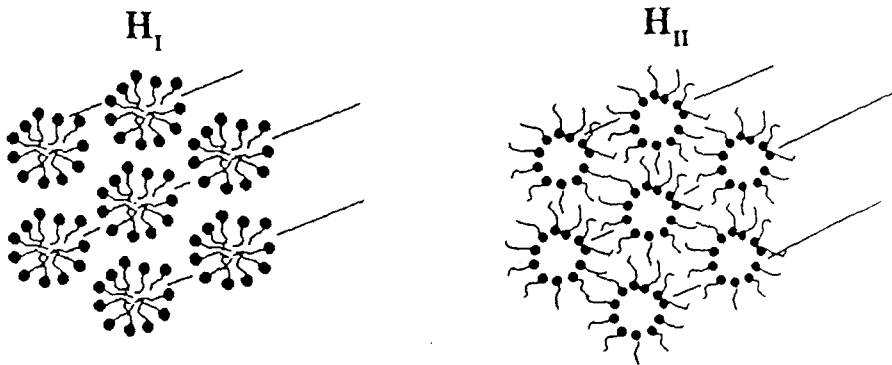


Fig. II-5 Comparación esquemática de las mesofases hexagonal directa e inversa

2.3.2. Mesofase Cúbica.

Se han detectado dos tipos de mesofases cúbicas, pudiendo existir ambas en su forma directa e inversa, que se distinguen entre sí por su estructura y por su zona de aparición en el diagrama de fases.

Las mesofases cúbicas, también denominadas isotropas viscosas, presentan algunas características propias, como son un aspecto claro y transparente, una alta consistencia reológica (mayor que la hexagonal) [Muñoz et al., 1991] que impide su separación de otras mesofases por ultracentrifugación y, sobre todo, no presentan birrefringencia al ser observadas en un microscopio con luz polarizada, debido a su isotropía estructural.

- Mesofase cúbica (I).

En algunos sistemas se ha detectado su forma directa I_1 entre las zonas micelar y hexagonal directa [Muñoz et al., 1987], presentando una alta viscoelasticidad. Su estructura, confirmada con medidas de difracción de rayos X, se trata de un entramado de micelas esféricas con los grupos hidrófilos orientados hacia el exterior, o sea, hacia el medio acuoso, y con una simetría cúbica centrada en las caras [Ekwall, 1975; Winsor, 1968]. La utilización de mezclas de tensioactivos no iónicos y aniónicos del tipo alquil (C12-C14) benceno sulfonato lineal sódico da lugar a un descenso de estructuración de la fase I_1 , demostrada por la disminución del umbral de fluencia aparente y el aumento del índice de flujo, llegándose incluso a provocar una transición a estructura hexagonal directa [Muñoz et al., 1989]. Recientemente se ha caracterizado el comportamiento viscoelástico lineal en ensayos dinámicos para un sistema tensioactivo no iónico ramificado/agua [Linemann et al, 1995]. El comportamiento responde a las características de los denominados geles “fuertes”: amplia zona lineal, altos valores del módulo de almacenamiento (muy superiores a los del módulo de pérdidas). En ensayos de fluencia pudieron observar un brusco inicio del flujo tras un tiempo suficientemente largo aplicando un esfuerzo de cizalla bastante alto, del orden de 600 Pa. No observaron recuperación alguna para deformaciones superiores a la correspondiente a la respuesta elástica instantánea.

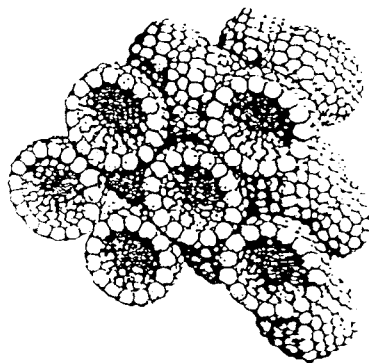


Fig II-6 Estructura de la mesofase cúbica directa I_1

La estructura inversa, I_2 , se ha encontrado en algunos sistemas entre la mesofase hexagonal inversa y zonas de micelas inversas [Gray y Winsor, 1976].

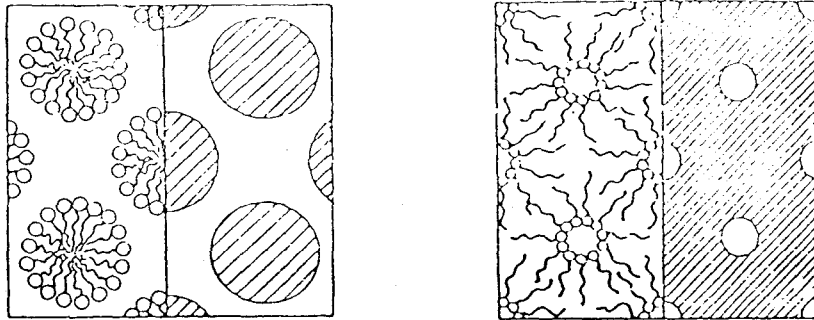


Fig II-7 Proyección en el plano de las estructuras cúbicas I_1 e I_2

- Mesofase cúbica (V).

Su zona de existencia parece estar delimitada, su forma directa (V_1), entre las mesofases hexagonal directa y laminar [Rodríguez et al., 1992], y su forma inversa (V_2), entre la hexagonal inversa y la laminar [Barnard et al., 1969].

Su estructura no ha sido determinada tan claramente como la de la mesofase I habiéndose propuesto varias. La más aceptada consiste en un entramado tridimensional de agua y tensioactivo, formando ambas zonas continuas; se suele denominar estructura bicontinua. Puede visualizarse como un entramado de cilindros y discos interconectados [Tiddy y Walsh, 1983].

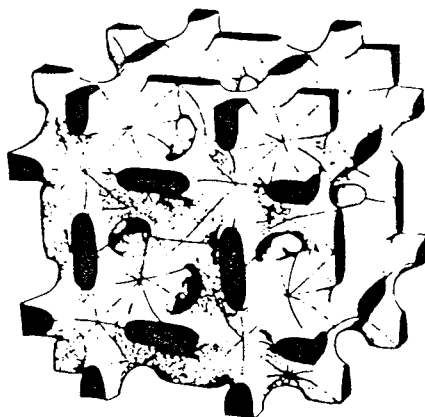


Fig II-8 Mesofase cúbica V

2.3.3. Mesofase Laminar (L_{α}).

Es la más común de todas, extendiéndose sobre amplios intervalos de concentración y temperatura.

En sistemas binarios con tensioactivos de alto HLB aparece generalmente a concentraciones bastante altas de tensioactivo, entre el 60 y el 90% en peso, dependiendo en todo caso del valor de HLB concreto y de su pureza.

La mesofase laminar puede estar en equilibrio, a través de zonas bifásicas y trifásicas, con casi todas las demás mesofases que pueden presentarse. En los sistemas tensioactivo /agua suele estar en equilibrio, a altas concentraciones de tensioactivo, con la mesofase hexagonal inversa, con la mesofase isotrópica viscosa V_2 o con el tensioactivo sólido-cristalino, y con la mesofase hexagonal o cúbica cuando la concentración de tensioactivo no es lo suficientemente elevada como para formar la mesofase laminar.

Presenta un aspecto semilíquido, ligeramente translúcido y con una consistencia en estado estacionario generalmente independiente de la concentración dentro de su campo de existencia [Muñoz et al., 1988].

Es ópticamente anisótropa, presentando texturas características dependientes de diversos factores al observarse por un microscopio con luz polarizada.

Mediante las técnicas anteriormente mencionadas (difracción de rayos X, RMN,...) se demuestra que la mesofase laminar presenta una estructura ideal de bicapas paralelas de tensioactivo separadas por capas acuosas, de manera que las cadenas de tensioactivo se orientan unas hacia las otras, mientras que los grupos hidrófilos se disponen a lo largo de la interfase con la capa acuosa.

Aunque las cadenas hidrófobas en el interior de las diversas bicapas poseen un carácter fundamentalmente líquido y desordenado, con movimientos en todas las direcciones debido a la agitación térmica (figura II-9), éstos se ven restringidos por el enlace de los grupos hidrofílicos en la interfase con la capa acuosa. Las moléculas de agua de la capa acuosa se presentan en un estado líquido, desordenado pero al mismo tiempo con cierta estructuración debido a los efectos de orientación propios de estar entre dos capas de tensioactivo. Por otro lado, penetran dentro de los grupos hidrófilos colocándose entre ellos [Winsor, 1968; Winsor, 1974].

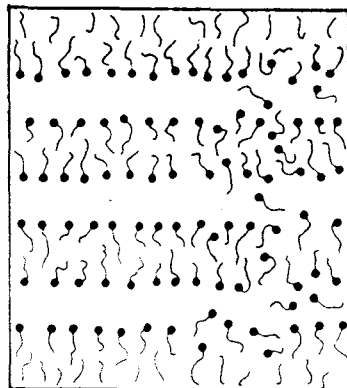


Fig II-9 Proyección en el plano de la mesofase laminar (L_{α}). Las cadenas hidrófobas se mueven en todas direcciones debido a la agitación térmica

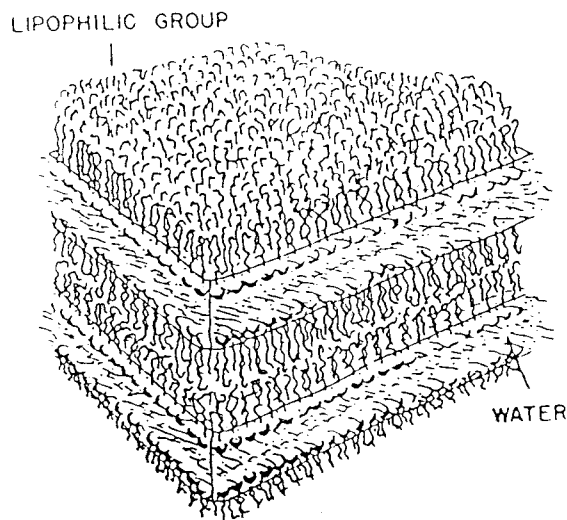


Fig. II-10 Mesofase Laminar (L_{α}) [Rosevear, 1968]

Cuando se trata de tensioactivos iónicos, los iones contrarios permanecen hidratados tanto por moléculas de agua en la interfase con el tensioactivo como en el seno de la capa acuosa.

El espesor de las capas acuosas puede variar desde 8 Å hasta más de 100 Å, dependiendo de las concentraciones, mientras que los espesores de las bicapas de tensioactivos son generalmente inferiores, entre un 10 y un 50%, a la longitud de dos cadenas de tensioactivo en posición trans [Tiddy y Walsh, 1983].

El espesor de las diferentes capas de la mesofase laminar puede modificarse según varios factores:

- Contenido en agua:

Se ha comprobado que a medida que el contenido en agua de la mesofase laminar es mayor, hay una tendencia a que el espesor de la bicapa de tensioactivo disminuya al aumentar la separación lateral entre los grupos hidrófilos, y, por otro lado, a que la capa acuosa aumente de espesor. La suma de estos dos espesores es una distancia que se mantiene constante entre las diversas láminas de la mesofase; su variación con el contenido en agua es bastante compleja,

dependiendo de la naturaleza del tensioactivo e incluso de la concentración del mismo dentro del campo de existencia de la mesofase. Estas variaciones indican la existencia de distintos mecanismos en la incorporación de agua a la mesofase [Ekwall, 1975; Winsor, 1968].

- Temperatura:

Un aumento de la temperatura provoca un descenso del espesor de la bicapa de tensioactivo, atribuible a una mayor capacidad de las cadenas hidrófobas para plegarse o inclinarse al aumentar el nivel térmico del sistema [Brown y Wolken, 1979].

Ekwall ha propuesto como una fase laminar independiente la denominada por él fase B. Algunos investigadores discuten su existencia o al menos su carácter independiente respecto a la laminar, ya que piensan que se trata de una laminar en unas condiciones extremas muy concretas, exceso de agua. Esta última corriente de opinión se apoya fundamentalmente en investigaciones basadas en estudios de RMN, las cuales revelan que la existencia de la fase B debe ser contemplada con precaución [Winsor, 1974].

La hipotética fase B no ha sido detectada, hasta ahora, en sistemas binarios tensioactivo-agua, sino sólo en ternarios con un compuesto anfifílico (alcohol o ácido graso) como tercer componente [Ekwall, 1975]. Además su aparición tiene lugar únicamente cuando el contenido en agua es significativamente superior al que puede enlazarse a los grupos hidrófilos.

La estructura de esta mesofase sería semejante a la de la laminar L_{α} (figura II-11), pero sólo una parte de la molécula de agua se une al tensioactivo, estando la mayoría libre en la capa acuosa.

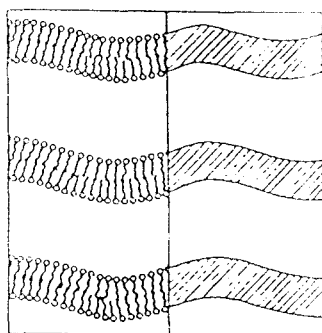


Fig II-11

Los primeros trabajos sobre reología del cristal líquido laminar consistieron en determinar curvas de flujo en sentido ascendente y descendente de la velocidad de cizalla, encontrándose comportamientos tixotrópicos o antitixotrópicos sin que los autores pudieran aportar interpretación alguna. [Ekwall, 1975]. Destacar el pionero trabajo de Duke y Chapoy (1976) en el que además de determinar curvas de flujo se detectaron las primeras evidencias de comportamiento viscoelástico, que se confirmaron posteriormente con los trabajos de Bohlin y Fontell (1978 y 1979), los cuales propusieron la teoría de flujo cooperativo. Las primeras evidencias de que la mesofase laminar presentaba la estructura de bicapas a nivel casi molecular pero una textura más complicada a distancias superiores y dependiente de la historia termomecánica fueron indicadas por Bourgoin y Shankland (1980). La progresiva destrucción de la estructura líquido-cristalina laminar debido a la adición de NaCl o al aumento de la temperatura fue evaluada por el descenso de la viscosidad, determinada a partir de curvas de flujo cuyo protocolo experimental no fue facilitado por los autores [Hirsch et al., 1982]. Por el contrario, Lockwood et al. (1987) para un jabón disperso en disolventes no acuosos, dan al menos una información básica sobre la historia mecánica aplicada, alcanzando una velocidad de cizalla máxima de 2500 s^{-1} con un sensor cono-placa. Los autores no informan sobre posibles fenómenos de migración de parte de la muestra. El comportamiento encontrado fue pseudoplástico, habiendo propuesto un ajuste a la ley de la potencia bastante pobre. Independientemente, determinaron experimentalmente un supuesto umbral de fluencia. Comportamiento aparentemente plástico fue también encontrado por Paasch et al. (1989),

utilizando rampas ascendentes y descendentes de esfuerzo de cizalla. Por el contrario, Gallegos et al., (1987) y Muñoz et al. (1988 y 1991) ajustaron el comportamiento de flujo de sistemas binarios de HLB superior a los tensioactivos usados por Paasch, usando un reómetro de velocidad controlada, a la ley de la potencia. Se comprobó mediante fotomicrografías obtenidas por microscopía con luz polarizada el fácil alineamiento de la estructura en función de la dirección de flujo. Sólo un sistema medido a baja temperatura, 5°C, se ajustó a la ecuación de Herschel-Bulkley. La ley de la potencia fue usada también para ajustar los resultados obtenidos con la fase laminar formada por el tensioactivo aniónico de doble cadena hidrocarbonada AOT, aunque la historia de cizalla fue distinta a los estudios mencionados anteriormente [Robles-Vásquez et al. 1993]. Para un sistema oleato de sacarosa/agua se ha demostrado que la ley de la potencia pierde validez para ajustar el comportamiento de flujo en un amplio intervalo de velocidades de cizalla a medida que la temperatura disminuye ya que aparece una zona de viscosidad constante a bajas velocidades de cizalla, cuya extensión aumenta con la temperatura. El protocolo experimental utilizado implicaba la aplicación de precizalla y determinación de curvas de flujo en sentido decreciente de la velocidad de cizalla. Se aplicaron técnicas de superposición tiempo-temperatura, ajustando la variación del factor de superposición con la temperatura a una ecuación tipo Arrhenius [Madiedo et al. 1994].

Soltero et al (1995) han publicado resultados mostrando que los ciclos de histéresis del cristal líquido laminar presentan comportamiento tixotrópico o antitixotrópico (aunque deberían denominarse aparentemente tixo o antitixotrópicos al no haberse garantizado la recuperación completa de un cristal líquido laminar en ninguno de los artículos revisados) dependiendo del esfuerzo de cizalla máximo alcanzado.

El comportamiento de flujo dependiente del tiempo de cizalla presentado por sistemas binarios TRITON N-101/agua se ha estudiado recientemente mediante ensayos de crecimiento del esfuerzo [Gallegos et al 1991; Franco, J.M. et al 1995]. Los resultados revelan una rápida subida del esfuerzo hasta alcanzar un valor máximo o sobreesfuerzo seguido de una rápida caída del mismo, atribuida a la orientación del polidominio inducida por cizalla, hasta alcanzar en la mayoría de los casos el estado estacionario. La recuperación del esfuerzo tras relajación no parece estar garantizada. De hecho fue nula tras 30 minutos de relajación. Cuando la

composición del cristal líquido era próxima a una transición de fases debido a un exceso de agua, se observó la aparición de un mínimo local del esfuerzo (“stress undershoot”) a tiempos superiores al sobreesfuerzo. Estos resultados se relacionaron con defectos microestructurales en el polidominio. El estudio de los defectos estructurales en cristales líquidos ha sido objetivo importante de físicos de la materia condensada. Destacar los primeros trabajos sobre termotrópicos de Kléman (1974 y 1975). La influencia de estos defectos en la viscoelasticidad de la mesofase laminar tanto en función de la temperatura como de la composición ha sido estudiada por Oswald y Allain (1985, 1988).

Son pocos los resultados publicados sobre la respuesta de cristales líquidos laminares ante ensayos viscoelásticos dinámicos en cizalla oscilatoria dentro de la región lineal. En primer lugar, es de resaltar la dificultad que han encontrado algunos investigadores para trabajar en condiciones no destructivas [Calahorra et al, 1992; Montalvo et al, en prensa; Robles-Vásquez et al, 1993]. Estos últimos proponen que el espectro mecánico se corresponde con el de materiales tipo gel-débil.

Otro punto interesante a tratar es el de la reología de dispersiones de cristales líquidos laminares en fases líquidas isotropas más o menos ricas en agua. Esteres de sacarosa de alto HLB, por ejemplo un estearato de sacarosa comercial de HLB 15, muestra estas dispersiones hasta una concentración del orden del 35% en peso, comportamiento de flujo que se puede describir por el modelo A de Carreau y comportamiento viscoelástico dinámico caracterizado por una amplia zona lineal y respuesta predominantemente viscosa. [Gallegos et al, 1991; Calahorra et al, 1992 a, 1992b]. El tensioactivo aniónico AOT de doble cadena hidrocarbonada presenta dispersiones de cristales líquidos laminares hasta aproximadamente un 20% en peso [Franses y Hart, 1983]. La reología de estas dispersiones resultó ser dependiente de la concentración de la fase laminar en la dispersión [Valdés et al, 1993] y de la historia de cizalla [McKay et al, 1991]

2.3.4 Mesofase Nemática. Fase esponja y de vesículas

La mesofase nemática es intermedia entre la fase micelar desordenada (disolución acuosa a baja concentración de anfílicos o alta temperatura) y las fases ordenadas translacionalmente (disolución acuosa de alta concentración de anfílicos o temperatura baja). Sus unidades estructurales son micelas de disco o en forma de varillas y poseen orden orientacional de largo rango [Holmes y Charvolin, 1984]. Se caracterizan por poseer una viscosidad lo suficientemente baja como para que sus moléculas puedan ser alineadas por campos magnéticos fuertes [Tiddy y Walsh, 1983]. Estas fases se clasifican en nemáticas discóticas, N_D , o nemáticas calamíticas, N_C y pueden llegar a ser en el diagrama de fases los precursores de las fases laminar, $L\alpha$, y hexagonal, directa H_1 , respectivamente.

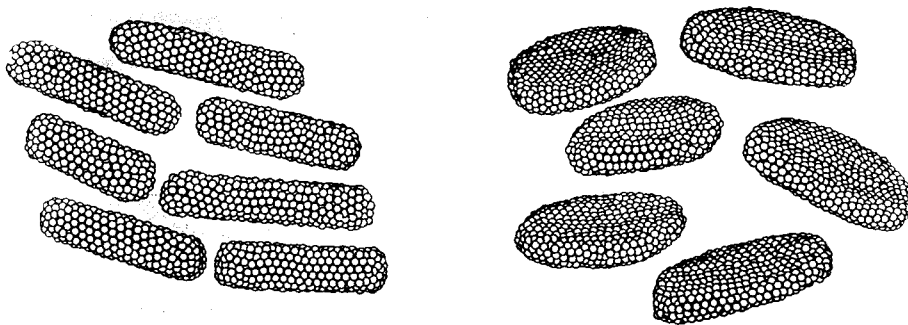


Fig. II-12 Representación esquemática de: a) fase nemática N_c y b) fase nemática N_D

La mesofase nemática se puede reconocer gracias a la textura que muestran al ser observadas por microscopía con luz polarizada. La textura es similar a la encontrada en sistemas termotrópicos. En muestras gruesas, se pueden observar textura tipo “Schlieren” que muestran distintos colores debido a que los vectores directores de los distintos monodominios que forman la estructura líquido-cristalina están orientados en direcciones distintas [Hoffmann, 1984]

La transición desde una fase N_D a una laminar, es decir, desde micelas discoidales desordenadas translacionalmente a una fase de bicapas continuas infinitamente extendidas y ordenadas translacionalmente requiere por una parte el establecimiento de un orden translacional

de largo rango y por otra parte el cambio estructural desde micelas, con interfases curvadas, a láminas infinitas, con interfases planas. Dependiendo del sistema, este cambio de fase puede tener lugar vía una región en la que las fases N_D y L_α coexisten o tener lugar una transición directa de manera que sólo se producen pequeños cambios en los parámetros del sistema [Holmes y Charvolin, 1984; Luhmann y Finkelmann, 1986; Luhmann et al, 1985].

Las fases esponjas son isotrópicas y consisten básicamente en bicapas conectadas aleatoriamente (fig. II-13). Se localizan fundamentalmente en sistemas cuaternarios tensioactivo, alcohol de cadena de longitud intermedia, sal, agua. Se localizan cerca de mesofases laminares con algún aditivo solubilizado y cuyas bicapas presentan una alta flexibilidad. Por ejemplo, se obtienen a partir de la mesofase laminar por dilución o en exceso de alcohol [Bellocq, 1996]. Se han detectado también en sistemas binarios de alcoholes grasos polietoxilados a temperaturas superiores al intervalo de existencia de la mesofase laminar por debajo del punto de enturbiamiento [Solans, 1996]. Estas fases muestran una baja consistencia reológica, presentando valores de viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla comprendidos entre 5 y 16 mPa.s a 25°C [Miller et al, 1991].

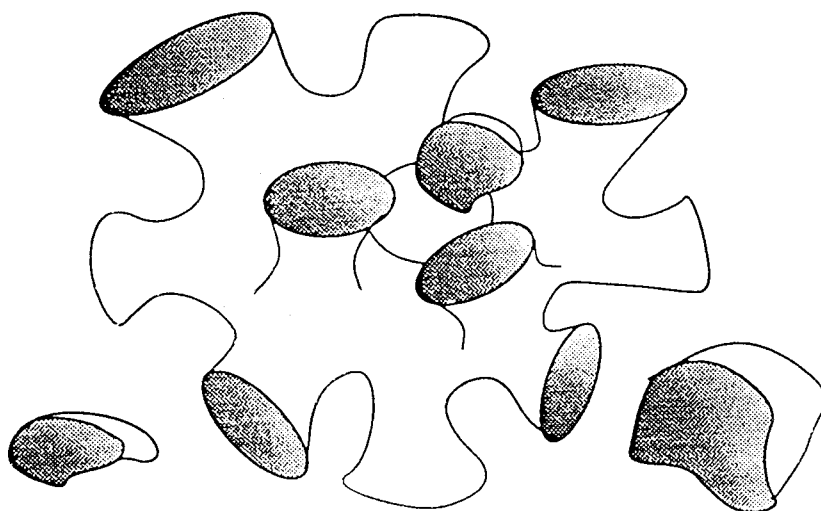


Fig. II-13

Las fases de vesículas, a las que se han asociado en la literatura los símbolos L_4 o $L_{\alpha 1}$, se forman cuando la energía necesaria para curvar una estructura de bicapa es pequeña y se

favorece la forma esférica. Pueden ser unilaminares o multilaminares, siendo la técnica de la microscopía electrónica con fractura criogénica de la muestra la técnica más útil para detectar su presencia. Se han detectado en sistemas con tensioactivos iónicos/alcohol (C₅-C₁₀)/sal/agua [Roux, 1993; Hoffmann, 1994] o tensioactivo no iónico de bajo HLB/alcohol benzílico/agua [Montalvo et al., 1996]. Se localiza en intervalos de composición y temperatura estrechos entre la fase micelar y la líquido-cristalina laminar [Bellocq, 1996].

3. MICROSCOPIA OPTICA DE LA MESOFASE LIQUIDO-CRISTALINA LAMINAR.

Las propiedades ópticas de los distintos estados de agregación de la materia pueden clasificarse como isotropas o anisotropas. El término isotropo define las mismas propiedades en cualquier dirección considerada en el sistema que se trate.

Una sustancia es ópticamente isotropa cuando la luz a su través se mueve a la misma velocidad en todas direcciones, se denomina entonces monorrefrigente. Por el contrario en las sustancias anisotropas la luz se desdobra en dos rayos que tienen distinta velocidad, por ello tienen dos índices de refracción [Cornelius y Hurlbut], presentando el fenómeno de la birrefringencia.

Ya se ha comentado que algunas mesofases líquido-cristalinas, entre ellas la laminar, son birrefringentes, de forma que cuando un rayo de luz blanca (que vibra en todas direcciones) incide sobre el cristal líquido se divide en dos rayos que refractados con ángulos diferentes son emitidos a diferentes velocidades, ambos polarizados y vibrando en ángulo recto uno respecto al otro (figura II-13). Se entiende por rayo polarizado aquel en el que el movimiento ondulatorio queda reducido a un plano [Brown y Wolken, 1979]

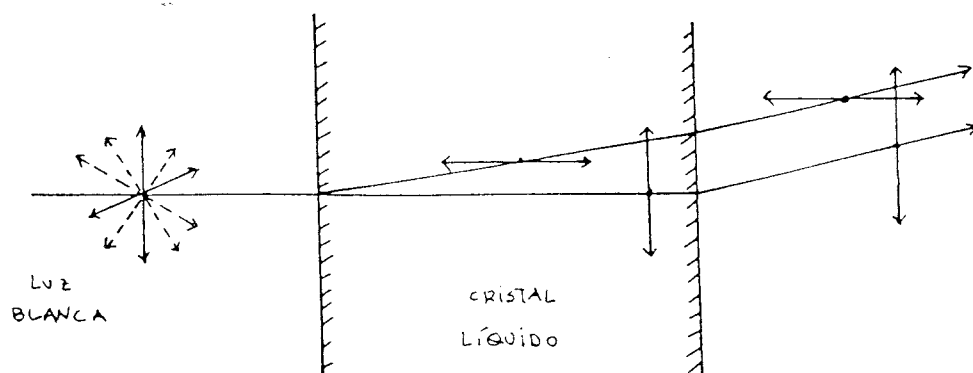


Fig II-14 Birrefringencia de los cristales líquidos

En la identificación y comparación de estructuras líquido-cristalinas la microscopía óptica presenta la ventaja de obtener microfotografías, lo que la hace una técnica sencilla y económica frente a otras como la difracción de rayos X, RMN o microscopía electrónica [Ekwall, 1975; Leigh, 1981].

La técnica básica de trabajo consiste en colocar una fina película de la mesofase a estudiar entre el porta y el cubre en un microscopio con luz polarizada. Debido a la birrefringencia de estos materiales se pueden observar figuras de interferencia que conforman texturas características de cada mesofase [Hatshorne, 1974]

Las texturas encontradas en mesofases laminares se pueden clasificar de la siguiente forma [James y Heathcock, 1980; Rosevear, 1954]:

- Textura uniaxial:

En ella no puede detectarse la mesofase laminar, estando el campo oscuro al no producirse birrefringencia. Esto es debido a que las láminas de la estructura tienden a colocarse paralelas al porta y al cubre, estando las moléculas de tensioactivo paralelas al eje óptico.

- Texturas cónico-focales.

Entre ellas está la textura de "mosaico" que es la más característica de la mesofase laminar. Puede producirse espontáneamente al colocar la muestra entre el porta y el cubre o tras cizallarla una vez colocada. También se ve favorecida por un aumento de la temperatura.

La textura de mosaico está compuesta de "unidades básicas" en las que realmente se aprecia la geometría cónico-focal (figura II-15). A veces estas unidades se presentan aisladas sobre una textura uniaxial.

Cuando se cizalla la preparación con el cubre, provocando una orientación lineal de la muestra, suele aparecer la denominada textura de "filamentos" (figura II-16). Esta es una forma de detectar la mesofase laminar cuando el campo está oscuro por la presencia de una textura uniaxial.

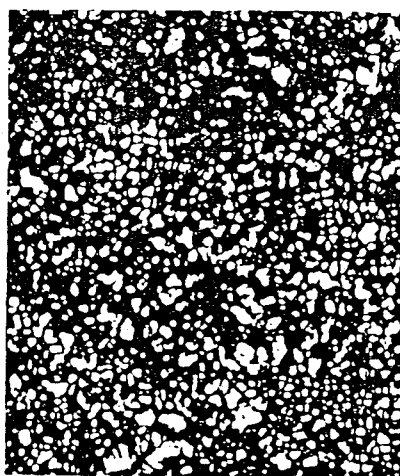


Fig II-15 Textura de mosaico típica de un cristal líquido laminar

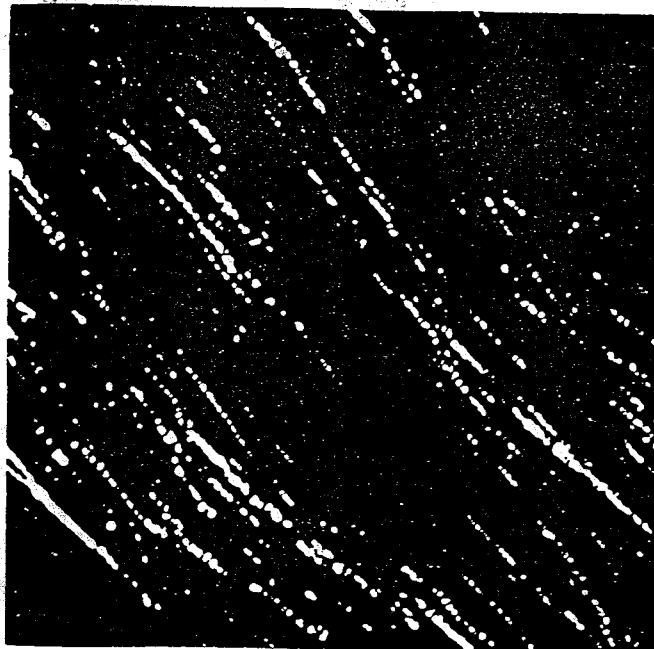


Fig II-16 Textura de filamentos producida por un alineamiento de la mesofase laminar al aplicársele una cizalla

4. CONCEPTOS BASICOS DE REOLOGIA

La Reología es la Ciencia que estudia la deformación y flujo de la materia al ser sometida a una fuerza o sistema de fuerzas externas. El término fue introducido por Bingham en 1929 con el fin de designar de una forma más amplia y pluridisciplinaria la mecánica de cuerpos deformables restringida hasta entonces a la elasticidad clásica y la mecánica de fluidos.

Dado que el movimiento de cada una de las partículas de la materia está sometida a las leyes de la Mecánica, la determinación de las propiedades reológicas se lleva a cabo por aplicación de la leyes básicas de esta rama de la Física.

La Reología encuentra numerosas aplicaciones en la Industria Química en general, alimentaria, de pinturas, farmacéutica, cosmética, etc. La optimización de parámetros reológicos puede utilizarse para controlar procesos de envejecimiento, efectos de cambios de temperatura, estabilidad durante el transporte de materiales, así como para el diseño de equipos tales como bombas, mezcladores, cambiadores de calor, optimización de formulaciones y desarrollo de nuevos productos, control de calidad en general y relación con parámetros de textura evaluados por consumidores.

4.1. DEFORMACION POR CIZALLA SIMPLE

Es el tipo de deformación que se produce cuando un material se sitúa entre dos placas paralelas y la placa superior es desplazada linealmente una distancia x [Dealy, 1982].

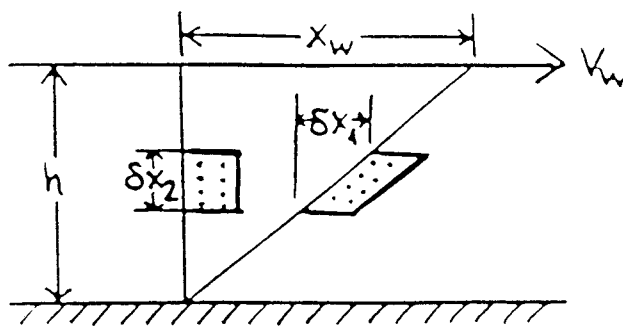
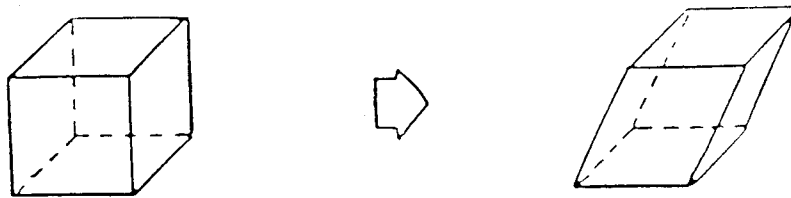


Fig II-17 Deformación por Cizalla Simple

Si no hay deslizamiento en la superficie y si la inercia se puede despreciar, cada elemento del material será sometido a la misma deformación local. Una medida de esta deformación es la definida por :

$$\gamma = dx_1/dx_2 \quad \text{[II-1]}$$

que se denomina deformación por cizalla, siendo dx_1 el desplazamiento de la superficie superior del elemento con respecto a la superficie inferior en la dirección x_1 y dx_2 la altura del elemento.

La deformación es uniforme e independiente del tamaño del elemento por lo que se puede relacionar con los parámetros "h" (distancia entre las placas paralelas) y "x" (desplazamiento de la placa superior respecto a la inferior).

$$\gamma = x/h \quad \text{[II-2]}$$

Si se mueve la placa superior a una velocidad constante, V, en la dirección x_1 (flujo de cizalla simple estacionaria), la velocidad del fluido en cualquier punto viene dada por:

$$V = dx_1/dt \quad \text{[II-3]}$$

La velocidad de cizalla (también llamada velocidad de deformación) tiene unidades de tiempo recíproco. La velocidad de cizalla puede ser relacionada con h y V según:

$$\gamma = d\gamma /dt = d(x/h)/dt = (dx/dt)/h = V/h \quad \text{[II-4]}$$

V y h pueden ser medidos sin perturbar el flujo. Así, en principio, es sencillo someter un material a una deformación uniforme con una velocidad de cizalla conocida y fácilmente controlable. Desde luego, para producir un movimiento por cizalla simple completamente uniforme, sería necesario que las placas paralelas fueran de extensión infinita.

4.2. ESFUERZO

El esfuerzo se puede definir como una fuerza por unidad de área. Al tener tanto la fuerza como el área características direccionales y de magnitud se pueden representar por vectores que tendrán tres componentes en un espacio tridimensional con lo cual, para definir completamente el estado del esfuerzo en las proximidades de un punto material, es necesario especificar nueve componentes. Por ello el esfuerzo debe definirse por un tensor de segundo orden, σ_{ij} donde el subíndice i se refiere a la orientación del plano sobre el que actúa la fuerza y el subíndice j indica la dirección de dicha fuerza.

De hecho existen dos tipos de esfuerzos que pueden actuar sobre un elemento del material [Dealy, 1982]:

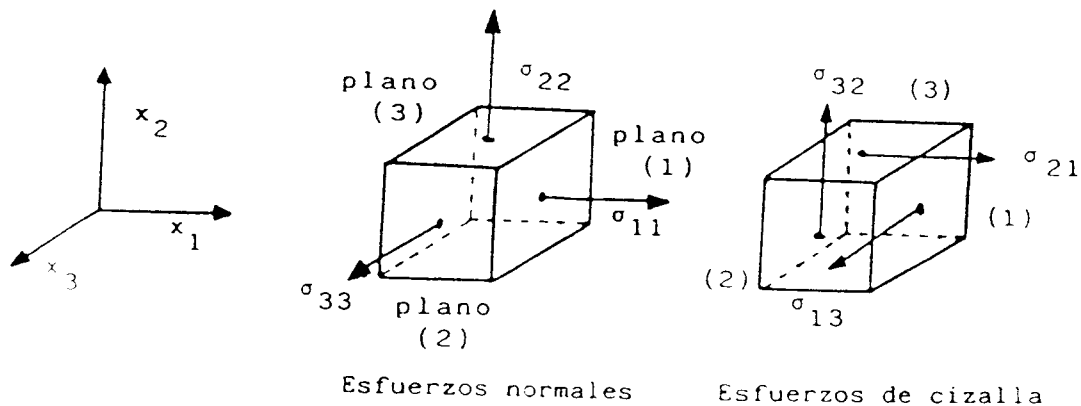


Fig II-18

- Esfuerzos normales: En dirección perpendicular a una cara
- Esfuerzos cortantes o de cizalla: En dirección paralela a una cara.

El tensor esfuerzo puede expresarse matricialmente:

$$\sigma_{ij} = \begin{matrix} & \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & = & \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ & \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{matrix} \quad \text{[II-5]}$$

Puede observarse que es simétrico ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) con lo que sólo seis de los nueve componentes del esfuerzo son independientes.

En cizalla simple el tensor esfuerzo viene representado por:

$$\sigma_{ij} = \begin{matrix} & 0 & \sigma_{21} & 0 \\ \sigma_{21} & = & \sigma_{21} & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \quad \text{[II-6]}$$

ya que no existen esfuerzos normales ($\sigma_{ii}=0$) y solo existe una fuerza aplicada en la dirección x_1 sobre el plano perpendicular a x_2 , que corresponde al componente σ_{21} .

Sólo esfuerzos cortantes y diferencias de esfuerzos normales actuando en direcciones diferentes tienen significado reológico.

El esfuerzo real total, σ_{ij} , puede descomponerse según:

$$\sigma_{ij} = \sigma \delta_{ij} + \tau_{ij} \quad \text{[II-7]}$$

con dos componentes uno isótropo (σ) y otro anisótropo (τ_{ij}). δ_{ij} es el tensor unitario delta de Kronecker:

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= 0 \text{ si } i \neq j \\ \delta_{ij} &= 1 \text{ si } i = j \end{aligned} \quad \text{[II-8]}$$

El esfuerzo isótropo es perpendicular a las superficies del material pudiendo dar como resultado un cambio de volumen aunque nunca una alteración de su forma.

4.3. DEFORMACION Y VELOCIDAD DE DEFORMACION

La deformación, " γ ", y la velocidad de deformación, " $\dot{\gamma}$ ", son la expresión matemática de la respuesta de un material al esfuerzo aplicado sobre él.

Se puede considerar que una deformación tiene lugar siempre que ocurra un cambio en la separación entre dos puntos de un elemento material. Se trata de una magnitud adimensional pues se expresa como el cociente entre el incremento de separación y la separación inicial entre los dos puntos. Al ser numerador y denominador vectores con tres componentes en un espacio tridimensional resulta, al igual que el esfuerzo, que la deformación es un tensor de segundo orden, con nueve componentes. En consecuencia se habla de tensor deformación y tensor velocidad de deformación.

El tensor deformación es simétrico y al igual que el del esfuerzo se suele descomponer en dos componentes:

$$e_{ij} = e + \gamma_{ij} \quad \text{[II-9]}$$

la componente isótropa, e , y la anisótropa, γ_{ij} .

La deformación isótropa indica dilatación o compresión mientras la deformación anisótropa representada por el tensor o tensor deformación desviatoria refleja un cambio de forma sin cambio de volumen.

De lo anterior se deduce que para un material incompresible $e=0$ y por tanto $e_{ij} = \gamma_{ij}$.

En cizalla simple resulta:

$$\gamma_{ij} = \begin{matrix} & 0 & dx_1/dx_2 & 0 \\ & dx_1/dx_2 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \quad \text{[II-10]}$$

Por otra parte el tensor velocidad de deformación se obtiene derivando con respecto al tiempo el tensor deformación:

$$\gamma = \partial(e_{ij})/\partial t \quad \text{[II-11]}$$

En cizalla simple adquiere la expresión:

$$\gamma_{ij} = \begin{matrix} & 0 & dV_1/dx_2 & 0 \\ & dV_1/dx_2 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \quad \text{[II-12]}$$

4.4. CARACTERIZACION REOLOGICA DE UN MATERIAL

Deformación y flujo son, respectivamente, las respuestas dinámicas características de sólidos y fluidos. Por deformación se entiende el cambio de forma o de volumen experimentado por un cuerpo bajo la acción de un sistema de fuerzas; y por flujo, una deformación continua en el tiempo.

Las teorías lineales de elasticidad e hidrodinámica distinguen de forma radical sólidos y fluidos mediante los conceptos de sólido perfectamente elástico y fluido puramente viscoso. En un sólido perfectamente elástico la aplicación de un esfuerzo dado produce una deformación permanente proporcional al esfuerzo aplicado (Ley de Hooke). Cuando esa tensión es suprimida, el cuerpo recupera su estado inicial no deformado de forma similar a lo que ocurre con un muelle estirado o comprimido. Si el cuerpo en consideración es un fluido de viscosidad constante, el esfuerzo es proporcional al cambio instantáneo de deformación con el tiempo o velocidad de deformación (Ley de Newton) independientemente de la deformación producida. Ocurre que, ambos conceptos son idealizaciones del comportamiento dinámico de materiales en

ciertos casos límite. Toda una serie de experiencias ponen de manifiesto la existencia de materiales que tienen un comportamiento intermedio entre los anteriormente descritos. De este modo, una clasificación de materiales puede ser la que se muestra en la figura [Aplicaciones Industriales de la Reología, 1993]:

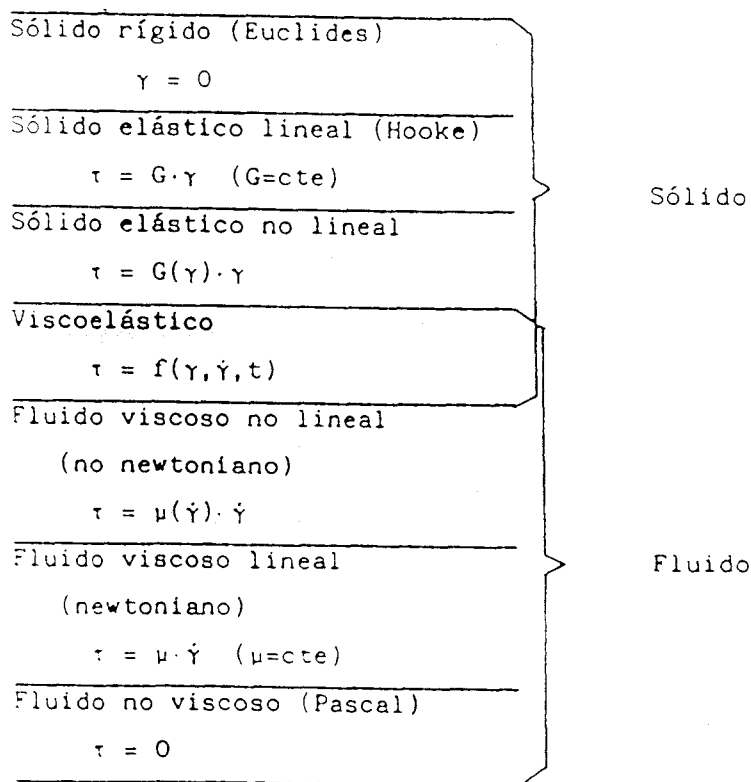


Fig II-19

La determinación de las propiedades reológicas de un material consiste en encontrar la relación entre la acción externa sobre dicho material y su respuesta, ya sea como deformación o como flujo. Esta relación es una propiedad única del material a una determinada temperatura.

Si la citada ecuación relaciona componentes específicos del tensor esfuerzo y del tensor deformación o velocidad de deformación, esta se denomina función del material. Por el contrario, si se trata de una ecuación que implique todas las componentes de los

correspondientes tensores la relación se denomina ecuación reológica de estado o ecuación constitutiva.

4.5. COMPORTAMIENTO VISCOSO

4.5.1. Fluidos Newtonianos

Los fluidos newtonianos se caracterizan reológicamente porque las medidas de esfuerzo cortante y velocidad de cizalla (a diversas magnitudes de ambos) indican una proporcionalidad directa entre las dos:

$$\sigma = \eta \gamma \qquad \text{(Ley de Newton)} \qquad \text{[II-13]}$$

donde " η ", que se denomina viscosidad o viscosidad newtoniana es el coeficiente de proporcionalidad.

Las unidades del esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla en el S.I. son respectivamente [Pa] y [s^{-1}] por lo que la viscosidad se medirá en [Pas] [Osipow et al, 1956].

La viscosidad es una medida de la intensidad de disipación de energía necesaria para mantener la deformación continua de un fluido. La viscosidad newtoniana es constante a una temperatura y presión dada.

Se comportan como newtonianos la mayoría de los fluidos de estructura simple, compuestos de moléculas relativamente simples en una sola fase.

4.5.2. Comportamiento No Newtoniano

A aquellos fluidos cuya representación del esfuerzo frente a la velocidad de cizalla a una temperatura y presión dadas (denominada curva de flujo) no es lineal se les conoce como NO NEWTONIANOS. Además de no cumplir la Ley de Newton los fluidos no newtonianos, para

ser considerados como tales, deben presentar efectos de memoria como consecuencia de la elasticidad y/o tixotropía y la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales no deben ser nulas.

Los fluidos no newtonianos pueden presentar propiedades tales como:

1) dependencia de la viscosidad respecto a $\dot{\gamma}$ (la curva de flujo no es lineal)

2) comportamiento viscoplástico (la curva de flujo presenta un valor significativo de ordenada en el origen). O mejor, fuerte tendencia a aumentar la viscosidad a medida que $\dot{\gamma}$ disminuye en el intervalo de bajas velocidades de cizalla [Barnes, 1992].

3) dependencia respecto al tiempo de cizalla (aparecen ciclos de histéresis)

4) viscoelasticidad

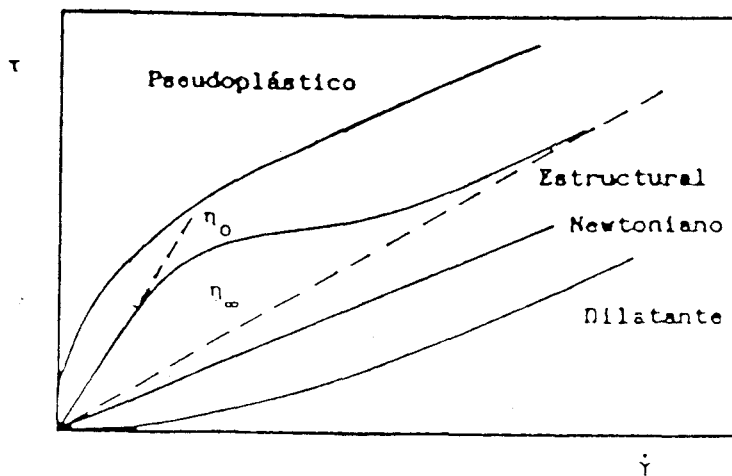


Fig. II.20 Variación del esfuerzo cortante con la velocidad de cizalla para los distintos fluidos

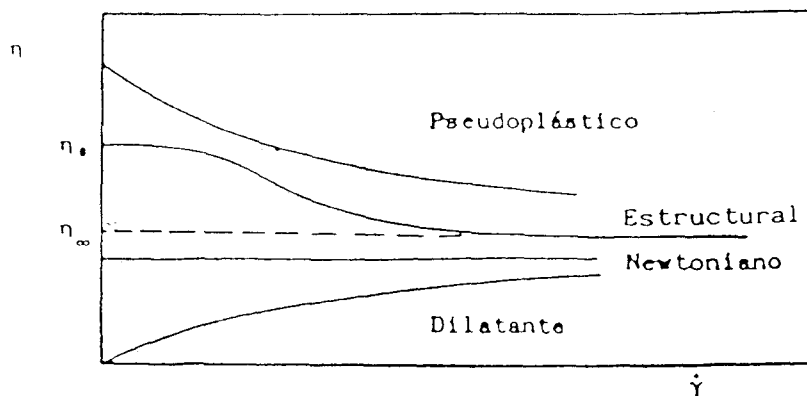


Fig. II-21 Variación de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla

i) Dependencia de la velocidad de deformación por cizalla

Los materiales que presentan un comportamiento no newtoniano pueden ser clasificados por la forma en que el esfuerzo varía con la velocidad de cizalla o en términos de la variación de la viscosidad aparente (η) [$\sigma/\dot{\gamma}$] con el esfuerzo o con la $\dot{\gamma}$. Una de las clasificaciones más comunes es la siguiente:

1. Comportamiento pseudoplástico ("shear thinning")

Se presenta cuando el material muestra un descenso de viscosidad aparente al aumentar la $\dot{\gamma}$.

Es el tipo de comportamiento no newtoniano más común presentándolo polímeros y sus disoluciones, fases micelares de disoluciones de tensioactivos, suspensiones, etc.

2. Comportamiento dilatante ("shear thickening" o espesamiento por cizalla)

Si la viscosidad aparente de un material aumenta con el incremento de la velocidad de cizalla, el fluido se denomina "dilatante" pues parecen expandirse al ser sometidos a determinados valores del esfuerzo.

Este comportamiento es mucho menos frecuente que el pseudoplástico encontrándose en algunas suspensiones concentradas de sólidos, proteínas y ciertas disoluciones de polímeros y detergentes.

3. Comportamiento estructural

Es un tipo de comportamiento más general de comportamiento pseudoplástico caracterizado por mostrar una región de viscosidad constante (η_0) a bajas velocidades de cizalla seguida de una región no lineal a velocidades intermedias. A altas velocidades de cizalla tienden nuevamente hacia una viscosidad constante (η_0).

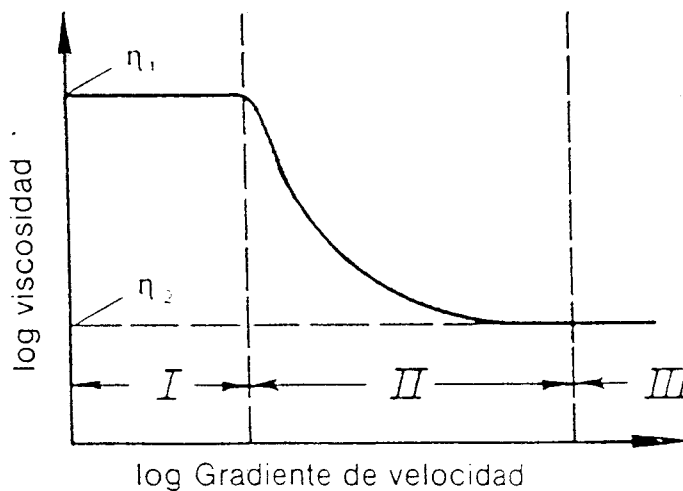


Fig. II-22 Variación de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla en un comportamiento estructural

La aparición de estas regiones se relaciona con cambios de estructura del material debidos al efecto de la velocidad de cizalla, de ahí el término de fluido estructural. Este efecto es muy común en disoluciones macromoleculares y aceites lubricantes.

ii) Comportamiento plástico

La plasticidad o viscoplasticidad es un fenómeno que muestran ciertos materiales que se comportan como sólidos elásticos, almacenando una cierta cantidad de energía cuando se someten a un esfuerzo cortante más pequeño que un cierto valor umbral σ_0 . Para esfuerzos superiores al esfuerzo umbral el material se deforma continuamente como un fluido.

Presentan este comportamiento ciertas pastas, pinturas, cristales líquidos obtenidos a partir de tensioactivos y polímeros, suspensiones, geles, etc.

En 1985 Barnes y Walters publicaron un trabajo cuestionando la existencia del umbral de fluencia como propiedad reológica. Estos autores argumentaban que utilizando reómetros capaces de medir $\dot{\gamma}$ del orden de 10^{-6} s^{-1} se puede observar cómo muestras de comportamiento supuestamente plástico fluyen. Desde esa fecha se ha polemizado mucho sobre la existencia o no del esfuerzo umbral. En cualquier caso, el esfuerzo umbral es perfectamente admitido desde un punto de vista ingenieril. Además, posteriormente Barnes no ha descartado que ciertas suspensiones concentradas presenten un umbral de fluencia [Barnes, 1992]. También se admite la existencia de un comportamiento tipo sólido, a baja deformación, y tipo fluido, viscoso, a deformaciones altas en este tipo de material.

La determinación del esfuerzo umbral se puede realizar en base a diversos métodos experimentales o como parámetro de ecuaciones reológicas que definen un cierto valor del esfuerzo cuando $\dot{\gamma}$ se iguala a cero [Muñoz, 1992].

iii) Dependencia de la velocidad y tiempo de deformación por cizalla

Si el ajuste de la estructura del flujo a cambios en la velocidad de cizalla requiere un período de tiempo significativo, se encontrará que la viscosidad medida en un experimento en cizalla simple no varía sólo con la velocidad de cizalla, sino también con el tiempo [Quemada et al., 1984; Beneyto et al., 1980; Lapasin, 1980; Rizvi, 1981].

4.6. COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO

4.6.1. Introducción

Un material presenta un comportamiento viscoelástico cuando combina características propias de los sólidos y de los líquidos.

Un fluido newtoniano o viscoso puro no recupera nada de su forma inicial al retirar el esfuerzo aplicado sobre él porque toda la energía mecánica suministrada se disipa en forma de calor. En el extremo contrario, un material elástico puro recupera su forma original al retirar el esfuerzo aplicado ya que la energía se almacena y posteriormente se recupera. Un material viscoelástico presenta esfuerzos internos no sólo función de la deformación instantánea, como en los casos anteriores, sino también de la historia de la deformación; por ello son llamados "fluidos con memoria".

La diferencia entre un sólido y un fluido estriba en que un fluido es capaz de sufrir una deformación continua o flujo cuando se le somete a un esfuerzo. Esta distinción entre ambos es artificial puesto que cualquier material puede comportarse como fluido o como sólido, dependiendo de la magnitud del esfuerzo aplicado y del tiempo de observación.

El estudio de la viscoelasticidad implica establecer relaciones entre el esfuerzo, la deformación y el tiempo. En el caso de que tanto el esfuerzo como la deformación sean infinitesimales y las relaciones entre ambas magnitudes en función del tiempo se puedan describir mediante ecuaciones diferenciales lineales de coeficientes constantes, el comportamiento se denomina viscoelástico lineal. Ello implica que la relación entre la deformación y el esfuerzo es sólo función del tiempo y no de la magnitud del esfuerzo [Darby, 1976].

4.6.2. Modelos Analógicos Mecánicos

Un acercamiento clásico a la descripción de la respuesta de materiales que exhiben propiedades viscosas y elásticas está basada en la analogía con la respuesta de ciertos elementos

mecánicos [Darby, 1976; Ferry, 1980; Tschoegl, 1989]. Esto implica la construcción de modelos viscoelásticos por combinación de elementos mecánicos que simulan propiedades viscosas y elásticas puras, por lo que representan comportamientos viscoelásticos lineales. Puesto que los materiales reales muestran comportamientos no lineales bajo grandes deformaciones, estos modelos son apropiados sólo para pequeñas amplitudes de desplazamiento, y no son adecuados para predecir una deformación continua o el comportamiento de flujo de materiales reales.

Los elementos mecánicos convencionales que representan los comportamientos viscoso y elástico lineales son el amortiguador hidráulico y el muelle. La fuerza que se aplica sobre un muelle es directamente proporcional al desplazamiento de éste; si la fuerza se equipara al esfuerzo cortante y el desplazamiento a la deformación, el muelle representa el comportamiento del sólido elástico de Hooke siendo el factor de proporcionalidad el módulo de Young. De forma similar, en un amortiguador la fuerza aplicada es proporcional a la velocidad de extensión, que se puede relacionar con el esfuerzo y la velocidad de cizalla, describiendo así la ley de Newton y siendo el factor de proporcionalidad la viscosidad dinámica.

- Unidades de Maxwell y Voigt

Uno de los modelos más simples es el de Maxwell que consta de los dos elementos citados anteriormente colocados en serie (Fig II-23)[Maxwell, 1867]. La deformación total es la suma de la deformación elástica, γ_s , y la deformación del fluido, γ_d .

$$\gamma = \gamma_s + \gamma_d \quad \text{[II-14]}$$

Diferenciando con respecto al tiempo y sustituyendo los valores de las velocidades de deformación elástica y viscosa por sus equivalentes en función del esfuerzo, módulo de elasticidad y viscosidad, se obtiene:

$$\sigma + \lambda \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \eta \dot{\gamma} \quad \text{[II-15]}$$

donde $\lambda = \eta/G$ es el tiempo de relajación.

En una situación estacionaria la ecuación (II-15) se convierte en la correspondiente a un fluido newtoniano, mientras que si el esfuerzo varía rápidamente la componente elástica será dominante.

Otro modelo, el de Voigt, coloca los dos elementos en paralelo [Voigt, 1892]. En este caso el esfuerzo total aplicado es la suma de los esfuerzos elásticos y viscosos:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d \quad \text{[II-16]}$$

que también puede ser escrito como:

$$\sigma/G = \lambda' \dot{\gamma} + \gamma \quad \text{[II-17]}$$

donde $\lambda' = \eta/G$ es el tiempo de retardación. El modelo representa el comportamiento de un sólido viscoelástico ya que después de aplicarse un esfuerzo siempre retornará a la posición inicial de equilibrio. La escala de tiempo necesaria para observar esta respuesta se corresponde con el tiempo de retardación.

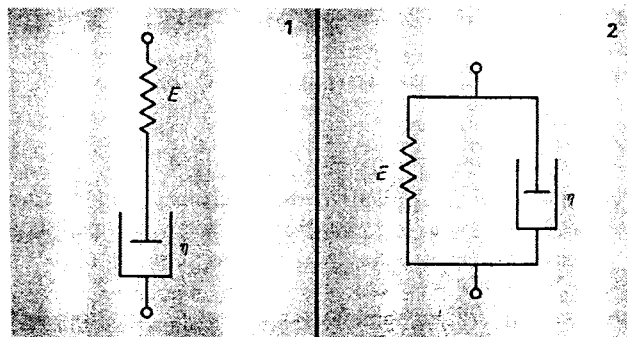


Fig. II-23 Esquema del modelo de a) Maxwell b) Voigt

- Modelo de Maxwell generalizado

Existe un gran número de modelos que pueden formularse por diferentes combinaciones de los elementos citados. Uno de los más útiles es el modelo de Maxwell generalizado según el cual en lugar de un único tiempo de relajación el material tiene una distribución de tiempos de relajación [Thomson, 1888; Wiechert, 1945]. Este modelo se usa frecuentemente para describir fluidos reales eligiendo una distribución de tiempos de relajación adecuada.

Físicamente, el modelo consta de una disposición en paralelo de n elementos de Maxwell individuales, cada uno con un tiempo de relajación diferente.

Fig. II-24 Modelo de Maxwell generalizado

Para uno de los elementos colocados en paralelo se tiene que:

$$\sigma_i + \lambda_i \partial \sigma_i / \partial t = \eta_i \gamma \quad \text{[II-18]}$$

siendo:

$$\sigma = \sum \sigma_i \quad \text{[II-19]}$$

$$\eta = \sum \eta_i = \sum \lambda_i G_i \quad \text{[II-20]}$$

4.6.3. Ensayos Viscoelásticos Fundamentales

1) Fluencia ("Creep")

En este ensayo se aplica un esfuerzo de cizalla al material a tiempo cero y la deformación resultante se determina como función del tiempo. La función que se define en este ensayo es la capacitancia, $J(t)$:

$$J(t) = \gamma(t) / \sigma \quad [\text{II-21}]$$

Si se trata de un sólido elástico se alcanza rápidamente una situación en la que $J(t)$ deja de variar con el tiempo, alcanzándose un valor constante de equilibrio, J_e , característico de cada material. Los líquidos viscosos puros dan lugar a una función lineal:

$$J(t) = t / \eta \quad [\text{II-22}]$$

Los materiales viscoelásticos presentan un comportamiento intermedio, cuadrático a tiempos pequeños y lineal a tiempos altos. La parte lineal puede ajustarse a la siguiente ecuación:

$$J(t) = J_e^o + t / \eta \quad [\text{II-23}]$$

donde J_e^o es la denominada capacitancia de flujo estacionario, que es una medida de la elasticidad de los fluidos viscoelásticos.

