

Microreología de polímeros asociativos multiuniones en solución acuosa

E. Robles-Avila, M.A. Valdez-Covarrubias y R. Gámez-Corrales
*Departamento de Física, Universidad de Sonora,
Apartado Postal 1626, 83000 Hermosillo, Sonora, México.*

J.I. Acedo-Carrillo y E.J. Jiménez-Regalado
*Centro de Investigación en Química Aplicada,
Blvd. Enrique Reyna #140, 25100 Saltillo, Coahuila, México.*

Recibido el 13 de agosto de 2008; aceptado el 8 de febrero de 2010

Las técnicas experimentales de microrreología óptica y reología clásica han sido aplicadas para estudiar las propiedades viscoelásticas de un copolímero asociativo (*PA*) de tipo multiunión en disolución acuosa en el régimen semidiluido no entrelazado. Este copolímero está constituido de acrilamida en mayor proporción (99 % mol) y una pequeña cantidad de un monómero hidrófobo *N,N*-dioctilacrilamida (*DOAM*) (≤ 1 % mol). Bajo ciertas condiciones fisicoquímicas los *PA* se autoasocian en agregados de tamaño nanométrico formando microgeles físicos temporales con propiedades viscoelásticas. La técnica de microrreología pasiva utiliza la dispersión dinámica de luz (*DLS*) para obtener información de las propiedades dinámicas locales del *PA* en solución acuosa, por medio de la difusión de traslación de partículas trazadoras inmersas en el fluido complejo. Con esta técnica experimental el rango de frecuencias es extendido hasta $50,000 \text{ s}^{-1}$, permitiendo obtener mayor información de los módulos viscoelásticos $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$. En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades viscoelásticas en función de la concentración y tamaño de la partícula trazadora, y también de la concentración del *PA*. El comportamiento viscoelástico del *PA* en solución acuosa ha sido interpretado utilizando el modelo de Rubinstein y Semenov [1].

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

The experimental techniques of optical microrheology and classical rheology have been applied to study the viscoelastic properties of aqueous solution of an associative copolymer (*AP*) multisticker in the unentangled semidiluted regimen of concentration. Polymer chains consists of polyacrylamides (99 % mol), hydrophobically modified with low amounts (≤ 1 % mol) of *N,N*-dioctylacrylamide (*DOAM*). Under certain physicochemical conditions these *AP* self assemble in aggregates of nanometric size to form physical transitory microgeles, resulting in viscoelastic fluids. The passive microrheological technique uses dynamic light scattering to obtain the information of the local dynamic properties of aqueous solutions of associating polymers. With these experimental techniques the range of frequencies is extended up to $50,000 \text{ s}^{-1}$, allowing to obtain more information of the moduli $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$. In this work, a study of the concentration and diameter of tracer particles also the concentration of *AP* on the viscoelastic properties has been performed. The viscoelastic behavior of aqueous solutions of *AP* has been interpreted using the theoretical model of Rubinstein and Semenov [1].

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

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

1. Introducción

Los polímeros asociativos hidrófobamente modificados (*PA*) son macromoléculas compuestas por un esqueleto hidrófilo y grupos hidrófobos [2] repartidos a ambos extremos de la cadena principal (telequélidos) y/o a lo largo del esqueleto (tipo combinado y multiuniones). En disolventes con constantes dieléctricas muy grandes ($\text{H}_2\text{O} = 78.5$), los *PA* [3,4] se autoasocian formando agregados, donde los grupos hidrófobos constituyen el núcleo del agregado y los grupos hidrófilos actúan como barreras protectoras, evitando el contacto de los hidrófobos con el disolvente. El radio típico de los agregados es de 10 a 40 nm, incluyendo al núcleo hidrocarbonado de 4 nm [5], y es dependiente de factores fisicoquímicos: longitud de las cadenas hidrófobas e hidrófilas, constante dieléctrica del disolvente, número de hidrófobos por cadena polimérica, etc. Así como también de las técnicas experimentales empleadas en las mediciones [6,7].

En disolución acuosa, al incrementar la concentración de *PA* por encima de la concentración de agregación críti-

ca (CAC), el número de agregados en el medio se incrementa manteniéndose el tamaño y la forma constantes. En el caso que la distancia de separación entre centros de masa de los agregados es menor o igual que la longitud del *PA* estirado ($r \leq d$), existe una probabilidad de crearse un puente o unión entre agregados, originándose la formación de microgeles de *PA*. A diferencia de los geles de uniones covalentes, los puentes entre agregados en función de la energía térmica del medio se forman y deshacen [2-4,8]. El comportamiento viscoelástico complejo que presenta los *PA* en disolvente acuosa es debido en gran parte a la estructuración en redes temporales tridimensionales conformada por las uniones entre agregados de *PA*; presentando una elevada viscosidad estática que puede llegar a ser de hasta 3 órdenes de magnitud superior a los polímeros precursores (polímeros sin modificar hidrófobamente). Hoy en día, y a pesar de la gran cantidad de estudios llevados a cabo en los *PA* aún no se ha determinado el origen de la viscoelasticidad en terminos estructurales. En el caso de *PA* no telequélidos, la forma del agregado de *PA*

y su relación con el comportamiento viscoelástico aún no es totalmente elucidada.

