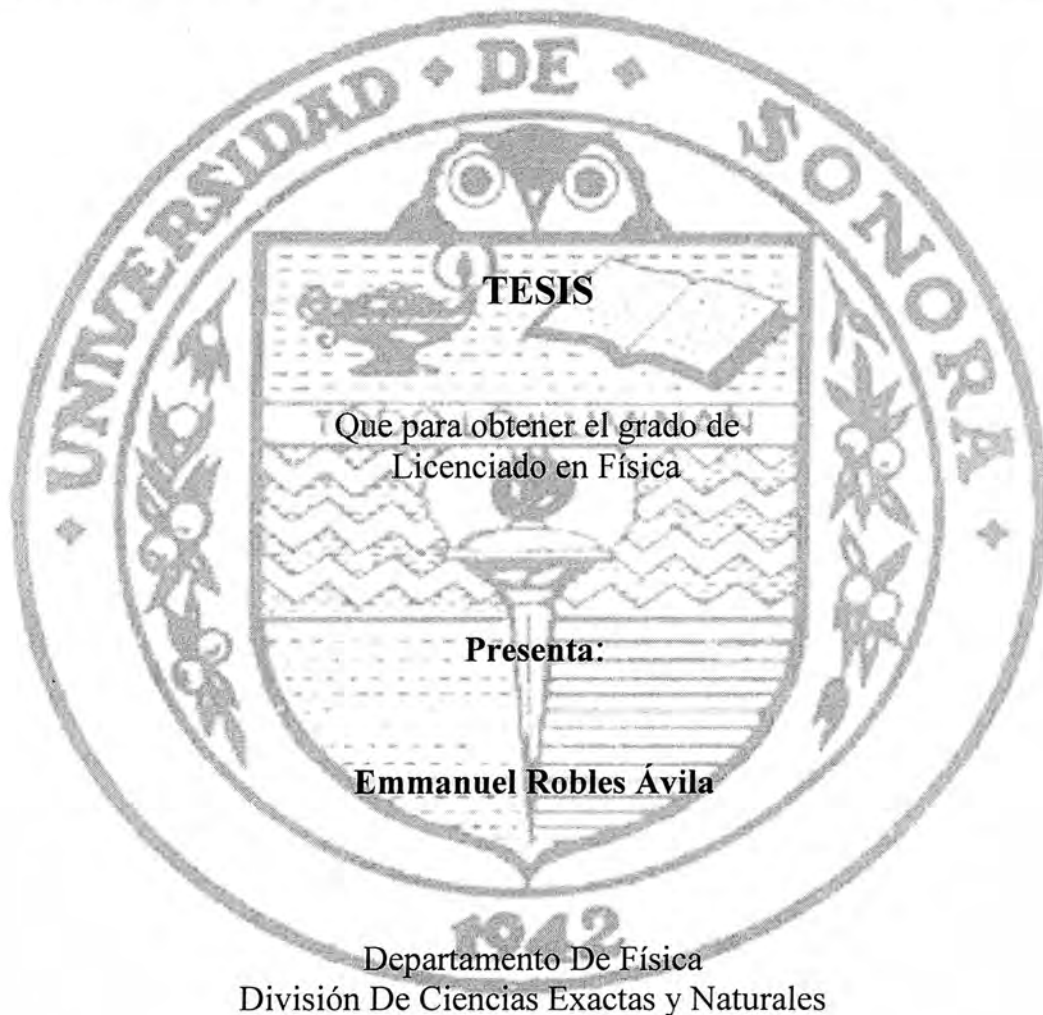


# UNIVERSIDAD DE SONORA

## Síntesis y Caracterización Reológica de Polímeros Hidrofóbicamente Modificado Tipo HEUR en Solución Acuosa



Hermosillo, Sonora

Septiembre de 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

# UNIVERSIDAD DE SONORA

*Síntesis y Caracterización Reológica de Polímeros  
Hidrofóbicamente Modificado Tipo HEUR en Solución Acuosa*

## TESIS

Que para obtener el grado de  
Licenciado en Física

PRESENTA:

**Emmanuel Robles Ávila**

Departamento De Física  
División De Ciencias Exactas y Naturales

Hermosillo, Sonora

Septiembre de 2005

## DEDICATORIAS

*Primeramente quiero agradecer a dios por permitirme dar en gratitud y dedicatoria este trabajo a mi muy amada familia. A mi padre y hermano Roberto, a mi sobrina Julia, e Irma mi cuñada. Especialmente a mi madre Emma, a ella quien con su esfuerzo y sufrimiento me ha enseñado que los problemas son solo metas que alcanzar y superar.*

*A mi tíos: Lupe, Felicitas, Amanda y Víctor, de quien no olvido su apoyo.*

*A mis ángeles guardianes Julia, Luisa, Marcos y Carlos quienes me acompañan a lo largo de mi vida, cuidándome y guiando mis pasos.*

*A dos personas muy queridas, Mónica e Itzel quienes en su momento me demostraron su cariño y confianza.*

*A mi novia Cristina, por acompañarme y apoyarme en estos momentos difíciles para mi.*

*Todos ellos son fuente de inspiración en mi vida, y por ellos es que seguiré esforzándome.*

## *AGRADECIMIENTOS*

Muy especialmente quiero expresar todo mi agradecimiento al Dr. Rogelio Gámez por toda su confianza y apoyo recibido a lo largo de estos tres años de conocerlo. En él, no solo encontré un director de tesis, si no a un compañero y amigo el cual merece todo mi respeto.

También deseo expresar mi agradecimiento a la Dra. Rosa Elena Gautrín, quien tuvo la paciencia de enseñar a un par de físicos el modo de hacer química y sintetizar un polímero. Sin su ayuda este trabajo no hubiera sido posible. De igual forma quiero agradecer a la M. en C. Hisila del Carmen Santacruz, quien gustosa nos hizo siempre el favor de hacer las pruebas de Infrarrojo para la caracterización del polímero sintetizado.

No puedo olvidarme de mis amigos, mejor dicho hermanos, Natanael, Sergio e Iván quienes estuvieron a mi lado a lo largo de la carrera, siempre apoyándome y brindándome su amistad fraternal y sincera. Mucho menos me olvidare de agradecerle a mi calilla necesaria, Maribel, compañera y amiga de trabajo, con ella e compartido toda experiencia grata de trabajo, no podría haber tenido mejor compañera que ella. También agradezco a Laura Sánchez quien en los primeros semestres de la carrera además de ser una gran amiga se convirtió en maestra para mí.

Además hago una lista, ¡¡no una lista negra!! si no una de agradecimiento, a todas esas personas que en algún momento de mi carrera tuve la oportunidad de aprender de ellos y tuvieron la molestia por preocuparse por mí. Demostrando no solo su calidad como maestros y mentores, si no también como persona:

Amir Maldonado, Angelina Uribe, Benito Cervantes, Carlos Calcáneo, Heriberto Acuña, Laura Yeomans, María Elena Tejeda.

Por ultimo quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología por el apoyo económico brindado durante la realización de este trabajo de tesis por medio del proyecto J 41450F. Así mismo, extendiendo mi agradecimiento al Departamento de Física y a la misma Universidad de Sonora por albergarme durante mis estudios de carrera, siempre en un ambiente de solidaridad y compañerismo, tanto por su personal docente como de su personal administrativo.

Gracias a todos y cada uno de ustedes...

# INDICE

Resumen	
Introducción.....	I
Capitulo 1 Conceptos Reológicos Generales.....	1
1.1 Definiciones.....	1
1.2 Materiales Viscoelásticos.....	5
1.3 Viscoelasticidad Lineal.....	6
1.4 Modelo de Maxwell.....	9
1.5 Modelo Kelvin-Voigt.....	10
1.6 Relajación de un Material.....	11
1.7 Respuesta Oscilatoria.....	14
Referencias.....	20
Capitulo 2 Aspecto Experimental.....	21
2.1 Reometría.....	21
2.2 Geometrías.....	25
2.2.1 Geometría: Plato-Plato.....	26
2.2.2 Geometría: Cono-Plato.....	27
2.2.3 Geometría: Cilindros Concéntricos.....	28
2.3 Síntesis de Polímero.....	29
2.4 Preparación de Muestras.....	33
Referencias.....	34
Capítulo 3 Resultados y Discusión.....	35
3.1 Reometría Lineal del Polímero PEG 20,000 gr/mol.....	36
3.2 Reometría Lineal para el Polímero Asociativo 20,000 gr/mol con Aminas de 18 Carbonos.....	42
3.2.1 Barrido de Deformación a Temperatura Constante.....	42
3.2.2 Barrido de Frecuencias a Temperatura Constante (25°C).....	44
3.2.3 Viscosidad vs Concentración para PA 20K 18C: T=25°C.....	47
3.2.4 Variación de Temperatura en Barrido de Frecuencias.....	49
3.2.5 Energías de Activación: Ley de Arrhenius.....	52
3.2.6 Ajuste Teórico del Modelo de Maxwell.....	54
3.3 Reometría No Lineal.....	55
Referencias.....	57
Conclusiones.....	58

## Resumen

En este trabajo de tesis se realizó un estudio de polímeros asociativos hidrofóbicamente modificado tipo HEUR telequelico (PA 20K 18C. La cadena central de polímero lineal esta constituida PEG 20K (*polietilenglicol 20,000 gr/mol*) con grupo funcional químicos del tipo Amino lineal (Octadecilamina). Este tipo de modificaciones a la cadena de polímero PEG le otorgan la característica de asociatividad, haciendo que al estar en solución tiendan a formar agregados, modificando así las propiedades mecánicas del solvente. Estos cambios se ven reflejados en el aumento de las propiedades viscoelástica del material. Dichas propiedades pudieron ser modeladas mecánicamente a través del uso del modelo de Maxwell. Con el fin de entender estos comportamientos, se realizaron mediciones de reometría lineal a diferentes concentraciones y temperaturas para ambos sistemas. Además de barridos de frecuencias en las regiones no lineales.

Se obtuvo un efecto contundente de las propiedades elásticas y viscosas de la solución de polímero asociativo respecto al polímero sin modificar. Notando un incremento de estas propiedades a mayor concentración y menor temperatura. Además los comportamientos de las viscosidades a frecuencia cero tuvieron una tendencia  $1/T$  para el sistema de PEG 20K característica en polímeros, y una tendencia tipo ley de Arrhenius para el PA 20K 18C.

---

## Introducción

En los últimos 25 años, el estudio de polímeros asociativos a recibido una gran atención. Su principal uso en la industria es como espesante de soluciones. Industrias tales como pinturas, cosméticos, etc. han sido beneficiadas con dichos avances. En el punto de vista de investigación fundamental, el entendimiento de cómo y porque sus propiedades reológicas se modifican con el cambio de la arquitectura molecular, es uno de los principales intereses. Actualmente, con los avances tecnológicos este interés se ha visto incrementado, aunado a intereses de tipo ecológico, ya que estos polímeros son degradables.

Los polímeros asociativos son macromoléculas constituidas de un esqueleto hidrofílico y de grupos hidrofóbicos. Estas son moléculas anfifílicas de la misma manera que los tensoactivos o los fosfolípidos, aunque su característica de polímero influye en las propiedades de los mismos. La característica de su asociatividad se puede observar al estar en contacto con el agua, o cualquier solvente de constante dieléctrica elevada. Por otra parte, los polímeros cuyo esqueleto es soluble en solvente orgánico, pero que poseen sitios de iónicos, como por ejemplo los ionómeros, poseen también un carácter asociativo. Los grupos hidrofóbicos pueden estar distribuidos a los extremos opuestos de la cadena principal (denominados telequéricos), o repartidos a lo largo del esqueleto. Estos últimos se clasifican en peine, en grupos, aleatorios, etc. Por otra parte los polímeros precursores, es decir no modificados hidrofóbicamente presentan un aumento en la viscosidad únicamente debido a interacciones estéricas y/o electrostáticas. Estas últimas no son el caso en el polímero que se utiliza en este trabajo de tesis (Polietilenglicol de 20, 000 gr./mol), el cual es no iónico, y soluble en agua. Como se vera más adelante en este trabajo, se puede apreciar una diferencia tanto en la viscosidad como en elasticidad (propiedades mecánicas de índole macroscópico) para valores de concentración del orden de 20 a 30 % (peso/peso), sugiriendo que los mecanismos principales asociados a estos aumentos son por entrelazamiento.

Sin embargo, como se menciona en la literatura los principales mecanismos que rigen el comportamiento de los polímeros asociativos es la formación de agregados en solventes apropiados. En este trabajo de tesis veremos algunos de estos. Así mismo se describirán



sus comportamientos reológicos en función de parámetros fisicoquímicos tales como: concentración de polímero en solvente acuoso, y temperatura. Así mismo se presentaran más adelante y se constatará que los mecanismos relacionados con el aumento de la viscosidad y de la elasticidad son de 3 orden de magnitud superiores a las del polímero precursor en solución.

Este trabajo de tesis se centra en el entendimiento de las respuestas mecánicas de polímeros asociativos en solución acuosa, y su comparación con polímeros no modificados. Se realiza un análisis en términos del modelo de Maxwell (comportamiento mecánico macroscópico). Para ello la organización de este trabajo de tesis de licenciatura será: en el primer capítulo se introducen algunos conceptos y definiciones mecánicas como esfuerzo y deformación. Además de conceptos y modelos reológicos, así como el comportamiento de los materiales en diferentes tipos de experimentos. Para comprender un poco estos experimentos, en el segundo capítulo se detalla el funcionamiento de los reómetros, así como su variedad y clasificación. También se ilustran los diferentes aparatos de medición utilizados en los experimentos de este trabajo. Y el proceso de síntesis del cual se obtuvo el polímero asociativo del cual es objeto de estudio. En el capítulo tercero, se muestran los diferentes experimentos y resultados realizados a los sistemas del polímero sin modificar PEG 20K y del polímero asociativo PA 20K 18C. Ahí se precisa la importancia en la asociatividad como medio de mejorar las propiedades espesantes de polímeros en solución, y su dependencia de parámetros fisicoquímicos tales como: concentración de polímero en solución y temperatura. Y para finalizar se dan las principales conclusiones obtenidas de las mediciones y análisis realizados y las perspectivas de trabajo a realizar en un futuro.

