



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**EFFECTO DE COSOLVENTES EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE
POLÍMEROS ASOCIATIVOS EN SOLUCIÓN ACUOSA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

L I C E N C I A D O EN FÍSICA

P R E S E N T A

MARIBEL DESSENS FÉLIX

HERMOSILLO, SONORA

OCTUBRE, 2005

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



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

A mi familia...

Agradecimientos

Quiero agradecer primeramente a mi director de tesis, *Dr. Rogelio Gamez C.*, por haber confiado en mí para formar parte de éste trabajo y por toda la instrucción, apoyo y amistad que me brindó durante la realización del mismo.

A *Dra. Rosa Elena Navarro G.*, por habernos abierto las puertas de su laboratorio y ofrecernos todo su apoyo y guía, sin la cual éste trabajo no se hubiera llevado a cabo. Así mismo a las personas del departamento de investigación en polímeros y materiales (DIPM), muy especialmente a *MC. Hisila del Carmen Santacruz O*, quienes siempre estuvieron dispuestos a ofrecernos su ayuda.

A *Emmanuel Robles A.*, amigo y un excelente compañero de trabajo con y por el que aprendí muchas cosas de la labor en el laboratorio.

A mis compañeros y amigos: *Pacheco, Mendoza, Nacho, Adriana, César, Enrique y Mónica*, por prestarme su ayuda en todo momento, pero sobretodo por hacer más placenteras las horas trabajo en el cubículo con sus conversaciones.

Al departamento de Física por haberme albergado y apoyado durante estos años. A *Iván, Nata, Sergio*, por su paciencia.... y porque más que compañeros de licenciatura se convirtieron en mis mejores amigos. A mi *familia*.... a mi abuela *Maria Elena*, a mi tía *Julia*, y a mis amigos porque sin su impulso no lo hubiera hecho.

A *CONACYT*, por haber apoyado económicamente el proyecto No. J 41450 F en el que se desarrollo el presente trabajo.

Índice

Abreviaciones y Anotaciones.....	i
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I Generalidades de Polímeros y Tensoactivos.....	1
1.1 Generalidades de Tensoactivos.....	2
1.1.1 Tensoactivos en Solución.....	3
1.1.2 Cotensoactivos.....	7
1.2 Generalidades de Polímeros en Solución.....	8
1.2.1 Clasificación de Polímeros	9
1.2.2 Polímeros en Solución.....	10
1.2.3 Polímeros Asociativos.....	11
1.2.4 Efecto de Polímeros Asociativos en Solución.....	13
Referencias Capítulo I.....	16
CAPITULO II Conceptos Generales.....	17
2.1 Reología.....	18
2.2 Modelos Macroscópicos	25
2.2.1 Modelo de Maxwell.....	26
2.2.2 Modelo de Kelvin-Voigt.....	30
2.3 Modelos Microscópicos de Polímeros en Solución.....	31
2.3.1 Modelo Microscópico de Rouse.....	33
2.3.2 Modelo Microscópico de Zimm.....	39
2.3.3 Teoría de Redes de Green y Tobolsky.....	42
Referencias Capítulo II.....	45
CAPITULO III Descripción Experimental.....	46
3.1 Reómetro.....	47

3.2	Descripción de los Experimentos.....	49
3.3	Descripción del Sistema.....	52
	Referencias Capítulo III.....	55
CAPITULO IV	Resultados y Discusiones.....	56
4.1	Efecto de Solvente en la Reología Lineal Polímero Asociativo.....	57
	4.1.1 Barrido de Esfuerzos.....	58
4.2.2	Butanol.....	60
	4.2.2.1 Efecto de la Concentración de Butanol.....	60
	4.2.2.2 Efecto de Temperatura en Soluciones con Butanol.....	62
4.2.3	Pentanol.....	63
	4.2.3.1 Efecto de la Concentración de Pentanol.....	63
	4.2.3.2 Efecto de la Temperatura en Soluciones con Pentanol.....	65
4.2.4	Hexanol.....	67
	4.2.4.1 Efecto de la Concentración de Hexanol.....	67
	4.2.4.2 Efecto de la Temperatura en Soluciones con Hexanol.....	69
4.2.5	Comparación de los Efectos de Los Distintos Alcoholes.....	71
4.2.6	Energías de Activación.....	72
	Referencias Capítulo IV.....	74
CONCLUSIONES.....		75

Abreviaciones y Notaciones

SDS	Dodecilsulfato de Sodio o Laureato de Sodio.
CTAB	Bromuro de Cetiltrimetilamonio
CTACl	Cloruro de Hexadecil Trimetilamonio
CPCI	Cloruro de Cetilpiridinium
C ₁₂ E ₆	Eter Monodecil Hexadecil Glicol
CMC	Concentración Micelar Crítica
CAC	Concentración de Agregación Crítica
CPP	Parámetro de Empaquetamiento Crítico o Número del Surfactante
ϕ	Concentración (peso/peso)
ϕ^*	Concentración Crítica o Concentración de Recubrimiento
PA	Polímero Asociativo
HEUR	Uretano Etoxilatos Hidrofóticamente Modificado
HASE	Emulsión Soluble en Solvente Alquilo Hidrofóticamente Modificado
HMPAM	Poliacrilamidas Hidrofóticamente Modificadas
HMHEC	Celulosas Hidrofóticamente Modificados
HMPAA	Acidos Poliácridicos Hidrofóticamente Modificados
HMHPG	Hidroxipropil Guar Hidrofóticamente Modificados
W_m	Peso Molecular
σ	Esfuerzo
γ	Deformación
G_0	Modulo elástico
η	Viscosidad

λ	Tiempo relajación
γ	Razón de corte
$G'(\omega)$	Modulo elástico
$G''(\omega)$	Modulo viscoso
DSS	Ensayos de Barrido de Esfuerzos
DFS	Experimentos en Dinámica de Frecuencias
E_a	Energía de Activación
PEG	Polietilenglicol
ω	Frecuencia

Introducción

Reología es la ciencia que se encarga de estudiar los principios físicos que regulan el movimiento de los fluidos, entre los que se encuentran fluidos complejos, como aquellos formados por macromoléculas en soluciones acuosas, tal es el caso de los polímeros. La descripción del comportamiento reológico de los polímeros en solución, a diferencia de los líquidos simples como es el caso del agua, aceite, gases, etc, presentan una alta complejidad.

En el caso de los líquidos simples, su comportamiento es de tipo Newtoniano, es decir la viscosidad es independiente de la velocidad del flujo. Mientras que en el caso de los fluidos complejos o de los polímeros en particular, se tiene que puede presentar comportamiento reológicos de tipo Newtonianos, reoespesantes y/o reo adelgazantes al aumentar la razón de corte. Dicho de otra manera puede observar una viscosidad constante, después subir y por último disminuir la viscosidad conforme se incrementa la velocidad del flujo. En la literatura algunos modelos tanto microscópicos como macroscópicos pueden ser encontrados, tal es el caso del modelo de Rouse, Zimm, o macroscópicos como Maxwell, Kelvin, Voigt, etc.¹²

El perfeccionamiento de espesantes que brinden no solo una mejor consistencia, si no estabilidad a emulsiones ha sido de amplio estudio en los últimos años. En éste sentido una nueva clase de polímeros llamados polímeros asociativos ha surgido mostrando una gran ventaja sobre la utilización de sus precursores como espesantes. Los polímeros asociativos son moléculas formadas por polímeros a los que químicamente se le han unido elementos hidrofóbicos, los cuales en nuestro trabajo se encuentran localizados en los extremos opuestos de la cadena principal (polímeros asociativos tipo telequélidos).

En la actualidad este tipo de moléculas tienen una amplia aplicación, pues son utilizados en cosméticos, como agentes texturizantes en alimentos, como recuperación terciaria del crudo del petróleo, en la formulación de pinturas, etc., permitiendo controlar las propiedades reológicas de las

¹ Larson, R.G. Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions. 1998 USA.

² Doi, M., Introduction to Polymer Physics. 2004, Gran Bretaña.

soluciones bajo diferentes condiciones de utilización. Desde el punto de vista científico (ciencia fundamental), el estudio de los polímeros asociativos resulta de gran interés, ya que éstos presentan características muy particulares al ser disueltos en un medio acuoso. La descripción de la dinámica de estas macromoléculas es aún un amplio campo de investigación. Sin embargo se sabe que los polímeros asociativos al poseer ese tipo de estructura forman agregados de tamaño nanométrico, al estar en contacto con el agua, para minimizar la energía del sistema. Tales agregados por la forma que adquieren se les denominan flores o margaritas, en donde los pétalos están formados por el polímero y la parte hidrofóbica de dicha molécula se encuentra en el centro evitando el contacto con el agua.

A medida que se incrementa la concentración de los agregados, éstos llegan a un valor conocido como concentración de agregación crítica, en el que el tamaño de separación entre las moléculas se reduce en ese momento un pétalo, a temperatura constante, se puede extender para unir dos flores. Al unirse entre sí éstas estructuras forman una red tridimensional en el solvente que se encuentran; tales asociaciones son reversibles y se conocen como redes temporales o transitorias. Estos enlaces son los responsables del aumento drástico de la viscosidad y también de la elasticidad de los sistemas poliméricos. Esta es la razón por la cual se les denomina viscoelásticos a las soluciones de polímeros asociativos por poseer ambos comportamientos.

Los cambios inducidos por el flujo sobre los agregados pueden ser cuantificados macroscópicamente a través de la medición de las propiedades mecánicas de la solución. Y microscópicamente por los cambios inducidos por el flujo sobre los agregados o microestructuras formadas. En esta parte se tiene que la microestructura se ve afectada no solamente por la temperatura, concentración de polímero asociativo, si no también por la calidad del solvente. En esta dirección es donde realiza este trabajo de tesis, es decir, el objetivo de éste trabajo es estudiar los cambios reológicos inducidos a las soluciones de polímero asociativo en agua al agregarle cosolventes como butanol, pentanol y hexanol. Para ello se llevan a cabo mediciones de las propiedades viscosas y elásticas en modo dinámico oscilatorio. Los módulos elásticos y viscosos permiten cuantificar estas propiedades reológicas en el régimen lineal de deformación-esfuerzo.

En éste trabajo, se muestra primeramente en el capítulo 1, un resumen bibliográfico en el que se incluyen los conceptos básicos para la comprensión de los polímeros asociativos. Posteriormente, en el capítulo II se presenta un resumen de la teoría existente del comportamiento de polímeros en solución, que permitirá modelar el comportamiento complejo de estos sistemas. Y en un tercer capítulo se presenta el sistema de estudio en ésta tesis, Polietilenglicol (PEG) 20,000 gr/mol con aminas de 18 carbonos unidos a los extremos de la cadena principal, se incluye una descripción detallada del tipo de experimentos y los ensayos llevados a cabo para el polímero asociativo.

En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos en dinámica de frecuencias para éste sistema variando diferentes parámetros (longitud de la cadena del alcohol, temperatura y concentración de cosolvente), y además se hace una discusión de los mismos comparando éste con los valores de la elasticidad, viscosidad y los tiempos característicos que presentan las mismas soluciones de polímero asociativo sin los alcoholes. Para finalizar, se hacen conclusiones en base al análisis hecho en este trabajo y presentan las metas o perspectivas de trabajo para la total caracterización de éste sistema.

CAPITULO I

GENERALIDADES DE POLIMEROS Y TENSOACTIVOS



Los polímeros asociativos son moléculas que en soluciones acuosas forman agregados de forma similar a los tensoactivos y presentan aun características del comportamiento de polímeros. Es por ello que para la comprensión de éste tipo de sistemas en éste capítulo se presenta una breve introducción a la teoría de tensoactivos, se tratan los conceptos fundamentales para la comprensión de sistemas autoasociativos, como son los tensoactivos y polímeros asociativos. Así mismo se describen las características básicas de esta clase de sistemas, como las clasificaciones de estos, arquitecturas, y tipo de estructuras que forman en solución.

Tales moléculas tienen la particularidad de que en solvente altamente polar (agua) forman agregados de tamaño nanoscópico. Por último, y como punto central de este trabajo de tesis, se describirán los polímeros asociativos, así también se da una descripción breve de los agregados que estos forman en solución.

1.1 Generalidades de Tensoactivos

Los tensoactivos, también conocidos como surfactantes (por su nombre en inglés surface active agent, que literalmente significa agente activo en la superficie), son moléculas cuya estructura química está constituida por dos grupos con características físicas opuestas: uno polar (cabeza) y un grupo no polar (cola) que se encuentran unidos químicamente, como se aprecia en la figura 1.1.

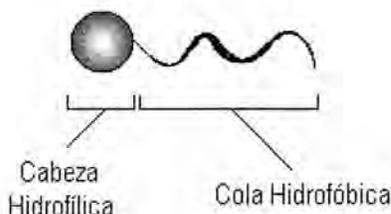


Figura 1.1 Representación esquemática de un tensoactivo de una cola.

Los tensoactivos en la literatura son clasificados en base a la cabeza polar: estos pueden poseer carga positiva (dando lugar a los surfactantes catiónicos), carga negativa (surfactantes aniónicos), ser neutros y zwitterionicos (o anfotéricos). Los tensoactivos catiónicos, se basan principalmente en átomos de nitrógeno. Mientras que los aniónicos, frecuentemente utilizados en

detergentes, están formados por lo general por carboxilato, sulfato, sulfonato y fosfato; en la mayor parte los tensoactivos no iónicos el grupo funcional es polieter integrado por unidades de oxietileno. Por otra parte, los zwitteriónicos o anfotéricos, son moléculas anfílicas que poseen dos grupos cargados con diferente signo, los que por lo general son amonio (carga positiva) y carboxilato (carga negativa) [2].

La parte no polar de la molécula anfílica normalmente está constituida por cadenas lineales de hidrocarburos (C_nH_{2nH} ; $n = 8$ a 18), y ésta puede poseer de una a tres colas[3]. Entre los tensoactivos más comunes se encuentran: SDS, CTAB, CTACl, CPCl, $C_{12}E_6$.

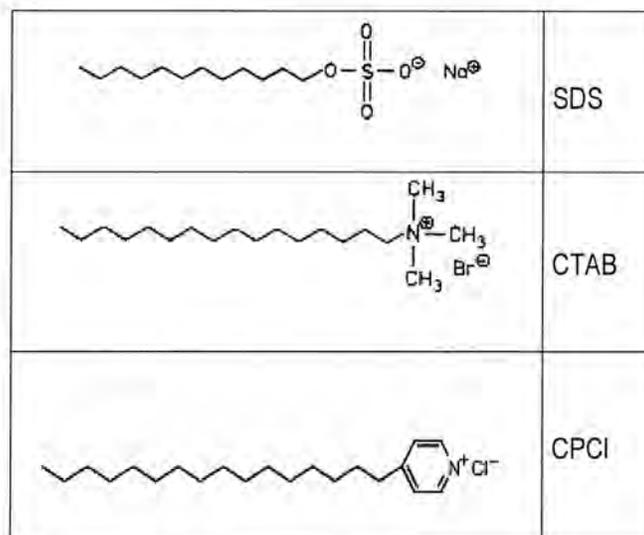


Figura 1.2 Representación de la estructura química de algunos de los tensoactivos más comunes.

1.1.1 Tensoactivos en Solución

Debido a la naturaleza de sus componentes, los tensoactivos presentan características muy particulares al ser disueltos en agua, pues al estar en contacto las moléculas del solvente con las moléculas anfílicas se presentan interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas entre estas. La interacción hidrofóbica es debida a la parte no polar, esto porque las moléculas de agua tienden

a formar enlaces a través de sus puentes de hidrógeno, sin embargo, estas no son capaces de establecer tales uniones, y al encontrarse inmersas en el solvente ocasionan una reestructuración de las moléculas del agua, la cual no es entropicamente favorable. Caso contrario, el efecto hidrofílico, donde el contacto de las moléculas con el agua es factible [4].

Los tensoactivos, al estar formados por compuestos tanto polares como no polares, presentan ambos efectos. Al utilizarse en soluciones acuosas, la parte hidrofóbica de la molécula (cadena hidrocarbonada o parafínica) tiende a evitar el contacto con el agua, esto ocasiona que las moléculas se posicionen en la interfase agua-aire, provocando así una disminución en la tensión superficial a medida que se incrementa la cantidad del tensoactivo en la solución (figura 1.3).

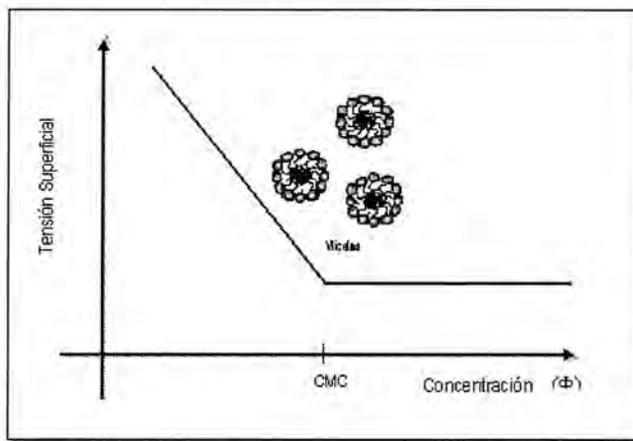


Figura 1.3 Gráfica esquemática de la disminución de la tensión superficial a medida que aumenta la concentración de tensoactivo en la solución. El cambio de pendiente es asociado con la CMC.

Una vez que la interface se ha saturado, la tensión superficial llega a un valor constante (ver figura 1.3). La concentración en donde se observa el cambio de pendiente, se le denomina concentración micelar crítica [5]. En ese valor las moléculas anfifílicas empiezan a formar agregados de escala nanométrica (cuyos tamaños se encuentran entre 40Å y 60Å [3]), conocidos como micelas y los cuales se hallan distribuidos en toda la solución. La formación de micelas se lleva a cabo para minimizar la energía del sistema. En un agregado, las partes

hidrofóbicas evitan el contacto con el agua colocándose en el interior, siendo rodeados por las cabezas polares del tensoactivo formando así una barrera protectora contra el solvente.

En concentraciones superiores a la CMC, la forma que presentan los agregados varía dependiendo de diversos aspectos, dando lugar a diferentes morfologías que van desde vesículas, lamelas, entre otras [4]. Una manera sencilla de predecir el tipo de estructuras que se generaran en las soluciones se basa en considerar la geometría del tensoactivo utilizado, pues ésta influye en las formas que se presentan. La relación entre ambas es predicha por el parámetro de empaquetamiento crítico o número de surfactante (CPP por sus siglas en inglés), el cual relaciona la cabeza polar y la cola. Esta relación viene dado como:

$$CPP = \frac{v}{al}; \quad \text{Ec. (1.1)}$$

Donde a es el área por cabeza polar, l representa la longitud de la cola hidrofóbica y v es su volumen, gráficamente esto se observa en la figura 1.4.

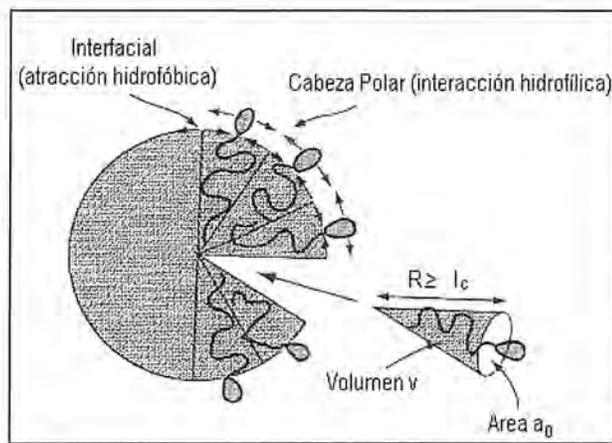


Figura 1.4 El parámetro de empaquetamiento crítico relaciona la cabeza del surfactante con el volumen y la longitud de la cola hidrofóbica [1].

De la ecuación 1.1 se obtiene un número adimensional que es empleado para determinar la morfología de la agregación que se favorecerá. En la figura 1.5 se muestra la relación descrita anteriormente entre el CPP y la forma de los agregados [1].