La técnica de microrreología ha resultado ser una técnica experimental fundamental en la correlación de las propiedades viscoelásticas y la estructura microscópica de una gran cantidad de materiales, como: surfactantes [12,13], polímeros [14-16], biopolímeros [17], polímeros asociativos [18], coloides e inclusive sistemas biológicos como el ADN [15] o los filamentos de actina [19-22]. Las propiedades viscoelásticas de los materiales pueden ser determinadas cuantificando el desplazamiento cuadrático medio de las partículas de prueba, derivados de las fluctuaciones térmicas del medio. Los desplazamientos cuadráticos medios pueden ser medidos utilizando una variedad de técnicas experimentales como: dispersión de onda difusiva [14,17,19-24], video microscopía [25], dispersión dinámica de luz [26,27], entre otras. El rango máximo de frecuencias de microrreología está supeditado a la resolución temporal del instrumento utilizado en la medición de la difusión de las partículas de prueba [28-30]. En el caso de DLS la variación temporal de la intensidad dispersada en un medio ergódico permite obtener la difusión de las partículas trazadoras en el medio viscoelástico. Esto es, los desplazamientos cuadráticos medios $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de las partículas se obtienen a partir de las funciones de auto correlación de intensidades $g_2(t)$, resultado del promedio temporal de las intensidades detectadas a determinado ángulo de dispersión. La técnica de dispersión dinámica de luz permite una resolución temporal y espacial, aproximadamente de 10^{-6} s y 10^{-1} nm, respectivamente. Las propiedades viscoelásticas del material son obtenidas utilizando la ecuación generalizada de Stokes-Einstein, formulada originalmente para coloides dispersos en un medio puramente viscoso, asumiéndose que el medio puede ser descrito por una viscosidad compleja dependiente de la frecuencia. Así, las propiedades viscoelásticas locales pueden ser descritas con los módulos elásticos $G'(\omega)$ y viscosos $G''(\omega)$, derivados de la difusión de las partículas de prueba dispersas en el medio complejo.

En este trabajo se estudian las propiedades viscoelásticas lineales de disoluciones de polímero asociativo del tipo multiuniones, mediante las técnicas experimentales de reología y microrreología, en función de la concentración de PA y del tamaño de las partículas de prueba.

El tamaño de las partículas tiene como finalidad comprobar la validez de la ecuación generalizada de Stokes-Einstein en el sistema, y presentar las condiciones óptimas para realizar un estudio más detallado de la dinámica estructural de los agregados de polímero asociativo. La presentación de este trabajo es la siguiente: en la Sec. 2 se describe el tipo de polímero asociativo utilizado en este estudio, su síntesis y preparación de las muestras, así como una descripción de las técnicas experimentales de reología lineal oscilatoria y de dispersión dinámica de luz. En la Sec. 3 se muestran los principales resultados experimentales obtenidos y finalmente en la Sec. 4 se presentan las conclusiones de este trabajo.

2. Preparación de muestras

2.1. Síntesis de polímeros asociativos

El polímero asociativo de tipo multiunión utilizado en este trabajo es una poli(acrilamida) modificada hidrófobamente con pequeñas cantidades de *N,N*-di(2-diacrilamida) (*DOAM*) (1 % molar), y fue obtenido mediante polimerización por radicales libres en solución (*PAM-co-DOAM*) [31]. El peso molecular, determinado por dispersión de luz, es de $M_w = 209,000$ gr/mol. El índice de polidispersidad, M_w/M_n , es de 2.5 [31]. El número de hidrófobos por cadena macromolecular se obtuvo mediante la expresión: $S = (M_w/2.5m)[H]$, donde M_w es el peso molecular del polímero, m el peso molecular del monómero (acrilamida, $m=71$), $[H]$ concentración de hidrófobo en el polímero final, dando como resultado $S=8$.

2.2. Muestras de polímero asociativo multiuniones

Las mezclas del PA con partículas esféricas trazadoras de poliestireno de la marca Duke Scientific© (diámetros de 0.3, 0.6 y 1.0 μm con polidispersidad $<5\%$) en solución acuosa, se realizaron a diferentes concentraciones de polímero (2.0, 2.5, 3.0, 3.5 y 4.0 % en peso). El tamaño de las partículas fue determinado por dispersión dinámica de luz. En todas las muestras se utilizó agua de calidad ultrapura (resistividad eléctrica de 18.2 $\text{M}\Omega/\text{cm}$). Se utilizaron dos concentraciones de partículas (0.001 y 0.002 % en peso), siendo suficientemente bajas para no afectar las propiedades reológicas de bulto, y además asegurar que las muestras fueran transparentes y así evitar la dispersión múltiple de luz.