## 1. Conceptos Reológicos Generales

En este capítulo introduciremos los conceptos y definiciones utilizados en mecánica de medios continuos para la descripción de fluidos, así como también el concepto de material viscoelástico, y además se discutirán los conceptos básicos necesarios para la comprensión de la terminología involucrada en los procesos reológicos. Por último describiremos los modelos teóricos básicos utilizados para la descripción de los comportamientos viscoelásticos en materiales y en diversos fluidos complejos.

### 1.1. Definiciones

Esta sección se introduce las definiciones, nomenclatura y comportamientos de parámetros como esfuerzo, deformación, etc. Necesarios para la comprensión de este trabajo de tesis. El lector puede hacer uso de cualquier libro de física para reafirmar estas definiciones. (ver Resnick [1] o Serway [2]). Y para definiciones reológicas, existe un glosario muy práctico de la revista Iberoamericana de Polímeros [3].

La primera definición que introduciremos es la de *esfuerzo*  $\sigma$  (unidades Pascales) el cual está sencillamente definido como fuerza por unidad de área.

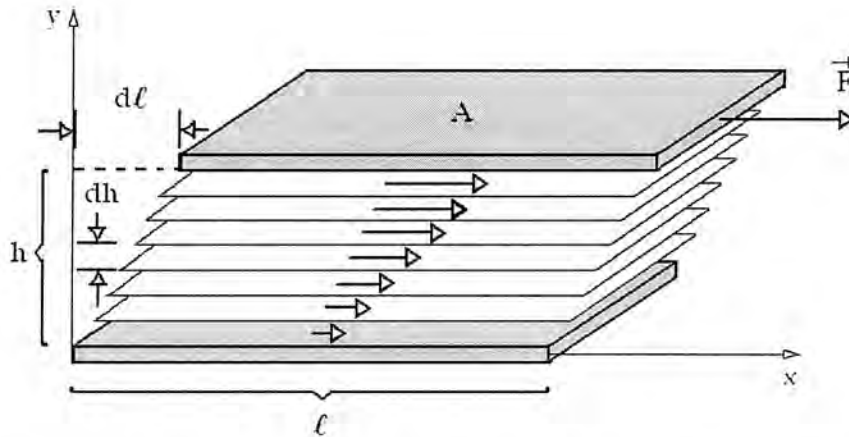
$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (1.1)$$

Existen diferentes tipos de esfuerzo dependiendo del sistema físico al cual es aplicado. Por ejemplo: la presión que ejercemos al oprimir un botón del ascensor es un esfuerzo de *compresión*. Al estirar un resorte el esfuerzo realizado es del tipo de *elongación* o al esfuerzo que ejercemos al mover una estampilla postal para acomodarla en el sobre con pegamento se le llama *esfuerzo de corte*. A lo largo de esta tesis, la definición de esfuerzo a la que más recurriremos será la de esta última. En la mayoría de los instrumentos de medición en reología se utiliza este tipo de esfuerzo sobre las muestras. Ya sea para aplicar, o para sensar la respuesta del material.

Cuando un esfuerzo es aplicado a un material, la respuesta de este cederá con una *deformación*  $\gamma$  (unidades de porcentaje). La definición para la deformación es relativa, en algunos casos esta definida como el desplazamiento por unidad de longitud. Esta longitud es donde se lleva a cabo el desplazamiento de la deformación:

$$\gamma = \frac{d\ell}{\ell}. \quad (1.1)$$

En la Ilustración 1.1 se muestra un arreglo de placas paralelas conteniendo un material viscoso. El esfuerzo de corte  $\sigma = \frac{F}{A}$  ejercido al aplicar una fuerza  $F$  unidimensional a la placa superior de área  $A$  promueve una deformación  $\gamma = \frac{d\ell}{\ell}$ .



**Ilustración 1.1.** Un fluido viscoso se encuentra contenido entre dos placas planas paralelas de área  $A$  separadas por una distancia  $h$ . La placa inferior se encuentra en reposo y la superior se mueve hacia la derecha con una fuerza constante  $F$ . La velocidad de cada capa del fluido disminuye desde la placa superior hasta la placa inferior.

Al aplicar el esfuerzo de corte, la placa superior se desplaza con velocidad constante. A esta velocidad se le conoce como velocidad de corte, y esta definida de la siguiente manera:

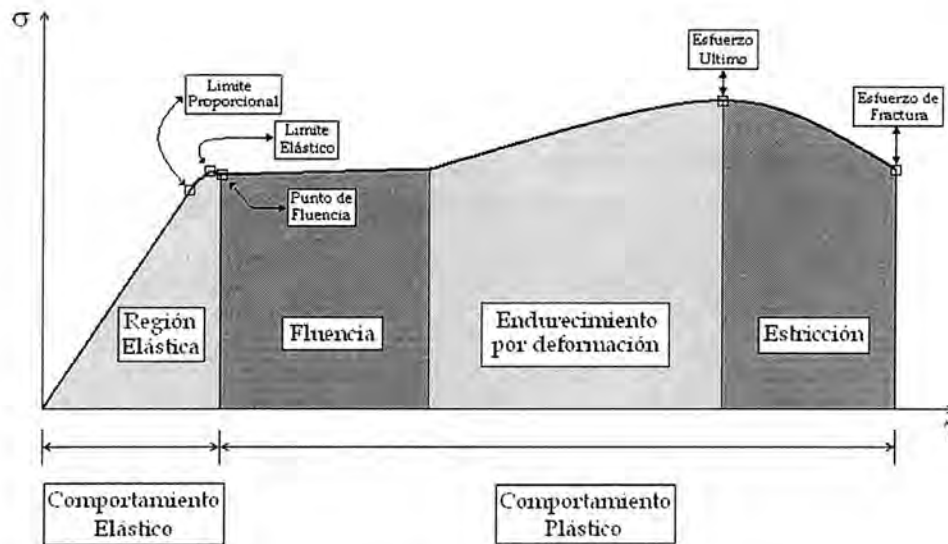
$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}, \quad (1.2)$$

en donde  $\dot{\gamma}$  es la derivada de la deformación  $\gamma$  respecto al tiempo  $t$ . Si tomamos al material contenido entre las placas como una constitución de capas, observaríamos que la velocidad de corte induce un gradiente de velocidad en toda la muestra el cual disminuye uniformemente desde la placa superior hasta la placa inferior.

En ingeniería de materiales es de gran utilidad caracterizar a los materiales a través de una curva de Esfuerzo vs. Deformación [4] en la cual se describe el comportamiento del material a diferentes deformaciones. Así por ejemplo se puede determinar la resistencia de plásticos y poder escoger el indicado en la fabricación de las ventanas de un avión supersónico.

Entonces, estudiar la curva de esfuerzo vs. deformación de nuestros sistemas poliméricos nos podrá ayudar a determinar el comportamiento y resistencia de nuestro material. Esta información es determinante en la industria para la determinación de un producto y el tipo de uso que se le de, como por ejemplo, espesante.

En la Ilustración 1.2 se muestra una curva generalizada del comportamiento bajo deformaciones para diferentes materiales (cerámicos, polímeros, metales, compuestos, etc.).



**Ilustración 1.2.** Curva de esfuerzo-deformación para materiales.

Cuando se aplica un esfuerzo a un material, este reacciona teniendo una deformación y viceversa. Al aplicar un esfuerzo o deformación pequeña el material tiene una respuesta lineal; es decir el esfuerzo es proporcional a la deformación, a esta región se le conoce como *elástica*. Este comportamiento puede ser interpretado con el uso de la ley de Hooke, donde la constante de proporcionalidad es el modulo elástico  $G$ .

Al seguir deformando dejamos atrás la región lineal (región elástica) para pasar al *punto de fluencia*. En este punto se pasa del comportamiento elástico al comportamiento plástico. Es en esta región donde el material sufre una elongación sin mostrar un cambio en el esfuerzo, a este comportamiento se le conoce como *fluencia*.

Después de la región de fluencia el material sufre un *endurecimiento por deformación* hasta alcanzar un esfuerzo máximo, a este punto se le denomina *esfuerzo último*, después de este punto el material pasa a la región de *restricción* la cual se refiere a estrechamiento o reducción local en el material hasta terminar en el *esfuerzo de fractura* donde el material sufre a la deformación aplicada. Si bien esta curva es generalizada, dependiendo del tipo de material se logran determinar estas regiones. Por ejemplo, en un material compuesto de una aleación de aluminio sometido a deformaciones, este no presenta una región de fluencia, pasando así al endurecimiento por deformación y terminando en el esfuerzo de ruptura.

Para la realización de las mediciones reológicas se busco tener bien determinado la región lineal o elástica de nuestro material. Al final del cuarto capítulo se hacen comparaciones fuera del límite proporcional sin pasar por el punto de fluencia.

Al trabajar en la región lineal será importante tener determinado el modulo elástico  $G$ , este parámetro es característico de los materiales. Por medio de esta constante se puede clasificar a los materiales (cerámicos, polímeros, metales o compuestos) [5], [6].

## 1.2. Materiales Viscoelásticos

Al apreciar catedrales antiguas y observar con más detalles los vitrales que las adornan es curioso observar una deformidad en la parte inferior de estos, un exceso de vidrio que pareciera haber fluido a través de los años. Y exactamente eso pasó, ¡fluyo!. Es un error muy común considerar al vidrio como un material puramente sólido, es decir el vidrio a través de los años mostró un comportamiento de un fluido, muy “viscoso” pero fluido al fin.

Entonces a los materiales además de definirlos como sólidos o fluidos por sus características elásticas y viscosas respectivamente, se debe abrir una tercera categoría a los materiales llamados “viscoelástico”. Los cuales presentan características denominadas “viscoelasticidad” las cuales discutiremos mas adelante.

¿Pero, qué es lo que determina entonces si un material puede clasificarse como un sólido, fluido o viscoelástico?, la respuesta es el numero de Deborah [7] la cual considera a un pedazo de material, donde sus moléculas o partículas (sin importar tamaños o formas) se encuentran en un estado original sin deformación alguna, después se le somete a una deformación instantánea llevando al material a una nueva forma. El tiempo que tarde en volver a su forma original se le conoce como *Tiempo de relajación de esfuerzo*,  $\tau$ , el cual es característico de un material y el poder determinarlo dependerá de nuestro *tiempo experimental o de observación*  $t$ . Así entonces, podemos definir al número de Deborah como la razón de estos dos tiempos.

$$D_e = \frac{\tau}{t}, \quad (1.1)$$

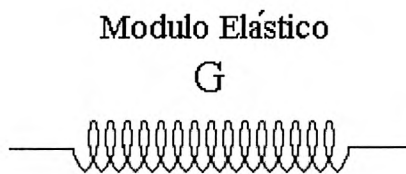
La relajación del esfuerzo resulto después de haberle aplicado la deformación observada experimentalmente y podemos observar que es el resultado de movimiento de difusión de los elementos micro-estructurales que conforman a este material. Entonces la clasificación de nuestro material dependerá fuertemente del parámetro,  $t$ , es decir nuestro tiempo experimental o de observación. Así habiendo definido el número de Deborah podemos clasificar el comportamiento de nuestro material en tres categorías:

$$\begin{array}{ccc}
 D_e \gg 1 & D_e \sim 1 & D_e \ll 1 \\
 \text{Sólido} & \text{Viscoelástico} & \text{líquido}
 \end{array}$$

La razón de que nuestro tiempo experimental  $t$  determine la clasificación de nuestro material nos ayuda a entender por que consideramos al vidrio como un sólido, los tiempos de relajación de este son muy largos y nuestros tiempos experimentales cortos en comparación a este. Así entonces queda recalcada la importancia de nuestras escalas de tiempos a los cuales determinaremos si un material es Sólido, líquido o viscoelástico.

### 1.3. Viscoelásticidad Lineal

Sabemos que si el número de Deborah de un material dado es cercano a uno, esto es  $D_e \sim 1$ , podremos entonces clasificarlo como un material viscoelástico el cual tendrá propiedades semejantes tanto de un fluido (viscosidad) y de un sólido (elasticidad). Es bien sabido que el comportamiento mecánico de un sólido en una primera aproximación puede ser descrita su elasticidad con un resorte (Ilustración 1.3), el cual obedece la ley de Hooke. La fuerza es proporcionan al desplazamiento del resorte. Donde la respuesta del resorte puede ser descrita con la constante de proporcionalidad  $G$ , conocida como el *modulo elástico o constante elástica del resorte*.



**Ilustración 1.3.** Resorte Hookeano con modulo elástico  $G$ .

Mientras tanto la parte viscosa, de los materiales viscoelásticos, puede ser descrita con el uso de un amortiguador Newtoniano (Ilustración 1.4), la cual contiene fluido Newtoniano de *viscosidad*  $\eta$ , con un pistón inmerso en el fluido. Se asume que este

fluido es descrito por la ley de Newton, en donde el esfuerzo es proporcional al cambio temporal de la deformación del material.