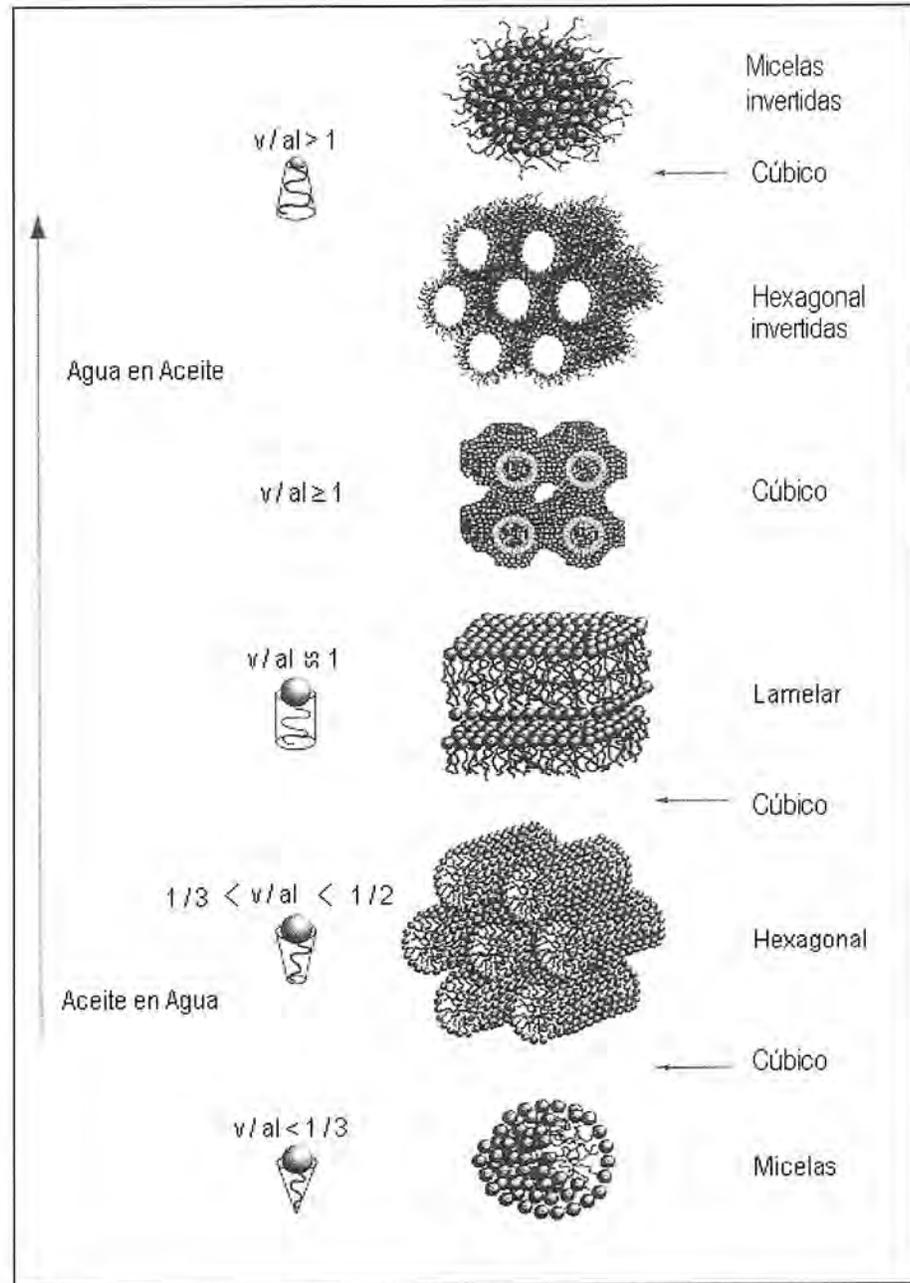


Figura 1.5 Dependencia entre el Número de surfactante y las formas que presentan los agregados [1].

1.1.2 Cotensoactivos

Otro factor de gran influencia en la forma que toman los agregados de surfactantes, es la adición a la solución de moléculas que interactúen con los tensoactivos, como sales inorgánicas, orgánicas, cotensoactivos, entre otros. Estos últimos son descritos en esa sección ya que forman parte del sistema utilizado en este trabajo.

Los cotensoactivos poseen una estructura similar a los tensoactivos, es decir también cuentan con una componente hidrofílica y una hidrofóbica, sin embargo lo que los diferencia es el tamaño de la cabeza polar (a_0) pues ésta es más pequeña respecto a los tensoactivos. Al ser disueltos en agua los cotensoactivos no pueden asociarse por sí mismos como lo hacen los tensoactivos.

Generalmente se considera a los cotensoactivos como cadenas de 6 a 10 átomos de carbonos; moléculas con cadenas lineales superiores se consideran tensoactivos, e inferiores son demasiado cortas por lo que tienden a ser miscibles en agua, dichas moléculas son consideradas cosolventes. Algunos ejemplos de cotensoactivos son alcoholes de cadena corta o mediana (en la literatura, algunos consideran cotensoactivo a pentanol) [3].

En soluciones acuosas con surfactantes éstas moléculas tienden a formar parte de la membrana que cubre a las colas hidrofóbicas del contacto con el agua en los agregados, jugando un papel importante en la morfología de estos. Los cotensoactivos hacen las veces de una cuña provocando cambios en la curvatura de la membrana (ver figura 1.6). Esto da como resultado modificaciones al sistema pues se aumenta el tamaño de los agregados (como se muestra gráficamente en la figura 1.6 b), y en algunos casos la presencia de éstas moléculas puede llegar a inducir transiciones de fase [5].

Este cambio conformacional o de estructura que se provoca al incluir en la solución moléculas hidrocarbonadas (cotensoactivos), generan al mismo tiempo modificaciones a las propiedades macroscópicas del sistema, como la elasticidad y la viscosidad. El cambio en la elasticidad se debe principalmente a que la forma y rigidez local o microscópica afecta directamente esta propiedad. Así al cambiar localmente al medio se induce una modificación en la elasticidad

global del sistema. Esta característica permite que los cotensoactivos sean comúnmente utilizados para manipular las propiedades de ciertos materiales suaves.

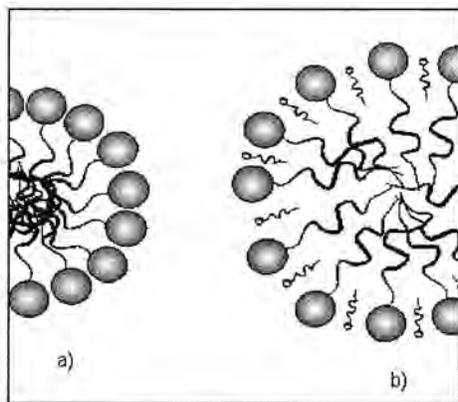


Figura 1.6 a) Micelas de tensoactivo en agua. b) Solución ternaria de agua, tensoactivo y cotensoactivo, donde se aprecia un incremento en el tamaño de las micelas.

1.2 Generalidades de Polímeros en Solución.

El estudio de los polímeros, igual que el de los tensoactivos, es de gran interés ya que forman parte de sistemas que están presentes en la naturaleza, y además, éstos son de gran utilidad en la industria. Los polímeros poseen una amplia gama de aplicaciones tecnológicas que abarcan desde pinturas, cosméticos, productos alimenticios, lubricantes, entre muchos otros. Estos son macromoléculas que están compuestas por un gran número de unidades que se repiten, llamada estructura unidad o unidad monomérica, que se encuentran ligadas mediante enlaces covalentes. Por el tamaño de este tipo de moléculas se les clasifica en el rango de escalas entre molecular y coloides [2].

Entre las dos clases de polímeros que podemos encontrar están los biológicos (como proteínas y polisacáridos) y los no biológicos, producto de la síntesis química (los que incluyen los plásticos comunes y los adhesivos).

1.2.1 Clasificación de Polímeros

Debido a que las propiedades del polímero son afectadas fuertemente por la forma que estos poseen, resulta de gran importancia y utilidad poder clasificarlos. Una forma de agrupar a los polímeros, es mediante el tipo de unión que existe entre los monómeros de ésta. Si la forma en que se acoplan las unidades básicas en el polímero es única, se les denomina *isotácticos*, en los casos contrarios, es decir, en donde los monómeros se unen de formas muy distintas e irregulares se les conoce como *atácticos*. A las cadenas de polímeros cuya forma de ensamblar las unidades es de distintas formas pero de forma regular se les llama *sindiotácticos* [6].

Otra manera de clasificar a los polímeros, es mediante su estructura química, pues los compuestos que forman a las cadenas influyen significativamente en el tipo de interacciones que presentaran cuando estos se encuentran en solución. Si el polímero es sintetizado con más de un tipo de monómero, estos reciben el nombre de *copolímeros*. La localización de los monómeros en los copolímeros puede ser aleatoria, distribuida en bloques, o bien puede ser injertada a lo largo de otra cadena de monómeros. [2] Se pueden distinguir también entre los polímeros debido a la polaridad de la estructura unidad, los que dan lugar a polímeros no iónicos, polímeros polares solubles en agua, polímeros solubles en agua (como el utilizado en este trabajo), y polímeros ionizables o electrolitos. En la figura 1.7 se muestra esquemáticamente algunas arquitecturas poliméricas más comunes, aunque no es exhaustiva esta lista.

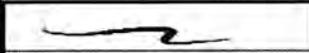
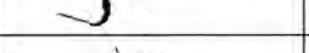
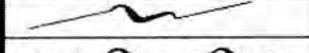
	Lineal		Injertos
	Estrella		(AB) _n Bloque de Estrella
	Dibloque		A ₃ B ₂ Bloque de Estrella
	Tribloque		
	Multibloque		

Figura 1.7 Representación esquemática de las arquitecturas de polímeros [2].

1.2.2 Polímeros en Solución

Al agregar las cadenas de polímero en soluciones con solventes de bajo peso molecular, el comportamiento que presentan es de una alta complejidad y a medida que estas pasan de ser soluciones con cadenas aisladas a soluciones concentradas se presenta diferentes fenómenos que resultan complicados en su descripción y cuyas propiedades deben ser descritas con distintos modelos teóricos, que serán detallados más adelante.

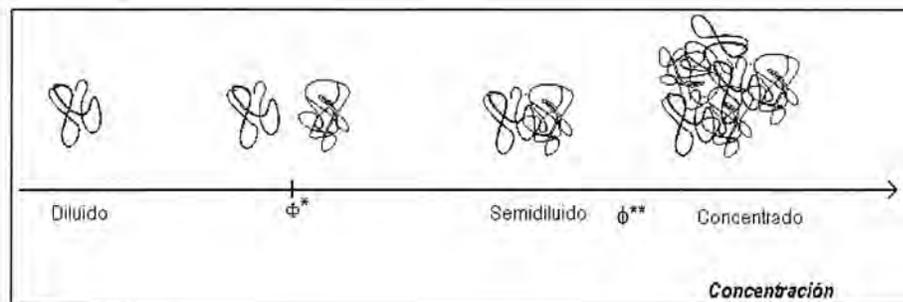


Figura 1-8 Distintos regímenes de polímero, a diferentes concentraciones.

En la figura 1-8 se muestra esquemáticamente las interacciones de las cadenas de polímero a medida que se incrementa la concentración de éstos en solución.

En el régimen diluido, al comenzar a agregar el polímero, las cadenas intentan minimizar el potencial de interacción entre los diferentes monómeros que componen al polímero (eléctrico, etc) y presentan un movimiento errático proveniente de la energía térmica del sistema. Cuando se encuentran pocas moléculas de polímero en solución, suponemos entonces que cada polímero se puede visualizar como la distribución de la densidad del polímero en el espacio que cumple con una distribución del tipo campana de Gauss.

En éste régimen no existe interacción entre las cadenas de polímero en la solución, ya que estas se encuentran a distancias muy grandes entre ellas, de tal forma que actúan como si estas estuvieran aisladas. Es en éste tipo de sistemas en donde se pueden estudiar las características particulares del comportamiento de una sola macromolécula.

Al aumentar la concentración de polímero, la distancia de separación entre los centros de masa se reduce hasta el punto en los cuales estas comienzan a interactuar al traslaparse, a esta concentración (ϕ^*) se le denota concentración de recubrimiento y es aquí cuando pasamos del régimen diluido al semidiluido. . Para nuestro caso (PEG de 20,000 gr/mol) la concentración de recubrimiento es de 20% en peso, mientras que para el de 35,000 gr/mol es de 15% en peso, aproximadamente.

Sobre la concentración ϕ^* continuamos en éste régimen, el semidiluido, aquí las moléculas ya se encuentran enredadas entre sí, pero comparando el volumen total de la solución, la cantidad de polímero aun es menor. [2]

Cuando se alcanza una concentración de polímero de entre el 20 ó 30%, se dice que la solución se encuentra en el régimen concentrado, pues es aquí cuando el volumen de polímero respecto a la solución es considerable. En éste régimen se pueden llegar a observar estructuras tipo cristalinas.

1.2.3 Polímeros Asociativos

Los polímeros asociativos (PA), aquellos que nos interesan en éste trabajo, son polímeros que han sido modificado en su estructura al unírsele químicamente una molécula de carácter hidrofóbico a una la cadena central del polímero. Esto da como consecuencia que éste tipo de moléculas posean un carácter análogo a los tensoactivos.

Existen familias de polímeros asociativos (PA): los copolímeros tribloque, los polímeros hidrosolubles modificados por agregados hidrofóbicos, y los ionómeros, etc. Algunos de estos polímeros son mostrados esquemáticamente en la figura 1.9. Los polímeros asociativos hidrosolubles, al que pertenece el polímero utilizado en éste trabajo, son clasificados dependiendo de la localización en que los grupos hidrofóbicos se localicen en el esqueleto o cadena principal. Muchas de sus propiedades fisicoquímicas dependen de ésta característica, de aquí que se puedan distinguir en polímeros telequelicos y no telequelicos, (Figura 1.9) [7].

Los polímeros telequelicos son aquellos a los que las componentes hidrofóbicas se agregaron a los extremos de la cadena principal. Los PA no telequelicos, tienen distribuidas a lo largo de su cadena los hidrófobos y éstos se pueden encontrar de diferentes formas: pueden localizarse de forma aleatoria (random copolymer) o regularmente en forma de peine (comb), acomodados en grupos o racimos (bunched copolymer).

Otra forma de clasificarlos es en base a los componentes químicos que lo constituyen, estos pueden ser tipo HEUR (hydrophobic ethoxylated urethane), HASE (hydrophobic alkali-swelling emulsion), HMPAM (hydrophobically modified and unmodified polyacrylamide), derivados de polisacáridos HMHEC (hydrophobically modified cellulose), polielectrolitos HMPAA (hydrophobically modified polyacrylic acid) HMHPG (hydrophobically Modified Hydroxy Propyl Guar) [7].

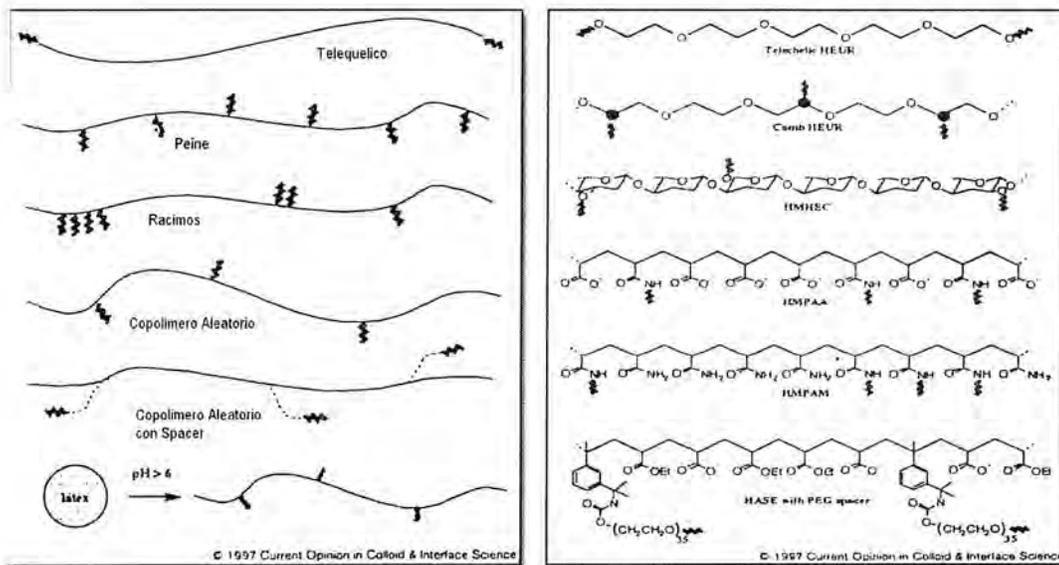


Figura 1.9 Algunos polímeros asociativos : a) representación esquemática de arquitecturas b) Distintos grupos funcionales utilizados en la literatura para obtener polímeros modificados hidrofóbicamente [8].

1.2.4 Efecto de Polímeros Asociativos en Solución

Los polímeros asociativos poseen dos tipos de comportamientos al ser disueltos en agua, estos tienen su origen en su composición química, es decir, mantienen las propiedades de los polímeros que lo conforman, y presenta un comportamiento análogo a las anfifilas debido a las componentes hidrofóbicas que posee, y por las cuales adquiere la capacidad de formar agregados al poderse autoensamblar.

Los PA, por sus propiedades fisicoquímicas, son de gran utilidad en la industria, principalmente como espesantes en la fabricación de pinturas, cosméticos, fluidos de extracción, entre otros [9]. Estas moléculas muestran una gran ventaja sobre la utilización de los polímeros no modificados al poder incrementar de forma marcada la viscosidad del sistema con una menor cantidad de espesante. Debido a que el comportamiento en solución depende del tipo de PA utilizado, la descripción de éstos en medios acuosos se desarrollará en base al PA telequelico (figura 1.10), ya que es el polímero utilizado en éste trabajo de tesis.

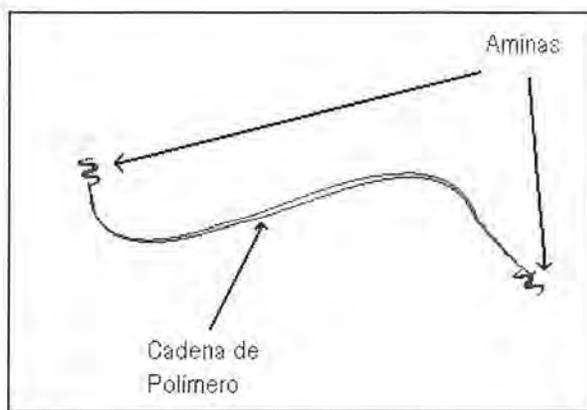


Figura 1.10 Representación física de una cadena de PA telequelico

En soluciones acuosas o solventes altamente polares, y debido a los hidrófobos que posee su estructura, los polímeros asociativos (como ya se menciona anteriormente) intentan minimizar la energía libre del sistema, de tal manera que crean de manera natural agregados de tamaño nanométrico análogamente a los tensoactivos. La forma que toman estos agregados se asemeja

a flores o margaritas [9]. En donde el centro de la flor esta constituida por los extremos hidrofóbicos (en nuestro caso aminas) y los pétalos por las cadenas hidrofílicas (en este trabajo polioxietileno).

En solución los agregados de polímeros de tipo micelar, forman estructuras de mayor tamaño, al unirse entre sí a través de puentes de polímero. Las concentraciones típicas a las que ocurren se da un aumento en la viscosidad, y son de aproximadamente 1.0% en peso, al menos un orden de magnitud inferior al obtenido por polímeros no modificados hidrofobicamente.

Si observamos la figura 1.9, la cual es una representación esquemática de polímeros asociativos telequelicos en solución acuosa, se tiene que a concentraciones ultradiluidas se observan moléculas aisladas en el solvente. A medida que se incrementa la concentración de polímero en la solución, se presentan diversas morfologías.

Conforme se incrementa el soluto, se observa por técnicas de dispersión de neutrones o de fluorescencia, agregados de tamaño pequeño (decenas de nanómetros) lo que indica que las estructuras internas han cambiado su forma [10].

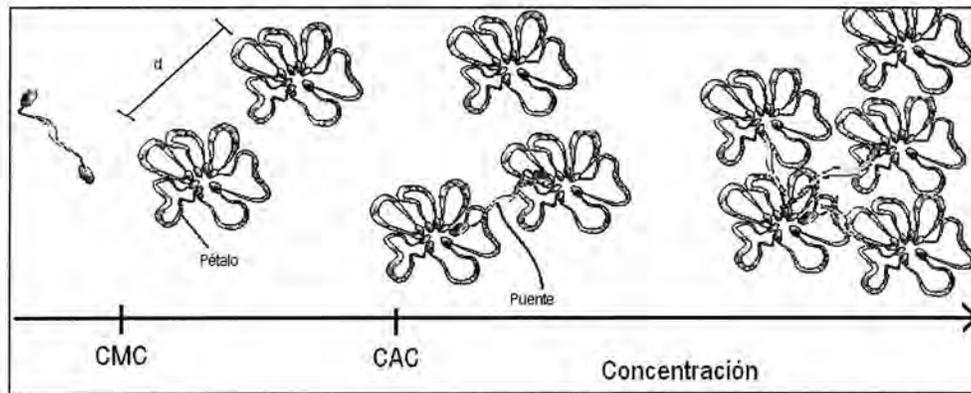


Figura 1.11 Agregados de PA en función de la concentración dispersos en un solvente altamente polar (tipo agua). Las diferencias en el cambio conformacional de los agregados es herencia de polimeros y de tensoactivos.