2) Recuperación elástica

Tras aplicar un esfuerzo cortante y estudiar el comportamiento de fluencia, se retira dicho esfuerzo y se observa la recuperación en función del tiempo. Mientras que en los materiales elásticos la recuperación es total, en los viscosos puros ésta es nula, y en los viscoelásticos se obtiene una recuperación parcial. Un parámetro propuesto en la literatura [Bird

et al., 1977] para determinar la deformación tras la recuperación a tiempo suficientemente alto es la denominada "deformación recuperable":

$$\gamma_r = \sigma_0 J_e^0 \quad \text{[II-24]}$$

3) Relajación del esfuerzo

Se mantiene constante una deformación, γ , y se mide el esfuerzo resultante en función del tiempo. Esto permite definir el módulo de relajación en cizalla, $G(t)$:

$$G(t) = \sigma(t) / \gamma \quad \text{[II-25]}$$

En el caso de un sólido elástico se alcanza una situación de equilibrio que permite definir el módulo de rigidez en equilibrio, G_e , mientras que un líquido viscoso relaja rápidamente.

4) Ensayos dinámicos

Las medidas dinámicas proporcionan con cierta facilidad un método prácticamente no destructivo para determinar las componentes elástica y viscosa de un material [Elliot y Ganz, 1977]. La muestra se somete a una deformación por cizalla oscilante de tipo sinusoidal:

$$\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad \text{[II-26]}$$

Por su parte, el esfuerzo que desarrolla el material varía con la misma frecuencia pero existe un desfase δ , con respecto a la deformación. Para sólidos elásticos ideales el desfase es cero y para líquidos viscosos puros el desfase es de $\pi/2$ radianes. En general, para un material viscoelástico, el ángulo de desfase estará comprendido entre 0 y $\pi/2$, siendo este ángulo una medida del acercamiento o alejamiento a los dos casos extremos.

Una forma conveniente de manipular las variables dinámicas es en forma de sus equivalentes complejas. Así, la deformación y el esfuerzo pueden expresarse como:

$$\gamma(\omega t) = \gamma_0 [\cos(\omega t) + j\text{sen}(\omega t)] = \gamma'(\omega) + j\gamma''(\omega) \quad [\text{II-27}]$$

$$\sigma(\omega t) = \sigma_0 \exp(j(\omega t + \delta)) = \sigma_0 [\cos(\omega t + \delta) + j\text{sen}(\omega t + \delta)] \quad [\text{II-28}]$$

donde γ_0 y σ_0 son las amplitudes del esfuerzo y la deformación, δ el ángulo de desfase entre ambas funciones, las primas representan la parte real y las dobles primas la parte imaginaria de las partes complejas.

Habitualmente, los reómetros hacen coincidir el vector deformación con el eje real, $\omega t = \pi$. La relación entre σ y γ puede representarse entonces como en la figura II-25.

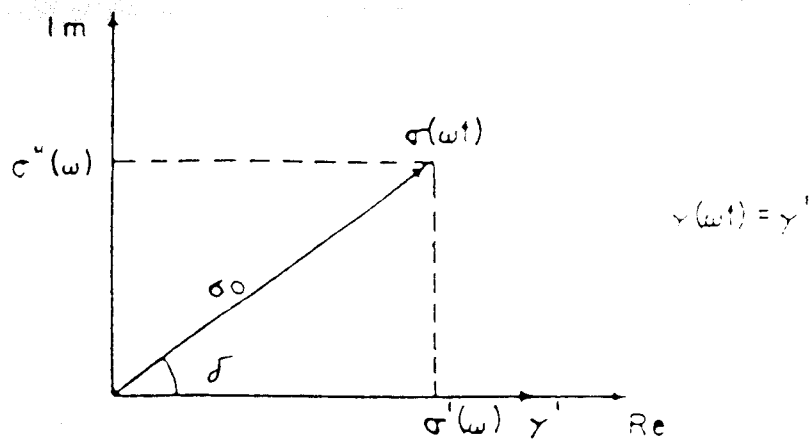


Fig II-25 Representación de los vectores esfuerzo y deformación en coordenadas imaginarias

Así:

$$\sigma' = \sigma_0 \cos\delta \quad [\text{II-29}]$$

representa la componente del esfuerzo en fase con la deformación (componente elástica), mientras que:

$$\sigma'' = \sigma_0 \text{sen}\delta \quad [\text{II-30}]$$

es la componente que está desfasada 90° (componente viscosa).

Las relaciones entre estas componentes del esfuerzo oscilatorio y la deformación son la base para las definiciones de varias funciones del material. La más común es el módulo de cizalla complejo, G^* , que se define como la relación entre el esfuerzo y la deformación en cizalla oscilatoria:

$$G^*(\omega) = \sigma(\omega t) / \gamma(\omega t) = \sigma_0 / \gamma_0 (\cos \delta + j \sin \delta) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad \text{[II-31]}$$

La componente en fase, representa el carácter elástico del material y por ello es llamado módulo de almacenamiento. La componente en desfase, G'' , representa el carácter viscoso y se denomina módulo de pérdidas. La tangente del ángulo de desfase es llamada tangente de pérdidas:

$$\text{tg} \delta = \sigma'' / \sigma' = G'' / G' \quad \text{[II-32]}$$

Para un fluido viscoso lineal:

$$G^* = j\omega\eta \quad \text{[II-33]}$$

es decir, $G' = 0$, $G'' = \eta\omega$ y $\delta = \pi/2$

Para un sólido elástico lineal:

$$G^* = G \quad \text{[II-34]}$$

es decir, $G' = G$, $G'' = 0$ y $\delta = 0$.

El recíproco del módulo complejo se define como capacitancia dinámica o compleja:

$$J^* = 1 / G^*(\omega) = \gamma(\omega t) / \sigma(\omega t) = J'(\omega) + jJ''(\omega) \quad \text{[II-35]}$$

siendo J' la capacitancia de almacenamiento y J'' la capacitancia de pérdidas.

Puesto que G^* y J^* están definidas en términos de componentes de esfuerzo y deformación, se utilizan fundamentalmente para la caracterización de materiales viscoelásticos "sólidos". Un parámetro equivalente más apropiado para fluidos es la viscoelasticidad compleja que se define en términos de velocidad de deformación:

$$\eta^*(\omega) = \sigma(\omega t) / \dot{\gamma}(\omega t) = \eta'(\omega) - j\eta''(\omega) \quad [\text{II-36}]$$

donde las componentes real e imaginaria son respectivamente:

$$\begin{aligned} \eta' &= G'' / \omega \\ \eta'' &= G' / \omega \end{aligned} \quad [\text{II-37}]$$

4.6.4. Ecuaciones Constitutivas de la Viscoelasticidad Lineal en Cizalla Simple

Si la causa, $\gamma(t')$, es la deformación por cizalla y el efecto, $\sigma(t)$, el esfuerzo cortante, la función influencia es entonces el módulo de relajación, $G(t-t')$, función decreciente de $(t-t')$.

Para un líquido viscoelástico ocurre que:

$$\lim_{t-t' \rightarrow \infty} G(t-t') = 0 \quad [\text{II-38}]$$

En este caso existe una fórmula alternativa expresada en términos de la historia de la deformación más que en la velocidad de deformación:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad [\text{II-39}]$$

donde $m(t-t')$ es la función memoria, que se relaciona con el módulo de relajación de la siguiente forma:

$$m(t-t') = d[G(t-t')] / dt' \quad \text{[II-40]}$$

Si se considera como causa el esfuerzo y como efecto la deformación por cizalla se obtiene:

$$\gamma(t) = \int_{\sigma(-\infty)}^{\sigma(t)} J(t-t') d\sigma(t') = \int_{-\infty}^t J(t-t') \sigma(t') dt' \quad \text{[II-41]}$$

donde la función influencia es en este caso la capacitancia, $J(t-t')$.

Estas expresiones generales engloban las expresiones diferenciales particulares obtenidas a partir de modelos analógicos. En efecto, puede demostrarse que la ecuación diferencial del fluido de Maxwell puede convertirse en forma integral por medio de transformadas de Laplace. La expresión es del tipo:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G \exp[-(t-t')\lambda] \gamma(t') dt' \quad \text{[II-42]}$$

es decir, para este caso particular ocurre que:

$$G(t-t') = G \exp[-(t-t')/\lambda] \quad \text{[II-43]}$$

Las ecuaciones II-39 y 41, entre otras se denominan ecuaciones constitutivas de la viscoelasticidad lineal en cizalla simple [Darby, 1976; Larson, 1980; Tschoegl, 1989]. A partir del conocimiento del módulo de relajación, de la función memoria o de la función capacitancia puede saberse, tras una historia de deformación previa, la relación entre el esfuerzo y la deformación en un experimento de cizalla simple, siempre que la relación entre éstos sea lineal y no dependiente de la magnitud del esfuerzo [Ferry, 1980]. Por ello, las funciones viscoelásticas definidas anteriormente no son adecuadas para describir el comportamiento de materiales sometidos a deformaciones continuas y de gran amplitud.

4.6.5. Espectros de Relajación y Retardación

Como se ha visto, un grupo de elementos de Maxwell colocados en paralelo representan un espectro discreto de tiempos de relajación, λ_i . Si el número de elementos se incrementa sin límite, el resultado es un espectro continuo de tiempos de relajación, $H(\lambda)$.

El módulo de relajación puede obtenerse entonces como:

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \exp(-t/\lambda) d\ln\lambda \quad [\text{II-44}]$$

donde, para el caso de un líquido viscoelástico, $G_e=0$.

De forma análoga, con un número ilimitado de elementos de Voigt, se obtiene el espectro continuo de tiempos de retardación, $L(\lambda')$, resultando:

$$J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\lambda') (1 - \exp(-t/\lambda')) d\ln\lambda' + t/\eta_0 \quad [\text{II-45}]$$

Aunque, a partir de los espectros de relajación y retardación, pueden obtenerse de una forma relativamente fácil las demás funciones viscoelásticas [Ferry, 1980; Bird et al., 1977], el proceso inverso, es decir, el cálculo de las funciones $H(\lambda)$ y $L(\lambda')$ a partir de los datos experimentales, no es trivial, por lo que una gran variedad de métodos aproximados han sido desarrollados para tal fin [Ferry, 1980; Tshoegl, 1989]. Sin embargo recientemente mediante la aplicación del método de regularización de Tikhonov [Groetsch, 1984] se han conseguido desarrollar programas informáticos para obtener espectros de una forma más exacta [Weese, 1992; Honerkamp y Weese, 1993; Madiedo, 1996].

Determinación de Espectros de Relajación

Para la obtención de un espectro de relajación discreto, es decir, un conjunto N de pares de valores (G_i, λ_i) a partir de los datos experimentales discretos, G'_j y G''_j , existen diversos

métodos. Así se encuentran, por una parte los métodos de regresión lineal, con o sin regularización, y por otra los de regresión no lineal.

Regresión Lineal

En el método de regresión lineal se pueden obtener M conjuntos $[G'(\omega_j), G''(\omega_j)]$ para determinar N pares (G_i, λ_i) a partir de las ecuaciones del modelo de Maxwell Generalizado:

$$G'(\omega_j) = \sum [G_i (\omega_j \lambda_i)^2] / [1+(\omega_j \lambda_i)^2] \quad \text{[II-46]}$$

$$G''(\omega_j) = \sum [G_i \omega_j \lambda_i] / [1+(\omega_j \lambda_i)^2] \quad \text{[II-47]}$$

especificando N valores de λ_i distribuidos igualmente en una escala logarítmica, dentro del rango experimental de frecuencias. Los valores de G_i se determinan minimizando la siguiente expresión:

$$\sum \{ [G'(\omega_j)/G'_j - 1]^2 + [G''(\omega_j)/G''_j - 1]^2 \} \quad \text{[II-48]}$$

siendo $(G'_j$ y $G''_j)$ los módulos experimentales y $(G'(\omega_j)$ y $G''(\omega_j))$ los predichos por el modelo para las N frecuencias ω_j .

Con el fin de asegurar que los tiempos de relajación, λ_i , seleccionados corresponden al intervalo experimental de frecuencias estos deben satisfacer las siguientes ecuaciones:

$$\lambda_{\min} \geq 1/\omega_{\max}$$

$$\lambda_{\max} \leq 1/\omega_{\min} \quad \text{[II-49]}$$

[Bird. et al., 1987]

Este procedimiento presenta el inconveniente de que el número N de valores de G_i y λ_i debe ser reducido ya que de lo contrario aumenta el riesgo de que se encuentren valores negativos de G_i , carentes de significación física [Orbey y Dealy, 1991].

Por tanto, a no ser que el intervalo de frecuencias experimental sea muy amplio tanto si se ha obtenido experimentalmente o por superposición, el número de puntos para describir el espectro por este método es pequeño, uno o dos por década, lo cual puede ser un inconveniente, ya que no se tiene la certeza de que los valores de λ_i seleccionados sean los más adecuados.

Existen en la bibliografía diversas formas de solucionar el inconveniente del escaso número de tiempos de relajación que a continuación se describen.

Regresión Lineal Iterativa

Una forma de abordar el problema ha sido propuesto recientemente por Martínez Boza (1996) que mantiene el principio básico de un número, N , mínimo pero suficiente de tiempos de relajación espaciados igualmente en escala logarítmica. Como no se sabe si la elección de los valores de λ_i ha sido la más adecuada, se procede a repetir el mismo procedimiento para un conjunto de N valores de λ_i desplazados con respecto a los anteriores. El procedimiento se repite un número Q de veces, consiguiendo así una distribución de Q espectros con N valores de λ_i desplazados. El espectro que se obtiene por este procedimiento es el resultante de promediar los Q espectros obtenidos y presenta un número $N \times Q$ de tiempos de relajación. Téngase en cuenta que el valor de N tiene que continuar siendo reducido para evitar la aparición de valores de G_i negativos.

Regresión Lineal con Regularización

Otra forma de solucionar el inconveniente antes descrito consiste en introducir un factor de regularización (método de regularización de Tikhonov) en la función a minimizar. El espectro final es muy sensible a los errores experimentales de G' y G'' así como al intervalo de tiempos de

relajación. Este método se ha aplicado siguiendo distintos algoritmos para el cálculo del factor de regularización [Honerkamp y Weese, 1989-1990]. El software comercial Rheolab utiliza técnicas de regularización para el cálculo del espectro de relajación [Madiedo, 1995].

Regresión No Lineal

Otro método para determinar el espectro de relajación discreto es efectuar una regresión no lineal para determinar el número de tiempos de relajación, los valores de dichos tiempos así como los de G_i . Se obtiene así un espectro de mínimos modos de relajación pero dispuestos en lugares idóneos. Baumgertel y Winter (1989) usaron dicho método y comprobaron que todos los G_i resultantes eran positivos. En este método se basa el software comercial IRIS.

Existen también métodos aproximados para la determinación del espectro de relajación. Entre ellos caben citar la primera aproximación de Tshoegl a partir de G'' (ec.[II-50]) y la primera y segunda aproximación a partir de G' (ecs. [II-51] y [II-52]):

$$H(\lambda) = (2/\pi (G''(\omega) - dG''(\omega)/d\ln\omega))_{\omega=\sqrt{3}\lambda} \quad \text{[II-50]}$$

$$H(\lambda) = (dG'(\omega)/d\ln\omega)_{\omega=1\lambda} \quad \text{[II-51]}$$

$$H(\lambda) = ((dG'(\omega)/d\ln\omega) - (d^2 G''(\omega)/d(\ln\omega)^2))_{\omega=\sqrt{2}\lambda} \quad \text{[II-52]}$$

Determinación de Espectros de Retardación

Se distingue entre espectros de relajación y de retardación según se obtengan a partir de la respuesta de un material a una deformación o a un esfuerzo respectivamente.

El espectro de retardación $L(\lambda)$ puede obtenerse a partir de medidas de fluencia o de medidas oscilatorias. Se definen a partir de cualquiera de las siguientes expresiones:

$$J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} (L(\lambda) (1 - \exp(-t/\lambda)) d(\ln(\lambda)) + t/\eta_0 \quad [\text{II-53}]$$

$$J'(\omega) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\lambda) 1/(1 + \omega^2 \lambda^2) d(\ln(\lambda)) + 1/\omega \eta_0 \quad [\text{II-54}]$$

$$J''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} L(\lambda) \omega \lambda / (1 + \omega^2 \lambda^2) d(\ln(\lambda)) + 1/\omega \eta_0 \quad [\text{II-55}]$$

Existe un software comercial, Rheolab 2.0 [Madiedo, 1995], que emplea el método de regularización de Tikhonov para determinar el espectro de retardación a partir de la capacitancia $J(t)$. Junto a la función $L(\lambda)$ se obtienen los valores de los parámetros capacitancia instantánea J_g y viscosidad newtoniana, η_0

III. EXPERIMENTAL

1. PRODUCTOS UTILIZADOS Y PREPARACION DE SISTEMAS	61
1.1 Productos Utilizados	61
1.2 Preparación de Sistemas	62
2. TECNICAS EXPERIMENTALES	64
2.0 Centrifugación	64
2.1 Microscopía con Luz Polarizada	64
2.2 Reometría	65
3. PLANIFICACION EXPERIMENTAL	68
3.1 Comportamiento Viscoelástico Lineal mediante ensayos en Cizalla	
Oscilatoria	68
3.1.1 Determinación de la zona viscoelástica lineal	68
3.1.2 Influencia de la frecuencia	68
3.2 Comportamiento Viscoelástico Lineal mediante ensayos de Fluencia	69
3.2.1 Estimación de la zona viscoelástica lineal	69
3.2.2 Fluencia y Recuperación	69
3.3 Ensayos de Relajación del Esfuerzo	70
3.4 Curvas de Flujo	70

1. PRODUCTOS UTILIZADOS Y PREPARACION DE SISTEMAS.

1.1. PRODUCTOS UTILIZADOS

Se han estudiado sistemas ternarios que contienen un tensioactivo no iónico, un disolvente orgánico y agua destilada.

El tensioactivo empleado ha sido el polietilenglicol nonilfenil éter con un número medio de grupos etoxilados de 10. Su fórmula química es:

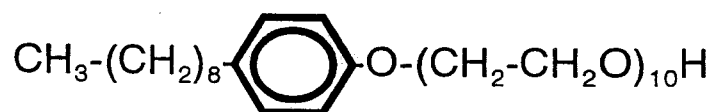


Fig. III-1.

Comercialmente se conoce como Triton N-101, siendo el nombre de Triton una marca registrada de Union Carbide Chemicals y Plastics. Co. Ha sido suministrado por SIGMA y utilizado tal y como se ha recibido.

Como disolvente se ha empleado el tolueno; producto, de calidad analítica, suministrado por PANREAC.

1.2. PREPARACION DE SISTEMAS

Los sistemas ternarios se han preparado a partir de sistemas binarios, tensioactivo-agua. Para obtener el sistema binario se ha pesado la cantidad de tensioactivo a la concentración deseada. Posteriormente se ha incorporado la cantidad de agua necesaria y el conjunto se ha calentado a unos 55°C para facilitar la homogeneización de la mezcla. Una vez preparado el sistema binario, se deja enfriar para, a continuación añadir lentamente el tolueno necesario, homogeneizando con un agitador magnético. Una vez añadido todo el tolueno necesario se continúa homogeneizando el conjunto durante 1 minuto. La velocidad de agitación ha sido variable, según los casos, pero todos sus valores han estado comprendidos entre 700 y 1000 r.p.m.. Para los sistemas de mayor proporción en tensioactivo ha sido necesario calentar ligeramente el sistema previamente a la adición de tolueno ya que si bien, en general la mezcla se consigue fácilmente con simple agitación magnética, la consistencia de ciertos sistemas binarios impedía el movimiento y, por tanto, la actuación del agitador. Finalmente, las muestras se han mantenido en tubos herméticamente cerrados a temperatura ambiente, hasta el momento de ser estudiadas, a 25°C.

La nomenclatura que se ha empleado para designar a los sistemas preparados se caracteriza por dos números, separados por una barra. El primero describe el porcentaje en peso de tensioactivo y el segundo el de agua. El porcentaje de tolueno se obtendría por diferencia respecto al 100%. Así el sistema 70/20 sería aquel que contiene un 70% en peso de N-101, un 20% de agua y un 10% de tolueno. La composición de los sistemas estudiados se presenta en la tabla III-1.

Experimental

Sistema	% N101	% Agua	%Tolueno	N101/agua
70/30	70,0	30,0	0,0	2,33
38,2/57,5	38,2	57,5	4,3	0,66
47,9/48	47,9	48,0	4,1	0,99
45/50	45,0	50,0	5,0	0,90
55/40	55,0	40,0	5,0	1,38
70/25	70,0	25,0	5,0	2,80
56/38	56,0	38,0	6,0	1,47
44,5/45	44,5	45,0	10,5	1,00
63/27,5	63,0	27,5	9,5	2,20
50/40	50,0	40,0	10,0	1,25
53,9/36,1	53,9	36,1	10,0	1,49
60/30	60,0	30,0	10,0	2,00
70/20	70,0	20,0	10,0	3,50
34,5/52	34,5	52,0	13,5	0,66
60/26,3	60,0	26,3	13,7	2,28
40,5/41	40,5	41,0	18,5	1,00
49/33	49,0	33,0	18,0	1,48
50/30	50,0	30,0	20,0	1,60
57/25	57,0	25,0	18,0	2,28

20/70	20,0	70,0	10,0	0,28
20/65	20,0	65,0	15,0	0,30
20/60	20,0	60,0	20,0	0,33
20/50	20,0	50,0	30,0	0,40
25/65	25,0	65,0	10,0	0,38
25/60	25,0	60,0	15,0	0,40

80/15	80,0	15,0	5,0	5,33
80/10	80,0	10,0	10,0	8,00
70/10	70,0	10,0	20,0	7,00
45/30	45,0	30,0	25,0	1,50
60/10	60,0	10,0	30,0	6,00
50/20	50,0	20,0	30,0	2,50
55/10	55,0	10,0	35,0	5,50
50/10	50,0	10,0	40,0	5,0

Tabla III-1. Composición de los sistemas estudiados

2. TECNICAS EXPERIMENTALES.

2.0. CENTRIFUGACION

La centrífuga empleada, de la firma "Hettich" modelo Rotanta k termostatable, permite el control de la velocidad angular de giro así como de la temperatura. La acción de la fuerza centrífuga consecuencia de la velocidad aplicada acelera los procesos de separación de fases.

2.1. MICROSCOPIA CON LUZ POLARIZADA

La determinación del tipo de estructura líquido cristalina presente en los sistemas estudiados se ha efectuado con un microscopio "Carl-Zeiss", modelo Standard 142 que funciona con luz transmitida. Dicho modelo está dotado de analizador, polarizador y platina giratoria. Además, lleva acoplado una cámara fotográfica "M-35" con dispositivo de enfoque sincronizado con el del microscopio y con selección automática de tiempos de exposición.

El ocular del sistema fotográfico es de 16 aumentos y de 10 los del microscopio. El objetivo planocromático usado ha sido también de 10 aumentos.

La forma de operar ha consistido en tomar pequeñas cantidades de muestra termostalizada a la temperatura de trabajo, extenderla sobre el portaobjetos e inmediatamente después colocar el vidrio cubreobjetos. Posteriormente se coloca la muestra sobre la platina giratoria, donde es observada.

Aunque se ha observado al microscopio la muestra completa, solo se ha elegido como muestra representativa cualquiera que estuviera alejada del borde, con el fin de evitar los efectos de desecación del ambiente.

2.3. REOMETRIA

La determinación del comportamiento de flujo viscoso se ha llevado a cabo en un viscosímetro Rotovisco RV20/CV20N. Se ha usado un Rotovisco RV100/CV100 para determinar el comportamiento viscoelástico no lineal, estudiado mediante medidas de relajación del esfuerzo. Para la caracterización viscoelástica lineal mediante ensayos dinámicos en cizalla oscilatoria y ensayos de fluencia, se ha empleado un reómetro de esfuerzo controlado RS100. Todos los equipos son de la firma Haake.

Las partes principales de que constan son:

1) El sistema de medida. Los Rotoviscos RV100/CV100 y RV20/CV20N son de tipo Couette, es decir, el estator está unido al eje y el rotor a la base.

Las cabezas de medida CV100 y RS100 están conectadas a dos compresores LV100 y K45, respectivamente, que permiten reducir la fricción.

En la cabeza de medida se inserta el sistema sensor. Se han usado sensores del tipo Mooney-Ewart (ME45, ME31 y ME15) para la determinación de las curvas de flujo y del comportamiento viscoelástico no lineal. Estos sensores combinan el principio de los cilindros coaxiales con una doble cara inferior cónica. Un intervalo de velocidades de cizalla común a todos ellos es el comprendido entre 0,1 y 300 s^{-1} . En ellos la relación de radios (R_o/R_i) es de 1,078 y 1,037 lo cual permite el cálculo de la velocidad de cizalla sin necesidad de emplear métodos de corrección [Schramm, 1982].

El volumen de muestra necesario para llenar el vaso de medida es de 10, 1,5 y 0,5 cm^3 , respectivamente.

Los ensayos viscoelásticos dinámicos y los ensayos de fluencia se han llevado a cabo en sensores tipo cono-placa. Los sistemas sensores cono-placa se caracterizan por el radio de

su cono y el ángulo del mismo. En este caso, se ha empleado un único sensor con un ángulo de 4° y 60 mm de diámetro (C60/4).

Para la incorporación del sistema sensor a la cabeza de medida es necesario ajustar previamente la altura de la parte inferior del eje interno respecto a la superficie de base del sistema sensor. Para los sensores Mooney-Ewart la altura es de 0,17 mm y 0,14 mm para el sensor cono-placa empleado.

Una mayor información sobre características geométricas e intervalo básico de medida se presentan en la tabla III-2.

La temperatura se mantiene constante haciendo uso de un termostato/criostato de circulación de agua, Haake F3, conectado al sistema de medida. El error que permite el aparato es de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

2) La consola de control y el sistema automático de registro.

En la determinación de las curvas de flujo se programa la historia de cizalla en un ordenador personal. Este programa es interpretado por la interfase Rheocontroller RC20 que posteriormente envía las instrucciones adecuadas al Rotovisco RV20. Los resultados que se obtienen son recogidos y analizados haciendo uso del ordenador. El programa de ordenador empleado para este ensayo ha sido Rot (versión 2.3) de Haake.

Los resultados que se obtienen a través del reómetro RS100 también son registrados automáticamente en un ordenador y analizados mediante los programas de Haake Osc(versión 1.1) y CS(versión 1.2) para los ensayos de cizalla oscilatoria y fluencia, respectivamente.

Por el contrario, los reogramas obtenidos con el Rotovisco RV100 se han digitado con un Plotter, 7470A conectado a un ordenador HP-85, ambos de Hewlett-Packard.

Los viscosímetros se han calibrado periódicamente con aceites minerales estandarizados.

SENSORES MOONEY-EWART			
	ME 15	ME 31	ME45
ESTATOR			
diámetro (mm)	31,91	28,93	41,74
altura (mm)	12,00	24,00	36,00
ROTOR			
diámetro (mm)	15,00	30,00	45,00
Relación de radios (R_a/R_i)	1,078	1,037	1,078
Volumen de muestra (cm ³)	0,50	1,50	10,00

SENSORES CONO-PLACA	
	C60/4
Diámetro (mm)	60
Angulo (°)	4

Tabla III-2. Características geométricas de los sistemas sensores utilizados

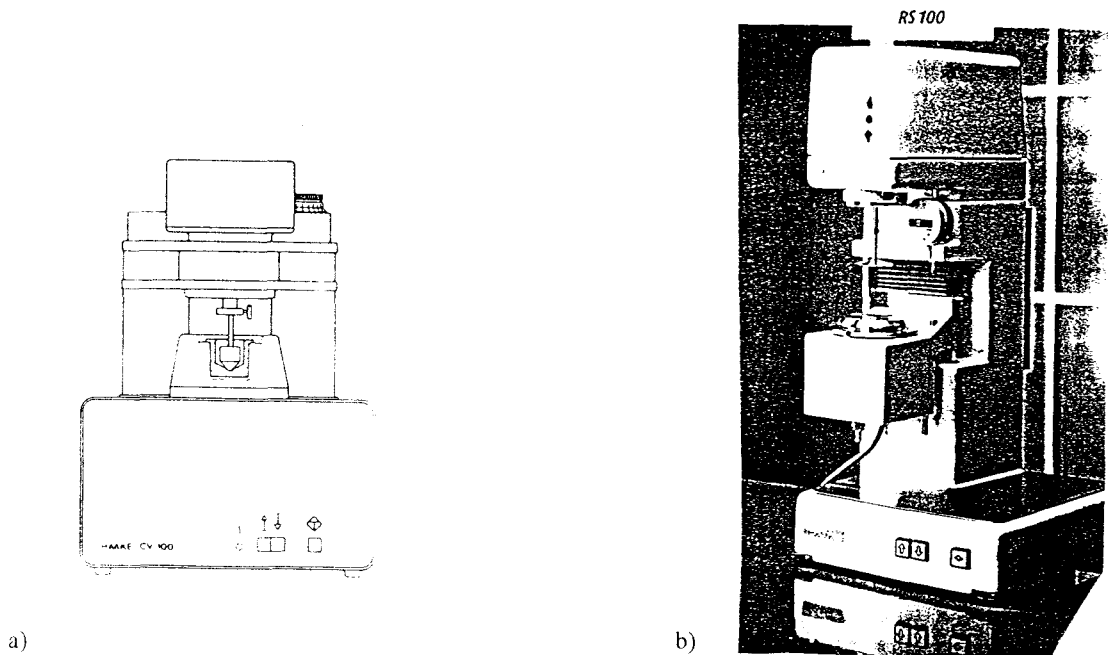


Fig. III-2 Esquema de las cabezas de medida a) CV100 o CV20N y b) RS100.

3. PLANIFICACION EXPERIMENTAL

3.1. COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO LINEAL MEDIANTE ENSAYOS EN CIZALLA OSCILATORIA

Como parte de la caracterización del sistema ternario Triton N-101/Tolueno/Agua se ha estudiado el comportamiento viscoelástico lineal mediante ensayos dinámicos para un cierto número de sistemas de composición y estructura diferentes (ver tabla III-1). Todas las medidas se han realizado a una temperatura constante de 25°C.

En el presente estudio las medidas reológicas se han efectuado a los dos días de preparación de las muestras.

3.1.1. Determinación de la Zona Viscoelástica Lineal.

La zona viscoelástica Lineal se ha determinado aplicando una historia termomecánica igual para todas las muestras. Previamente y, como en todos los ensayos realizados, se termostatiza la muestra a 25°C durante al menos 30 minutos. A continuación se carga la muestra en el sistema sensor y se espera un tiempo de 20 minutos asegurándonos con ello que todas las muestras presentan un proceso de relajación estructural similar. Transcurrido este tiempo se efectúa el barrido de esfuerzo de cizalla a una frecuencia fijada de 1 Hz. El intervalo de esfuerzos de cizalla es variable dependiendo de los casos, pero en general, se trata de una subida del esfuerzo con valores comprendidos entre 0,02 y 10 Pa. El tiempo de duración del ensayo está impuesto por el aparato y es función del intervalo de esfuerzos considerado y el número de puntos de medida deseados.

3.1.2. Influencia de la Frecuencia

Para determinar la influencia de la frecuencia se sigue el procedimiento previo anteriormente explicado y se utiliza un programa de subida de frecuencias de $2 \cdot 10^{-3}$ a 10^2 rad/s a un esfuerzo fijado que se localiza dentro de la zona viscoelástica lineal determinada

con anterioridad. Al igual que antes, el tiempo de medición no puede ser controlado sino que, por el contrario, está determinado por el programa siendo función entre otros, del intervalo de frecuencias considerado.

3.2. COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO LINEAL MEDIANTE ENSAYOS DE FLUENCIA

3.2.1. Estimación de la Zona Viscoelástica Lineal

Para poder estimar la zona lineal del ensayo de fluencia se puede efectuar un barrido de esfuerzo. Para ello, en primer lugar se termostatizan las muestras, se cargan en el sistema sensor y se esperan 20 minutos. A continuación se aplica una rampa de subida del esfuerzo en un intervalo comprendido entre 0,02 y 30 Pa en un tiempo de 100 segundos.

3.2.2. Fluencia y Recuperación

La zona lineal de fluencia permite establecer el valor del esfuerzo al que puede efectuarse el ensayo de fluencia. Además es necesario fijar el tiempo de fluencia y el tiempo de recuperación. En todos los casos han sido de 300 y 100 ó 50 segundos, respectivamente.

3.3. ENSAYOS DE RELAJACION DEL ESFUERZO

De todos los sistemas estudiados se han elegido dos de ellos con el mismo tipo de estructura de asociación pero uno binario (70/30) y otro ternario (53,9/36,1) para realizar ensayos de relajación del esfuerzo.

El protocolo previo a las medidas ha sido similar al empleado en las curvas de flujo. Los ensayos de relajación del esfuerzo se efectuaron fuera del intervalo de viscoelasticidad lineal tras aplicar velocidades de cizalla de 0,3; 0,6 y 0,9 s⁻¹ efectuando en cada una de ellas la relajación a tiempos de 1,5; 4,5 y 7,5 segundos desde la imposición de la velocidad de cizalla.

3.4. CURVAS DE FLUJO

Las curvas de flujo se han realizado a una temperatura constante de 25°C, en un intervalo de velocidades de cizalla comprendido entre 0,1 y 300 s⁻¹.

Al ser imposible alcanzar el estado estacionario para todas las muestras en un tiempo razonable se ha optado por aplicar una historia previa termomecánica igual para todas las muestras.

Los tubos de cerrado hermético que contienen las muestras se han mantenido un tiempo mínimo de 30 minutos en el termostato/criostato a la temperatura de trabajo, para asegurar la atemperación. Posteriormente se ha procedido a la introducción de la muestra en el cubilete del sistema sensor donde se han mantenido 20 minutos antes de iniciar la medida en sí. De esta forma se logra que todas las muestras presenten un mismo grado de relajación estructural. Se ha empleado un programa de subida de velocidad de cizalla de 0,1 a 300 s⁻¹, en 15 minutos. La velocidad máxima se ha mantenido durante 10 minutos y a continuación se ha determinado la curva de flujo en sentido descendente de velocidades de cizalla, en otros 15 minutos. Se presentan los resultados obtenidos a partir de la curva ascendente de velocidades de cizalla (curvas de flujo sin precizalla), así como de la curva descendente de γ (curvas de flujo con precizalla).

En todos los ensayos se han realizado al menos dos replicados de cada medida, tomándose los valores medios para el análisis y discusión de los resultados.

IV. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

0. DIAGRAMA DE FASES	73
1. ENSAYOS DINAMICOS POR CIZALLA OSCILATORIA	83
1.1 Cristales Líquidos Laminares	83
1.1.1. Determinación del Intervalo Viscoelástico Lineal	83
1.1.2. Influencia de la Frecuencia	93
1.2 Dispersiones de Cristales Líquidos Laminares	110
1.2.1. Determinación del Intervalo Viscoelástico Lineal	110
1.2.2. Influencia de la Frecuencia	113
2. ESPECTROS DE RELAJACION	122
2.1 Cristales Líquidos Laminares	132
2.2 Dispersiones de Cristales Líquidos Laminares	141
3. ENSAYOS DE FLUENCIA Y RECUPERACION	145
3.1 Barridos de Esfuerzos	145
3.2 Curvas de Fluencia	146
3.3 Ensayos de Recuperación	149
4. ESPECTROS DE RETARDACION	152

5.INTERRELACIONES ENTRE ESPECTROS	165
6. ENSAYOS DE RELAJACION DEL ESFUERZO	167
7. COMPORTAMIENTO VISCOSO	171
7.1 Cristales Líquidos Laminares	171
7.1.1. Curvas de Flujo de Muestras No Precizalladas	172
7.1.1. Curvas de Flujo de Muestras Precizalladas	184
7.2 Dispersiones de Cristales Líquidos Laminares	194
7.2.1. Curvas de Flujo de Muestras No Precizalladas	195
7.2.2. Curvas de Flujo de Muestras Precizalladas	200
7.3 La Fase L ₂	204
8. EFECTO DE LA HISTORIA DE CIZALLA Y COMPARACION CON LA VISCOSIDAD OBTENIDA EN ENSAYOS OSCILATORIOS	208
8.1 Cristales Líquidos Laminares	208
8.2 Dispersiones de Cristales Líquidos Laminares	212

0. DIAGRAMA DE FASES

En la figura IV-0.1 se presenta el diagrama de fases del sistema Triton N-101/Tolueno/Agua a 25°C.

El diagrama de fases binario Triton N-101/Agua, determinado previamente [Franco, J.M., 1993], consta, a 25°C, de una fase micelar isotrópica monofásica, L_1 , cuyo campo de existencia se extiende hasta un 30% de tensioactivo. Al 34% de tensioactivo aparece una estructura de cristal líquido hexagonal directo, H_1 , que se mantiene hasta una concentración del 55%. Entre el 62,5 y 77,5% de Triton N-101 aparece una región líquido-cristalina laminar ($L\alpha$), que conduce a concentraciones superiores a una fase líquida isotrópica monofásica.

La incorporación de un hidrocarburo aromático como el tolueno provoca la práctica desaparición de la fase micelar monofásica L_1 y de la mesofase H_1 , hecho que se puede atribuir al efecto distorsionador del voluminoso grupo aromático en las estructuras de asociación micelares de forma globular o cilíndrica y líquido cristalinas hexagonales. Esta interpretación se puede apoyar en el hecho de que la solubilización de un hidrocarburo lineal de peso molecular similar al del tolueno, como es el n-heptano, utilizando el mismo sistema binario Triton N-101/agua, sí se puede conseguir tanto mediante estructuras micelares (por tanto con posibilidad de incorporar también una alta concentración de agua y de presentar viscosidades menores que con tolueno) como por líquido-cristalinas hexagonales [Cordobés et al, 1996 y en prensa]. El efecto destructor de estructura causado por la incorporación de grupos aromáticos se ha observado también al añadir concentraciones crecientes del tensioactivo aniónico dodecil benceno lineal de sodio a un sistema tensioactivo no iónico, alcohol graso polietoxilado $EO_{medio} = 8$ /agua. De hecho, se observa una progresiva destrucción de la región líquido-cristalina H_1 hasta su desaparición total y una reducción de extensión de la laminar, favoreciendo la aparición de sistemas inestables frente a la separación de fases [Muñoz et al, 1989].

Región de dispersiones de cristales líquidos laminares

Para los más altos contenidos en agua, entre el 50 y 70%, aparece una región de dispersiones de alta estabilidad que a su vez se puede dividir en dos zonas.

La primera se localiza al 20% de N-101 a concentraciones de tolueno comprendidas entre el 15 y 30%. Se trata de una estructura consistente en la dispersión de porciones $L\alpha$ en un medio isótropo que probablemente se trata de una disolución concentrada de micelas de disco (dispersión $L\alpha/L_1$). Esta interpretación se ha basado en las fotomicrografías obtenidas por microscopía con luz polarizada (Fotomicrografías IV-0.1 a IV-0.3) en las que se observa la existencia de esferulitas birrefringentes distribuidas sobre un fondo oscuro correspondiente a un medio isótropo. Su aspecto no cambia esencialmente por la aplicación de cizalla, descartándose por tanto que se trate de una textura uniaxial de la mesofase laminar.

El inicio de la región de dispersiones se ve favorecido probablemente por la distribución de grupos de óxido de etileno del tensioactivo no iónico e incluso por la distribución de longitudes de cadena. Estos factores provocarían una tendencia no homogénea a alcanzar el orden líquido-cristalino.

La segunda zona de dispersiones abarca el sistema 20/70, el de menor contenido en tolueno de la zona de dispersiones, y los sistemas 25/65 y 25/60. En este caso las dispersiones son del tipo fase acuosa dispersa en un medio continuo de naturaleza líquido-cristalina laminar (dispersión $L_1/L\alpha$). La interpretación se ha basado en la inspección de las fotomicrografías obtenidas (Fotos IV-0.4 a IV-0.5). Se observa en todos los casos una textura débilmente birrefringente que ocupa en general todo el campo de observación. Las texturas encontradas con más frecuencia muestran capas de material que colisionan formando unos pliegues característicos o bien simplemente se aprecia un aspecto blanquecino, lechoso sobre el que en ocasiones se pueden observar unidades estructurales de forma esférica o elipsoidal que podrían corresponder a la formación de algunas vesículas.

En la literatura se encuentran casos de origen muy distintos en los que se forman este tipo de dispersiones. Así, a temperaturas relativamente altas, del orden de 45°C, se han detectado para un estearato de sacarosa de alto HLB (tensioactivo muy hidrófilo) comercial, produciéndose una inversión de $L\alpha/L_1$ a $L_1/L\alpha$ en torno al 15% de tensioactivo [Calahorro, 1991]. Algo parecido ocurre en otro sistema binario de naturaleza muy distinta a los sistemas anteriores ya que está formado esta vez por un tensioactivo aniónico de doble cadena hidrocarbonada y bajo HLB (carácter muy lipófilo), el aerosol OT. Forma dispersiones $L\alpha/L_1$ a temperatura ambiente, produciéndose una transición a $L_1/L\alpha$ en torno al 8% de AOT [Alexopoulos et al., 1989].

En todos los estudios citados y también en el presentado en esta memoria las observaciones por microcopia con luz polarizada no aportan una información lo suficientemente segura para determinar los límites de dichas zonas; razón por la cual la utilización de técnicas reológicas ha sido decisiva. El hecho de que la reología constituye una potente herramienta para el estudio de diagramas de fases es una evidencia cada día más clara [Laughlin, 1990], al ser muy sensible a los cambios de estructura de asociación coloidal [Dewald, 1996] y de creciente uso en el futuro en combinación con técnicas de dispersión de luz, diversas espectroscopías y microscopía electrónica.

Junto a la zona anteriormente descrita aparece una región de transición constituida por dispersiones muy inestables de estructura líquido-cristalina laminar que sólo se estabiliza al formarse una estructura de cristal líquido laminar completamente desarrollada y monofásica cuando aumenta la concentración de tensioactivo hasta un valor medio del 35%, dependiendo en cada caso el porcentaje crítico de tensioactivo de la relación tolueno/agua.

Región líquido-cristalina laminar

La región de cristal líquido laminar ($L\alpha$) estable (Foto IV-0.6) se extiende desde su localización en el eje correspondiente al sistema binario Triton N-101/Agua hacia el vértice que representa el agua incorporando un porcentaje máximo de ésta de aproximadamente un

58%, mientras que el máximo porcentaje de tolueno solubilizado está limitado a un 20%. El contenido máximo de Triton N-101 es del orden del 82,5%. Las texturas observadas en el microscopio con luz polarizada son las típicas para este tipo de cristal líquido, presentando texturas tipo “oily streaks” (Foto IV-0.6) y de filamentos. Es interesante subrayar que las texturas observadas a composiciones cercanas al límite de existencia de la región laminar monofásica no muestran ningún cambio que haga prever la inminente transición estructural. Es especialmente llamativo el caso del sistema 70/20, cuya composición está muy próxima a una transición $L\alpha \rightarrow L2$. Es conocido, por el contrario, que las texturas mostradas por las mesofases laminares a temperaturas cercanas a la fusión cambian, presentando esferulitas y unidades estructurales alargadas, denominadas “bastoncillos”, que destacan sobre un fondo oscuro correspondiente a un medio isótropo [Muñoz, 1986].

En la región del diagrama de fases que corresponde a los sistemas más concentrados en tensioactivo (desde 35 hasta unos 90% p/p) y cuando los contenidos en agua son bajos (5-20% p/p) se localiza una región líquida isótropa L2. Esta estructura es la que permite incorporar la mayor cantidad de tolueno a un sistema ternario estable (65% p/p).

El diagrama de fases determinado en este estudio muestra cierta similitud con el formado por un tensioactivo no iónico con 9 moles de óxido de etileno de media por molécula, xileno y agua a 20°C. En este caso, se asoció un área similar a la ocupada por la región de dispersiones en el diagrama del presente estudio a la denominada fase B [Ekwall, 1975].

La secuencia de estructuras encontradas en el diagrama de fases es coherente con las teorías generales sobre estructuras de asociación en tensioactivos. El mínimo de energía libre para una estructura particular depende de la energía libre de las interacciones intramicelares y de las interacciones intermicelares. Las primeras determinan las posibles formas micelares a bajas concentraciones de tensioactivo. Dichas formas vienen restringidas por condiciones geométricas que se expresan en función del parámetro crítico de empaquetamiento (CPP) [Israelachvili, 1985]

$$\text{CPP} = v_0/(a_0 l_c) \quad [\text{IV-0.1}]$$

donde:

v_0 es el volumen ocupado por la parte hidrófoba de una molécula de tensioactivo.

l_c es aproximadamente la longitud de la cadena hidrófoba.

a_0 es el área superficial por grupo hidrófilo.

Los valores de CPP restringen las distintas formas de los agregados (Figura IV-0.2). Por otro lado, debe tenerse en cuenta que el hecho de que las interacciones intramicelares actúan en planos diferentes favorece la curvatura de la interfase.

A medida que se eleva la concentración de tensioactivo, las interacciones intermicelares adquieren una importancia preponderante, provocando transiciones desorden/orden sin cambio de forma micelar, responsables de la transición micela/cristal líquido, es decir del inicio del orden líquido-cristalino. Por otro lado, son responsables de cambios de forma en los agregados al superarse valores críticos del CPP. Esto es debido a que al aumentar la concentración de tensioactivo y hacerlo también el tamaño del agregado al incorporar cada vez más moléculas de tensioactivo, disminuye el parámetro a_0 y aumenta el parámetro CPP. De esta forma se favorece la mayor distancia de separación entre los agregados.

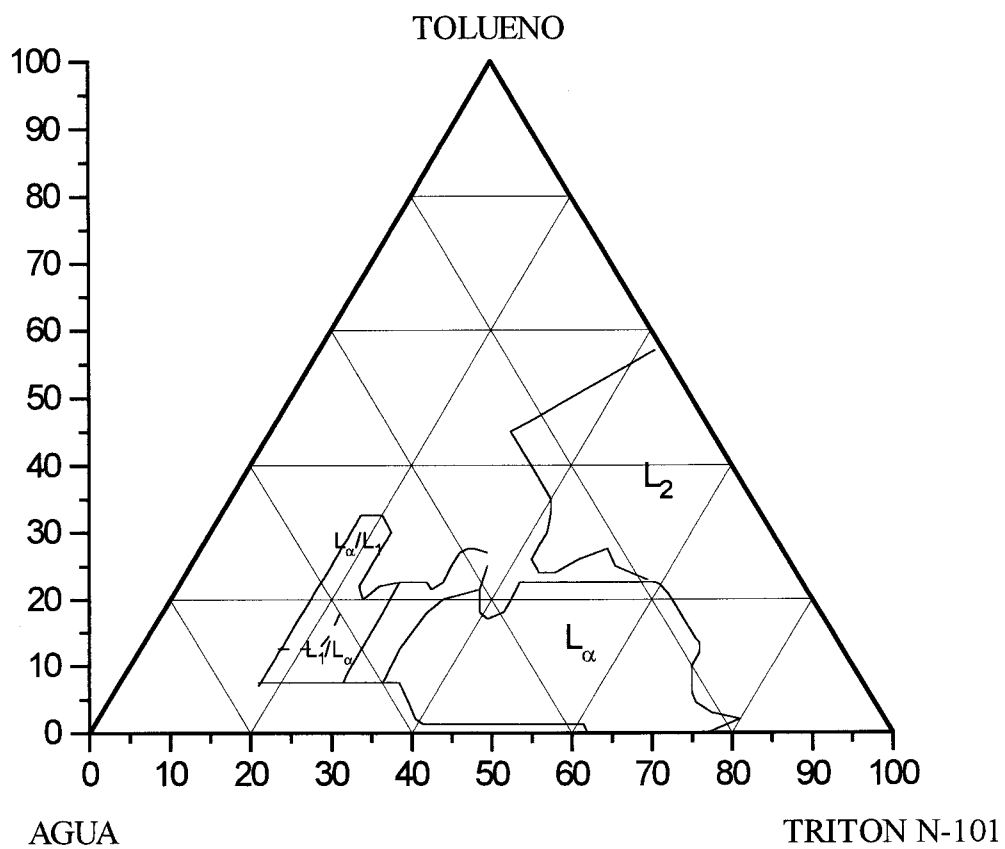


Fig. IV-0.1 Diagrama de Fases del sistema Triton N-101/Tolueno/Agua, a 25°C

$$a \geq 3v/l$$

$$a \geq 2v/l$$

$$a \geq v/l$$

$$a \geq v/l$$

$$a < v/l$$

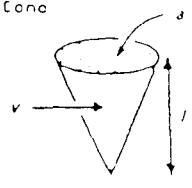
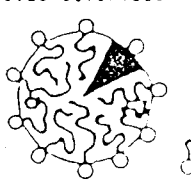

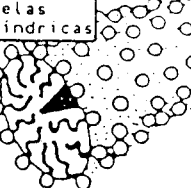

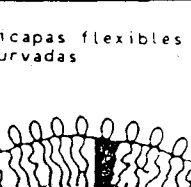
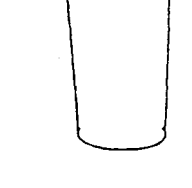
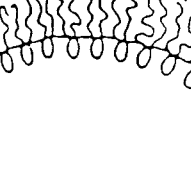
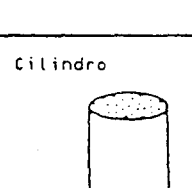
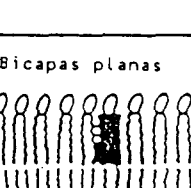
Parámetro crítico de empaquetam. a_0/a	Forma crítica de empaquetamiento	Estructuras formadas
$< 1/3$	Cono 	Micelas esféricas 
$1/3-1/2$	Cono truncado 	Micelas cilíndricas 
$1/2-1$	Cono truncado 	Bicapas flexibles curvadas 
< 1	Cilindro 	Bicapas planas 
> 1	Cono truncado invertido 	Micelas inversas 

Fig. IV-0.2 Factor de Empaquetamiento Crítico. CPP



Foto IV-0.1 Dispersión con porciones líquido-cristalinas laminares como fase dispersa, 20/65 (15% Tolueno) 200x



Foto IV-0.2 Dispersión con porciones líquido-cristalinas laminares como fase dispersa, 20/55 (25% Tolueno) 200x

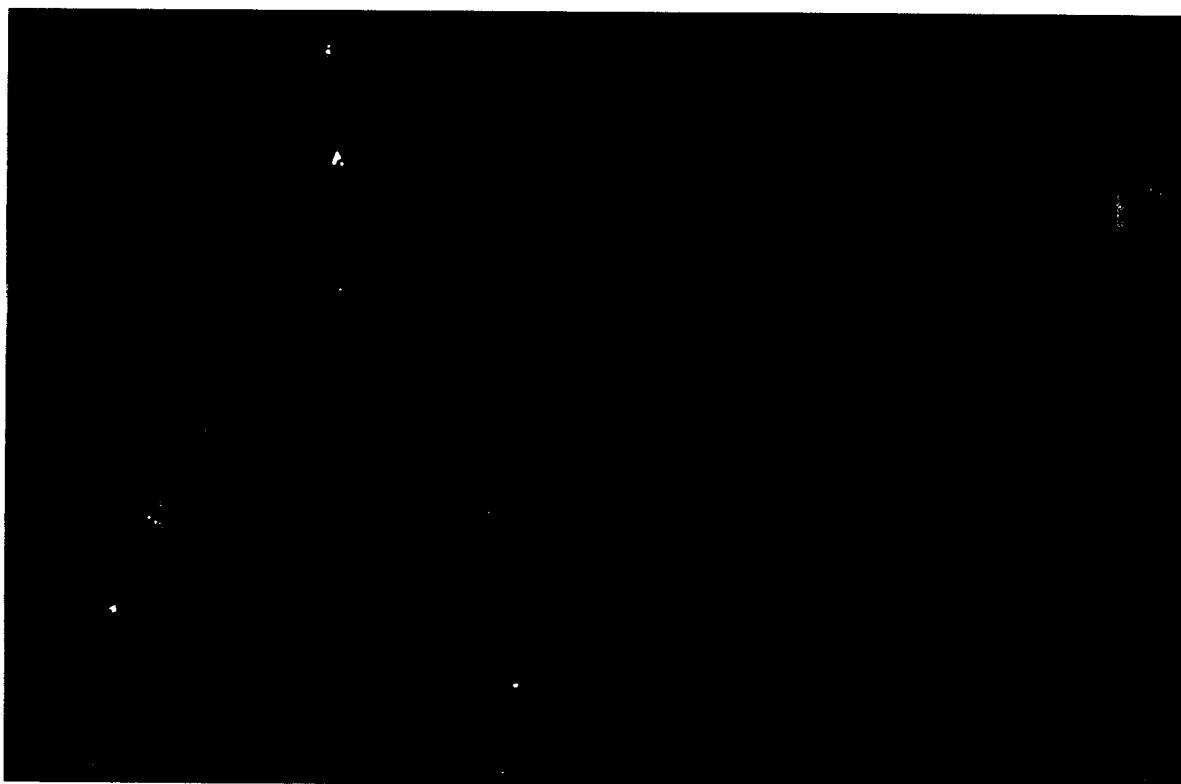


Foto IV-0.3 Dispersión con porciones líquido-cristalinas laminares como fase dispersa, 20/50 (30% Tolueno) 200x



Foto IV-0.4 Dispersión cuyo medio continuo es una mesofase laminar incipiente, 20/70 (10% Tolueno). 200x



Foto IV-0.5 Dispersión cuyo medio continuo es una fase laminar incipiente. 25/60 (15% Tolueno). 200x



Foto IV-0.6 Textura típica de un cristal líquido laminar. Corresponde al sistema 53.9/36,1 localizado en la zona central del diagrama de fases. 200x

1. ENSAYOS DINAMICOS POR CIZALLA OSCILATORIA

1.1 CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

1.1.1. Determinación del Intervalo Viscoelástico Lineal

Para localizar los valores de la amplitud máxima de la función sinusoidal del esfuerzo de cizalla aplicado que garantizan un comportamiento viscoelástico lineal se ha realizado un barrido de esfuerzos a la frecuencia fijada de 1 Hz.

Existen diferentes métodos para determinar el intervalo viscoelástico lineal. Un primer método se basa en realizar barridos de frecuencias en sentido ascendente y descendente de frecuencias a un esfuerzo de cizalla fijado. Si los valores de las funciones viscoelásticas dinámicas a cada frecuencia son equivalentes tanto en la rampa de subida como en la de descenso de la frecuencia, se estará en el dominio viscoelástico lineal. Este método tiene el inconveniente de que se puede duplicar el tiempo empleado en determinar un barrido de frecuencias, lo cual es desaconsejable para muestras que se deterioran con el tiempo. En cualquier caso, la determinación de la extensión máxima de la zona viscoelástica lineal implica repetir el procedimiento anterior para valores crecientes del esfuerzo de cizalla. Es pues, un método exhaustivo pero que implica una gran inversión de tiempo.

Un segundo método, ampliamente utilizado, consiste en realizar barridos de esfuerzo de cizalla a una frecuencia fijada; generalmente se escoge una frecuencia intermedia del intervalo posible, por ejemplo 1 Hz. Se representa una o varias funciones viscoelásticas dinámicas frente al esfuerzo de cizalla. El intervalo de esfuerzos de cizalla en los que la función viscoelástica se mantiene esencialmente constante delimita la región viscoelástica lineal. Las funciones viscoelásticas que se suelen emplear son: el módulo complejo, G^* , la viscosidad compleja, η^* , la tangente de pérdidas, $\text{tg}\delta$, y los módulos de almacenamiento y pérdidas, G' y G'' .

En las figuras IV-1.1 y IV-1.2 se representan para un sistema líquido-cristalino laminar que contiene 4,1% en peso de tolueno diferentes funciones viscoelásticas dinámicas frente al

esfuerzo de cizalla a 1 Hz para comparar formas de determinar la zona viscoelástica lineal. Como se puede observar el criterio de G' y G'' resulta ser más conveniente que el resto ya que las demás funciones viscoelásticas contemplan simultáneamente la influencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas de tal modo que puede tener lugar una compensación de valores de G' y G'' y proporcionar intervalos superiores al real. Por este motivo, y aun cuando siempre se trabaja por debajo del límite superior del intervalo viscoelástico lineal, se ha elegido el criterio de G' y G'' como el más conveniente.

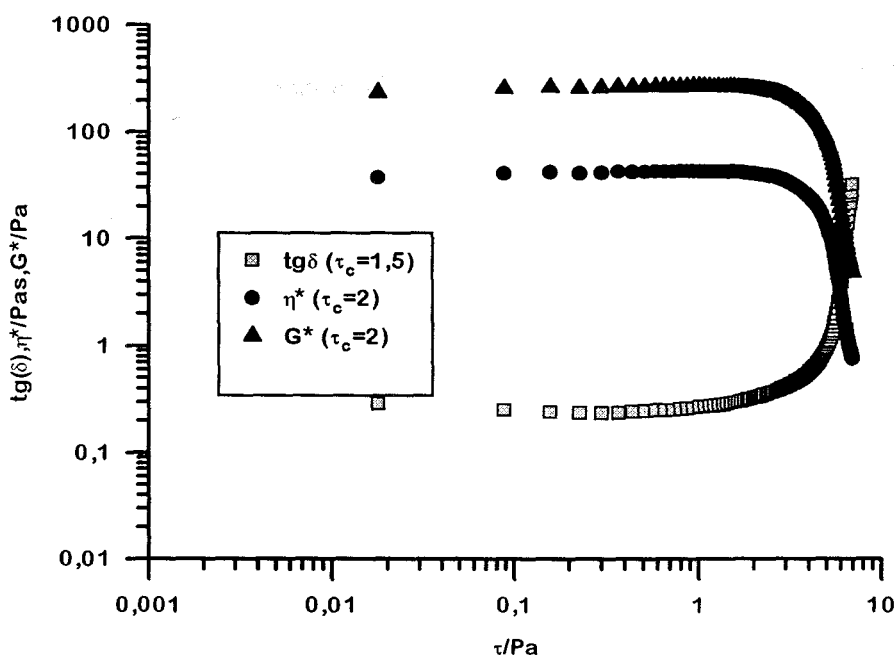


Fig IV-1.1 Variación del módulo complejo, de la viscosidad compleja y de la tangente de pérdidas con los esfuerzos de cizalla para un sistema líquido-cristalino laminar que contiene 4,1% en peso de tolueno, a la frecuencia de 1 Hz. (Entre paréntesis se presentan valores estimados del esfuerzo de cizalla crítico máximo que garantiza la respuesta viscoelástica lineal).

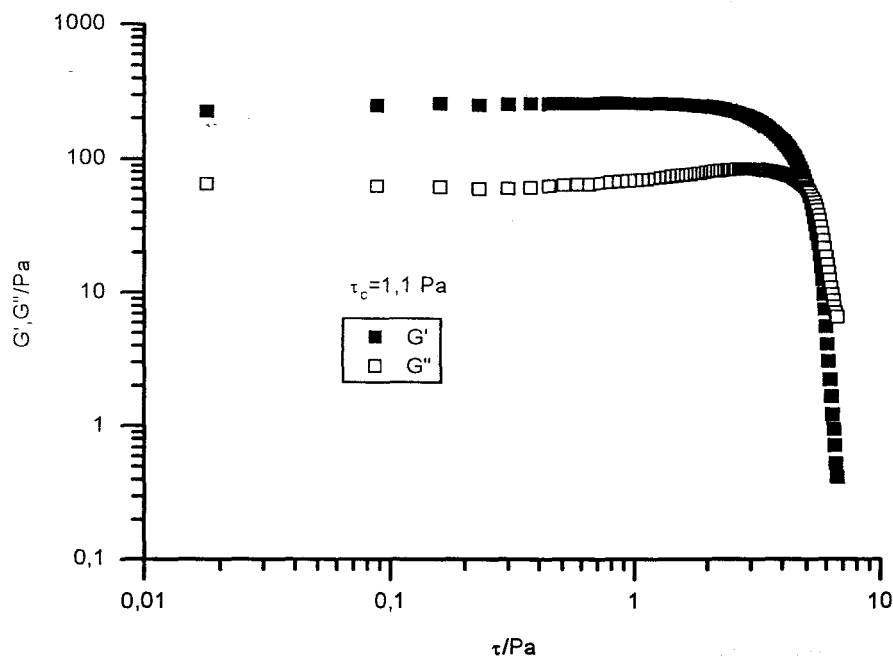


Fig. IV-1.2 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con los esfuerzos de cizalla para un sistema líquido-cristalino laminar que contiene 4,1% en peso de tolueno a la frecuencia de 1 Hz

Los resultados obtenidos se presentan en las figuras IV-1.3 a IV-1.9, donde se representan el módulo de almacenamiento (G') y el de pérdidas (G'') frente al esfuerzo de cizalla para sistemas líquido-cristalinos laminares que contienen el mismo o similar porcentaje de tolueno.

Como se puede observar, generalmente, la forma en que G'' sale de rango lineal presenta la peculiaridad de ser por ligero aumento con el esfuerzo de cizalla seguido de un acusado descenso [Tadros; Partal, 1995].