**Ilustración 1.4.** Amortiguador Newtoniano conteniendo un fluido con viscosidad  $\eta$ .

El uso de modelos mecánicos como el resorte y el amortiguador son muy expandidos hoy en día para la descripción y comportamientos en materiales tanto sólidos como líquidos. Pero este uso no queda restringido solo a estos tipos de materiales. La combinación de este tipo de modelos nos ayuda a describir comportamientos experimentales complejos que se observan en los materiales viscoelásticos. Así como también en condiciones experimentales reológicas muy diversas, tales como flujos de elongación, de compresión, etc. La aplicación de estos modelos puede ser llevada a cabo con la sustitución apropiada del módulo elástico de elongación o del módulo elástico de compresión. De una manera muy sencilla, los modelos mecánicos anteriormente mencionados puedan describir no solamente la respuesta del material, por ejemplo al aplicarle una deformación, sino también predecir la respuesta del material.

Es decir, no solo es interesante determinar las relaciones descritas anteriormente, si no también poder determinar el esfuerzo a todas las posibles deformaciones y tiempos de escala que podamos aplicar. En otras palabras la idea es poder tener una descripción reológica completa del material. Tal cual una expresión es descrita como la ecuación constitutiva del cuerpo [8]. El objetivo principal de los reólogos es poder obtener una relación entre esfuerzos y deformación, aunque en la práctica la mayoría de las veces no es posible deducir tal expresión. Sin embargo, la analogía con los modelos mecánicos permite encontrar ecuaciones constitutivas lineales las cuales nos permite interpretar el fenómeno en mediciones de viscoelasticidad lineal. Para el resorte la relación es simple. Cuando un tipo de deformación de corte es aplicado a la muestra, el esfuerzo de corte



responde instantáneamente y es proporcional al esfuerzo. La constante de proporcionalidad es el modulo de corte  $G$ , la misma que encontrábamos para el resorte Hookeano.

$$\sigma = G\gamma, \quad (1.2)$$

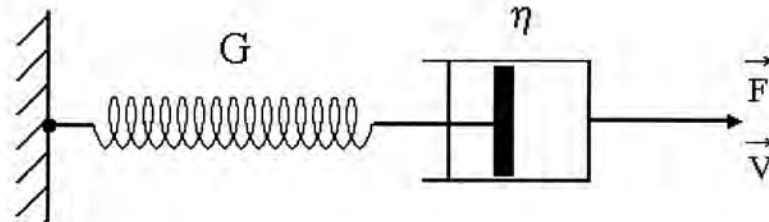
Donde  $\sigma$  es el esfuerzo debido a la deformación  $\gamma$  aplicada. La respuesta de este modelo es puramente elástica (representando al sólido). La ecuación constitutiva es igual de sencilla para el amortiguador. Cuando cualquier forma de velocidad de deformación de corte es aplicada a la muestra, el esfuerzo de corte responde instantáneamente y es proporcional a la velocidad de corte. La constante de proporcionalidad es la viscosidad del amortiguador newtoniano.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}, \quad (1.3)$$

Aquí,  $\dot{\gamma}$  representa la derivada respecto al tiempo de la deformación. Esta es la respuesta puramente viscosa (representando al fluido). Entonces tenemos que considerar la combinación de estos modelos para poder tener un modelo más realista de las respuestas viscoelásticas de los materiales.

### 1.4. Modelo de Maxwell

El modelo de Maxwell es uno de los más sencillos, el cual consiste en un arreglo en serie de *un resorte Hookeano y un amortiguador Newtoniano* como se muestra en la Ilustración 1.5.



**Ilustración 1.5.** Modelo de Maxwell; el resorte representa la parte sólida del material con una rigidez  $G$  y el amortiguador representa al fluido con una viscosidad  $\eta$ .

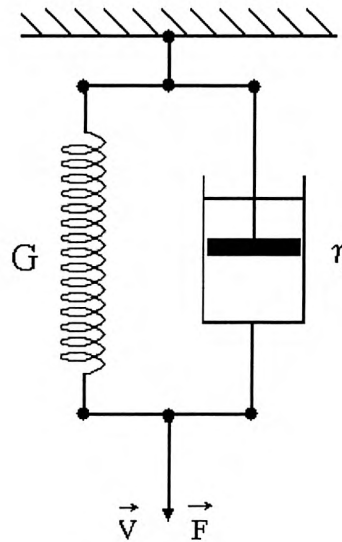
La ecuación constitutiva para este modelo es sencilla de obtener. Al aplicar una razón de corte al material los elementos del modelo de Maxwell responderán, entonces la adición lineal de las razones de corte de cada elemento conforman la ecuación constitutiva para este modelo.

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1.4)$$

Este modelo muestra una contribución elástica  $G$  y una viscosa  $\eta$  en su ecuación de constitución, haciendo que esta tenga un comportamiento viscoelástico.

### 1.5. Modelo Kelvin-Voigt

Otro modelo comúnmente utilizado en reología es el de Kelvin-Voigt el cual esta compuesto por un arreglo en *paralelo del resorte Hookeano y el amortiguador Newtoniano* como se muestra en la Ilustración 1.6.



**Ilustración 1.6.** Modelo de Kelvin-Voigt.

Al aplicar un esfuerzo a los elementos en paralelo en el modelo de Kelvin-Voigt, ambos elementos responderán. La adición lineal de estos esfuerzos describe la ecuación constitutiva:

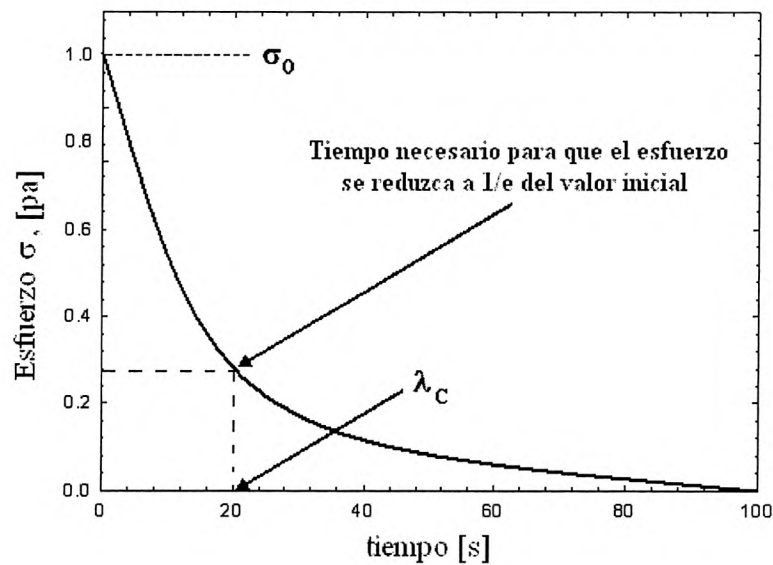
$$\sigma = G\gamma + \eta \dot{\gamma} \quad (1.5)$$

Observamos que en esta ecuación hay una contribución de la parte elástica, y otra de la parte viscosa, dándole a la ecuación un comportamiento viscoelástico.

Podríamos visualizar arreglos más complejos de estos elementos mecánicos con ecuaciones constitutivas más complejas, y así poder describir comportamientos reológicos más complejos.

### 1.6. Relajación de un material

El experimento reológico mas sencillo que podemos aplicar a un material, es la aplicación de una deformación instantánea mantenida a un nivel constante. En el caso del modelo de Maxwell la deformación es aplicada y podemos visualizar al resorte respondiendo instantáneamente, dando un aumento al esfuerzo. Sin embargo el esfuerzo en el resorte ira decreciendo con el tiempo, conforme el pistón fluye lentamente dentro del fluido del amortiguador. La reducción en el esfuerzo puede ser considerada un análogo a procesos de razones a primer orden. La curva mostrada en la Ilustración 1.7 describe el decaimiento del esfuerzo contra el tiempo [8] .



**Ilustración 1.7.** Curva de relajación de esfuerzo.

La relajación del esfuerzo es una función decreciente con el tiempo, donde la proporción del decaimiento es directamente proporcional al esfuerzo. Usando una expresión a primer orden para describir el decaimiento del esfuerzo podremos obtener la siguiente expresión:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -k\sigma, \quad (1.6)$$

Donde  $k$  representa la constante de proporcionalidad. Reacomodamos términos semejante de la ecuación (1.6) con el fin de obtener los términos de esfuerzo del lado izquierdo.

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -kdt \quad (1.7)$$

Así tendremos una expresión para el esfuerzo en términos del tiempo, integramos la expresión (1.7) desde un tiempo inicial  $t=0$ , donde es aplicado el esfuerzo máximo  $\sigma(0)$ , hasta un tiempo  $t$  y esfuerzo  $\sigma(t)$ .

$$\int_{\sigma(0)}^{\sigma(t)} \frac{d\sigma}{\sigma} = - \int_0^t kdt \quad (1.8)$$

Evaluando la expresión, tendremos una relación explícita entre el esfuerzo y el tiempo experimental  $t$ :

$$\ln \sigma(t) - \ln \sigma(0) = -kt = -\frac{t}{\lambda_c} \quad (1.9)$$

La constante de proporcionalidad tiene dimensiones recíprocas del tiempo, así  $k$  puede ser reemplazada por una constante de tiempo  $\lambda_c$ . Si aplicamos la función exponencial a ambos lados de la ecuación y reagrupamos, obtendremos una expresión para el esfuerzo en función del tiempo:

$$\sigma(t) = \sigma(0) \exp\left(-\frac{t}{\lambda_c}\right) \quad (1.10)$$

Esta es la expresión para describir el decaimiento del esfuerzo a través del tiempo cuando una deformación rápida es aplicada al modelo de Maxwell. El *tiempo*

*característico de decaimiento*  $\lambda_c$  esta dado entre la proporción de la viscosidad y el modulo elástico:

$$\lambda_c = \frac{\eta}{G} \quad (1.11)$$

Si dividimos el esfuerzo de la ecuación (1.10) entre la deformación, obtendremos una expresión para el modulo elástico en términos del tiempo. Este término  $G(t)$  es descrito en términos de la función de relajación del esfuerzo:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} = \frac{\sigma(0)}{\gamma} \exp\left(-\frac{t}{\lambda_c}\right) \quad (1.12)$$

A tiempos de experimentación muy cortos comparados con  $\lambda_c$ , el término de la exponente tiende a 1. Bajo estas circunstancias la función de relajación tiende al valor del modulo elástico del resorte. Entonces el esfuerzo inicial dividido entre la deformación nos da el modulo del resorte (relacionado con la parte sólida del material  $G_0$ ).

$$G(t) = G_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda_c}\right), \quad (1.13)$$

Esta expresión describe el decaimiento del modulo de corte en términos del tiempo. La respuesta a tiempos muy cortos es la del resorte:

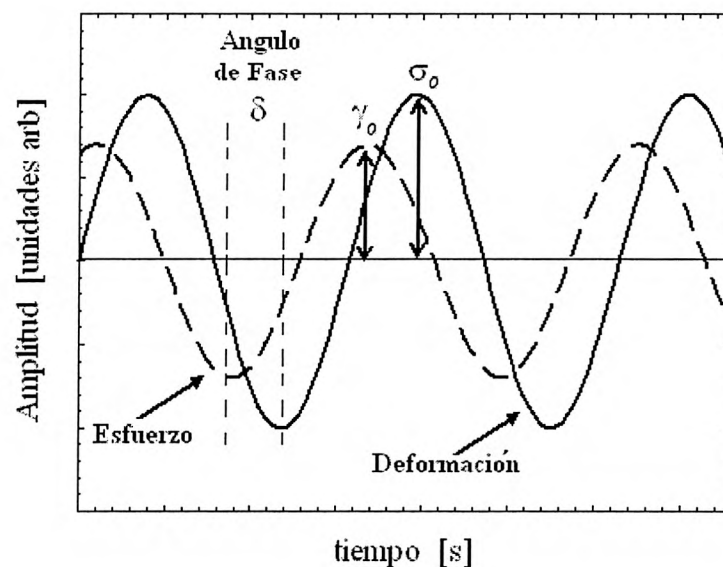
$$G(t \rightarrow 0) = G_0 \quad (1.14)$$

El resorte se encuentra almacenando energía elástica. Con el tiempo esta energía será disipada por el fluido dentro del amortiguador. A un experimento realizado usando la aplicación de un esfuerzo rápido en donde el esfuerzo es monitoreado en función del tiempo, se le llama *experimento de relajación de esfuerzo*. Para un simple modelo de

Maxwell solo requerimos dos de los tres parámetros para describir el decaimiento del esfuerzo en el tiempo. Estos tres parámetros son el modulo elástico  $G$ , la viscosidad  $\eta$  y el tiempo de relajación característico  $\lambda_c$ . El decaimiento exponencial descrito en la ecuación (1.13) representa una respuesta lineal. Conforme aumenta la deformación pasa a un valor crítico donde la respuesta a este decaimiento simple se pierde.

### 1.7. Respuesta Oscilatoria

En esta sección se describen una de las respuestas reológicas más difíciles de entender conceptualmente y la cual es observada en materiales viscoelásticos lineales. Esta es la respuesta del material a esfuerzos o deformaciones oscilantes. Es en esta área donde se ilustra el por que se dice que las técnicas reológicas pueden ser consideradas como la espectroscopia mecánica. Cuando una muestra es sometida dentro de una geometría, por decir cono-plato o plato-plato (geometrías que serán descrita en el capítulo 2), una deformación oscilante a una frecuencia dada puede ser aplicada a la muestra. Después de un periodo inicial, el esfuerzo responde directamente a la deformación debido a la transmisión en la muestra y la respuesta del instrumento. Si la deformación tiene un valor oscilatorio con el tiempo, el esfuerzo deberá también oscilar en el tiempo. La representación a estas dos ondas, se muestra en la Ilustración 1.8.