A la concentración en donde se comienza a detectar la formación de agregados dispersos, como si este fuera un gas de flores, se le conoce como concentración micelar crítica (CMC, igual que en tensoactivos).

Aumentando aun más la concentración la cantidad de agregados crecerá, lo que lleva a una reducción en la distancia de separación entre las flores. En estas condiciones los agregados tienen la posibilidad de unirse mediante las cadenas de polímeros que pueden *entrar y Salir* entre los agregados (esto si la distancia de separación – d - entre las flores es igual o menor a la longitud – l - de la cadena del polímero), de manera que estas se conectan entre sí, a la concentración en se presenta se le conoce como concentración de agregación crítica (CAC) [7].

El hecho de puentear los agregados a través de los pétalos en la solución da lugar a la aparición de una red temporal, es decir, una red tridimensional en donde el tiempo de vida de las uniones no será infinita ya que los enlaces entre los agregados son termoreversibles, este tipo de redes también son conocidas como redes transitorias. Estas uniones provocan un marcado aumento en la elasticidad y la viscosidad del solvente en el que se encuentran, como lo predice la teoría de Green y Tobolsky (1946) de teoría de las ligas elásticas [10].

Referencias Capítulo I

1. Al., K.H.e., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2003, England: Wiley.
2. Ananththapadmanabhan, K.P., *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*. 2000, USA: CRC Press.
3. Porte, G. *Complex Systems*. 1996. Montpellier.
4. Israelachvili, J., *Intermolecular & Surface Forces*. 2nd ed. 1992, USA: Academic Press.
5. Beas, C.R., *Tesis de Maestría: Efecto de un Cosurfactante y de la Temperatura Sobre las Fases Lamelares de un Sistema Ternario*, in *Física*. 2004, Universidad de Sonora: Hermosillo. p. 61.
6. Strobl, G., *The Physics of Polymers*. 2nd ed. 1997, Alemania: Springer.
7. Meins, J.F.L., *Tesis Doctoral: Etude Rheometrique et Rheo-optique du Comportement de Solutions de Polymeres Associatifs Sous Cisaillement*, in *Faculté des Sciences*. 2000, Université Du Maine: Maine. p. 215.
8. Yekta, M.A.W.a.A., *Associative Polymers in Aqueous Solution*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1997: p. 424-436.
9. Larson, R.G., *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*. 1988, USA: Butterworth Publishers.
10. Séréro, Y., *Tesis Doctoral: Réseaux transitoires de Polymères Téléchéliques Structure et Rhéologie*, 1999, Université Montpellier II: Montpellier. p. 132.

CAPITULO II

CONCEPTOS GENERALES

En este capítulo se da una breve introducción a los conceptos generales de reología, como es el caso de parámetros tales como: esfuerzo, deformación, viscosidad, módulo elástico, entre otros. Así como también se discuten algunos modelos reológicos que nos permitirán describir propiedades mecánicas de los materiales, tanto desde un punto de vista macroscópico como microscópicos.

Estos últimos modelos se harán en el marco de los polímeros ordinarios. Estos modelos nos permitirán dar una explicación a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis y que se presentaran en el capítulo de resultados y discusiones. Y por último se describirá brevemente la teoría de Green y Tobolsky para redes temporales[1].

2.1 Reología

Conocer el comportamiento mecánico de los materiales y su correlación con su estructura microscópica, resulta de gran interés, no sólo en investigación académica o básica si no también en la industria. Esto radica en la necesidad de crear nuevos materiales nanoscópicos. En la industria hay una gran diversidad de materiales nanométricos que actualmente cubren nuestras necesidades cotidianas.

Materiales tan cotidianos como la pasta dental, el champú, las cremas humectantes, o espesantes en alimentos, entre otros, presentan estructuras a escalas nanométricas. Esto hace necesario su manipulación a esa escala para poder adicionarle características macroscópicas. Si tomamos el caso de las cremas que utilizamos para protegernos, estas presentan estructuras en algunas ocasiones, formadas por tensoactivos que poseen una organización de tipo vesículas. En el interior de estas estructuras se encuentran los nutrientes necesarios para prevenir la deshidratación de la piel. El tamaño de estas estructuras es del orden de unas decenas de nanómetros. Sin embargo estos beneficios se ven desplazados a segundo término si a los ojos del consumidor no poseen la consistencia (viscoelasticidad) al dejarla un cierto tiempo a temperaturas de verano de la ciudad de Hermosillo. De esta manera se puede constatar que las propiedades mecánicas macroscópicas deben de estar relacionadas con la estructura de los materiales a escala nanométrica.

Si analizamos con detalle la prueba que se realizó en el ejemplo anterior, se puede constatar que en el material se encuentra sometido a esfuerzos externos, es decir, fuerzas por unidad de área (perpendicular a la fuerza aplicada). Estos esfuerzos inducen una deformación en el material mismo, lo que da por consecuencia un cambio en la forma del material.

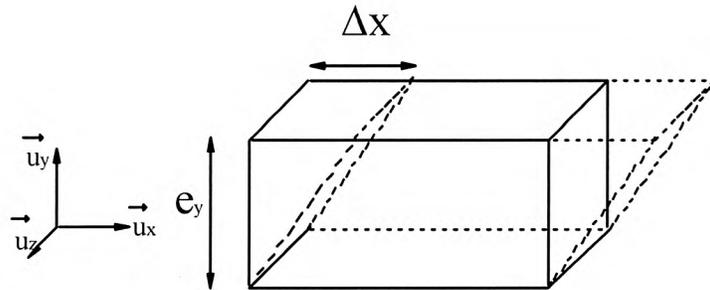


Figura 2.2 Representación esquemática de una deformación debida a un desplazamiento de la parte superior del elemento de volumen

Deformación

Si consideramos un elemento de volumen, como se observa en la figura 2.2, en donde la fuerza es aplicada en la dirección x , de la cara cuyo vector normal a la superficie es en la dirección y . Este esfuerzo es considerado tangencial, a la cara cuyo vector normal está en la dirección x , esto ocasiona que el material se desplace un Δx respecto a su posición original. Así la razón de cambio $\Delta x / L$, es definido como la deformación (γ) del material, en donde L es la dimensión del material en la dirección del eje y . Este parámetro es adimensional, aunque normalmente se expresa en porcentaje de deformación.

Los esfuerzos se clasifican en dos tipos: normales y de corte. Si la fuerza se aplica perpendicularmente al área del material en el que actúa se le llama esfuerzo normal, y éste puede ser de tensión o de compresión. A las fuerzas aplicadas de forma paralela a la superficie se les denominan esfuerzos de corte.

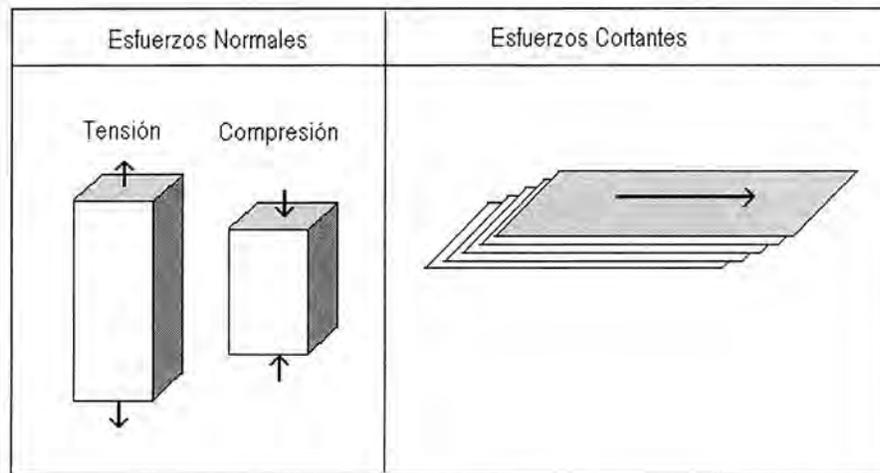


Figura 2-1 Esfuerzos que actúan en los materiales.

Los materiales, por su misma composición, reaccionan de diferente forma a los esfuerzos aplicados. Intuitivamente sabemos que los sólidos presentan una mayor resistencia a la deformación que los fluidos. [2]

La respuesta de los sólidos a la fuerza aplicada dependerá de su magnitud (figura 2-2), un ejemplo ilustrativo de ello es el de la deformación de una liga, que es considerada un sólido elástico descrito por la ley de Hooke $\sigma = G\gamma$, al ser estirada aplicando esfuerzos pequeños observamos que el material se deforma, sin embargo regresa a su estado original una vez que se ha retirado la fuerza.

Si se aumenta gradualmente el esfuerzo aplicado, llega un valor en el cual el material deja de responder de manera proporcional al esfuerzo y al retirarlo no regresa a su forma inicial, es en éste punto donde se ha sobrepasado el límite elástico. Estirando aún más la liga se llega a un valor en donde el material se rompe, a este valor se le conoce como punto de fractura.

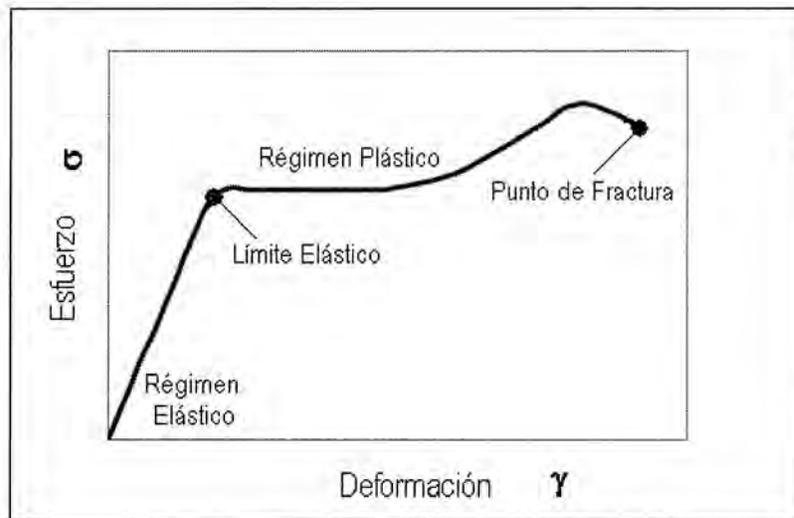


Figura 2-2 Gráfica de esfuerzo contra deformación de un material sólido, a esfuerzos pequeños nos encontramos en el régimen elástico, aumentando σ llegamos al régimen plástico hasta y posteriormente al punto de fractura, en donde el material se rompe.

Los fluidos por su parte, son incapaces de soportar un esfuerzo de corte, por muy pequeño que sea el valor de la fuerza aplicada éstos presentan una deformación, además estos materiales tienen la característica de que jamás recuperan su forma inicial al retirar la fuerza perturbadora. Otra particularidad de los fluidos, es que la relación que se encuentra entre la razón de corte y el esfuerzo varía entre éstos materiales debido a su viscosidad y es característica para cada uno de ellos.

El físico inglés Isaac Newton describió la viscosidad de un fluido como el coeficiente de proporcionalidad entre el esfuerzo (σ) y el gradiente de velocidad ($\dot{\gamma}$).

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \text{Ec. (2-1)}$$

Así, aquellos materiales que pueden ser descritos mediante esta ley son conocidos como fluidos newtonianos. A pesar de que ésta ecuación da una buena aproximación en la descripción mecánica de aquellos materiales donde las moléculas que lo componen tienen un peso bajo (menor a 1000 gr/mol como el agua) [3], existe una gran cantidad de fluidos no pueden ser

explicados mediante ésta ecuación. A aquellas soluciones que no siguen la ley de Newton se les conoce como fluidos no Newtonianos.

Cuando el peso molecular supera los 1000 gr/mol, la ecuación 2-1 es incapaz de representar el flujo de los materiales, tal es el caso de los polímeros, que como se menciona en el capítulo I, son macromoléculas que debido a su gran tamaño poseen W_m muy grandes. Tales dimensiones provocan que estas moléculas tengan una mayor superficie de contacto con el solvente, incrementando las interacciones entre éstos, además que por longitud, tienen la posibilidad de interactuar con el resto de polímeros presentes en la solución.

El flujo de soluciones poliméricas presenta un complejo comportamiento que no siguen los fluidos newtonianos. Algunos de los fenómenos que exhiben los polímeros en solución se ilustran gráficamente en la figura 2-3, y se describen a continuación.

Características de fluidos viscoelásticos poliméricos.

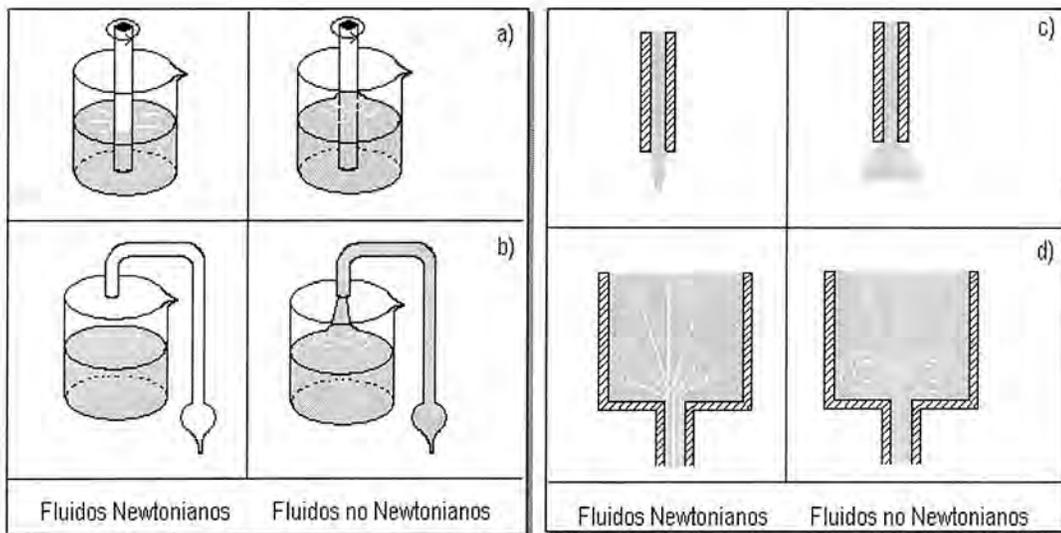


Figura 2-3 Ejemplos del comportamiento de los fluidos Newtonianos y los no Newtonianos [3].

a) Cuando agitamos un recipiente que contiene un fluido Newtoniano con una vara, se observa que el líquido muestra un hundimiento alrededor del agitador y pareciera como si el fluido estuviera siendo empujado hacia las paredes del recipiente por la fuerza centrífuga, el mismo

experimento realizado con un líquido no Newtoniano presenta el efecto Weissenberg [3], en el que el líquido no solo se mantiene alrededor de la vara, si no que intenta subir a través de ella.

b) El efecto sifón es conocido para los líquidos Newtonianos, sin embargo éste solo se presenta cuando el tubo se encuentra sumergido en el líquido, en el caso de los fluidos no Newtonianos este efecto se puede apreciar incluso si existe una separación de algunos centímetros entre el tubo y la superficie, este fenómeno también es conocido como el efecto sifón sin tubo.

c) Los fluidos Newtonianos al pasar a través de un tubo, el área transversal del líquido permanece con el mismo ancho de la boca del conducto por el que fue expulsado al momento de salir por éste, mientras que las soluciones no Newtonianas tienden a hincharse, incluso hasta cinco veces el diámetro del tubo. Este efecto de los fluidos no Newtonianos se observa comúnmente al extraer la pasta dental.

d) En esta imagen se ve como es el flujo entre ambos tipos de fluidos al pasar a un tubo de diámetro menor. En el caso del líquido Newtoniano, se observa solo un incremento en la velocidad al pasar al tubo más angosto, mientras que en el no Newtoniano, se generan vórtices en los alrededores de el tubo más pequeño. Las partículas que quedan atrapadas en éstos remolinos nunca pasan al segundo tubo. [3]

Otra de las diferencias que se encuentran entre estos dos tipos de materiales, es que los líquidos Newtonianos se supone muestran una respuesta instantánea entre la aplicación del esfuerzo y la deformación, y en donde perturbaciones anteriores no tienen efecto alguno en el comportamiento posterior del mismo. Contrario completamente a lo que cualitativamente se observa de los líquidos no Newtonianos, ya que en éstos el efecto de la perturbación se dejará sentir en todo el tiempo posterior a su aplicación. Debido a que el comportamiento de las soluciones poliméricas es muy diferente a los fluidos convencionales, la dinámica de éstos debe ser descrito por modelos que generen expresiones, conocidas como ecuaciones constitutivas, que se empleen de forma análoga a la ley de Newton de la viscosidad para describir la conducta de estos sistemas.

En la actualidad se han desarrollado varias formas de representar las soluciones con polímeros, ya sea de forma macroscópica (Maxwell, Kelvin-Voigt), o microscópica (Rouse, Zimm, entre otros), éstas se resumen en el diagrama 2-4 y serán descritas en las siguientes secciones.

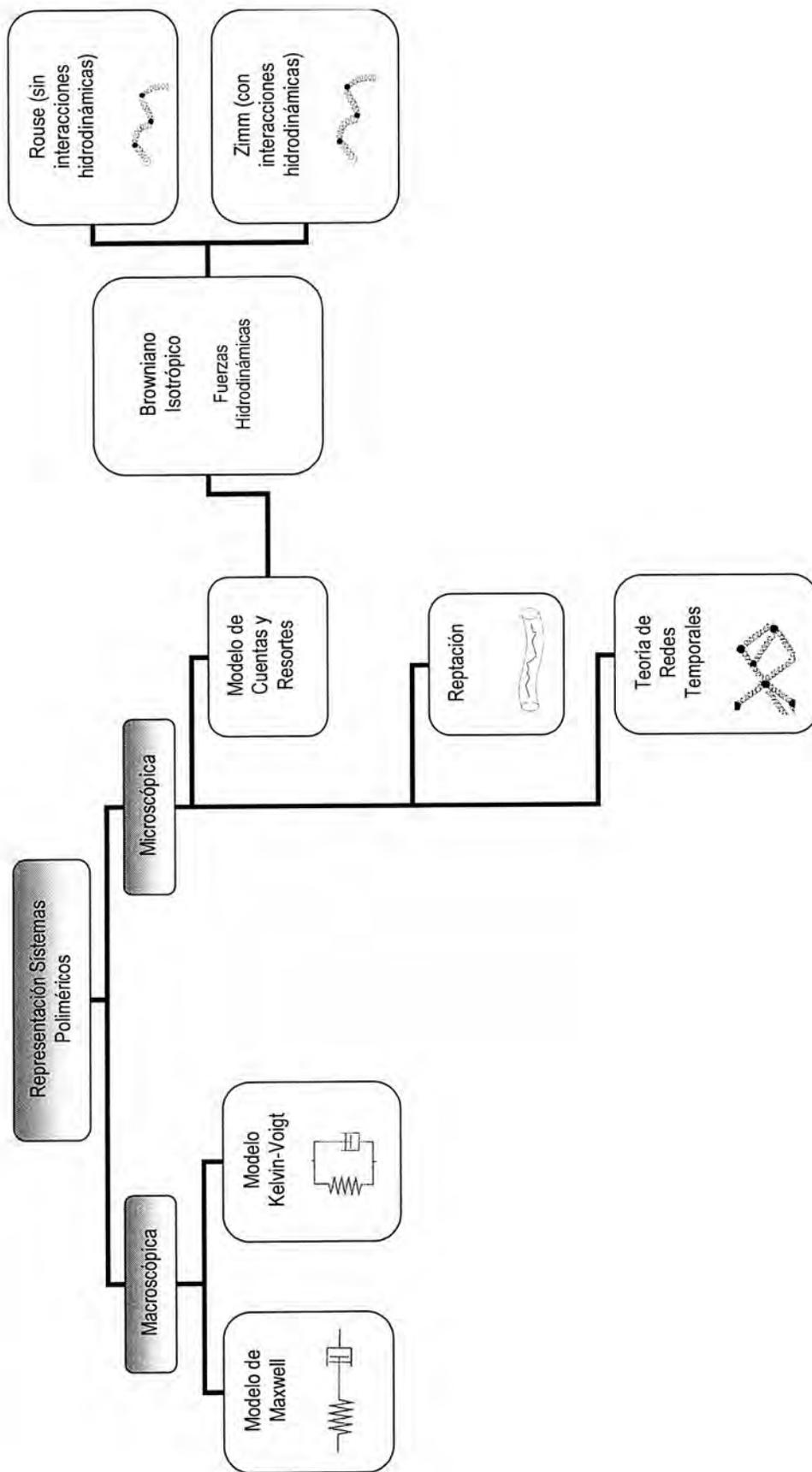


Figura 2-4 Diagrama en el que se muestran los modelos existentes para describir la dinámica de polímeros en solución[3].