En la figura IV-1.3 se representa G' y G'' frente al esfuerzo de cizalla aplicado para un sistema binario tensioactivo/agua de estructura líquido-cristalina laminar localizado en una zona intermedia del campo de existencia de la estructura $L\alpha$ en el sistema binario. Su nomenclatura, de acuerdo a la empleada en esta memoria es 70/30. Como se puede apreciar la salida de rango lineal se produce al dejar de ser constantes G' y G'' a un esfuerzo de cizalla crítico similar de 1,8 Pa. La forma en que G'' sale de rango lineal es por aumento con el esfuerzo de cizalla.

Los barridos del esfuerzo correspondientes a los sistemas que contienen una proporción de tolueno en torno al 4% (figura IV-1.4) muestran un mejor comportamiento del carácter sólido del sistema de relación tensioactivo/agua 1 respecto a la destrucción estructural por cizalla que el de relación 0,66.

Los sistemas que contienen 5% de tolueno (fig. IV-1.5) se comportan del mismo modo que los que contienen 4% en peso de tal modo que la extensión de la zona viscoelástica crece con el aumento de la relación tensioactivo/agua. Conviene destacar que en el intervalo de esfuerzos estudiados el sistema 70/25 no sale de rango sino que se mantiene constante.

En los sistemas que poseen un contenido en tolueno en torno al 10% y los que poseen 10% (figuras IV-1.6 y IV-1.7), la extensión de la zona lineal tiende a alcanzar un máximo con la relación tensioactivo/agua. Así, el sistema 60/30 presenta un valor de σ_c dos décadas superior al del sistema 70/20, de composición límite con la zona líquida isótropa L_2 . Si se analiza este sistema con más detalle se observa que si bien a un esfuerzo bajo G' es mayor que G'' , la pendiente de la curva de caída de G' es mayor que la de G'' , siendo progresivamente más pequeña G' en relación a G'' . Es decir, se puede proponer que la aplicación de cizalla fuera de la zona lineal causa la práctica desaparición de la componente elástica como consecuencia de un descenso significativo de las interacciones de largo rango.

Los sistemas que contienen un porcentaje de tolueno comprendido entre el 10 y el 15% en peso presentan un aumento de la zona viscoelástica lineal con la relación tensioactivo/agua. Respecto a los sistemas con contenidos en tolueno superior al 15% no se puede afirmar que su intervalo viscoelástico lineal dependa de la relación tensioactivo/agua.

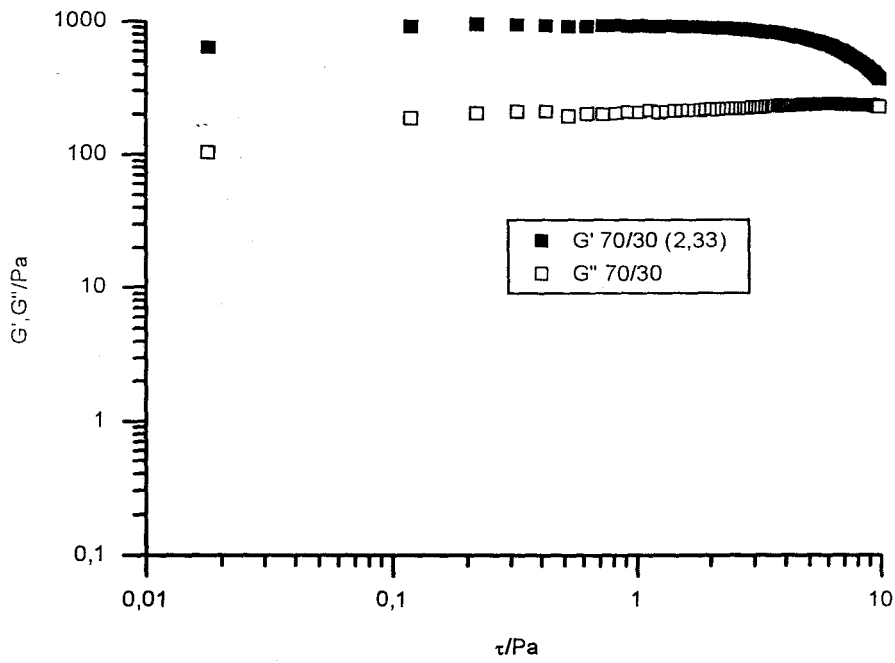


Fig IV-1.3 Intervalo Viscoelástico Lineal de un sistema líquido-cristalino laminar binario

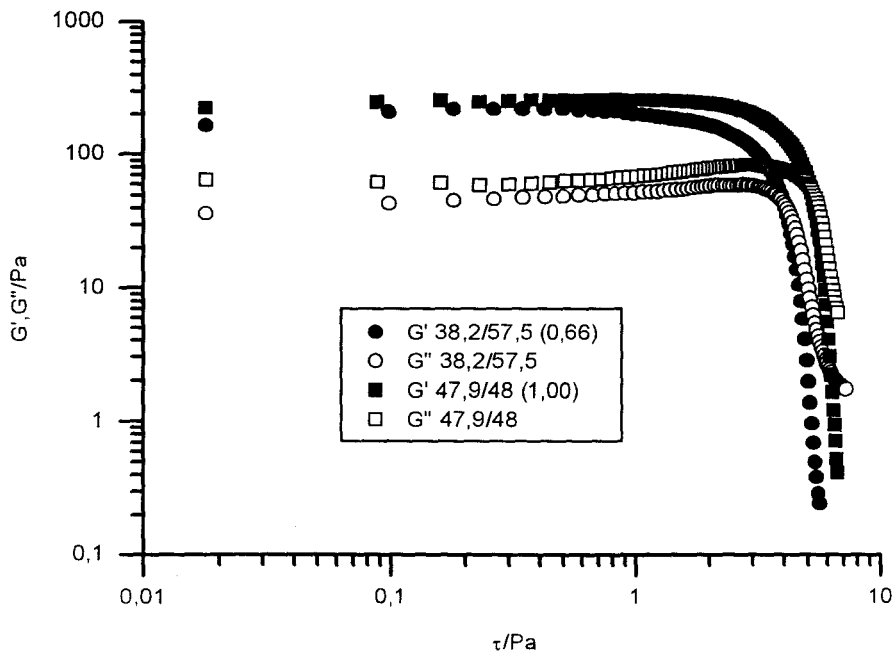


Fig. IV-1.4 Intervalo Viscoelástico Lineal de sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno en torno al 4% en peso

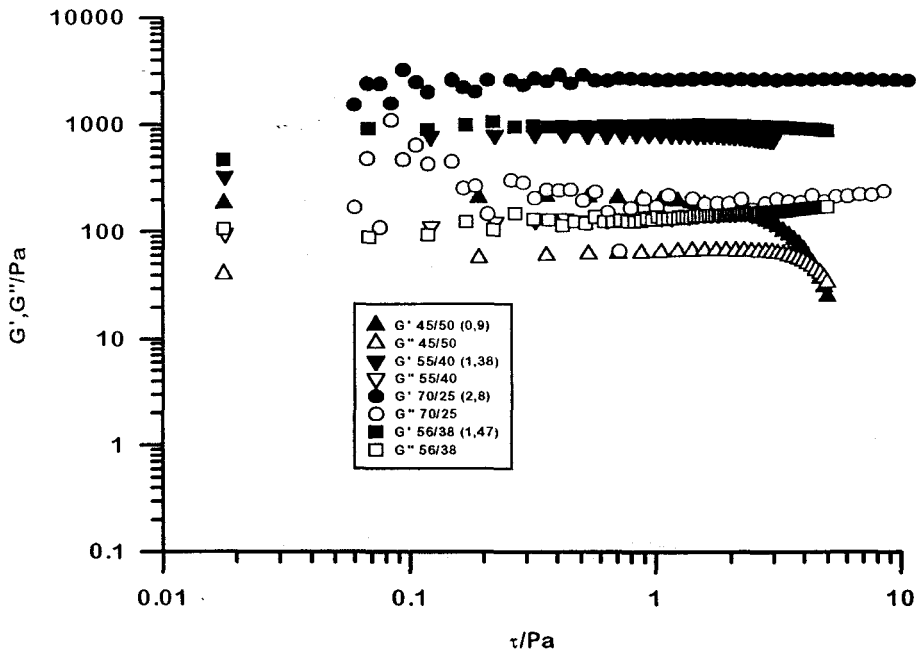


Fig. IV-1.5 Intervalo Viscoelástico Lineal de sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno de 5% en peso

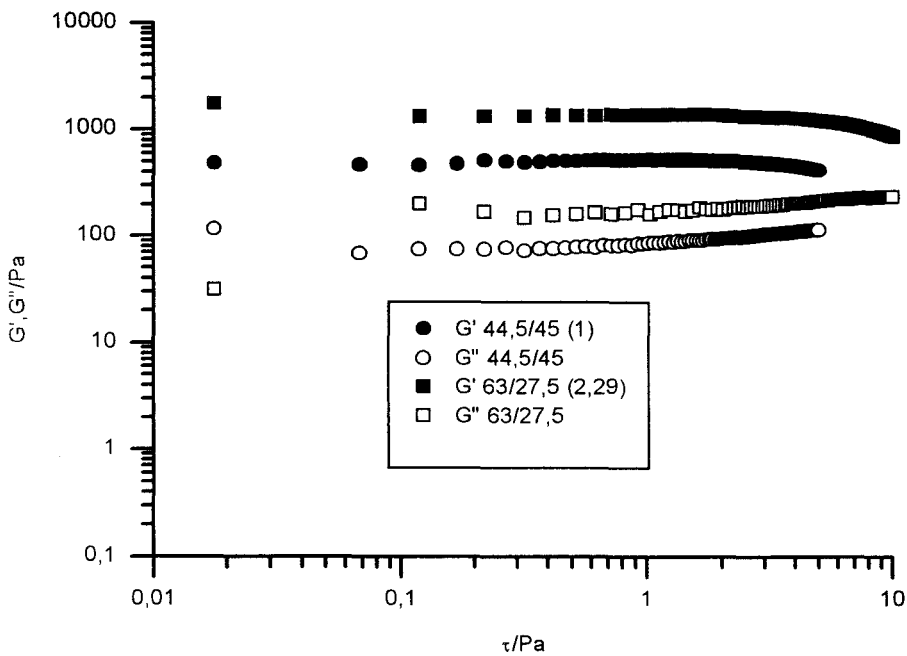


Fig. IV-1.6 Intervalo Viscoelástico Lineal de sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno en torno al 10% en peso

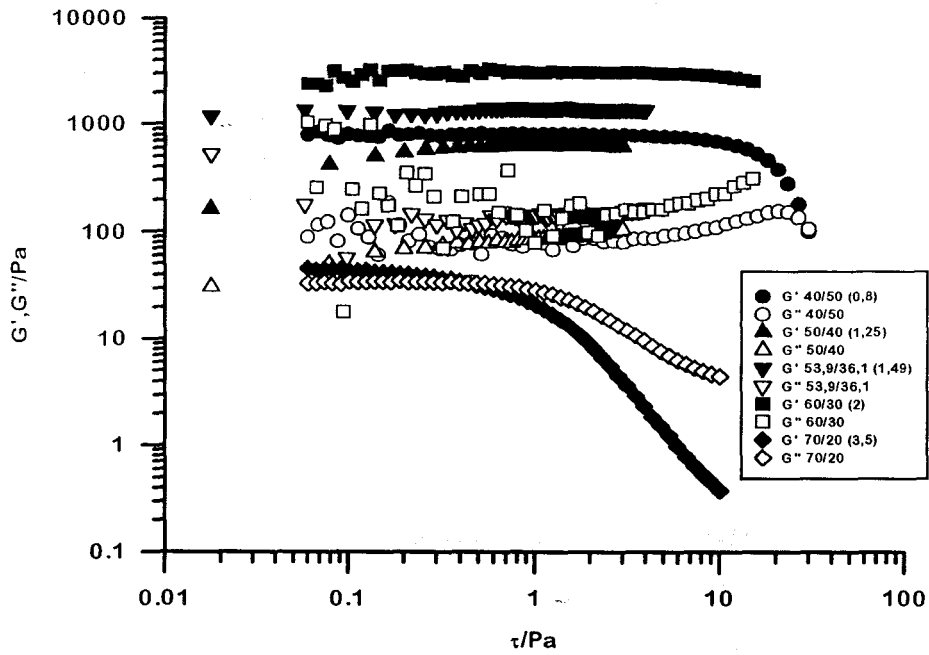


Fig IV-1.7 Intervalo Viscoelástico Lineal de sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno de 10% en peso

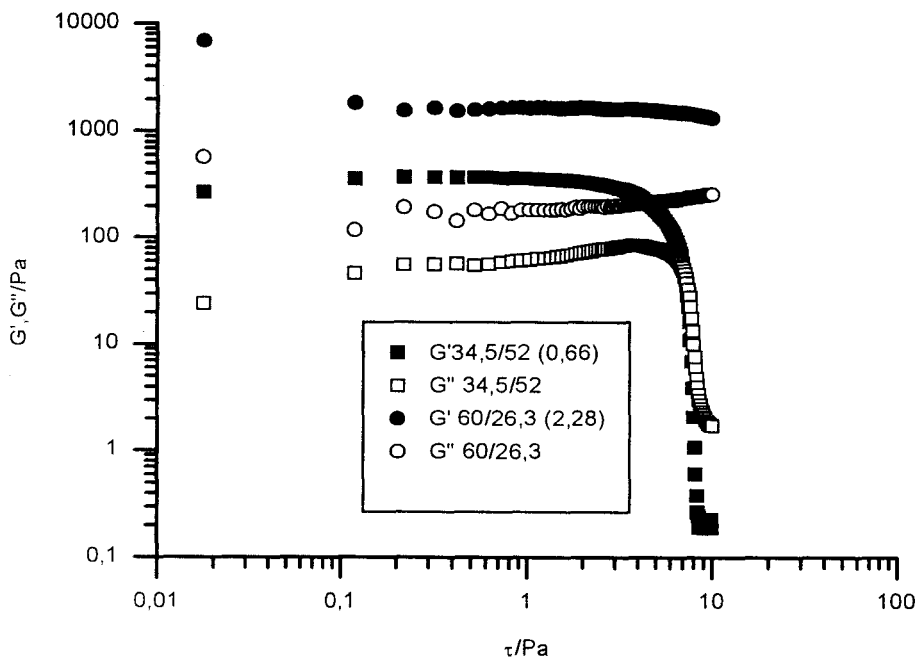


Fig. IV-1.8 Intervalo Viscoelástico Lineal de sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno comprendido entre 10 y 15 % en peso

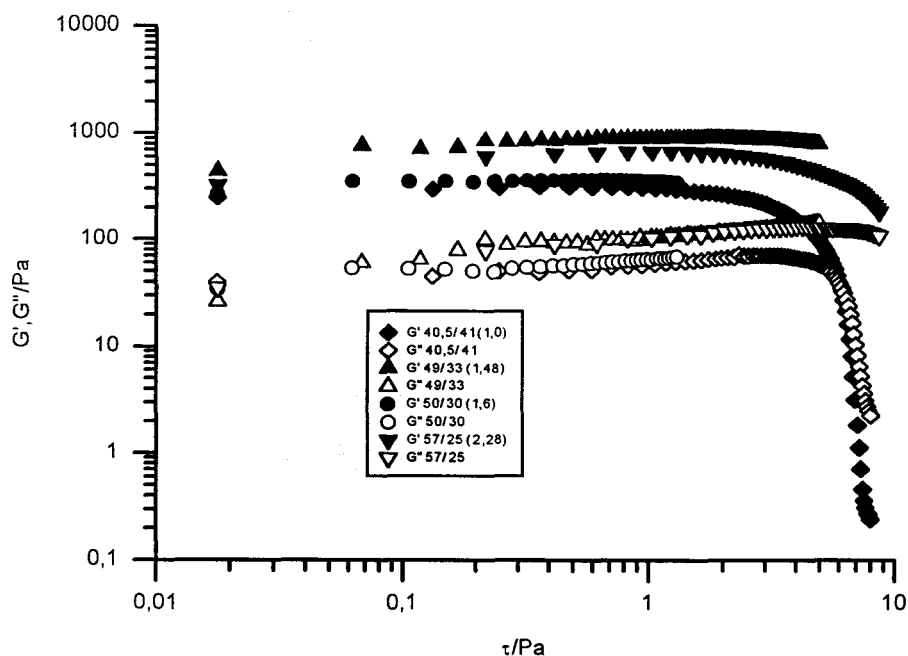


Fig. IV-1.9 Intervalo Viscoelástico Lineal de sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno superior al 15% en peso

El estudio de sistemas que tienen una misma relación tensioactivo/agua ha permitido conocer cómo influye la concentración de tolueno en la extensión de la zona viscoelástica lineal (figuras IV-1.10 y IV-1.11). Se puede observar que la incorporación de tolueno provoca que el intervalo viscoelástico lineal tienda a presentar un máximo en torno a un contenido en tolueno del 10% en peso.

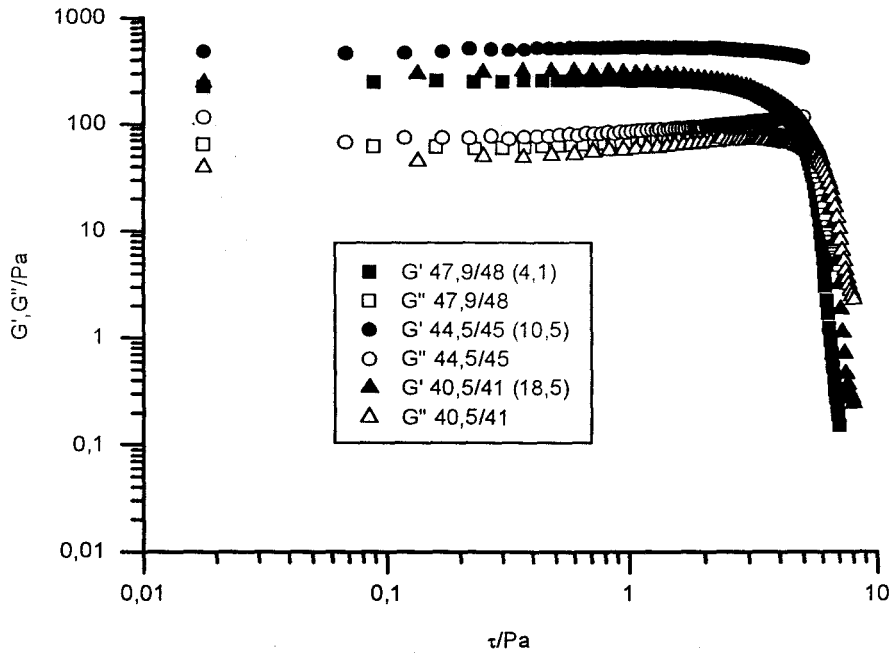


Fig. IV-1.10 Intervalo Viscoelástico Lineal de sistemas de estructura líquido cristalina laminar que poseen la misma relación tensioactivo/agua: ≈ 1 . Entre paréntesis se indica el contenido en tolueno.

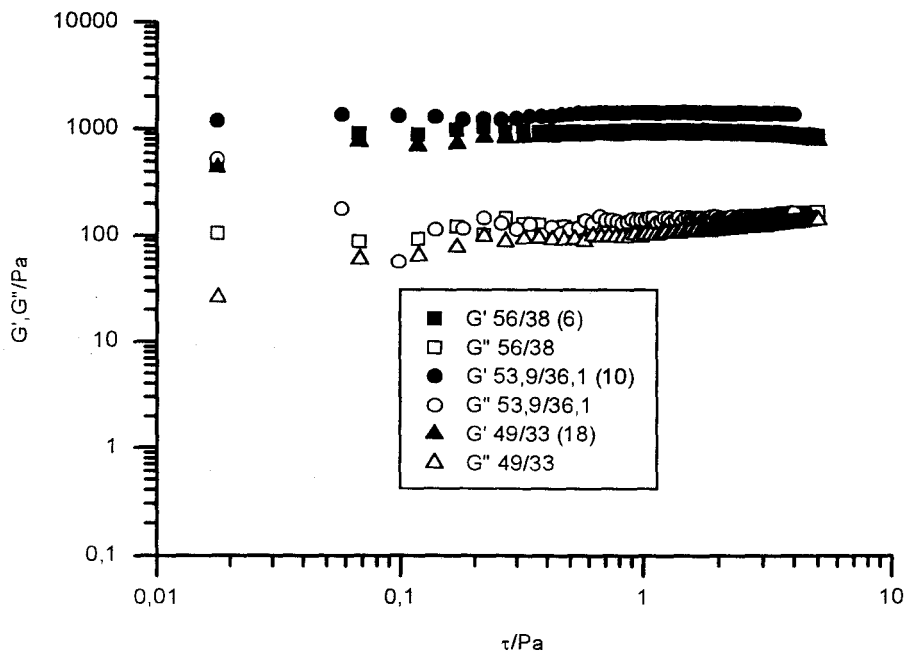


Fig. IV-1.11 Intervalo Viscoelástico Lineal para sistemas de estructura líquido cristalina laminar que poseen una misma relación tensioactivo/agua: $\approx 1,5$. Entre paréntesis se indica el contenido en tolueno.

1.1.2. Influencia de la Frecuencia

En el apéndice A (figs. 1 a 19) se presentan para cada sistema estudiado los valores experimentales de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') frente a la frecuencia obtenidos de las medidas en cizalla oscilatoria.

En las figuras IV-1.13 a IV-1.19 se representan los valores de los módulos de almacenamiento (G') y pérdidas (G'') frente a la frecuencia de oscilación para sistemas de estructura líquido-cristalina laminar con distinto contenido en tolueno. Al analizar dichas figuras debe tenerse en cuenta que son el resultado de la media de al menos dos ensayos experimentales y que la mayor imprecisión se sufre a los valores límites de la frecuencia.

La dependencia de G' y G'' respecto a la frecuencia para el sistema binario 70/30 se representa en la figura IV-1.13. Como se puede observar esta dependencia es propia de sistemas muy estructurados en los que G' presenta valores muy superiores a los de G'' . A las frecuencias más bajas se puede observar la zona plateau del espectro mecánico, con un mínimo en G'' que se corresponde con valores de G' esencialmente constantes. A partir de la frecuencia que localiza el mínimo de G'' , aumentan los valores tanto de G' como de G'' , de forma más pronunciada para esta última. Esta frecuencia crítica localiza el inicio de la zona de transición [Collyer y Clegg, 1988]. En este caso, el valor de dicha frecuencia crítica es de 0,4 rad/s. No se observa tendencia alguna a que los valores de G' y G'' se crucen a baja frecuencia por lo que la zona terminal debe estar muy alejada de 0,01 radianes/segundo.

Los sistemas que contienen un porcentaje de tolueno entre el 4% y 5% presentan una dependencia de los módulos de almacenamiento y pérdida respecto a la frecuencia similar a la del sistema binario, dependiendo, en gran medida, de la relación tensioactivo/agua (figs IV-1.14 y IV-1.15). Téngase en cuenta que para los sistemas que presentan los menores valores de dicha relación, se produce un substancial descenso tanto de G' como de G'' . La pendiente de G' aumenta en la zona plateau. Se produce por tanto un descenso de estructuración [Ferry, 1980], es decir, de interacciones entre los distintos microdominios líquido-cristalinos que conforman la estructura del cristal líquido laminar. El valor de la frecuencia crítica para el inicio de la zona de

transición está en torno a 0,9 rad/s para estos sistemas y aproximadamente 3 rad/s para los sistemas de mayor relación tensioactivo/agua. Un aumento de la relación tensioactivo/agua provoca un claro incremento de G' . La situación respecto a G'' es más complicada ya que hasta una relación tensioactivo/agua del orden de 1 no se aprecian diferencias significativas. Cuando aumenta a 1,4 se observa un claro aumento y a partir de este valor no se aprecian grandes diferencias en G'' . En definitiva lo que se produce es un aumento del grado de estructuración con la relación tensioactivo/agua.

Merece la pena destacar que la sustitución de un 5% de agua en el sistema binario (70/30) por tolueno (70/25), la cual lleva implícito un aumento de relación tensioactivo/agua de 2,33 a 2,8, provoca que la componente elástica aumente unas tres veces y media, mientras que la componente viscosa es del mismo orden de magnitud.

Para los sistemas con contenidos en tolueno en torno a 10% y al igual que ocurre con contenidos en tolueno inferiores, se observan diferentes comportamientos en función de la relación tensioactivo/agua respecto a la dependencia de los módulos con la frecuencia. Cuando la relación tensioactivo/agua es 1 no se observa una zona de valores constantes en G' mientras que para una relación de 1,25 ya se puede apreciar una pequeña zona, que es mucho más amplia para valores superiores. La frecuencia crítica para el inicio de la zona de transición es del orden de 3 rad/s en todos los casos.

De nuevo un aumento de la relación tensioactivo/agua conduce a mayores valores de G' , mientras que la componente viscosa es similar en todos los casos.

No obstante, es evidente que la respuesta del sistema 70/20 es radicalmente distinta:

1) G' presenta valores similares a G'' tanto a baja como a alta frecuencia. A frecuencias intermedias G' es mayor que G'' pero las diferencias son menores que las existentes para el resto de los sistemas

2) las pendientes de las curvas de G' y G'' son mucho mayores para 70/20 que para el resto de los sistemas.

El hecho de que los valores de G' y G'' tiendan a cruzarse indica que la zona terminal debe extenderse hasta una frecuencia del orden de 0,01 rad/s, lo cual implica un tiempo de relajación terminal de aproximadamente 628 s. Este comportamiento refleja un mayor carácter líquido que el del resto de sistemas caracterizados por cizalla oscilatoria. La dependencia global respecto a la frecuencia de este sistema es similar a la encontrada para disoluciones semiconcentradas de ciertos polímeros habiéndose relacionado la aparición del punto de cruce con el solapamiento de las unidades estructurales responsables del flujo [Ferry, 1980].

El peculiar comportamiento del sistema 70/20, que sin duda presenta una textura propia de un cristal líquido laminar al ser observado en un microscopio con luz polarizada, se puede atribuir a que su composición es muy cercana a una transición de fases entre un cristal líquido laminar y una fase líquida L_2 isótropa.

Los sistemas con altos contenidos en tolueno (figs. IV-1.18 y IV-1.19) son muy parecidos entre sí en la forma en que G' y G'' varían con la frecuencia, hecho que apoya la existencia de un tipo de estructura muy similar. Únicamente se diferencian en el nivel de elasticidad, el cual, en general, tiende a aumentar con la relación tensioactivo/agua. La frecuencia a la que se inicia la zona de transición presenta un valor de 2 rad/s para los sistemas que contienen un porcentaje de tolueno comprendido entre el 10 y 15% en peso y de 1,4 rad/s para aquellos de contenido superior al 15%.

Los valores de la frecuencia crítica a partir de la cual se inicia el aumento de G'' con la frecuencia (ω_c) se agrupan y representan en la tabla IV-1.1 para someterlos a una comparación. Los sistemas con contenidos en tolueno en torno al 5% en peso, presentan valores crecientes de ω_c con la relación tensioactivo/agua. Algo similar ocurre con los sistemas con un contenido en tolueno del orden del 15% o superior. Por el contrario, cuando el contenido en tolueno es del orden del 10% se observa una alta estabilidad de los valores de dicha frecuencia al variar la relación tensioactivo/agua. Además, presentan la media de valores más alta. Conviene tener presente que una mayor ω_c implica una mayor extensión de la zona plateau en el intervalo de frecuencias disponible y, por tanto, un mayor nivel de entrelazamientos.

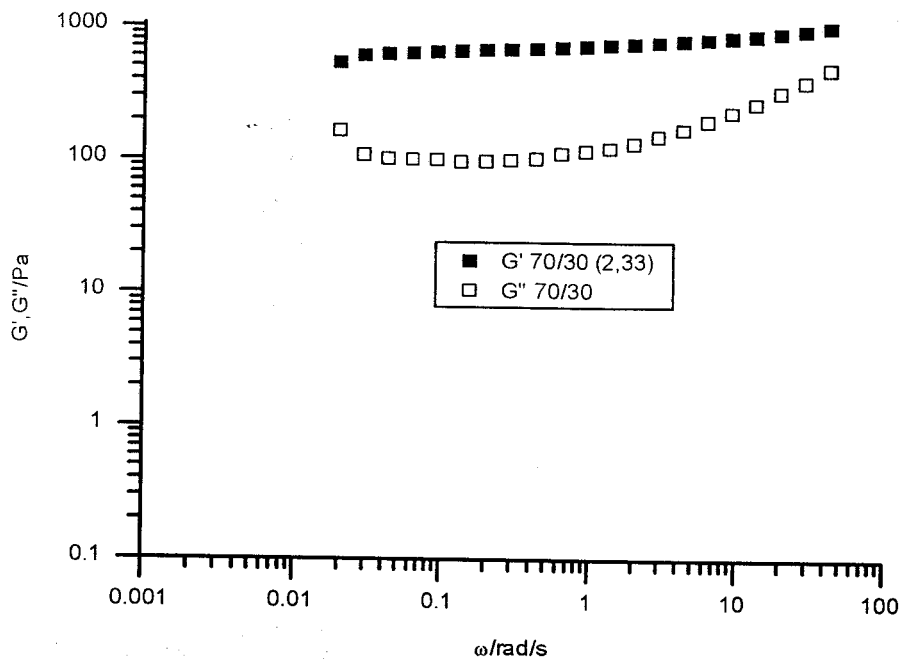


Fig. IV-1.13 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para un sistema líquido-cristalino laminar binario

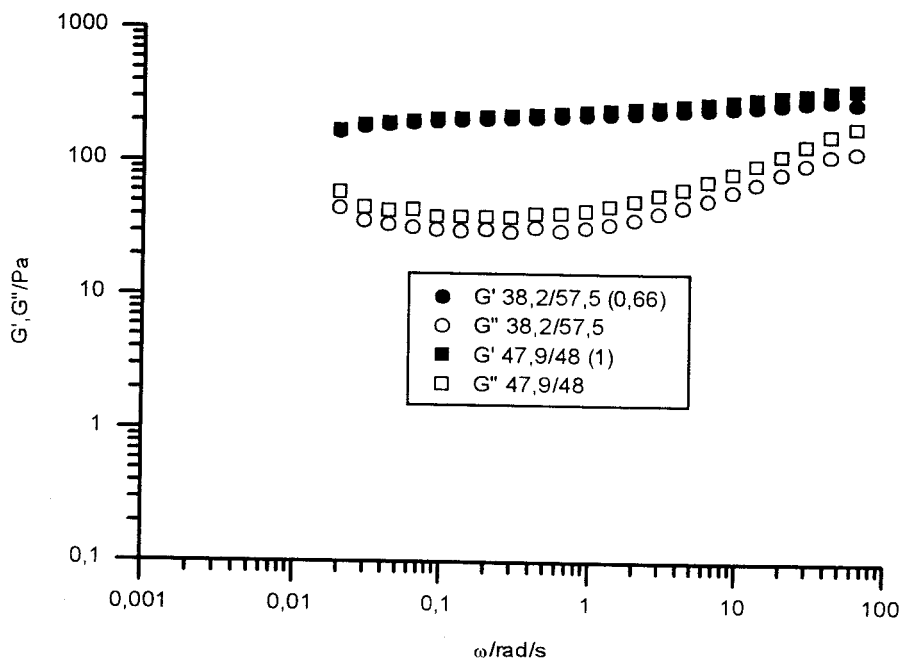


Fig. IV-1.14 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno en torno al 4% en peso

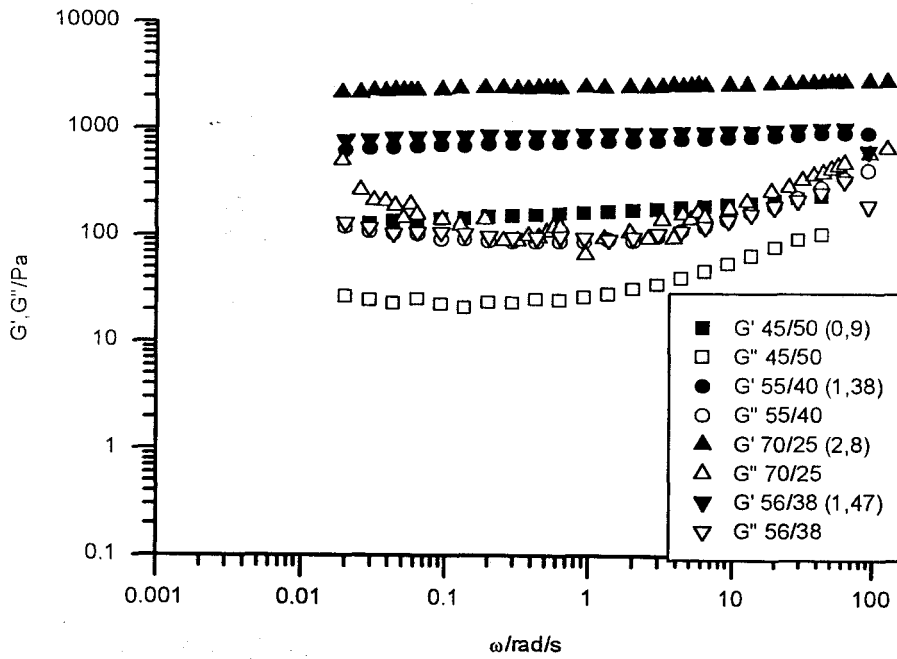


Fig. IV-1.15 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno del 5% en peso

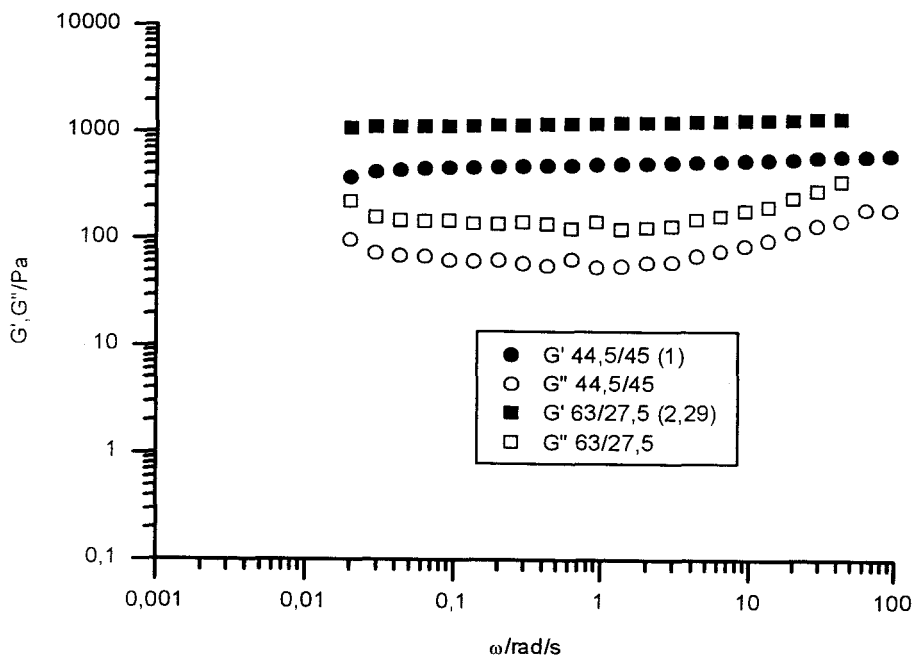


Fig. IV-1.16 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno en torno al 10% en peso

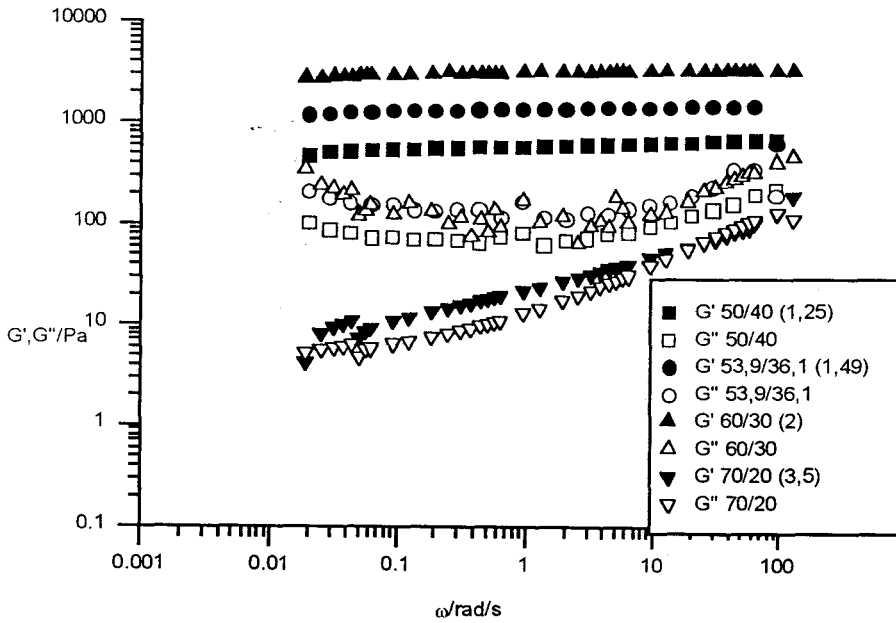


Fig. IV-1.17 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno del 10% en peso

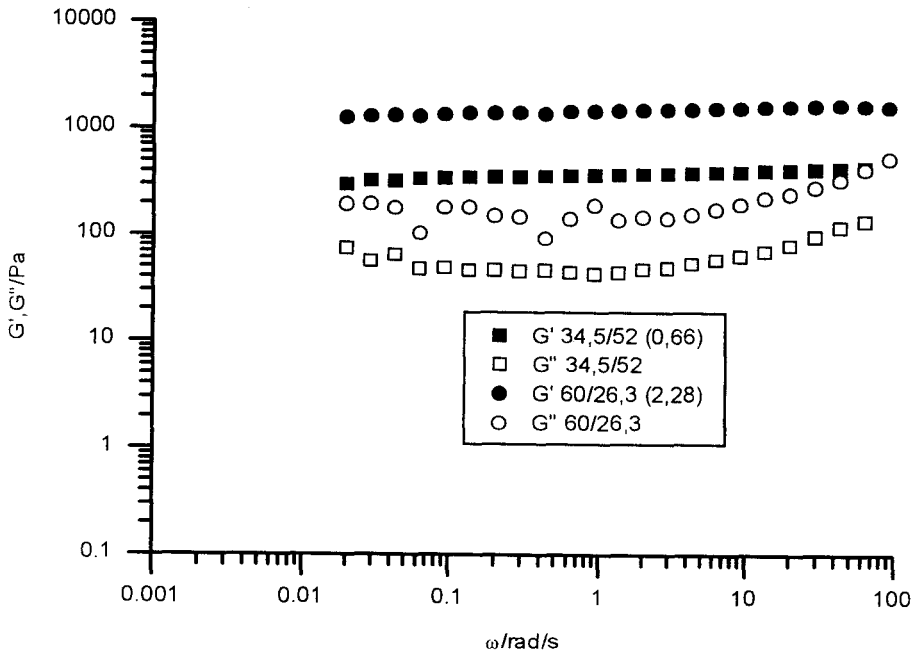


Fig. IV-1.18 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno comprendido entre el 10 y el 15% en peso

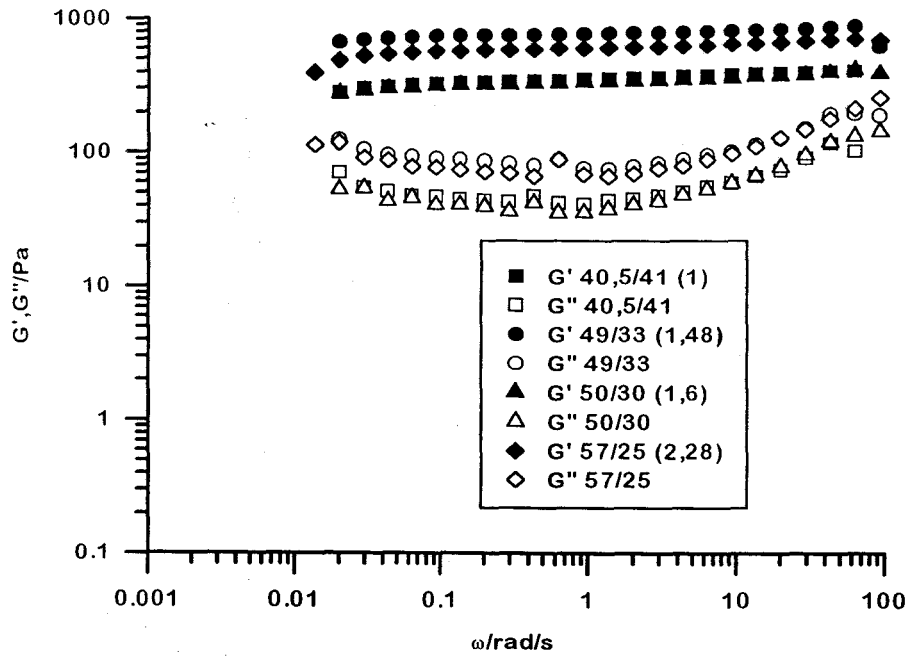


Fig. IV-1.19 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno superior al 15% en peso

Sistema	N101/agua	ω_c (rad/s)
70/30	2,33	0,4
38,2/57,5	0,66	0,9
47,9/48	1,00	0,9
45/50	0,90	0,9
55/40	1,38	3,0
70/25	2,80	3,0
56/38	1,47	3,0
44,5/45	1,00	3,0
63/27,5	2,29	3,0
40/50	0,80	3,0
50/40	1,25	3,0
53,9/36,1	1,49	3,0
60/30	2,00	3,0
70/20	3,50	NO EXISTE
34,5/52	0,66	1,0
60/26,3	2,28	2,0
49/33	1,48	1,4
40,5/41	1,00	1,4
50/30	1,60	1,4
57/25	1,83	1,4

Tabla IV-1.1 Valores de la frecuencia crítica a partir de la cual se inicia el aumento de G'' con la frecuencia

Si se comparan los resultados obtenidos para sistemas que tienen una misma relación tensioactivo/agua, los resultados que se obtienen son los que se muestran a título de ejemplo en las figuras IV-1.20 y IV-1.21. Encontramos que, independientemente de la relación tensioactivo/agua, la adición de tolueno da lugar a un máximo en los valores de G' para un contenido del 10%, y dado que los valores de G'' son similares se puede deducir que para ese porcentaje de tolueno el cristal líquido laminar está más estructurado. Una comparación de los resultados obtenidos para el 70/30, 63/27,5, 60/26,3 y 57/25 (sistemas todos con relación N-101/agua comprendida entre 2,2 y 2,3) revela que los sistemas ternarios son más viscoelásticos que el binario excepto a la composición más cercana al límite de existencia de la región laminar a alto contenido en tolueno. A pesar de que el porcentaje de N-101 disminuye, la solubilización de cantidades intermedias de tolueno da lugar a sistemas más estructurados que el binario.

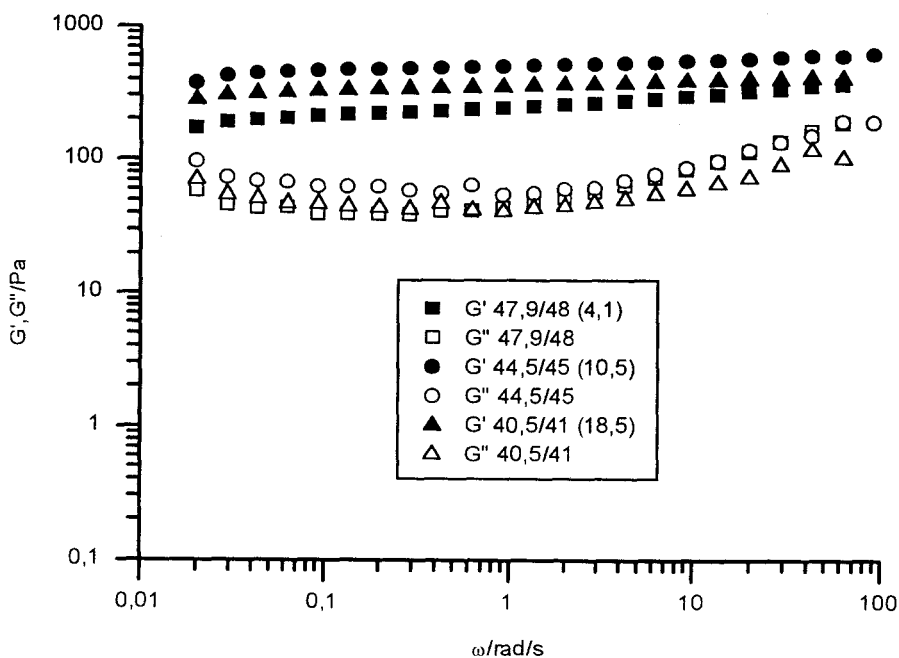


Fig. IV-1.20 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para sistemas de estructura líquido cristalina laminar que poseen la misma relación tensioactivo/agua: ≈ 1 . Entre paréntesis se indica el contenido en tolueno

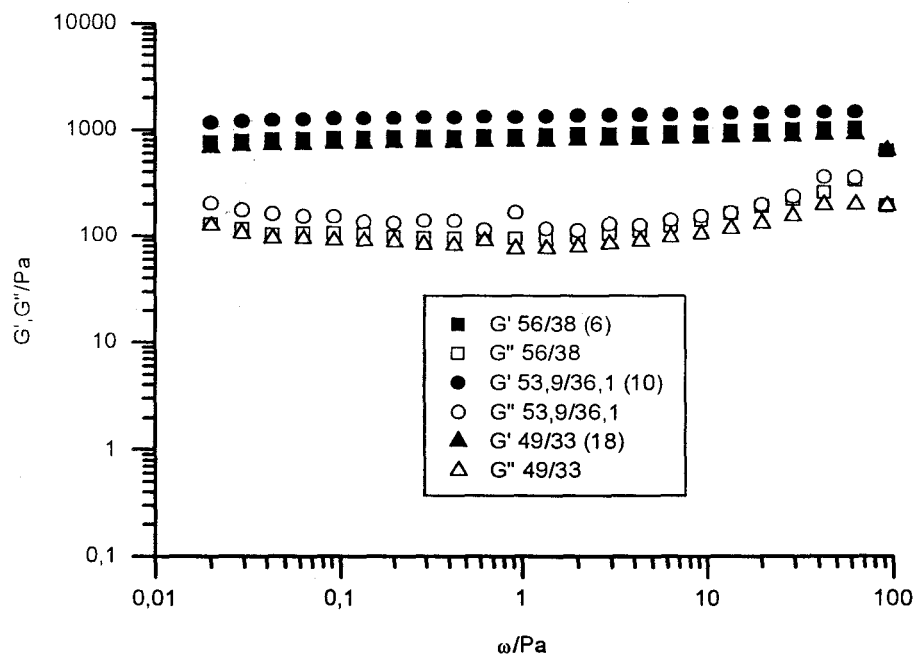


Fig. IV-1.21 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para sistemas de estructura líquido cristalina laminar que poseen la misma relación tensioactivo/agua: $\approx 1,5$. Entre paréntesis se indica el contenido en tolueno.

Una comparación entre todas las figuras nos permite conocer lo que ha ocurrido al ir aumentando el contenido en tolueno en los sistemas. A excepción del sistema de composición límite a la fase líquida isotrópica L_2 , 70/20, todos los sistemas presentan una misma forma general de dependencia de los módulos respecto a la frecuencia, siendo la estructura del mismo tipo y característica de sistemas con fuertes interacciones entre las unidades estructurales. La diferencia existente entre ellos radica en el grado de estructuración el cual se pone de manifiesto en la secuencia de valores de G' y diferencia de valores entre G' y G'' . En base a estos valores se pueden distinguir tres zonas claramente diferenciadas en el diagrama de fases (fig IV-1.22). Una primera zona, III, de menor grado de estructuración, que incluiría a aquellos sistemas con bajos contenidos en tensioactivo y bajos o altos en tolueno. Una segunda zona, II, algo más estructurada, en la que se incluiría el sistema binario, localizada a concentraciones intermedias de tensioactivo dentro de la zona de existencia de la región líquido-cristalina laminar. Finalmente, una tercera zona, I, la de mayor grado de estructuración, caracterizada por elevadas concentraciones de tensioactivo y una concentración de tolueno en torno al 10%,

principalmente. De nuevo, por tanto, nos encontramos que el cristal líquido laminar más estructurado se localiza a altas concentraciones de tensioactivo y aproximadamente 10% tolueno.

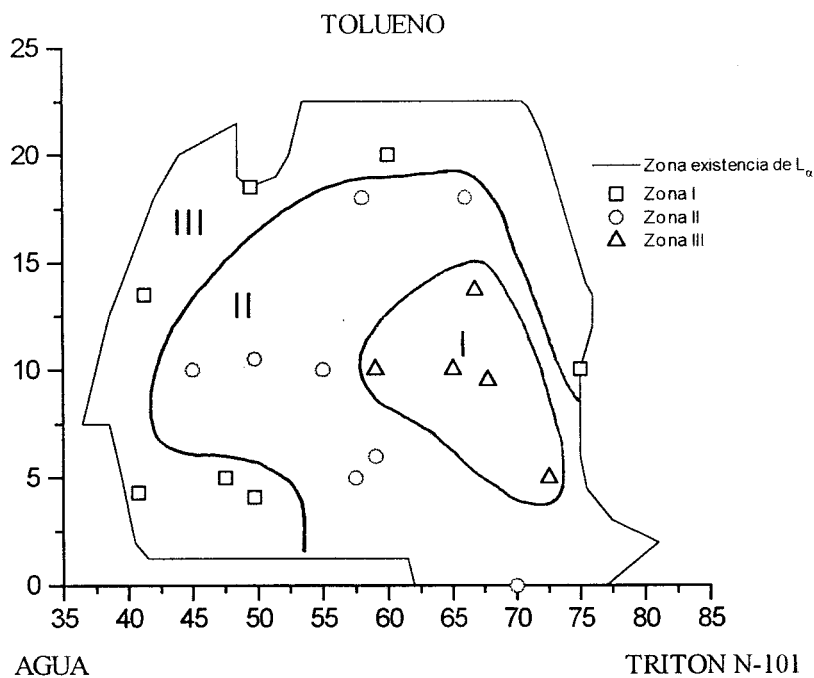


Fig.IV-1.22 Detalle del diagrama de fases en el que se distinguen tres zonas claramente diferenciadas

La existencia de la zona plateau se puede observar con más claridad en las representaciones de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia, en las que se observa la aparición de un mínimo (figs. IV-1.23 a IV-1.29).

Si se recuerda que un menor valor de la tangente de pérdidas implica una mayor relación componente elástica/componente viscosa, se observará de la comparación de las gráficas IV-1.23 a IV-1.29 que los resultados son coherentes con la discusión realizada sobre la base de G' y G'' . Merece la pena destacar cómo los valores de una sola función viscoelástica, la tangente de pérdidas, permite constatar las diferencias en relación componente elástica/componente viscosa de los sistemas más estructurados (70/25, 60/30) y del de comportamiento más fluido (70/20) respecto a los demás sistemas de estructura líquido-cristalina laminar.

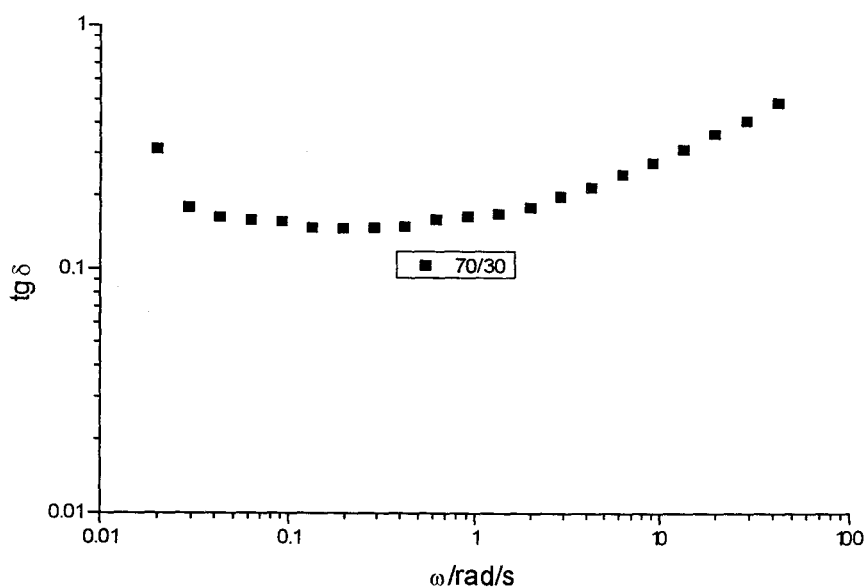


Fig. IV-1.23 Valores de la tangente de pérdidas con la frecuencia para un sistema líquido-cristalino laminar binario

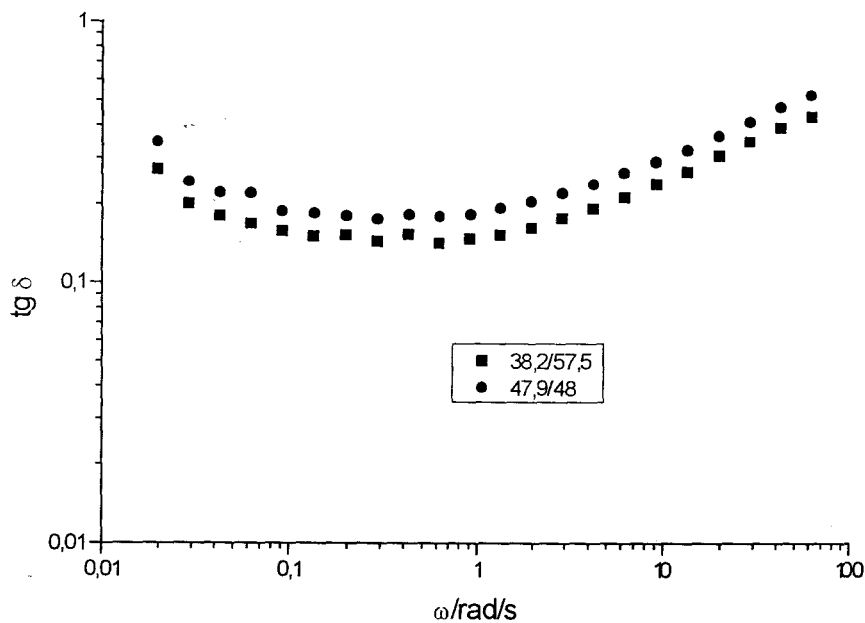


Fig. IV-1.24 Valores de la tangente de pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno en torno al 4% en peso

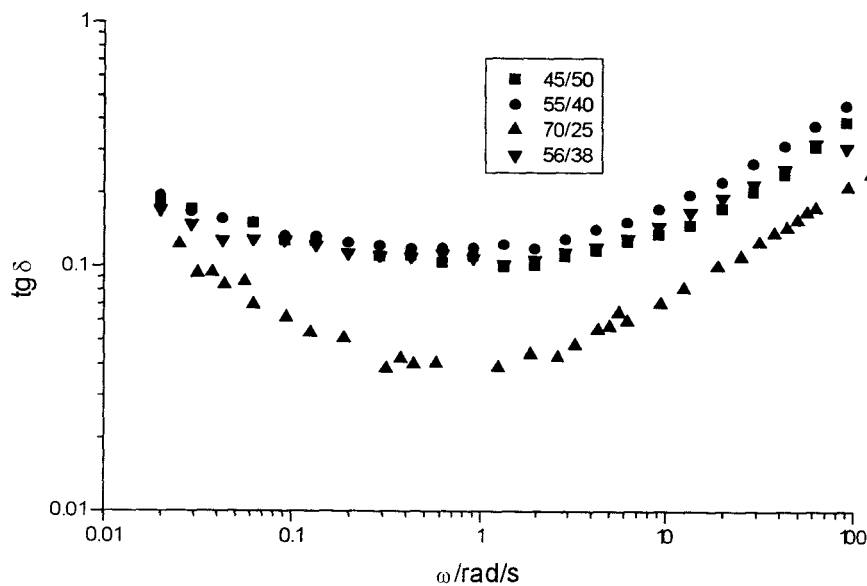


Fig. IV-1.25 Valores de la tangente de pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno del 5% en peso

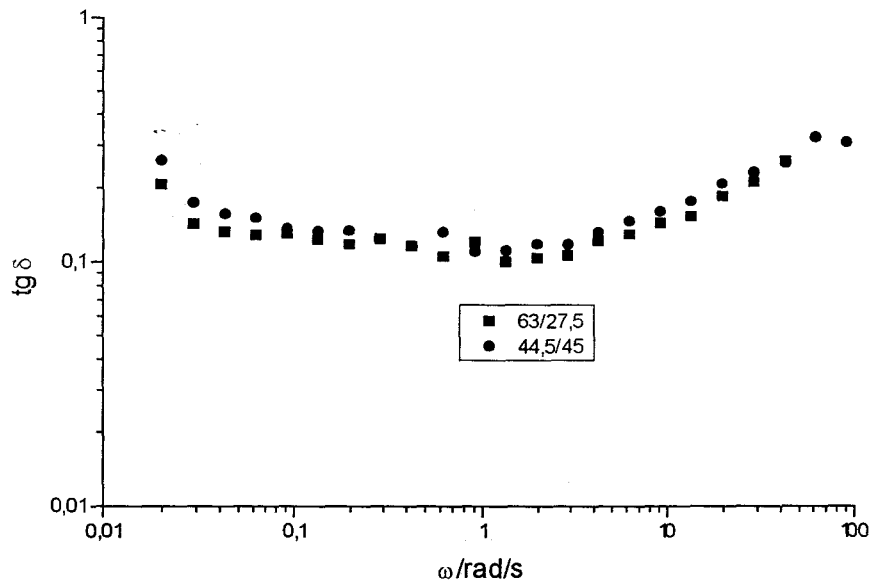


Fig. IV-1.26 Valores de la tangente de pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno en torno al 10% en peso

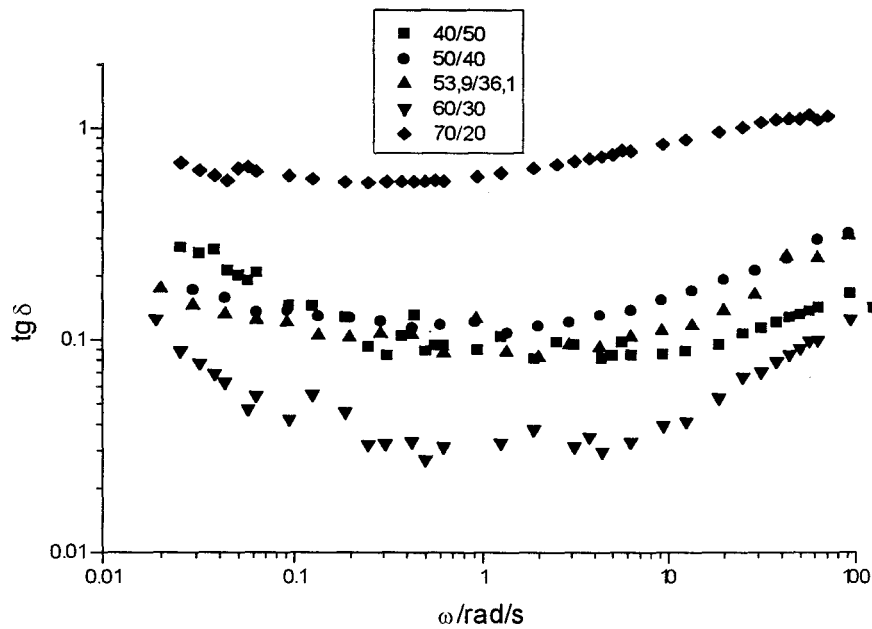


Fig. IV-1.27 Valores de la tangente de pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno del 10% en peso

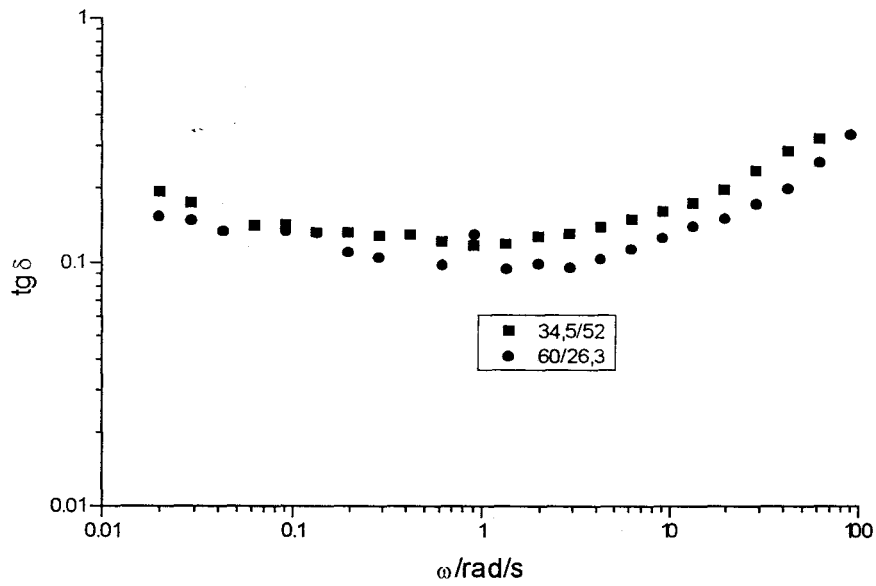


Fig. IV-1.28 Valores de la tangente de pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno comprendido entre el 10 y el 15% en peso

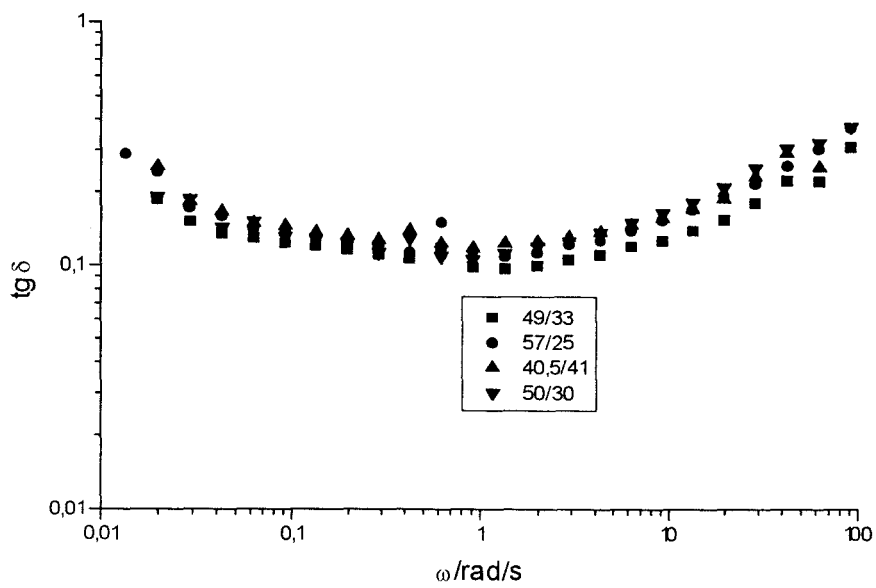


Fig. IV-1.29 Valores de la tangente de pérdidas con la frecuencia para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno superior al 15% en peso

La existencia de una zona plateau permite obtener de forma aproximada el valor del “módulo plateau”, G_N^0 , calculado a partir del mínimo en las gráficas doblemente logarítmicas de $\text{tg}\delta$ frente a la frecuencia como [Wu, 1989]:

$$G_N^0 = [G']_{\text{tg}\delta \rightarrow \text{mínimo}} \quad \text{[IV-1.1]}$$

El parámetro G_N^0 , relacionado en reología de polímeros con parámetros estructurales [Ferry, 1980; De Rosa y Winter, 1994], permite obtener una curva que incluye los valores reducidos de los módulos de almacenamiento y pérdidas (G'/G_N^0 , G''/G_N^0) (figs. IV-1.30 y IV-1.31). En estas representaciones podemos comprobar que, para los sistemas ternarios, por debajo de un cierto nivel de tolueno (5%) y baja relación tensioactivo/agua, los valores de G' no superponen. Esto es debido a la no existencia de una zona de valores constantes de G' al aumentar la frecuencia. Algo similar se observa en el caso del sistema binario. En general la superposición de valores de G'' es peor que la encontrada para G' debido a que los valores de G'' son muy similares en todos los casos, mientras que existen substanciales diferencias en los niveles de las curvas de G' y, por tanto, de G_N^0 .