**Ilustración 1.8.** Deformación oscilante y respuesta (esfuerzo) para un material viscoelástico.

Toda la información acerca de la respuesta del material a esta frecuencia esta contenida en estas dos funciones de onda. Sin embargo esta información no es la más práctica para estudiar a estos materiales. Lo que realmente queremos es tener términos representativos como el tiempo de relajación y la elasticidad o la viscosidad de la muestra con el fin de caracterizar las propiedades del material. Y para esto es necesario hacer uso de las matemáticas. Tenemos dos cantidades claves que podemos utilizar, las cuales son constantes en el tiempo para cualquier frecuencia dada. La primera cantidad es el *esfuerzo máximo*  $\sigma_0$ , dividida entre la *deformación máxima*  $\gamma_0$ , que es constante para cualquier frecuencia dada  $\omega$ . La proporción de estos términos es llamado la *magnitud del modulo complejo*  $G^*$ :

$$|G^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}, \quad (1.15)$$

El término  $\omega$  es la *frecuencia angular*, la cual es igual a  $2\pi f$ , donde  $f$  es la frecuencia aplicada en Hertz. La otra cantidad constante en el tiempo a cualquier frecuencia dada es  $\delta$ , la *diferencia de fase* en radianes, entre el valor del pico del esfuerzo y el valor del pico de la deformación. Estos dos valores  $G^*$  y  $\delta$ , son característicos del material.

Tratemos de visualizar este comportamiento en nuestra geometría donde un sólido elástico es puesto entre cono-plato. Cuando un desplazamiento tangencial es aplicado al plato inferior, se produce una deformación en el material. Este desplazamiento es transmitido directamente a través de la muestra. El cono superior reaccionara en proporción a la deformación aplicada, dando como respuesta un esfuerzo. Una deformación oscilatoria tendrá como respuesta un esfuerzo oscilante, si estas están en *fase* entonces  $\delta$  será cero. Sin embargo, si tenemos un fluido Newtoniano en nuestro instrumento, el pico del esfuerzo esta fuera de fase por  $\pi/2$  radianes puesto que el pico del esfuerzo es proporcional a la *velocidad de deformación*. Entonces ¿que pasa si tenemos un material viscoelástico en nuestro instrumento?, parte de la energía será almacenada y parte disipada, la contribución de almacenamiento estará en fase mientras que la contribución disipada o de pérdida estará fuera de fase con la deformación aplicada.



Con el fin de describir las propiedades del material como función de la frecuencia para un material que se comporte como el modelo de Maxwell, se necesita hacer uso de la ecuación constitutiva. Esta fue dada en la ecuación (1.4), la cual describe la relación entre la deformación y el esfuerzo. Es más conveniente expresar la onda senoidal aplicada en su forma exponencial en notación de números complejos:

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t); \quad \dot{\gamma}^* = i\omega\gamma_0 \exp(i\omega t) = i\omega\gamma^* , \quad (1.16)$$

Ahora la respuesta en forma de esfuerzo es movida a un ángulo de fase  $\delta$  :

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]; \quad \dot{\sigma}^* = i\omega\sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)] = i\omega\sigma^* . \quad (1.17)$$

Si sustituimos el esfuerzo complejo y la deformación en la ecuación constitutiva para el modelo de Maxwell, tendremos una relación como la siguiente:

$$\dot{\gamma}^* = \frac{\dot{\sigma}^*}{G} + \frac{\sigma^*}{\eta} , \quad (1.18)$$

Haciendo uso de las ecuaciones (1.16) y (1.17) tendremos:

$$i\omega\gamma^* = \frac{i\omega\sigma^*}{G} + \frac{\sigma^*}{\eta} , \quad (1.19)$$

Acomodando términos, nos queda:

$$\frac{G\gamma^*}{\sigma^*} = 1 + \frac{G}{i\omega\eta} , \quad (1.20)$$

la proporción del esfuerzo con la deformación es el *modulo complejo*  $G^*(\omega)$ . Podemos arreglar esta expresión para tener el modulo complejo y la frecuencia; y usar la ecuación (1.11), así tendremos.

$$\frac{G}{G^*(\omega)} = 1 + \frac{1}{i\omega\lambda_c}, \quad (1.21)$$

Acomodamos la ecuación para poder dejarla en términos de  $G^*(\omega)$ :

$$G^*(\omega) = G \left( \frac{i\omega\lambda_c}{1+i\omega\lambda_c} \right) \quad (1.22)$$

Esta expresión describe la variación del modulo complejo con la frecuencia para el modelo de Maxwell. Es común en el manejo del plano complejo separar la parte real de la imaginaria en una ecuación compleja, esto se logra multiplicando por el complejo conjugado del denominador en la ecuación (1.22), entonces tendremos:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = G \frac{(\omega\lambda_c)^2}{1+(\omega\lambda_c)^2} + iG \frac{\omega\lambda_c}{1+(\omega\lambda_c)^2}, \quad (1.23)$$

En donde  $G'(\omega)$  es llamado el *modulo de almacenamiento o elástico* y  $G''(\omega)$  el *modulo de pérdida, disipación o viscoso*:

$$G'(\omega) = G \frac{(\omega\lambda_c)^2}{1+(\omega\lambda_c)^2}, \quad (1.24)$$

y

$$G''(\omega) = G \frac{\omega\lambda_c}{1+(\omega\lambda_c)^2}. \quad (1.25)$$

Estas expresiones describen la dependencia del esfuerzo con la frecuencia respecto a la deformación. Es común representarlas como dos módulos los cuales determinan las

componentes del esfuerzo en fase con la deformación aplicada (Modulo de almacenamiento y disipación) y la componente fuera de fase en 90°. Las funciones tienen ciertas particularidades.

En una grafica Log-Log en la curva de módulos Vs. Frecuencia el modulo de disipación  $G''$  aumenta linealmente con una pendiente de 1 conforme la frecuencia aumenta. En un punto máximo el modulo de disipación cruza con el de almacenamiento  $G'$  para después decaer a cero. El máximo en el modulo de disipación y el cruzamiento con el de almacenamiento ocurre en  $\lambda_c$ . Dicho comportamiento se muestra en la Ilustración 1.9.

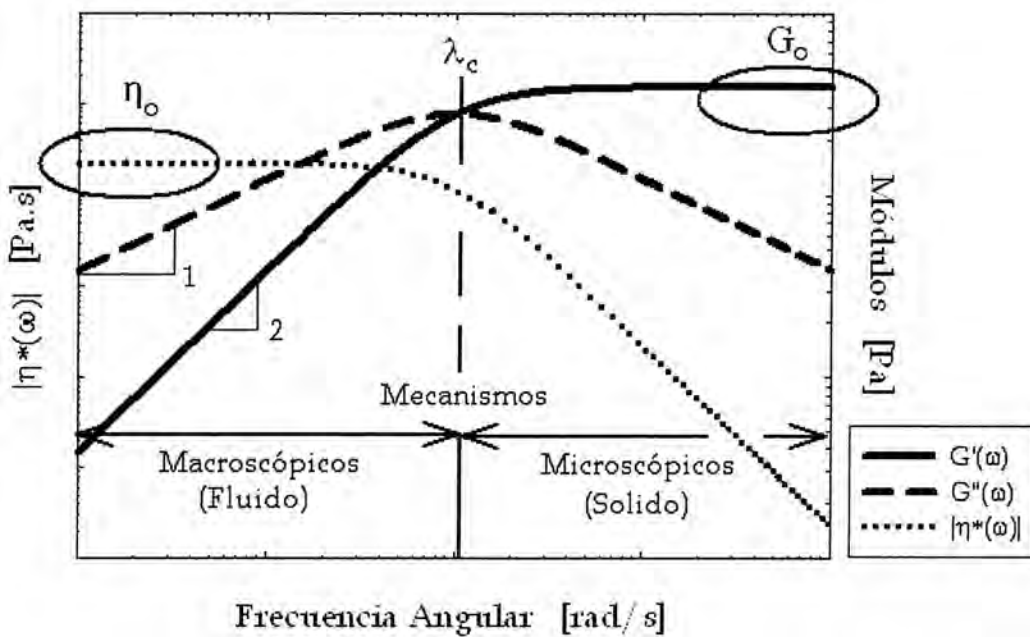


Ilustración 1.9. Respuesta a frecuencia del modelo de Maxwell.

El modulo de almacenamiento aumenta linealmente con una pendiente de 2 y se refleja en  $\lambda_c$  para después tender a un valor máximo; conforme la frecuencia aumenta al infinito el modulo complejo y  $G'(\omega)$  se igual a la constante de proporción del resorte  $G$ .

$$G^*(\omega \rightarrow \infty) = G'(\omega \rightarrow \infty) = G \tag{1.26}$$

El ángulo de fase cambia con la frecuencia como se muestra en la figura 1.9. Conforme la frecuencia aumenta la muestra se vuelve más elástica. Así la diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación se reduce. Una característica importante que podemos obtener de la respuesta dinámica del modelo viscoelástico, es la llamada *viscosidad dinámica*.

Existe una analogía entre las mediciones de dinámicas oscilatorias y en flujo. La relación entre el esfuerzo y la deformación define al modulo complejo:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (1.27)$$

Usando la relación de la ecuación (1.16) tendremos

$$\sigma^* = \left[ \frac{G'(\omega) + iG''(\omega)}{i\omega} \right] \dot{\gamma}^* \quad (1.28)$$

En donde el término entre corchetes es el análogo de la viscosidad por que relaciona el esfuerzo de corte con la razón de corte. Podemos expresarla en término de notación compleja o viscosidad dinámica  $\eta^*(\omega)$ :

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (1.29)$$

El termino en fase con la velocidad de deformación esta relacionado con el modulo de pérdida y el término fuera de fase esta relacionado con el modulo de almacenamiento:

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} = G \frac{\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad (1.30)$$

y

$$\eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} = G \frac{\omega\lambda^2}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad (1.31)$$

Estas funciones tienen algunas características importantes. Conforme la frecuencia aumenta la función  $\eta'(\omega)$  va de un valor máximo y en el infinito se torna a cero. Mientras que conforme la frecuencia disminuye a cero dicha función se iguala con la viscosidad compleja en un valor máximo y constante.

$$\eta^*(\omega \rightarrow 0) = \eta'(\omega \rightarrow 0) = \eta, \quad (1.32)$$

Esto significa que para un modelo de Maxwell sencillo es posible remplazar  $\eta$  por  $\eta(0)$ , lo que indica que la viscosidad dinámica en el límite de bajas frecuencias se obtendrá la viscosidad del fluido en el amortiguador newtoniano. Así tendremos una descripción de respuestas experimentales a través de la aplicación de deformaciones. Es posible construir de manera semejante en la aplicación de esfuerzos. Por ejemplo la aplicación de un esfuerzo oscilante a una muestra y obteniendo una respuesta de deformación oscilante.

### Referencias

1. Resnick, H., *Física*. 10 ed. Vol. 1. 1999.
2. Serway, R.A.e.a., *Física*. 5 ed. 2001.
3. *Glosario de terminología reológica*, in *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2002.
4. Askeland, D.R., *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 3 ed.
5. Jones, M.F.A.a.D.R.H., *Reprinted from engineering materials I*. 2 ed. 1996.
6. Larson, R.G., *The structure and rheology of complex fluids*. 1 ed. 1999.
7. Reiner, M., *The Deborah Number*. *Physics Today*, 1964. **17**: p. 62.
8. Hughes, J.W.G.a.R.W., *Rheology for Chemists an introduction*. 2000. p. 103.

## 2. Aspecto Experimental

En este capítulo se describen los aparatos de medición que se utilizaron para el desarrollo de este trabajo de tesis. Mediciones de viscosidad, esfuerzos, módulos elásticos, etc., son llevados a cabo utilizando dos reómetros: a deformación controlada, y otro a esfuerzo controlado; su principio de medición es descrito en este capítulo en la sección 2.1. En la sección 2.2, se describen las celdas de medida utilizadas en reometría y las implicaciones que tienen sobre las muestras. En la sección 2.3 se detalla el sistema polimérico del cual fue objeto de estudio para este trabajo y se da una breve explicación del proceso de síntesis para la obtención de este polímero. Así como también se explican los tipos de espectroscopias usadas en este polímero para su caracterización. Y por último en la sección 2.4 se dará a detalle la preparación de muestras de este polímero para las cuales fueron hechos los experimentos.

### 2.1. Reometría

La determinación de las propiedades mecánicas (viscosidad, elasticidad) de los materiales es muy importante, ya que mucho de los productos de uso cotidiano están basados en estas propiedades. Por ejemplo, en el shampoo para el lavado del cabello, es muy importante la consistencia de éste, ya que si se coloca mucho tiempo en el sol (e. g. de Hermosillo) tiende a ser más fluido y esto puede ocasionar que se deje de utilizar. El aspecto en ese caso es de pasar de una consistencia (cremosa o gel) a una más fluida. De manera similar sucede con las cremas de rasurar, yogurt, etc.

Para poder tener un mayor control de esas propiedades es necesario llevar a cabo estudios a más profundidad. Para ello comúnmente se utilizan diversos aparatos de medición tales como el viscosímetro de Ostwald, Ubbelohde que son aparatos de medida muy sencillos. O utilizando equipo más sofisticado como puede ser: reómetros de capilar, a esfuerzos controlados, a deformación controlada, etc. Estos equipos de medida se basan en determinar la relación entre la deformación y el esfuerzo aplicado. Una de las relaciones más sencillas es la Ley de Hooke válida para sólidos perfectos.

En materiales no tan idealizados, se obtiene una relación lineal (análoga a la ley de Hooke) en una primera aproximación, sin embargo en general son pocos los materiales que pueden ser descritos utilizando una ley tipo Hooke, como es el caso de soluciones poliméricas, soluciones de surfactantes, polímeros en estado fundido, etc.