2.2 Modelos Macroscópicos

Los poliméricos tanto en solución, como en fundidos, desde el punto de vista macroscópico poseen un comportamiento viscoelástico, es decir, este tipo de materiales presentan conducta tanto de sólido, como de fluido. Para poder describir la respuesta a las deformaciones de este tipo de soluciones, que en la actualidad son el principal objeto estudio de la reología, primeramente deben ser analizadas.

La caracterización de los materiales se hace utilizando distintos métodos que proveen información del material a estudiar, una de las técnicas más empleadas consiste en hacer mediciones mecánicas a la muestra. Dichos experimentos se realizan mediante la aplicación de deformaciones o esfuerzos oscilatorios en un determinado rango de frecuencias, dando como resultado la respuesta característica del material. Este tipo de ensayos deben ser efectuados teniendo en consideración que la respuesta mecánica proviene de una distribución de procesos, lo que significa que al no ser considerada la estructura microscópica que compone al material se pueden obtener resultados de muestras diferentes con las mismas características, originadas por distintos procesos.

La representación de los materiales viscoelásticos se hace a través de sus análogos mecánicos: la componente elástica es modelada por un resorte que obedece la ley de Hooke ($\sigma = G\gamma$ Ec. 2-2) y que posee una G característica, mientras que la parte viscosa se compone de un pistón inmerso en un fluido que sigue la ley de Newton ($\sigma = \eta \dot{\gamma}$ Ec. 2-1). Con apropiadas G y η características de cada material.

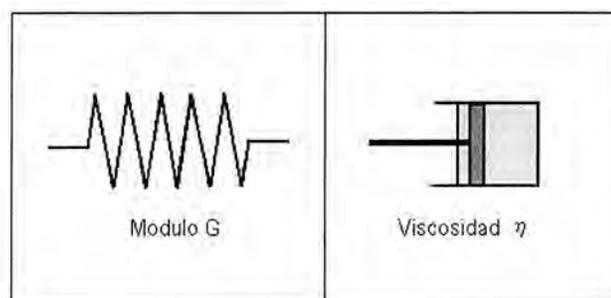


Figura 2-5 Representación mecánica de los componentes de un material viscoelástico

Las combinaciones de los análogos mecánicos nos permiten generar las ecuaciones constitutivas que describan el comportamiento viscoelástico del material. Existen diferentes arreglos de los componentes que, a medida que se dificultan, nos permiten describir un comportamiento aun más complejo en los materiales. Los arreglos más comunes y sencillos en que éstos se organizan son la unión de ambos elemento en serie o en paralelo generando así el modelo de Maxwell y el de Kelvin-Voigt respectivamente.

2.2.1 Modelo de Maxwell

El modelo de Maxwell, como se mencionó anteriormente, se obtiene de la colocación en serie de la componente elástica y la parte viscosa como se muestra a continuación (figura 2-6).

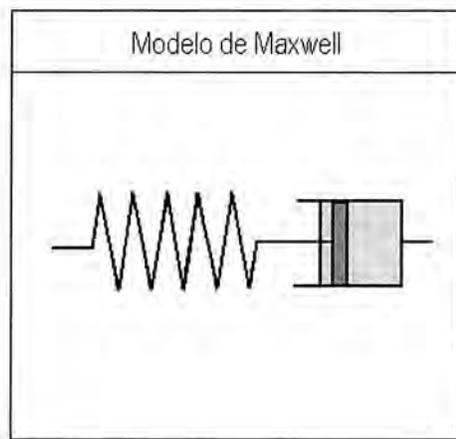


Figura 2-6 El arreglo de las componentes viscosa y elástica de un material en un modelo de Maxwell

Cuando los elementos se encuentran ordenados de ésta forma las velocidades de corte son sumadas linealmente, así utilizando la ecuación de la ley de Hooke (Ec. 2-2) y la ley de Newton (Ec. 2-1), podemos obtener la ecuación constitutiva de éste modelo (Ec. 2-3).

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} ; \quad \text{Ec. (2-3)}$$

Ya que las mediciones reológicas se hacen perturbando la muestra en modo oscilatorio, para resolver ésta ecuación se proponen soluciones expresando la onda sinusoidal en forma exponencial.

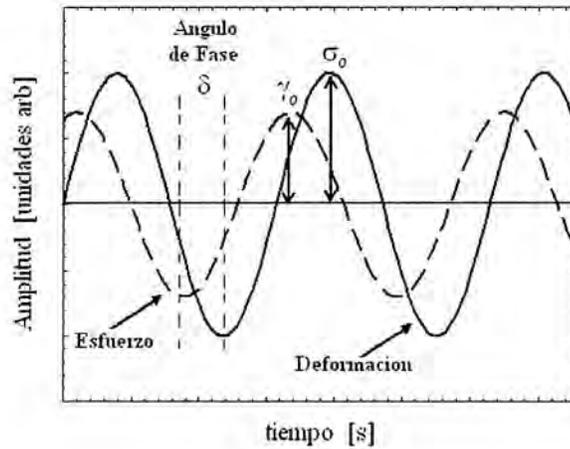


Figura 2-7 Para la viscoelasticidad lineal (es decir para deformaciones en donde la respuesta del material se encuentra en el régimen lineal), Al ser aplicada una deformación de forma oscilatoria a un material éste responderá igualmente en forma sinusoidal, solo que la señal de su respuesta estará desfasada por un ángulo δ .

$$\text{Ec. (2-4)} \quad \gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t); \quad \dot{\gamma} = i\omega\gamma_0 \exp(i\omega t) = i\omega\gamma^*$$

$$\text{Ec. (2-5)} \quad \sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]; \quad \dot{\sigma}^* = i\omega\sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)] = i\omega\sigma^*$$

Así, sustituyendo éstas expresiones en la ecuación (2-3) podemos expresarla como

$$i\omega\gamma^* = \frac{i\omega\sigma^*}{G} + \frac{\sigma^*}{\eta}; \quad \text{Ec. (2-6)}$$

Reacomodando podemos expresar ésta ecuación

$$\frac{G}{G^*(\omega)} = 1 + \frac{1}{i\omega\lambda_c}; \quad \text{Ec. (2-7)}$$

Donde $\lambda_c = \frac{\eta}{G}$; o bien podemos reescribir la ecuación 2-7 como

$$G^*(\omega) = G \left(\frac{i\omega\lambda_c}{1+i\omega\lambda_c} \right) ; \text{ Ec. (2-8)}$$

Separando en parte real e imaginaria nos queda

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = G \frac{(\omega\lambda_c)^2}{1+(\omega\lambda_c)^2} + iG \frac{\omega\lambda_c}{1+(\omega\lambda_c)^2} ; \text{ Ec. (2-9)}$$

Donde $G'(\omega)$ es el modulo de almacenamiento, relacionado con la parte elástica y $G''(\omega)$ es el módulo de pérdida de la parte viscosa. La ecuación 2-9 nos describe la dependencia del esfuerzo con la frecuencia.

De las mismas expresiones obtenidas para éste modelo, podemos hacer aproximaciones, ya que

$$G^*(\omega \rightarrow \infty) = G'(\omega \rightarrow \infty) = G$$

Esto quiere decir que a altas frecuencias podemos obtener el modulo elástico del resorte característico del material estudiado.

Para obtener una expresión para la viscosidad, recordemos $G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = G'(\omega) + iG''(\omega)$

De aquí, despejando $\dot{\gamma}^*$

$$\sigma^* = \left[\frac{G'(\omega) + iG''(\omega)}{i\omega} \right] \dot{\gamma}^* \quad \text{Ec. (2-10)}$$

Y haciendo analogía con la ecuación (2-1) observamos que lo que queda entre paréntesis es precisamente la expresión para la viscosidad del material. Así, separando en parte real y parte imaginaria se tiene

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} = G \frac{\lambda}{1+(\omega\lambda)^2} \quad \text{Ec. (2-11)}$$

$$\eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} = G \frac{\omega\lambda^2}{1+(\omega\lambda)^2} \quad \text{Ec. (2-12)}$$

De aquí que a medida que la frecuencia tienda a cero $\eta^*(\omega \rightarrow 0) = \eta'(\omega \rightarrow 0) = \eta$ lo que nos indica que a frecuencias pequeñas la componente de la viscosidad se iguala a la viscosidad del pistón, con η del material.

Abajo se muestra gráficamente el comportamiento dependiente de la frecuencia del material, mostrando las curvas típicas que se generan en el modelo de Maxwell (figura 2-8).

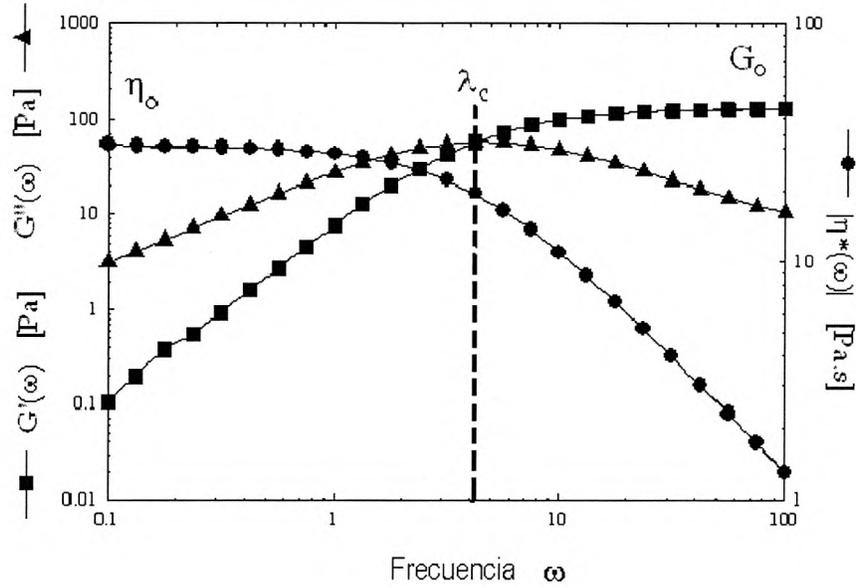


Figura 2-8 Curvas generadas en el modelo de Maxwell que describen la respuesta dependiente de la frecuencia del material a perturbaciones sinusoidales graficadas en escala logarítmica.

Como se aprecia, a frecuencias pequeñas las curvas de G' y G'' van aumentando con pendientes características de $m = 1$ para G'' y $m = 2$ para G' . Ambas curvas se cruzan en λ que corresponde al valor máximo de G'' .

También se observa el aumento en el valor G' de cero, en frecuencias bajas, a hasta un valor límite a frecuencias mayores, que de acuerdo a las aproximaciones del modelo de Maxwell corresponde al valor de G del material. De forma similar a frecuencia cero se encuentra η , la llamada viscosidad estática del material, y ésta comienza a decrecer. [4]

2.2.2 Modelo de Kelvin-Voigt

El arreglo que utiliza el modelo de Kelvin-Voigt para los elementos empleados en la descripción de los materiales viscoelásticos, mencionados anteriormente, es en paralelo como se aprecia en la siguiente imagen (figura 2-9).

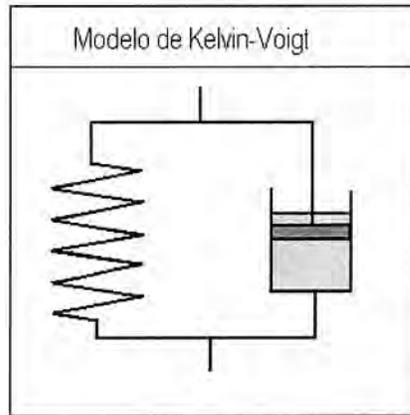


Figura 2-9 Representación esquemática del modelo de Kelvin-Voigt

Las ecuaciones constitutivas en este caso se obtienen nuevamente aplicando las leyes que gobiernan el comportamiento del resorte y del pistón, solo que a diferencia del modelo de Maxwell, con esta configuración el esfuerzo aplicado sobre ellos es igual a la suma de los esfuerzos en cada elemento. De aquí la ecuación constitutiva para Kelvin-Voigt es

$$\sigma = G\gamma + \eta \dot{\gamma} \quad \text{Ec. (2-13)}$$

Esta ecuación puede ser resuelta de forma análoga a la desarrollada para el caso del modelo de Maxwell. Las ecuaciones que se obtienen para Kelvin-Voigt son:

$$J(\omega) = J \frac{1}{1 + (\omega\lambda)^2} + J \frac{(\omega\lambda)}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad \text{Ec. (2-14)}$$

Donde J esta relacionada con el módulo obtenido para el modelo de Maxwell mediante la relación $J = 1/G$

2.3 Modelos Microscópicos de Polímeros en Solución

El comportamiento de los fluidos complejos que forman los polímeros en solución, puede ser descrita con modelos que utilizan una aproximación microscópica de las componentes que conforman la solución para representar el comportamiento macroscópica de éstas. Tales aproximaciones se hacen en base a cadenas poliméricas flexibles que cuentan con un gran número de conformaciones, una gran cantidad de uniones y grados de libertad rotacionales [5].

Los detalles de las uniones angulares y la rotación angular que controlan el arreglo a primeros vecinos de los átomos que conforman la cadena no ejercen gran influencia en la forma molecular a distancia de muchos átomos, así, si se asume que la cadena polimérica no interactúa con el solvente ni con otros elementos de la propia cadena, su configuración puede ser aproximada como un problema tridimensional del caminante aleatorio [5] [1].

El problema puede ser visualizado como una cadena hecha de segmentos rígidos conectados entre sí con uniones completamente flexibles y considerando que la cadena puede tener un número N_k de uniones, en donde la longitud de cada segmento es b . De lo anterior se sabe que la distancia media entre una punta de la cadena al otro extremo será $b\sqrt{N_k}$.

Tal aproximación puede ser utilizada para describir las propiedades estadísticas de conformaciones de macromoléculas escogiendo cuidadosamente los parámetros b y N_k . Una aproximación puede ser

$$b^2 N_k = \langle R^2 \rangle_0 \quad \text{Ec. (2-15)}$$

$$b N_k = IP \quad \text{Ec. (2-16)}$$

Donde I es la longitud de la unidad monomérica, P es el número de monómeros en la molécula y $\langle R^2 \rangle_0$ es la longitud cuadrática media punta a punta. Con las definiciones anteriores, b , la longitud de kuhn o tamaño de paso efectivo, depende de la flexibilidad de la cadena; cadenas rígidas con muchos grados de libertad rotacionales requieren de una larga sección de monómeros. De éste modo b depende de la composición química del polímero. N_k , el número de pasos de kuhn, depende del peso molecular M de la molécula del polímero.

Si consideramos que un extremo de la cadena con N_k uniones está anclada al origen, la probabilidad $\psi_0 dR^3$ de que el otro extremo de la cadena se encuentre en una posición entre R y $R + dR$ es aproximadamente una función Gaussiana.

$$\psi_0(R) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 R^2} \quad \text{Ec. (2-17)}$$

con $\beta \equiv \frac{3}{2N_k b^2}$ y $R^2 = R \cdot R = R_1^2 + R_2^2 + R_3^2$. R es llamado el vector punta-punta de la cadena polimérica. La expresión anterior es solamente válida cuando R es mucho menor que bN_k (máxima extensión de la cadena) y de la misma manera implica que dicha probabilidad es finita para $R = |R|$.

La función de distribución $\psi_0(R)$, también se utiliza para explicar la elasticidad de moléculas de polímero flexibles. Se supone entonces que las puntas de la cadena polimérica permanecen fijas al vector punta-punta de la cadena polimérica en R , que el número de configuraciones internas Ω satisface la constricción de $\Omega = C\psi_0(R)$, con C una constante. De aquí por la relación de termodinámica estadística, la entropía del sistema viene dada como

$$S = k \ln \Omega = k \ln(C\psi_0) = k(\ln C + 3 \ln(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}})) - \beta^2 R^2 \quad \text{Ec. (2-18)}$$

De la misma manera, la energía libre media w se calcula como $-TS$, donde T es la temperatura absoluta del sistema. Suponiendo un aumento de la distancia del vector punta-punta, se tendría que la fuerza necesaria para estirar el vector punta-punta es

$$F = \frac{\partial w}{\partial R} = -T \frac{\partial S}{\partial R} = 2kT \beta^2 R \quad \text{Ec. (2-19)}$$

Un incremento en el vector punta-punta, R , reduce el número de configuraciones, por lo cual las moléculas se resisten a dicha acción con una fuerza proporcional a R , de aquí que una cadena gaussiana actúe como un resorte Hookeano. Estas suposiciones dan paso a dos modelos muy utilizados en reología en la descripción de fluidos poliméricos, los cuales se describen a continuación.

2.3.1 Modelo Microscópico de Rouse

De los argumentos presentados anteriormente, Rouse [1] en 1953 desarrolló una teoría para soluciones poliméricas diluidas, de tal manera que se pudiera considerar a cada molécula aislada del resto. El modelo de Rouse de cadena polimérica se puede considerar como una serie de cuentas puntuales (masas despreciables) igualmente espaciadas a lo largo de la cadena y conectadas entre ellas por un resorte.

Cada resorte modela las fuerzas elásticas generadas por una porción de la macromolécula, a las que se les llama submoléculas. De lo anterior se asume que en cualquier deformación el movimiento interno de cada submolécula es lo suficientemente rápido para que ellas se encuentren en el equilibrio.

Las hipótesis en las que se desarrolló el modelo de Rouse se presentan a continuación:

- 1.- Volumen excluido e interacciones entre las moléculas del solvente y las moléculas de polímero despreciables, considerando que la cadena tiene una distribución de configuraciones gaussiana.
- 2.- Las deformaciones no son muy grandes, de tal forma que éstas no distorsionan la configuración de la cadena fuera del límite del comportamiento gaussiano. La distorsión puede ser modelada por el desplazamiento de un conjunto discreto de cuentas conectadas por submoléculas que actúan como resortes.
- 3.- La fuerza de fricción sobre la cuenta es proporcional a la velocidad de la cuenta menos la velocidad del solvente.
- 4.- La influencia de las perturbaciones inducidas por otras cuentas sobre la velocidad del solvente alrededor de una cuenta es despreciable (no están presentes interacciones hidrodinámicas).

5.- La fuerza browniana mantiene a las cuentas en equilibrio térmico con el solvente; a su vez las cuentas mantienen una distribución de velocidades Maxwelliana, proporcional a la temperatura del solvente.

6.- Las restricciones que impiden que una parte de la cadena cruce a través de otra son despreciables (cadena fantasma).

Con éstas hipótesis, y considerando a la cadena polimérica como compuesta de cuentas que están unidas unas a otras con resortes inmersos en un solvente, se desarrolló este modelo.

El comportamiento de la cadena polimérica descrito en términos de las leyes de Newton se expresa en cuatro componentes que consideran la inercia, la fricción, la fuerza de elasticidad del resorte y una fuerza browniana, en una ecuación conocida como ecuación de Langevin.

$$m_i \ddot{u}_i + \xi (\dot{\bar{R}}_i - \bar{R}_i \cdot \bar{\nabla} \bar{v}) + k_B T \sum_{j=1}^N A_{ij} 2\beta \bar{R}_j = \vec{f} \quad \text{Ec. (2-20)}$$

con u_i como la velocidad de la i -ésima cuenta, ξ el coeficiente de fricción de Stokes-Einstein, y A_{ij} una matriz con propiedades

$$A_{ij} = \begin{cases} 2 & \text{si } i = j \\ -1 & \text{si } i = j+1 \text{ ó } i = j-1 \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

y \vec{f} una fuerza estocástica producto de la contribución de los choques de la cadena del polímero con las moléculas del solvente y \bar{R}_j es el vector punta-punta del j -ésimo resorte de la cadena y N el número de resortes y donde el término $m_i \ddot{u}_i$ es el término inercial, $\xi (\dot{\bar{R}}_i - \bar{R}_i \cdot \bar{\nabla} \bar{v})$ asume que la fuerza de fricción es proporcional a la discrepancia entre la velocidad macroscópica del solvente y la velocidad de las cuentas, $k_B T \sum_{j=1}^N A_{ij} 2\beta \bar{R}_j$ es la contribución de primeros vecinos a la fuerza del resorte.