Una vez preparada cada una de las muestra, éstas eran colocadas en agitador mecánico de la marca Digital mini vortexer, VWR U.S.A, durante 20 minutos y posteriormente eran dejadas reposar a una temperatura aproximada de 40°C durante 5 días. Estos últimos pasos se realizaron con la finalidad de asegurar la homogeneidad de los componentes en la muestra. En todos los casos las muestras fueron realizadas con agua filtrada en un poro de 0.2 μm (marca *Whatman*) para evitar la presencia de residuos de polvo que pudieran afectar las mediciones de dispersión dinámica de luz.

2.3. Reología lineal oscilatoria

Las mediciones de reología lineal oscilatoria fueron llevadas a cabo utilizando un reómetro de la marca Anton-Paar de esfuerzo controlado, modelo *MCR300*. La geometría utilizada fue de cono-plato (50 mm de diámetro y un ángulo de contacto $\alpha = 0.98^\circ$). La disminución de la evaporación del disolvente de las muestras se redujo utilizando una cubierta húmeda sobre la geometría. El control de temperatura se realizó utilizando un sistema tipo Peltier.

2.4. Dispersión dinámica de luz

Las muestras se vertieron en porta muestras de borosilicato y fueron colocados verticalmente en un goniómetro centrado al

haz del láser incidente. El porta muestras queda inmerso en un recipiente de cuarzo con tolueno, este disolvente tiene un índice de refracción semejante al material del porta muestras ($n = 1.4961$ a 20°C). El control de temperatura se logró utilizando un baño de circulación de agua con control de temperatura (modelo 9505, VWR), y monitoreada directamente al tolueno utilizando un termopar. El índice de refracción de la muestra es requerido por el software para ser incorporado al vector de onda. Este parámetro es medido utilizando un refractómetro de la marca Toledo modelo RE40D.

Las mediciones de dispersión dinámica de luz se realizaron en un equipo ALV/DLS/SLS-5000 (ALV GmbH; Langen, Germany) utilizando un láser helio-neón con una longitud de onda de 632.8 nm. La luz dispersada es procesada en tiempo real con el uso de un correlador digital múltiple Tau ALV-5000, este dispositivo permite realizar la correlación temporal entre la intensidad incidente y la intensidad dispersada con una capacidad de detección de 12.5 ns hasta 50,681 s. Para el caso de sistemas ergódicos, el correlador permite calcular en tiempo real la función de auto correlación de intensidades normalizadas

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

donde $g_2(k, t)$ es la función de correlación de intensidades, $\langle \dots \rangle$ denota el promedio temporal, y $k = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$ es el vector de onda dispersada. En este trabajo el índice de refracción fluctuó alrededor de 1.338, y el ángulo de dispersión se mantuvo fijo a 90° . Utilizando la relación de Siegert se obtiene la dinámica de partículas isotrópicas

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

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

$$g_1(k, t) = \frac{\langle \vec{E}^*(k, 0)\vec{E}(k, t) \rangle}{\langle \vec{E}(k, 0) \rangle^2},$$

denota la función de correlación del campo eléctrico dispersado. Para el caso de partículas trazadoras esféricas, rígidas y monodispersas, la dinámica traslacional depende del coeficiente de difusión D , y este a su vez se relaciona con el desplazamiento cuadrático medio $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de la siguiente manera:

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

La Ec. (3) fue obtenida a partir del coeficiente de difusión Stokes-Einstein dado por la ecuación $D_0 = k_B T / 6\pi a \eta$, donde $k_B T$ es la energía térmica del sistema, a es el radio de la partícula y η la viscosidad del medio circundante a las partículas de prueba. Esta aproximación solo es válida para

sistemas diluidos donde no están involucradas las interacciones entre primeros vecinos, y la naturaleza de la dinámica traslacional es puramente browniana. La ecuación de Stokes-Einstein se generaliza al considerar que el medio presenta una viscoelasticidad, es decir posee una viscosidad compleja $\eta^*(\omega)$.

La relación entre los módulos de almacenamiento $G'(\omega)$, y de pérdida $G''(\omega)$ con el desplazamiento cuadrático medio de las partículas de prueba, fue determinada utilizando una aproximación algebraica descrita por T.G. Mason *et al.* [32]. Este método analítico determina el comportamiento de la ley de potencias utilizando las derivadas logarítmicas del desplazamiento cuadrático medio, el cual esta acotado entre valores de 1 y 0 para partículas difundiendo en un medio puramente viscoso y un medio puramente elástico, respectivamente [14]. Los módulos viscoelásticos son definidos por T.G. Mason de la siguiente forma:

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

con

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

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

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

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

3. Resultados

3.1. Efecto del tamaño de partículas

La Fig. 1 presenta los módulos elástico $G'(\omega)$ y viscoso $G''(\omega)$, en función de la frecuencia ($0.1\text{s}^{-1} \leq \omega \leq 100\text{s}^{-1}$) de disoluciones acuosas del PA a una concentración de 3% en peso y temperatura de 20°C . La concentración de partículas trazadoras se mantuvo constante, variando únicamente el tamaño de las partículas esféricas (0.001% en peso). Estas mediciones son obtenidas utilizando reología oscilatoria, con una deformación en el régimen lineal. Como se observa en la Fig. 1, la variación en el diámetro de las partículas no genera cambios significativos en los módulos viscoelásticos respecto a la solución del PA sin partículas trazadoras. Así mismo, muestra un comportamiento viscoelástico, donde el modulo viscoso predomina sobre el modulo elástico. Ambos módulos presentan un comportamiento en leyes de potencias próximo

a 1; la extrapolación de estos módulos a frecuencias superiores a 100s^{-1} , dan como resultado un tiempo de relajación característico del sistema. Sin embargo, el rango de frecuencias queda delimitado a altas frecuencias debido a la inercia proveniente de la geometría.

Como se verá posteriormente, todas las concentraciones del PA utilizados en este trabajo se encuentran en el régimen semidiluido no entrelazado [33]. Los valores de concentraciones en peso, fueron elegidos con la finalidad de hacer una comparación e interpretación utilizando la teoría de Rubinstein y Semenov [1]. Así también, por el hecho de que la técnica de microreología utilizando *DLS* es muy precisa en este régimen de concentración, debido a que el medio viscoelástico de polímeros asociativos, en donde se encuentran inmersas las partículas trazadoras, es homogéneo. A diferencia del régimen diluido, donde los agregados conformados por el PA

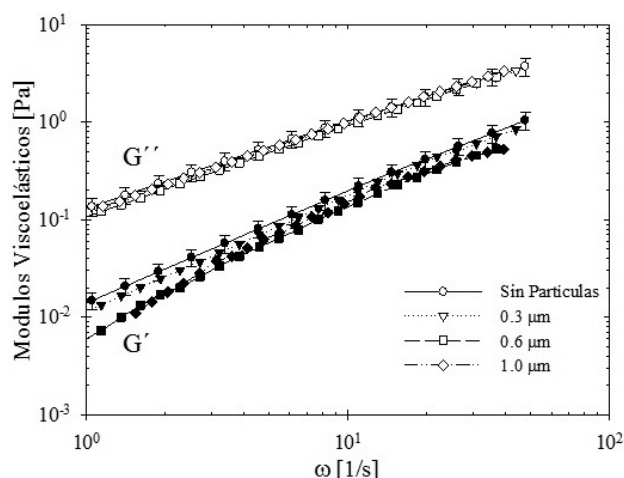


FIGURA 1. Modulo elástico (símbolos cerrados) y modulo viscoso (símbolos abiertos) de soluciones de PA multiuniones a una concentración en peso del 3% con y sin partículas de 0.3, 0.6 y 1.0 μm (concentración de partículas de 0.001% en peso) a temperatura constante (20°).

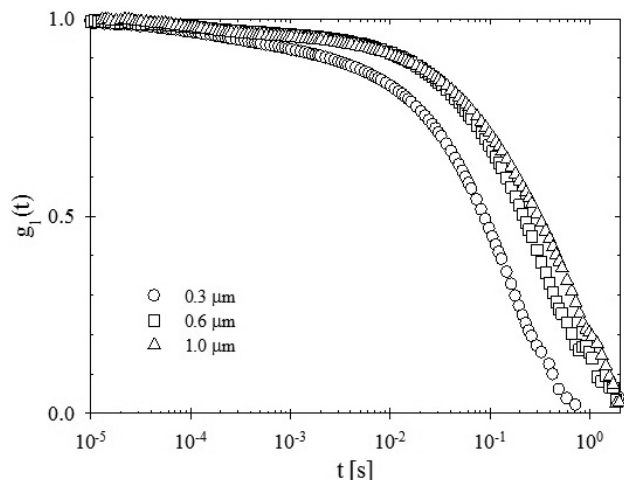


FIGURA 2. Función de correlación de campos eléctricos dispersados $g_1(t)$ de soluciones acuosas de PA multiuniones de tipo poli-acrilamida al 3% con partículas de 0.3, 0.6 y 1.0 μm a 0.001% a 20°C .

crean un medio heterogéneo para las partículas trazadoras inmersas [3,4].

En la Fig. 2 se muestran los comportamientos típicos de las funciones de correlación de campos eléctricos dispersados $g_1(t)$, del PA en disolución acuosa a una concentración del 3% en peso, con partículas de diferente diámetro en concentraciones de 0.001% en peso obtenidas a una temperatura de 20°C . El tiempo total para cada una de las mediciones se eligió de tal manera que fueran al menos 10,000 veces superior al tiempo de decaimiento típico de cada sistema. Esto, con la finalidad de mejorar la estadística en la función de correlación de intensidades, el tiempo total de medición fue dividido en 10 corridas. Todas las mediciones fueron realizadas a una temperatura de 20°C .