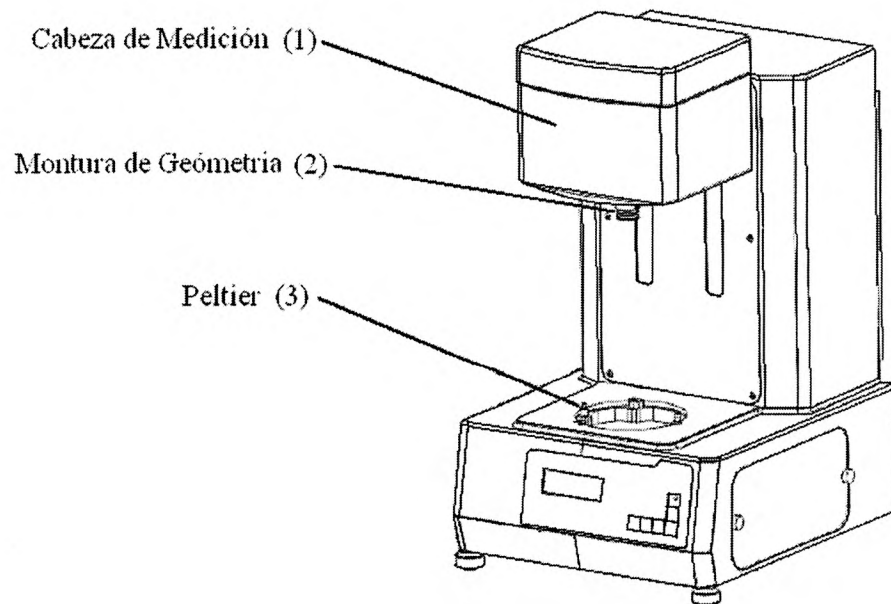
Regresando con los equipos de medida, se puede decir que actualmente los aparatos más utilizados para determinar las propiedades reológicas de los materiales son los reómetros.

En la actualidad se encuentran diferentes tipos de reómetros (*de la etimología rhéos = corriente o flujo y métron = medida*) clasificados en instrumentos de control de calidad o de instrumentos de investigación. Los reómetros de control de calidad son utilizados en mayor frecuencia en el área de industria, estos no tienen una geometría de corte controlada, lo que significa que las velocidades de corte no están definidas en las mediciones y por lo tanto uno no obtienen las viscosidades intrínsecas del material si no una viscosidad relativa, útil en los procesos industriales de control de calidad. Estos tipos de viscosímetros suelen ser económicos y simples en comparación con los instrumentos de investigación, en la Ilustración 2.1 se muestran un par de estos reómetros de la compañía Brookfield.



**Ilustración 2.1.** Viscosímetros a) Mod. DV-III ultra; capacidad de medición de  $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $320\text{ kPa}\cdot\text{s}$ . b) Mod. R/S Plus Controlled Stress Rheometer con una capacidad de medición de  $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$  hasta  $30\text{ kPa}\cdot\text{s}$ .

En los reómetros utilizados para la investigación si se cuenta con geometrías de corte controlada como son: *plato-plato*, *cono-plato* y *cilindros concéntricos*, solo por mencionar algunas. Esto significa que pueden ser controladas las velocidades de corte y además variadas, para así obtener viscosidades a diferentes velocidades de corte. En la *sección 2.2* discutiremos a detalle las diferentes geometrías, usos y características. La Ilustración 2.2 muestra el funcionamiento de un reómetro el cual se basa en inducir una *torca* controlada a través de la *cabeza de medición (1)* con la cual se pueden inducir en el material esfuerzos de corte o deformaciones de corte controladas por medio de la *geometría (2)* utilizada. Para lograr un equilibrio térmico en la muestra se usa lo que se conoce como “*Peltier*” (3) que consta de una placa plana (en el caso de cono-plato o plato-plato, en cilindros concéntricos el mismo cilindro hace la función de peltier) en donde puede ser controlada la temperatura.

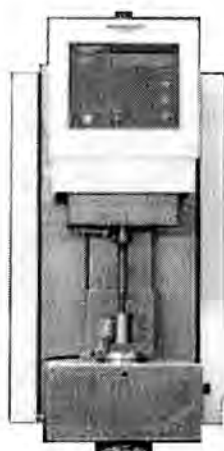


**Ilustración 2.2.** Esquema de funcionamiento del reómetro: (1) cabeza de medición la cual induce una torca controlada, (2) montura de la geometría por donde se le induce la torca para transferir esfuerzos o deformaciones a la muestra, (3) el Peltier permite mantener y variar diferentes rangos de temperatura.

En el laboratorio de reofísica de la Universidad de Sonora, se cuenta con dos tipos de reómetros para la investigación.: uno a esfuerzo controlado y el otro a deformación



controlada. El reómetro de la compañía Rheometric Scientific © modelo SR5 es el que actualmente se cuenta y que funciona a esfuerzo controlado. Además nos permite concatenar la técnica de birrefringencia y dicroísmo con las de reometría. El otro equipo de medición, es de la compañía Physica © modelo MCR 300, trabaja a deformación controlada utilizando un adaptador de conversión electrónica de esfuerzo a deformación, reduciéndose el tiempo de pasaje (Ilustración 2.3). Este es un reómetro de control de deformaciones y también permite hacer mediciones de reo-dispersión con la adaptación del láser en geometría de plato-plato y cilindros concéntricos.



a) Modelo SR5



b) Modelo MCR 300

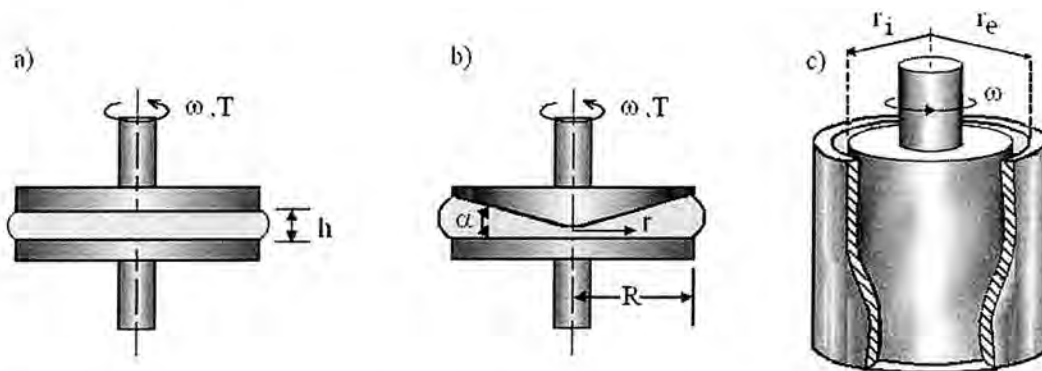
**Ilustración 2.3.** a) Modelo SR5 aplica una torca para controlar esfuerzos en el material. b) Modelo MCR 300 aplica una torca controlando la deformación en la muestra.

Los experimentos realizados para la elaboración de esta tesis, se hicieron en el reómetro MCR 300 para las muestras de polímero asociativo (PA 20K 18C) y en el reómetro SR5 se usó para las muestras de polímero sin modificar (PEG 20,000 gr/mol). Antes de decidir que reómetro utilizar se realizaron experimentos en ambos reómetros de una misma muestra bajo las mismas condiciones en diversas ocasiones y con diferentes parámetros. Los resultados mostraron que la diferencia en los resultados no excedía el 1% el cual lo asociábamos a que las características de las geometrías usadas no eran iguales. Esto nos indica que no existe una dependencia con el tipo de geometría, en

otras palabras no hay un deslizamiento de la muestra sobre las paredes de la geometría utilizada.

## 2.2. Geometrías

En los reómetros utilizados en investigación se utilizan las geometrías mencionadas en la sección 2.1 (plato-plato, cono-plato y cilindros concéntricos) los cuales se muestran en la Ilustración 2.4.



**Ilustración 2.4. Geometrías: a) plato-plato; útil en muestras viscosas, b) cono-plato; proporciona gradientes de velocidades uniformes, c) cilindros concéntricos; especial para muestras muy diluidas que requieren de ser contenidas, al reducir el área de contacto con la muestra se incrementa el esfuerzo.**

Existen además de estas, geometrías como la de vaina, cilindros descentrados, etc [1].

Las mas utilizadas suelen ser las antes mencionadas, cada una de ella posee características diferente a las otra, sus ventajas y desventaja (las cuales se mencionan mas adelante) según el tipo y característica de la muestra empleada.

### 2.2.1. Geometría: Plato-Plato.

Esta geometría tiene la ventaja de usar poco volumen de muestras ( $\approx 2ml$ ) esto dependerá del diámetro del plato. Dado el diseño, esta geometría puede alcanzar velocidades de corte  $\dot{\gamma}$  por encima de 25,000 1/seg. Sin embargo una de las desventajas que presenta son efectos de borde debido a las fuerzas centrífugas en la muestra. Esto hace que las mediciones de la viscosidad varíen si no se tiene la debida precaución de cargar con la misma cantidad de muestra la celda de medición. Otro de los inconvenientes de usar esta geometría es la alta viscosidad de las muestras para que las mediciones puedan ser confiables. Esto tiene que ver con la sensibilidad del equipo de medición, ya que al estar delimitada la sensibilidad del equipo, la forma de resolver este problema es el de aumentar el área de contacto con la muestra.

Para el caso del reómetro MCR 300, la geometría plato-plato tiene un diámetro de 50mm, y el espaciamento o “gap” necesario es de 1mm, lo que requiere aproximadamente 1.96ml de muestra.

Las variables mecánicas se calculan de la siguiente manera:

La deformación máxima alcanzada:

$$\gamma_{\max} = \frac{1}{10} \cdot \frac{R}{h} \cdot \varphi,$$

En donde R es el radio del plato, h es el gap plato-plato utilizado y  $\varphi$  el ángulo de deflexión.

La velocidad de corte máxima:

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{2\pi}{60} \cdot \frac{R}{h} \cdot n,$$

donde  $n$  es la velocidad.

Otra cantidad en términos de la velocidad es frecuencia angular:

$$\omega = \frac{2\pi}{60} \cdot n,$$

por ultimo, el esfuerzo de corte máximo:

$$\sigma_{\max} = \frac{2}{1000} \cdot \frac{T}{\pi R^3},$$

donde  $T$  es la torca aplicada.

### 2.2.2. Geometría: cono-plato.

Esta geometría es una de las utilizadas, por su característica de cono, permite dar a la muestra una velocidad de corte uniforme, una de las desventajas al igual que la geometría plato-plato es el riesgo a sufrir efectos de borde, los cuales distorsionarían las medidas de las viscosidades. Estos efectos de borde incluyen flujos secundarios en espacio donde se ubica la muestra, y movimientos de la muestra a causa de las fuerzas centrífugas. Este es un problema real, para muestras que contengan solventes corren el riesgo de sufrir efectos de evaporación. Para evitar esto se cuenta con una celda térmica. La cual cubre completamente la geometría, en su interior esta rodeada de un material absorbente el cual se humedece. Por desgracia esta celda no es 100% efectiva, pero representa una opción útil.

Los rangos de velocidades corte alcanzados para esta geometría, oscila entre 0.1 1/s y 1000 1/s.

Las características de la geometría cono-plato usada en el reómetro MCR 300, posee un diámetro de 50mm y una inclinación de 0.02 radianes. El volumen de muestra requerida es de 0.57ml en un gap de 0.049mm.

La deformación aplicada en la geometría cono-plato varía de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{18}{\pi} \cdot \frac{\varphi}{\alpha},$$

Donde  $\alpha$  es el ángulo del cono (ver ilustración 2.4).

La velocidad de corte, esta dado:

$$\dot{\gamma} = 6 \cdot \frac{n}{\alpha}.$$

Mientras que el esfuerzo varía como:

$$\sigma = \frac{1}{1000} \cdot \frac{3T}{2\pi \cdot R^3},$$

En el caso de la frecuencia angular, varia de la misma forma que en la geometría plato-plato.

### 2.2.3. Geometría: Cilindros concéntricos.

La geometría de cilindros concéntricos también conocida como copa y aguja. Tiene una velocidad de corte uniforme a través de la muestra, siempre y cuando se cumpla la relación entre los radios de ( $r_e/r_i > 0.95$ ). La ventaja de esta geometría es que los efectos debido a las fuerzas centrífugas se ven reducidos por la característica de que en los cilindros la muestra esta contenida. Además, al estar contenida, el contacto de la muestra con el aire se reduce, disminuyendo efectos de evaporación del solvente.

Esta geometría cubre un rango de velocidades de corte mucho más amplio, de 0.01 1/s a 100,000 1/s.

La principal desventaja es la cantidad de muestra requerida para llenar el espacio entre cilindros. Las características de esta geometría son las siguientes (ver ilustración 2.5): diámetro interno  $D_i = 32mm$ , diámetro externo  $D_e = 36mm$ , por lo tanto la relación entre radios es ( $r_e/r_i = 1.125 > 0.95$ ).

Los parámetros de medida para esta geometría son las siguientes:

Para la deformación se tiene que:

$$\gamma = \frac{1}{10} \cdot \frac{1 + \delta^2}{\delta^2 - 1} \cdot \varphi,$$

donde  $\delta = \frac{r_e}{r_i}$ .

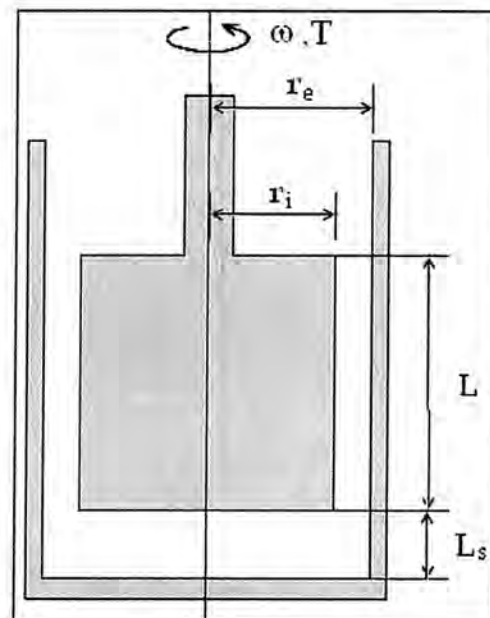
La velocidad de corte:

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi \cdot n}{30} \cdot \frac{1 + \delta^2}{\delta^2 - 1}.$$

Mientras que el esfuerzo de corte varía como:

$$\sigma = \frac{1 + \delta^2}{2000 \cdot \delta^2} \cdot \frac{T}{2\pi L \cdot r_i^2 \cdot C_L},$$

en donde  $L = 16.5mm$  es la longitud del cilindro interno, y  $C_L$  un factor de corrección empírico con valor 1.