El análisis del comportamiento de la cadena polimérica implica la separación del intervalo de descripción del fenómeno en dos contribuciones. La primera está relacionada al tiempo de relajación de las velocidades de las cuentas, a la que se denomina tiempos cortos. Durante la escala de tiempos cortos domina el término inercial y la fuerza Browniana, la fuerza del resorte y el término de flujo son despreciables. En la escala de tiempos largos, la fuerza Browniana promediada da como resultado $-2k_B T \frac{\partial \ln \psi}{\partial R}$. El término inercial es despreciable, de manera

que la ecuación de Langevin se expresa como:

$$\xi(\dot{\vec{R}}_i - \vec{R}_i \cdot \vec{\nabla} \vec{v}) + k_B T \sum_{i=j}^N A_{ij} \left[2\beta^2 R_j + \frac{\partial \ln \psi}{\partial R_j} \right] = 0 \quad \text{Ec. (2-21)}$$

Rouse descubrió una transformación para diagonalizar la matriz en ecuaciones desacopladas, obteniendo los modos normales de oscilación.

$$\xi(\dot{\vec{R}}_i - \vec{R}_i \cdot \vec{\nabla} \vec{v}) + 4k_B T \text{Sen}^2 \left(\frac{i\pi}{2(N+1)} \right) \left[2\beta^2 \vec{R}_j + \frac{\partial \ln \psi}{\partial \vec{R}_j} \right] = 0 \quad \text{Ec. (2-22)}$$

Donde \vec{R}_i es la transformada del vector punta-punta. El primer modo $i=1$ corresponde a la relajación cooperativa de la cadena completa. Los otros modos normales, $i=2,3,\dots$ corresponde a la relajación de porciones sucesivas de la cadena.

El flujo de probabilidad es la suma sobre la contribución de los modos $\frac{J}{\psi} = \sum_{i=1}^N \dot{\vec{R}}_i$. Donde J es el flujo de probabilidad por unidad de área por unidad de tiempo de que el vector punta-punta cruce por un pequeño elemento de superficie en el espacio.

Sustituyendo en una ecuación de balance de probabilidad $\frac{\partial}{\partial t} \psi + \frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} \cdot J = 0$. Ec. (2-23)

Considerando que cada modo normal es independiente, la distribución de probabilidades puede ser rescrita como

$$\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{R}_i) \quad \text{Ec. (2-24)}$$

Donde cada ψ_i satisface la ecuación de Smolouchowsky

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} \left\{ R_i' \cdot \bar{\nabla} \psi_i - \frac{4k_B T}{\xi} \text{Sen}^2 \left(\frac{i\pi}{2(N+1)} \right) \left[2\beta^2 \vec{R}_i + \frac{\partial \ln \psi_i}{\partial \vec{R}_i} \right] \right\} = 0 \quad \text{Ec. (2-25)}$$

Por otro lado, la contribución del polímero al tensor de esfuerzos es una suma de las contribuciones de todos los resortes.

$$\sigma_p = 2\nu k_B T \beta^2 \sum_{i=1}^N \langle \vec{R}_i \vec{R}_i \rangle \quad \text{Ec. (2-26)}$$

Escribiendo σ_p como una suma de contribuciones, donde cada una proviene de un modo normal distinto, de manera que cada función de distribución ψ_i asociada a un modo, satisface la ecuación de Smolouchowsky. Por lo anterior σ_p obedece la ecuación constitutiva convectiva hacia arriba de Maxwell.

$$\dot{\sigma}_i - \nabla_v^t \cdot \sigma_i - \sigma_i \cdot \nabla V + \frac{1}{\lambda_i} \sigma_i = G \delta \quad \text{Ec. (2-27)}$$

$G = \nu k T$ es el módulo de rigidez, δ es el tensor unitario,

$$\lambda = \frac{\xi}{16k_B T \beta^2 \text{Sen}^2 \left(\frac{i\pi}{2(N+1)} \right)} \quad \text{Ec. (2-28)}$$

Donde λ_i es el tiempo de relajación del i -ésimo resorte. De aquí las ecuaciones constitutivas para el modelo de Rouse son las ecuaciones 2-26, 2-27, 2-28.

Cuando N es muy grande, existen muchos tiempos de relajación para los que $i \ll N$, y por lo tanto

$$\text{Sen}^2\left(\frac{i\pi}{2(N+1)}\right) \approx \left(\frac{i^2\pi^2}{4(N+1)^2}\right); \text{ aproximando de la misma forma los tiempos de relajación}$$

$$\lambda_i = \frac{\xi(N+1)^2}{4\pi^2\beta^2i^2k_B T} ; G_i = G = \nu kT .$$

Aquí aparentemente existe una dependencia para λ_i de N , tal dependencia desaparece ya que para una molécula dada de polímero . Cuando N incrementa, la longitud de cada submolécula

decrece como $\frac{1}{N}$. Entonces β que es proporcional a la distancia cuadrática media punta-punta

de las submoléculas es proporcional a $\frac{1}{N}$, también ξ ya que uno incrementa el número de

cuentas para describir una molécula del polímero, la fricción que se puede asignar a cada cuenta decrece.

$$\lambda_i \approx \frac{\xi p^2 l^2}{6\pi^2 i^2 k_B T} = \frac{6(\eta - \eta_s)}{\pi^2 i^2 \nu k_B T} \quad \text{Ec. (2-29)}$$

donde p es el número de monómeros en toda la cadena, l es la longitud del monómero, ξ es el coeficiente de fricción por monómero, $\eta - \eta_s$ es la contribución del polímero a la viscosidad de corte.

Al obtener los tiempos de relajación y el módulo $G_i = G = \nu kT$ para todo i se construye lo que se conoce como la distribución o espectro de tiempos de relajación. De entre las pruebas más sencillas y exactas para este modelo se encuentran las de experimentos de pequeña amplitud de deformaciones oscilatorias. De ésta manera tenemos que $\gamma = \gamma_0 \text{Sen} \omega t$. γ_0 es la función de corte máxima llamada amplitud de deformación.

La respuesta del esfuerzo cortante para la ecuación de Maxwell convectiva hacia arriba para un modo i es

$$\sigma = \gamma_0 \left[G_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2}{\omega^2 \lambda_i^2 + 1} \text{Sen} \omega t + G_i \frac{\omega \lambda_i}{\omega^2 \lambda_i^2 + 1} \text{Cos} \omega t \right] \quad \text{Ec. (2-30)}$$

Donde vemos que el esfuerzo cortante es proporcional a la amplitud de deformación γ_0 ; si γ_0 es pequeño la región donde ésta es pequeña y σ es proporcional a γ_0 es conocido como régimen de viscoelasticidad lineal. En general se escribe σ como

$$\sigma = \gamma_0 [G'(\omega) \text{Sen} \omega t + G''(\omega) \text{Cos} \omega t] \quad \text{Ec. (2-31)}$$

Donde

$$G'(\omega) = \sum_i G_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2}{\omega^2 \lambda_i^2 + 1} \quad \text{y} \quad G''(\omega) = \sum_i G_i \frac{\omega \lambda_i}{\omega^2 \lambda_i^2 + 1} \quad \text{Ec. (2-32)}$$

De las predicciones del modelo se obtienen las predicciones a pequeñas frecuencias $\lim_{\omega \rightarrow 0} G' \propto \omega^2$; y $\lim_{\omega \rightarrow 0} G'' \propto \omega$, que coinciden con las pendientes a frecuencias pequeñas para el caso de Maxwell, y en altas frecuencias $\lim_{\omega \rightarrow \infty} G' = \lim_{\omega \rightarrow \infty} G'' \propto 1/2$ [1].

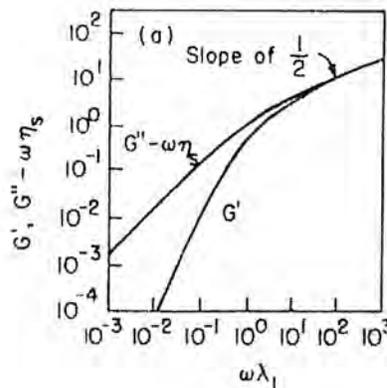


Figura 2-10 Gráfica en la que se muestran las pendientes características para el modelo de Rouse.

Las fallas del modelo de Rouse para predecir correctamente la dependencia en la frecuencia de las funciones G' y G'' y la dependencia del peso molecular con η_0 pueden ser corregidas incluyendo interacciones hidrodinámicas.

En el modelo de Rouse se supone que la velocidad del solvente cerca de una cuenta no es afectada por el movimiento de las demás. Por tanto las perturbaciones inducidas al medio producidas por el movimiento de la i -ésima cuenta son independientes de las perturbaciones inducidas al solvente por la j -ésima.

Incluir el efecto hidrodinámico nos brinda una descripción mas completa en las predicciones del espectro de relajación.

2.3.2 Modelo Microscópico de Zimm

El modelo de Zimm incluye las interacciones hidrodinámicas. Suponemos una fuerza F que es ejercida sobre un solvente newtoniano en el origen de un sistema coordenado. Lejos del origen; a una distancia \vec{r} ; la velocidad del solvente, calculada con la ec. de Stokes tiene un valor estacionario de

$$\vec{v}' = \Omega \cdot \vec{F} \quad \text{Ec. (2-33)}$$

con Ω como el tensor de Oseen

$$\Omega = \frac{1}{8\pi\eta_s\vec{r}} \left[\hat{\delta} + \frac{\vec{r}\vec{r}}{r^2} \right] \quad \text{Ec. (2-34)}$$

Por lo que podemos afirmar que la influencia de la fuerza decae como $1/r$. El tensor de Oseen es una expresión exacta para la influencia de una fuerza sobre un campo de velocidades solo si la fuerza es concentrada en un solo punto. Suponemos la i -ésima cuenta en la posición \vec{r}_i , la fricción, F_i^d , que se ejerce sobre el solvente es

$$F_i^d = \xi \left[\dot{\vec{r}}_i - \vec{v}_i \right] \quad \text{Ec. (2-35)}$$

\vec{r}_i es la velocidad de la i -ésima cuenta y \vec{v}_i es la velocidad del solvente en la posición \vec{r}_i en ausencia de la i -ésima cuenta. En el modelo de Rouse \vec{v}_i es igual a $\vec{v}_{i,0}$, la velocidad del solvente en ausencia de cualquier cuenta i o cualquier otra cuenta. Para describir los efectos hidrodinámicos escogemos $\vec{v}_i = \vec{v}_{i,0} + \vec{v}'_i$; donde \vec{v}'_i es la contribución a la velocidad del solvente en \vec{r}_i de las j -cuentas. Así

$$\vec{v}'_i = \sum_j \Omega_{ij} \cdot F_j^d \quad \text{Ec. (2-36)}$$

F_i^d es la fuerza de fricción ejercida sobre el solvente por la j -ésima cuenta. Definimos

$$\Omega_{ij} = \begin{cases} \Omega(r_i - r_j) & \text{para } i \neq j \\ 0 & \text{para } i = j \end{cases}$$

la fuerza ejercida sobre la i -ésima cuenta por el solvente, $-F_i^d$, es balanceada por la fuerza de los resortes adheridos a la i -ésima cuenta y por la fuerza Browniana. Así

$$F_i^d = \xi \left[\dot{\vec{r}}_i - (\vec{v}_{i,0} + \vec{v}'_i) \right] = 2k_B T \beta^2 (R_i - R_{i-1}) - k_B T \frac{\partial \ln \Psi}{\partial r_i} \quad \text{Ec. (2-37)}$$

Donde $R_i \equiv r_{i+1} - r_i$, es el vector punta-punta de la i -ésima cuenta a la $i+1$ cuenta. Así escribimos \vec{v}'_i de la forma

$$\vec{v}'_i = \sum_j \Omega_{ij} F_j^d = \sum_j \Omega_{ij} \cdot \left\{ 2k_B T \beta^2 (R_j - R_{j-1}) - k_B T \frac{\partial \ln \Psi}{\partial r_j} \right\} \quad \text{Ec. (2-38)}$$

Sustituyendo la expresión anterior en F_i^d

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_{i,0} + \sum_j \frac{k_B T}{\xi} (\delta_{ij} \delta + \xi \Omega_{ij}) \cdot \left\{ 2k_B T \beta^2 (R_j - R_{j-1}) - k_B T \frac{\partial \ln \Psi}{\partial r_j} \right\} \quad \text{Ec. (2-39)}$$

Donde δ_{ij} es la delta de Kronecker; sustituyendo de la ecuación de balance de la probabilidad

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial (\dot{\vec{r}}_i \Psi)}{\partial r_i} = 0 \quad \text{Ec. (2-40)}$$

Obtenemos la ecuación de Smoluchowski. En el modelo de Rouse se diagonalizamos para obtener los modos normales de oscilación. En el modelo de Zimm existe una dependencia en Ω_{ij} . Para sortear este problema Zimm promedió el tensor de Oseen en equilibrio. Reemplazando Ω_{ij} por $\langle \Omega_{ij} \rangle$.

$$\Omega_{ij} = \langle \Omega_{ij} \rangle_0 = \frac{1}{6\pi\eta_s} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle_0 \delta_{ij} \quad \text{Ec. (2-41)}$$

Zimm encontró un conjunto de coordenadas normales, $\{R'_i\}$ que reduce la ecuación de Smoluchowski a un conjunto de ecuaciones independientes, una para cada modo de relajación

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R'_i} \cdot \left\{ R'_i \cdot \nabla_{R'} \Psi_i - \frac{1}{4\lambda_i} \left[2\beta^2 R'_i + \frac{\partial \ln \Psi_i}{\partial R'_i} \right] \right\} = 0 \quad \text{Ec. (2-42)}$$

La ecuación anterior es idéntica a la obtenida por Rouse excepto por los tiempos de relajación. El efecto de las interacciones hidrodinámicas es el de acortar los tiempos largos de relajación y comprime el espectro de relajación.

Lo anterior repercute en el comportamiento viscoelástico del sistema, mostrando variación en la magnitud de las pendientes cuando $\omega \rightarrow \infty$. Para G'' tenemos

$$G'' - \eta_s \omega = \sqrt{3} G' \propto \omega^{3/2}$$

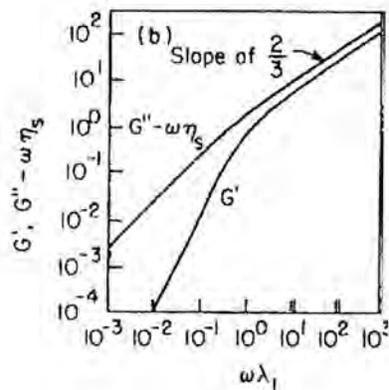


Figura 2-11 Representación esquemática del comportamiento del modelo de Zimm en modo lineal oscilatorio.

2.3.3 Teoría de Redes de Green y Tobolsky

La teoría de redes para los polímeros fue desarrollada inicialmente para describir microscópicamente el comportamiento reológico de soluciones con una alta concentración de polímeros. El tipo de redes que forman éste tipo de moléculas son distintas a las que se presentan en el caso de polímeros asociativos.

En altas concentraciones de polímero, la red que éstos establecen está formada por las interacciones entre las cadenas de polímero y ocasionalmente por enlaces covalentes entre éstos, esta estructura puede ser representada como resortes interconectados (figura 2-12). Cuando esta configuración es deformada la respuesta del material estará restringida, causando una disminución en la entropía, a dichos resortes se les conoce también como "resortes entropicos".

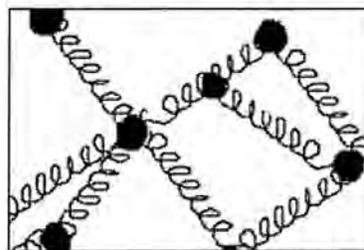


Figura 2-12 Representación esquemática de una red representada como resortes interconectados.

En el caso de las redes temporales (o redes transitorias), las uniones que se forman se basan en enlaces de hidrógeno entre los monómeros o por puntos de entrecruzamiento entre los polímeros, o bien en el caso de polímeros asociativos, éstos se deben a las terminaciones hidrofóbicas que poseen. Tales enlaces son creados y destruidos continuamente en el transcurso del tiempo.

El primer modelo desarrollado para explicar teóricamente éste tipo de redes fue elaborada por Green y Tobolsky en 1946. Para desarrollar su modelo, ellos plantearon las siguientes hipótesis:

- Deformación afin, lo que implica que el sistema al sufrir una deformación macroscópica, a nivel molecular las componentes de la red se desplazarían de la misma manera en que responde el fluido en el que se encuentran.
- La deformación que sufre el sistema es totalmente debida a la extensión de los segmentos de la cadena, y no tiene contribuciones por fluctuaciones o cadenas libres.
- Las uniones se crean y se destruyen en el transcurso del tiempo, lo que origina la pérdida de energía en el sistema.
- Se considera al sistema en equilibrio termodinámico, así son aplicables los principios de la mecánica estadística. Esta suposición se hace considerando que el tiempo en que se crean y se destruyen los enlaces entre los agregados son menores que el tiempo que le toma al sistema recorrer el ensemble de las configuraciones posibles [6].

El modelo de Green y Tobolsky, inspirado en la teoría de la goma elástica, supone a $1/\tau$ como la probabilidad por unidad de tiempo que de un enlace se libere y relaje, de aquí que la probabilidad de que éste no se libere en el intervalo t' a el tiempo t viene dado como:

$$P_{tt'} = e^{-(t-t')/\tau} \quad \text{Ec. (2-43)}$$

La probabilidad de que un enlace se rompa y se reconvine en un intervalo de tiempo entre $t'+dt'$ es dt'/τ . La probabilidad de que sobreviva sin romperse de un tiempo t' a un tiempo t es $P_{t't}$.

Las contribuciones al esfuerzo de las uniones que se encuentran en ambas condiciones viene dado por la expresión de la teoría de la banda elástica [6] como:

$$d\sigma = \frac{dt'}{\tau} P_{tt'} GB(t', t) = G \frac{1}{\tau} e^{-(t'-t)/\tau} B(t', t) dt' \quad \text{Ec. (2-44)}$$

Con $G = \nu k_B T$ Ec. (2-45)

Este es uno de los resultados más importantes del resultado de la teoría de Green y Tobolsky, con el que predice que un aumento en la rigidez de un sistema formado por redes con el aumento de la temperatura, resultado que se discutirá más adelante para nuestro sistema [1].

Referencias Capítulo II

1. Larson, R.G., *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*. 1988, USA: Butterworth Publishers.
2. Zepeda, L.G.C.R.R., *Reología y Polímeros*. UNAM.
3. Curtiss, R.B.B.a.C.F., *Fascinating Polymeric Liquids*. *Physics Today*, 1984: p. 36-42.
4. Goodwin, J.W., *Rheology for Chemists an Introduction*. 2000, United Kingdom: Athenaeum Press.
5. Doi, M., *Introduction to Polymer Physics*. 2004, Gran Bretaña: Oxford University Press.
6. Séréro, Y., *Réseaux transitoires de Polymères Téléchéliques Structure et Rhéologie*, in *Matière Condensée*. 1999, Université Montpellier II: Montpellier. p. 132.

CAPITULO III

DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

En éste capítulo se hace una descripción del montaje experimental empleado para llevar a cabo las mediciones de este trabajo. Se presenta una breve explicación del funcionamiento del reómetro utilizado en los ensayos así como de los experimentos hechos, y además se especifican las características técnicas del instrumento. También en esta sección se describen las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las mediciones presentadas.

3.1 Reómetro

Los experimentos de geometría fueron llevados a cabo en un reómetro a esfuerzos controlados, de la marca Rheometric Scientific modelo SR5. En donde el principio de medición del equipo se basa en aplicar un esfuerzo sobre una muestra y medir la deformación del material por efecto del esfuerzo aplicado. Es decir, el aparato mide la deflexión angular que resulta de la aplicación del esfuerzo a partir de un ángulo de referencia. Así a partir de estos valores las propiedades viscoelásticas del material son determinadas. En este trabajo no se determinará la fuerza normal que ejerce la muestra sobre la celda de medición, bien que el equipo lo puede determinar.