En la Fig. 2 se observa que las funciones de correlación del campo eléctrico dispersado $g_1(t)$ decaen completamente a cero, confirmando que el sistema formado por las disoluciones de polímero asociativo multiuniones y partículas coloidales conforman un medio dispersor ergódico. El decaimiento no sigue un comportamiento exponencial decreciente simple, característica de partículas coloidales esféricas inmersas en un fluido simple [ver Ec. (3)]. Las desviaciones en los ajustes son asociadas a la viscoelasticidad compleja que presenta el medio del PA [14]. Q. Lu *et al.* [18] reportaron comportamientos análogos en el decaimiento de $g_1(t)$ al estudiar polímeros asociativos telequímicos de tipo HEUR en medio acuoso. A medida que el tamaño de la partícula aumenta, el tiempo de decaimiento es desplazado a tiempos más largos.

La Fig. 3 presenta los resultados desplazamientos cuadráticos medios, de las mezclas del PA al 3% en peso y concentraciones de partículas trazadoras de 0.001% en peso a una temperatura de 20°C , obtenidos con la Ec. 3 a partir de las funciones $g_1(t)$. Estas funciones presentan un comportamiento difusivo muy complejo, caracterizado por una desviación de las pendientes logarítmicas de un comportamiento en un medio puramente viscoso (ver figura en el recuadro). Los desplazamientos cuadráticos medios muestran un comportamiento difusivo caracterizado por al menos 2 regímenes. A tiempos cortos se presenta un comportamiento subdifusivo de pendiente logarítmica del orden de 0.35, mientras que, a partir de tiempos del orden de 0.01 s se observa un cambio en la pendiente a un valor del orden de 0.75. Dasgupta *et al.* [14,21,32] observó, en un sistema de partículas coloidales dispersas en una matriz viscoelástica de POE en agua, comportamientos análogos. En donde además concluyó que la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio para un medio que posee comportamiento viscoso puro es determinado a través de la ecuación de Stokes-Einstein y corresponde a una pendiente de 1 (ver figura interna de la Fig. 3), mientras que en el caso de un medio puramente elástico es de 0.

El comportamiento que muestran las partículas coloidales en el medio de PA en disolvente acuoso (Fig. 3), corresponde a un estado intermedio entre el estado viscoso y el elástico. De tal manera que no puede ser interpretado como un medio viscoelástico ideal (modelo de Maxwell), pues presenta

un comportamiento muy complejo, donde a tiempos cortos predomina un comportamiento elástico, y a tiempos largos este medio exhibe un comportamiento con tendencias de un fluido viscoso. Para diferentes diámetros de las partículas trazadoras, las curvas correspondientes a los desplazamientos cuadráticos medios muestran una tendencia a desplazarse al régimen de tiempos más lentos.

3.2. Efecto de la concentración de PA

Al incrementar la concentración del polímero asociativo en disolución acuosa, las propiedades viscoelásticas del sistema cambian significativamente como consecuencia de las modificaciones en la estructura microscópica [3,4]. Esto es, los agregados de tamaño nanométricos en el régimen semidiluido interactúan entre sí, formando uniones termorreversibles que generan microgeles físicos en disolución dando como resultado la aparición de la viscoelasticidad del sistema [3]. La Fig. 4 muestra el efecto del incremento en la concentración del PA a temperatura de 20°C, en las funciones $g_1(t)$. Las concentraciones del PA estudiadas en este trabajo varían de 2.0 a 4.0 % en peso, con un incremento progresivo de 0.5 %. Como se mencionó anteriormente, todas las concentraciones del PA se encuentran en el régimen semidiluido no entrelazado [31], asegurando de esta manera que la técnica de DLS pueda ser utilizada para determinar la microreología de estos sistemas. La dinámica a tiempos cortos de acuerdo con E. Jiménez *et al.* [33] y Rubinstein *et al.* [1] es controlada por los modos de respiración de Rouse. A medida que la cantidad de polímero asociativo presente en el medio acuoso aumenta, los tiempos de decaimiento son desplazados a tiempos más largos (Fig. 4). Dando como resultado una disminución en la movilidad de las partículas al difundirse en un medio cada vez más denso de agregados (Fig. 5).

Utilizando el desplazamiento cuadrático medio de las partículas se determinan las propiedades viscoelásticas locales del medio [18]. El desplazamiento cuadrático medio muestra al menos 3 regímenes característicos de redes físicas transitorias formadas por el PA [1]. El régimen a tiempos cortos es caracterizado por presentar una pendiente logarítmica del orden de 0.55. En este régimen la función $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, no muestra un efecto tan marcado respecto a los demás regímenes involucrados con la concentración del PA. A tiempos superiores a $10^{-4} s$, un segundo régimen se presenta, el cual es caracterizado por una pendiente del orden de 0.3 para una concentración del PA de 4.0 % en peso, a medida que la concentración en PA disminuye la pendiente tiende a ser cada vez más próxima a 0.75, es decir presenta un comportamiento de traslación en un medio más viscoso y menos elástico. En el tercer régimen, los efectos de concentración son más evidentes. Interpretándose en término de un incremento en el número de agregados, mientras que a tiempos cortos se observan una manifestación en los modos respiración de Rouse, provocando que la movilidad de las partículas trazadoras disminuya a medida que la concentración del PA aumenta.