G_N^0 es interesante para comparar mediante un sólo parámetro las diferencias en niveles de valores de G' de los sistemas de estructura líquido-cristalina laminar a excepción hecha del de composición extremadamente cercana a la zona L_2 . Sus valores se representan en el detalle del diagrama de fases figura IV-1.32. Estos vuelven a poner de manifiesto lo ya dicho con anterioridad, esto es, la mesofase laminar se encuentra totalmente estructurada a altas concentraciones de tensioactivo y aproximadamente 10% de tolueno.

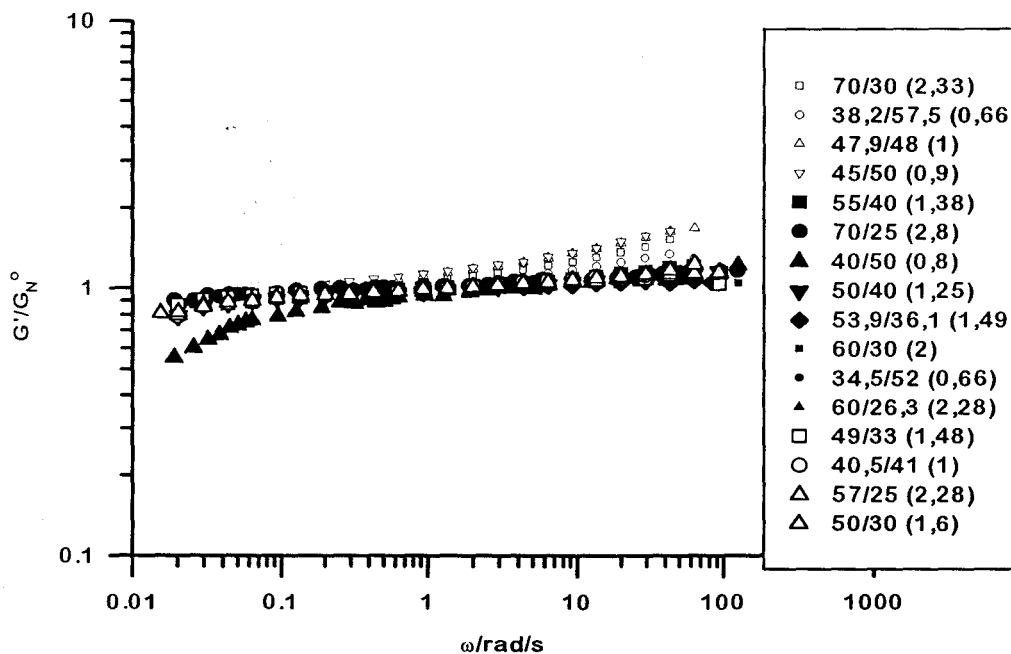


Fig. IV-1.30 Módulo reducido obtenido para sistemas de estructura líquido-cristalina laminar

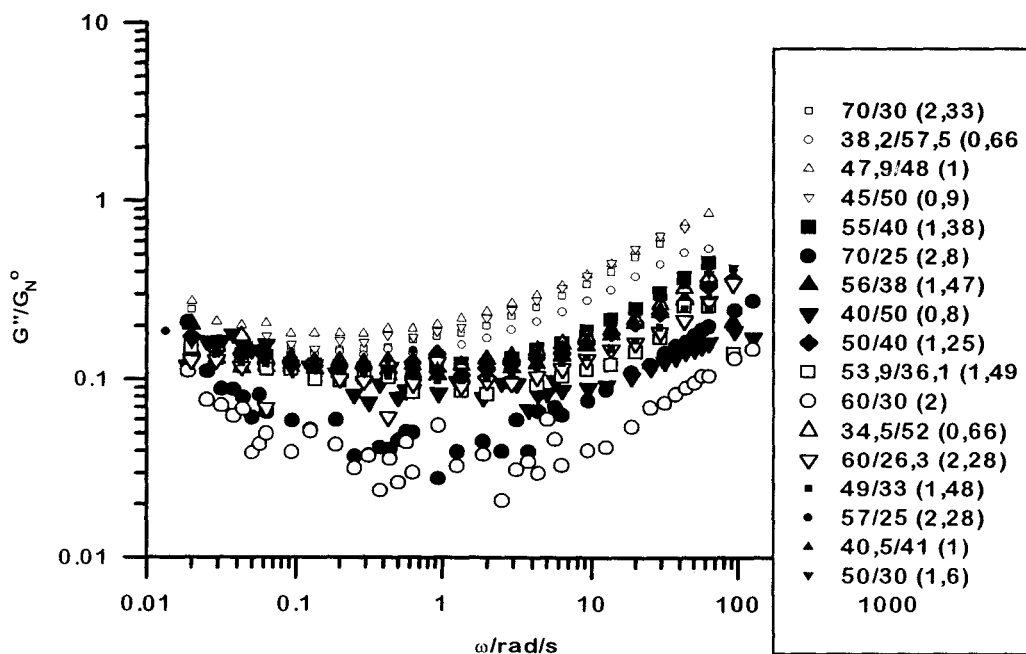


Fig. IV-1.31 Módulo reducido obtenido para sistemas de estructura líquido-cristalina laminar

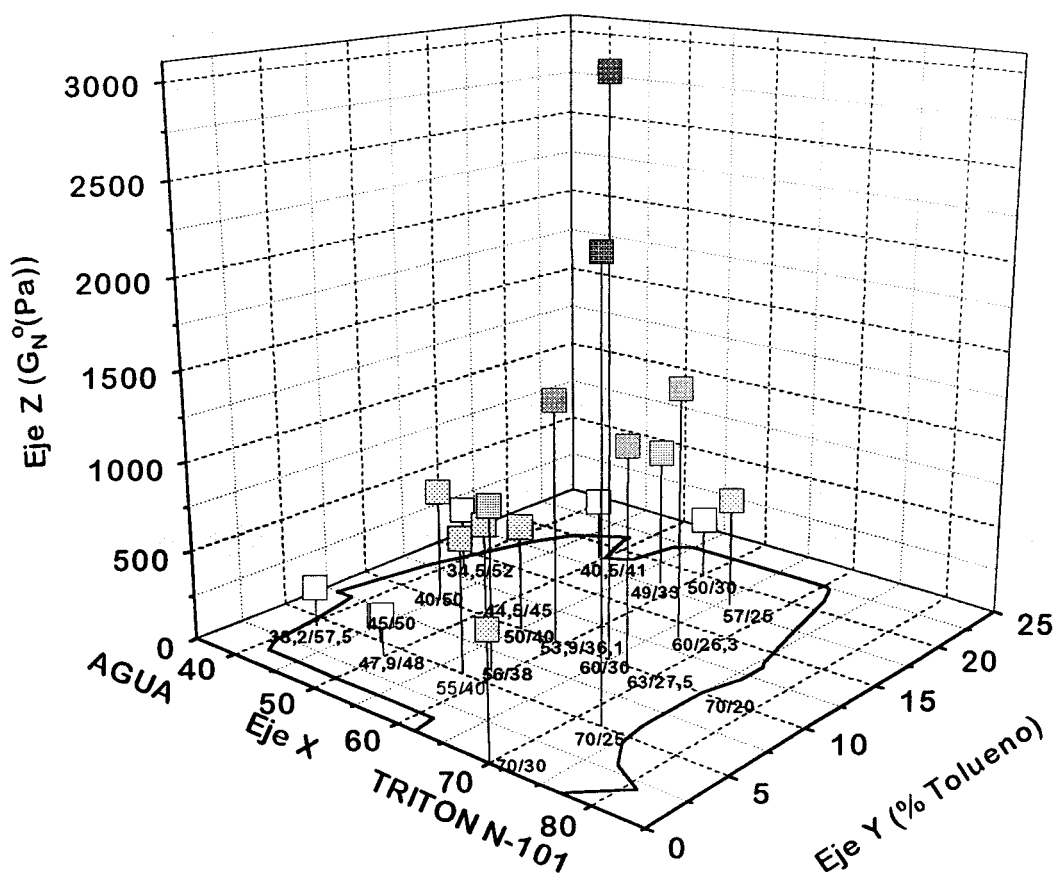


Fig. IV-1.32 Detalle del diagrama de fases en el que se representan los valores del módulo plateau para los sistemas de estructura líquido-cristalina laminar estudiados.

1.2 DISPERSIONES DE CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

La combinación de los estudios de estabilidad y microscopía con luz polarizada ha permitido delimitar una zona en el diagrama de fases en la que se forman dispersiones de cristales líquidos laminares de alta estabilidad (por un período superior a 2 meses). Como ya se ha descrito en la sección IV-0., para que dicha estructura pueda formarse es necesario la incorporación de un porcentaje de tensioactivo mínimo del 20% y máximo del 25% en peso. La cantidad de tolueno que incorpora oscila entre un 10 y un 30% en peso.

1.2.1. Determinación del Intervalo Viscoelástico Lineal

En las figuras IV-1.33 a IV-1.35 se presentan los barridos del esfuerzo obtenidos para sistemas que contienen una concentración de tensioactivo comprendida entre 20 y 25% en peso. Al igual que para los cristales líquido laminares estables, el criterio empleado para la determinación del intervalo viscoelástico lineal ha consistido en emplear los módulos de almacenamiento y pérdidas de modo tal que el intervalo de esfuerzos de cizalla en el que tanto G' como G'' se mantienen esencialmente constantes, delimita la región viscoelástica lineal.

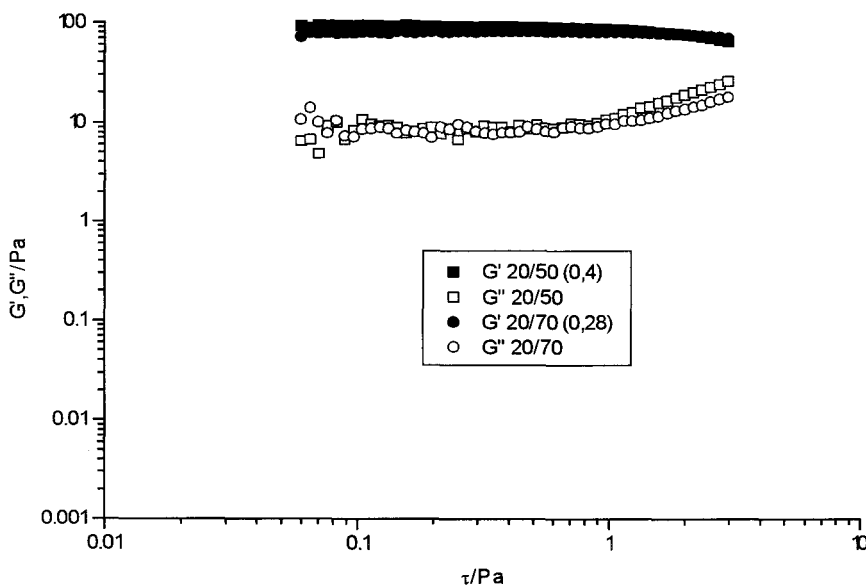


Fig. IV-1.33 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con los esfuerzos de cizalla para dispersiones de cristales líquidos que contienen 20% en peso de tensioactivo

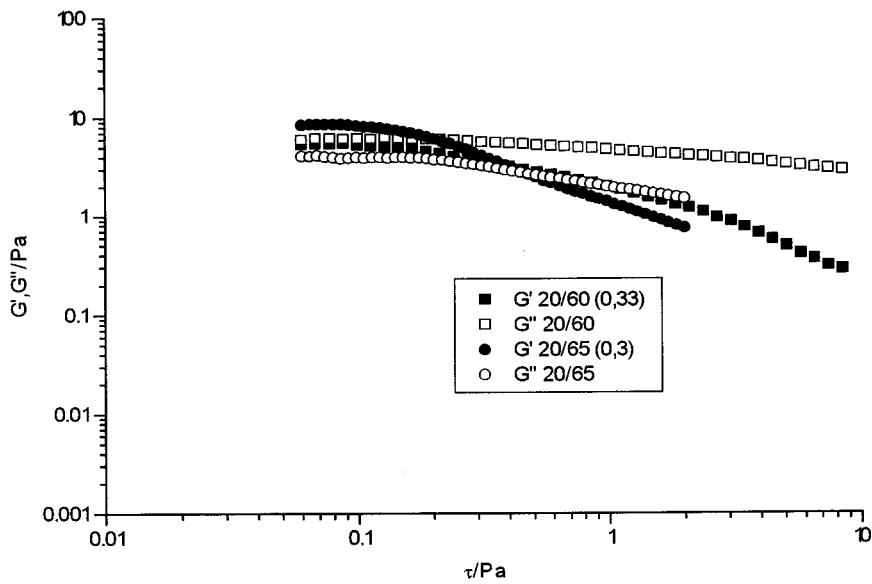


Fig. IV-1.34 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con los esfuerzos de cizalla para dispersiones de cristales líquidos que contienen 20% en peso de tensioactivo

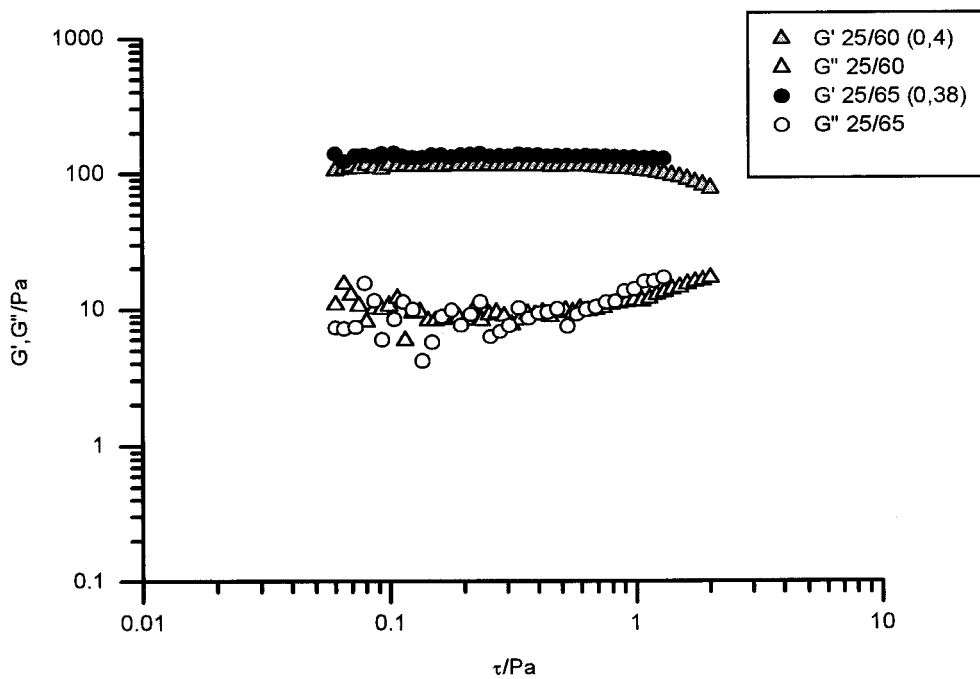


Fig. IV-1.35 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con los esfuerzos de cizalla para dispersiones de cristales líquidos laminares que contienen 25% en peso de tensioactivo

En todos los sistemas se produce la salida de rango lineal al dejar de ser constantes G' y G'' a un valor del esfuerzo nunca superior a 1 Pa (Tabla IV-1.2). Sin embargo es importante hacer notar la existencia de dos comportamientos perfectamente diferenciados.

Por una parte existen una serie de sistemas cuya salida de rango lineal para la componente viscosa se caracteriza porque aumenta con el esfuerzo de cizalla. Este singular comportamiento, similar al que presentan la mayoría de los cristales líquidos laminares estudiados con anterioridad, es mostrado por los dos sistemas con 25% en peso de tensioactivo y los de menor y mayor contenido en tolueno, es decir, 20/70 y 20/50.

Por otra parte, existen otros sistemas (20/60 y 20/65) en los que no sólo G' sino que también G'' desciende con el esfuerzo de cizalla al salir de la zona de comportamiento viscoelástico lineal. Estos sistemas son, precisamente, los que presentan menores valores de G' y, por tanto, una estructuración más débil. Ambos, se caracterizan por presentar un contenido en tolueno superior al que presenta el sistema 20/70, si bien la relación tensioactivo/agua es similar (en torno a 0,3) y una relación tensioactivo/agua y contenido en tolueno inferiores a los que presenta el sistema 20/50 (tensioactivo/agua= 0,4).

Desde un punto de vista estructural es importante destacar cómo la adición de tolueno hace que se formen estructuras con diferente resistencia a una modificación irreversible causada por la cizalla, dependiendo de la relación tensioactivo/agua y de la concentración de tensioactivo. Así en los sistemas que contienen un 20% en peso de tensioactivo es interesante comprobar como la extensión de la zona viscoelástica lineal (ver valores de σ_c en la tabla IV-1.2) es tanto menor cuanto mayor es el porcentaje de tolueno, siempre que la relación tensioactivo/agua se mantenga en los mismos niveles (en torno a 0,3). Cuando la relación tensioactivo/agua aumenta, de nuevo el sistema se hace más resistente a la cizalla, a pesar del alto contenido en tolueno. En cambio cuando la concentración de tensioactivo es suficiente, 25%, no existen diferencias apreciables entre los dos sistemas estudiados.

Sistema	N101/agua	σ_c (Pa)
20/70	0,28	0,9
20/65	0,30	0,1
20/60	0,33	0,1
20/50	0,40	0,3
25/60	0,40	0,6
25/65	0,30	0,6

Tabla IV-1.2 Valores de los esfuerzos de cizalla críticos de G' y G'' para las dispersiones de cristales líquidos laminares estudiadas

1.2.2. Influencia de la Frecuencia

En el apéndice A (figs. 20 a-25) se presentan para cada sistema estudiado los valores experimentales de los módulos de almacenamiento, G' , y pérdidas, G'' , frente a la frecuencia obtenidos de las medidas en cizalla oscilatoria.

En las figuras IV-1.36 a IV-1.38 se representan los resultados medios obtenidos de G' y G'' frente a la frecuencia, en escala doblemente logarítmica, para dispersiones de cristales líquidos que contienen entre un 20 y 25% en peso de tensioactivo.

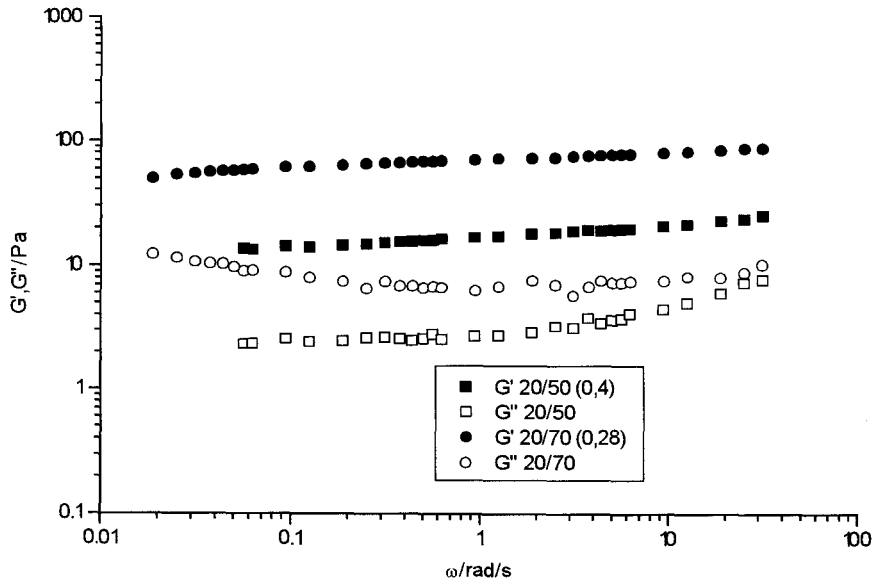


Fig. IV-1.36 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para dispersiones que contienen 20% de tensioactivo

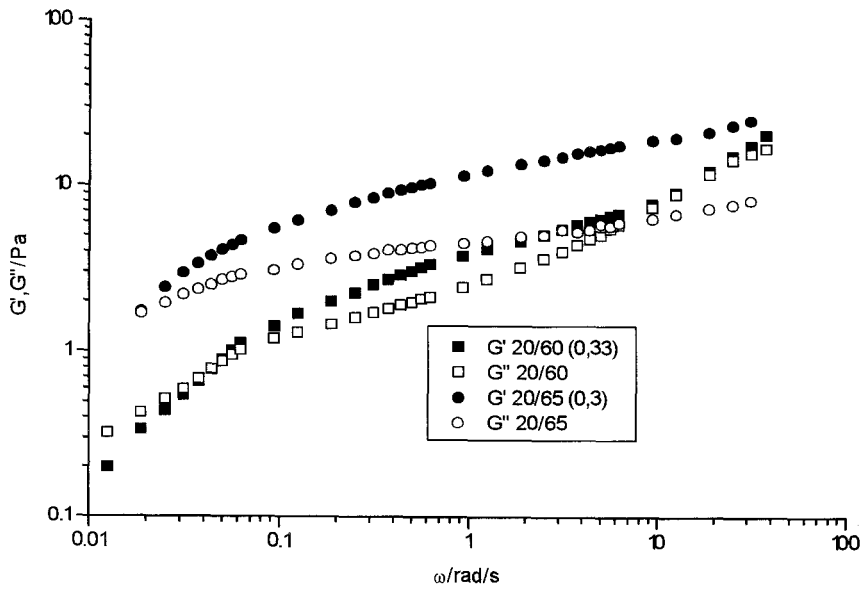


Fig. IV-1.37 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para dispersiones que contienen 20% de tensioactivo

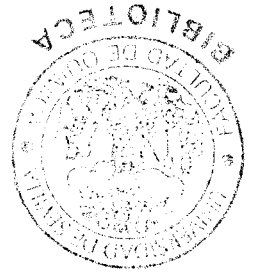
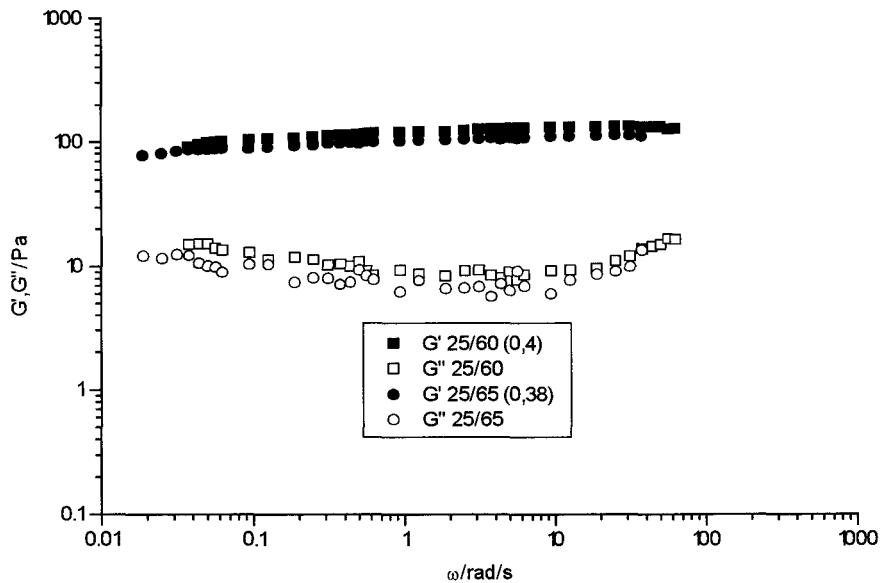


Fig. IV-1.38 Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para dispersiones que contienen 25% de tensioactivo

La dependencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para sistemas que contienen 25% en peso de tensioactivo (fig. IV-1.38) es similar a la presentada, en general, por los sistemas líquido-cristalinos estables. Se caracterizan por presentar valores de G' superiores a los de G'' a lo largo del intervalo de frecuencias estudiado. Aparece un mínimo de G'' , menos pronunciado que el de los cristales líquidos laminares monofásicos, indicando que las interacciones entre las unidades estructurales de estas dispersiones son más débiles que en los cristales líquidos. Es importante destacar también que tanto los valores de G' como los de G'' son inferiores a los presentados por el cristal líquido laminar, a excepción hecha del sistema 70/20 próximo a la región L_2 .

Para los dos sistemas estudiados que contienen 25% en peso de tensioactivo, se observa que la sustitución de un 5% de agua por tolueno, no influye de forma importante en los valores de las funciones viscoelásticas dinámicas, aunque debe tenerse presente que la relación tensioactivo/agua es muy parecida en ambos casos.

Si se reduce el contenido en tensioactivo en un 5%, (figuras IV-1.36 y IV-1.37) se puede apreciar que los sistemas con un 20% de N-101 presentan un espectro mecánico dependiente del contenido en tolueno y de la relación tensioactivo/agua.

A relación tensioactivo/agua aproximadamente constante (del orden de 0,3) la adición de tolueno provoca un cambio muy importante en las propiedades viscoelásticas de estas dispersiones (fig. IV-1.36 y fig. IV-1.37).

El sistema 20/70, con un contenido en tolueno del 10%, se caracteriza porque la forma de la dependencia de G' y G'' respecto a la frecuencia es similar a la de los sistemas con un 25% de tensioactivo, hecho que permite confirmar la existencia de una estructura de asociación común para estos sistemas. La naturaleza de dicha estructura debe ser la de dispersión dominada en su medio continuo por la mesofase laminar incipiente. No obstante, obsérvese que los valores de G' , correspondientes al intervalo de frecuencias en que los valores de G'' son mínimos, no se mantienen constantes, presentando un ligero aumento con la frecuencia. Otro punto interesante a considerar es que los valores de G' del sistema 20/70 son inferiores a los presentados por las dispersiones con 25% de N-101. Esto demuestra hasta qué punto es una variable sensible la relación tensioactivo/agua respecto a la respuesta viscoelástica lineal y, por tanto, la estructura de las dispersiones.

Un aumento del contenido de tolueno del 10 al 15% (sistema 20/65) da lugar al cambio estructural más destacable de los encontrados en este estudio. En primer lugar, obsérvese que a baja frecuencia G' es del mismo orden que G'' , por lo tanto se puede suponer que se está muy próximo a la zona de relajación terminal. Este comportamiento refleja un mayor carácter viscoso que el del resto de los sistemas hasta ahora considerados. Segundo, provoca un descenso en las diferencias de valores entre G' y G'' . Además, las pendientes de las curvas de G' y G'' respecto a la frecuencia en la representación doblemente logarítmica aumentan substancialmente. De esta forma, no aparece ni un mínimo de G'' ni tampoco una zona plateau clara, por lo que no se puede aceptar la existencia de una alta proporción de entrelazamientos entre las unidades estructurales.

Si se añade un 5% de tolueno más (sistema 20/60), se encuentra que, la forma en que G' y G'' dependen de la frecuencia es parecida a la descrita para el sistema 20/65. No obstante, en este caso, a baja frecuencia se observa claramente el cruce de valores de G' y G'' . La frecuencia crítica que determina el inicio de la zona de relajación terminal es del orden de 0,04 rad/s. Esto implica un valor aproximado del tiempo de relajación terminal de 157 s, valor muy inferior al mostrado por el cristal líquido laminar cercano a un cambio de fase a L_2 (el sistema 70/20 presentaba un valor de unos 628 s). A frecuencias intermedias, las principales diferencias con el sistema anterior estriba en que los valores de G' y G'' son mucho más parecidos que en el caso del sistema 20/60 y que las pendientes son más elevadas.

Se ha establecido una proporcionalidad entre el área comprendida entre las curvas de G' y G'' con los distintos niveles de entrelazamientos de polímeros [Ferry, 1980]. De forma análoga puede establecerse una proporcionalidad con las interacciones existentes entre las unidades estructurales. Así, en este caso, (20% de tensioactivo y relación tensioactivo/agua en torno a 0,3), se puede decir que, un aumento del contenido en tolueno da lugar a una disminución de las interacciones entre monodominios líquido-cristalinos y en consecuencia, un descenso de estructuración.

Un aumento más importante del contenido en tolueno, sistema 20/50 (relación tensioactivo/agua =0,4), hace que el sistema sea más estructurado. Parece evidente que un aumento en el contenido en tolueno es compensado con un incremento de la relación tensioactivo/agua. La variación de G' con la frecuencia resulta ser similar a la que presenta 20/70 pero con valores de las funciones viscoelásticas G' y G'' claramente inferiores para el sistema 20/50. Respecto a la forma de G'' , obsérvese que carece de mínimo caracterizándose por presentar una zona plateau. Si se compara el sistema 20/50 con el 25/60, con una misma relación tensioactivo/agua, se encuentra que un aumento en el contenido de tensioactivo trae consigo un aumento de los valores de las funciones viscoelásticas.

En los sistemas más estructurados se destaca la existencia de una zona plateau la cual se manifiesta más claramente en una representación de la tangente del ángulo de desfase, δ , frente a la frecuencia en donde aparece un mínimo (figs. IV-1.39 y IV-1.41). Los resultados obtenidos

son coherentes con la discusión anteriormente realizada sobre la base de la forma y valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas.

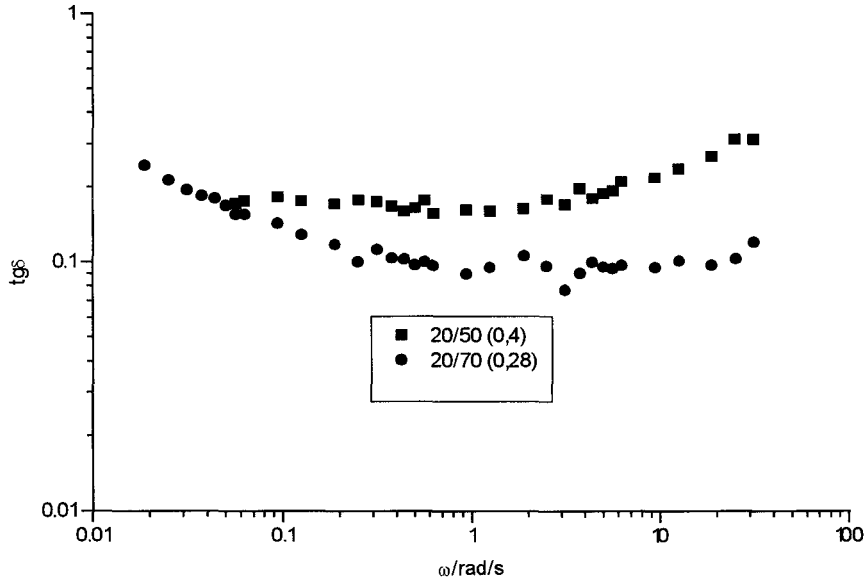


Fig. IV-1.39 Valores de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia para dispersiones que contienen 20% de tensioactivo

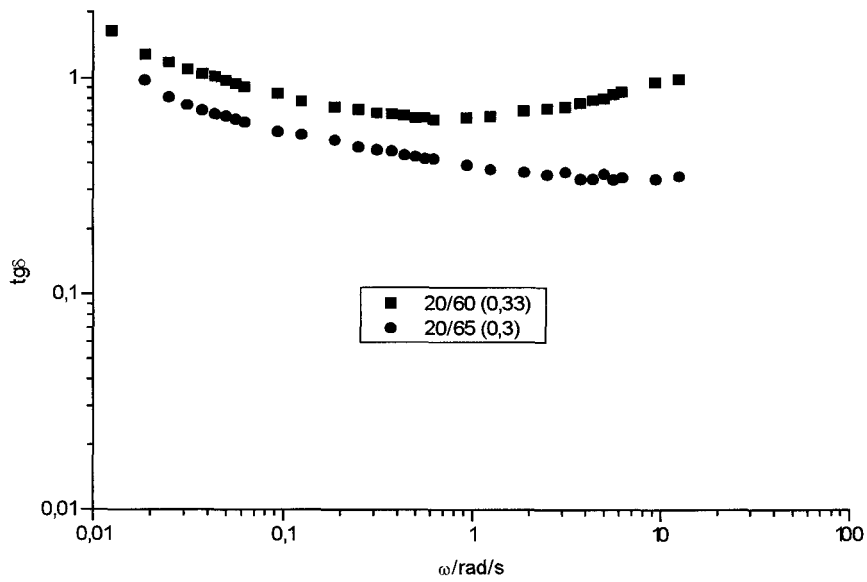


Fig. IV-1.40 Valores de la tangente de pérdidas con la frecuencia para dispersiones que contienen 20% de tensioactivo

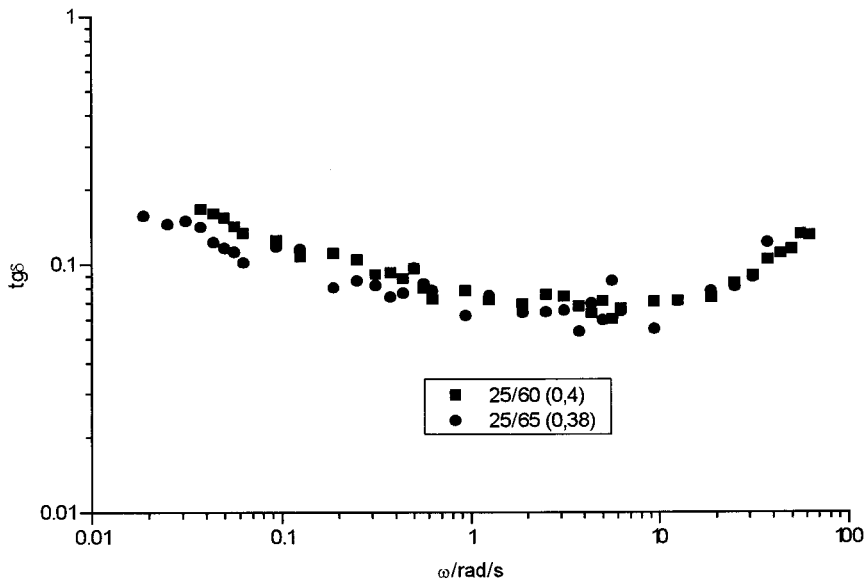


Fig. IV-1.41 Valores de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia para dispersiones que contienen 25% de tensioactivo

A partir del mínimo en la tangente de pérdidas se determina el "módulo plateau", G_N^0 , que permite normalizar los valores de ambos módulos (G'/G_N^0 , G''/G_N^0). En la figura IV-1.42 se presentan los valores de los módulos normalizados para las dispersiones más estructuradas (sistemas con 25% de tensioactivo y los sistemas 20/70 y 20/50). La práctica desaparición de la zona plateau en los sistemas con alto contenido en tolueno y baja relación N-101/agua impide su inclusión en esta gráfica. Las funciones viscoelásticas dinámicas de los sistemas que contienen 25% de tensioactivo se superponen perfectamente, sin embargo, existen desviaciones, en especial para G'' , para las dispersiones con 20%. La desviación encontrada para el sistema 20/50 es una nueva manifestación de que se trata de una dispersión de naturaleza distinta al resto, estando su medio continuo dominado por una estructura micelar concentrada de forma de disco probablemente en lugar de por un medio líquido-cristalino laminar incipiente.

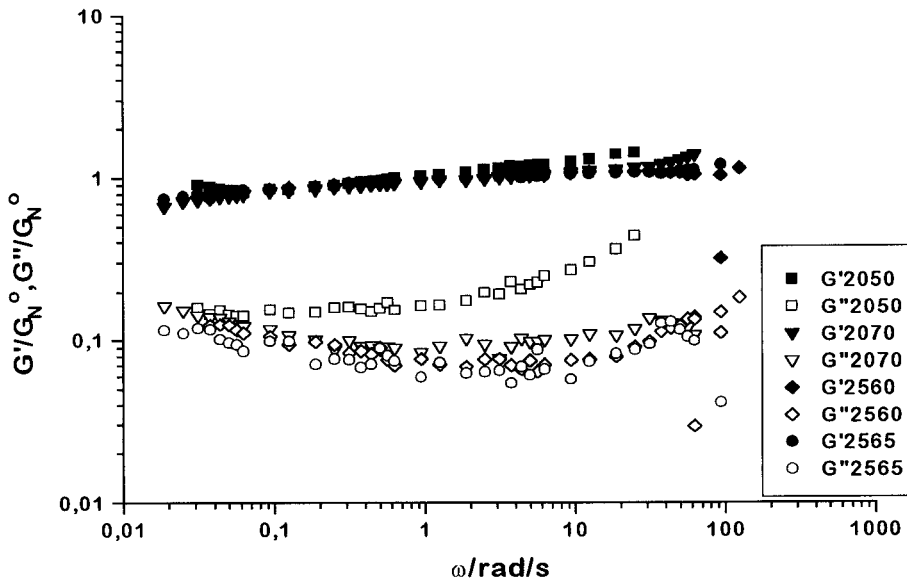


Fig. IV-1.42 Representación de los módulos normalizados para algunas dispersiones que contienen 20 y 25% en peso de tensioactivo

Los valores del módulo "plateau", G_N^0 , se presentan tabulados en la tabla IV-1.3.

Sistema	N101/agua	% Tolueno	G_N^0
20/70	0,29	10	75
20/50	0,40	30	17
25/60	0,42	15	126
25/65	0,38	10	105

Tabla IV-1.3 Valores del módulo plateau, relación N-101/agua y porcentaje de tolueno.

Se observa que en el caso de estas dispersiones no hay una relación obvia entre el valor de G_N^0 y la relación tensioactivo/agua, debido a que además influyen las concentraciones de tolueno y de tensioactivo. En cualquier caso, obsérvese que a relación N-101/agua semejante la concentración de tensioactivo es una variable de peso no siéndolo tanto el porcentaje de

tolueno. Por otro lado, obsérvese que si se comparan los valores de G_N^0 correspondientes a dispersiones del mismo tipo (las dominadas por la estructura laminar), se encontrará que aumentan proporcionalmente con la relación tensioactivo/agua.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos con los cristales líquidos laminares, encontramos numerosas semejanzas aunque los valores de las funciones viscoelásticas G' , G'' o el mismo G_N^0 sean inferiores a las obtenidas para los cristales líquidos laminares monofásicos. Esto parece indicar que el comportamiento viscoelástico lineal se corresponde con una microestructura muy parecida. Las propiedades viscoelásticas lineales de estos sistemas son coherentes con la existencia de unidades estructurales del mismo tipo pero con interacciones entre ellas de intensidad más baja. De hecho, estos sistemas presentan como característica común, en general, la existencia de una estructura de dispersiones en que el medio continuo está dominado por la existencia de una mesofase líquido-cristalina laminar incipiente, en la que el tolueno se solubiliza incorporándose a la región hidrófoba del cristal líquido.

2. ESPECTROS DE RELAJACION

En la presente memoria se han calculado los espectros de relajación mediante el método de regresión lineal iterativo desarrollado por Martínez Boza (1996).

Dependiendo del intervalo de frecuencias y número de tiempos de relajación elegidos el espectro que resulta es diferente. Por ello es necesario aplicar un factor de normalización, h_0 , que tenga en cuenta este número de puntos:

$$h_0 = \ln(\lambda_b / \lambda_a) / N - 1 \quad \text{[IV-2.1]}$$

siendo λ_a el menor tiempo de relajación, λ_b el tiempo de relajación más alto y N el número de puntos [Orbey y Dealy, 1991].

Cuando los diferentes espectros que se obtienen al variar el número de puntos se dividen por el factor de normalización h_0 correspondiente todos coinciden. Este hecho se ilustra en la figura IV-2.1. De aquí en adelante, por tanto, se emplearán los espectros normalizados.

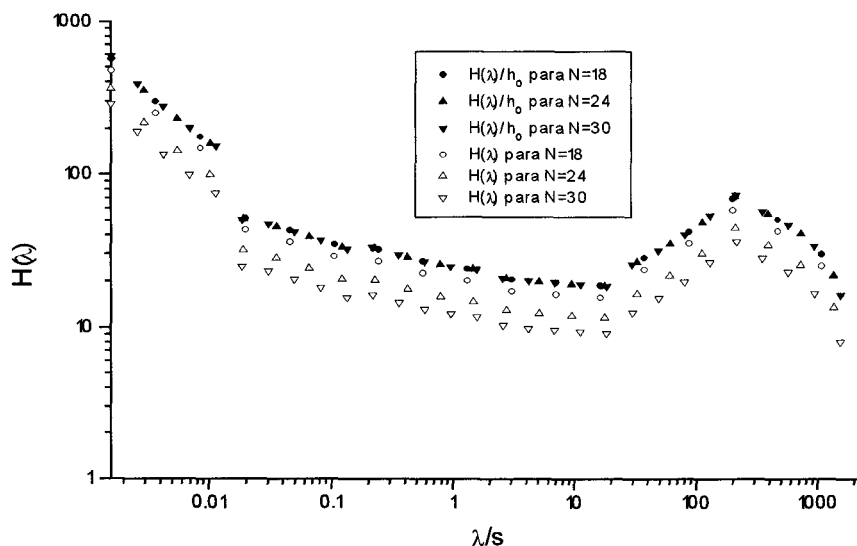


Fig.IV-2.1 Normalización de espectros obtenidos con diferente número de puntos para el sistema 47,9/48.

De entre los métodos aproximados que existen en la bibliografía se ha elegido el correspondiente a la primera aproximación de Tshoegl para efectuar una comparación con el método de regresión iterativa. En las figuras IV-2.2 y IV-2.3 se comparan los espectros de relajación obtenidos mediante el método iterativo con el calculado a partir de la aproximación de primer orden de Tshoegl (G''), correspondientes a un sistema binario (70/30) y otro que contiene 10% de tolueno (53,9/36,1). El método de Tshoegl ha sido empleado en sistemas tales como emulsiones o/w estabilizadas por un éster de sacarosa de alto HLB [Partal, 1995]. En el sistema binario, y al igual que ocurre en otros sistemas, a altos tiempos de relajación el espectro que proporciona el método de aproximación de Tshoegl prevee valores más altos que el de regresión lineal. Una comparación con el espectro mecánico experimental, permite afirmar que el espectro obtenido por regresión lineal iterativa es más coherente que el determinado por el método aproximado de Tshoegl, el cual subvalora la extensión del inicio de la zona de transición y además sobrevalora la pendiente asociada a la zona plateau. Sin embargo, en el sistema ternario se observa una gran similitud entre el espectro obtenido con el método de regresión lineal iterativo tras normalización y el de Tshoegl.

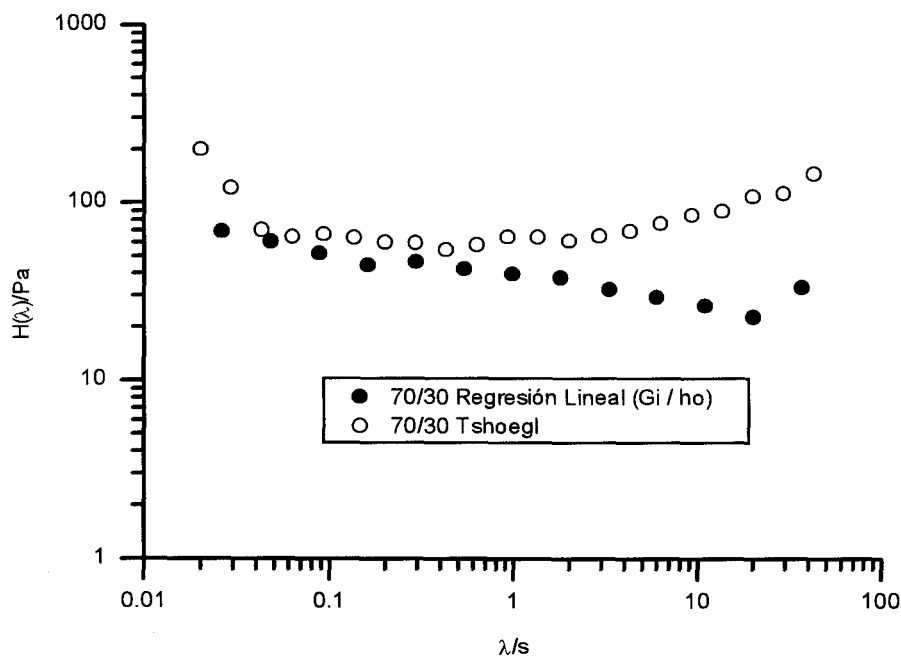


Fig. IV-2.2 Comparación de espectros determinados empleando el método de regresión lineal y la aproximación de primer orden de Tshoegl.

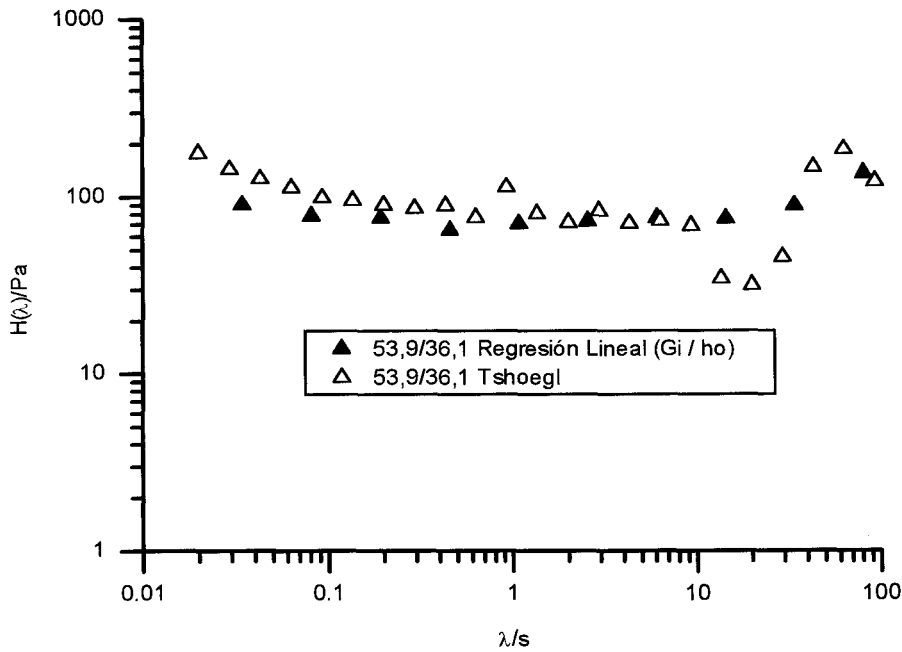


Fig. IV-2.3 Comparación de espectros determinados empleando el método de regresión lineal iterativo y la aproximación de primer orden de Tshoehgl

En el espectro de relajación correspondiente a este tipo de sistemas pueden distinguirse como máximo tres zonas cuando éste se representa en escala doblemente logarítmica. Una primera zona correspondiente a bajos tiempos de relajación en la que el espectro disminuye de forma continua que corresponde a la zona de transición. Una segunda zona, correspondiente a la zona plateau a valores intermedios de tiempos de relajación, en la que el espectro o bien permanece prácticamente constante o bien aumenta con el tiempo de relajación. Finalmente, a partir de un determinado tiempo de relajación denominado tiempo de relajación terminal, el espectro vuelve a disminuir potencialmente (fig IV-2.4). En ciertos casos, a tiempos superiores al de la zona plateau, aparece una amplia zona denominada región pseudoterminal antes de alcanzar el inicio de la zona terminal propiamente dicha. Este tipo de comportamiento se ha encontrado en sistemas con una alta polidispersidad de tamaños en sus unidades de flujo, como por ejemplo en ciertas emulsiones con una gran dispersión de tamaños de gota [Franco, 1995].

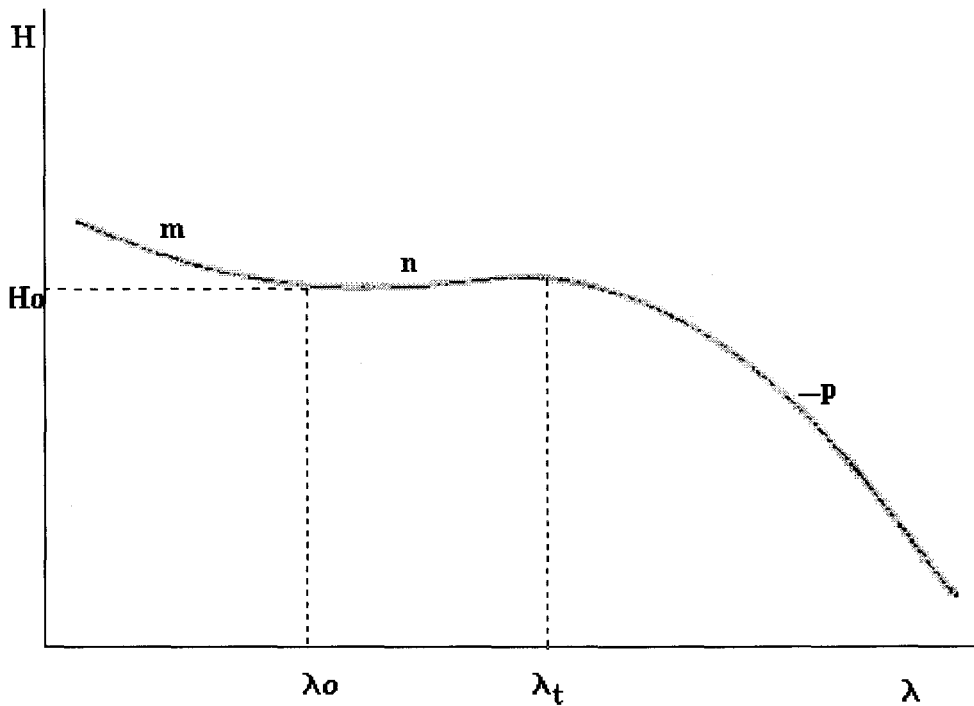


Fig. IV-2.4 Representación de un espectro de relajación

Para modelizar los espectros se dispone de varias ecuaciones. Recientemente De Rosa y Winter (1994) han propuesto una expresión para $H(\lambda)$ que ajusta el amplio intervalo de tiempos que comprende las zonas de transición, plateau y terminal (modelo BSW-CW) para fundidos de polímeros:

$$H(\lambda) = A [(\lambda/\lambda_c)^m + (\lambda/\lambda_p)^n] \quad \text{para } 0 < \lambda < \lambda_p \quad \text{[IV-2.2]}$$

$$H(\lambda) = A (\lambda/\lambda_p)^c \quad \text{para } \lambda_p < \lambda < \infty \quad \text{[IV-2.3]}$$

donde λ_c y λ_p son los tiempos para el inicio de las zonas plateau y terminal respectivamente; "m", "n" y "c" son exponentes relacionados con las pendientes de las distintas zonas y "A" es una constante empírica.

A la vista de la forma en que G' y G'' dependen de la frecuencia, es previsible que la aplicación del modelo anterior no sea posible, salvo en los sistemas 20/60 y 20/65 en los que se aprecia el inicio de la zona terminal. Alternativamente, por tanto, se ha usado la siguiente ecuación empírica que engloba las tres zonas previamente descritas [Madiedo, 1996]:

$$H(\lambda) = \alpha\lambda^m + \beta\lambda^n / (1 + (\lambda/\lambda_t)^p) \quad \text{[IV-2.4]}$$

En esta ecuación, m , n y p son las pendientes de cada una de las tres zonas que componen el espectro (fig IV-2.4) y λ_t es el tiempo de relajación pseudoterminal, definiéndose α y β de la forma siguiente:

$$\alpha = H_0 m / (m-n) \lambda_0^n \quad \text{[IV-2.5]}$$

$$\beta = H_0 n / (n-m) \lambda_0^m \quad \text{[IV-2.6]}$$

El parámetro H_0 viene dado por el valor que toma el espectro en el mínimo que separa la zona correspondiente a la caída inicial de la zona intermedia o bien por el valor constante que toma el mismo en la zona intermedia si dicho mínimo no existe. λ_0 es un tiempo de relajación crítico que define la transición entre la zona de caída inicial (transición) y la región intermedia (plateau).

Si algún espectro no presenta las tres zonas que describe este modelo los parámetros relacionados con esa o esas zonas aparecen degenerados [Reich, 1992]. Nótese que en el caso en que no exista la zona correspondiente a la caída a altos tiempos de relajación (zona de relajación terminal), la ecuación que se aplicaría sería $H(\lambda) = \alpha\lambda^n + \beta\lambda^m$, similar a la del modelo BSW donde: $\alpha = A/(\lambda_c)^m$ y $\beta = A/(\lambda_p)^n$.

Para comprobar que el espectro tiene validez tanto cualitativa como cuantitativamente se han recalculado a partir de los valores de (G_i, λ_i) del espectro discreto, G' y G'' [Ferry, 1980], utilizando las ecuaciones correspondientes al modelo de Maxwell Generalizado:

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \omega^2 \lambda_i^2 / (1 + \omega^2 \lambda_i^2) \quad [\text{IV-2.7}]$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \omega \lambda_i / (1 + \omega^2 \lambda_i^2) \quad [\text{IV-2.8}]$$

En las figuras IV-2.5 a IV-2.10 se muestran algunos ejemplos en los que se pone de manifiesto el alto grado de ajuste en el recálculo de las funciones viscoelásticas dinámicas, presentándose en las tablas IV-2.1 a IV-2.6 los valores correspondientes de G_i y λ_i .

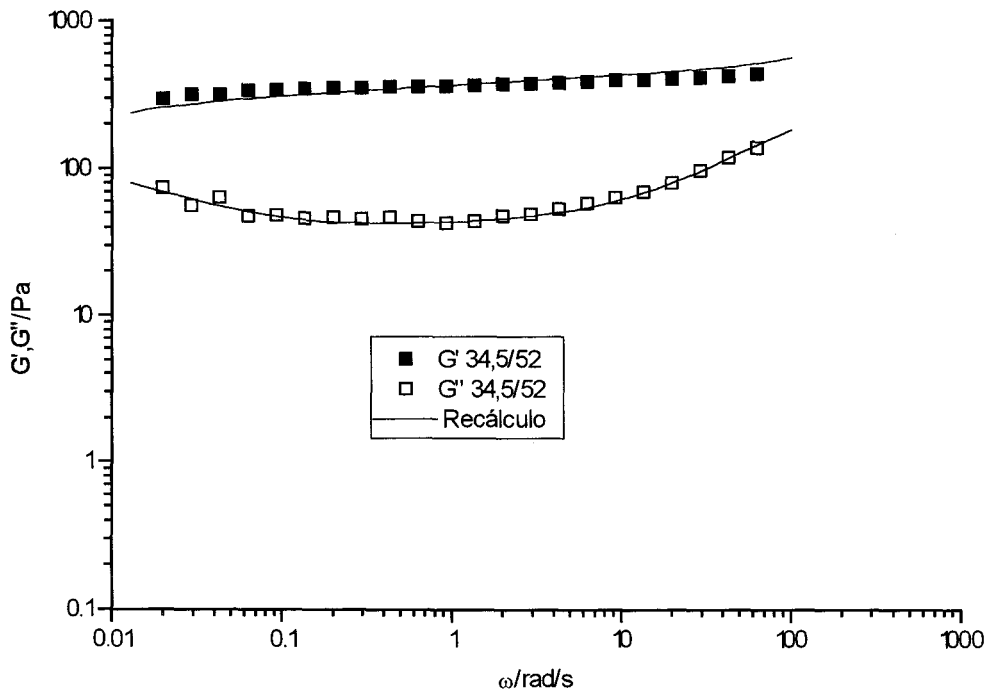


Fig. IV-2.5 Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema $L\alpha$.