Específicamente para este equipo, los esfuerzos aplicados al material, son llevados a cabo con la ayuda de un motor montado sobre un cojinete de aire (el cual trabaja con una presión de 60 psi). Esto es para evitar la fricción entre el metal. El uso de aceite como lubricante no es permitido debido a que podría contaminar la muestra que se encuentra contenida en una celda o geometría de medida. El aire debe de tener la calidad de no humedad y libre de cualquier partícula de polvo o aceite. Esta calidad esta dada por una serie de filtros con tamaño de poro de 0.2 micras y además un filtro de coalescencia. El reómetro además posee una membrana para eliminar los posibles contaminantes.

Los sensores del reómetro que se localizan en el motor (se encuentran en la parte superior de la figura 3.1, al interior de la caja) proveen la información de la deflexión angular generada para cualquier esfuerzo aplicado.



Figura 3-1 Reómetro SR5 utilizado en las mediciones

Las geometrías con las que se cuenta, para aplicar los esfuerzos, son: cilindros concéntricos, plato-plato, y cono-plato (ver figura 3.2). Para el caso de plato-plato se cuenta con dos tamaños en el diámetro (de 25mm a 40mm) y, en el caso de cono-plato se encuentran ángulos entre 0.1 rad y 0.2 rad (característica que permite mantener el gradiente de velocidad uniforme en toda la muestra). Estas geometrías permiten hacer mediciones en distintos rangos de viscosidades (ver tabla).

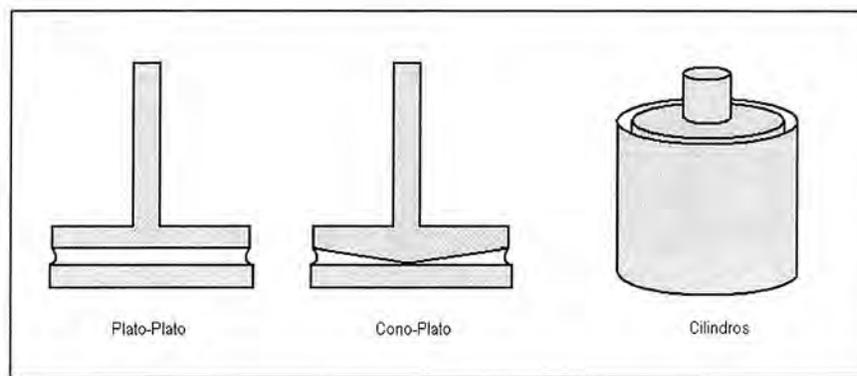


Figura 3-2 Geometrías utilizadas en el reómetro

Otra característica del instrumento es la posibilidad de controlar la temperatura en 0.1°C , mediante el sistema Peltier que se localiza en el plato de medida inferior. Para el caso de enfriamiento se realiza haciendo circular agua, esto permite trabajar en un rango de temperaturas que van de 1°C a 99°C . El rango de temperatura puede variarse, reemplazando

el agua del sistema de enfriamiento por etilenglicol (+40 a 130 ° C), o por una mezcla de 20% etilenglicol /80% agua (-5° C a 90° C), o si se emplea aceite de silicón SF-96-50 el rango se puede ampliar aun más (+0 a 200 ° C). Para este último se deben de tener precauciones cuando se este trabajando a temperaturas superiores a 140° C, debido a que el aceite de silicón SF 96-50 produce vapores tóxicos. [1]

Para disminuir la evaporación del solvente se utilizo una trampa de humedad que cubre la celda de medición. Su colocación se hizo evitando el roce de la trampa de humedad con la celda de medición, lo cual ocasionaría un error de medición, o un posible daño del equipo.

Las especificaciones del instrumento se muestran a continuación:

Rango de Torca	0.01 a 500 g.cm (0.001 a 50 mNm)
Velocidad de rotación	0 a 100 radianes por segundo
Rango de Dinámica de Frecuencia	0.00005 a 500 radianes por segundo
Rango de Fuerza Normal	5 a 2000 gramos
Rango de Temperaturas	1° a 99° C (100% agua)

Las características técnicas del reómetro utilizado, fueron de gran ayuda en los experimentos a la hora de verificar si las mediciones eran físicamente aceptables. Esto es debido a que los datos obtenidos en las mediciones realizadas, que estaban por debajo de la torca mínima se descartaban. Por encima de la torca máxima, el equipo lanzaba una señal de advertencia y se protegía automáticamente para evitar un posible daño al equipo mismo.

3.2 Descripción de los Experimentos

Una de las principales pruebas reométricas que se le hicieron a los polímeros asociativos en mezcla de agua/alcohol y que se presentarán en este trabajo es la de dinámica de barrido de esfuerzos (Dynamic Stress Sweep {DSS}), seguida por la de dinámica de barrido de frecuencias (Dynamic Frequency Sweep {DFS}), tales experimentos se describen a continuación.

a) Dinámica de Barrido de Esfuerzos (DSS)

Una de las primeras mediciones en el régimen de reología lineal oscilatoria, es el de dinámica de barrido de esfuerzos. Esto se lleva a cabo con la finalidad de determinar el rango en el cual el sistema presenta el régimen lineal entre el esfuerzo y la deformación, es decir es válida la ley de Hooke (fig 3-2). En las mediciones de DSS se aplica una rampa (logarítmica o lineal) de esfuerzos de forma sinusoidales (figura 3-3), manteniendo la frecuencia constante la frecuencia durante toda la prueba. Estos experimentos se pueden realizar tanto incrementando o decreciendo la rampa de esfuerzos.

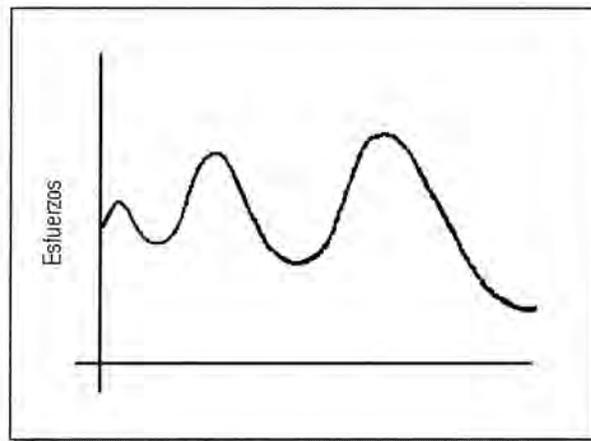


Figura 3-3 Esfuerzos aplicados en forma sinusoidal a la muestra.

En este trabajo de tesis, esta prueba se realizó aplicando una frecuencia de 1 rad/seg, mientras que el esfuerzo variaba entre 0.8 dinas/cm y 200 dinas/cm. Y como se mencionó anteriormente estas mediciones se llevan a cabo en la muestra con la finalidad de poder determinar el rango en donde la respuesta de los esfuerzos aplicados al material es lineal con la deformación del mismo (en la figura 3-2 se muestra un diagrama del comportamiento de los materiales a las deformaciones). Esto resulta de importancia conocerlo, pues es en este intervalo donde son válidos los modelos que utilizan resortes tipo ley de Hooke, por lo que es en este rango de valores en el que se toma el esfuerzo a aplicar en las pruebas de barrido de frecuencias.

Dinámica de Barrido de Frecuencias

Los ensayos de DFS hechos con el reómetro modelo SR5, consisten en aplicar un esfuerzo sinusoidal de amplitud constante (la amplitud fue obtenida en el régimen de Hooke y utilizando la prueba de DSS), en un intervalo de frecuencias (figura 3.4), que en nuestros experimentos se de 100 a 0.1 rad/seg. Estas pruebas o experimentos se pueden realizar aplicando una rampa lineal o logarítmica de frecuencias. Así como haciendo variar la frecuencia de 500 rad/seg a 0.01rad/seg o invirtiendo de menor a mayor frecuencia. Hay que resaltar que para el caso de frecuencias altas (entre 100 y 500 rad/seg) se presenta el problema de la inercia de la geometría de medición, por lo que limitaba el aplicar frecuencias altas. Mientras que frecuencias muy bajas eran limitadas por la evaporación del solvente en las muestras poliméricas. Por otra parte no se vieron cambios en aplicar rampas de frecuencia logarítmicas de mayor a menor frecuencia que de menor a mayor frecuencia. Por lo que se optó en este trabajo de tesis en aplicar una rampa logarítmica de 100 a 0.1 rad seg. Un experimento de DFS tarda normalmente 16.3 minutos en llevarse a cabo.

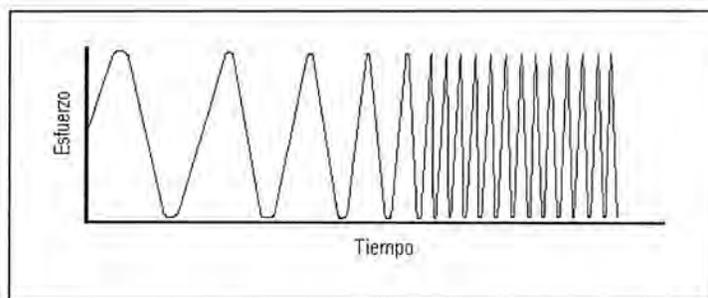


Figura 3-4 El aparato aplica un esfuerzo sinusoidal, variando la frecuencia

Especial cuidado se tomaron al realizar cambios en las temperaturas, así con la finalidad de verificar que en los datos obtenidos no se presentaran variaciones debido a la evaporación, se finalizaba con la medición a la misma temperatura con que se inicio la serie de experimentos. Así se tenía precaución en que se superpusieran ambas mediciones. En caso contrario se remplazaba la muestra por una muestra "nueva", y se lanzaban mediciones a temperaturas a las cuales se pudiera constatar que las mediciones eran físicamente aceptables, es decir, no ocurrieran cambios en los valores debido a la disminución del solvente.

3.3 Descripción del Sistema

Polímero Asociativo

El PA utilizado en nuestro sistema, consiste en cadenas de Polietilenglicol (20000 a 35000 gr/mol, de la marca Fluka con una pureza de 99%, calidad reactivo) unido en sus extremos mediante una rótula IDPI (diisocianato de isoforono) con aminas de 18 carbonos lineales (de la compa a Aldrich). El Polímero fué sintetizado en los laboratorios del Departamento de Investigación en Polimeros y Materiales de la Universidad de Sonora, con la supervisión de la Dra. Rosa Elena Navarro Gautr n- El procedimiento de síntesis llevado a cabo, es el descrito por Jean Francois Le Meins (2000) [2], y por E. Robles  vila(2005) [3].

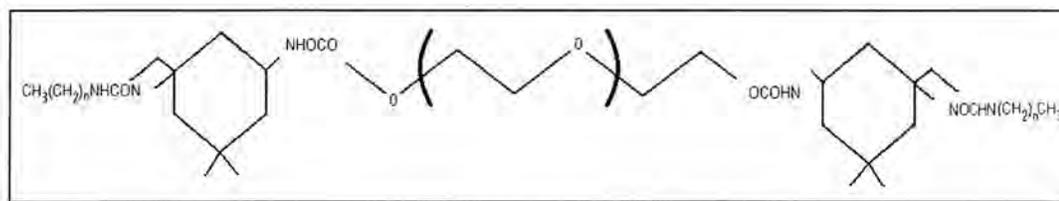


Figura 3-5 Representación diagrama de la estructura química de PA telequ lico utilizado en los experimentos

El análisis de su estructura química, se realizó mediante experimentos de RMN e infrarrojo, los cuales se realizaron en el DIPM bajo supervisión de Dra. R. Navarro G. Esto nos permitió asegurar que la estructura química que posea el polímero telequ lico modificado hidrofobicamente es la deseada; esta es esquematizada en la figura 3-4. La funcionalidad, o porcentajes de sustitución del polímero precursor (PEG) con los hidrófobos de aminas lineales no se pudieron llevar a cabo con el equipo disponible en la Universidad de Sonora. Sin embargo se encuentra por debajo del 90%, ya que JF Le Meins indica que sustituciones superiores a ese valor dan separaciones de fase como resultado. Esto último debido a la alta hidrofobicidad de los polímeros.

Alcoholes

Debido a que el interés principal del trabajo es analizar los cambios en las propiedades reológicas de sistemas compuestos con PA y agua al agregar otras moléculas, se añadió a las muestras alcoholes de cadena lineal cortas (butanol, pentanol y hexanol) para estudiar la influencia de éstos en los agregados formados en nuestro sistema.

Hexanol y pentanol fueron usados como cotensoactivos mientras que butanol se usó, por el tamaño de la cola de hidrocarburos (que es muy pequeña, lo que lo convierte en miscible en el solvente) para ver el efecto de los cosolventes en las solución. Bien que algunos autores clasifican al pentanol como un cotensoactivo, otros no. Incluso Porte, en su trabajo no hace una distinción muy clara en la clasificación, debido a que indica que el hexanol es la frontera entre los cotensoactivos y los que no son. Sin embargo en su trabajo en algunas ocasiones lo menciona como cotensoactivo. Por tal razón se decidió hacer mediciones con este último alcohol.

Por las características químicas de éstos, el intervalo de temperaturas que se manejaron en el experimento se limitó a temperaturas no superiores a los 20° C, para evitar evaporaciones y mantener las concentraciones de alcohol durante los experimentos. Y con la especificación química que el Pentanol arde a temperaturas relativamente bajas (35 ° C).

Agua

Para la realización de las muestras, se utilizó agua ultra purificada (resistividad de 18.2 M Ω .cm), destilada y deionizada por un sistema Milli-Q.

Soluciones

La preparación de las soluciones se realizó variando tanto la cantidad de PA, como la concentración y tipo de alcohol en las muestras, las cuales se hacen en por ciento en peso (%w). El valor para las concentraciones de polímero asociativo manejado en éste estudio ($\Phi_{PA} = 1\%$) fue tomado para poder comparar los resultados con experimentos similares realizados para el sistema de polímero asociativo sin alcohol.

En la realización de las muestras se utilizó material completamente limpio (ya que los residuos de jabón pueden alterar significativamente las muestras), y una vez preparadas éstas fueron agitadas mecánicamente mediante un mini vortex para ser homogenizadas. Y cubiertas con papel aluminio y guardadas a bajas temperaturas para que la temperatura y la luz no afectaran la estructura del material. Esto último se llevo a cabo porque se ha reportado en la literatura efectos de degradación en éste tipo de sistemas inducidas por tales factores. Esto es, la unión entre el precursor y el hidrofobo es muy debil y puede romperse mediante la luz y temperaturas altas prolongadas (superiores a 30 ° C). Como precaución las mediciones se realizaron antes de que transcurrieran 7 días de haber sido preparadas las muestras.

Mediciones

La realización de las mediciones se hizo manteniendo un ambiente controlado, evitando vibraciones cerca del reómetro y cuidando que no hubiera factores externos que pudieran alterar los resultados. Otra medida que se tomó al hacer las mediciones, fue la utilización de un aditamento que posee el equipo (nombrado Humidity Cover en el Manual), que se coloca alrededor de la geometría y ayuda a evitar las evaporaciones. La colocación de la muestra se hacía alrededor de cada tres mediciones, para evitar el riesgo de la evaporación del alcohol.

Referencias Capítulo III

1. *Instrument Manual Universal Stress Rheometer SR5*. 1998, New Jersey: Rheometric Scientific.
2. Meins, J.F.L., *Etude Rheometrique et Rheo-optique du Comportement de Solutions de Polymeres Associatifs Sous Cisaillement*, in *Faculté des Sciences*. 2000, Université Du Maine: Maine. p. 215.
3. Ávila, E.R., *Síntesis y Caracterización Reológica de Polímeros Hidrofóbicamente Modificados Tipo HEUR en Solución Acuosa*, in *Departamento de Física*. 2005, Universidad de Sonora: Hermosillo.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de reología lineal oscilatoria para el sistema de polímero asociativos /agua/alcohol. A lo largo de todo el trabajo de tesis se utilizaron los alcoholes de 4, 5 y 6 átomos de carbono en un arreglo lineal (butanol, pentanol, hexanol). El polímero hidrofóbicamente modificado utilizado en este trabajo, como se menciona en el capítulo 3, consiste de un esqueleto principal constituido de polietilenglicol de 20,000 gr/mol con hidrófobos localizados en los extremos opuestos. Los grupos hidrofobicos son moléculas de aminas de 18 carbonos en estructura lineal, estos grupos antagónicos son unidos químicamente utilizando diisocianato como rotula o espaciador.

Así en la primera parte de este capítulo se analiza el efecto de temperatura, y concentración de alcoholes (butanol, pentano, y hexanol), y posteriormente se analizan los resultados en el marco de teorías macroscópicas (Maxwell) y microscópicas (Zimm). El efecto de temperatura sobre la estructura microscópica es analizado utilizando la ley de Arrhenius.

4.1 Efecto de Solvente en la Reología Lineal Polímero Asociativo.

En ésta sección se presentan los resultados obtenidos en las mediciones de reometría realizadas en el régimen lineal dinámico u oscilatorio a soluciones acuosas de polímero asociativo en concentración de 1% en agua. Se presentan los principales resultados obtenidos al modificar la longitud de la cadena de alcohol, que funge como cosolvente en las soluciones de polímero asociativo. La cadena del alcohol es: butanol, pentanol y hexanol. En este trabajo las concentraciones, en el porcentaje de peso/peso, manejadas se variaron como se muestra en la tabla 4.1. De ahora en adelante se indicara con el número de gotas a la concentración de alcohol en la solución de polímero asociativo en agua, es decir, dos gotas butanol para referirse a una concentración de 0.936%, 4 gotas de butanol para 1.91%, etc. La precisión fue controlada utilizando una micropipeta y una balanza cuya precisión era de 1/10000 de gramo. Las soluciones se prepararon en el laboratorio del Dr. Amir Maldonado en el Departamento de Física de la Universidad de Sonora.

Las temperaturas manejadas para llevar a cabo las mediciones, como se indicó, en el capítulo 3, fueron de 15 °C a 20 °C, esto debido a que las características químicas de los alcoholes usados, es decir impedían incrementar la temperatura en el sistema, pues se sabe que los solventes comienzan a volatilizarse más rápidamente a temperaturas elevadas y en el caso del pentanol, a

la temperatura de 35 °C arde. Para los ensayos realizados en éste trabajo, se usó la geometría cono-plato de 0.02 radianes y 40 milímetros de diámetro, esto garantizaba una cantidad de muestra de 0.5 mililitros aproximadamente.

Gotas	Concentración % w
2	0.936 Butanol
	0.999 Pentanol
	1.00 Hexanol
4	1.91 Butanol
	1.95 Pentanol
	1.94 Hexanol
6	3.44 Butanol
	2.70 Pentanol
	2.90 Hexanol

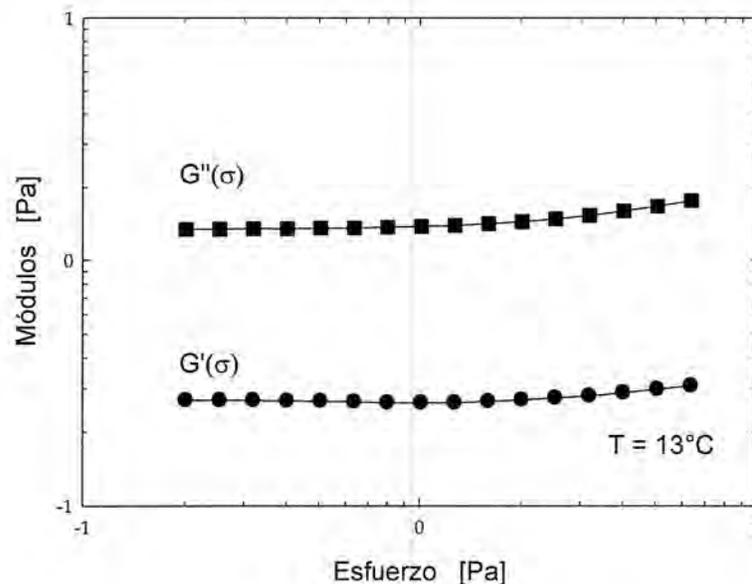
Tabla 4-1 Correspondencia entre las concentraciones de alcohol utilizadas para la preparación de muestras en éste trabajo y la notación empleada en adelante para las mismas. Los valores se dan en porcentaje en peso para todos los alcoholes.