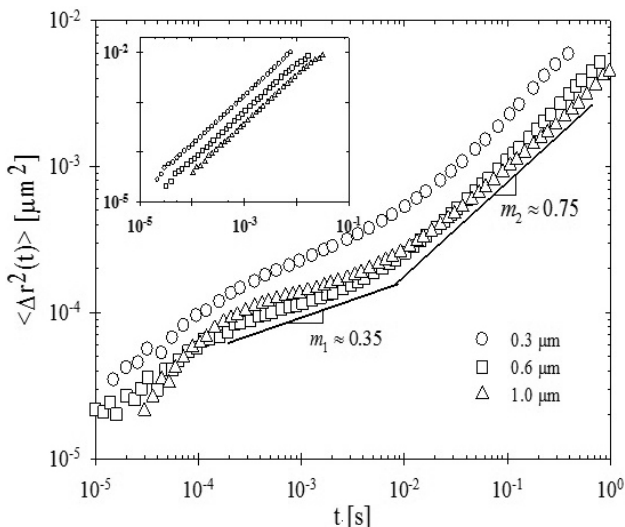


FIGURA 3. Desplazamiento cuadrático medio de partículas dispersas en una solución acuosa de PA multiuniones al 3 %. Figura interna: desplazamientos cuadrático medio de partículas coloidales de 0.3, 0.6 y 1.0 μm de diámetro en solución acuosa.

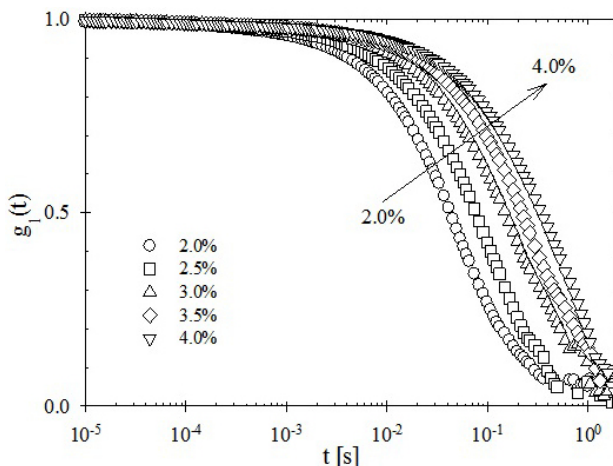


FIGURA 4. Funciones $g_1(t)$ de soluciones acuosas de PA multiuniones para diferentes concentraciones de polímero con partículas de 0.3 μm a 0.002 % en peso y a una temperatura de 20°C.

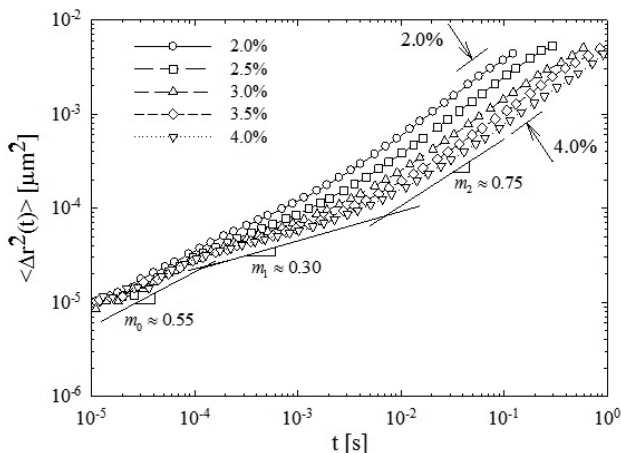


FIGURA 5. Desplazamientos cuadráticos medios a diferentes concentraciones de polímero asociativo multiuniones, con partículas de 0.3 μm a una concentración constante en peso de 0.002 % (20°C).

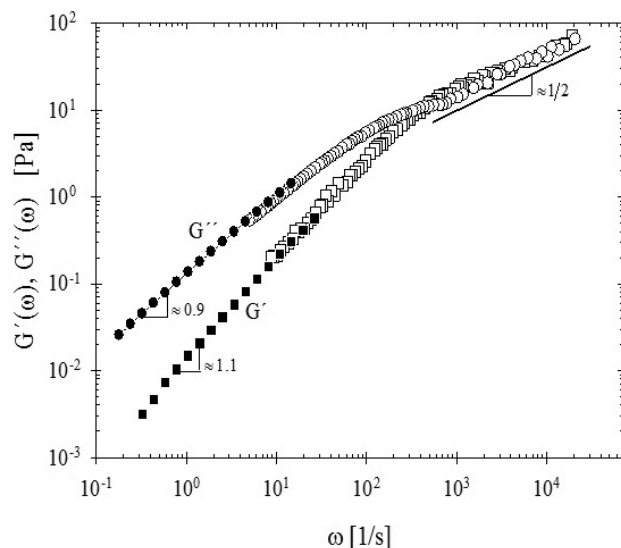


FIGURA 6. Módulo elástico y viscoso obtenido con reología mecánica y microreología pasiva de la solución de polímero asociativo al 3 % en peso con partículas de $0.3 \mu\text{m}$ en concentración de 0.002% en peso a 20°C .