**Ilustración 2.5.** Representación grafica de la celda de medición, cilindros concéntricos.

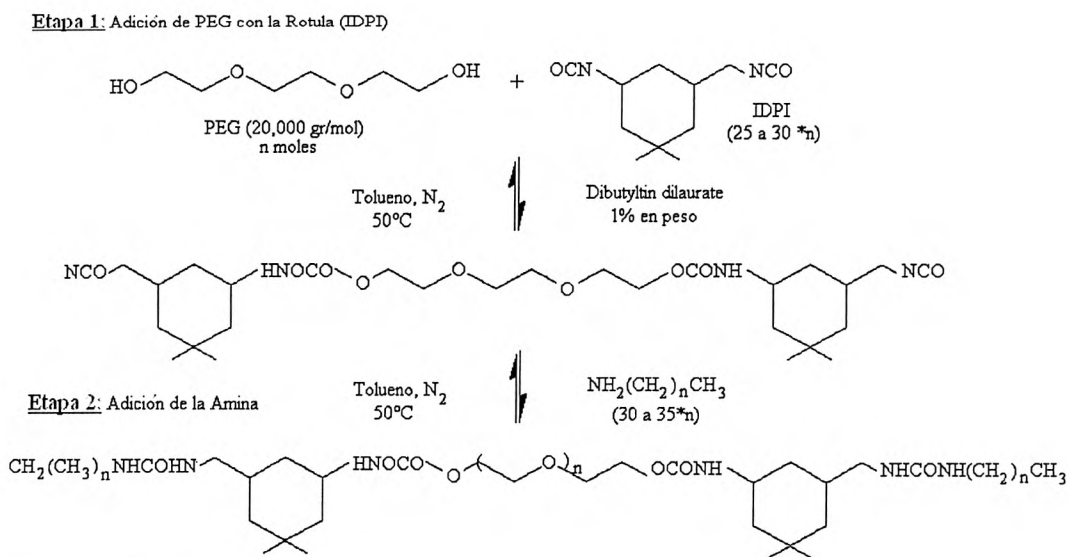
La distancia  $L_s$  es el espaciamiento entre ambos cilindros, el cual se calcula como:

$$L_s = 3(r_e - r_i).$$

Para un mejor estudio de las diferentes geometrías y sus respectivas características, recomiendo consultar el libro de reología del autor Macosko [2].

### 2.3. Síntesis de polímero.

El material del cual esta siendo objeto de estudio para la realización de esta tesis consiste en un *Polímero Asociativo tipo HEUR* (Hydrofobic Ethoxylated Urethane). La síntesis [3] de este material se logro con la ayuda y colaboración de la Dra. Rosa Elena Navarro Gaurtrín investigadora de tiempo completo en el Departamento de Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, encargada del Laboratorio de Química Supramolecular y de la colaboración de Maribel Dessens. Este polímero asociativo consiste en una cadena central de polímero lineal: *polietilenglicol (PEG 20,000 gr/mol)* con aminas de 18 Carbonos (*Octadecilamina*) unidas a sus extremos a través de rotulas químicas; Diisocianato Isoforono (*IDPI*). Las condiciones bajo las cuales se llevo acabo la reacción de la síntesis fueron en *Tolueno* (libre de humedad) como medio reactivo en una atmósfera inerte de *Nitrógeno  $N_2$*  para evitar reacciones parásitas a una temperatura controlada de  $50^\circ\text{C}$ . Se utilizo como catalizador de reacción *Dibutyltin dilaurate de estaño*. En la Ilustración 2.6 se muestra un esquema químico de la síntesis del polímero asociativo.



**Ilustración 2.6.** Esquema de la síntesis de los polímeros asociativos del tipo HEUR.

Dicha síntesis consistió en dos etapas principales:

Etapa 1: Se adiciono a la cadena del polímero (PEG) las rotulas químicas (IDPI), en tolueno seco pues este solvente es menos higroscópico<sup>1</sup> que otros comúnmente usados en síntesis. La reacción se mantuvo a una temperatura de 50°C en una atmósfera inerte  $N_2$  para evitar reacciones parásitas. Se hizo uso del catalizador Dibutyltin dilaurate de estaño para mantener controlada la reacción.

Etapa 2: A las rotulas (IPDI) se le unieron las aminas (Octadecylamine) bajo las mismas condiciones de reacción que en la etapa 1 teniendo así como producto el polímero asociativo.

Al final de la reacción, el polímero se purifica varias veces en una mezcla 50/50 de éter de petróleo/Acetona y se deja secar al vacío.

Con el fin de caracterizar el producto obtenido de la síntesis se realizaron dos tipos de mediciones espectroscópicas:

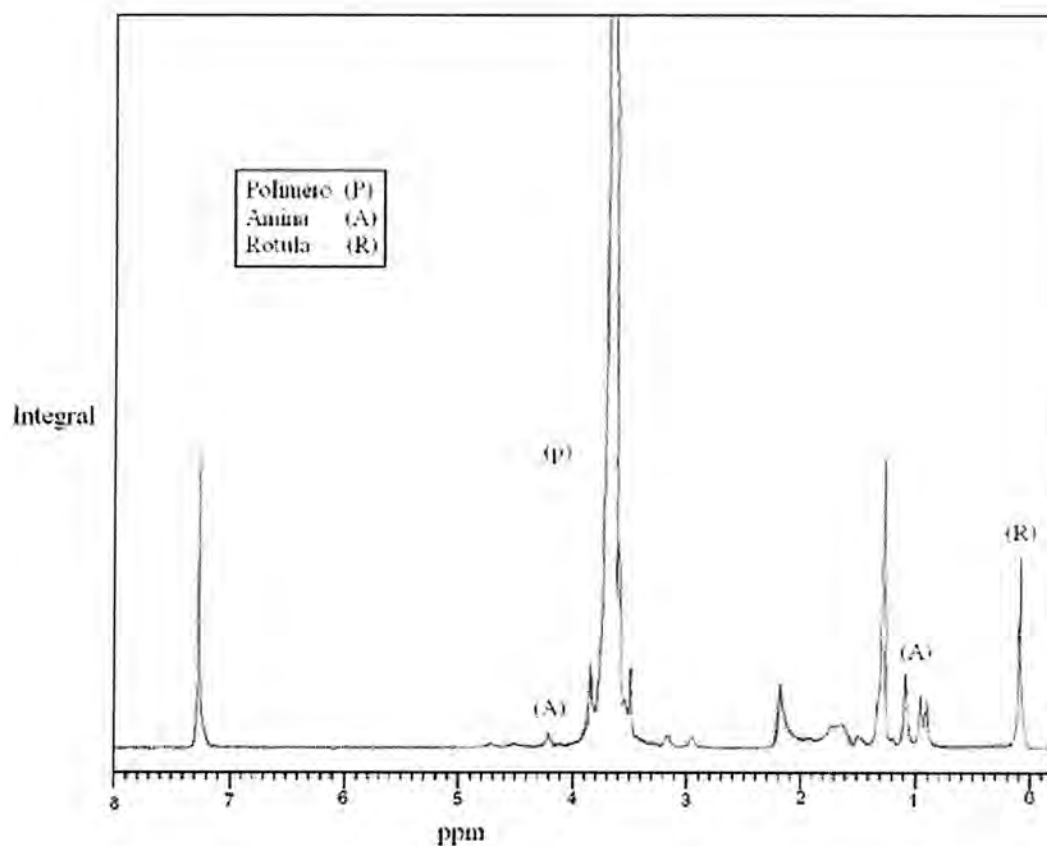
- Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La primera fue con la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), la cual nos permite determinar los componentes presentes en el producto [4] (presencia de amina, polímero, etc.). Se uso como solvente el cloroformo deuterado  $CDCl_3$  como medio en la prueba de RMN. El espectro obtenido se muestra en la Ilustración 2.7 y muestra de manera clara las señales relevantes para la caracterización del producto: Las etiquetas sobrepuestas (P, A, R) indican a que elemento del polímero asociativo se le han relacionado las señales del espectro; la etiqueta (P) nos indica los protones de la cadena

---

<sup>1</sup> La denominación **higroscópico** deriva del griego *higros* y *scopien* (= atraer agua) y se refiere a todos los compuestos que atraen agua en forma de vapor o de líquido de su ambiente.

hidro-carbonada del polímero (PEG), la (A) nos indica los protones  $CH_2$  de la amina y por ultimo (R) nos da la referencia de la rotula (IDPI).



**Ilustración 2.7.** Espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) al polímero asociativo PA20K18C; Las etiquetas hacen referencia a los elementos del polímero relacionado con las señales del espectro.

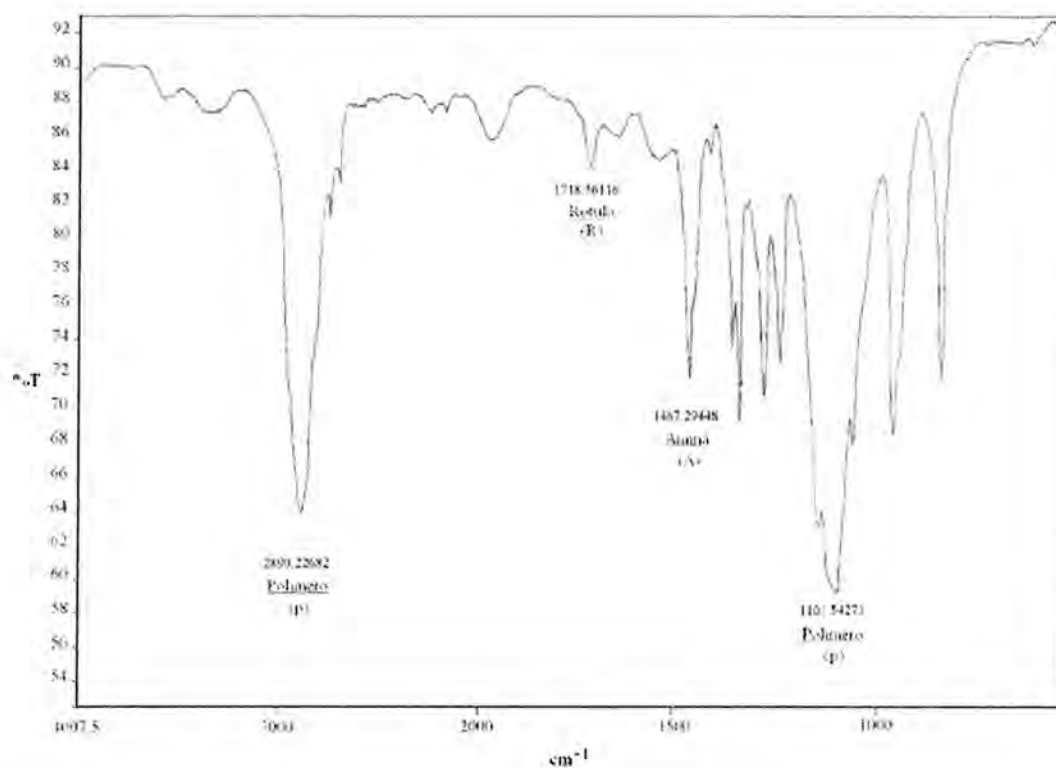
Esta técnica además de ayudar a identificar los compuestos del producto, nos ayuda a conocer si algún otro elemento ajeno a la reacción está presente en el polímero (e. g. por contaminación).

- Infrarrojo.

La prueba de infrarrojo se realizó con la ayuda de la M. en C. Hisila del Carmen Santacruz Ortega con el fin de determinar los grupos funcionales dentro del polímero y así entender mejor la estructura final del producto. La prueba se llevó a cabo con el



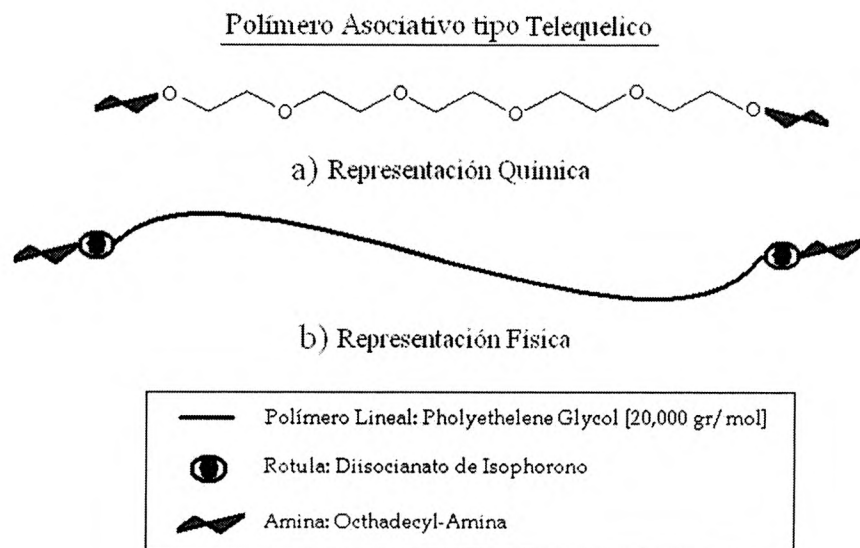
polímero seco en una pastilla de Bromuro de Potasio (KBr) pues este compuesto es invisible a la señal de infrarrojo y no altera la señal del producto. En la Ilustración 2.8 se muestra el espectro obtenido de la prueba de infrarrojo, nuevamente se hace uso de etiquetas para hacer referencia a las señales claves de los grupos funcionales presentes en el polímero.