4.1.1 Barrido de Esfuerzos

Para llevar a cabo las mediciones de barrido de frecuencias, DFS, (capítulo 3) en el régimen lineal, donde se observa la dependencia del material a la frecuencia y con la que se obtienen las características del sistema. Esto es, se requiere que al aplicar un esfuerzo en el que el material responda linealmente a la fuerza aplicada, esto garantiza la utilización de la ley de Hooke y el modelo de Maxwell para modelar los sistemas experimentales. Es decir para describir el comportamiento mecánico mecánico (viscoelástico en los sistemas poliméricos de este trabajo de tesis). El aplicar un barrido de esfuerzos, o dicho de otra manera, el utilizar esfuerzos en en régimen de Hooke, garantiza que la estructura interna del material no está siendo modificada o destruidas por el esfuerzo que actúa sobre la solución.

Para encontrar el valor del esfuerzo que se utilizara en las mediciones de barrido de frecuencia, se lleva a cabo mediciones de barrido de esfuerzos (DSS) previamente. El experimento de DSS se realizó a cada muestra antes de cada medida de DFS, ya sea al variar la temperatura. En este capítulo solo se muestra una medición (figura 4.1) para ejemplificar su utilización. No se considera necesario presentar en este trabajo de tesis las mediciones que se llevaron a cabo en

su totalidad, únicamente las características diferentes entre las diferentes mediciones. Para el caso partículas de la figura 4.1, se representa un barrido de esfuerzos de 0.8 dinas/cm^2 a 100 dinas/cm^2 a una frecuencia angular de $\omega = 1.0 \text{ rad/seg}$ (este valor es arbitrario, y es elegido por el operador del equipo). Las gráficas obtenidas en DSS son análogas a las presentadas en el capítulo II, referentes a la relación deformación—esfuerzo. En donde se tiene que la respuesta del material es lineal respecto al esfuerzo aplicado. Las desviaciones a la linealidad de la relación esfuerzo-deformación se da cuando el material deja de obedecer la ley de Hooke, es decir cuando el material no recobra su estado inicial, una vez que se libera el esfuerzo aplicado y no recobra su energía. Bien entendido es en escala lineal-lineal que la relación se cumple. Así, se tiene que el valor a usar es elegido dentro del rango en el que la gráfica se comporta como una recta, tomando un valor intermedio para que al modificar las condiciones de la medición, esto último se llevo a cabo una vez que se tuvo suficiente experiencia. Lo que indica que al aumentar o reducción la temperatura, el valor seleccionado (intermedio en el rango lineal) permanece en el régimen lineal. La gráfica 4-1 muestra el tipo de resultados obtenidos en estas mediciones. La variación de los módulos elástico, G' , y viscoso, G'' , aparecen en la misma gráfica. El hecho de que la curva generada para el módulo elástico tenga un valor mayor que el del módulo viscoso indica que el material viscoelástico con el que se está trabajando es más rígido (elástico) que fluido (viscoso).



Gráfica 4-1 Barrido de esfuerzos de una solución de polímero asociativo a 1% de concentración y 13°C , en donde se le agregaron 6 gotas de butanol. Los círculos representan el módulo de almacenamiento y los cuadros el módulo de pérdida.

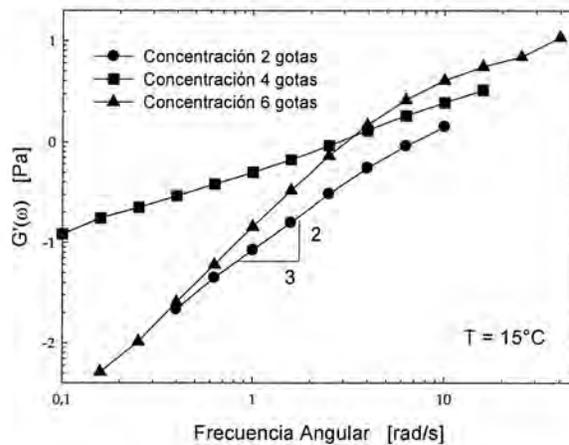
4.2 Efecto de los Cosolventes

4.2.2 Butanol

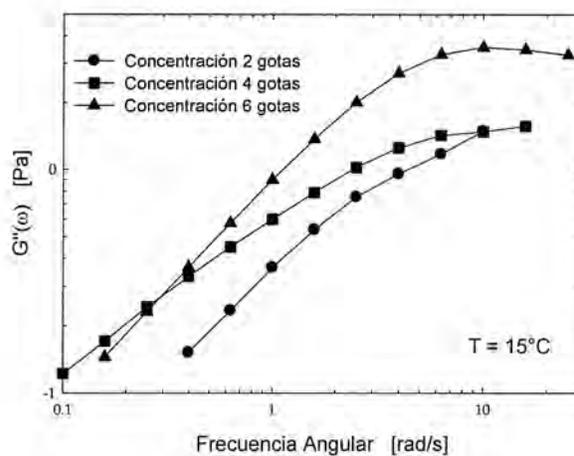
4.2.2.1 Efecto de la Concentración de Butanol

Las soluciones realizadas para las mediciones con butanol se hicieron a las concentraciones de 1% y 1.75% de polimero asociativo para comparar los resultados. Los ensayos se realizaron variando la concentración de butanol en la muestra de dos a seis gotas (0.936 a 3.44% en peso de butanol). En las gráficas 4.2 se presentan las curvas obtenidas para G' y G'' a una concentración de 1% de PA y a una temperatura constante de 15°C, haciendo variar la la concentración de solvente en la muestra.

4-2 a)



4.2 b)



Gráficas 4-2 Modulos a) elástico , b) viscoso, para soluciones de polimero asociativo a una concentración de 1.0% y a 15°C en función de la concentración en butanol..

Las figuras 4.2 presentan un comportamiento a frecuencias largas, es decir tiempos cortos en leyes de potencias de $2/3$. Para frecuencias más pequeñas, se presentan una pendiente de 1 y 2 para los módulos viscoso y elástico respectivamente, lo cual nos indica que existen al menos 2 tiempos de relajación de los polímeros en solución. Annable *et al* [1], observa también 2 tiempos de relajación para un sistema de polímero asociativo de tipo telequérico. Como se presentará más adelante, el tiempo más lento tiene dependencia más significativa con la temperatura, que el tiempo más rápido (frecuencias más largas) la cual no es tan apreciable. Estos tiempos fueron interpretados como un tiempo de agregación (tiempo largo) y de dinámica de polímero (Rouse, tiempo lento).

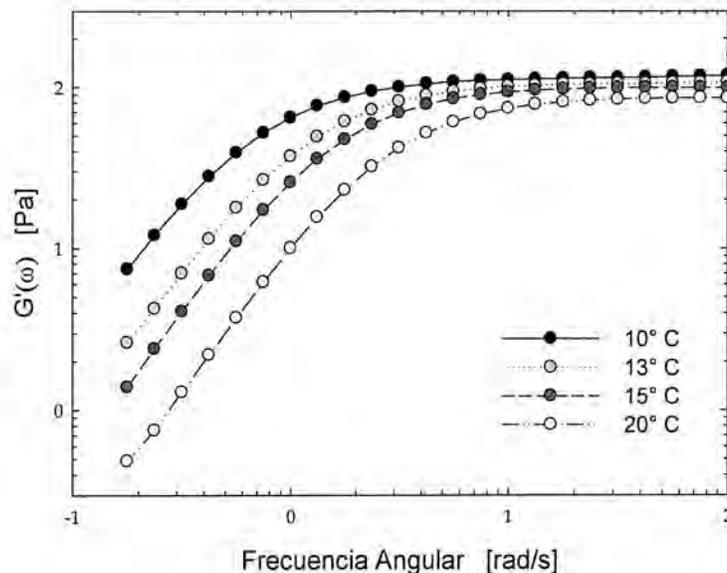
De manera análoga al trabajo de Annable, en este trabajo se tesis se observan dos tiempos de relajación, el lento se estudiará más en detalle en este capítulo, mientras que el tiempo más rápido presenta una ley de potencia de $2/3$, que en términos de la dinámica de polímeros corresponde a un tiempo de relajación de Zimm [2](ver capítulo 2). A diferencia de Annable que encuentra una ley de potencia de $1/2$ (Rouse), se tiene que la pendiente en escala log-log es de $2/3$, es decir se tiene una diferencia atribuido al modelo de Zimm [2], en donde el volumen de las cuentas tiene una contribución en la dinámica de polímeros. Esta ligera diferencia en las pendientes o modelos utilizados nos indica que el alcohol (butanol) incrementa el volumen de alguna manera del polímero (PEG). Es decir, la interacción de polímero asociativo-butanol se encuentra presente en la estructura microscópica del sistema, y al mismo tiempo induce cambios en el comportamiento reológico a nivel macroscópico.

Si observamos cuidadosamente las figuras 4.2, se puede apreciar que para el caso de PA 20000 gr/mol a 1% y butanol, no se observan valores límites de plateau tanto en el módulo elástico, como en la viscosidad compleja a frecuencias bajas. Esto es debido a que a frecuencias más altas se presenta el problema de inercia de la geometría de medida, al mismo tiempo que aparecen las leyes de potencias de $2/3$ tanto para el módulo elástico, como para el módulo viscoso. En el caso de frecuencias más bajas se observa un rompimiento en las pendientes de 2 y 1 para los mismos módulos. Esto es atribuido a que se optó por detener las mediciones para evitar frecuencias menores a 0.1rad/seg, con la finalidad de evitar la evaporación del solvente (butanol). Por tal motivo se cambió la concentración del polímero asociativo. Hay que precisar que aun el sistema se encuentra en el régimen diluido, por lo que se puede comparar resultados obtenidos a 1.0% y a 1.75%, esta última concentración es la que a continuación se analizará.

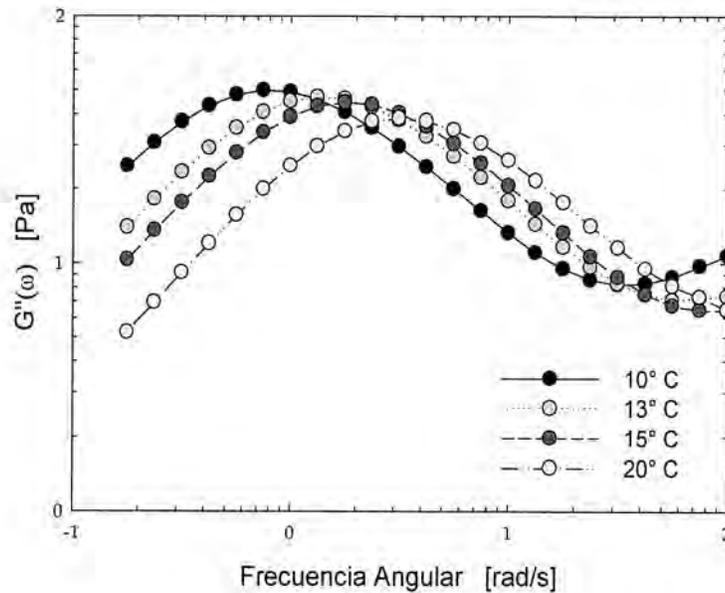
4.2.2.2 Efecto de Temperatura en Soluciones con Butanol

Las curvas que se obtuvieron para el caso de butanol para una concentraciones de 1.75% de polímero asociativo en solución, mostraron un comportamiento más característico de un sistema viscoelástico que puede ser descrito fácilmente por el modelo de Maxwell, presentando las pendientes típicas de G' y G'' . Como se observa en las figuras 4.3 a frecuencias más altas ($\omega > 20 \text{ rad / seg}$) el modulo elástico presenta un plateau, es decir llega a un valor constante al realizar mediciones a temperatura constante (10°C), de donde se puede obtener valor en el modulo elástico. Si comparamos este comportamiento de G' , se puede observar que el comportamiento en leyes de potencia no se encuentra presente en la figura 4.3. Este último hecho es atribuido al aumento en el número de agregados y a la contribución de la parte asociativa a la elasticidad del sistema. Lo cual quiere decir que la parte de asociatividad es mucho más importante que la parte de polímero clásica, en el momento de aumentar ligeramente la concentración. Si observamos los resultados del trabajo de tesis de Emmanuel Robles entre el polímero precursor y el polímero hidrofóbicamente modificado, existe una diferencia de 1% (PA) a 20 % (PEG) en la concentración en el cual se tiene el cambio de una concentración diluida a una semidiluida. Este hecho reafirma la hipótesis de que hay una región en la cual el sistema de PA se encuentra en régimen semidiluido sin entrelazarse entre si. Es decir la parte asociativa juega un papel muy importante en esta región, dominando a la parte de polímero clásico.

Gráfica 4.3 a)



Gráfica 4.3 b)



Gráficas 4-3 Modulos a) elástico , b) viscoso, para una soluciones de polímero asociativo a una concentración de 1.75% y de butanol de 2 gotas y en función de la temperatura.

Al observar cuidadosamente en el rango de frecuencia superior a 20 rad/seg de la figura 4.3 a) se presenta una dependencia del valor del modulo elástico con la temperatura, la cual se relaciona con una ley tipo Arrhenius, es decir con un tiempo asociado a un mecanismo activado térmicamente y como se vio anteriormente, la ley de arrhenius es característico de sistemas autoensamblantes. Dicho de otra manera corresponde al tiempo de relajación más largo que presenta la figura 4.2.

4.2.3 Pentanol

4.2.3.1 Efecto de la Concentración de Pentanol

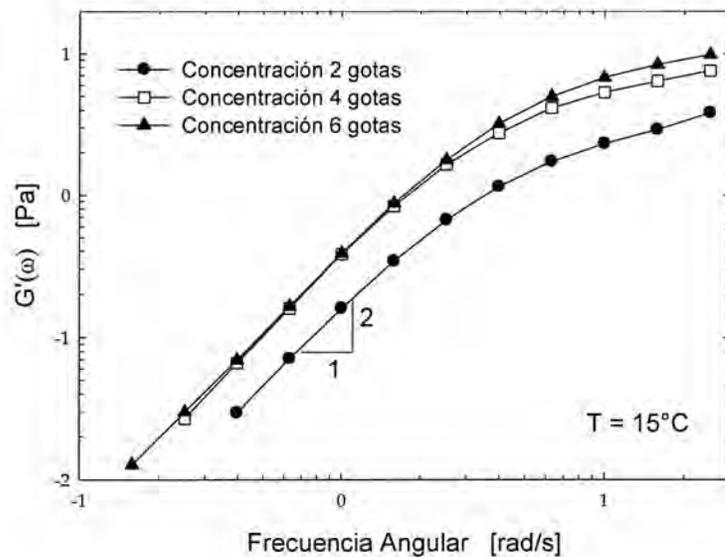
De manera similar a la subsección anterior, en esta parte del trabajo se presentan los resultados obtenidos al hacer variar el pentanol como cosolvente en la solución acuosa de polímero asociativo y agua. La reología lineal oscilatoria se describe en función de concentración de cosolvente y de temperatura y se coteja con las mediciones con butanol como cosolvente.

Hay que precisar que las mediciones en todo este trabajo de tesis fueron llevadas a cabo utilizando un reómetro marca rheometrics modelo SR5 que trabaja controlando el esfuerzo aplicado.

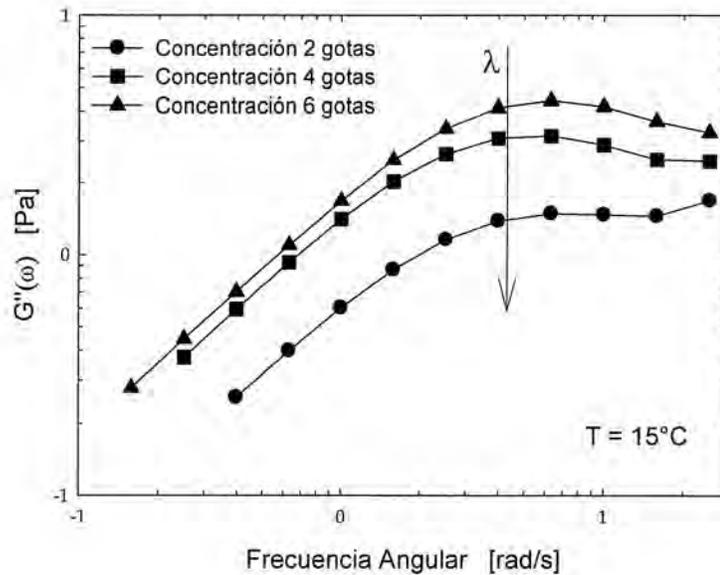
La figura 4-4 muestra la variación en la curva de los módulos elástico y viscoso del sistema ternario polímero asociativo/agua/pentanol a temperatura constante de 15°C. La concentración de polímero es de 1% en peso. El agua que se utilizó es de una calidad de 18M Ω . En la gráfica se puede observar que la pendiente en la representación log-log que presenta la curva a frecuencias bajas es de 2, mientras que a frecuencias altas se puede observar una tendencia al comportamiento de dinámica de polimeros mostrando cuando $\omega \rightarrow \infty$, una pendiente de $\frac{1}{2}$ que corresponde a Rouse.

Así mismo en éstos resultados se observa gráficamente que existe un desplazamiento de G' a valores superiores a medida que se incrementa la cantidad de cotensoactivo en la solución el cual pasa a ser de 3.827 Pa al contener dos gotas de pentanol a 9.8596 Pa al agregar 6 gotas de solvente, lo que indica un endurecimiento del material al aumentar el cosolvente. También se observa que el incremento en G_0 es mayor al pasar de dos a cuatro gotas que el que se presenta al aumentar de cuatro a seis gotas de solvente, esto puede interpretarse como una saturación de solvente a nivel molecular.

4.4 a)



4.4 b)

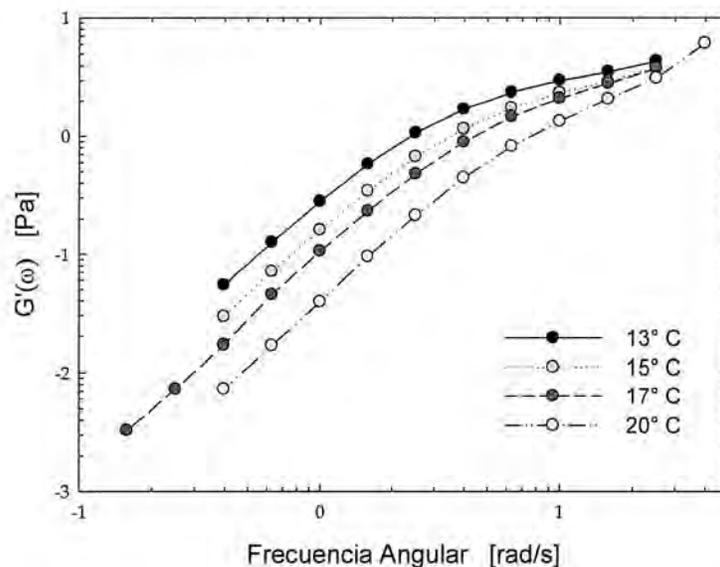


Gráficas 4-4 Módulos a) elástico , b) viscoso, para una soluciones de polímero asociativo a una concentración de 1.0% en peso a temperatura constante de 15°C y haciendo variar la cantidad de pentanol en solución..

La curva del modulo viscoso 4.4 b) muestra a frecuencias bajas una pendiente de 1 en log-log, independiente de la concentración de pentanol. A frecuencias mas altas se observa la transición en la pendiente a frecuencias altas de positivo a negativo, esto si aplicamos un modelo macroscopico, tipo Maxwell. La desviación en los valores a altas frecuencias en el modulo viscoso respecto al modelo de Maxwell indica un segundo tiempo de relajación, en este caso es más rápido que respecto al terminal o más largo que se presenta a frecuencias cortas. Este tiempo corresponde, como se mencionó anteriormente al de dinámica de polímeros.

4.2.3.2 Efecto de la Temperatura en Soluciones con Pentanol

En el análisis del módulo elástico variando la temperatura aplicada al material, se observa que éste presenta una reducción gradual en los valores que toma la curva de G' al incrementar la temperatura en el sistema, como se muestra en la gráfica 4-5. Este efecto, opuesto al contemplado en el caso de redes de la teoría de Green y Tobolsky [2], puede ser interpretado como consecuencia de las fluctuaciones inducidas en el medio por el incremento de energía del sistema mediante la temperatura, lo que ocasiona que las uniones existentes entre los agregados a nivel microscópico disminuyan, reflejándose en la disminución en G' .