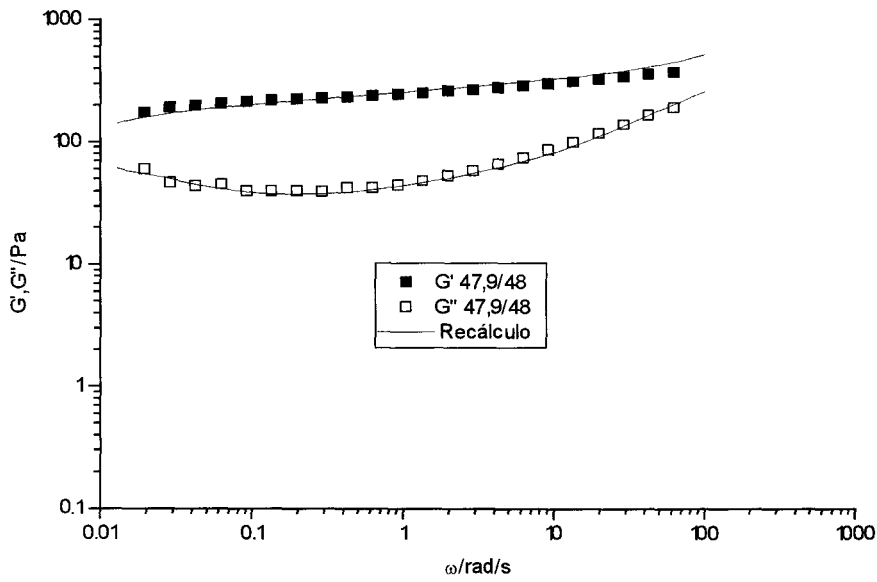


Fig. IV-2.6 Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema $L\alpha$

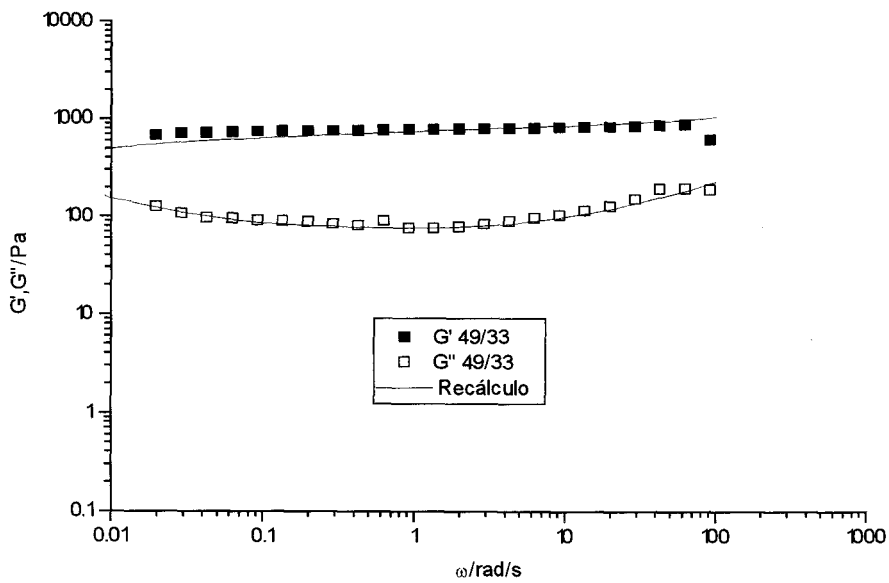


Fig. IV-2.7 Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema $L\alpha$

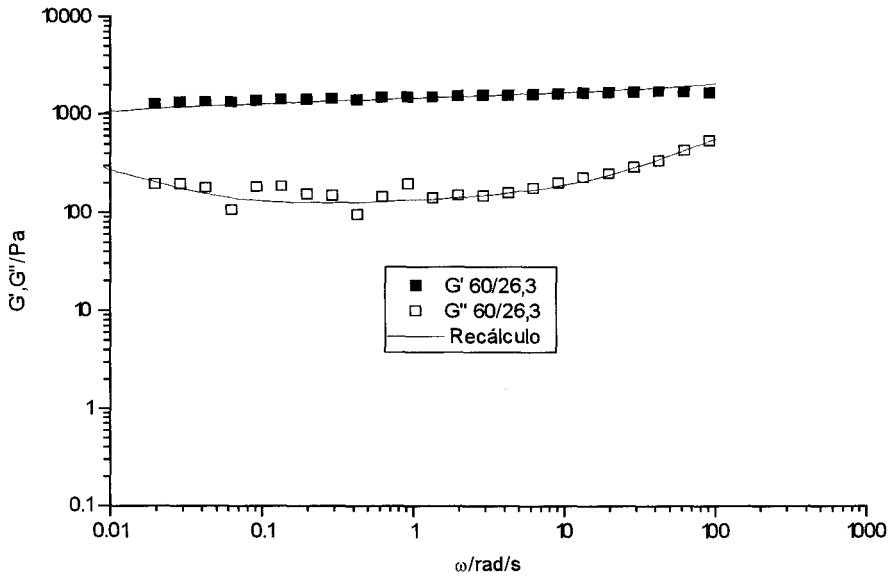


Fig. IV-2.8 Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema $L\alpha$

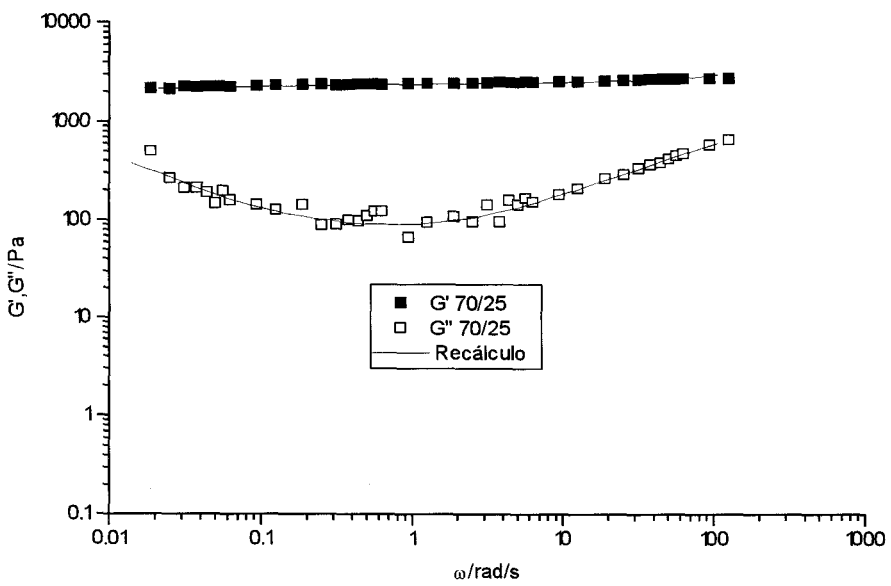


Fig. IV-2.9 Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema $L\alpha$

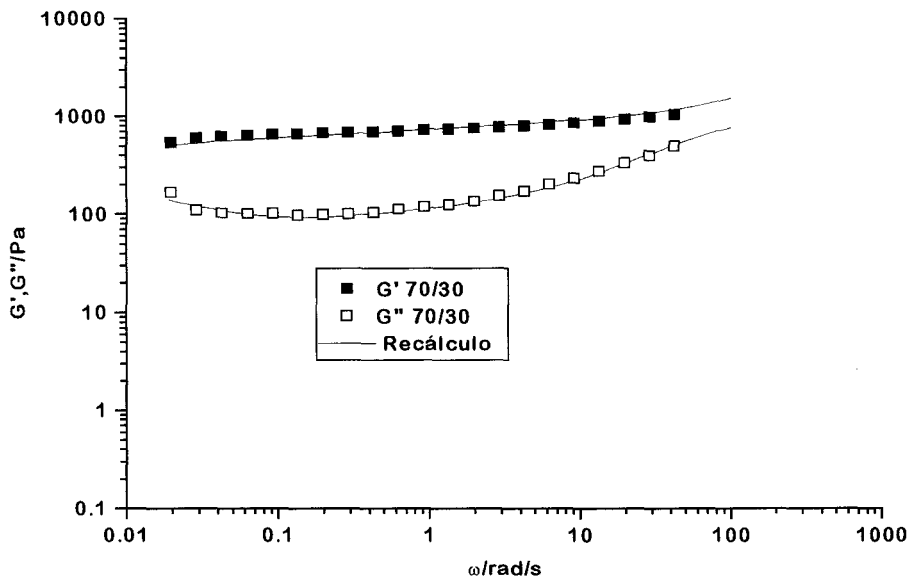


Fig. IV-2.10 Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema α binario.

λ_i (s)	G_i (Pa)
0,01905	33,71874
0,03544	31,22156
0,06591	28,50445
0,12258	25,94569
0,22798	27,73473
0,42401	26,54914
0,7886	25,98508
1,46669	26,21368
2,72784	25,29023
5,07342	24,78138
9,43588	24,12441
17,54948	23,67614
32,63967	29,61236

Tabla IV-2.1 Valores (G_i, λ_i) para el sistema 34,5/52

λ_i (s)	G_i (Pa)
0,01905	50,67058
0,03544	45,24062
0,06591	38,86359
0,12258	32,73538
0,22798	32,55282
0,42401	28,34799
0,7886	25,45371
1,46669	23,73304
2,72784	20,76194
5,07342	19,82977
9,43588	19,10938
17,54948	18,55677
32,63967	26,52393

Tabla IV-2.2 Valores (G_i, λ_i) para el sistema 47,9/48

λ_i (s)	G_i (Pa)
0,01385	99,45004
0,02619	102,58182
0,04954	95,31205
0,0937	87,80131
0,17722	93,6735
0,33519	85,97906
0,63396	83,46965
1,19905	81,8935
2,26782	75,06211
4,28926	74,38636
8,11253	74,00638
15,34368	63,93839
29,02037	53,83801

Tabla IV-2.3 Valores (G_i , λ_i) para el sistema 60/26,3

λ_i (s)	G_i (Pa)
0,01385	73,67123
0,02619	68,47333
0,04954	58,72253
0,0937	50,02725
0,17722	47,70845
0,33519	43,73288
0,63396	43,30991
1,19905	45,91851
2,26782	48,60083
4,28926	49,03832
8,11253	48,83764
15,34368	47,20928
29,02037	44,93749

Tabla IV-2.4 Valores (G_i , λ_i) para el sistema 49/33

λ_i (s)	G_i (Pa)
0,01084	159,97974
0,02084	164,31676
0,04003	121,45104
0,07692	83,10037
0,14778	59,98822
0,28394	48,63919
0,54554	41,61553
1,04817	42,7622
2,0139	48,09089
3,86938	48,52643
7,43439	55,40456
14,28399	57,43651
27,44439	38,50996

Tabla IV-2.5 Valores (G_i , λ_i) para el sistema 70/25

λ_i (s)	G_i (Pa)
0,02615	114,2973
0,04784	100,5857
0,0875	86,07868
0,16005	73,75013
0,29275	77,49316
0,53547	70,64681
0,97943	66,10943
1,7915	62,78039
3,27686	53,86736
5,99376	48,69215
10,96329	43,69744
20,05316	37,50483
36,6796	55,34291

Tabla IV-2.6 Valores (G_i , λ_i) para el sistema 70/30

2.1 CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

Los espectros normalizados calculados a partir del método de regresión lineal iterativo se presentan en las figuras IV-2.11 a IV-2.17. Junto a los espectros se muestra el ajuste correspondiente a la ecuación [IV-2.4], resultando ser muy satisfactorio en todos los casos. Hacer notar que a partir de ahora se representa $H(\lambda)$ como equivalente de G_i/h_0 . Los parámetros de dicho ajuste se tabulan en función de la relación tensioactivo/agua, para cada contenido en tolueno, en la tabla IV-2.7.

El espectro de relajación del sistema binario se presenta en la figura IV-2.11. Este se caracteriza por presentar una amplia zona de transición en comparación con la pequeña zona plateau alcanzada a altos tiempos de relajación, del orden de 10 s.

Los espectros de los sistemas con un contenido en torno al 5% de tolueno, respectivamente (figs. IV-2.12 y IV-2.13) presentan diferentes valores de $H(\lambda)$ dependiendo de la relación tensioactivo/agua. Así, los menores valores de $H(\lambda)$ se encuentran en todo el intervalo de tiempos de relajación para sistemas con una composición tal que la relación tensioactivo/agua es inferior a 1. Cuando la relación tensioactivo/agua pasa de un valor cercano a 1 a otro de 1,4, se produce un aumento del valor de $H(\lambda)$. Un posterior aumento de dicha relación no proporciona resultados muy diferentes al del 1,4, excepto en la zona de transición.

Respecto a la forma del espectro, señalar que, en todos los casos se presenta una zona de transición y una zona plateau. Cuando la relación tensioactivo/agua es inferior a 1 se cumple, en general que $\alpha > \beta$ y en este caso la zona plateau observada en el intervalo de tiempos de relajación estudiado es mucho menos importante que para los sistemas de relación tensioactivo/agua superior, en los que dicha zona se extiende en un intervalo de λ del orden de dos décadas y β suele ser mayor que α . En los sistemas en que la zona plateau está suficientemente caracterizada, que contienen un porcentaje en tolueno mayor o igual al 5%, merece la pena observar que la pendiente asociada a la zona plateau aumenta continuamente con la relación N-101/agua. De hecho, para el menor valor de dicha relación (0,9) se produce incluso un cambio de signo de la pendiente.

En los sistemas con un porcentaje de tolueno en torno al 10% en peso, se distinguen tres tipos de comportamientos. Por una parte el sistema 70/20 presenta valores de $H(\lambda)$ mucho más bajos que los demás sistemas considerados y una caída de $H(\lambda)$ rápida y elevada, de acuerdo con un sistema fronterizo fluido. Por otra parte, se encuentran el resto de sistemas, no fronterizos, los cuales muestran una forma de $H(\lambda)$ en la zona plateau similar, caracterizada por la existencia de un máximo, más claro para los sistemas de mayor estructuración. A los menores valores de la relación tensioactivo/agua la pendiente de la zona plateau resulta ser pequeña o negativa mientras que para relaciones tensioactivo/agua superiores se alcanzan los valores más positivos de dicha pendiente destacándose el 60/30 como el sistema que presenta el mayor valor.

Los sistemas con un contenido en tolueno comprendido entre el 10 y el 15% en peso (fig. IV-2.16) presentan valores de $H(\lambda)$ crecientes con la relación tensioactivo/agua. Muestran una zona de transición caracterizada por una pendiente de valores -1,31 y -1,04 y una zona plateau de pendiente -0,03 y 0,03, ambas bien definidas. Una diferencia importante a destacar respecto a los sistemas con aproximadamente 10% de tolueno es que el espectro en la zona plateau ya no presenta valores máximos y su pendiente es menos positiva o incluso negativa en uno de los casos. Cuando el contenido en tolueno es superior al 15% en peso (fig. IV-2.17) de nuevo el espectro vuelve a presentar una zona de transición y una zona plateau. Los menores valores de $H(\lambda)$ se obtienen para el sistema (50/30) con un mayor contenido en tolueno, por tanto localizado cerca del límite de existencia de la estructura laminar, y para el sistema 40,5/41, el de menor relación tensioactivo/agua. A un nivel superior, se duplican los valores en la mayoría del intervalo de tiempos de relajación cubierto, se encuentran los $H(\lambda)$ de los sistemas 57/25 y 49/33. El primero presenta la mayor relación N-101/agua, superior a la del 49/33. No obstante, este último se encuentra localizado en el diagrama de fases en una posición más central. De la observación de la figura, en el intervalo de tiempos de relajación disponible, no hay diferencias importantes de la localización de λ_c de separación de la zona de transición y zona plateau respecto a la relación tensioactivo/agua. Si se centra la atención en la zona plateau no se encuentran diferencias en la pendiente característica siendo prácticamente nula (los valores del parámetro n han variado entre 0,013 y 0,096). Respecto a la zona de transición se pueden observar ligeras variaciones en la pendiente característica con valores de m comprendidos entre

-0,42 y -0,98. Debe tenerse en cuenta que, estos valores numéricos son muy sensibles a una pequeña variación del intervalo de λ asociado a esta zona.

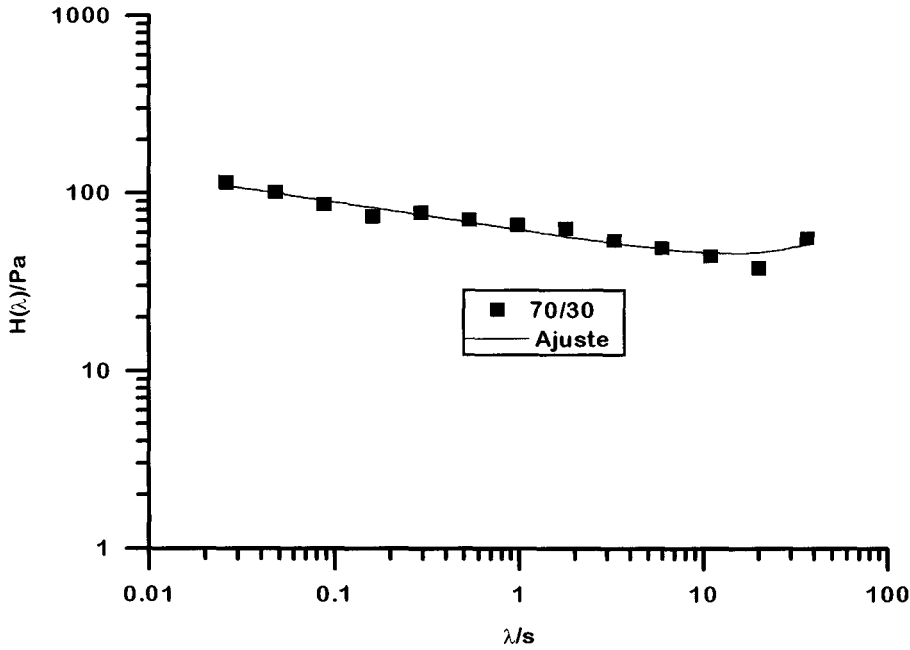


Fig. IV-2.11 Espectro de relajación y ajuste del mismo para un sistema binario

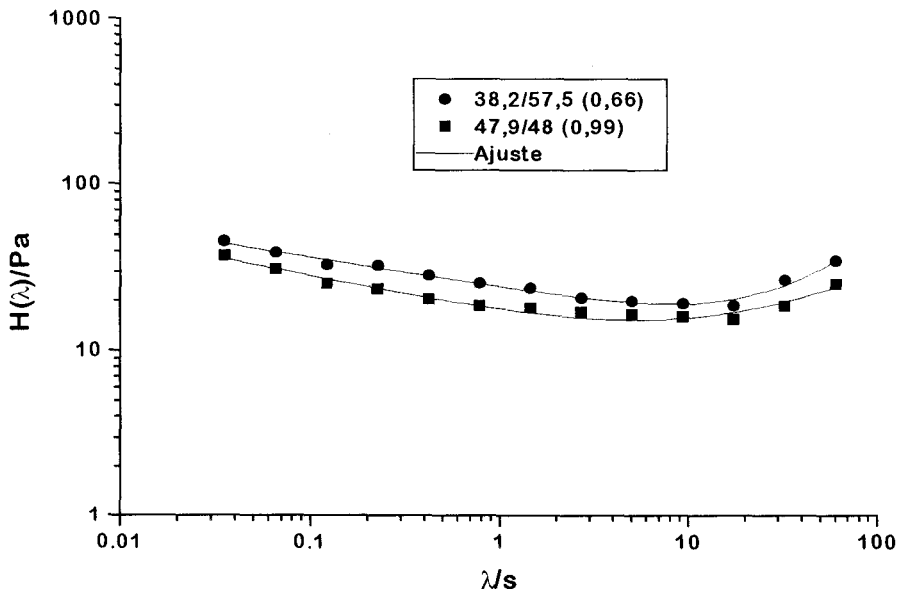


Fig. IV-2.12 Espectro de relajación y ajuste para sistemas con contenido en tolueno en torno al 5% en peso

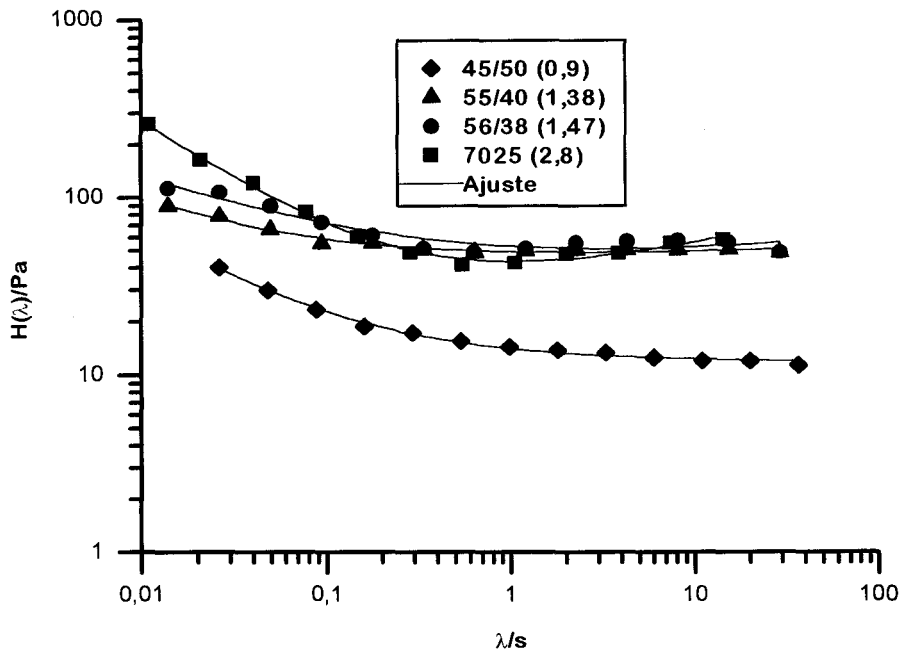


Fig. IV-2.13. Espectro de relajación y ajuste para sistemas con un contenido en tolueno del 5% en peso.

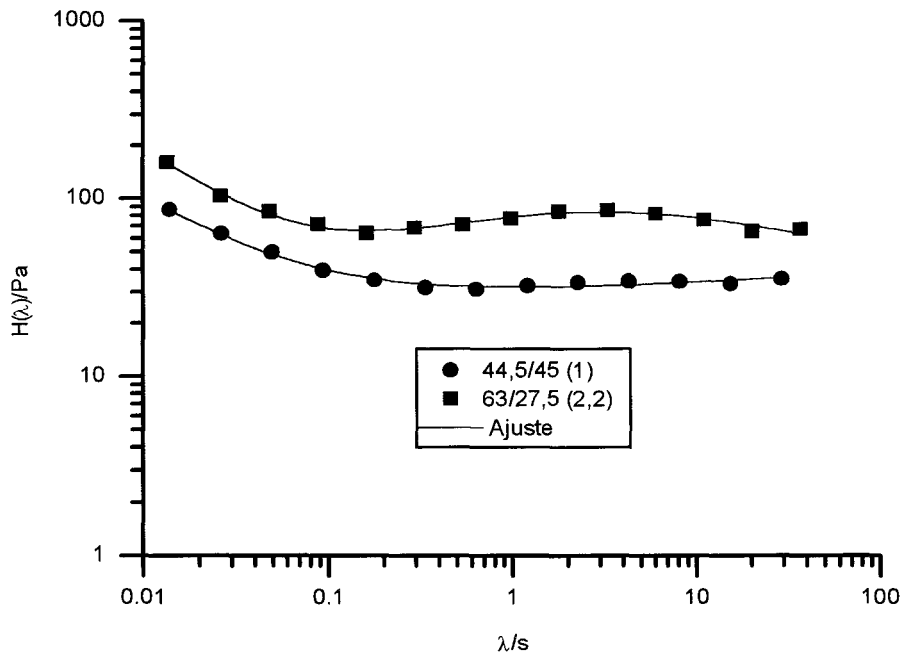


Fig. IV-2.14 Espectro de relajación y ajuste para sistemas con un contenido en tolueno en torno al 10% en peso

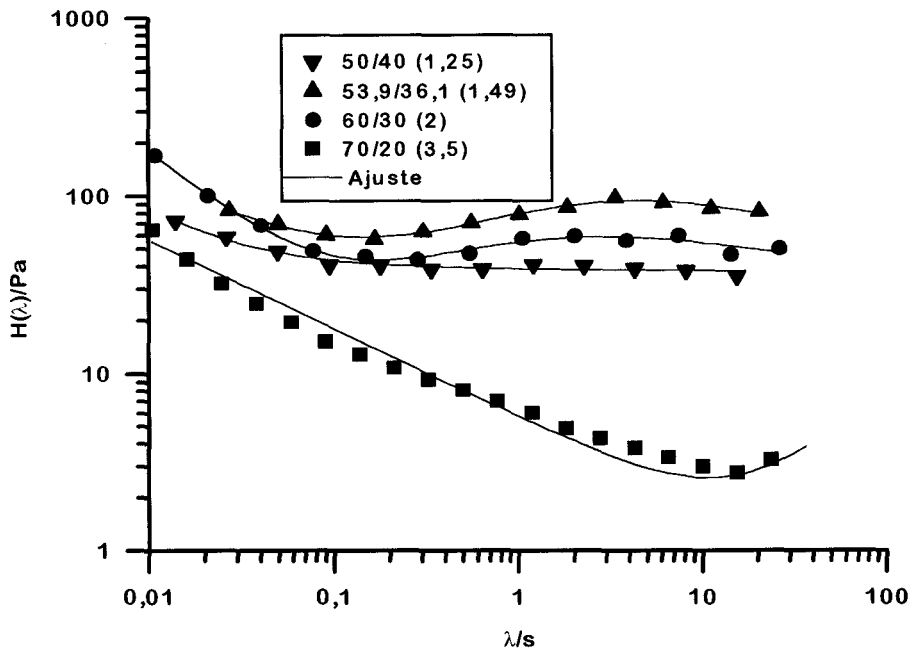


Fig. IV-2.15 Espectro de relajación y ajuste para sistemas con un contenido en tolueno del 10% en peso.

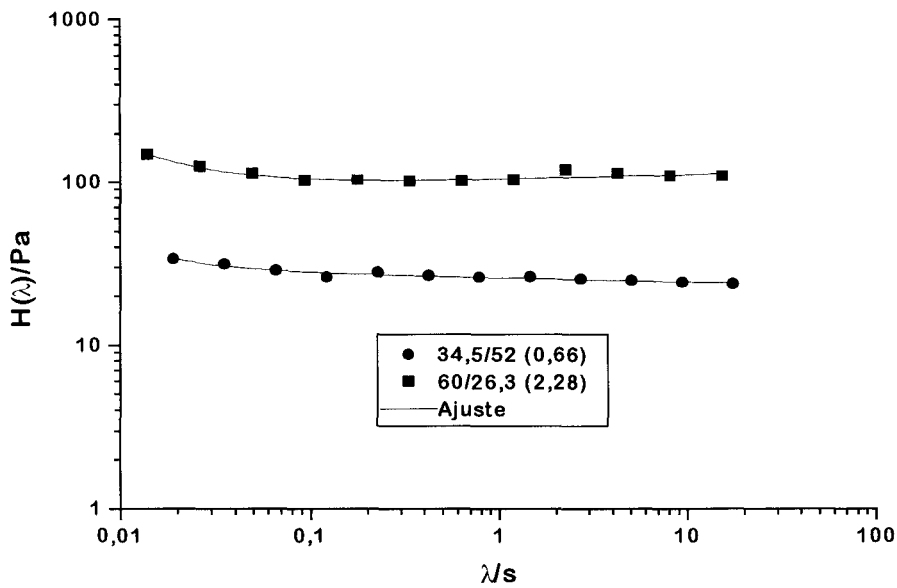


Fig. IV-2.16. Espectro de relajación y ajuste para sistemas con un contenido en tolueno comprendido entre el 10 y el 15% en peso.

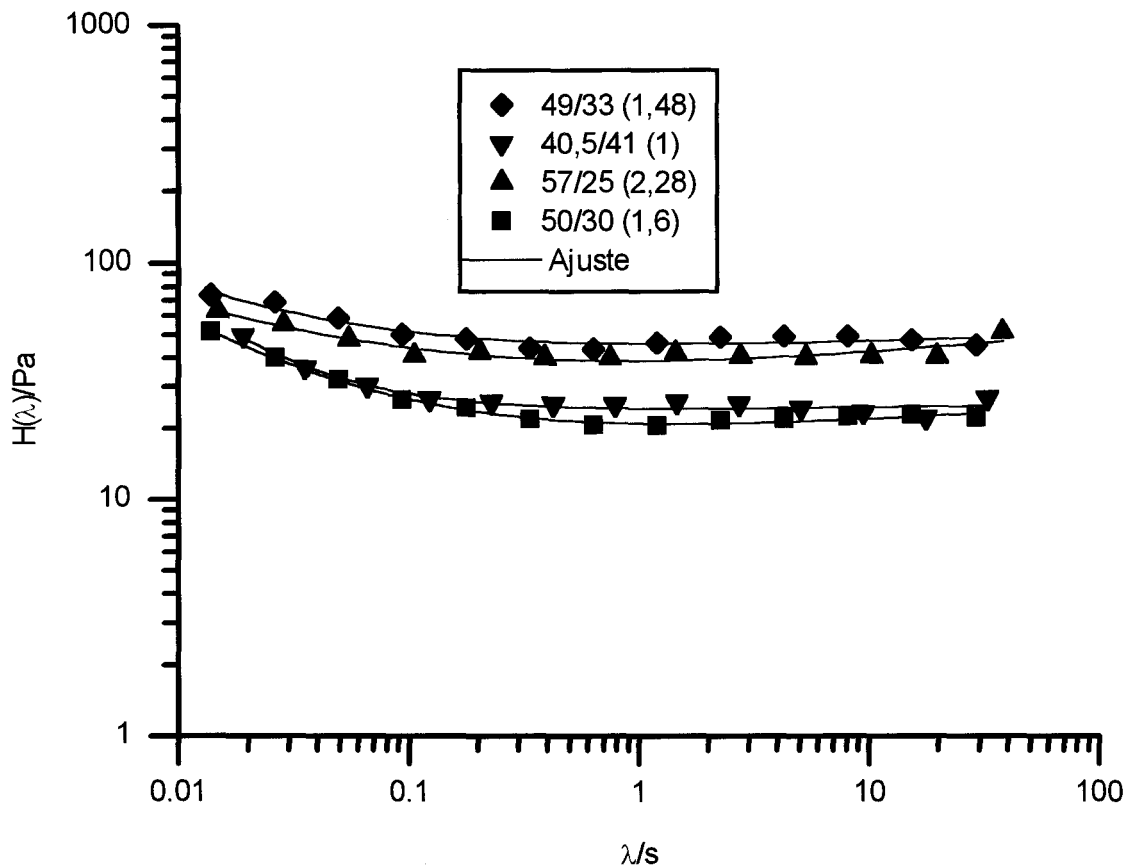


Fig. IV-2.17. Espectro de relajación y ajuste para sistemas con un contenido en tolueno superior al 15% en peso.

%tolueno	N101/agua	Sistema	α	β	λ_t	m	p	n
0,0	2,33	70/30	61,92	0,18		-0,16		1,25*
4,3	0,66	38,2/57,5	24,03	0,28		-0,18		1,08*
4,1	0,99	47,9/48,	16,03	1,76		-0,24		0,57*
5,0	0,90	45/50	3,01	14,60		-0,73		-0,01
5,0	1,38	55/40	4,88	44,36		-0,56		0,04
5,0	2,80	70/25	10,34	33,09		-0,70		0,21
6,0	1,47	56/38	17,79	35,30		-0,40		0,11
10,0	1,25	50/40	0,39	38,33		-1,05		-0,01
10,0	1,49	53,9/36,1	9,97	101,89	2,33	-0,55	0,89	0,60
10,0	2,00	60/30	3,51	112,61	0,81	-0,85	0,85	0,66
10,0	3,50	70/20	5,66	0,08		-0,50		1,00*
9,5	2,29	63/27,5	5,34	128,80	1,64	-0,77	0,72	0,45
10,5	1,00	44,5/45	2,42	29,48		-0,76		0,06
12,5	0,66	34,5/52	0,03	25,77		-1,31		-0,03
13,7	2,28	60/26	0,67	103,96		-1,04		0,03
18,0	1,48	49/33	3,34	42,24		-0,58		0,04
18,0	1,83	57/25	6,97	31,78		-0,42		0,096
18,5	1,00	40,5/41	0,53	23,75		-0,98		0,01
20,0	1,60	50/30	2,33	18,60		-0,65		0,06

Tabla IV-2.7. Parámetros de ajuste correspondientes a la ecuación IV-2.4.

* Valores degenerados

A relación tensioactivo/agua constante se encuentra que, independientemente del valor de ésta cuando el contenido en tolueno es inferior al 5% en peso los valores de α son superiores a los de β y los de la pendiente "n" aparecen degenerados. Para relaciones tensioactivo/agua

superiores a 1 se disponen de puntos suficientes para extraer conclusiones encontrándose valores máximos de la pendiente de la zona plateau en sistemas con un contenido en tolueno en torno al 10% en peso. A título de ejemplo se presentan las figuras IV-2.18 y IV-2.19.

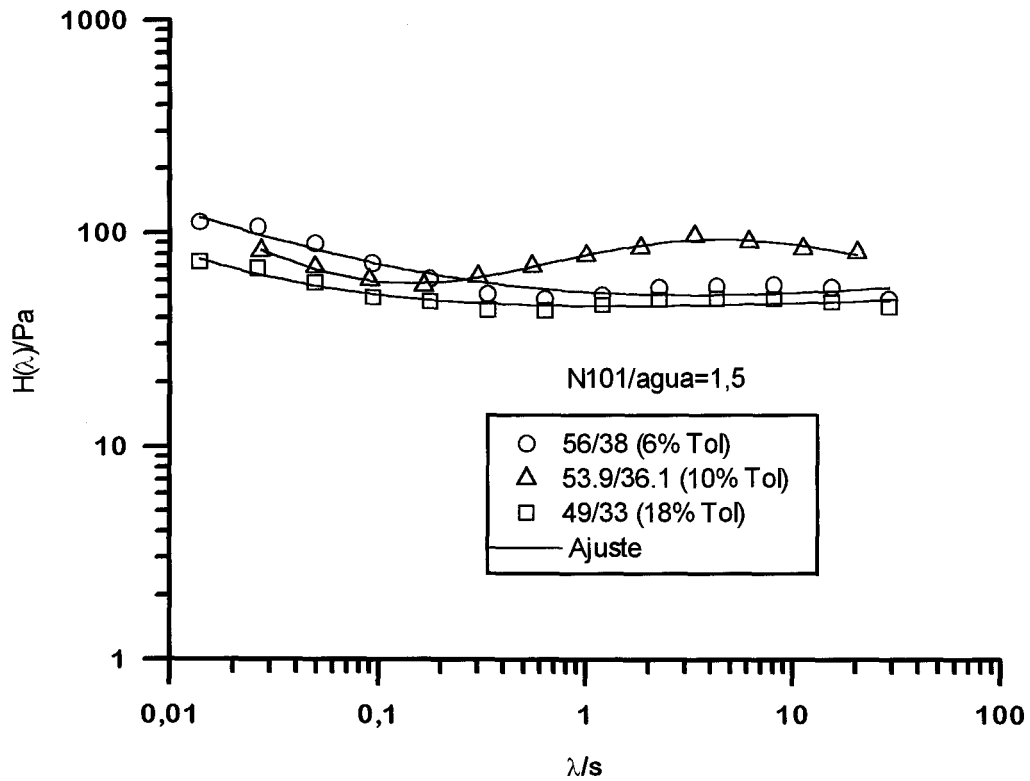


Fig. IV-2.18 Espectros de relajación y ajustes de los mismos para sistemas que poseen una misma relación tensioactivo/agua

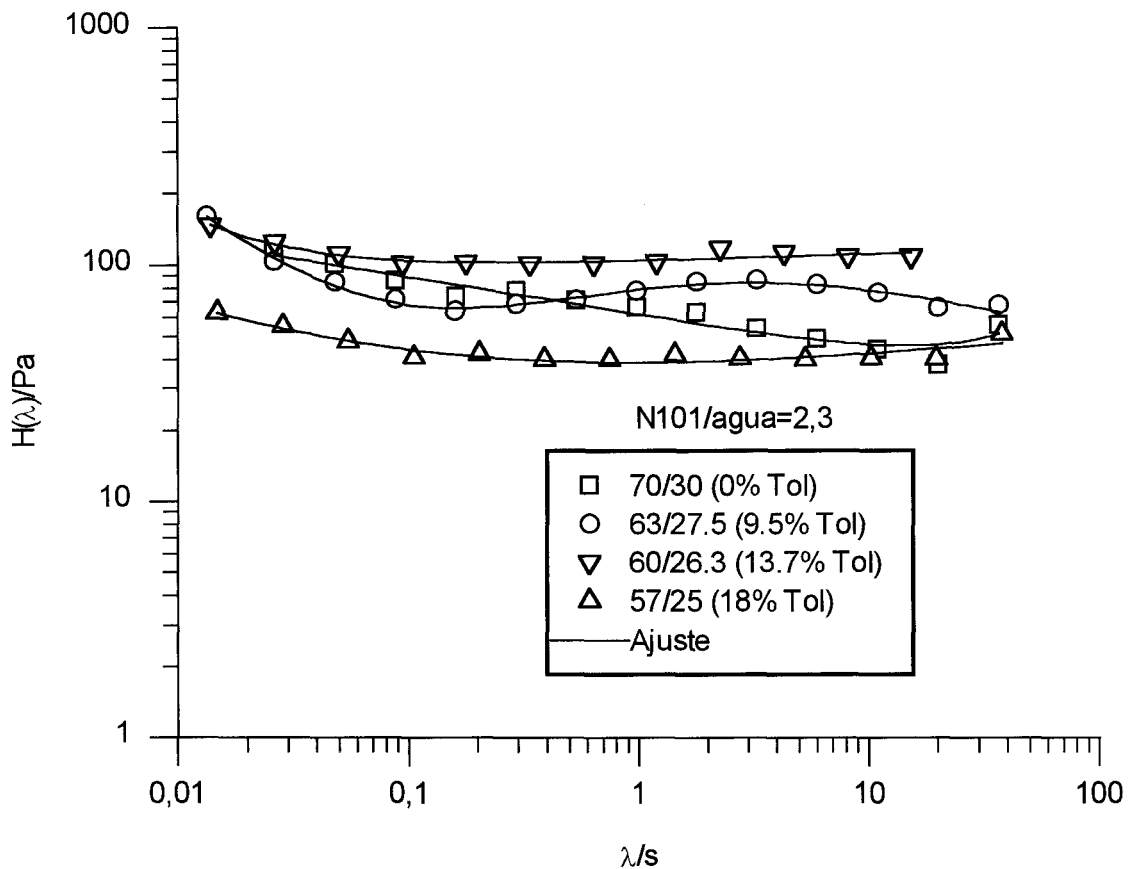


Fig. IV-2.19 Espectros de relajación y ajustes de los mismos para sistemas que poseen una misma relación tensioactivo/agua

2.2 DISPERSIONES DE CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

Los espectros normalizados de las dispersiones de cristales líquidos laminares, calculados a partir del método de regresión lineal, se muestran en las figuras IV-2.20 a IV-2.22 en función de la concentración de tensioactivo. Al igual que en los sistemas de estructura líquido cristalina laminar se representan en las mismas gráficas los ajustes correspondientes a la ecuación [IV-2.4]. Los parámetros de dicho ajuste se muestran en la tabla IV-2.8.

Los espectros de los sistemas que contienen 20% de tensioactivo se presentan en las figuras IV-2.20 y IV-2.21.

De los sistemas que tienen una relación tensioactivo/agua en torno a 0,3, el de menor contenido en tolueno (20/70) presenta un espectro parecido al de algunos cristales líquidos ya estudiados, de forma que muestra una zona de transición poco definida y una zona plateau amplia con pendiente positiva. No obstante, es importante destacar que el valor de $H(\lambda)$ es muy inferior al de los sistemas de estructura líquido cristalina laminar.

Un 5% adicional de tolueno (20/65) provoca una gran diferencia en la forma del espectro, apareciendo la zona de relajación terminal a altos tiempos de relajación. Por otro lado, obsérvese que se produce un cambio de signo en la pendiente de la zona plateau, de +0,2 a -0,7.

En las mismas circunstancias de relación tensioactivo/agua pero, con un mayor contenido en tolueno el espectro resultante es similar al anterior pero la zona de relajación terminal se describe mejor en este caso. La velocidad a la que se produce la caída en dicha zona es ligeramente superior para este sistema como queda de manifiesto por los valores del parámetro asociado "p". El inicio de la zona de transición está muy marcado como se puede comprobar con el valor de su pendiente. Respecto a la zona plateau, subrayar que el parámetro asociado "n" toma valores aún más negativos (-0,99).

A medida que aumenta el contenido en tolueno el valor de $H(\lambda)$ tiende a disminuir en el intervalo de λ correspondientes a la zona plateau, disminuyendo la extensión de dicha zona.

Cuando el contenido en tolueno es aún mayor (20/50) pero también la relación tensioactivo/agua, el espectro que se obtiene vuelve a caracterizarse por presentar únicamente una zona de transición, muy poco definida, y una amplia zona plateau de pendiente positiva muy suave.

Los espectros de los sistemas que contienen 25% de tensioactivo sólo muestran zona plateau, de pendiente positiva similar en ambos casos. Estas pendientes junto con la del sistema 20/70 son las más altas de las observadas para las dispersiones indicando un mayor nivel de interacciones entre las unidades de flujo estructurales para las dispersiones dominadas en su medio continuo por la mesofase laminar si se comparan con las dispersiones con un medio continuo micelar.

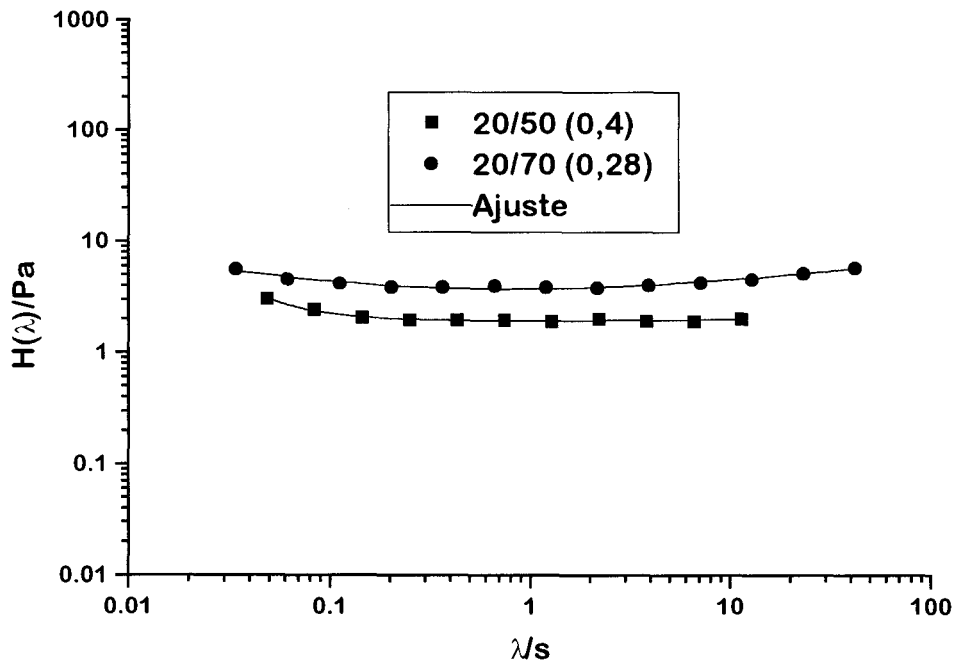


Fig. IV-2.20 Espectro de relajación de dispersiones líquido-cristalinas laminares que contienen 20% de tensioactivo

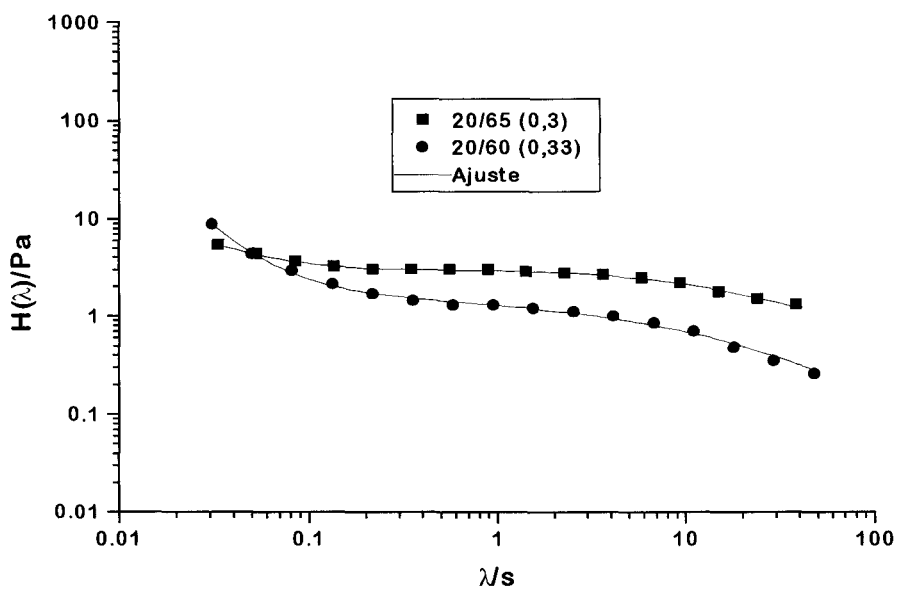


Fig. IV-2.21 Espectro de relajación de dispersiones líquido-cristalinas laminares que contienen 20% de tensioactivo

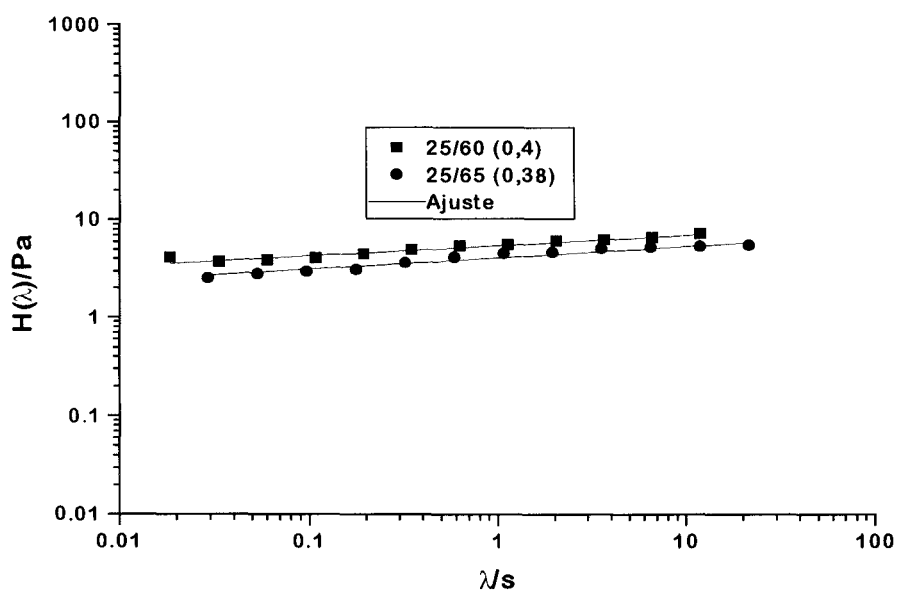


Fig. IV-2.22 Espectro de relajación de dispersiones líquido-cristalinas laminares que contienen 25% de tensioactivo

%tolueno	Sistema	N101/agua	α	β	λ_t	m	p	n
10	20/70	0,28	1,27	2,55	-	-0,37	-	0,20
15	20/65	0,30	0,64	20,42	9,37	-1,83	-0,82	-0,70
20	20/60	0,33	0,11	18,38	18,51	-2,83	-0,89	-0,99
30	20/50	0,40	0,01	1,90	-	-1,47	-	0,02
10	25/65	0,38	-	4,12	-	-	-	0,12
15	25/60	0,40	-	5,46	-	-	-	0,11

Tabla IV-2.8 Parámetros de ajuste correspondientes a la ecuación IV-2.4

3. ENSAYOS DE FLUENCIA Y RECUPERACION

En el apéndice B se representan los resultados experimentales de los ensayos de fluencia y recuperación para cada uno de los sistemas estudiados

3.1. BARRIDOS DE ESFUERZOS

En el dominio viscoelástico lineal las funciones que describen el comportamiento reológico no dependen de la magnitud del esfuerzo aplicado. Uno de los métodos que se suelen utilizar para estimar la zona viscoelástica lineal en ensayos de fluencia consiste en realizar un barrido de esfuerzos de cizalla asociándola al intervalo de esfuerzos en que la capacitancia J se mantiene constante. En este estudio se ha seguido este método por su rapidez aunque debe reconocerse que no es el método ideal para determinar el intervalo viscoelástico lineal en fluencia. Esto es debido a que el éxito del ensayo depende de que la rampa de subida del esfuerzo de cizalla garantice que cada valor experimental de J se obtenga al aplicar siempre los esfuerzos durante un mismo período de tiempo. Por todo ello, todo lo que se puede conseguir con este método es una estimación orientativa de la extensión del dominio viscoelástico lineal, siendo arriesgado establecer comparaciones de los esfuerzos críticos obtenidos.

Hay que hacer notar que no ha sido posible efectuar el estudio viscoelástico lineal mediante ensayos de fluencia a las dispersiones y los sistemas de estructura líquido-cristalina laminar: 38,2/57,5; 45/50; 56/38; 49/33 y 57/25 al no mostrar un intervalo viscoelástico lineal aceptable.

Los valores del esfuerzo crítico de los sistemas que han presentado un comportamiento viscoelástico lineal han sido siempre inferiores a 8 Pa.

3.2 ENSAYOS DE FLUENCIA

En las figuras IV-3.1 a IV-3.6 se muestran las curvas de fluencia obtenidas para sistemas con un contenido en tolueno similar.

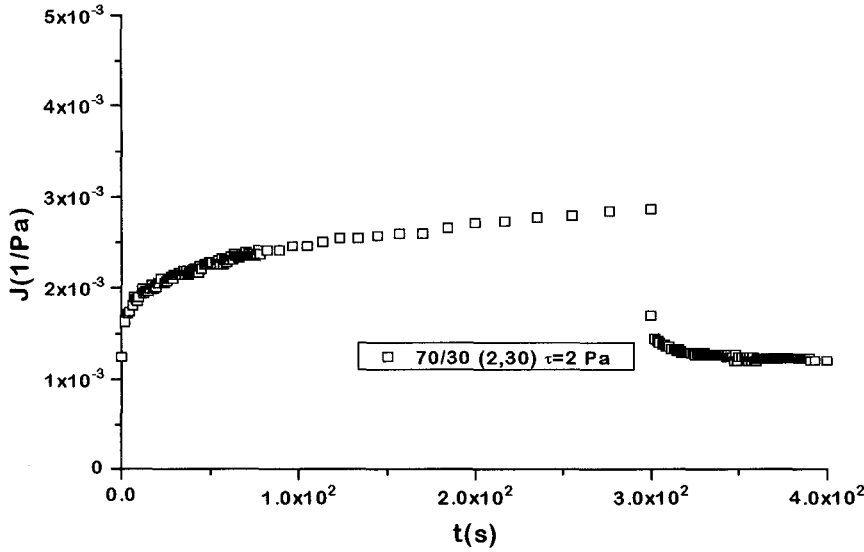


Fig. IV-3.1 Curva de fluencia y recuperación para un sistema binario. En la gráfica se indica el esfuerzo aplicado durante el ensayo

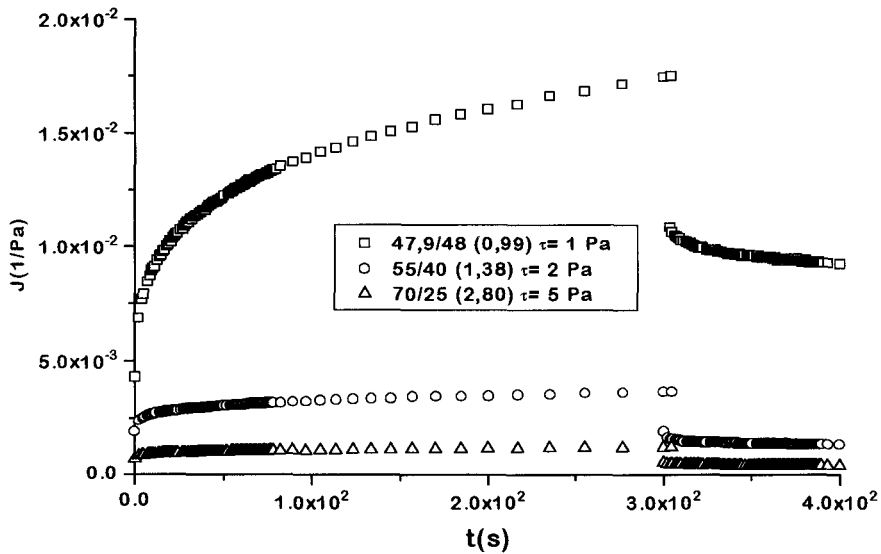


Fig. IV-3.2 Curva de fluencia y recuperación para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno en torno al 5% en peso. En la gráfica se indican los esfuerzos aplicados durante el ensayo

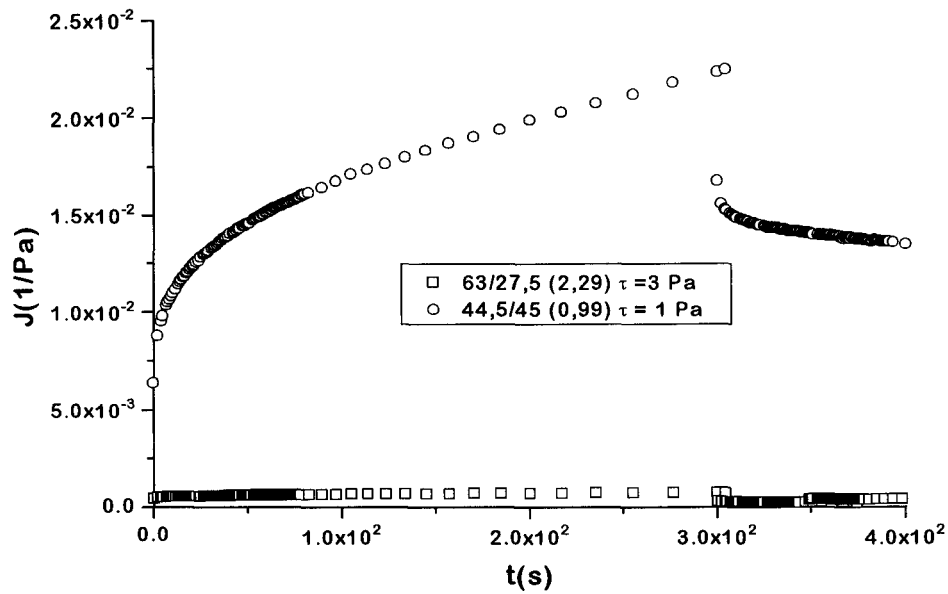


Fig. IV-3.3 Curva de fluencia y recuperación para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno en torno al 10% en peso. En la gráfica se indican los esfuerzos aplicados durante el ensayo.

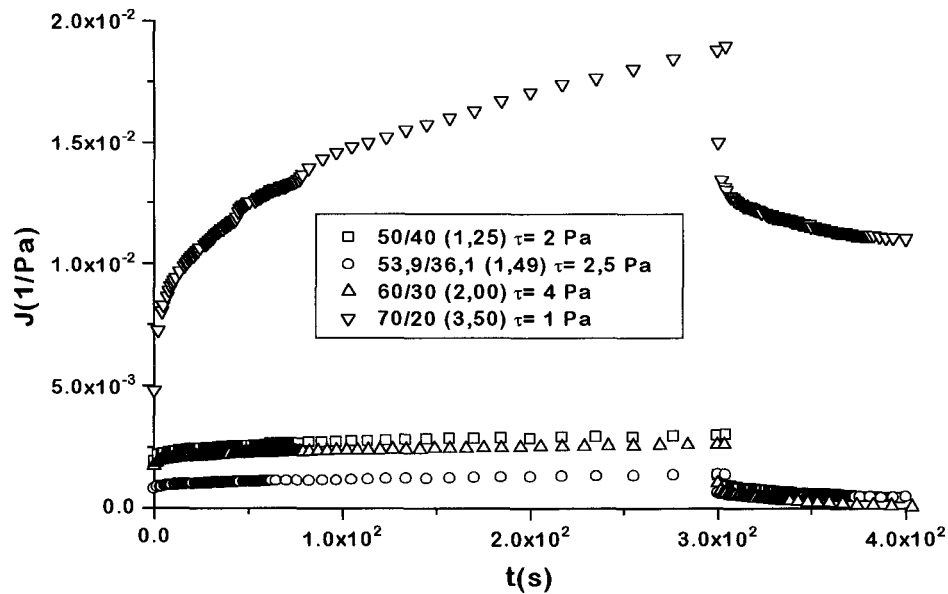


Fig. IV-3.4 Curva de fluencia y recuperación para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno del 10% en peso. En la gráfica se indican los esfuerzos aplicados durante el ensayo

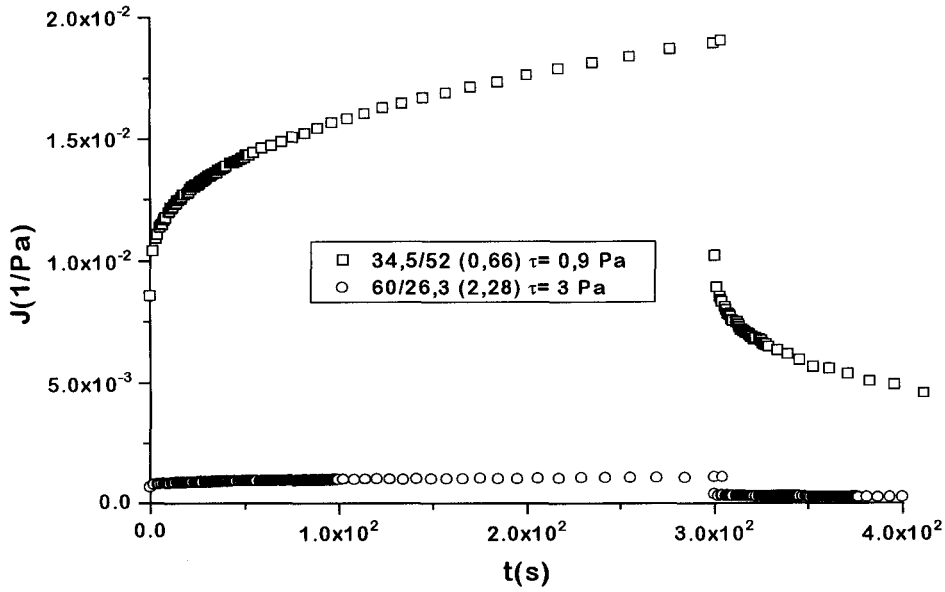


Fig. IV-3.5 Curva de fluencia y recuperación para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno comprendido entre el 10 y el 15% en peso. En la gráfica se indican los esfuerzos aplicados durante el ensayo

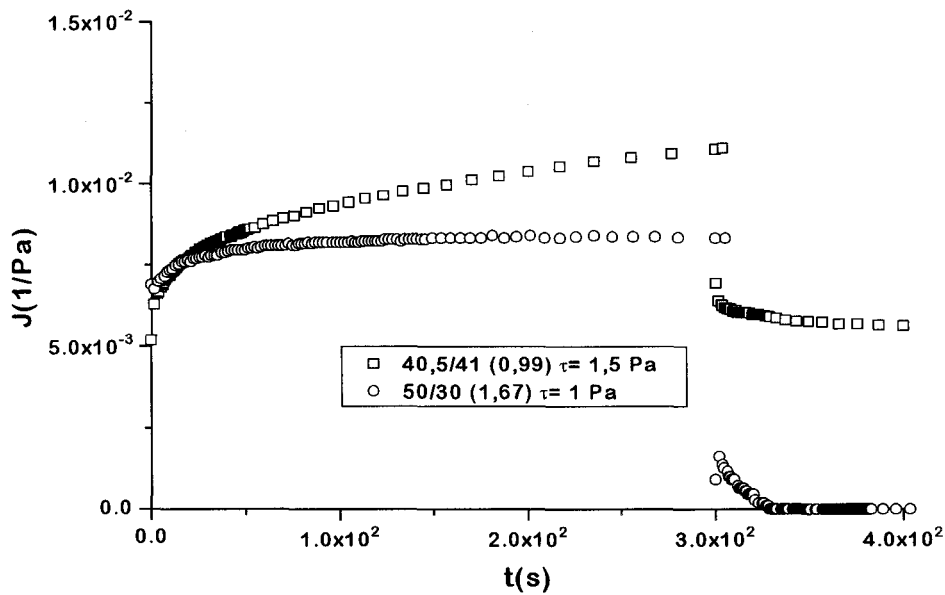


Fig. IV-3.6 Curva de fluencia y recuperación para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno superior al 15% en peso. En la gráfica se indican los esfuerzos aplicados durante el ensayo

Los sistemas con un contenido en tolueno en torno al 5% en peso (fig. IV-3.2) presentan un descenso de la capacitancia con la relación tensioactivo/agua conforme ésta última aumenta.

En los sistemas que contienen un porcentaje de tolueno del 10% se encuentra una tendencia a alcanzar un mínimo de la capacitancia para una relación N101/agua del orden de 2,3. Los mayores valores se dan para la menor y mayor relación N-101/agua, cuando aparecen respectivamente una estructura laminar monofásica con exceso de agua y una estructura laminar que se debe estar reorganizando para propiciar la transición a una fase L_2 .

Cuando el contenido en tolueno es superior al 10% (figs. IV-3.5 y IV-3.6) se observa una dependencia similar con la relación tensioactivo/agua a la que presentan los sistemas con 5% de tolueno.

Si se comparan los resultados del sistema binario 70/30 con los obtenidos en ternarios que tienen aproximadamente la misma relación tensioactivo/agua, 2,3, se observa que el sistema binario muestra valores de la capacitancia muy superiores a los sistemas ternarios.

Es importante hacer notar que las respuestas encontradas son coherentes con la dependencia observada en los ensayos dinámicos, respecto a la relación N-101/agua. En general, los sistemas de mayor G' y menor tangente de pérdidas muestran ahora los menores valores de capacitancia..

3.3 ENSAYOS DE RECUPERACION

Con el objeto de conocer el grado de recuperación de cada sistema se elimina el esfuerzo aplicado una vez que la capacitancia llega a ser lineal con el tiempo. En todos los casos se observa una caída inicial de la capacitancia, hasta que ésta alcanza un valor de equilibrio que no varía de forma apreciable con el tiempo. Un comportamiento elástico

ideal implica un valor de equilibrio nulo, mientras que una recuperación nula es propia de un comportamiento viscoso ideal. Para materiales viscoelásticos, cuanto mayor sea la recuperación, es decir, menor el valor de equilibrio, mayor es la componente elástica. En las figuras IV-3.1 a IV-3.6 se muestran los valores medios de los replicados para sistemas con un contenido en tolueno similar.

Si se determina el grado de recuperación como:

$$\% \text{Recuperación} = [(J_a - J_b) / J_a] 100 \quad \text{[IV-3.1]}$$

siendo J_a el valor de la capacitancia en el momento de cesar la aplicación del esfuerzo y J_b el valor de J cuando finaliza el ensayo de recuperación, se encuentra (ver tabla IV-3.1) que el porcentaje de recuperación aumenta con la relación tensioactivo/agua para los sistemas con un 5% de tolueno. Para contenidos del 10% y superiores a éste el porcentaje máximo de recuperación se alcanza a relación tensioactivo/agua intermedia. En cualquier caso, no deja de ser sorprendente que el mayor porcentaje de recuperación lo consiga el sistema 50/30, con un elevado contenido en tolueno y localizado en zona próxima a la desaparición de la mesofase laminar monofásica.