**Ilustración 2.8.** Espectro Infrarrojo del polímero asociativo PA20K18C: las etiquetas nos relaciona los picos característicos de los grupos funcionales presentes en el polímero.

Así no solo tenemos la presencia de los grupos funcionales, si no que nos da idea de la estructura final de polímero y poder compararlo con la estructura que uno deduce al principio de la síntesis.

La estructura final del producto, es la de un polímero asociativo tipo HEUR telequelico<sup>2</sup> [5] los cuales son de la forma como se muestra en la Ilustración 2.9.



**Ilustración 2.9.** La representación grafica de los polímeros asociativo tipo tele-quelicos se muestra de dos tipos: a) representación química y b) representación física.

#### 2.4. Preparación de Muestras.

Las muestras hechas para la realización de las mediciones reológicas se hicieron una vez que el producto de la síntesis se había secado posteriormente a la síntesis en un horno sin calor al vacío. Todas las muestra fueron preparadas con agua ultra pura (18.4MΩ•cm) y las concentraciones fueron calculadas en por ciento en peso;

$$[c] = \frac{\text{peso soluto [gr]}}{\text{peso solución total [gr]}} * 100.$$

Una vez hecha la muestra se sometieron en un periodo de 10 minutos en agitación mecánica (Brotex) y por ultimo se dejo reposar en un mínimo de dos días antes de realizar alguna prueba con la finalidad de homogenizar la solución.

<sup>2</sup> Del prefijo griego tele = distancia; hace referencia a los grupos hidro-fóbicos situados a los extremos de la cadena lineal del polímero.

Se realizaron muestras de polímero sin modificar (PEG 20,000 gr/mol) con el fin de comparar los comportamientos del polímero sin los agregados químicos y el del polímero asociativo sintetizado. Las concentraciones de estas muestras son:  $[\phi]=30\%$  p/p y 35% p/p.

Las muestras hechas con el polímero asociativo sintetizados se hicieron en concentraciones de:  $[\phi]= 0.8, 1.0, 1.25, 1.75, 2.0$  y 2.5% p/p.

La conservación de las muestras se hizo en baja temperatura y en oscuridad para evitar degradación del polímero en condiciones ambientales.

## Referencias

1. Kee/Chhabra, C.D., *Rheology of polymeric systems*. 1 ed. 1997.
2. Macosko, C.W., *Rheology principles, measurements and applications*. 1 ed. 1994.
3. Meins, J.-F.L., *Estudio reométrico y reo-óptico de componentes de solución de polímeros asociativos bajo cortes*. 2000, Université Du Maine.
4. D. A. Skoog, D.M.W., *Análisis Instrumental*. 2 ed. 1989.
5. Yekta, M.A.W.a.A., *Associative Polymers in Aqueous Solution*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 1997. 2: p. 424-436.

### 3. Resultados y Discusión

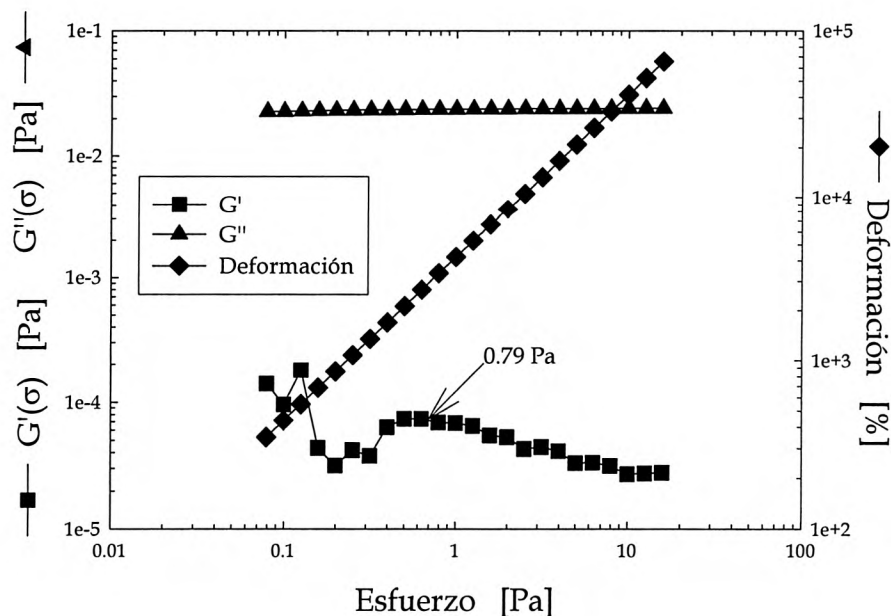
En este capítulo se presentan los resultados de reología obtenidos en los sistemas poliméricos de polietilenglicol de 20,000 gr/mol (de ahora en adelante denominado (PEG 20K) y del polímero asociativo hidrofóbicamente modificado (PA 20K 18C), con extremidades de 18 carbonos del grupo amino (ver capítulo 2). Mediciones de reología lineal y no lineal en deformación en función de la temperatura y concentración de polímero son mostradas. La primera sección se enfoca a mostrar y discutir los comportamientos reológicos del polímero sin modificar (PEG 20K). Las mediciones de reometría fueron llevadas a cabo en un reómetro marca rheometrics, modelo SR5 a esfuerzo controlado, se hicieron variaciones en la temperatura y concentración para las mediciones de barrido de esfuerzos y barrido de frecuencias. La segunda sección se enfoca a los resultados obtenidos para el polímero asociativo (PA 20K 18C). Haremos uso de la primera sección para comparar ambos sistemas a manera de contraste, de este modo se elucidará la componente polimérica y la componente asociativa en el comportamiento reológico complejo de los polímeros asociativos. En el primer apartado de la segunda sección analizaremos y discutiremos el comportamiento del módulo de almacenamiento, el de disipación y la respuesta del esfuerzo ante el barrido de deformaciones. De este modo determinaremos las regiones donde el material tendrá una respuesta lineal y no lineal. Posteriormente se mostraran los resultados de las mediciones de reometría lineal, específicamente barrido de frecuencias variando concentración de polímero y temperatura. También se mostrara el análisis hecho al comportamiento de la viscosidad en función de la concentración y del comportamiento de los modos de relajación del sistema  $G_0$ ,  $\lambda_c$  y  $\eta_0$  a diferentes temperaturas. Para finalizar la segunda sección mostraremos el ajuste teórico llevado a cabo utilizando el modelo de Maxwell (ver sección 1.3 y 1.6) sobre los resultados obtenidos para el módulo de almacenamiento, disipación y viscosidad compleja.

El capítulo finaliza en una tercera sección, en donde se analizan las mediciones de barrido de frecuencia en la región no lineal de la relación esfuerzo-deformación, es decir reometría no lineal de nuestro sistema.

### 3.1. Reometría Lineal del polímero PEG 20,000gr/mol

Con el fin de entender el comportamiento reológico del polímero asociativo decidimos hacer pruebas primeramente con el polímero sin modificar, es decir con PEG 20K a dos diferentes concentraciones 30.0% y 35.0% peso/peso (p/p). Como se mencionó anteriormente, las mediciones de este sistema se hicieron utilizando un reómetro de la marca Rheometrics modelo SR5 a esfuerzo controlado y con una geometría tipo conoplato de 40mm de diámetro con inclinación (ángulo  $\alpha$ ) de 0.02 radianes.

Con la finalidad de verificar que nos encontramos realizando las mediciones en el régimen lineal (de la relación esfuerzo-deformación; Ley de Hooke válida  $\sigma = G_0\gamma$ ), primeramente se realizó un barrido de esfuerzo a temperatura constante (25°C). El barrido de esfuerzo se realizó desde  $\sigma = 0.08$  a 16 Pa con una frecuencia angular constante  $\omega = 1$  rad/s. La gráfica 3.1 muestra la respuesta típica de los módulos elástico y viscoso a diferentes esfuerzos para el PEG 20K. En particular la gráfica 3.1 presenta los resultados a una concentración de polímero en solución acuosa de  $\phi = 35\%$  p/p.



**Grafica 3.1.** Barrido de esfuerzo para el sistema PEG 20K con una concentración de  $\phi = 35\%$  p/p a una temperatura de 25°C. Los datos para la deformación (rombos) muestran una respuesta lineal, el módulo de disipación (triángulos) muestra un plateau y el módulo de almacenamiento (cuadros) un semi-plateau en la región de 1.0 Pa.

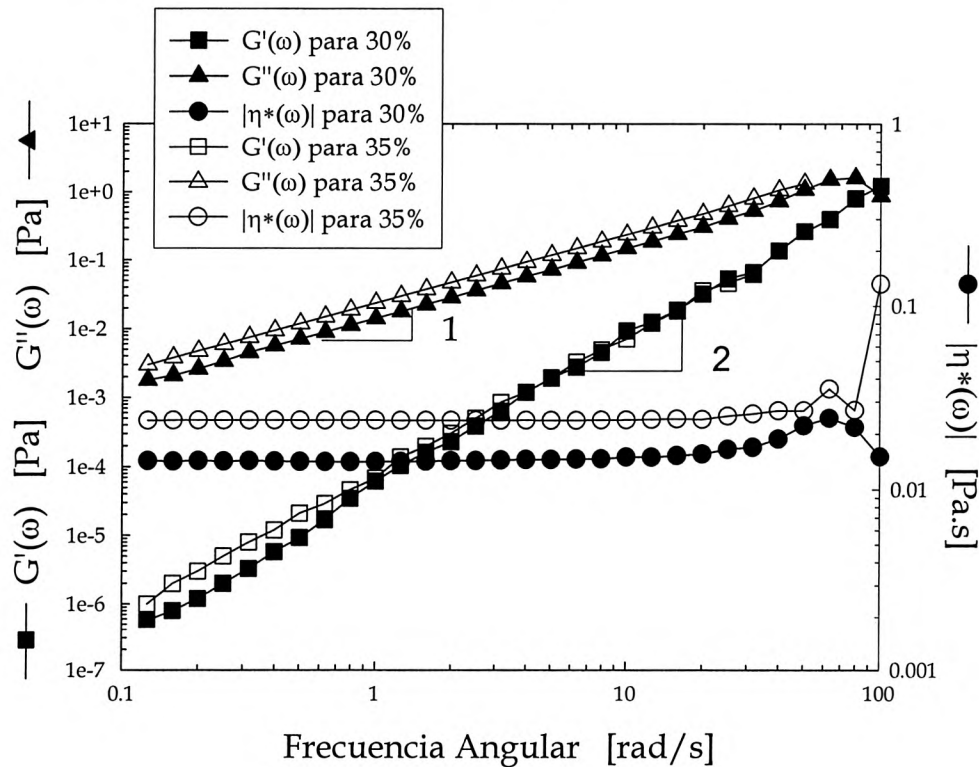
La gráfica muestra en la deformación una respuesta lineal al esfuerzo en todo el barrido, mientras que el modulo de disipación muestra un valor casi constante (plateau). El modulo de almacenamiento presenta un comportamiento regular en la región de esfuerzo, alrededor de  $\sigma = 1.0$  Pa. Valores por debajo de 0.5Pa la sensibilidad del aparato de medida es insuficiente, y por encima de 2Pa la respuesta del material es no lineal, lo cual no obedece la ley de Hooke. La pendiente en la gráfica de deformación versus esfuerzo es el inverso del modulo elástico del material, entonces para las concentración de 30.0 y 35.0% le corresponden los siguientes valores para la constante elástica:  $G_0 \approx 1.39 \times 10^{-4} Pa$  y  $2.41 \times 10^{-4} Pa$  respectivamente.

Para realizar los experimentos de barrido de frecuencia, es necesario realizar dicho barrido con un esfuerzo constante, es por eso que necesitamos primero conocer la respuesta lineal de nuestro material, para asegurar que el valor usado en el barrido de frecuencia sea en la región lineal. Del análisis de la gráfica decidimos tomar el valor de  $\sigma = 0.79$  Pa, el argumento para este valor recae principalmente en el comportamiento de la deformación, proporcional al esfuerzo. Además el comportamiento del modulo de almacenamiento  $G'(\sigma)$  y de disipación  $G''(\sigma)$ , presentaron en ese punto un plateau, mas marcado en  $G''(\sigma)$  que en  $G'(\sigma)$ . Otra consideración que se debe tener en cuenta a la hora de escoger este valor, es el de tomar un valor intermedio de estos comportamientos, es decir si escogemos el limite en donde  $G'(\sigma)$  deja de tomar el “semi-plateau” corremos el riesgo de que al variar un parámetro como la temperatura salgamos de esta región lineal y los resultados obtenidos en barrido de frecuencias no sean validos para usar algún modelo mecánico.

Una vez estudiado el comportamiento en barrido de esfuerzo de nuestro material, y habiendo determinado el valor del esfuerzo para el cual nuestro material presenta una respuesta lineal proseguimos con los experimentos de barrido de frecuencia. El mecanismo de este experimento es el de aplicar al material un esfuerzo oscilatorio, es por ello de la importancia de tener bien determinado el valor de este esfuerzo. Con ello aseguramos que los resultados que obtengamos serán en el régimen lineal.