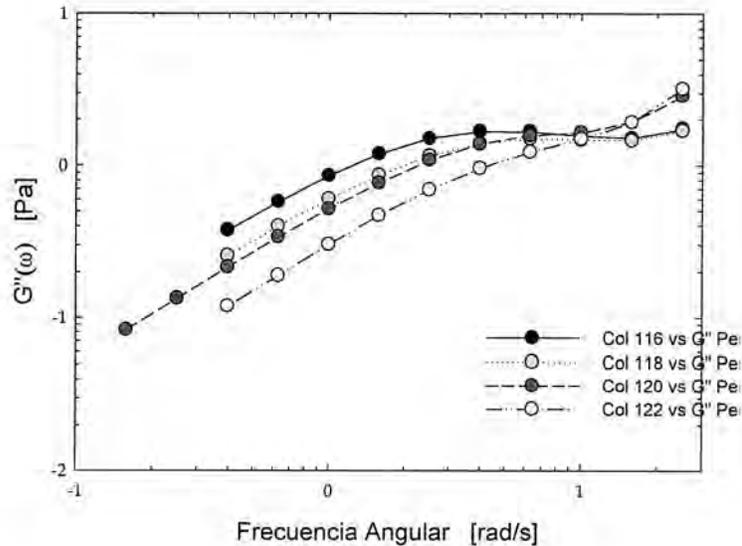


Gráfica 4-5 Resultados obtenidos para G' en mediciones realizadas en muestras de 1% de polímero asociativo con dos gotas de pentanol variando la temperatura de 13°C a 20°C. En las gráficas se observa una disminución para G_0 del material a medida que se incrementa la temperatura del sistema.

Otra particularidad vista en los resultados es el cambio en la forma característica de la curva de G' para el modelo de Maxwell, ya que al incrementar la temperatura ésta se ve afectada cambiando de una pendiente típica de dos y presentar un plateau a frecuencias mayores a mostrar una recta a temperaturas superiores, lo que se interpreta como la variación en la viscosidad del material.

Para las curvas de G'' en las soluciones con pentanol 2 gotas al variar la temperatura, se presenta una característica similar a la obtenida en el caso de butanol, en donde se aprecia que la curva típica para el módulo elástico del modelo Maxwell se ve modificada a frecuencias mayores, pues los resultados obtenidos en el módulo de almacenamiento muestran un aumento a frecuencias mayores para todas las temperaturas, dando la imagen de un posible segundo tiempo de relajación del sistema, asociado a una relajación microscópica del material.

De la gráfica también se ve que el tiempo de relajación λ no es afectado por la temperatura, ya que éste se encuentra a la misma frecuencia para todas las temperaturas manejadas.



Grafica 4-6 Dependencia de G'' a la temperatura. Muestras realizadas a soluciones con polímero asociativo de 20000 gr/mol y pentanol a dos gotas en un rango de 13°C a 20°C. En las gráficas se observa una tendencia de un segundo tiempo de relajación en el sistema.

4.2.4 Hexanol

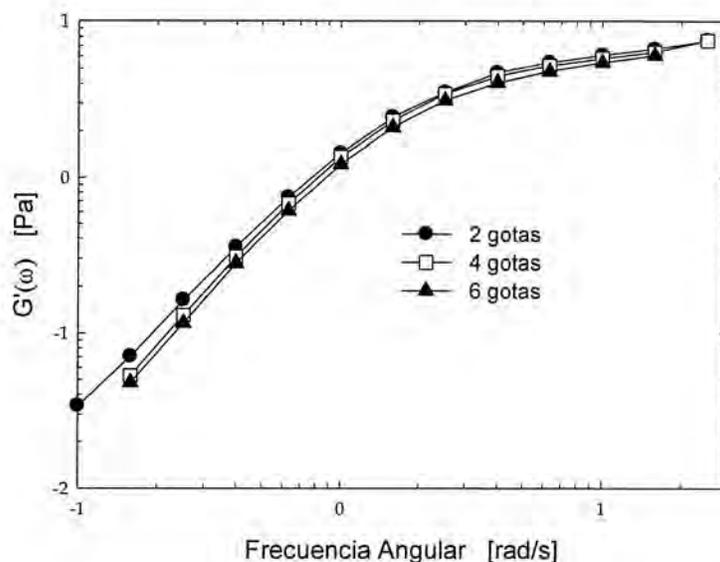
4.2.4.1 Efecto de la Concentración de Hexanol

En las mediciones realizadas a PA 1% en peso, al agregar hexanol a las soluciones se vio que los efectos que éste cotensoactivo inducían en el sistema eran diferentes a los de los dos alcoholes anteriormente mencionados en éste trabajo. Esta característica hace pensar que el tipo de interacciones que suceden a nivel molecular en los agregados son diferentes para ambos casos.

Para los resultados obtenidos agregando distinta concentración de hexanol a la muestra (2, 4, y 6 gotas) se obtiene que el modulo elástico presenta la pendiente característica de 2, como ya se había observado en el caso de butanol y pentanol, sin embargo a diferencia de lo que sucedía al variar la cantidad de alcohol en el caso de pentanol, el modulo elástico permanece constante a las concentraciones manejadas (gráfica 4-7). Manteniendo los mismos valores para G' de,

siendo éstos superiores a los tomados en el caso de pentanol, de forma similar el tiempo de relajación del sistema permanece a la misma frecuencia para todas las concentraciones.

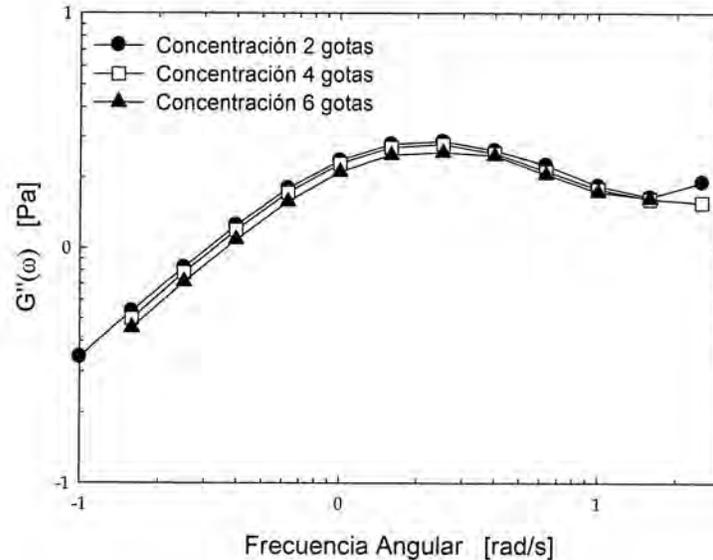
La superposición de las gráficas para el módulo elástico, al igual que con pentanol, puede ser interpretado como una saturación del material con el cotensoactivo, solo que con hexanol ésta se presenta más rápidamente que en el primer caso.



Grafica 4-7 Curvas obtenidas para $G'(\omega)$ variando la concentración de hexanol en 2, 4 y 6 gotas. El valor de la G_0 del sistema se mantiene constante para cualquier cantidad de hexanol utilizado.

Al comparar los resultados anteriores para el caso de el módulo elástico al variar la concentración de solvente (gráfica 4-8), se observa que las gráficas para las mediciones realizadas a diferente concentración de hexanol, se superponen.

Lo anterior repercute en los tiempos característicos del material, ya que al no desplazarse las curvas del módulo de pérdida éstos se mantienen constantes, es decir éstos se presentan a la misma frecuencia, mientras que la tendencia al segundo tiempo de relajación que se ha registrado en los experimentos anteriores sigue apareciendo para todas las concentraciones medidas.

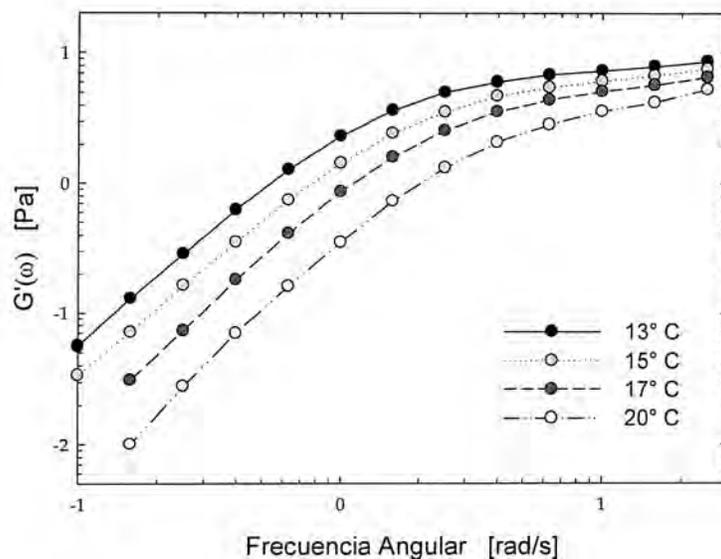


Gráfica 4-8 Modulo viscoso en función de la frecuencia. Las curvas para G'' en todas las concentraciones se superponen, mientras que en ellas se sigue registrando la tendencia al segundo tiempo de relajación del sistema.

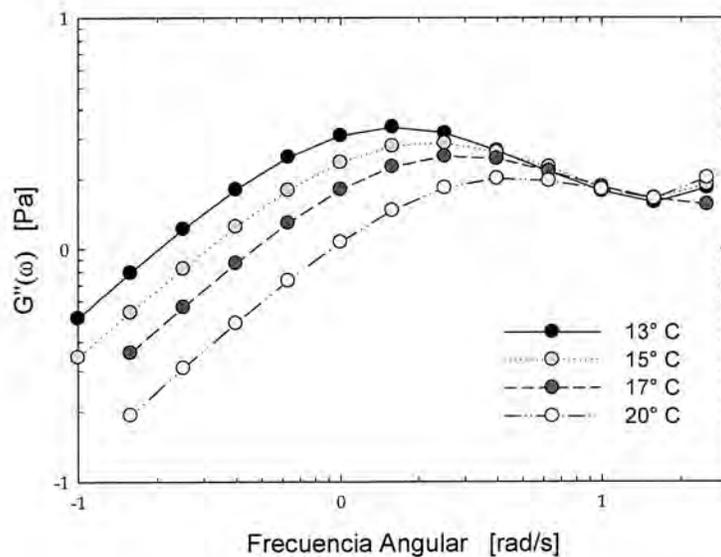
4.2.4.2 Efecto de la Temperatura en Soluciones con Hexanol

En el caso de hexanol, se presenta la tendencia en frecuencias mayores a la dinámica de polímeros, mostrando una pendiente de $\frac{1}{2}$ que corresponde, al igual que en el caso de pentanol, a la dinámica de Rouse. Los efectos de la temperatura sobre las curvas generadas en las mediciones son similares a las observadas en los casos anteriores, induciendo éste parámetro una disminución en los valores que toma la curva de G' a medida que se incrementa la temperatura.

Para el caso de G'' al cambiar la temperatura (gráfica 4-10) la pendiente que caracteriza al modulo viscoso en el modelo de Maxwell es obtenida para estos casos sin embargo, al igual que con pentanol, a frecuencias altas se obtiene una desviación en el modulo viscoso indicando un segundo proceso de relajación dentro del sistema que estamos analizando. Otro efecto provocado por el incremento en la temperatura es el corrimiento a frecuencias mayores de los tiempos de relajación, indicando tiempos más largos.



Gráfica 4-9 Gráfica obtenida para G' en soluciones de 1% PA con hexanol 2 gotas variando la temperatura. Nuevamente se observa una disminución en λ del sistema a medida que se incrementa T . El valor de G_0 también decae con el incremento en la temperatura.



Gráfica 4-10 G'' para diferentes temperaturas en soluciones de hexanol 2 gotas. La característica más importante observada en ésta gráfica es el segundo tiempo característico que se presenta cuando $\omega \rightarrow \infty$.

Donde la T es la temperatura, E_a energía de activación del proceso, y K_B es la constante de Boltzman. En nuestro sistema, estos cambios son asociados a las conexiones que existen entre las micelas tipo flor que forman los agregados de PA. La energía de activación que se obtiene de ésta ley nos proporciona información acerca del tipo de gel con el que se está trabajando, tomando en consideración la clasificación realizada por Michael Rubinstein y Andrey V. Dobrynin. [4]

Ésta clasificación se hace en base los enlaces físicos, que a diferencia de los enlaces covalentes éstos son reversibles. Este tipo de geles se pueden distinguir en dos tipos: enlaces físicos débiles que pueden ser destruidos y creados en escalas de tiempo experimentales, y enlaces físicos fuertes, que son estables durante el tiempo del experimento, pero pueden ser rotos al cambiar las condiciones experimentales. Para el caso de los geles físicos débiles la energía necesaria para romper el enlace es de 10-20 veces la energía térmica ($K_B T$). En base a ésta clasificación y a los resultados que se obtuvieron aplicando la ley de Arrhenius a nuestros experimentos, se confirmó que en nuestro caso se trataba de un gel físico débil (ya que se obtuvo un comportamiento tipo ley de arrhenius con una energía de activación de $7.43 K_B T$) y que esto no seguía el comportamiento predicho por el teorema de redes de Green y Tobolsky el cual predice un aumento en la rigidez del sistema al incrementar la temperatura en el mismo. Como se aprecia en la siguiente gráfica.

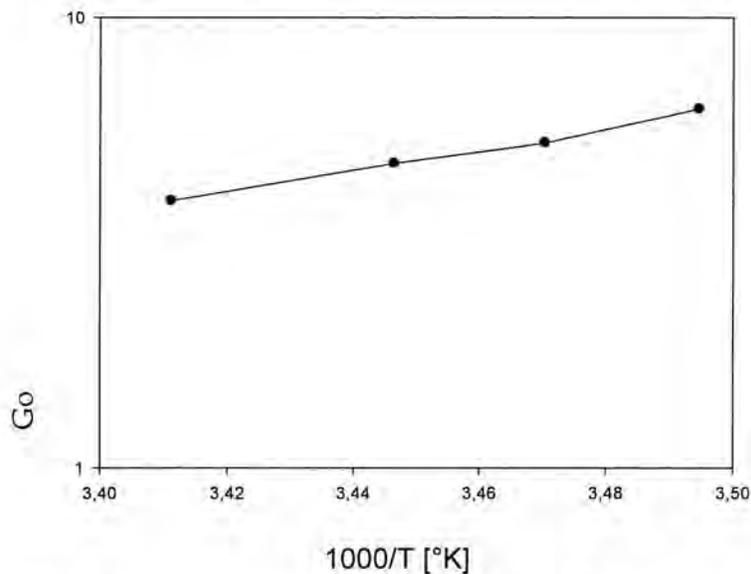


Figura 4-12 Gráfica del módulo elástico contra la temperatura absoluta. El comportamiento sigue una ley tipo Arrhenius con una energía de activación de $7.43 K_B T$

Referencias Capítulo IV

1. *Belzung, B., Mecanisme d'Epaisissement de Suspensions Concentrees de Particules de Latex par les Polymeres associatifs, in Sciences Physiques. 1998, Université Loyuis Pasteur de Strasbourg: Strasbourg. p. 115.*
2. *Larson, R.G., Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions. 1988, USA: Butterworth Publishers.*
3. *<http://valbuena.fis.ucm.es/expint/html/sistemas/biestable/>, Procesos de activación: Ley de Arrhenius.*
4. *Dobrynin, M.R.a.A.V., Associations Leadin to Formation of Reversible Networks and Gels. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1999: p. 83-87.*

Conclusiones

En este trabajo de tesis se llevo a cabo un estudio experimental del efecto del cosolvente sobre las propiedades reológicas de un sistema de polímero hidrofóbicamente modificado. Este polímero esta constituido por un esqueleto de polietilenglicol de 20,00gr/mol y extremos hidrofóbicos de aminas lineales de 18 carbonos. La unión de los dos elementos (PEG y Amina) fue llevada a cabo utilizando un diisocianato. Las mediciones reológicas que se realizaron fueron en modo dinámico oscilatorio en el régimen lineal de esfuerzo-deformación.

Algunos de los principales resultados obtenidos nos permitieron concluir que la longitud de la cadena de alcohol (butanol, pentanol y hexanol) afecta en gran medida a las propiedades viscoelásticas de las soluciones. Los módulos de almacenamiento, $G'(w)$ y de pérdida, $G''(w)$, nos cuantifican en el rango de frecuencias de 0.1 a 100 rad/s, la dependencia elástica y viscosa de las soluciones poliméricas. Así como el efecto de los cosolvente sobre estas propiedades. Para el caso del butanol se observo a frecuencias altas un comportamiento en leyes de potencia de $\frac{2}{3}$ y 2 a frecuencias mas bajas, para el modulo elástico. Esto fue interpretado en el marco de la dinámica de polimeros como un efecto de volumen, en donde el modelo utilizado es el de Zimm. Contrario al caso del pentanol y del hexanol en el cual el comportamiento fue de $\frac{1}{2}$ a frecuencias altas, y así mismo la teoría no hace uso del efecto del volumen en la dinámica de polimeros (Rouse). Por otra parte la dependencia en los tiempos de relajación indicaba la fuerte dependencia de la longitud de la cadena de alcohol en estos comportamientos.

Al hacer uso de la temperatura, como parámetro fisicoquímico a manipular, se presenta una dependencia en los dos tiempo de relajación del material de manera diferente. Mientras que los tiempos lentos eran dependientes en una ley tipo Arrhenius (característica de sistemas asociativos) el tiempo más corto tenia una dependencia tipo polímero no modificado (Rouse, Zimm, Reptación). Esto último corroboraba nuestros argumentos de la dependencia de las leyes de potencia a frecuencias altas. Así mismo reafirmábamos nuestras hipótesis al constatar que en la literatura Annable y Pallerne observaron esta dependencia en los dos tiempos de relajación presentes en el sistema.

Al enmarcar estos resultados constatamos que la molécula de alcohol dependiendo de su longitud, penetra más o menos en el corazón de la flor o margarita. Siendo el butanol el que menos penetra en la molécula, e incluso podemos decir que no penetra, ya que esta interaccionando con el polietilenglicol del pétalo de la flor, mientras que el hexanol penetra más. Así se considera que el hexanol mismo forma parte de la flor, mientras que el pentanol tiene una penetración intermedia en comparación con el butanol y el hexanol. Para corroborar de una manera contundente este trabajo se harán mediciones espectroscópicas (infrarrojo) para poder verificar la interacción de los alcoholes con los diferentes constituyentes del polímero hidrofóbicamente modificado.

En la figura 1 se muestran gráficamente las conclusiones obtenidas en este trabajo de tesis. Para el caso de hexanol, el alcohol de cadena más grande, se encontró que las moléculas interactúa fuertemente con el centro del agregado al introducirse en el completamente mientras que pentanol tiene una menor penetración en este. Para Butanol, al afectar los tiempos más cortos del sistema (mostrando dinámica del modelo de zimm) se concluye que éste debe estar interactuando mayormente con la cadena de PEG del polímero asociativo.

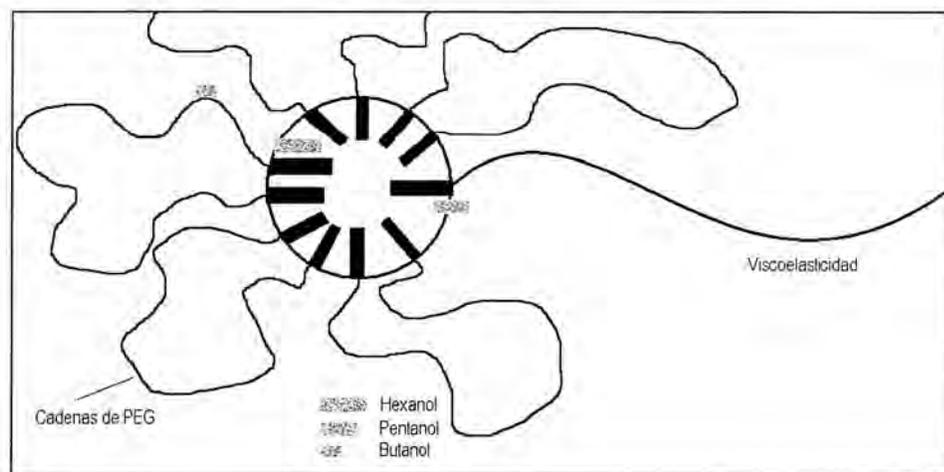


Figura 1 En la imagen se muestra gráficamente las interacciones que los alcoholes presentan con los agregados de polímero asociativo a nivel molecular.