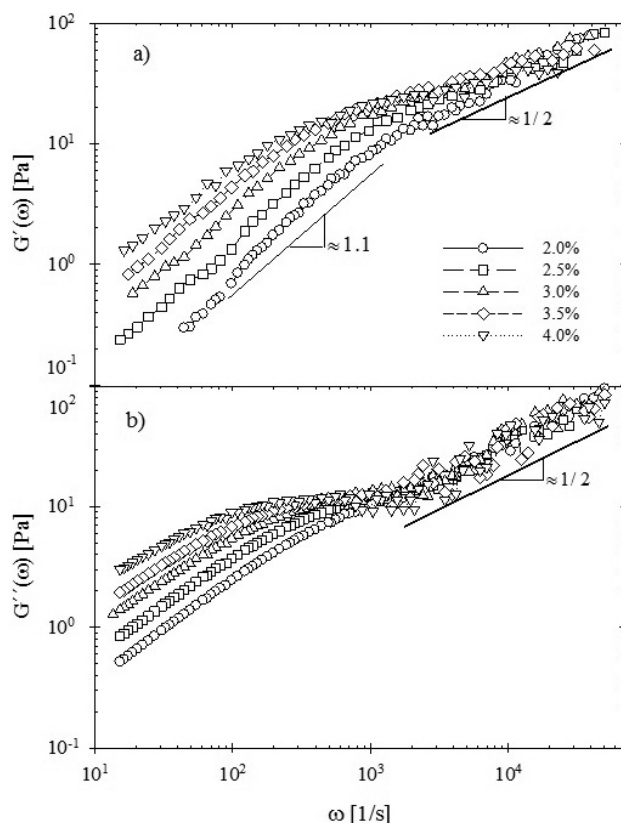


FIGURA 7. Efecto de la concentración de polímero sobre el módulo elástico en soluciones con partículas de $0.3 \mu\text{m}$ a 0.002% de concentración 20°C . a) Módulo elástico $G'(\omega)$, b) módulo viscoso $G''(\omega)$.

La Fig. 6 muestra los módulos de almacenamiento de energía $G'(\omega)$, y de pérdida $G''(\omega)$, para una concentración de PA en disolución acuosa al 3 % en peso, tanto de micro-

reología (frecuencias altas) como de reología tradicional oscilatoria lineal (frecuencias bajas). Se puede apreciar que las curvas obtenidas por las técnicas de microreología y reología tradicional se superponen sin utilizar un factor de corrimiento [13]. A bajas frecuencias ($\omega < 30\text{s}^{-1}$) los módulos presentan una pendiente en ley de potencias de 0.9 y 1.1 para $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$, respectivamente. Complementadas con mediciones de microreología en donde se utilizó *DLS*, los dos módulos se entrecruzan ($G'(\omega) = G''(\omega)$) resultando en un tiempo de relajación característico [1], correspondientes al tiempo de transición entre el comportamiento dominado por la dinámica de agregados y el dominado por los modos de respiración de *Rouse* (frecuencias altas). Este último régimen se caracteriza debido a que ambos módulos viscoelásticos presentan una pendiente logarítmica de $1/2$. Así, al incrementar la concentración del PA los dos módulos viscoelásticos muestran un corrimiento a frecuencias más bajas, donde la frecuencia que denota la transición entre los regímenes dominado por una dinámica de rompimiento de agregados y el dominado por *Rouse* se ve afectada. Cabe señalar que el régimen de *Rouse* [$\omega^{1/2}$ no se modifica por efecto de la concentración respecto al régimen dominado por el rompimiento de agregados (Fig. 7)].

4. Conclusiones

En este trabajo se realizó el estudio de las propiedades viscoelásticas de un polímero de acrilamida hidrófobamente modificado de tipo multiuniones de peso molecular de $209,000 \text{ gr/mol}$. Las propiedades viscoelásticas fueron estudiadas en dinámica oscilatoria lineal utilizando las técnicas de reología mecánica y microreología pasiva. Los módulos viscoelásticos lineales obtenidos con reología mecánica presentaron un buen empate con los datos obtenidos del análisis de microreología pasiva de las partículas de prueba dispersas en la disolución polimérica.