Sistema	%Recuperación	N-101/agua	% Tolueno
70/30	55	2,33	0
47,9/48	47	0,99	4,1
55/40	63	1,38	5
70/25	67	2,8	5
44,5/45	40	1	10,5
63/27,5	46	2,29	9,5
50/40	85	1,25	10
53,9/36,1	66	1,49	10
60/30	96	2	10
70/20	42	3,5	10
34,5/52	74	0,66	12,5
60/26,3	77	2,28	13,7
40,5/41	49	1	18,5
50/30	100	1,6	20

Tabla IV-3.1 Valores del porcentaje de recuperación de los sistemas estudiados

4. ESPECTROS DE RETARDACION

Como se comentó en la sección de antecedentes bibliográficos se han obtenido los espectros de retardación aplicando el método de regularización de Tikhonov a los datos experimentales de fluencia.

Para comprobar que el espectro tiene validez tanto cualitativa como cuantitativamente se ha recalculado a partir de los valores (J_i, λ'_i) la función $J(t)$ utilizando el modelo de Kelvin-Voigt generalizado:

$$J(t) = J_g + \left[\sum_{i=1}^n J_i (1 - \exp(-t/\lambda'_i)) \right] + t/\eta_0 \quad \text{[IV-4.1]}$$

En las figuras IV-4.1 a IV-4.7 se muestran algunos ejemplos en los que se pone de manifiesto el alto grado de ajuste en el recálculo, presentándose en las tablas IV-4.1 a IV-4.7 los valores correspondientes de (J_i, λ'_i)

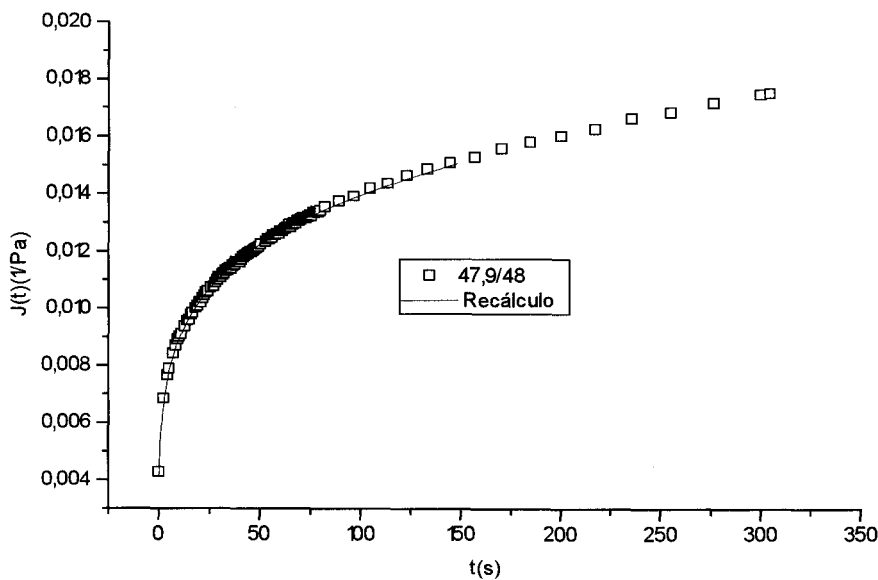


Fig. IV-4.1 Recálculo de la capacitancia a partir del espectro de retardación

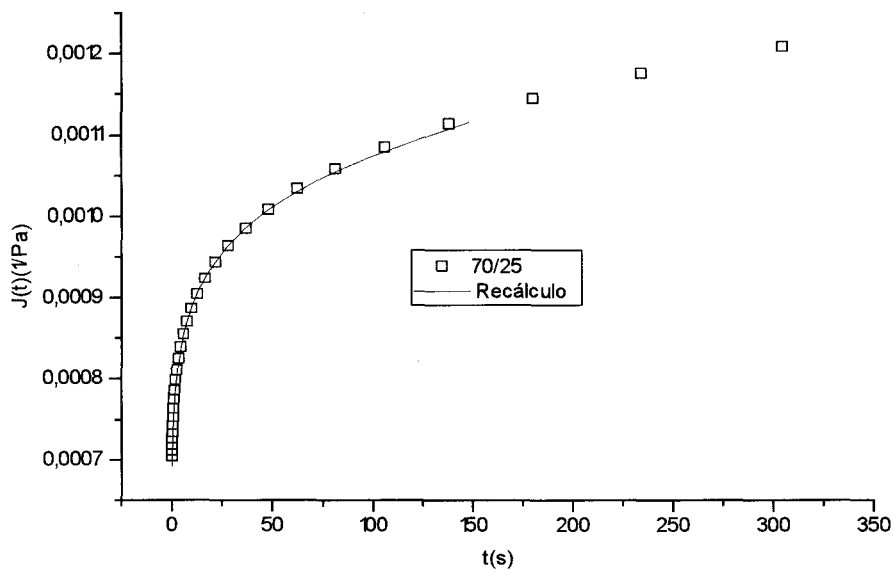


Fig. IV-4.2 Recálculo de la capacitancia a partir del espectro de retardación

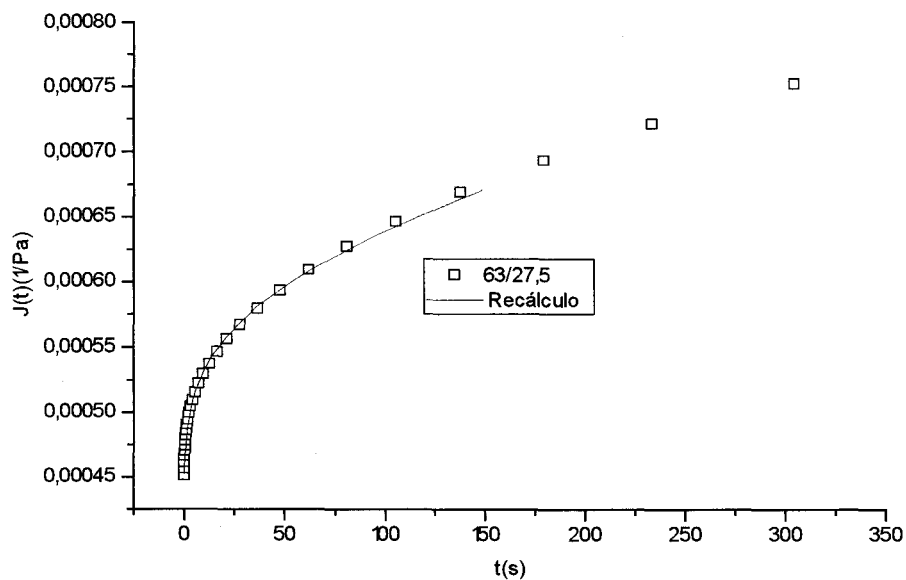


Fig. IV-4.3 Recálculo de la capacitancia a partir del espectro de retardación

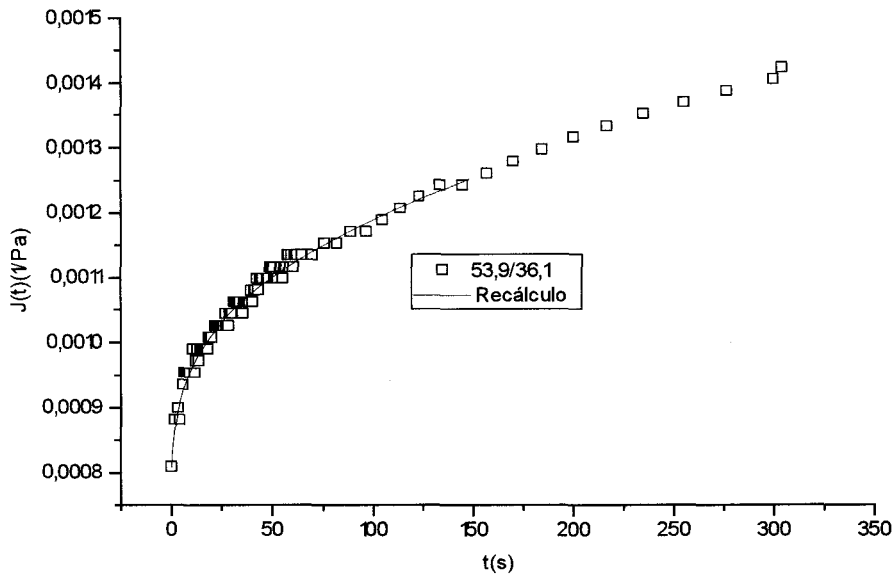


Fig. IV-4.4 Recálculo de la capacitancia a partir del espectro de retardación

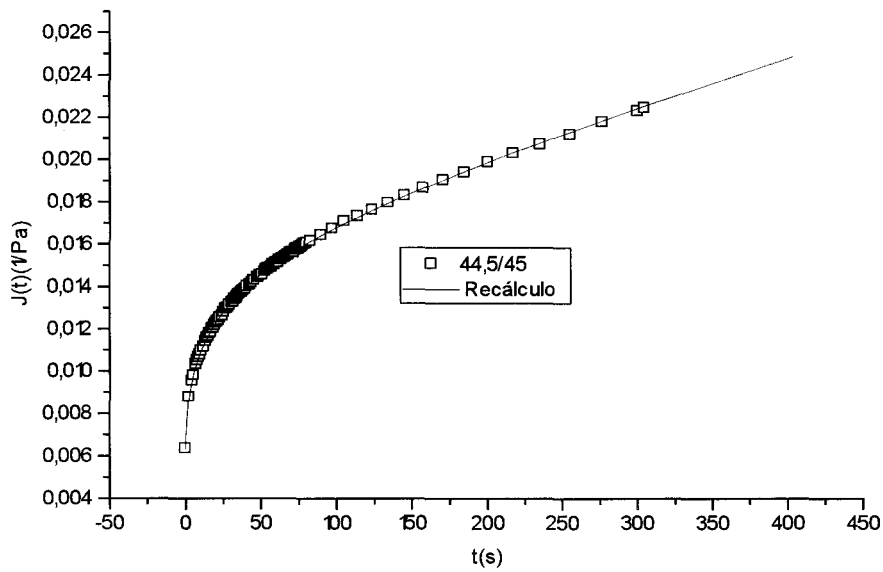


Fig. IV-4.5 Recálculo de la capacitancia a partir del espectro de retardación

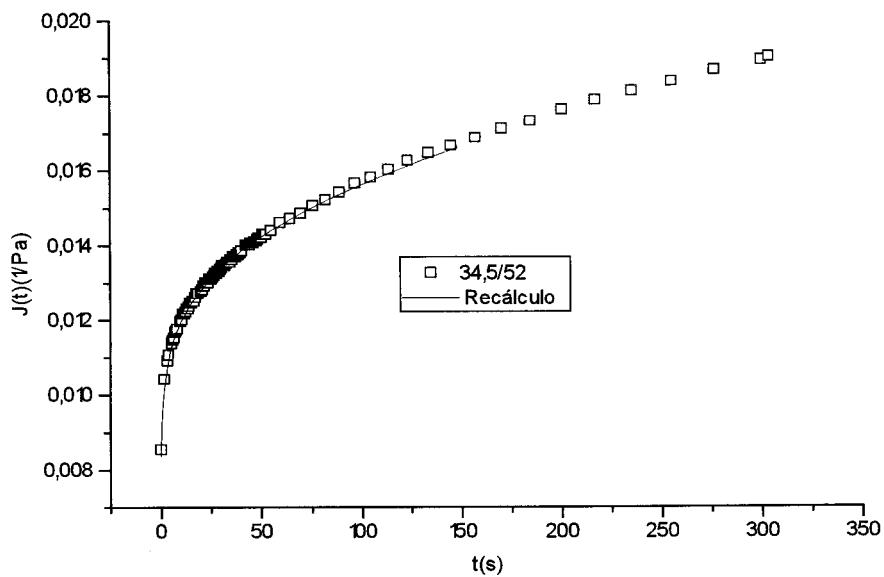


Fig. IV-4.6 Recálculo de la capacitancia a partir del espectro de retardación

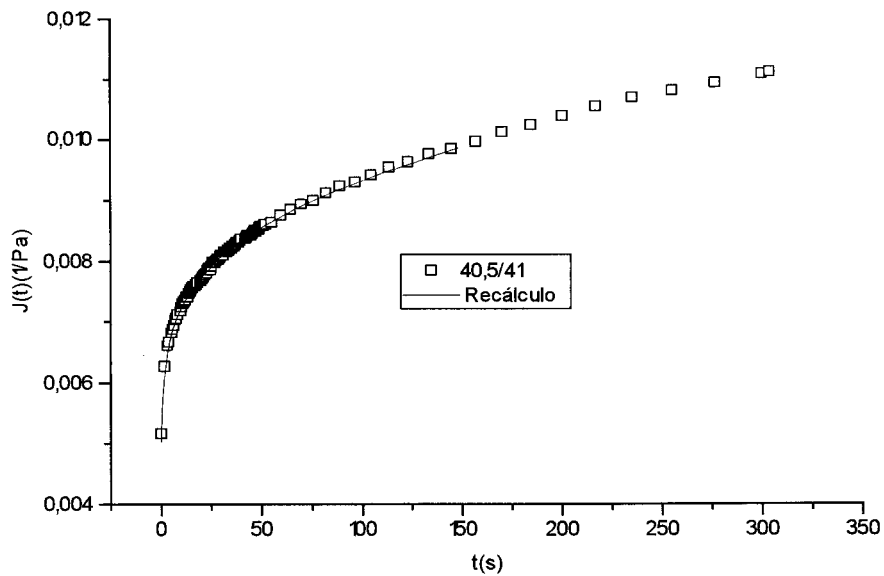


Fig. IV-4.7 Recálculo de la capacitancia a partir del espectro de retardación

J_i	λ'_i
0,12619	0,00049
0,17475	0,00055
0,24201	0,00061
0,33516	0,00067
0,46416	0,00073
0,64281	0,00079
0,89022	0,00084
1,23285	0,0009
1,70735	0,00095
2,36449	0,001
3,27455	0,00106
4,53488	0,00111
6,28029	0,00115
8,69749	0,0012
12,04503	0,00125
16,68099	0,00129
23,10127	0,00134
31,9927	0,00138
44,30625	0,00142
61,3591	0,00146
84,97535	0,0015
117,6811	0,00154
162,975	0,00158
225,7017	0,00162

Tabla IV-4.1 Valores de (J_i, λ'_i) para el sistema 47,9/48

J_i	λ'_i
0,17475	0,00002
0,24201	0,00003
0,33516	0,00003
0,46416	0,00003
0,64281	0,00003
0,89022	0,00003
1,23285	0,00004
1,70735	0,00004
2,36449	0,00004
3,27455	0,00004
4,53488	0,00004
6,28029	0,00005
8,69749	0,00005
12,04503	0,00005
16,68099	0,00005
23,10127	0,00005
31,9927	0,00005
44,30625	0,00006
61,3591	0,00006
84,97535	0,00006
117,6811	0,00006
162,975	0,00006
225,7017	0,00006

Tabla IV-4.2 Valores de (J_i, λ'_i) para el sistema 70/25

J_i	λ'_i
0,17475	0,00001
0,24201	0,00001
0,33516	0,00001
0,46416	0,00001
0,64281	0,00001
0,89022	0,00001
1,23285	0,00001
1,70735	0,00002
2,36449	0,00002
3,27455	0,00002
4,53488	0,00002
6,28029	0,00002
8,69749	0,00002
12,04503	0,00002
16,68099	0,00002
23,10127	0,00002
31,9927	0,00002
44,30625	0,00002
61,3591	0,00002
84,97535	0,00002
117,6811	0,00002
162,975	0,00002
225,7017	0,00002

Tabla IV-4.3 Valores de (J_i, λ'_i) para el sistema 63/27,5

J_i	λ'_i
0,17475	0,00001
0,24201	0,00002
0,33516	0,00002
0,46416	0,00002
0,64281	0,00002
0,89022	0,00002
1,23285	0,00003
1,70735	0,00003
2,36449	0,00003
3,27455	0,00003
4,53488	0,00003
6,28029	0,00004
8,69749	0,00004
12,04503	0,00004
16,68099	0,00004
23,10127	0,00004
31,9927	0,00005
44,30625	0,00005
61,3591	0,00005
84,97535	0,00005
117,6811	0,00005
162,975	0,00005
225,7017	0,00006

Tabla IV-4.4 Valores de (J_i, λ'_i) para el sistema 53,9/36,1

J_i	λ'_i
0,14175	0,00046
0,20092	0,00052
0,2848	0,00058
0,4037	0,00064
0,57224	0,00071
0,81113	0,00076
1,14976	0,00082
1,62975	0,00088
2,31013	0,00094
3,27455	0,00099
4,64159	0,00105
6,57934	0,0011
9,32603	0,00115
13,2194	0,0012
18,73816	0,00125
26,56085	0,0013
37,64939	0,00135
53,36702	0,00139
75,64635	0,00144
107,2267	0,00148
151,991	0,00153
215,4433	0,00157

Tabla IV-4.5 Valores de (J_i, λ'_i) para el sistema 44,5/45

J_i	λ'_i
0,17475	0,00049
0,24201	0,00053
0,33516	0,00057
0,46416	0,00061
0,64281	0,00064
0,89022	0,00068
1,23285	0,0007
1,70735	0,00073
2,36449	0,00076
3,27455	0,00078
4,53488	0,0008
6,28029	0,00082
8,69749	0,00084
12,04503	0,00086
16,68099	0,00088
23,10127	0,00089
31,9927	0,00091
44,30625	0,00092
61,3591	0,00094
84,97535	0,00096
117,6811	0,00098
162,975	0,00099
225,7017	0,00101

Tabla IV-4.6 Valores de (J_i, λ'_i) para el sistema 34,5/42

J_i	λ'_i
0,17475	0,0003
0,24201	0,00033
0,33516	0,00035
0,46416	0,00037
0,64281	0,00039
0,89022	0,00041
1,23285	0,00042
1,70735	0,00044
2,36449	0,00046
3,27455	0,00047
4,53488	0,00048
6,28029	0,0005
8,69749	0,00051
12,04503	0,00052
16,68099	0,00053
23,10127	0,00054
31,9927	0,00056
44,30625	0,00057
61,3591	0,00058
84,97535	0,00059
117,6811	0,0006
162,975	0,00061
225,7017	0,00063

Tabla IV-4.7 Valores de (J_i, λ'_i) para el sistema 40,5/41

En las figuras IV-4.8 a IV-4.13 se muestran los espectros de retardación obtenidos mediante el método de regularización para sistemas de estructura líquido-cristalina laminar con un contenido en tolueno similar.

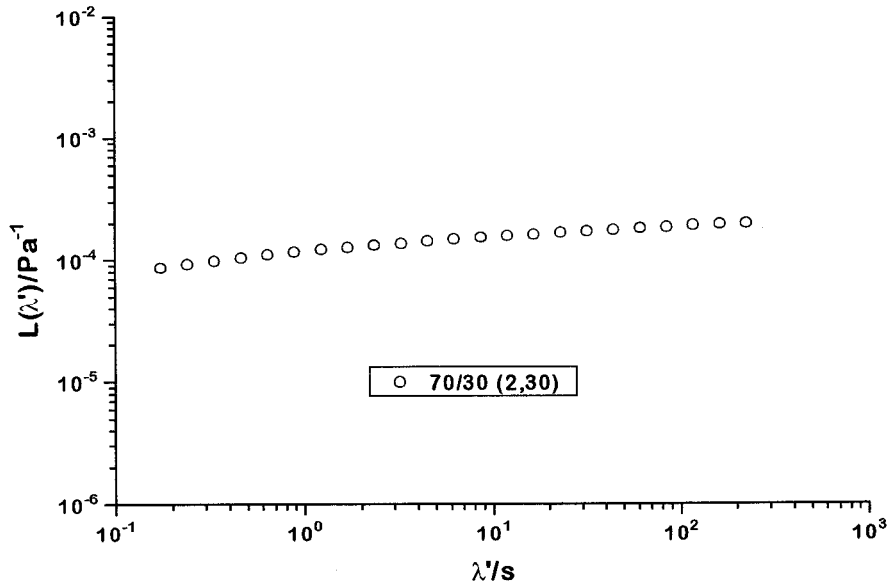


Fig. IV-4.8 Espectro de retardación para un sistema binario.

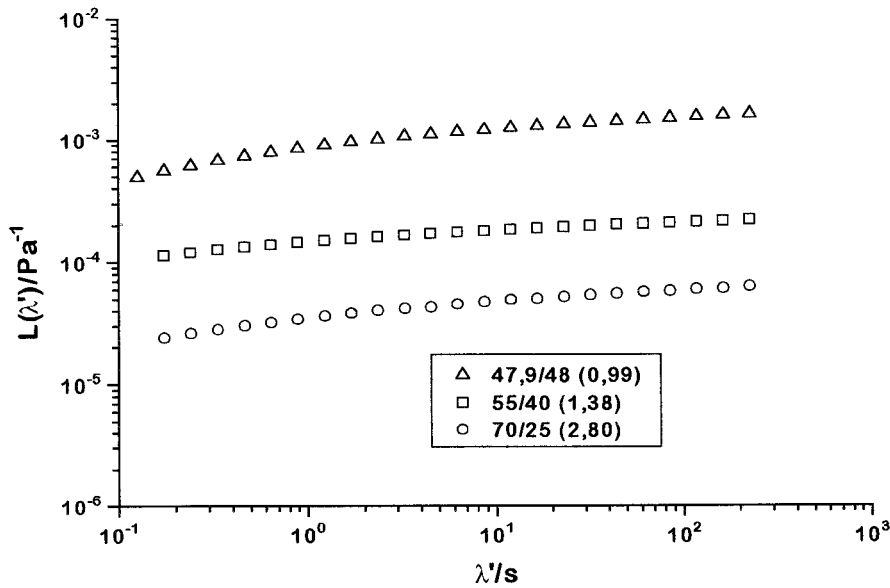


Fig. IV-4.9 Espectros de retardación para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno entorno al 5% en peso.

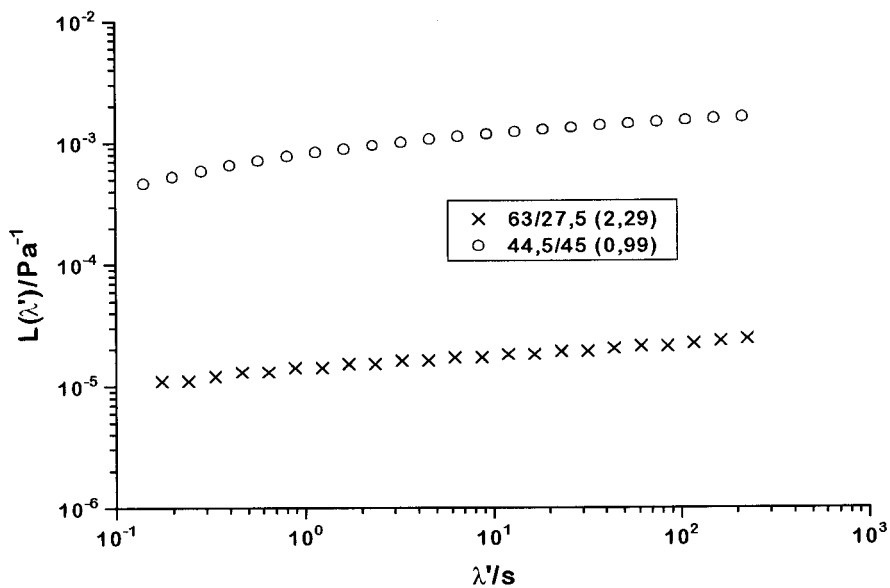


Fig. IV-4.10 Espectros de retardación para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno cercano al 10% en peso.

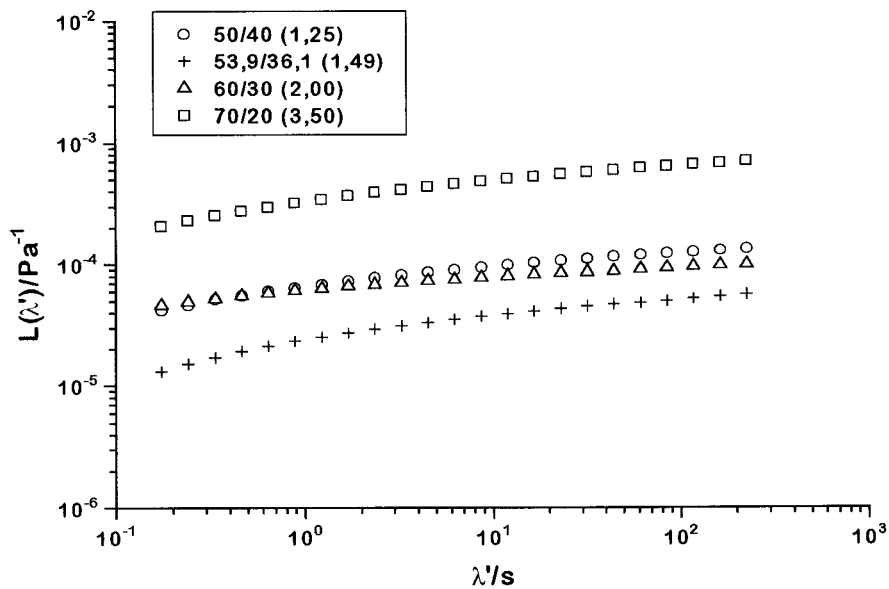


Fig. IV-4.11 Espectros de retardación para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno del 10% en peso.

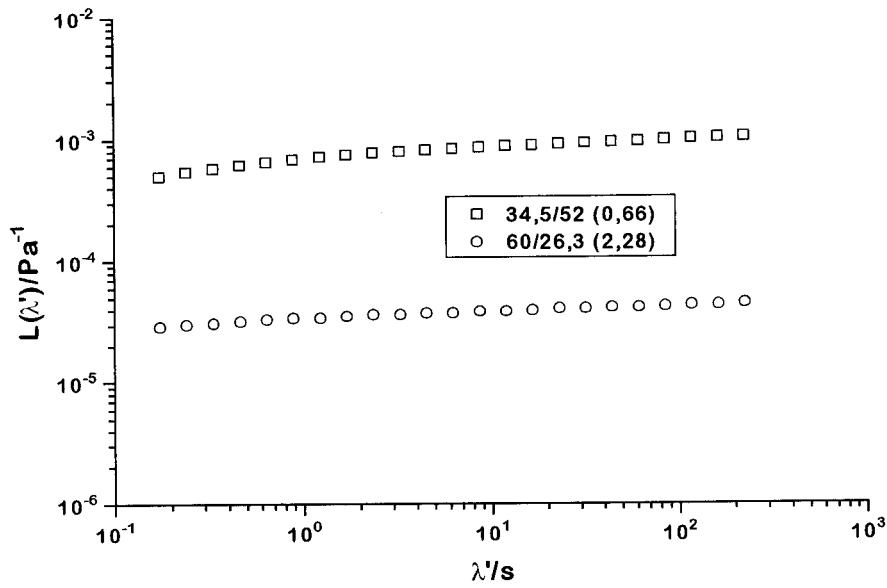


Fig. IV-4.12 Espectros de retardación para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno comprendido entre el 10 y el 15% en peso.

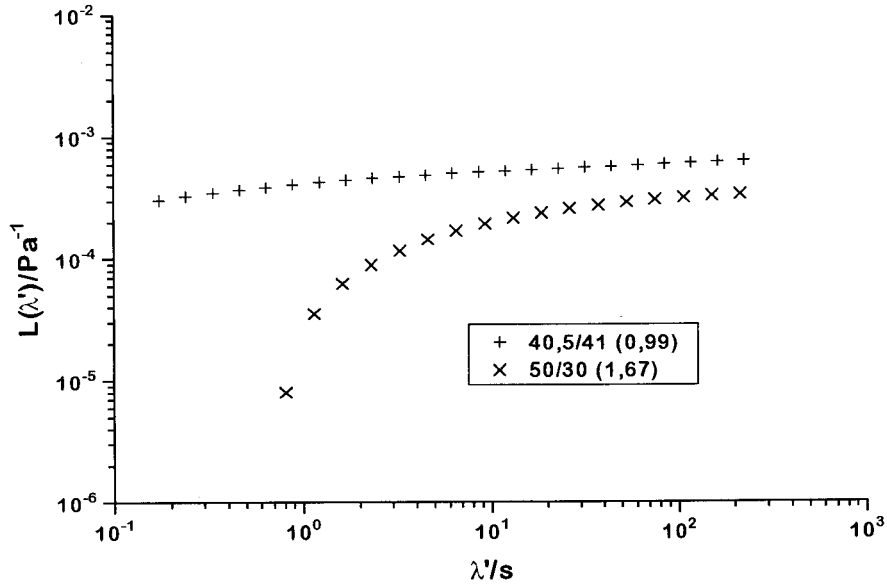


Fig. IV-4.13 Espectros de retardación para sistemas líquido-cristalinos laminares con un contenido en tolueno superior al 15% en peso.

La forma que presentan los espectros es, en general, muy parecida para todos los sistemas estudiados mostrando valores crecientes de $L(\lambda')$ con el tiempo de retardación, λ' , sin que se llegue a alcanzar un máximo. Dan la respuesta típica de un sistema con una fuerte estructuración. En general se encuentra que los valores de $L(\lambda')$ son inversamente proporcionales a la relación tensioactivo/agua excepto para un contenido en tolueno del entorno del 10% en peso en el que $L(\lambda')$ presenta un mínimo cuando la relación N101/agua aumenta.

Junto a la función $L(\lambda')$ se han obtenido los valores de los parámetros capacitancia instantánea, J_g y viscosidad newtoniana, η_0 . Dichos valores se representan sobre un detalle del diagrama de fases en las figuras IV-4.14 y IV-4.15, respectivamente.

Los sistemas con un contenido en tolueno en torno al 5% en peso se caracterizan porque el parámetro capacitancia instantánea tiende a disminuir con la relación tensioactivo/agua mientras que la viscosidad newtoniana aumenta.

Cuando el porcentaje de tolueno es del 10% o cercano a éste se observa una tendencia a alcanzar un mínimo de J_g con la relación N101/agua, en el sistema 53,9/36,1 y un máximo de η_0 en el mismo sistema, que se encuentra localizado en el centro del diagrama de fases.

Para sistemas con contenido en tolueno superior al 10% se observa una dependencia con la relación tensioactivo/agua similar, tanto para la capacitancia instantánea como para la viscosidad newtoniana, a la que presentan los sistemas con un contenido en tolueno del 5% o próximo a él.

Si se comparan los resultados obtenidos para el sistema binario, 70/30, y el sistema ternario 70/25 se encuentra que la sustitución de un 5% de agua por tolueno provoca una disminución en el valor de J_g y un incremento en el de η_0 . Si se hace la comparación sistema binario-sistemas ternarios de relación N-101/gua similar (2,3) se observa el mismo efecto, es decir, descenso de J_g y aumento de η_0 .

El parámetro J_g , inverso al módulo elástico (fig. IV-4.14) proporciona una información similar a la de G_N^0 en los ensayos dinámicos. Existe una confluencia en la información que se obtiene de los ensayos dinámicos y los ensayos de fluencia. Ambos señalan la existencia de diferentes zonas en la región de existencia de la fase líquido-cristalina laminar. La zona que presenta las mejores propiedades (mayor viscoelasticidad) corresponde a sistemas con alto contenido en tensioactivo, alta relación tensioactivo/agua y porcentaje de tolueno en torno al 10% en peso.

Para estudiar la influencia de la adición de tolueno se han considerado relaciones tensioactivo/agua constantes.

Cuando dicha relación es 1 se encuentra que el sistema con 10,5% de tolueno muestra un mínimo de viscosidad y un ligero máximo en la capacitancia instantánea.

Al aumentar la relación N101/agua a 1,5 la tendencia que se encuentra es diferente. El sistema con 10% de tolueno presenta un mínimo de capacitancia instantánea y un máximo de viscosidad.

Una relación N101/agua de 2,3 informa que cuando el contenido en tolueno es del entorno de 10 (9,5% y 13,7%) las viscosidades de los sistemas son muy similares, si bien ligeramente inferior cuando el contenido en tolueno es mayor, y J_g disminuye al aumentar.

Estos resultados confirman, de nuevo, lo mencionado en párrafos anteriores, es decir, sistemas con alta relación tensioactivo/agua y contenido en tolueno en torno al 10% son los que presentan mayor carácter elástico (mayor G_N^0 y menor J_g) y mayores viscosidades (η_0).

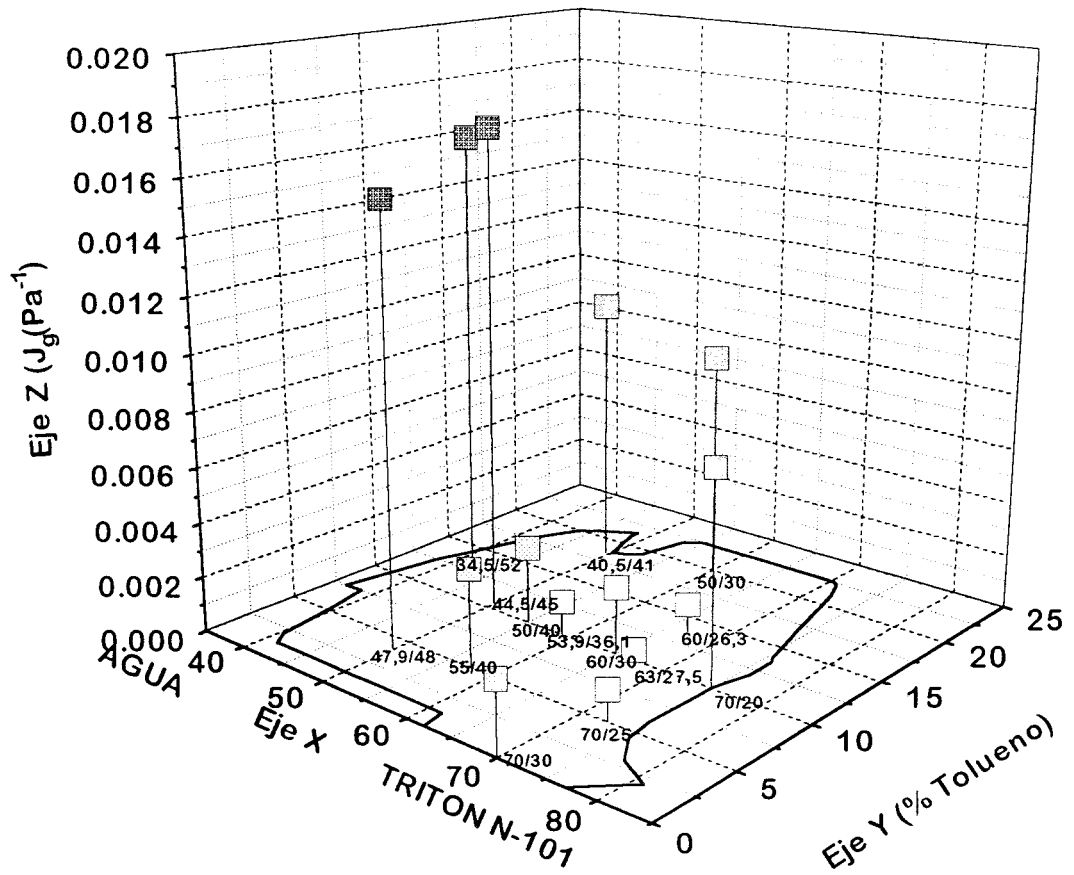


Fig. IV-4.14 Detalle del diagrama de fases en el que se representan los valores de la capacitancia instantánea, J_g

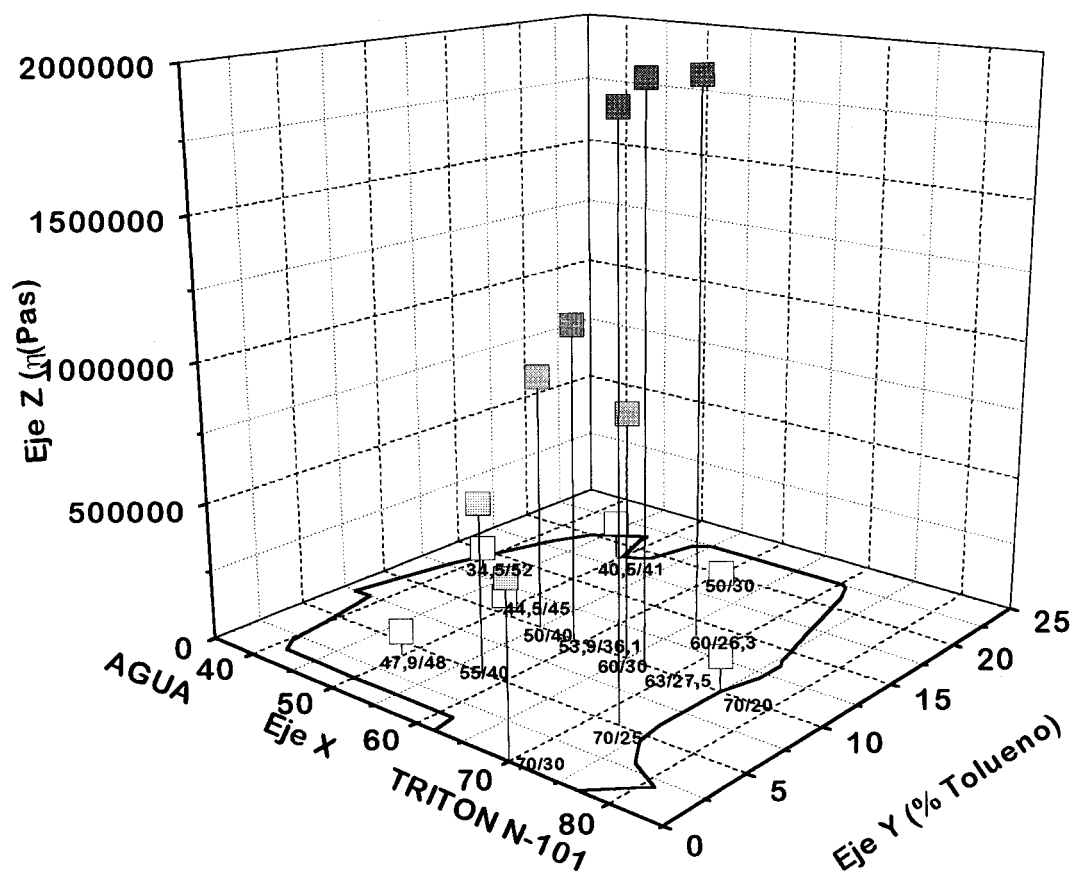


Fig. IV-4.15 Detalle del diagrama de fases en el que se representan los valores de η_0 .

5. INTERRELACIONES ENTRE ESPECTROS

Si se conoce un espectro en todo el intervalo de tiempos, junto con ciertos valores límites tales como G_e , J_g y η_0 , se puede calcular el otro espectro. Las ecuaciones necesarias son:

$$L = H / [G_e - \int_{-\infty}^{\infty} (H(u)) / (\lambda/u - 1) d \ln u]^2 + \pi^2 H^2 \quad [\text{IV-5.1}]$$

$$H = L / [J_g - \int_{-\infty}^{\infty} (L(u)) / (1-u/\lambda') d \ln u - \lambda/\eta_0]^2 + \pi^2 L^2 \quad [\text{IV-5.2}]$$

La existencia de estas dos ecuaciones nos lleva a preguntarnos por qué obtener dos espectros que están interrelacionados y que en principio permiten obtener la misma información. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los procesos a tiempos cortos se describen con más detalle en el espectro de relajación y los procesos a tiempos largos en el de retardación. Es por ello que se suelen examinar ambos espectros.

Haciendo uso de las interrelaciones aproximadas entre funciones viscoelásticas, es posible determinar de una forma más simple el espectro de relajación a partir del de retardación o viceversa.

Para obtener $L(\lambda')$ a partir de $H(\lambda)$, G' y G'' se dispone de la ecuación:

$$L(\lambda') = H(\lambda) / ([G'(1/\lambda) - G''(1/\lambda) + 1,37 H(\lambda)]^2 + \pi^2 H^2(\lambda)) \quad [\text{IV-5.3}]$$

A título de ejemplo, en la figura IV-5.1, se muestra, para el sistema 47,9/48, el espectro de retardación determinado mediante el método aproximado indicado anteriormente. Junto a él aparece el espectro de retardación calculado aplicando el método de regularización de Tikhonov. Si comparamos ambos espectros observamos que coinciden totalmente por lo que se puede decir que el espectro de retardación que se obtiene mediante este método aproximado es bastante bueno.

Por otro lado, indicar que este recálculo confirma que el ensayo de fluencia se realizó en condiciones de viscoelasticidad lineal ya que la determinación de dicha zona mediante ensayos oscilatorios sí puede considerarse suficientemente segura.

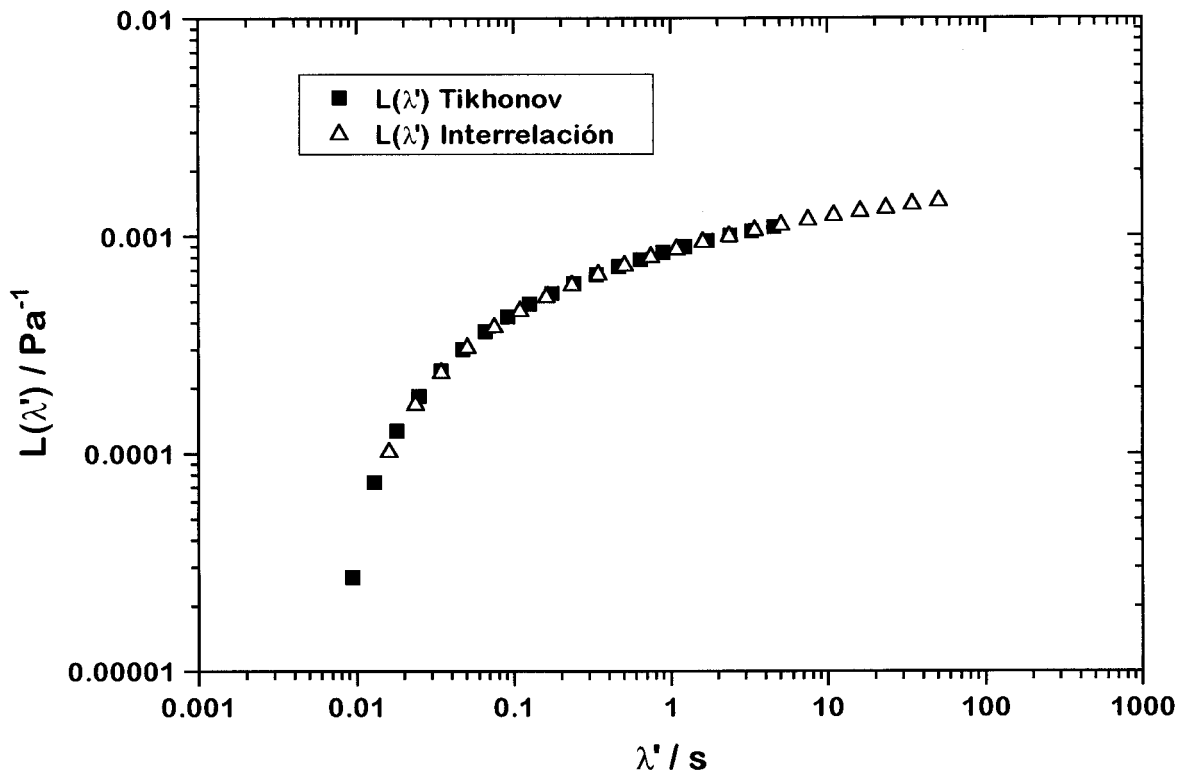


Fig. IV-5.1 Comparación de espectros de retardación obtenidos uno mediante la regularización de Tikhonov y otro a partir del espectro de relajación aplicando un método aproximado.

6. ENSAYOS DE RELAJACION DEL ESFUERZO

En el apéndice C se representan a cada velocidad de cizalla y tiempo, es decir, para cada deformación aplicada el módulo de relajación en cizalla, $G(\gamma, t)$ frente al tiempo para los dos sistemas estudiados.

Los ensayos de relajación del esfuerzo se han realizado parando un ensayo de crecimiento del esfuerzo transcurrido un tiempo previamente determinado, que ha supuesto en todos los casos la superación del sobreesfuerzo.

En las figuras IV-6.1 y IV-6.2 se representa en escala doblemente logarítmica el módulo de relajación medio frente al tiempo, empleando como parámetro la deformación, para un sistema líquido-cristalino laminar binario (70/30) y otro ternario (53,9/36,1), respectivamente.

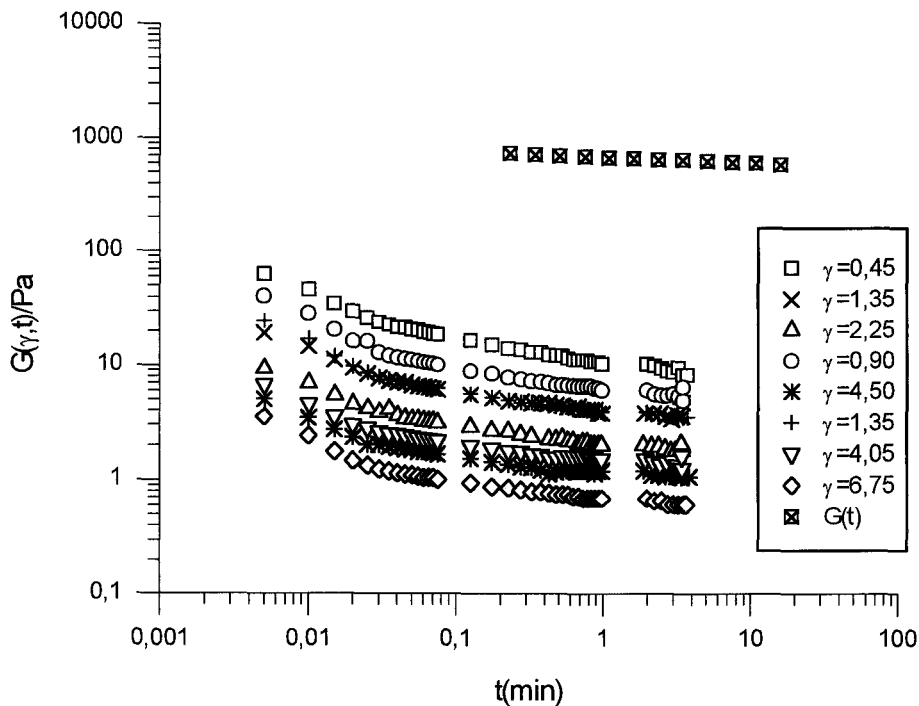


Fig. IV-6.1 Variación del módulo de relajación con el tiempo para el sistema 70/30.

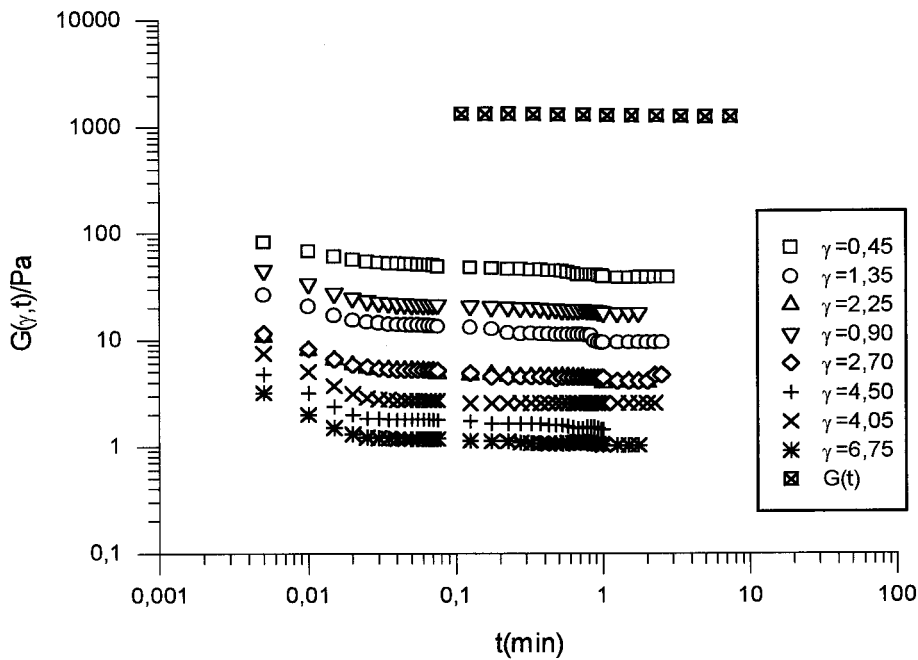


Fig. IV-6.2 Variación del módulo de relajación con el tiempo para el sistema 53,9/36,1.

Como se puede observar, en ambos casos los resultados que se obtienen dependen claramente de la deformación impuesta confirmando la respuesta viscoelástica no lineal de estos sistemas bajo las condiciones experimentales empleadas. Es importante hacer notar que dos curvas obtenidas tras imponer diferentes velocidades de cizalla pero idénticas deformaciones son bastante similares, lo cual demuestra que en estos ensayos la relajación del esfuerzo no está influida por la velocidad de cizalla.

Las curvas se caracterizan por presentar una rápida caída hasta alcanzar un tiempo crítico " t_1 " seguida por otra mucho más lenta. Después del tiempo " t_1 " el módulo de relajación muestra una dependencia potencial con el tiempo; resultando que las curvas presentan la misma pendiente independientemente del valor de la deformación aplicada. Estos resultados están de acuerdo con la teoría de Doi-Edwards desarrollada para materiales poliméricos. De acuerdo con esta teoría, " t_1 " se denomina tiempo de retracción y una vez superado el tiempo " t_1 " el módulo de relajación puede factorizarse como:

$$G(\gamma, t) = G(t) h(\gamma) \quad (t \geq t_1) \quad \text{[IV-6.1]}$$

donde $G(t)$ es el módulo de relajación lineal y $h(\gamma)$ la función amortiguación.

El módulo $G(t)$ se puede obtener de los ensayos viscoelásticos dinámicos aplicando la aproximación de Ninomiya-Ferry [Ferry, 1980]:

$$G(t) = [G'(\omega) - 0,4 G''(0,4\omega) + 0,014 G''(10\omega)]_{\omega=1/t} \quad \text{[IV-6.2]}$$

$G(t)$ se representa en las figuras IV-6.1 y IV-6.2 mostrando valores mucho más altos que los del módulo de relajación no lineal. Evidentemente, las diferencias llegan a ser cada vez más importantes a medida que la deformación impuesta aumenta.

Una vez que $G(\gamma, t)$ y $G(t)$ se conocen es posible obtener la función amortiguación, $h(\gamma)$ de la ecuación [IV-6.1]. Se puede considerar que $h(\gamma)$ es una función que describe la viscoelasticidad no lineal de un material. Cuanto más alejado de 1 esté el valor de $h(\gamma)$ más pronunciado es el carácter viscoelástico no lineal del sistema considerado. De hecho un bajo valor de la función amortiguación se puede asociar con una alta destrucción estructural inducida por cizalla.

La forma en que la función amortiguación depende de la deformación se ajusta satisfactoriamente al modelo propuesto por Soskey-Winter (1984):

$$h(\gamma) = 1/(1+a\gamma^b) \quad \text{[IV-6.3]}$$

donde "a" y "b" son funciones del material. En la figura IV-6.3 se representan los valores de la función amortiguación obtenidos experimentalmente y los predichos por el modelo. Los valores de los parámetros del modelo de Soskey-Winter se muestran en la tabla IV-6.1

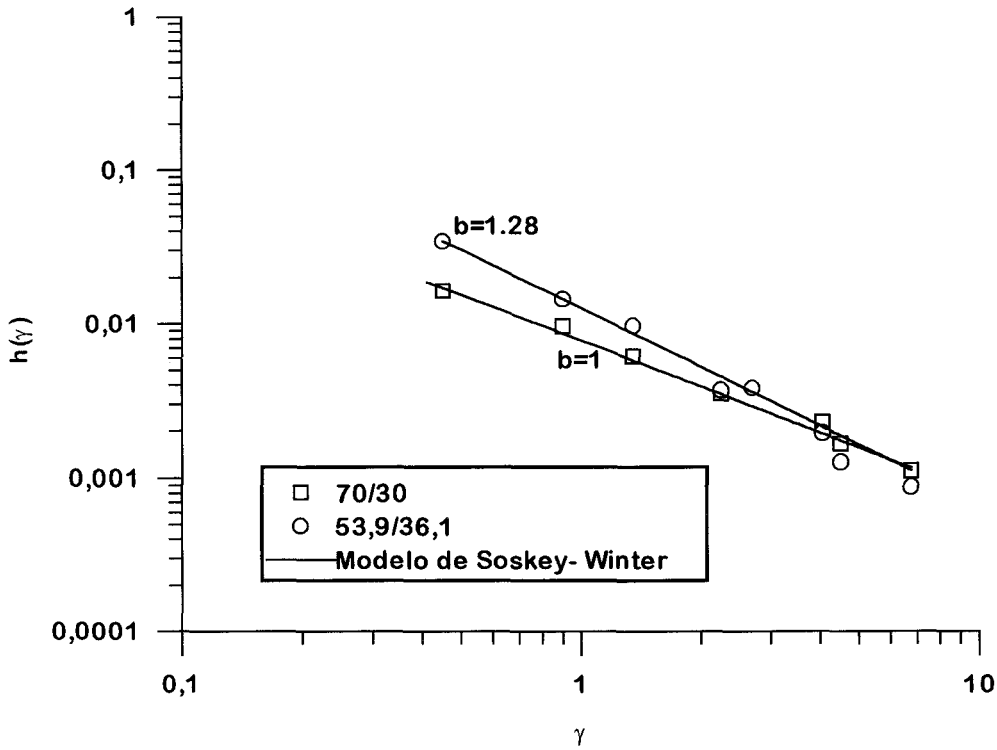


Fig. IV-6.3 Dependencia respecto a la deformación de la función amortiguación y ajuste al modelo de Soskey-Winter.

Sistema	a	b
70/30	125,0	1,00
53,9/36,1	77,8	1,28

Tabla IV-6.1 Valores de los parámetros de ajuste del modelo de Soskey-Winter

De acuerdo con lo mencionado anteriormente el sistema binario presenta una destrucción estructural inducida por cizalla ligeramente superior, sobretodo a bajas deformaciones, a la que muestra el sistema 53,9/36,1. En cualquier caso, obsérvese los bajos valores de $h(\gamma)$ obtenidos para ambas muestras, los cuales indican la alta sensibilidad de la estructura líquido-cristalina laminar a la cizalla.

7. COMPORTAMIENTO VISCOSO

En un ensayo único se han comparado curvas de flujo de muestras no precizalladas, obtenidas en sentido ascendente de velocidades de cizalla y según el protocolo descrito en la sección experimental, con curvas de flujo de muestras precizalladas.

En el apéndice D se representan los resultados obtenidos para cada sistema, con los replicados correspondientes.

7.1 CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

En la figura IV-7.1 se muestran a título de ejemplo las curvas de flujo completas, es decir, con y sin precizalla, para dos sistemas de estructura líquido-cristalina laminar.

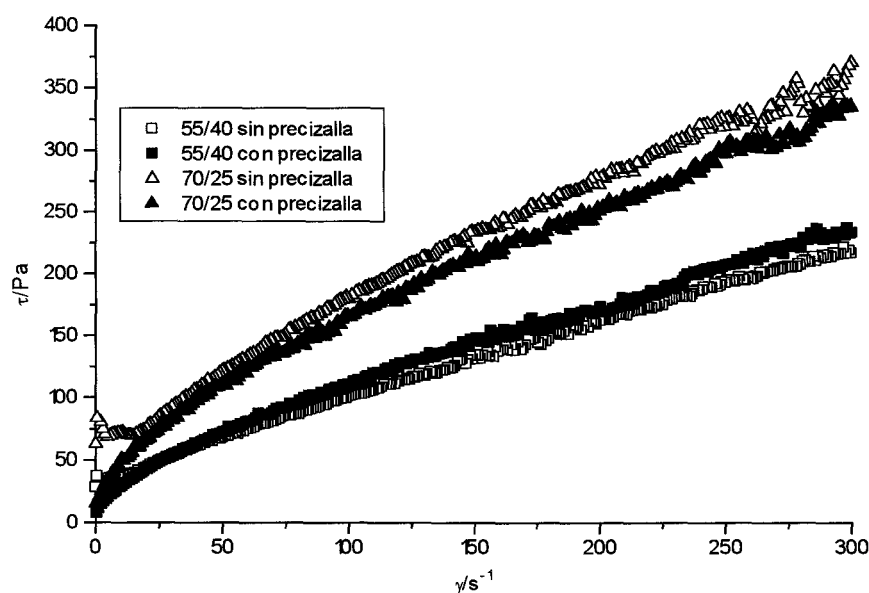


Fig. IV-7.1 Curvas de flujo completas para dos sistemas con comportamientos aparentemente tixotrópico y antitixotrópico.

La respuesta reológica global tras el protocolo de trabajo indicado en la sección experimental revela la siguiente información:

1°) Los sistemas presentan ciclos de histéresis si bien no muy pronunciados. La curva obtenida con una rampa de descenso de la velocidad de cizalla demuestra la influencia del tiempo de cizalla con comportamientos aparentemente tixotrópicos en unos casos o antitixotrópicos en otros. Se utiliza el término aparentemente porque no se ha constatado el carácter reversible de estos fenómenos. Un análisis de dichos comportamientos con la composición revela que son los sistemas que contienen un porcentaje de tolueno en torno a 10%, el sistema 70/25 y el binario los que presentan un comportamiento tixotrópico mientras que el resto de sistemas estudiados muestra un comportamiento antitixotrópico.

2°) En las curvas de flujo de muestras no precizalladas se puede observar que para los valores más bajos de la velocidad de cizalla el esfuerzo no varía significativamente con ésta (fig. IV-7.2), pudiéndose asociar la aparición de este esfuerzo umbral aparente al limitado tiempo del ensayo si se considera la elasticidad de la estructura líquido-cristalina laminar. Una parte importante de las estructuras de la fase laminar formadas en reposo son destruidas durante el período inicial del ensayo de flujo. Naturalmente, esta situación no se produce en las curvas de flujo precizalladas.

3°) Una vez superado el efecto de la elasticidad las curvas presentan un comportamiento dependiente de la velocidad de cizalla, pseudoplástico, y del tiempo de cizalla.

7.1.1. Curvas de Flujo de Muestras No Precizalladas

Como se puede observar en las curvas de flujo representadas en el apéndice D, independientemente de la concentración de tolueno muestran un cambio de pendiente a una velocidad de cizalla crítica, γ_c por debajo de la cual el esfuerzo cortante no varía significativamente con la velocidad de cizalla (fig. IV-7.2). El acusado descenso de viscosidad que tiene lugar a baja velocidad de cizalla es, por tanto, el resultado de un aumento de la velocidad de cizalla y, al mismo tiempo, constancia del esfuerzo cortante. La mayoría de los sistemas presentan valores de γ_c (tabla IV-7.1) comprendidos entre 10 y 20 s^{-1} , a excepción del

sistema fronterizo 70/20 cuyo valor es de 4,5. La naturaleza de esta γ_c es consecuencia de la elasticidad de las muestras. Así cuanto menor es el valor de γ_c menor es el efecto que ejerce la elasticidad sobre la curva de flujo. Teniendo esto presente se puede decir que todas las curvas de flujo están influenciadas de una forma similar por la elasticidad de las muestras a excepción del sistema 70/20 como consecuencia de su mayor carácter fluido dada su cercanía a la zona L_2 .

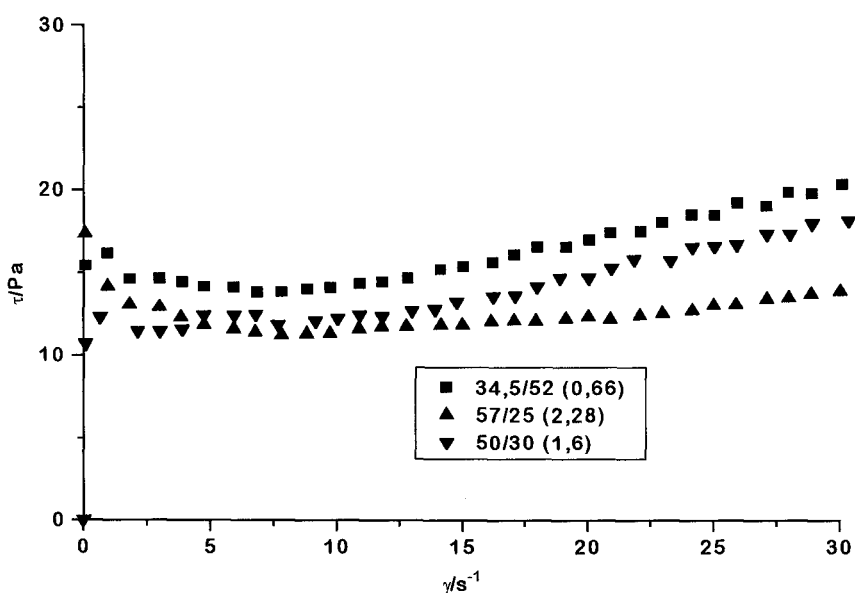


Fig. IV-7.2 Comportamiento de las curvas de flujo a bajas velocidades de cizalla.

Las curvas de flujo no precizalladas se han ajustado por encima de la velocidad de cizalla crítica hasta la máxima velocidad de cizalla estudiada a la ecuación de Sisko, (figs. IV-7.3 a IV-7.9) ya que se observa cierta tendencia a una viscosidad newtoniana límite a alta velocidad de cizalla, η_∞ :

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_1 - \eta_\infty) (\gamma/\gamma_1)^{-c} \quad [IV-7.1]$$

siendo: $\gamma_1 = 1 \text{ s}^{-1}$, η_1 la viscosidad del modelo de Sisko correspondiente a γ_1 y c un parámetro relacionado con la pendiente de la zona de caída potencial y en consecuencia con el índice de flujo, n , de la ley de la potencia. El parámetro c coincidirá con el valor de "1-n" cuando η_∞

tienda a un valor cero o bien a baja velocidad de cizalla, a la que η_{∞} puede considerarse despreciable frente a η .

$$-c \log(\gamma/\gamma_1) = \log [(\eta - \eta_{\infty}) / (\eta_1 - \eta_{\infty})] \quad \text{[IV-7.2]}$$

Por este motivo, con el objeto de conocer exactamente la pendiente de caída del logaritmo de la viscosidad con el logaritmo de la velocidad de cizalla se ha ajustado a la ley de la potencia en un intervalo de velocidades de cizalla comprendido entre γ_c y 200 s^{-1} :

$$\eta = \eta_{100} (\gamma/100)^{n-1} \quad \text{[IV-7.3]}$$

siendo η_{100} la viscosidad a una γ de referencia de 100 s^{-1} y n el índice de flujo.

Tanto los parámetros de la ecuación de Sisko como los correspondientes al ajuste potencial se muestran en la tabla IV-7.1. El parámetro η_{100} también se representa sobre un detalle del diagrama de fases en la figura IV-7.13.

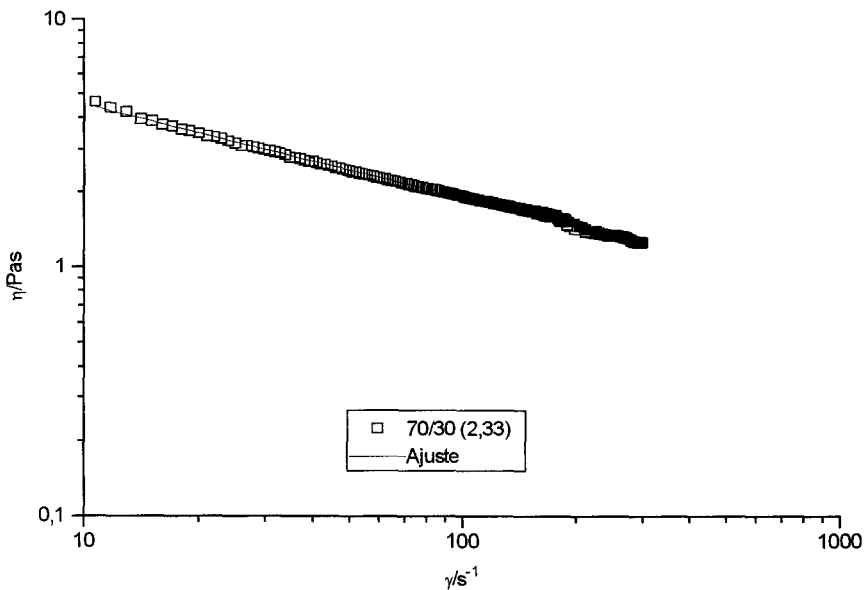


Fig. IV-7.3 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para un sistema binario

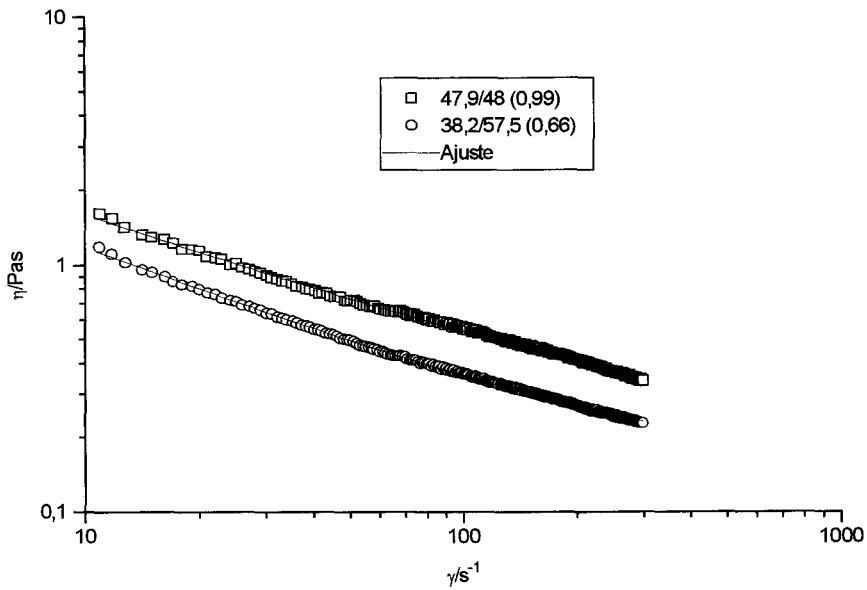


Fig. IV-7.4 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno en torno al 5% en peso

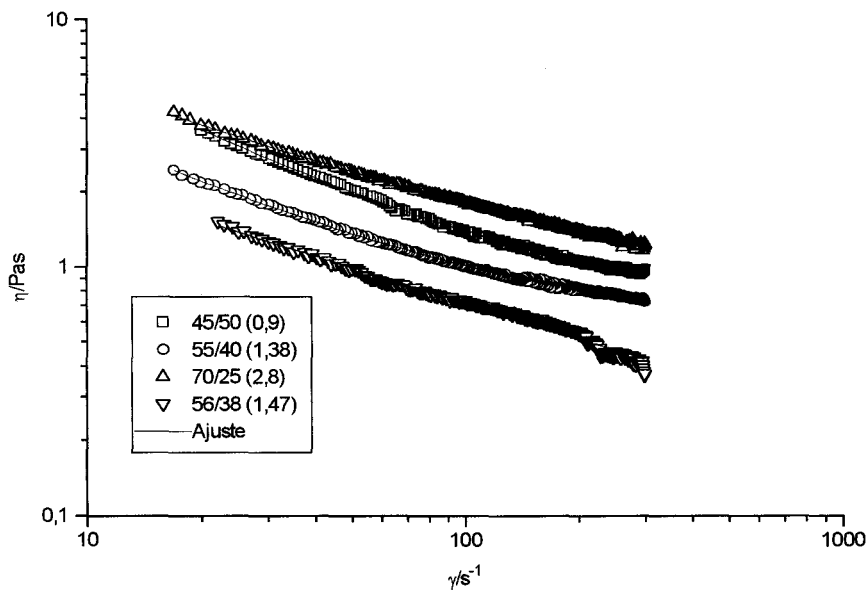


Fig. IV-7.5 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno del 5% en peso

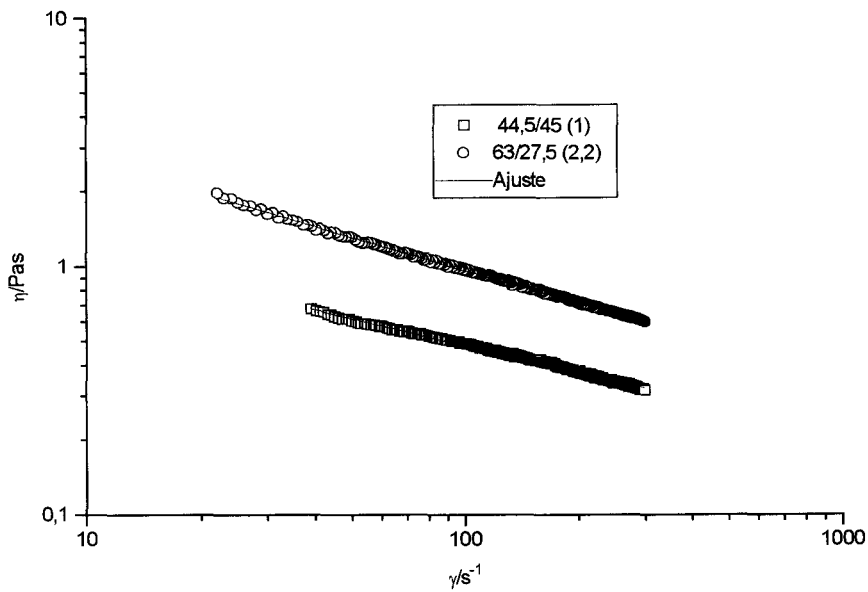


Fig. IV-7.6 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno en torno al 10% en peso

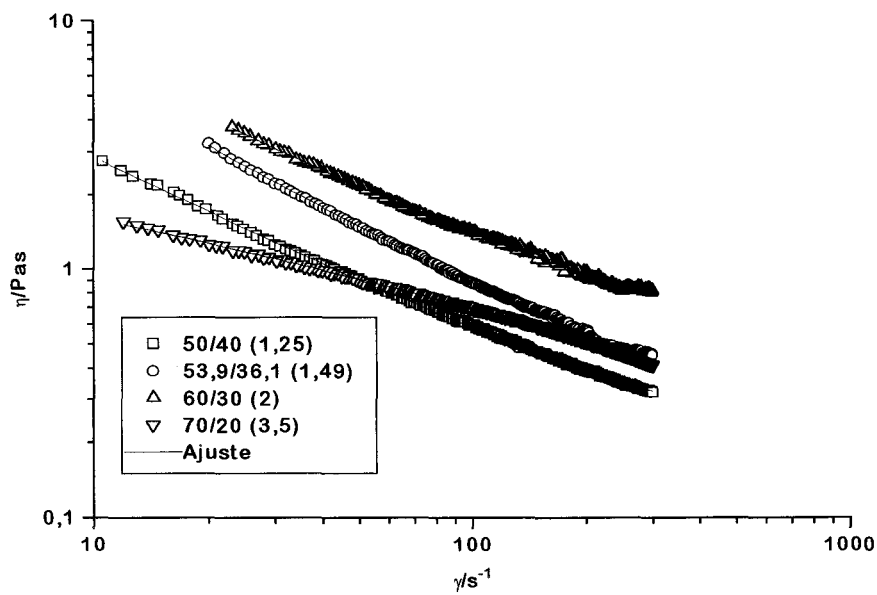


Fig. IV-7.7 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno del 10% en peso

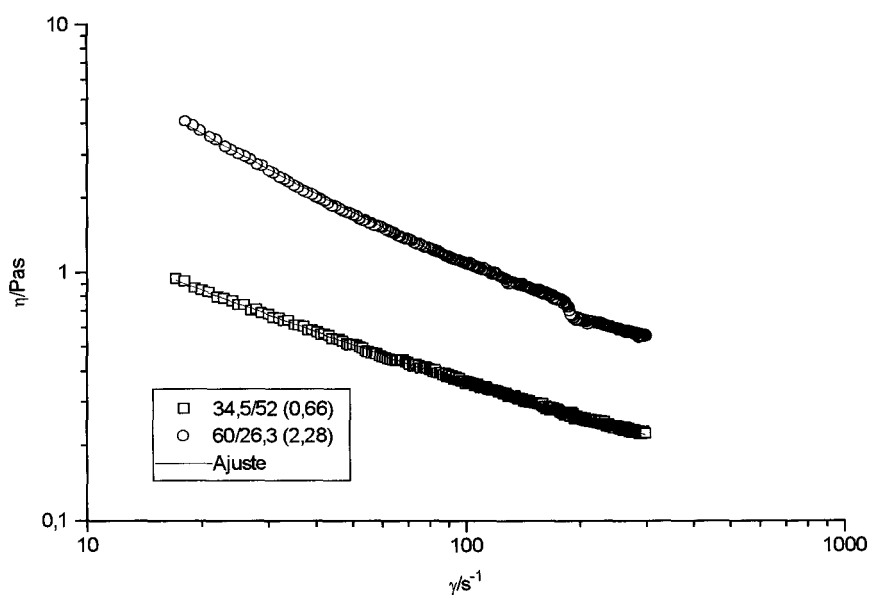


Fig. IV-7.8 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno comprendido entre el 10 y el 15% en peso

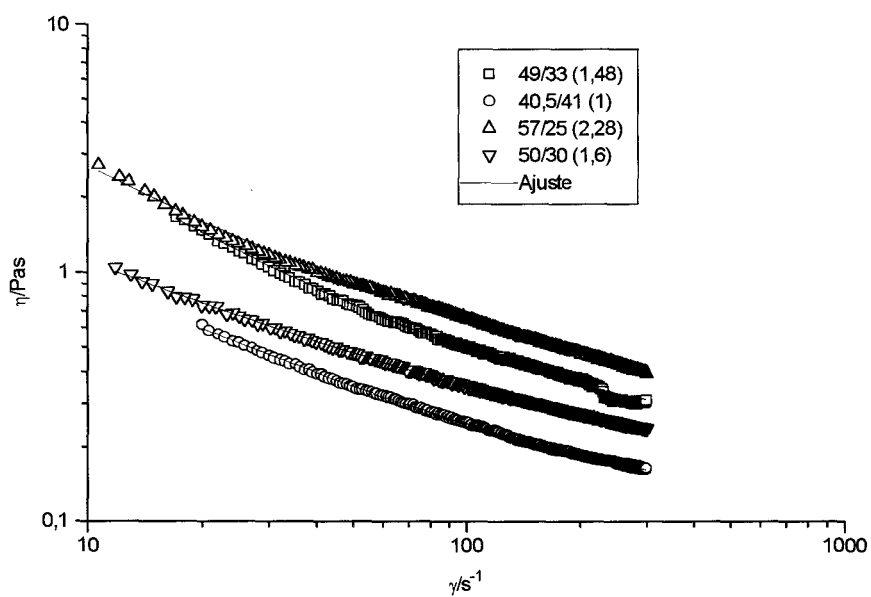


Fig. IV-7.9 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno superior al 15% en peso

Sistema	%Tolueno	N101/agua	$\gamma c(s^{-1})$	Comportamiento	$\eta_{\infty}(\text{Pas})$	$\eta_1(\text{Pas})$	c	$\eta_{100}(\text{Pas})$	1-n
70/30	0	2,33	9,9	Tixotrópico	0,009	10,70	0,38	1,90	0,37
38,2/57,5	4,3	0,66	9,7	Antitixotrópico	0,113	4,77	0,65	0,37	0,49
47,9/48	4,1	0,99	9,8	Antitixotrópico	0,143	5,46	0,57	0,55	0,45
45/50	5	0,90	19,0	Antitixotrópico	0,615	36,07	0,83	1,45	0,54
55/40	5	1,38	15,0	Antitixotrópico	0,521	17,13	0,77	1,04	0,45
70/25	5	2,80	16,0	Tixotrópico	0,582	19,19	0,60	1,81	0,44
56/38	6	1,47	22,0	Tixotrópico	0,001	6,36	0,47	0,73	0,45
44,5/45	10,5	1,00	33,4	Tixotrópico	0,050	2,70	0,40	0,48	0,34
63/27,5	9,5	2,20	21,0	Tixotrópico	0,110	8,20	0,49	0,97	0,44
50/40	10	1,25	No \exists	Tixotrópico	0,130	16,51	0,78	0,57	0,69
53,9/36,1	10	1,49	20,0	Antitixotrópico	0,170	44,31	0,90	0,89	0,77
60/30	10	2,00	23,2	Tixotrópico	0,360	41,59	0,80	1,39	0,64
70/20	10	3,50	No \exists	Tixotrópico	0,001	3,72	0,28	0,68	0,39
34,5/52	13,5	0,66	17,0	Antitixotrópico	0,090	5,16	0,64	0,37	0,51
60/26,3	13,7	2,28	17,0	Antitixotrópico	0,250	49,59	0,90	1,07	0,72
40,5/41	18,5	1,00	19,0	Antitixotrópico	0,09	4,28	0,71	0,25	0,51
49/33	18	1,48	17,0	Antitixotrópico	0,21	19,62	0,92	0,51	0,62
50/30	20	1,60	12,0	Antitixotrópico	0,14	4,44	0,66	0,36	0,46
57/25	18	2,28	10,0	Antitixotrópico	0,29	16,99	0,85	0,63	0,58

Tabla IV-7.1 Parámetros de los modelos de Sisko y ley de la potencia para las curvas de flujo de las muestras sin precipita.

Las pendientes de caída de la zona potencial, 1-n, no están influenciadas por la composición para los sistemas que contienen un porcentaje de tolueno en torno al 5% en peso (figs.IV-7.4 y IV-7.5). Los valores de (1-n) varían entre 0,44 y 0,54, presentando un valor medio de 0,47 (fig. IV-7.14). Como se puede observar existe una tendencia a aumentar los valores de viscosidad, η_{100} , con la relación tensioactivo/agua, exceptuando el sistema 56/38 y sobre todo el 45/50 que también presenta la mayor dependencia con la velocidad de cizalla (1-n) mayor (figs. IV-7.13 y IV-7.14).

Respecto a los parámetros η_{∞} y η_1 de Sisko, señalar que estos sistemas no muestran una tendencia definida al aumentar la relación tensioactivo/agua. No obstante conviene tener presente que se tratan de parámetros extrapolados del modelo y, por tanto, con una escasa significación.

Los sistemas con un contenido en tolueno en torno al 10% (figs.IV-7.6 y IV-7.7) presentan un carácter pseudoplástico (valores de $1-n$ y c) creciente con la relación tensioactivo/agua hasta alcanzar un valor máximo para el sistema 53,9/36,1 (1,49). Un nuevo aumento de esta relación produce una disminución de $1-n$ o c (fig. IV-7.14).

La viscosidad, por ejemplo η_{100} , también presenta un valor máximo para una relación tensioactivo/agua intermedia, en este caso de 2,0 (fig. IV-7.13). Destacar que el sistema 70/20 presenta valores de viscosidad, en la mayoría del intervalo de velocidades de cizalla estudiado, del mismo orden que los del sistema 50/40, produciéndose un cruce entre ambos, a pesar de presentar una composición cercana a la zona límite de existencia de la estructura líquido-cristalina laminar (fronterizo con la fase L_2). En cualquier caso, nótese que a las velocidades de cizalla más bajas es el sistema que presenta una menor viscosidad lo cual es coherente con su comportamiento viscoelástico dinámico.

Los valores de η_1 y η_∞ también presentan valores máximos en torno a los sistemas 53,9/36,1 y 60/30, los cuales poseen una alta relación tensioactivo/agua y están alejados de los límites de existencia de la región laminar.

Los dos sistemas estudiados con un contenido en tolueno comprendido entre el 10% y el 15% en peso (Fig.IV-7.8). Así, siguen un comportamiento muy similar al descrito anteriormente. Un aumento de la relación tensioactivo/agua da lugar a un claro aumento del carácter pseudoplástico (mayores valores para $1-n$ y c) y de la viscosidad como consecuencia de una mayor estructuración del sistema (fig. IV-7.14). Considérese que estos sistemas están localizados en el diagrama de fases muy cerca de las composiciones más estables con un 10% en tolueno.

Las curvas de flujo de los sistemas que contienen un porcentaje de tolueno superior al 15% se muestran en la figura IV-7.9. Si el contenido en tolueno es de 18% aproximadamente, se observa un valor máximo de la pendiente de la curva de flujo ($1-n$ o c) para el valor intermedio de la relación tensioactivo/agua y un aumento de viscosidad (η_{100} y η_∞) con ésta. Cuando el contenido en tolueno aumenta hasta 20% se observa un descenso de todos los

parámetros (η_{100} , η_{∞} , η_1 , $1-n$ y c) en comparación con los sistemas de mayor relación tensioactivo/agua (figs. IV-7.13 y IV-7.14). Esto implica una mayor pérdida de estructura del cristal líquido laminar bajo cizalla cuando se encuentra cerca de sus composiciones límites para su existencia (los sistemas 40,5/41 y 50/30 son los más débiles bajo cizalla).

Si se analizan los resultados anteriores comparando sistemas que contienen 5, 10 y superiores a 15% en peso de tolueno, se puede afirmar que la mayor pendiente de caída de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla en zona potencial corresponde a los sistemas con un 10% de tolueno de mayor estructuración, alejados de los límites de existencia del cristal líquido laminar. En general se puede afirmar que los sistemas que presentan un mayor valor de viscosidad son 70/25, 70/30 y 60/30.

Es interesante comparar los sistemas binario (70/30 (2,33)) y el ternario 70/25 (2,8) en los que ha tenido lugar una sustitución de un 5% de agua por tolueno. No existen diferencias substanciales de viscosidad en el intervalo de velocidades de cizalla estudiado a pesar de que el sistema ternario implica una mayor relación tensioactivo/agua. En cualquier caso, de la comparación de los parámetros de ajuste (Tabla IV-7.1) se deduce que el carácter pseudoplástico del sistema ternario es algo más acusado que el del binario. Esto, evidentemente implica una mayor velocidad de caída de la viscosidad con la velocidad de cizalla para el sistema ternario; en otras palabras, una mayor sensibilidad a la cizalla. Esta respuesta es avalada por el hecho de que existían claras diferencias entre ambos sistemas en su respuesta viscoelástica lineal, lo cual implica que si las viscosidades en flujo son del mismo orden, la modificación estructural causada por la cizalla es más severa en el caso del sistema ternario.

Cuando la relación tensioactivo/agua se mantiene constante es posible estudiar la influencia de la adición de tolueno (figs. IV-7.10 a IV-7.12). Se observa que para una relación tensioactivo/agua igual a 1 la adición de tolueno trae consigo una disminución de la viscosidad si bien a altas velocidades de cizalla los sistemas con 4,1 y 10,5% de tolueno tienden a igualar sus valores. Las pendientes son similares en todos los casos presentando un valor en torno a -0,4. Cuando la relación tensioactivo/agua es superior (1,5 ó 2,28) el efecto de la adición de tolueno es diferente. A relación tensioactivo/agua de 1,5 los valores de viscosidad para el sistema con

10% de tolueno no son superados por los demás sistemas considerados, en todo el intervalo de velocidades de cizalla. Cuando la relación tensioactivo/agua es de 2,28 el comportamiento encontrado para los sistemas ternarios es similar al anterior presentando valores superiores de viscosidad el sistema con un contenido en tolueno intermedio. En cualquier caso, destacar que el sistema binario (70/30) de relación N-101/agua también del orden de 2,3 presenta los mayores valores de viscosidad. Desde otro punto de vista, la solubilización de tolueno ha causado un descenso de viscosidad respecto al 70/30. Es conveniente recordar ahora, que la secuencia encontrada en condiciones viscoelásticas lineales ha sido distinta, ya que los sistemas con 9,5 y 13,7% en tolueno presentan un mayor carácter viscoelástico (mayor estructuración) que el sistema binario.

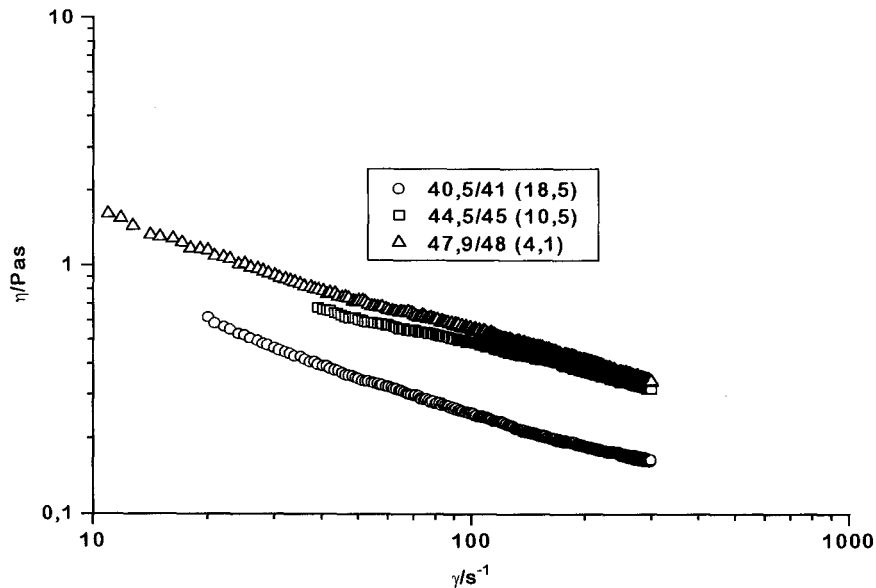


Fig. IV-7.10 Curvas de flujo de sistemas que poseen una relación tensioactivo/agua de 1. Entre paréntesis se indica el contenido en tolueno de cada sistema

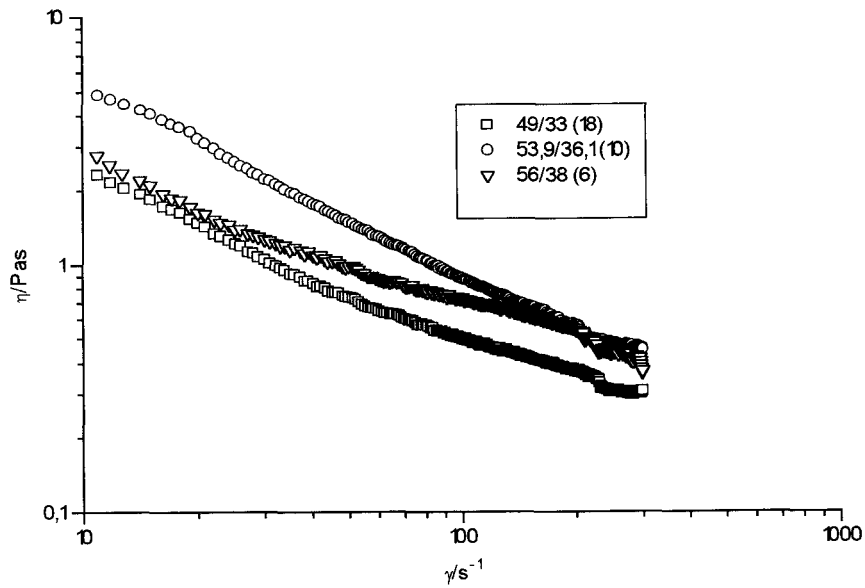


Fig. IV-7.11 Curvas de flujo de sistemas que poseen una relación tensioactivo/agua de 1,5. Entre paréntesis se indica el contenido en tolueno de cada sistema.

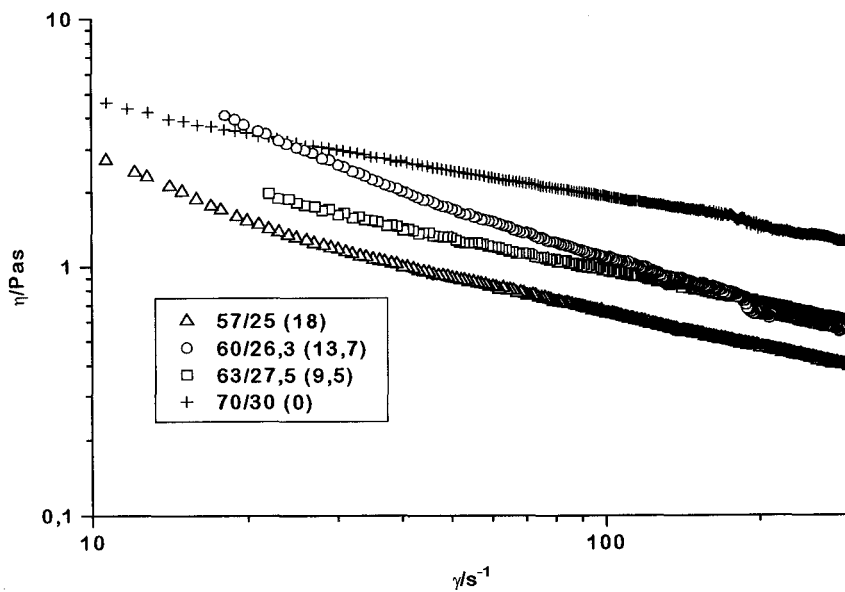


Fig. IV-7.12 Curvas de flujo de sistemas que poseen una relación tensioactivo/agua de 2,28. Entre paréntesis se indica el contenido en tolueno de cada sistema.

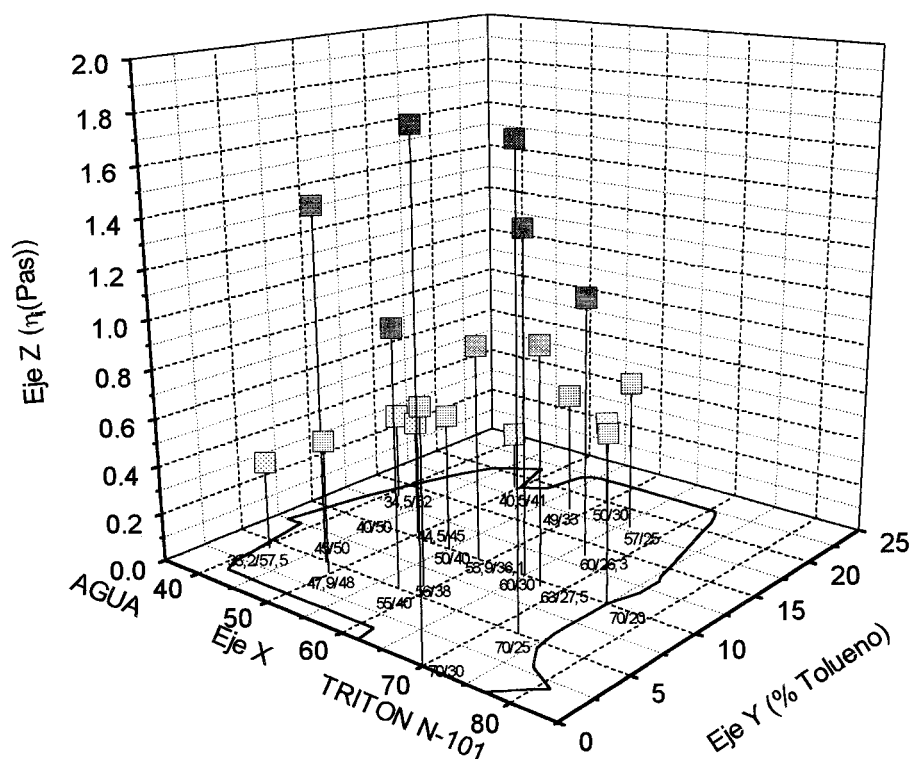


Fig. IV-7.13 Detalle del diagrama de fases en el que se representan los valores de η_{100} .

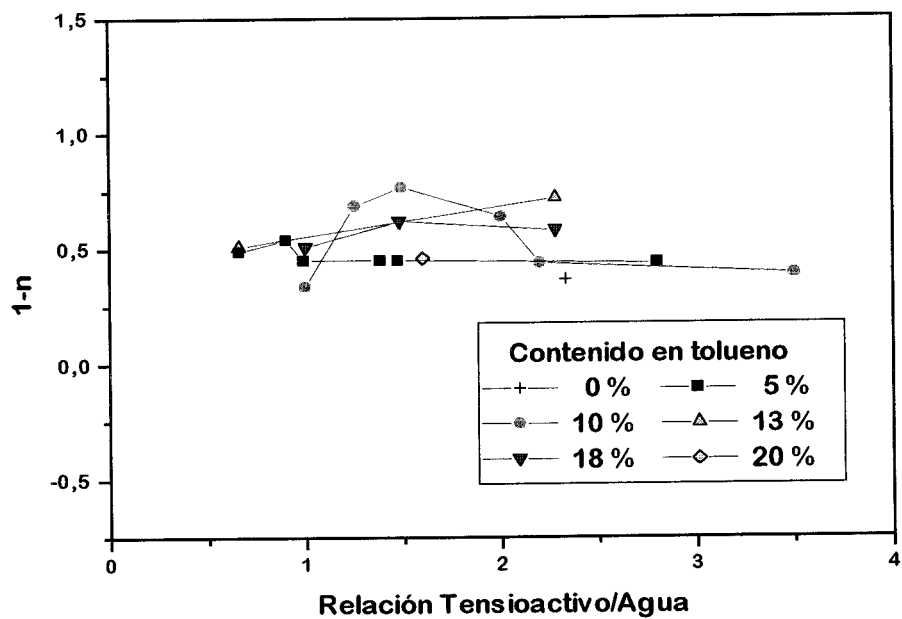


Fig. IV-7.14 Valores de la pendiente en zona potencial (1-n) frente a la relación tensioactivo/agua

7.1.2. Curvas de Flujo de Muestras Precizalladas

En las figuras IV-7.15 a IV-7.21 se representa la viscosidad frente a la velocidad de cizalla, en escala doblemente logarítmica, para sistemas de estructura líquido-cristalina laminar que contienen el mismo o similar porcentaje de tolueno.

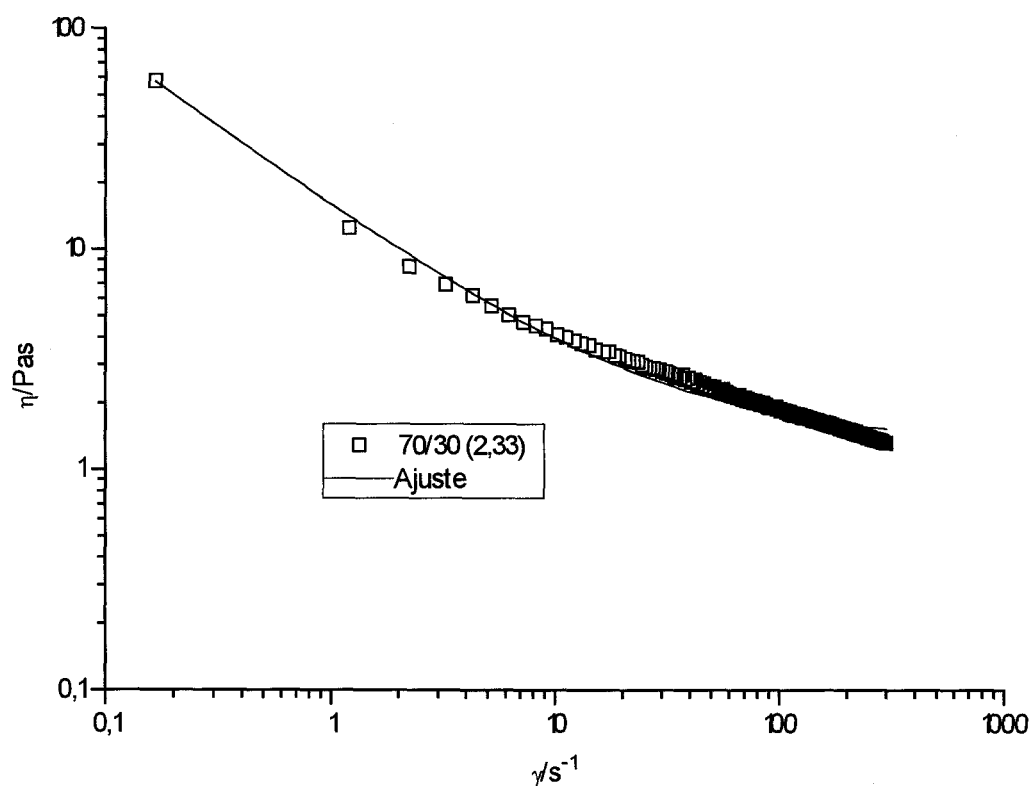


Fig. IV-7.15 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma a Sisko para un sistema binario

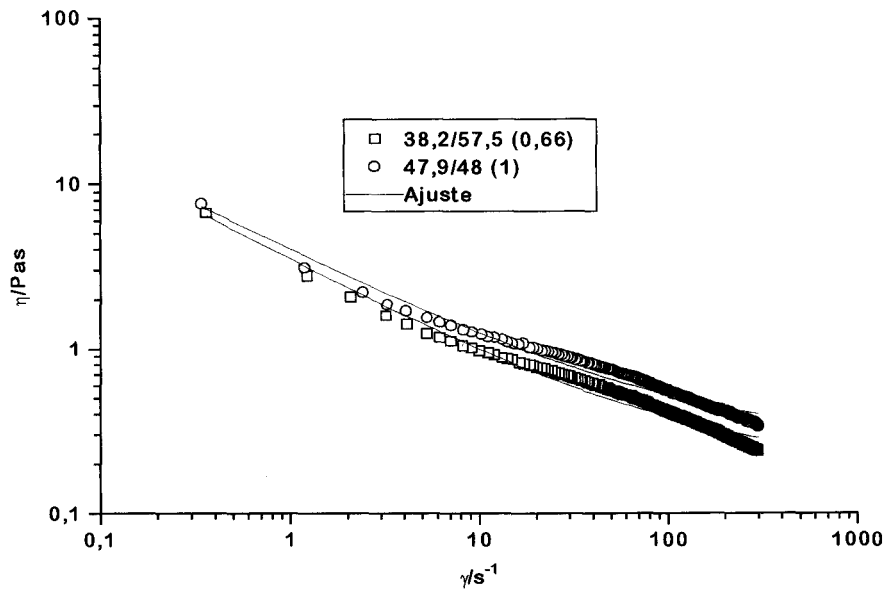


Fig. IV-7.16 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno en torno al 5% en peso

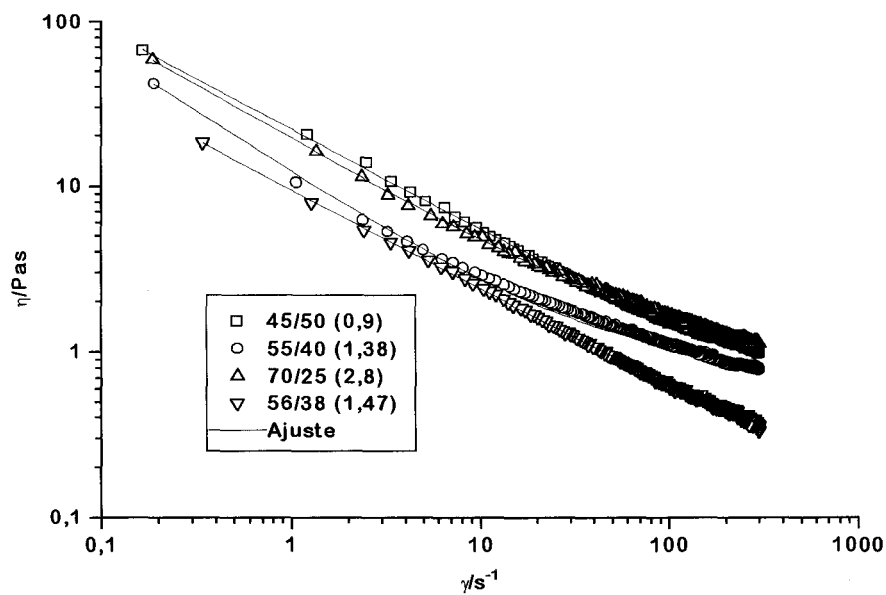


Fig. IV-7.17 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno del 5% en peso

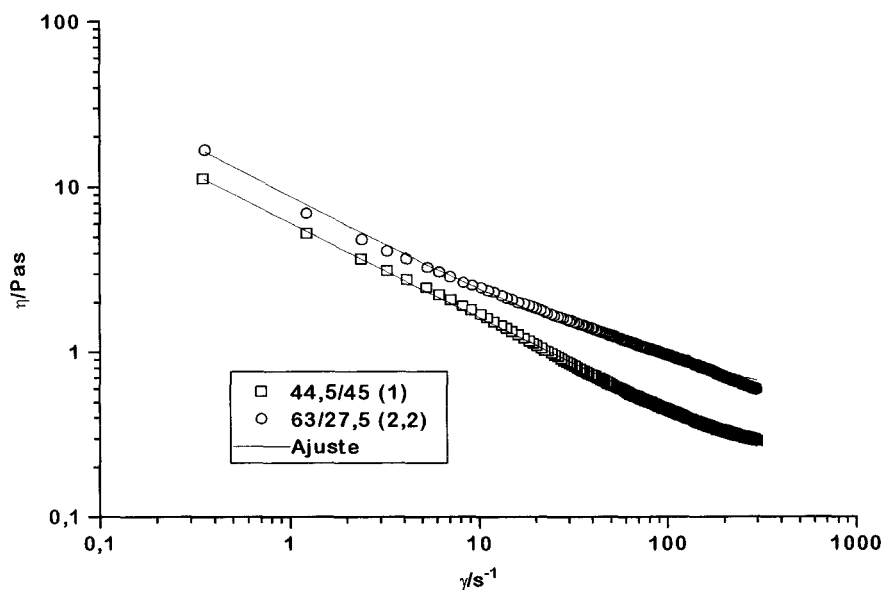


Fig. IV-7.18 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno en torno al 10% en peso

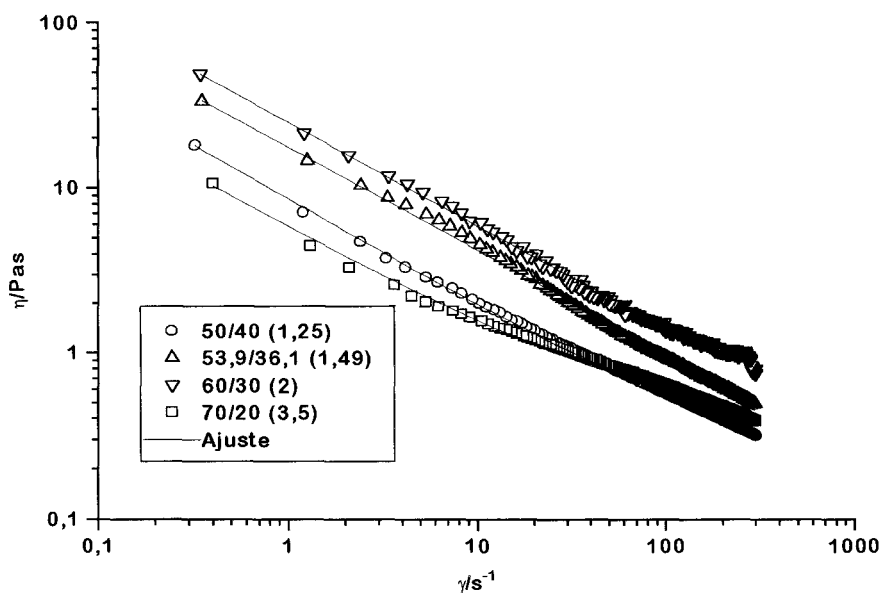


Fig. IV-7.19 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno del 10% en peso

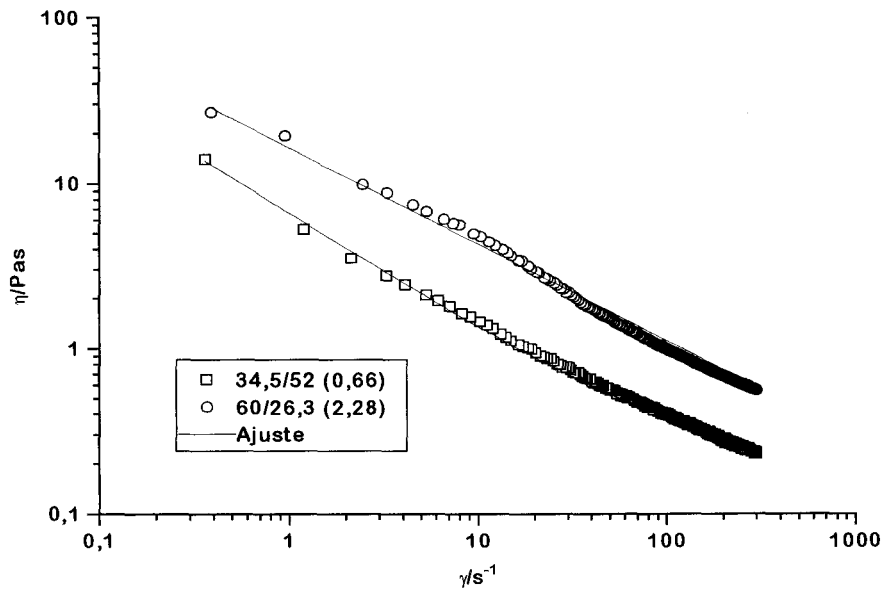


Fig. IV-7.20 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno comprendido entre el 10 y el 15% en peso

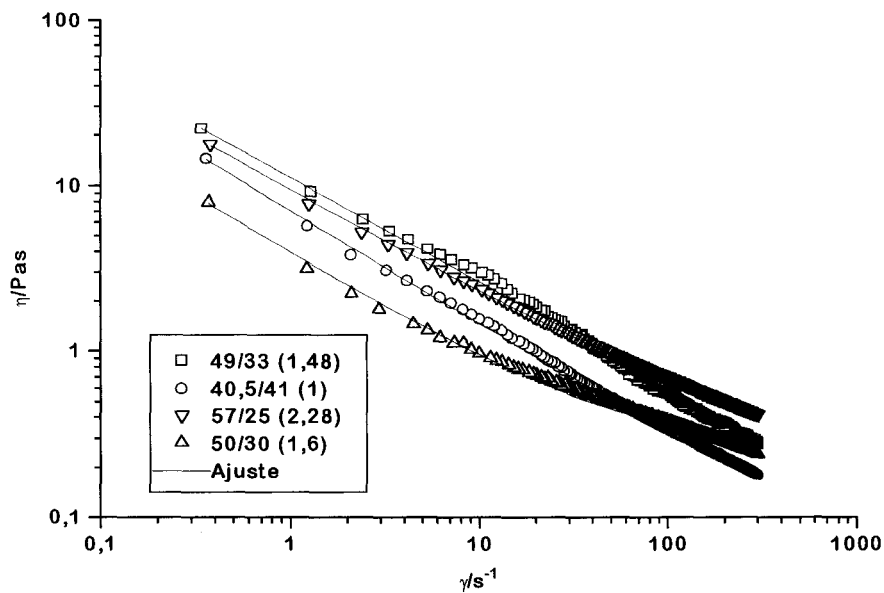


Fig. IV-7.21 Curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla y ajuste de la misma al modelo de Sisko para sistemas con contenido en tolueno superior al 15% en peso

Sistema	%Tolueno	N101/agua	η_{∞} (Pas)	η_1 (Pas)	c	η_{100} (Pas)	1-n
70/30	0	2,33	1,31	14,79	0,74	1,93	0,33
38,2/57,5	4,3	0,66	0,19	3,32	0,62	0,40	0,49
47,9/48	4,1	0,99	0,26	3,77	0,58	0,56	0,43
45/50	5	0,90	0,32	21,69	0,62	1,46	0,55
55/40	5	1,38	0,72	11,58	0,76	1,10	0,41
70/25	5	2,80	0,75	18,69	0,67	1,65	0,45
56/38	6	1,47	0,07	9,38	0,61	0,63	0,59
44,5/45	10,5	1,00	0,05	6,03	0,58	0,44	0,55
63/27,5	9,5	2,20	0,42	8,39	0,62	0,94	0,43
50/40	10	1,25	0,16	8,42	0,66	0,57	0,55
53,9/36,1	10	1,49	0,001	17,60	0,62	0,90	0,70
60/30	10	2,00	0,14	24,78	0,63	1,43	0,62
70/20	10	3,50	0,31	5,55	0,64	0,63	0,40
34,5/52	13,5	0,66	0,16	6,42	0,73	0,39	0,56
60/26,3	13,7	2,28	0,001	16,35	0,58	1,01	0,59
49/33	18	1,48	0,001	11,16	0,63	0,55	0,74
40,5/41	18,5	1,00	0,06	6,99	0,70	0,34	0,64
57/25	18	2,28	0,19	9,27	0,64	0,69	0,50
50/30	20	1,60	0,21	3,75	0,71	0,39	0,39

Tabla IV-7.2 Parámetros de los modelos de Sisko y ley de la potencia para las curvas de flujo de muestras precizalladas.

A diferencia de lo que ocurre con las curvas de flujo de muestras no precizalladas las curvas de flujo de muestras precizalladas no presentan la zona en la que el esfuerzo se mantiene independiente de la velocidad de cizalla. La inexistencia de esta zona en las curvas precizalladas confirma que se trata de una manifestación de la elasticidad del material. Durante el ensayo con precizalla el material no es capaz, en las condiciones experimentales, de regenerar la estructura inicial que confiere tales propiedades elásticas. Téngase en cuenta que las respuestas antitixotrópicas cuando han aparecido, han afectado a un intervalo de velocidades de cizalla que no incluye los valores más bajos.

Al igual que en las curvas sin precizalla se ha ajustado al modelo de Sisko en todo el intervalo de velocidades de cizalla estudiado y a la ley de la potencia en el intervalo correspondiente a la zona de caída potencial a y elevada (tabla IV-7.2).

Es importante recordar que las curvas de flujo de las muestras sometidas a precizalla se han realizado en sentido descendente de velocidades de cizalla por lo tanto el aumento de viscosidad que tiene lugar a medida que la velocidad de cizalla disminuye se debe asociar a un proceso de recuperación estructural, siendo $1-n$ y c índices de dicha recuperación..

Los sistemas con un contenido en tolueno en torno al 5% en peso (figs. IV-7.14 y IV-7.15). La pendiente de la caída de viscosidad con la velocidad de cizalla en la zona potencial no presenta ninguna tendencia definida con la composición (fig. IV-7.25), oscilando sus valores entre -0,4 y -0,6. Este mismo comportamiento es el encontrado para el parámetro c . En general se puede comprobar una tendencia a un aumento de la viscosidad (η_{100} y η_1) con la relación tensioactivo/agua (fig. IV-7.26). Como excepción se encuentra el sistema 56/38 y sobre todo el 45/50 que presenta valores más altos de los que cabría esperarse. Sin embargo, este mismo comportamiento ha sido el encontrado para las curvas sin precizalla.

Cuando el contenido en tolueno es del orden de 10% (figs. IV-7.16 y IV-7.17) tanto el parámetro $1-n$ como las viscosidades η_{100} o η_1 alcanzan sus valores máximos a valores intermedios de la relación tensioactivo/agua (1,49 para $1-n$ y 2,0 para η_{100} o η_1) (figs. IV-7.25 y IV-7.26). Estos valores corresponden a sistemas situados en la zona central de la fase laminar. Estas variaciones de viscosidad e índice de recuperación provocan que el cruce entre curvas de flujo sea frecuente como se observa en las figuras IV-7.16 y IV-7.17.

Las curvas de flujo de los sistemas que contienen un porcentaje de tolueno comprendido entre el 10 y el 15% en peso se muestran en la figura IV-7.18 y presentan un aumento de viscosidad con la relación tensioactivo/agua. La recuperación estructural que muestran los dos sistemas considerados es similar.

Los sistemas con un contenido en tolueno superior al 15% en peso se muestran en la figura IV-7.19. Si la concentración de tolueno está en torno al 18%, un aumento de la relación tensioactivo/agua produce un máximo del índice de recuperación en la zona de alta velocidad de cizalla ($1-n$) y un aumento de η_{100} , originándose cruces entre las curvas de viscosidad (figs. IV-7.25 y IV-7.26). Cuando la concentración de tolueno aumenta hasta el 20% se obtienen los menores valores de $1-n$ y η_1 .

Una comparación global de sistemas con diferente contenido en tolueno indica que los sistemas con un mayor valor de η_1 son los sistemas que presentaron una mayor viscoelasticidad en condiciones lineales, es decir, sistemas con una relativa alta relación tensioactivo/agua (del orden de 2) y contenido en tolueno no demasiado alto (no superior a un 13,5% en peso).

Los resultados que se obtienen al comparar los sistemas binario, 70/30, y ternario, 70/25, cuando han sido sometidos a precizalla son similares a los obtenidos cuando no estaban precizallados. Tal como predicen los valores de $1-n$, la recuperación de viscosidad del sistema ternario es más importante que la del binario al ir disminuyendo la velocidad de cizalla. Por esta razón, a baja velocidad de cizalla el sistema 70/25 llega a ser más viscoso que el binario 70/30.

La influencia de la adición de tolueno se puede estudiar mejor en sistemas que poseen una misma relación tensioactivo/agua (figs. IV-7.22 a IV-7.24). A baja relación tensioactivo/agua (1) resulta evidente la existencia de un aumento del grado de recuperación de viscosidad con el contenido en tolueno. Así, aumentan $1-n$ y c . En cuanto a la viscosidad, su variación con el contenido en tolueno depende de la velocidad de cizalla, mientras que η_{100} disminuye, η_1 y η en la mayoría del intervalo de velocidades de cizalla aumentan como consecuencia de la mayor pendiente.

De igual forma que se observó en las curvas de flujo sin precizalla, cuando la relación tensioactivo/agua aumenta el comportamiento que se observa con la adición de tolueno es diferente. Así, para una relación tensioactivo/agua próxima a 1,5 se encuentra un valor máximo de viscosidad, independientemente de la velocidad de cizalla, para un contenido del 10% de tolueno. La velocidad de recuperación de viscosidad, al igual que para relación

tensioactivo/agua igual a 1, aumenta con el porcentaje de tolueno. Recuérdese que esta tendencia no se observaba en las curvas obtenidas sin precizalla.

Respecto a los sistemas de relación tensioactivo/agua 2,28 se observa que a alta velocidad de cizalla no existen diferencias sustanciales entre un 9,5 y un 13,7% en tolueno, causando un 18% un descenso de viscosidad. A medida que la velocidad de cizalla disminuye la menor pendiente de recuperación de viscosidad la presenta el sistema con 9,5% de tolueno, como confirman los valores de $1-n$. De este modo por debajo de 20 s^{-1} la viscosidad de los sistemas con 9,5 y 18% de tolueno son similares e inferiores a la de 13,7%, que al tener la mayor pendiente (velocidad de recuperación) presenta los mayores valores de viscosidad a velocidades de cizalla iguales o inferiores a 50 s^{-1} .

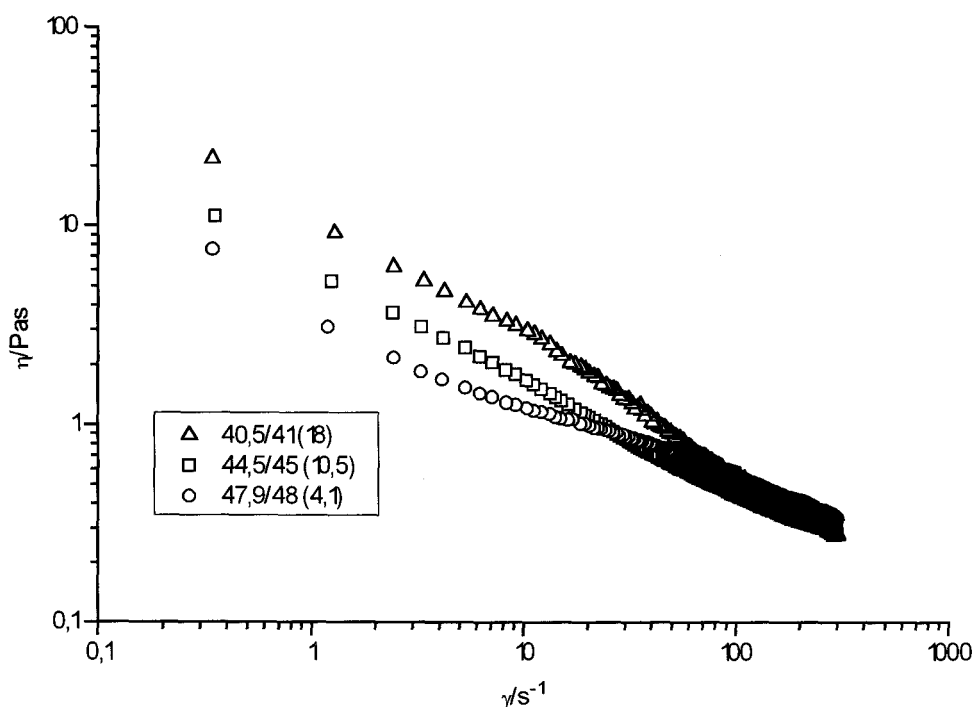


Fig. IV-7.22 Curvas de flujo de sistemas que poseen una relación tensioactivo/agua de 1. Entre paréntesis se indica el contenido en tolueno.

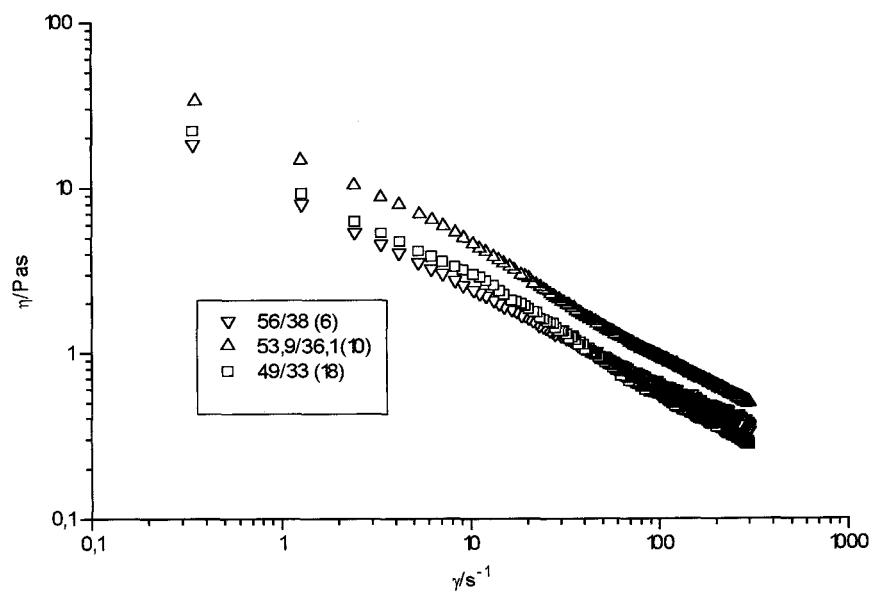


Fig. IV-7.23 Curvas de flujo de sistemas que poseen una relación tensioactivo/agua de 1,5. Entre paréntesis se indica el contenido en tolueno.

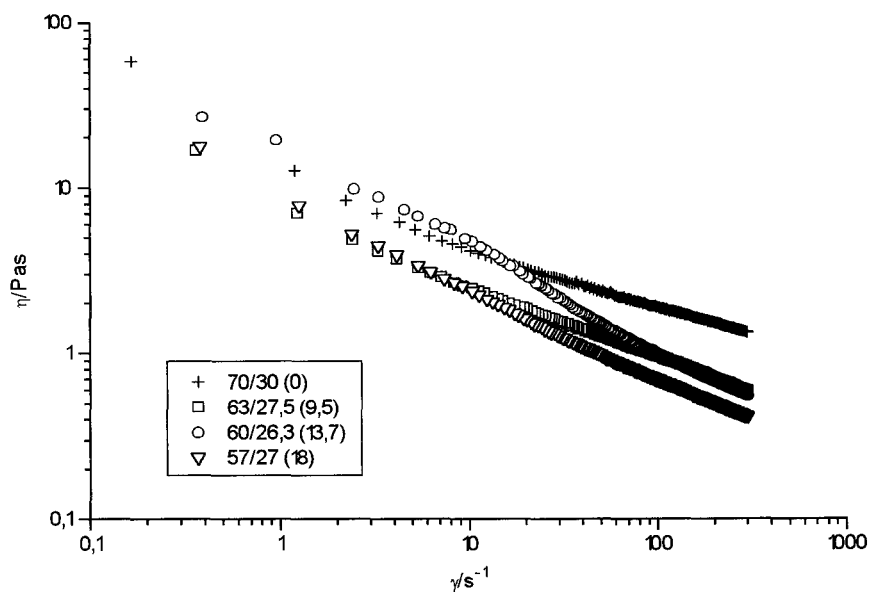


Fig. IV-7.24 Curvas de flujo de sistemas que poseen una relación tensioactivo/agua de 2,28. Entre paréntesis se indica el contenido en tolueno

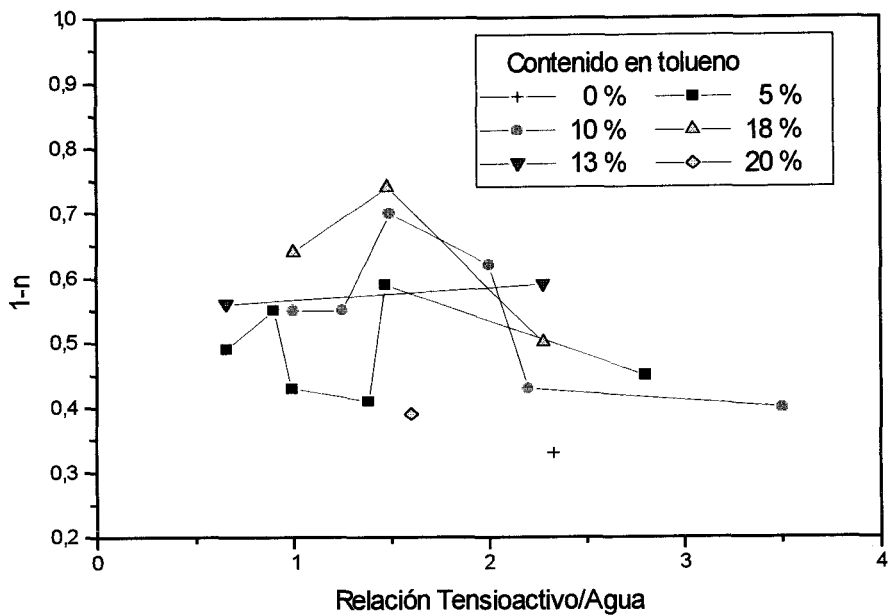


Fig. IV-7.25 Valores de la pendiente en zona potencial (1-n) frente a la relación tensioactivo/agua

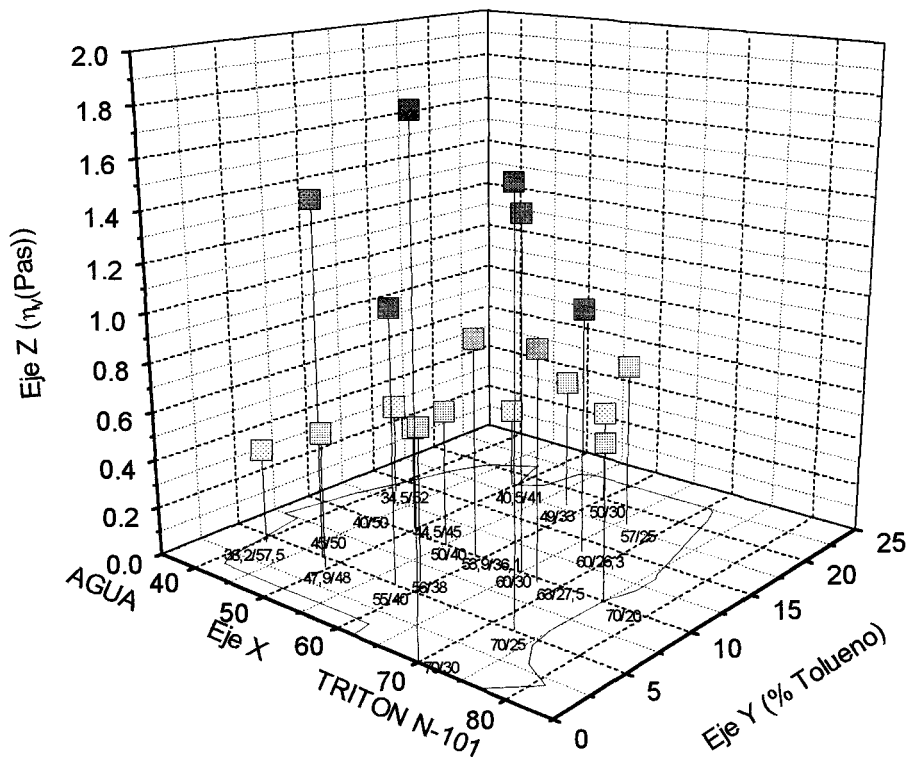


Fig. IV-7.26 Detalle del diagrama de fases en el que se representan los valores de η_{100}

7.2. DISPERSIONES DE CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

En general, las curvas de flujo presentan una forma similar apareciendo ciclos de histéresis si bien no muy grandes, y valores de viscosidad del mismo orden a los mostrados por los cristales líquidos laminares monofásicos. A título de ejemplo, se presentan las curvas completas de dos sistemas: 20/70 y 20/60 (fig. IV-7.27).