El efecto de la concentración del PA en el desplazamiento cuadrático medio derivado de las funciones de correlación, mostró un comportamiento complejo caracterizado por un régimen con una pendiente logarítmica próxima a 0.3, mientras que el régimen menos elástico se presentó a tiempos más largos. Ambos regímenes fueron delimitados por un régimen intermedio que se asocia posiblemente a la polidispersidad en los tamaños de los agregados. A tiempos largos (frecuencias bajas), se observó un mayor efecto de los desplazamientos cuadráticos medios en función de la concentración del PA, lo cual refuerza el hecho de que se debe a una dinámica dominada por el rompimiento en los agregados [1].

Utilizando las funciones $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ como parámetro para determinar las propiedades viscoelásticas locales del medio, se llevó a cabo un análisis microreológico utilizando el método analítico de T.G. Mason. Los módulos elásticos $G'(\omega)$ y viscosos $G''(\omega)$ fueron obtenidos en el dominio de frecuencias angulares. De este modo se logró acceder a frecuencias entre los 50 s^{-1} y los $40,000 \text{ s}^{-1}$, proveyendo información adicional del comportamiento viscoelástico del material. Con

esta información se determinaron los cambios en las tendencias en los módulos viscoelásticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a L.F. Rojas-Ochoa, y E. Andablo-Reyes por sus fructíferas discusiones, a A. Maldonado-Arce

por las facilidades otorgadas para la preparación de las muestras. Además E. Robles-Avila agradece a CONACyT por su beca de posgrado. Este trabajo fue financiado económicamente por CONACyT (proyecto J-41450).

1. A.N. Semenov y M. Rubinstein, *Eur. Phys. J. B* **1** (1998) 87.
2. M.A. Winnik y A. Yekta, *Curr Op Colloid Interface Sci* **2** (1997) 424.
3. T. Annable, R. Buscall y R. Ettelaie, *Coll. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **112** (1996) 97.
4. T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, P. Shepherd y D. Whittlestone, *Langmuir* **10** (1994) 1060.
5. A. Yekta, B. Xu, J. Duhamel, H. Adiwidjaja y M.A. Winnik, *Macromolecules* **28** (1995) 956.
6. Y. Séréro *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 5584.
7. N. Cathébras, A. Collet, M. Viguier y J.-F. Berret, *Macromolecules* **3** (1998) 1305.
8. T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie y D. Whittlestone, *J. Rheol.* **37** (1993) 695.
9. J.-F. Berret, *Langmuir* **13** (1997) 2227.
10. Y. Séréro, Vol. PhD., Université Montpellier II (Montpellier, 1999).
11. F.M. Winnik, *Chem. Rev.* **93** (1993) 587.
12. M. Buchanan, M. Atakhorrami, J.F. Palierno, F.C. MacKintosh y C.F. Schmitt, *Phys. Rev. E* **72** (2005) 011594.
13. F. Cardinaux, L. Cipelletti, F. Scheffold y P. Schurtenberger, *Europhys. Lett.* (2002)
14. B.R. Dasgupta, S.-Y. Tee, J.C. Crocker, B.J. Frisken y D.A. Weitz, *Phys. Rev. E* **65** (2005) 051505.
15. T.G. Mason, K. Ganesan, J.H. van Zanten, D. Wirtz y S.C. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 3282.
16. G. Nisato, P. Hébraud, J.-P. Munch y S.J. Candau, *Phys. Rev. E* **61** (2000) 287.
17. M. Caggioni, P.T. Spicer, D.L. Blair, S.E. Lindberg y D.A. Weitz, *J. Rheol.* **51** (2007) 851.
18. Q. Lu y M.J. Solomon, *Phys. Rev. E* **66** (2002) 061504.
19. M.L. Gardel, M.T. Valentine, J.C. Crocker, A.R. Bausch y D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 158302.
20. J. Liu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 118104.
21. J.C. Crocker *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 888.
22. L.Y. Wong *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 178101.
23. T.G. Mason y D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995)
24. V. Trappe y D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 449.
25. D.T. Chen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 108301.
26. P.-. Díaz-Leyva, E. Pérez y J.L. Arauz-Lara, *Rev. Mex. Fís.* **50** (2004) 633.
27. E.A. Andablo-Reyes, *Universidad Autónoma de San Luis Potosí*, (San Luis Potosí, 2004).
28. A. Mukhopadhyay y S. Granick, *Curr Opin Colloid Interface Sci* **6** (2001) 423.
29. F.C. MacKintosh y C.F. Schmidt, *Curr Opin Colloid Interface Sci* **4** (1999) 300.
30. M.J. Solomon y Q. Lu, *Curr. Op. Colloid Interface Sci.* **6** (2001) 430.
31. V.J. González-Coronel, *Doctorado en polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada* (Saltillo Coahuila, 2007).
32. T.G. Mason, *Rheol. Acta* **39** (2000) 371.
33. E.J. Jiménez-Regalado, G. Cadenas-Pliego, M. Pérez-Álvarez y Y. Hernández-Valdez, *Polymer* **45** (2004) 1993.