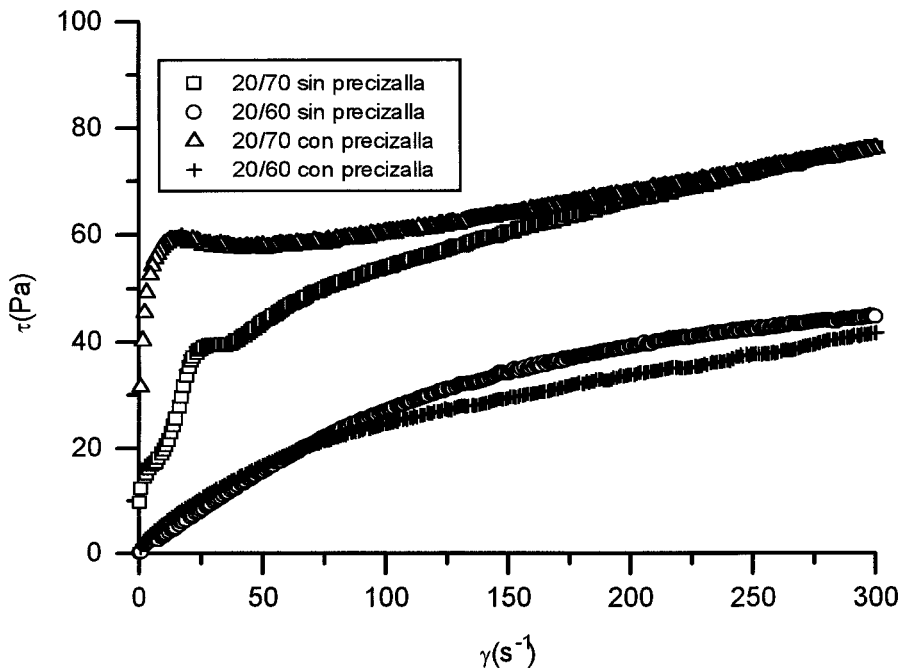


Fig. IV-7.27 Curvas de flujo completas para dos sistemas con comportamientos aparentemente tixotrópico y antitixotrópico.

La curva de descenso de la velocidad de cizalla demuestra la influencia del tiempo de cizalla con comportamientos aparentemente tixotrópicos en unos casos o antitixotrópicos en otros (Tabla IV-7.3). Un análisis de dichos comportamientos con la composición pone de manifiesto que a medida que aumenta la relación tensioactivo/agua tanto en la línea correspondiente a sistemas con un 20% como con un 25% de N-101 se tiende a pasar de un comportamiento antitixotrópico a otro tixotrópico. Los resultados obtenidos en la zona de alto contenido en agua de estructuras laminares incipientes (comportamiento aparentemente antitixotrópico) confirman resultados anteriores obtenidos en ensayos de crecimiento del

esfuerzo para sistemas binarios con el mayor contenido en agua dentro de la región líquido-cristalina laminar [Franco,1993; y 1995].

También es importante destacar la existencia de distorsiones en estas curvas de flujo a baja velocidad de cizalla, más importantes en las curvas de muestras no precizalladas que en la de muestras precizalladas en la que, a veces, llega a ser inexistente.

7.2.1. Curvas de Flujo de Muestras No Precizalladas

En las figuras IV-7.28 y IV-7.29 se representa el esfuerzo cortante frente a la velocidad de cizalla. En cada gráfica se representan los resultados medios obtenidos para sistemas que contienen 20 y 25% en peso de tensioactivo, respectivamente.

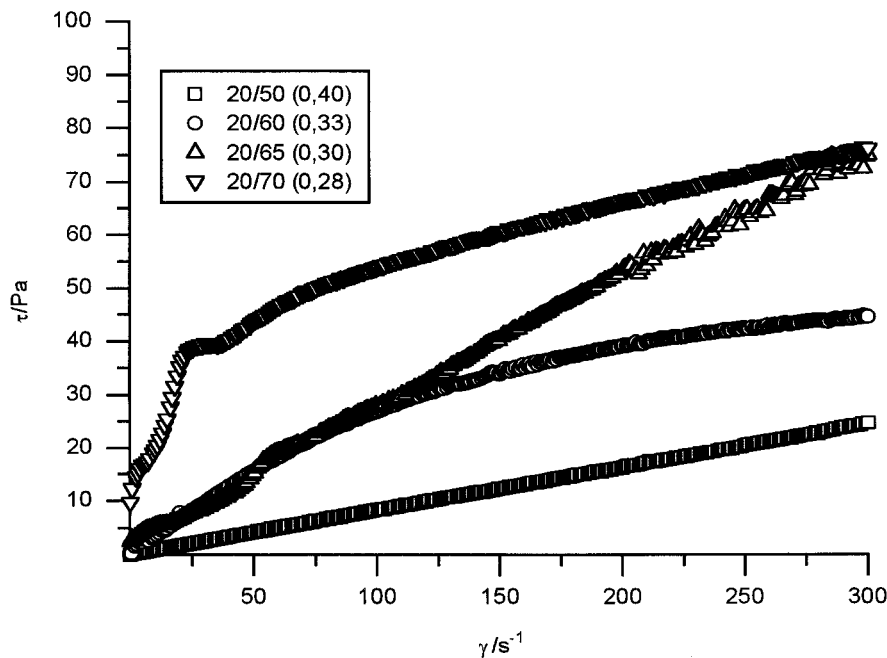


Fig. IV-7.28 Curvas de flujo de dispersiones líquido cristalinas laminares que contienen 20% de tensioactivo.

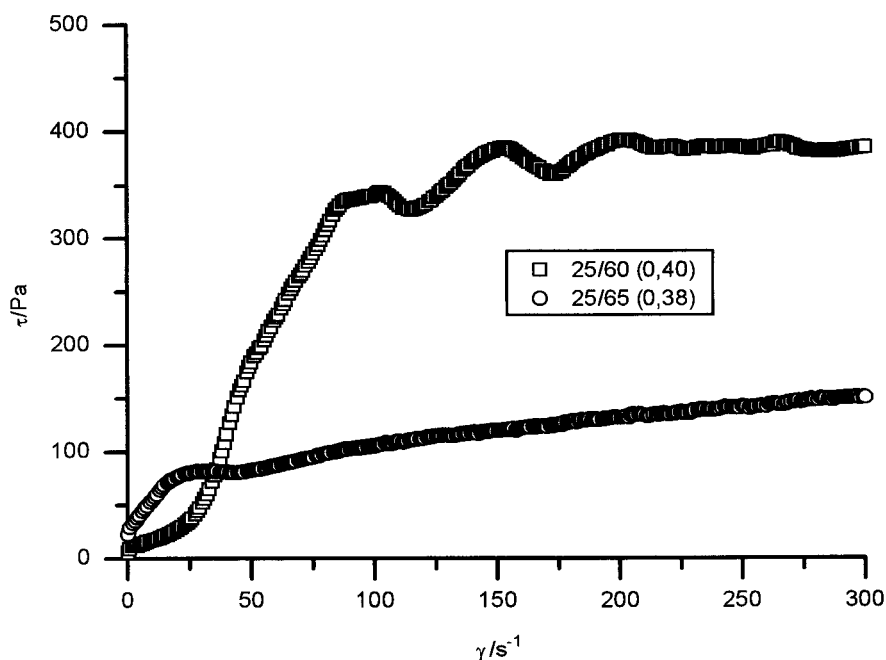


Fig. IV-7.29 Curvas de flujo de dispersiones líquido cristalinas que contienen 25% de tensioactivo.

Sistemas con 20% N-101

Los sistemas que contienen 20% de tensioactivo (fig. IV-7.28) y una relación tensioactivo/agua similar, en torno a 0,3, se caracterizan por presentar, hasta una velocidad de cizalla crítica, γ_c , unas distorsiones en las curvas de flujo atribuibles a la elasticidad de dichos sistemas y a fenómenos de estructuración inducida por cizalla. El valor de esta velocidad de cizalla crítica es similar en todos los casos, del orden de $50 s^{-1}$. Por encima de esta γ_c el comportamiento es pseudoplástico por lo que se han ajustado a la ley de la potencia:

$$\tau = k \gamma^n \quad [IV-7.4]$$

siendo:

k = índice de consistencia

n = índice de flujo

Para evitar problemas dimensionales de k se hace uso de una velocidad de cizalla de referencia de tal modo que la expresión anterior queda como sigue:

$$\eta = \eta_{100} (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{100})^{n-1} \quad \text{[IV-7.5]}$$

donde η_{100} es la viscosidad a una velocidad de cizalla de referencia de 100 s^{-1} ($\dot{\gamma}_{100}$).

Los valores de los parámetros de ajuste se representan en la tabla IV-7.3.

Sistema	% Tolueno	N101/agua	Comportamiento	η_{100} (Pas)	1-n
20/50	30	0,40	Newtoniano	0,09	0,00
20/60	20	0,33	Tixotrópico	0,27	0,50
20/65	15	0,30	Antitixotrópico	0,29	0,11
20/70	10	0,28	Antitixotrópico	0,52	0,64
25/65	10	0,38	Antitixotrópico	1,05	0,67
25/60	15	0,42	Tixotrópico	3,36	0,84

Tabla IV-7.3 Parámetros de ajuste de la ley de la potencia

Para analizar la consistencia de estas dispersiones se ha empleado el parámetro η_{100} calculado de la ecuación anterior. Como se observa, un aumento en el contenido en tolueno provoca una disminución de viscosidad debido probablemente al progresivo efecto distorsionador del voluminoso grupo bencénico del tolueno sobre la incipiente estructuración laminar. El sistema más viscoso resulta ser el 20/70, la dispersión de fase continua dominante, líquido-cristalina laminar con un mayor contenido en agua. Los sistemas 20/60 y 20/65 presentan un comportamiento similar hasta un valor de velocidad de cizalla de aproximadamente 100 s^{-1} . El mayor contenido en tolueno de éste último sólo se manifiesta a partir de dicho valor de $\dot{\gamma}$, obteniéndose menores valores de viscosidad.

Otro parámetro importante a analizar es la pendiente en zona potencial, 1-n. En este caso, un aumento del contenido en tolueno origina un mínimo en el valor de dicha pendiente, es decir, disminuye el carácter pseudoplástico a contenido de tolueno intermedio.

Conviene recordar que los sistemas con mayor contenido en agua (20/70 y 20/65) presentaban comportamientos aparentemente antixotrópicos lo cual implica creación de estructuras inducidas por cizalla. Obsérvese que estos dos sistemas son los que presentan una mayor viscosidad, igualando sus valores a 300 s^{-1} . Esto se puede atribuir a la existencia de una mayor proporción de defectos en la estructura.

Si se mantiene la misma concentración de tensioactivo, 20%, y se aumenta el contenido en tolueno pero, al mismo tiempo, aumenta la relación tensioactivo/agua (20/50) se produce un cambio muy importante en el comportamiento del sistema al ser sometido a cizalla, pasando de pseudoplástico a newtoniano (aumento de n) y un importante descenso de viscosidad, aumentando el carácter fluido de la dispersión. Este comportamiento se atribuye al hecho de que el alto contenido en tolueno de este sistema, de estructura líquido-cristalina laminar incipiente, da lugar a un entramado muy débil que es destruido fácilmente por la aplicación de cizalla conduciendo a un comportamiento newtoniano. Este fenómeno se ha podido comprobar al observar la destrucción de la textura bajo microscopía con luz polarizada cuando la muestra se ha sometido a cizalla desplazando el cubre sobre el portaobjetos. De hecho, sólo tras permitir un tiempo de relajación del orden de 60 minutos se constatarán los primeros indicios de recuperación de parte de la estructura.

Sistemas con 25% de N-101

Las curvas de flujo de los sistemas que contienen 25% de tensioactivo se muestran en la figura IV-7.29. Al igual que la mayoría de los sistemas con un 5% menos de tensioactivo (20%), presentan distorsiones a una determinada velocidad de cizalla que para el sistema 25/65 también es de unos 50 s^{-1} . En relación al sistema 25/60 no existe una γ_c definida. En cualquier caso, es evidente el marcado incremento de consistencia (η_{100}) que se produce al aumentar el contenido en tolueno desde el sistema 25/65 a 25/60, ambos con relación tensioactivo/agua del orden de

0,4. El hecho de que los valores del esfuerzo aumenten de forma dilatante y mucho más acusada con el sistema 25/60 respecto al 25/65 revela que existe un pronunciado efecto de creación de estructura inducido por cizalla en el sistema 25/60. Recuérdese que ambos sistemas muestran un espectro mecánico similar en condiciones lineales como se vió anteriormente.

Por encima de γ_c el comportamiento es pseudoplástico por lo que se ha ajustado a la ley de la potencia. Sus parámetros se representan en la tabla IV-7.3.

Si se comparan todas las curvas de flujo obtenidas para un contenido constante de tolueno (10 o 15%) se observa un incremento de viscosidad (por ejemplo η_{100}) cuando aumenta la relación tensioactivo/agua, en especial para el 15% de tolueno, que muestra también un mayor carácter pseudoplástico. También del análisis de la tabla IV-7.3 podemos concluir que un aumento en el contenido en tensioactivo da lugar a un aumento generalizado de consistencia. Nótese que el sistema 25/65 con el mismo contenido en tolueno que 20/70 presenta un índice de flujo similar. También es importante destacar que para 15% de tolueno los sistemas 20/65 y 25/60 se están comportando de forma similar en un determinado intervalo de velocidades de cizalla diferente para cada sistema, es decir, presentan una viscosidad inicial mucho menor que los que contienen 10% pero al aumentar γ las diferencias se amortiguan (20/70 y 20/65) invirtiéndose cuando el contenido en tensioactivo es del 25%. En ambos casos los fenómenos de creación de estructura inducidos por cizalla son ya evidentes en la fase de subida de velocidades de cizalla. Se puede decir, por tanto, que para un mismo contenido en tolueno el comportamiento de flujo presenta algunas características comunes.

Si comparamos los resultados de las dispersiones cuyo medio continuo está dominado por estructuras líquido-cristalinas laminares incipientes (20/70, 25/65 y 25/60) con las dominadas por una dispersión micelar (20/65, 20/60 y 20/50) se observa que las primeras son más viscosas y pseudoplásticas que las segundas. No obstante, no se puede asociar tixotropía o antitixotropía a un tipo de dispersiones o a otro.

7.2.2. Curvas de Flujo de Muestras Precizalladas

Las curvas de flujo de las muestras precizalladas se muestran en las figuras IV-7.30 y IV-7.31.

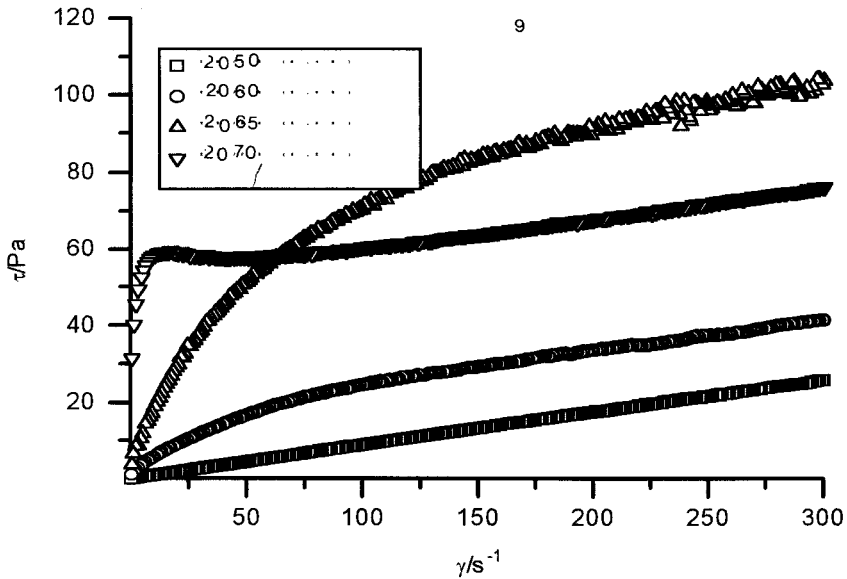


Fig. IV-7.30 Curvas de flujo de dispersiones líquido-cristalinas laminares que contienen 20% de tensioactivo.

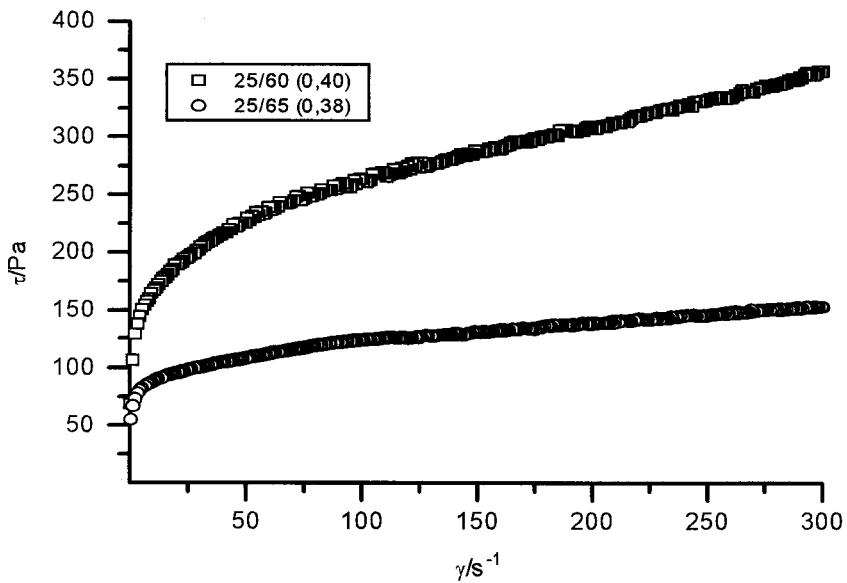


Fig. IV-7.31 Curvas de flujo de dispersiones líquido-cristalinas laminares que contienen 25% de tensioactivo.

Al igual que sucedía en las curvas de flujo de muestras sin precizalla, un aumento de la relación tensioactivo/agua para el mismo contenido en tolueno conduce a mayores valores de viscosidad en particular a un contenido en tolueno de 15%. El comportamiento general encontrado es pseudoplástico, a excepción del sistema 20/50 que es newtoniano.

Carecen de distorsiones a bajas velocidades de cizalla de tal modo que la influencia de la elasticidad de las muestras sobre la curva de flujo resulta ser nula, a excepción hecha del sistema 20/70 que muestra distorsiones si bien a una velocidad de cizalla inferior a la de la curva de flujo sin precizalla.

Sistemas con 20% de N-101

En los sistemas con 20% de tensioactivo, teniendo en cuenta el punto de partida a 300 s^{-1} de las curvas con precizalla, destacar que el sistema 20/65 ha creado mucho más estructura que 20/70 en la etapa de mantenimiento de una velocidad de cizalla de 300 s^{-1} durante 10 minutos. Ambos sistemas presentan propiedades antitixotrópicas tanto en la ya mencionada etapa a velocidad de cizalla constante, como al comparar las curvas no precizalladas y precizalladas. Sin embargo a medida que la velocidad de cizalla disminuye se produce un aumento progresivo de viscosidad más importante en el sistema 20/70 en comparación con la del 20/65, es decir, respecto a la viscosidad a 300 s^{-1} el ritmo de recuperación de la misma al disminuir la velocidad de cizalla es más lenta para el sistema 20/65.

A diferencia de lo que ocurre en las curvas de flujo sin precizalla los sistemas 20/60 y 20/65 no se cruzan. Esto es debido a sus comportamientos aparentemente tixotrópicos y antitixotrópicos, respectivamente, lo cual indica un mecanismo de respuesta muy diferente, entre dos sistemas cercanos en el diagrama de fases y poseyendo un mismo tipo de estructura de dispersión, a la aplicación de un campo de cizalla.

El sistema 20/50 es newtoniano, en un valor similar de viscosidad al de las curvas de flujo sin precizalla (en torno a 85 mPas).

En el intervalo en que ha sido posible los sistemas se han ajustado a la ley de la potencia (Tabla IV-7.4).

Sistema	$\eta_{100}(\text{Pas})$	1-n
20/50	0,09	0,00
20/60	0,24	0,49
20/65	0,70	0,59
20/70	0,60	0,83
25/65	1,25	0,83
25/60	2,66	0,77

Tabla IV-7.4 Parámetros de ajuste a la ley de la potencia

La pendiente 1-n disminuye al aumentar el contenido en tolueno, es decir, disminuye el carácter pseudoplástico de los sistemas. Esto confirma que ante la aplicación de un campo de cizalla la adición de tolueno distorsiona progresivamente la estructura líquido-cristalina laminar incipiente.

Sistemas con 25% de N-101

A diferencia de los sistemas anteriores, el hecho de que la concentración de tensioactivo sea superior (25%) hace que la adición de tolueno provoque un aumento de consistencia en todo el intervalo de velocidades de cizalla estudiado. Sin embargo el comportamiento respecto a la pendiente 1-n es similar al de los sistemas con 20% de tensioactivo, es decir, un aumento del contenido en tolueno implica una disminución del carácter pseudoplástico.

Si se comparan estas curvas con las de sin precizalla, debido al efecto de la cizalla no existe una velocidad de cizalla crítica asociada a ninguna distorsión. Es de destacar la regular curva de flujo pseudoplástica presentada por el sistema 25/60, teniendo en cuenta las características de su curva de flujo obtenida sin precizalla. Tras la fase dilatante, se había producido de nuevo una pseudoplástica y en la fase de mantenimiento de $\dot{\gamma}$ constante a 300 s^{-1} una respuesta tixotrópica. Las dos últimas fases, por tanto, han implicado una rotura de

estructura en la dispersión de medio continuo dominado por una mesofase laminar incipiente. Las dispersiones de este tipo muestran una mayor viscosidad a baja velocidad de cizalla que las de medio continuo micelar.

7.3 LA FASE L_2

Las curvas de flujo de los sistemas pertenecientes a la zona líquida isotrópica L_2 se presentan en las figuras IV-7.32 y IV-7.33.

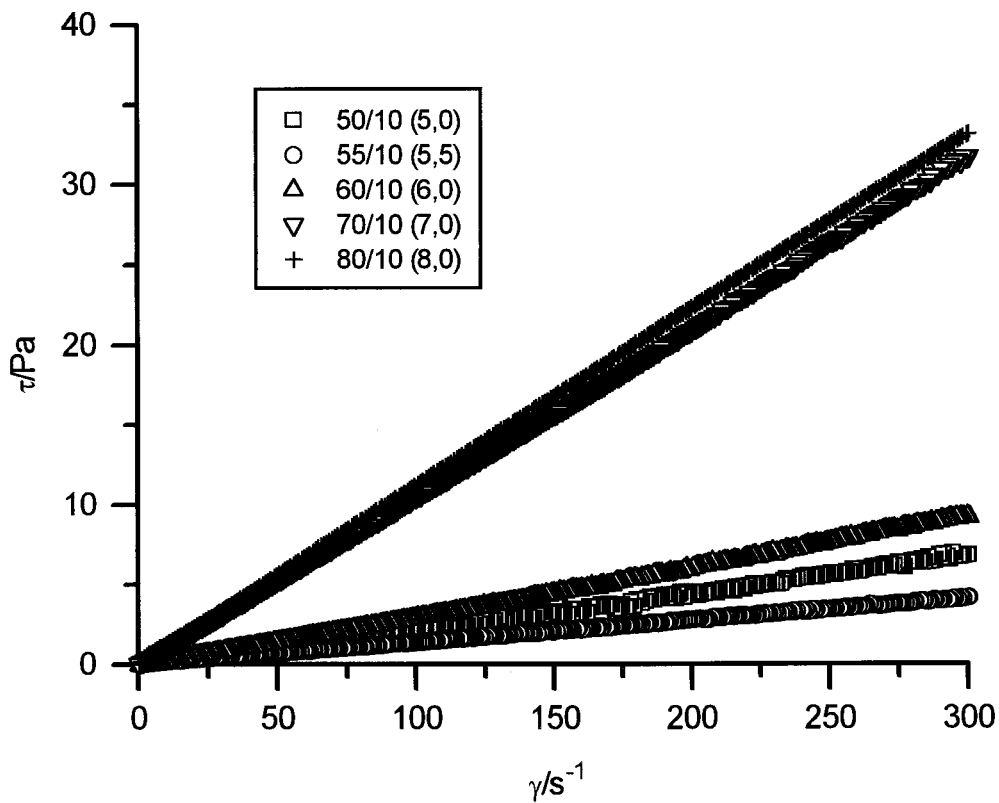


Fig. IV-7.32 Variación del esfuerzo de cizalla con la velocidad de cizalla para sistemas de la zona L_2 que poseen un contenido en agua del 10% en peso.

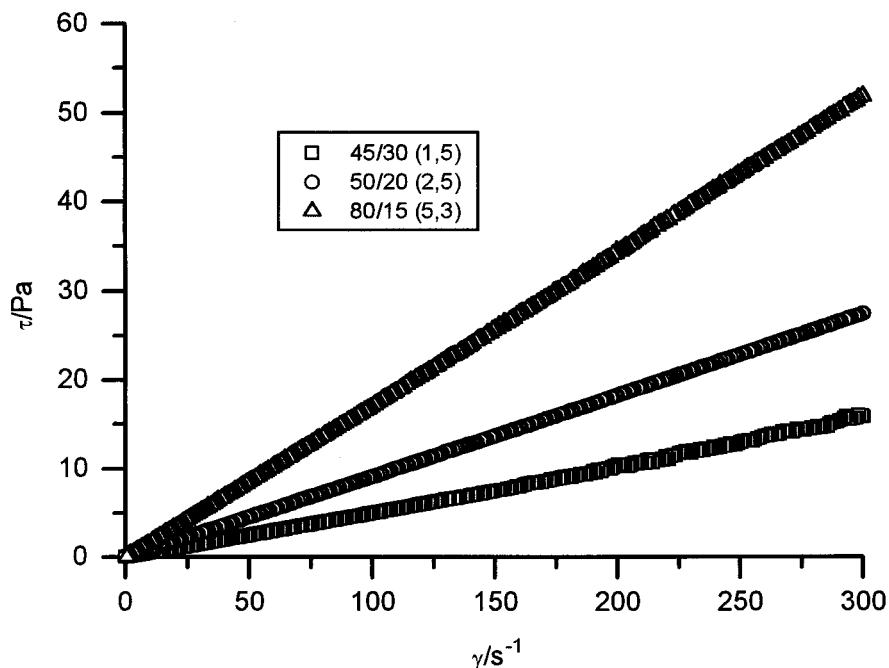


Fig. IV-7.33 Variación del esfuerzo cortante con la velocidad de cizalla para sistemas de la zona L₂ que poseen un contenido en agua distinto al 10% en peso.

Como puede observarse en las figuras anteriores el comportamiento mostrado por estos sistemas es newtoniano. Los valores de la viscosidad newtoniana se presentan en la tabla IV-7.5

Sistema	% Tolueno	N101/agua	η(Pas)
45/30	25	1,5	0,051
50/10	40	5,0	0,022
50/20	30	2,5	0,092
55/10	35	5,5	0,015
60/10	30	6,0	0,030
70/10	20	7,0	0,11
80/10	10	8,0	0,11
80/15	5	5,3	0,17

Tabla IV-7.5 Valores de viscosidad newtoniana para los sistemas de la zona L₂.

Un análisis de dicha tabla revela que:

* El efecto de disminución de viscosidad con el aumento de tolueno se puede apreciar tomando como referencia sistemas con una relación tensioactivo/agua equivalente; en este caso analizando la evolución para sistemas con un valor en torno a 5 de dicha relación. Sistemas con 35-40% en tolueno presentan valores de viscosidad un orden de magnitud inferior a un sistema con 5% de tolueno.

* El efecto del aumento del contenido en Triton N-101 se puede analizar comparando los sistemas con un contenido constante de un 10% de agua. Se observa una tendencia a aumentar los valores de viscosidad con el aumento de la concentración de tensioactivo

* Un aumento de contenido en agua trae consigo una disminución de viscosidad.

En definitiva, la viscosidad aumenta con el contenido en agua o tensioactivo y disminuye con el de tolueno, siendo éste el efecto más importante. El comportamiento encontrado se puede atribuir a que en esta zona del diagrama de fases el agua debe constituir la fase dispersa. Si se acepta la presencia de micelas inversas (en su interior formadas por agua) de forma prácticamente globular, es lógico pensar que un mayor contenido en agua puede causar la formación de micelas más grandes y más numerosas (en cierto sentido un aumento de la concentración micelar) y por tanto un aumento de viscosidad newtoniana. El disolvente o medio en este sistema está formado por tolueno y la parte lipófila del N-101. Según esta interpretación sería esperable que al pasar del sistema 80/10 al 80/15, sistemas con igual contenido en tensioactivo pero el último con más agua y menos tolueno, la viscosidad aumentara. Los resultados confirman (110 a 170 mPas) que el sistema micelar L₂ es estructuralmente ligeramente más fuerte cuando hay más agua y menos tolueno. A la misma conclusión se llega al comparar los sistemas 50/10 y 50/20. Es decir, hay un mayor número de micelas y de mayor tamaño, hecho agravado por un descenso de la concentración del disolvente (tolueno).

El estudio reológico de estos sistemas no ha sido posible completarlo mediante ensayos viscoelásticos lineales ya sea en cizalla oscilatoria o en ensayos de fluencia debido a que no se ha podido determinar su intervalo viscoelástico lineal.

8. EFECTO DE LA HISTORIA DE CIZALLA Y COMPARACION CON LA VISCOSIDAD OBTENIDA EN ENSAYOS OSCILATORIOS.

En general, de la comparación de las curvas de flujo de muestras no precizalladas con las de muestras precizalladas se puede obtener información de cuál ha sido, para estos sistemas, el efecto de la historia de cizalla. De este modo se tiene que:

1º) La elasticidad del material ejerce cierta influencia a baja velocidad de cizalla en las muestras sin precizalla y no se manifiesta en las muestras precizalladas, lo cual indica que ha tenido lugar una pérdida de estructura causada por la cizalla.

2º) En general, la presencia o no de precizalla no influye de forma drástica sobre el valor de la pendiente 1-n. Dado que en ambas situaciones se cumple mayoritariamente Sisko, cabe pensar que los mecanismos de flujo y recuperación son bastante similares.

3º) En la mayoría de los casos, la situación encontrada en función del tiempo de cizalla cuando se ha mantenido una velocidad de 300 s^{-1} durante 10 minutos es coherente con la tixotropía o antitixotropías aparentes encontradas. No obstante, en algunos casos se han encontrado máximos y/o mínimos locales de viscosidad con el tiempo de cizalla, que se pueden atribuir a la formación y rotura de estructuras transitorias inducidas por cizalla.

8.1 CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

En las figuras IV-8.1 a IV-8.7 se comparan los valores de la viscosidad compleja, representativa de un estado no perturbado del sistema y la viscosidad aparente de las muestras con precizalla frente a la frecuencia y la velocidad de cizalla respectivamente para sistemas de estructura líquido-cristalina laminar que contienen un porcentaje de tolueno similar. En dichas figuras no se representa la viscosidad aparente de las muestras sin precizalla salvo, a título de ejemplo en las figuras IV-8.1 y IV-8.2, al no ser los efectos tixotrópicos y antitixotrópicos suficientemente relevantes y presentar un carácter pseudoplástico similar (valores de 1-n parecidos).

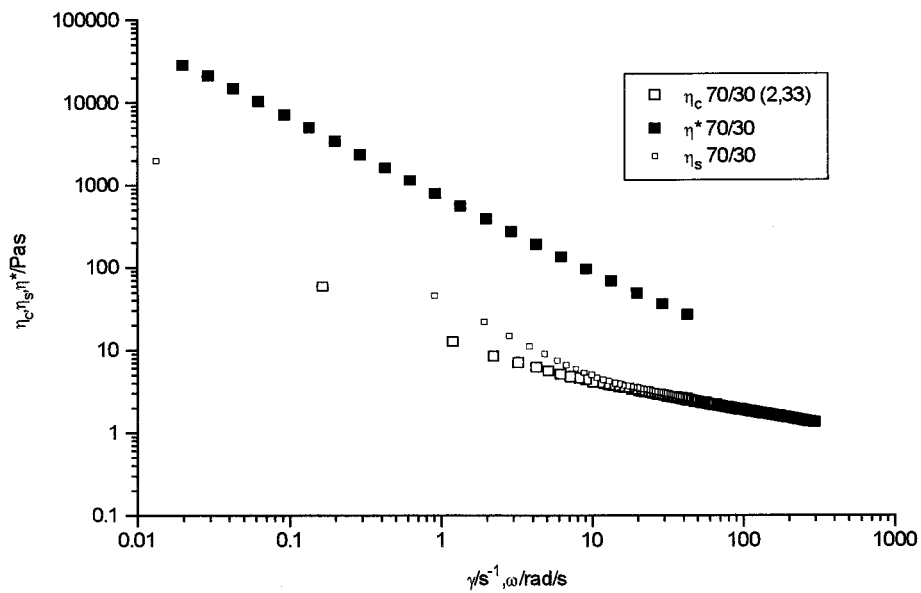


Fig. IV-8.1 Comparación de viscosidades para un sistema binario

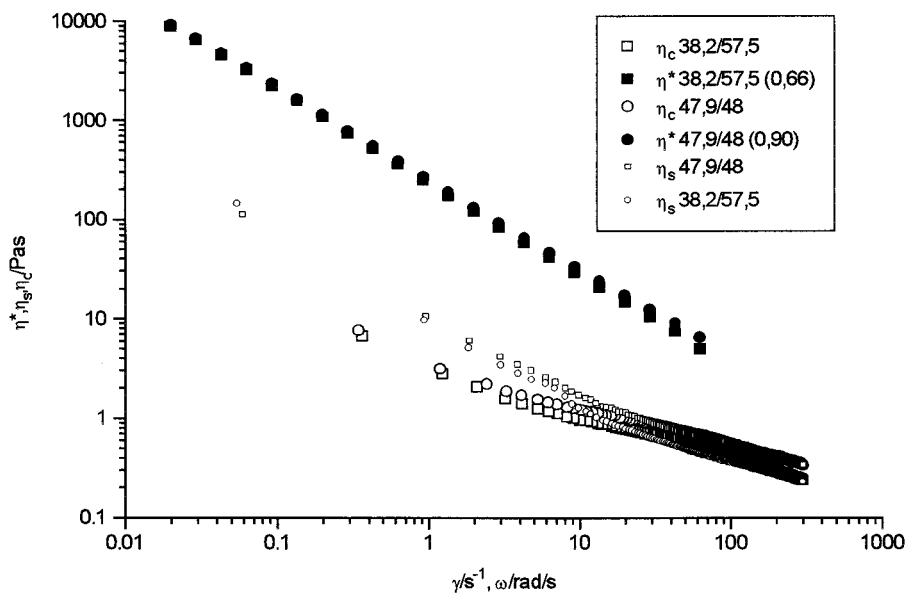


Fig. IV-8.2 Comparación de viscosidades para sistemas con un contenido en tolueno cercano al 5%.

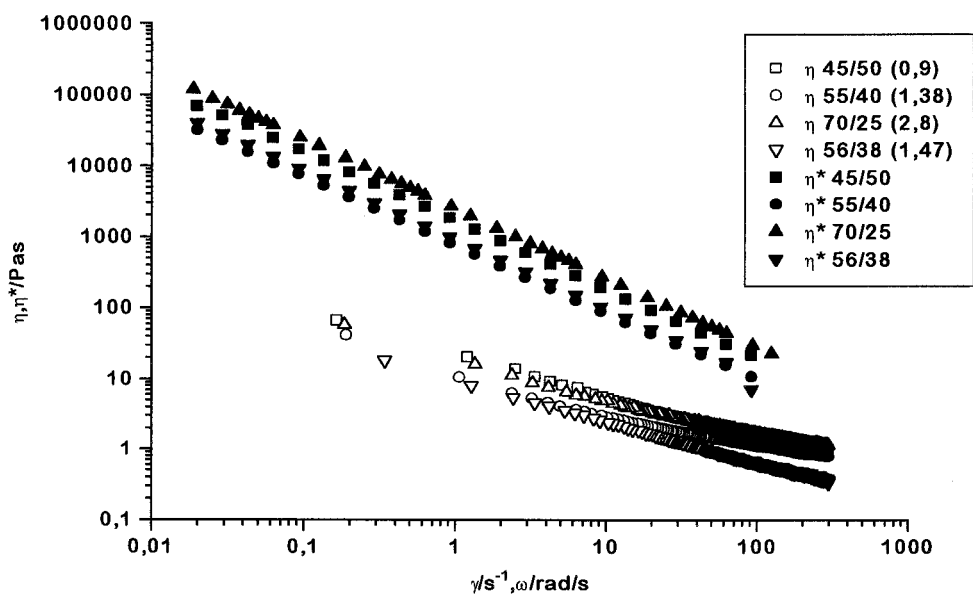


Fig. IV-8.3 Comparación de viscosidades para sistemas con un contenido en tolueno del 5% en peso.

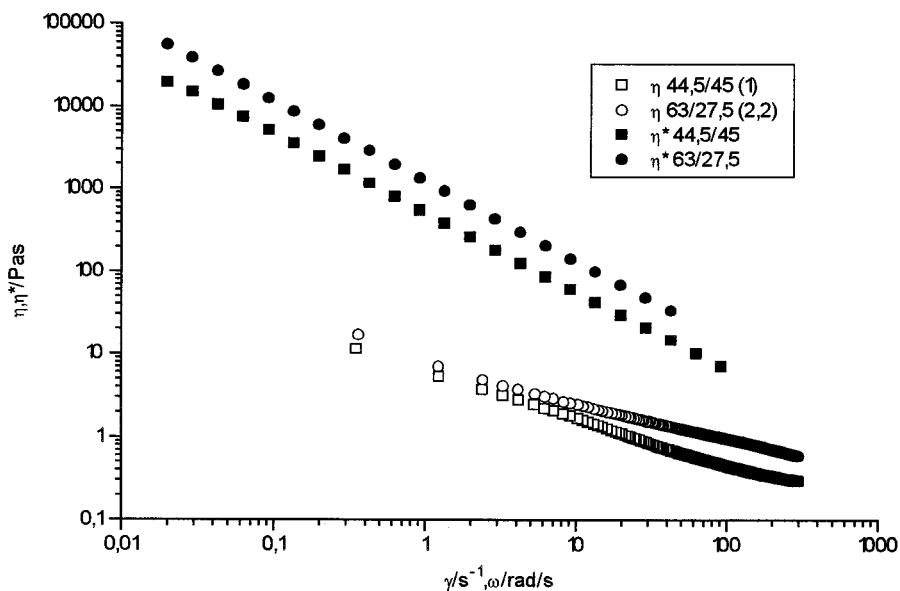


Fig. IV-8.4 Comparación de viscosidades para sistemas con un contenido en tolueno cercano al 10% en peso.

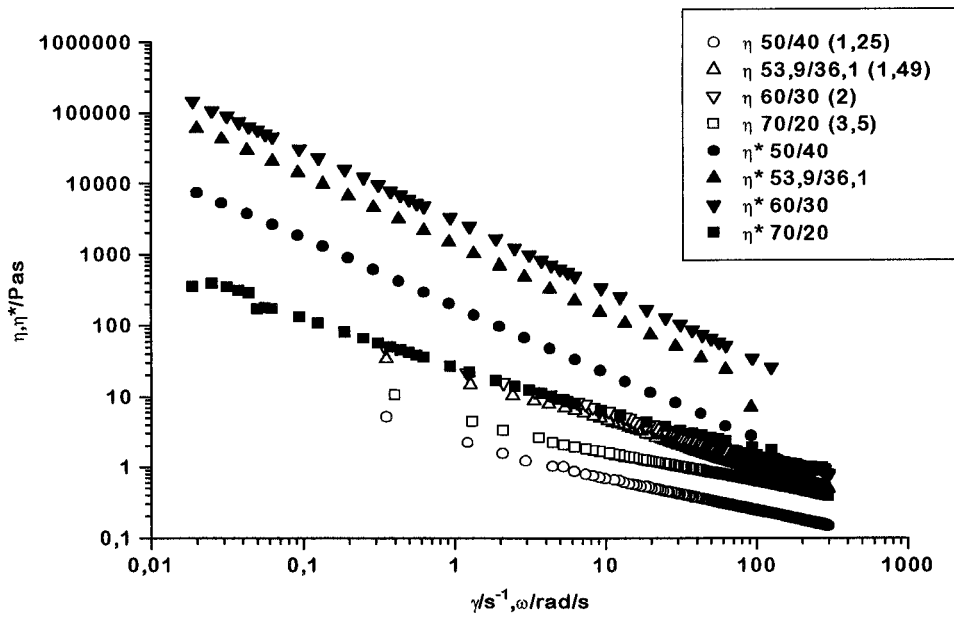


Fig. IV-8.5 Comparación de viscosidades para sistemas con un contenido en tolueno del 10%.

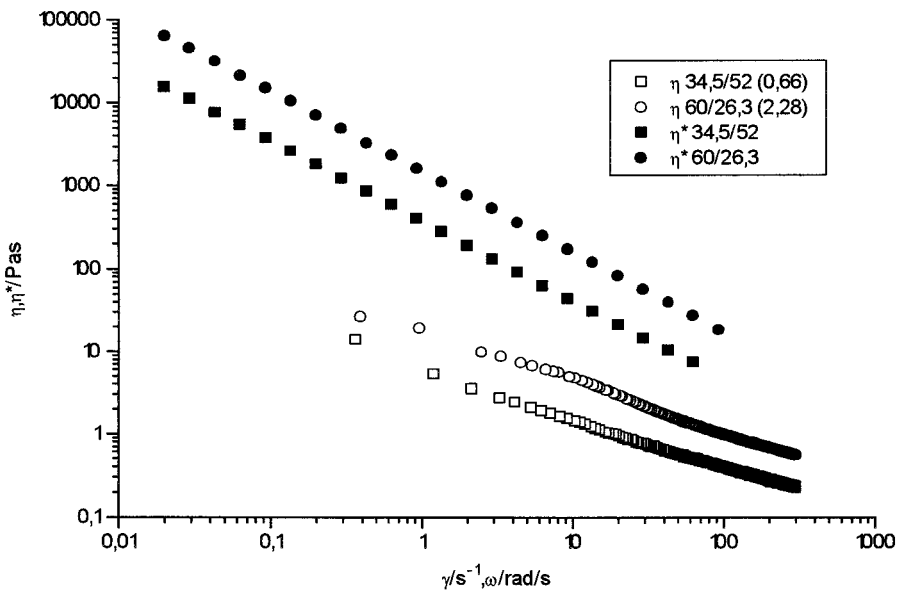


Fig. IV-8.6 Comparación de viscosidades para sistemas con un contenido en tolueno comprendido entre el 10 y el 15% en peso.

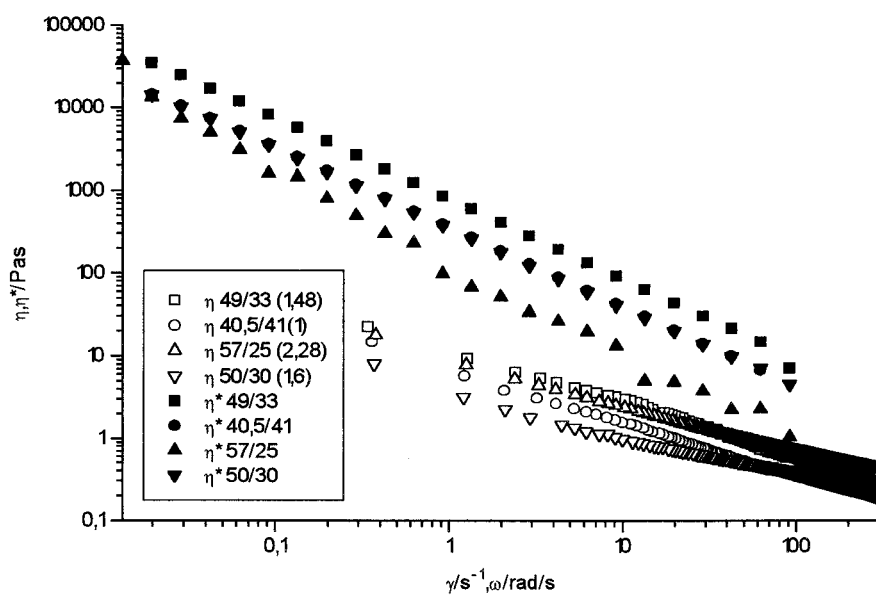


Fig. IV-8.7 Comparación de viscosidades para sistemas con un contenido en tolueno superior al 15%.

Las curvas de flujo de los sistemas de estructura líquido-cristalina laminar son el resultado de una destrucción estructural causada por la aplicación de una cizalla energética. Esta destrucción de la estructura original se traduce en un descenso de la viscosidad, siendo independiente de los fenómenos tixotrópicos y/o antitixotrópicos aparentes encontrados. Obsérvese que los valores de η_0 obtenidos en ensayos de fluencia también son muy superiores a los de viscosidad obtenidos en curvas de flujo confirmando este fenómeno de destrucción. En general se puede observar, en las figuras anteriores, una diferencia de casi dos décadas entre ambas funciones si bien existen algunos sistemas como el 70/20 en los que la destrucción que causa la cizalla es algo inferior. Evidentemente a altas frecuencias y velocidades de cizalla las diferencias se aminoran, consecuencia de la mayor pendiente asociada a la caída de $|\eta^*|$ con la frecuencia que a la subida de η al disminuir γ . Recuérdese que, en general, las pendientes de descenso de η al aumentar γ de las muestras no precizalladas son del mismo orden que las de las precizalladas.

En general, las secuencias de valores de $|\eta^*|$ respecto a la relación tensioactivo/agua se mantienen para la viscosidad calculada a partir de las curvas de flujo. Las excepciones corresponden a sistemas cuya composición es la más cercana al límite de existencia del cristal

líquido laminar (sistema 70/20 y sistemas con 18% de tolueno). Es en estos casos cuando se produce la modificación causada por cizalla más importante.

8.2 DISPERSIONES DE CRISTALES LIQUIDOS LAMINARES

En las figuras IV-8.8 y IV-8.9 se representan la viscosidad compleja, la viscosidad aparente de las muestras sin precizalla y la viscosidad aparente de las muestras con una precizalla ya definida con anterioridad, frente a la frecuencia y la velocidad de cizalla respectivamente.

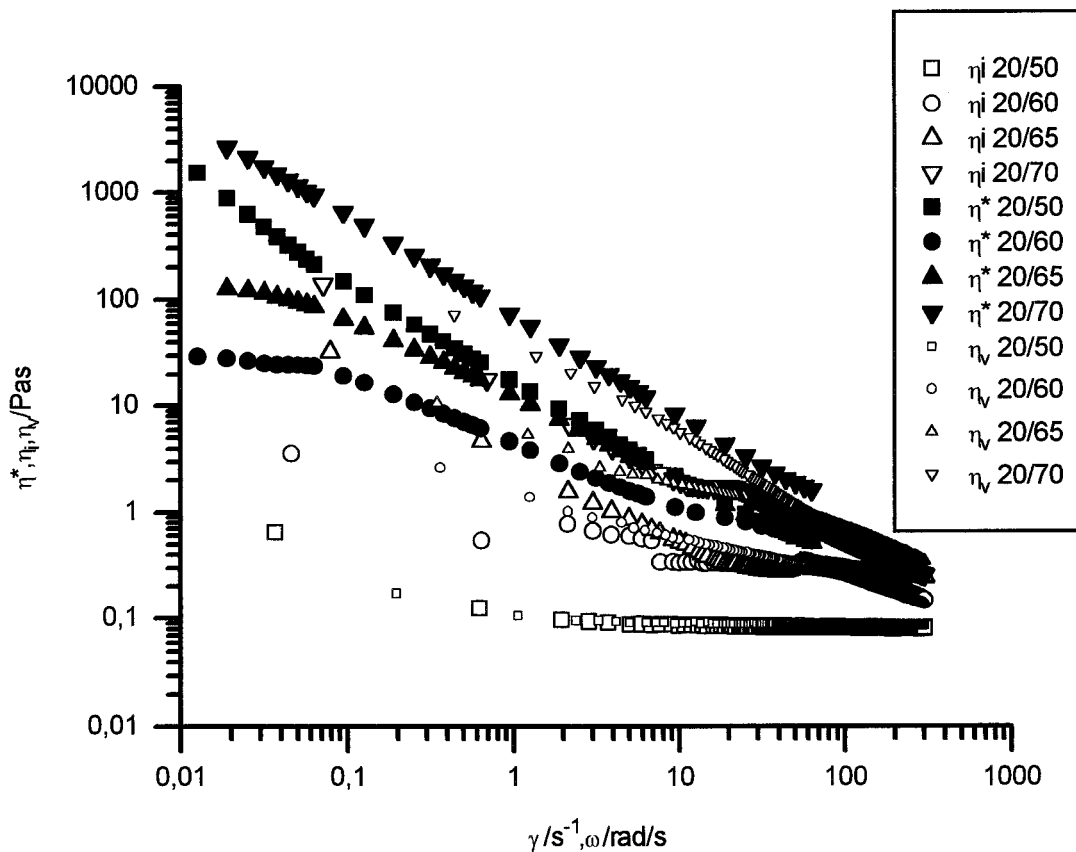


Fig. IV-8.8 Comparación de viscosidades para sistemas que contienen 20% de tensioactivo.

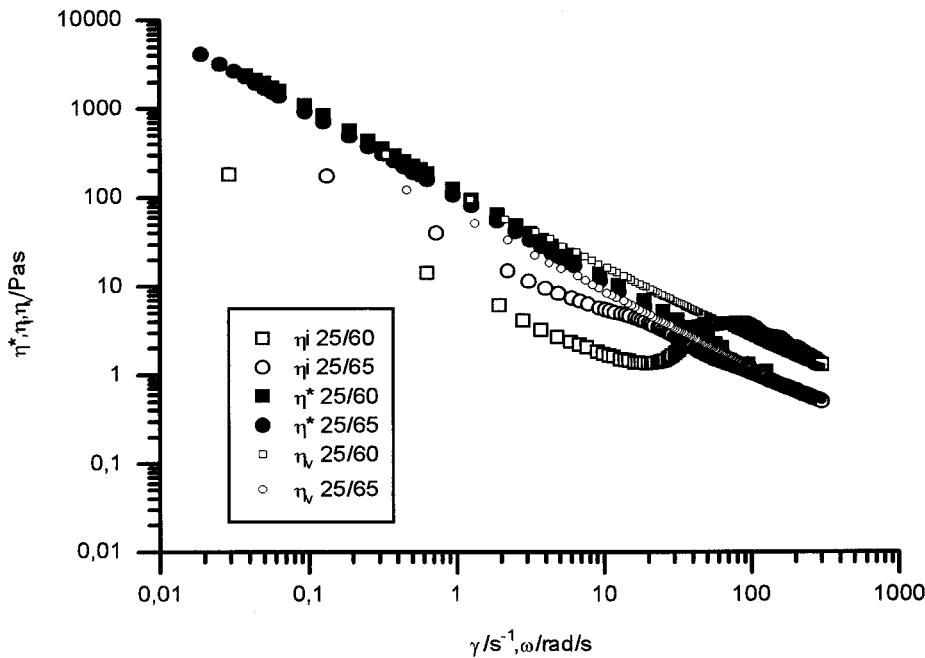


Fig. IV-8.9 Comparación de viscosidades para sistemas que contienen 25% de tensioactivo.

Si se analiza con detalle lo que ocurre en cada uno de los sistemas estudiados observamos que:

Sistemas que contienen 20% de tensioactivo

El sistema 20/70, con 20% de tensioactivo y 10% de tolueno, en condiciones cuasiestáticas presenta una viscosidad mayor que cuando el sistema se somete a cizalla. Nótese que las diferencias no son tan importantes como las que tenían lugar en los cristales líquidos laminares ya estudiados. Tras ser sometido a una cizalla enérgica se procede a una disminución de la velocidad de cizalla, encontrándose que la viscosidad aparente aumenta respecto a la situación anterior de tal modo que se aproxima a los valores de la viscosidad compleja no siendo superados estos últimos en ningún momento. Parece, pues, evidente que si bien en un principio la cizalla provoca la destrucción parcial de la estructura original, una rampa de descenso de velocidad de cizalla tras la aplicación de 300 s^{-1} durante 10 minutos da lugar a un entramado muy similar al que presentaba el sistema en estado no perturbado. Durante la aplicación de la

cizalla a 300 s^{-1} se ha producido un proceso de creación de estructura de acuerdo con su comportamiento aparentemente antitixotrópico.

El comportamiento encontrado para el sistema 20/65, con 15% de tolueno, es parecido al que presenta el sistema 20/70. Además, a altas velocidades de cizalla la estructura que se ha formado inducida por la acción de la cizalla es incluso más consistente que la estructura original del sistema. Obsérvese que a pesar de que la estructura generada es superior a la obtenida en reposo ésta desaparece en gran medida cuando disminuye la cizalla y la viscosidad (curva precizallada) vuelve a disminuir por debajo de η^* . De nuevo ha tenido lugar un proceso de creación de estructura inducido por cizalla de acuerdo con un comportamiento aparentemente antitixotrópico. Nótese los diferentes comportamientos pseudoplásticos.

Las diferencias encontradas entre la viscosidad compleja y las viscosidades aparentes obtenidas tras precizalla del sistema con 20% de tolueno (20/60) han resultado ser ligeramente más importantes que en los casos anteriores indicando una mayor destrucción de estructura respecto al estado imperturbado de referencia. En este caso, tras el tratamiento a 300 s^{-1} se produce un ligero descenso de viscosidad. No obstante cuando se produce el descenso de velocidad de cizalla tiene lugar un fenómeno de recuperación estructural suficiente como para que los valores de viscosidad del sistema precizallado superen a los del no precizallado. En ningún caso estos valores alcanzan a los del estado no perturbado (η^*).

Cuando el contenido en tolueno es del 30% (20/50) la cizalla produce la completa destrucción del entramado que se forma en reposo obteniéndose un enorme descenso de viscosidad (hasta de 3 décadas a baja γ) y comportamiento newtoniano. La destrucción del entramado inicial es tal, que el comportamiento se mantiene newtoniano independientemente de la existencia o no de precizalla. Es decir, el proceso de disminución de la velocidad de cizalla no logra recuperación alguna.

Una comparación global del comportamiento de los sistemas con 20% de tensioactivo nos indica de nuevo que a medida que aumenta el contenido en tolueno la destrucción en la incipiente estructura líquido-cristalina que ocasiona la cizalla es cada vez más importante.

Sistemas que contienen 25% de tensioactivo

En los sistemas que contienen 25% de tensioactivo (fig. IV-8.9), al igual que en los que contienen 20%, el efecto de la aplicación de cizalla así como la historia de cizalla dependen de la composición del sistema considerado.

El sistema que contiene 10% de tolueno, 25/65, muestra un comportamiento muy parecido al del sistema 20/70. Recuérdese que ambos sistemas presentan una estructura del mismo tipo, es decir, una dispersión cuyo medio continuo es de estructura líquido-cristalina laminar incipiente.

El sistema 25/60 presenta un comportamiento muy peculiar. Tras someter la muestra a cizalla tiene lugar una disminución inicial de la viscosidad. Sin embargo, a partir de una determinada velocidad de cizalla crítica de 25 s^{-1} se produce un incremento de viscosidad (comportamiento dilatante), un proceso de creación de estructura inducida por cizalla. Obsérvese que la subida de viscosidad es casi de una década. Este fenómeno ha sido descrito en la bibliografía. En esta nueva estructura la mesofase laminar parece estar orientada de manera que las capas forman estructuras tipo cebolla, es decir, agregados esféricos o elipsoidales de multicapas de tamaño bien definido, controlado por la velocidad de cizalla [Roux et. al., 1994]. Esta nueva estructura llega a alcanzar una viscosidad superior a la del sistema no perturbado (η^*). Alcanzada una velocidad de cizalla del orden de 100 s^{-1} se aprecia de nuevo un comportamiento pseudoplástico atribuible a la destrucción de la estructura creada, aunque mantiene valores de viscosidad superiores a $|\eta^*|$. Tras el tratamiento a alta cizalla, la curva de flujo obtenida en sentido descendente de velocidades de cizalla presenta las siguientes características:

a) comportamiento pseudoplástico en todo el intervalo

b) el valor del índice de flujo es tal que a alta velocidad de cizalla se observa un comportamiento aparentemente tixotrópico hasta una velocidad de cizalla crítica de unos 60 s^{-1} , velocidad a la cual se aprecia un comportamiento antitixotrópico.

c) la generación de estructura es tan notable que incluso la curva de flujo precizallada se sitúa por encima de la correspondiente al ensayo viscoelástico lineal, aunque a baja velocidad de cizalla y frecuencia estos valores se igualan, es decir, se ha recuperado la consistencia inicial de la muestra no perturbada.

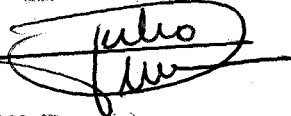
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal de Examen por los señores firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. M^a DEL CARMEN ALFARO RODRÍGUEZ
titulada, COMPORTAMIENTO FÍSICO Y REOLÓGICO DE UN SISTEMA
TENSIOACTIVO NO IÓNICO/ TOLUENO/ AGUA

acordó otorgarle la calificación de APTO CUM LAUDE POR
UNANIMIDAD

Sevilla, 21 de FEBRERO 1997

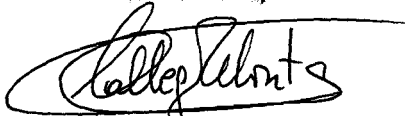
El Vocal



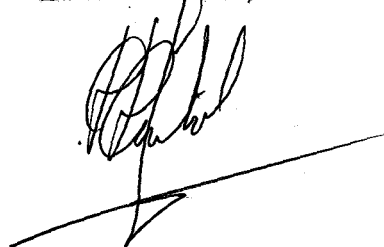
El Presidente



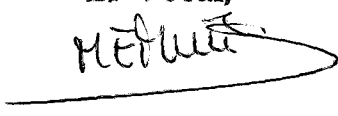
El Vocal,



El Secretario,



El Vocal,



El Doctorado,



500844064