Los experimentos de barrido de frecuencia se hicieron usando el mismo reómetro con la misma geometría que en barrido de esfuerzo (reómetro SR5, cono-plato  $D = 40$ mm,

$\alpha=0.02$  rad) para ambas concentraciones  $\phi=30\%$ ,  $35\%$  p/p. Las condiciones del experimento fueron las siguientes: se realizo un barrido de frecuencias de  $\omega=0.1$  a  $100$  rad/s aplicando un esfuerzo constante de  $\sigma=0.79$  Pa, para diversas temperaturas ( $10^\circ$ ,  $13^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $20^\circ$  y  $25^\circ\text{C}$ ) y para una rampa logarítmica de la frecuencia, en donde se monitorearon tanto modulo de almacenamiento  $G'(\omega)$ , el de disipación  $G''(\omega)$  como la magnitud de la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)|$ . La grafica 3.2 muestra los resultados para ambas concentraciones a la temperatura constante ( $25^\circ\text{C}$ ), obtenida para los módulos y la viscosidad compleja.  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$ ,  $|\eta^*(\omega)|$ .



**Grafica 3.2.** Barrido de frecuencia para la solución de PEG 20K en la concentración  $[\phi]=30\%$  p/p (figuras rellena) y  $35\%$  p/p (figura vacía) a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . El modulo de almacenamiento (cuadrados) presenta una pendiente aproximada de 2 para ambas concentraciones, el modulo de disipación (triángulos) responde linealmente con una pendiente 1 y la magnitud de la viscosidad compleja (círculos) presenta un plateau para ambas concentraciones.

De la grafica 3.2 observamos comportamientos muy definidos para las tres funciones, El modulo de almacenamiento con su respuesta menos marcada, presenta una pendiente aproximada de 2, mientras que en el modulo de disipación su respuesta bien definida tuvo

una pendiente de 1. Para frecuencias mas altas, los módulos no alcanzan a intersectarse entre si y si utilizamos el modelo de Maxwell, esto se interpretaría como el tiempo característico de relajación del material. Continuar con frecuencias más altas para observar el posible cruce entre módulos implica enfrentarnos con problemas de inercia entre el material y la geometría, esta inercia comienza a detectarse alrededor de  $\omega = 100$  rad/s.

El comportamiento de la magnitud de la viscosidad compleja, fue la de un plateau para ambas concentraciones, si tomamos la viscosidad a frecuencia cero, entonces la viscosidad de nuestro material seria:

- $|\eta^*(\omega \rightarrow 0)| = 0.01434$  pa.s para 30% p/p
- $|\eta^*(\omega \rightarrow 0)| = 0.02376$  pa.s para 35% p/p'

en donde apreciamos el efecto de la concentración en la viscosidad, para la concentración de 35% p/p la viscosidad es 65 veces mayor que la de 30% p/p. Se debe tener en cuenta que para el análisis de estas tres funciones, el comportamiento en la pendiente 2 y 1 para el modulo de almacenamiento y de disipación respectivamente, son característicos en modelos de sistemas poliméricos simples (sin modificar) pero también para modelo mecánicos como el descrito en el capítulo 1. Ejemplos de estos modelos son: Rouse, Zimm y Reptación para dinámica de polímeros y Maxwell para modelar la parte mecánica ([1], [2], [3], [4]). Este comportamiento se presenta a frecuencias bajas en donde los tiempos correspondientes a estas frecuencias son largos (recordando que  $\lambda = 1/\omega$ ). Estos tiempos largos se asocian a procesos de relajación macroscópica del material.

La característica que diferencia a los modelos, es el comportamiento que presentan después del cambio de pendiente presentado a frecuencias intermedias o altas, para Rouse el cambio de pendiente toma un valor de 1/2 para ambos módulos, para Zimm el cambio es de 2/3 y reptación en el modulo de almacenamiento toma un plateau a frecuencias medias y después cambia a una pendiente de 1/2. Y por ultimo recordando la teoría del modelo de Maxwell del capítulo 1 retomamos el plateau del modulo de almacenamiento a frecuencias altas y el cambio de signo de la pendiente del modulo de disipación haciendo que tienda a cero a frecuencias altas.

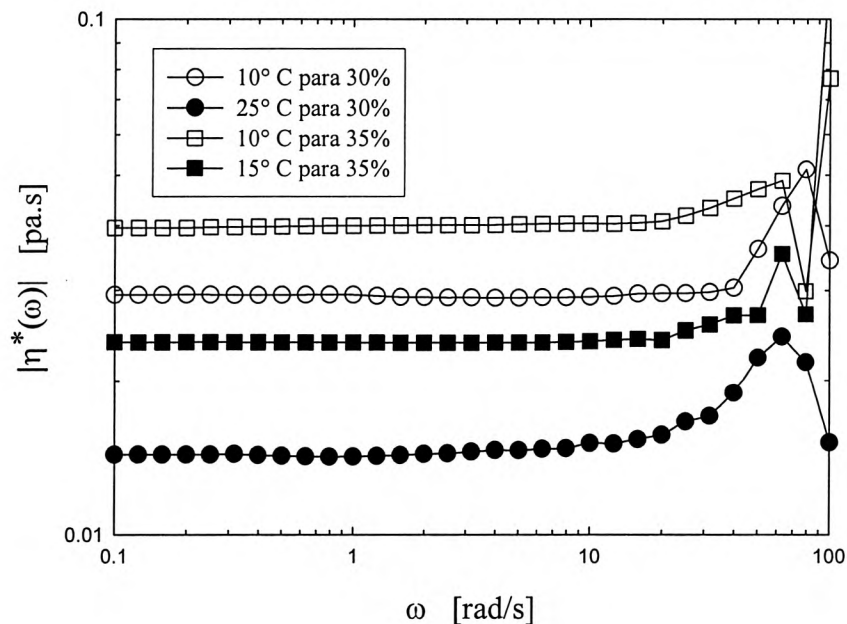
No es mi intención entrar en discusión en estos modelos, al mencionarlos solo quiero ilustrar la idea de no poder asociar el comportamiento del PEG 20K a algún modelo



conocido. *A priori* sabemos que tenemos en solución el polímero simple y la obtención de los comportamientos de  $G'(\omega)$ , y  $G''(\omega)$  nos refuerza la confianza en la técnica de reología y de los resultados obtenidos

Para una explicación a más profundidad se recomiendan los siguientes libros [1] y [5].

Los comportamientos de  $G'(\omega)$ , y  $G''(\omega)$  se mantuvo presente al hacer los experimentos de barrido de frecuencia a diferentes temperaturas. Para representar el comportamiento de estas funciones a diferentes temperaturas, decidimos escoger la función de la magnitud de la viscosidad compleja, dado que el plateau nos indica el valor exacto de la viscosidad y su variación en función de la temperatura indicaría los cambios del sistema. En la Grafica 3.3 se muestra la magnitud de la viscosidad compleja para las temperaturas de 10°C y 25°C a dos concentraciones,  $\phi = 30\%$  p/p y 35% p/p.

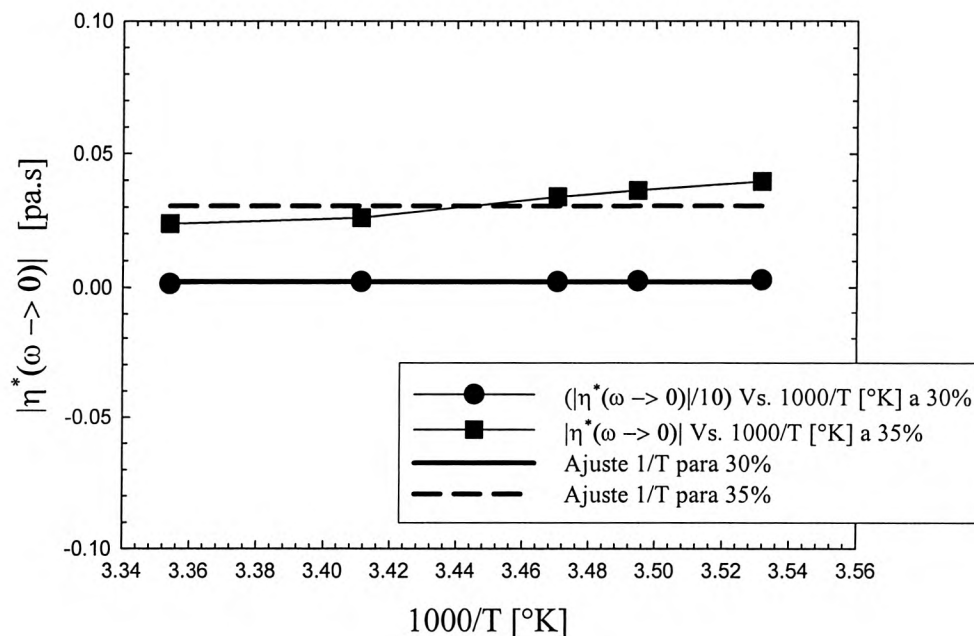


**Grafica 3.3.** La viscosidad a frecuencia cero aumenta para temperaturas bajas y concentraciones altas, las temperaturas graficadas son: 10°C (sin relleno) y 25°C (rellenas) en las concentraciones de 30% p/p (círculos) y 35% p/p (cuadros).

Las dos temperaturas utilizadas (10°C y 25°C) son representativas para las demás temperaturas.

Con el fin de entender la variación de la viscosidad a frecuencia cero en función de la temperatura, se hizo un análisis de los datos graficando en escala lineal-lineal los datos obtenidos para la viscosidad a frecuencia cero en el eje vertical, contra  $1000/T$  [ $^{\circ}\text{K}$ ] en el eje horizontal. Al analizar la tendencia de las viscosidades a frecuencia cero en función del inverso de la temperatura, podremos determinar los efectos de la temperatura sobre la viscosidad predichos para sistemas poliméricos simples.

La gráfica 3.4 muestra esta tendencia para las viscosidades complejas a frecuencia cero en función del inverso de la temperatura. Los puntos son los valores de estas viscosidades en las temperaturas ( $10^{\circ}$ ,  $13^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  y  $25^{\circ}\text{C}$ ) y las líneas representan el ajuste de la función  $1/T$ ; Los valores de las viscosidades para la concentración de 30% y su respectivo ajuste están reducidas un décimo de su valor original para apreciar mejor la tendencia de estas dos concentraciones (ver referencias [1] y [2])



Grafica 3.4 Las viscosidades complejas a frecuencia cero muestran una tendencia de  $1/T$  en función de la temperatura, característico en polímeros. Los círculos representan a las viscosidades en la concentración de 30% donde la línea sólida es su respectivo ajuste  $1/T$ , mientras que los cuadros representan la concentración de 35% donde la línea recortada es su correspondiente ajuste  $1/T$ .

*A priori* sabíamos que el sistema está constituido por polímero y la realización de estos experimentos afianzaron la confianza en la técnica al corroborar tendencias de este tipo de sistema. Con la información de la viscosidad a frecuencia cero, y la tendencia de esta a variar  $1/T$  en función de la temperatura podemos hacer las comparaciones con el sistema asociativo (PA 20K 18C).

## 3.2. Reometría Lineal para el Polímero Asociativo 20,000gr/mol con Aminas de 18 Carbonos

### 3.2.1. Barrido de deformación a temperatura constante

Recordemos que en la primera sección, antes de comenzar hacer experimentos de reometría lineal al polímero solo (PEG 20K), se realizaron barridos de esfuerzos para determinar la región lineal y no lineal, es decir, la región de respuesta lineal del esfuerzo y deformación. Las mediciones para el polímero fueron realizadas en el reómetro SR5 que tiene la particularidad de controlar el esfuerzo, de ahí su nombre (Strees Rheometer 5).

Para poder hacer la analogía en los experimentos con el polímero asociativo PA 20K 18C utilizando el reómetro MCR 300 (Modular Compact Rheometer 300), realizamos un barrido de deformaciones, recordando que el modelo MCR 300 controla la deformación aplicada, y así obtener una curva de esfuerzo versus deformación de donde determinaremos el valor para la deformación que será aplicada en los experimentos de barrido de frecuencia en la región lineal y no lineal de la respuesta del material.

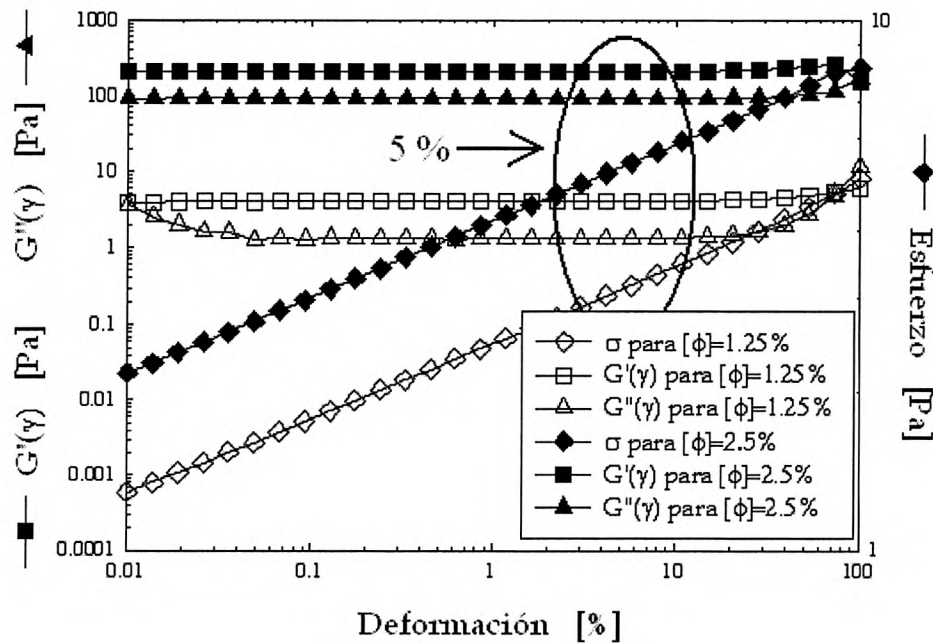
Los experimentos se llevaron a cabo con la geometría cono-plato de 50mm de diámetro con una inclinación de 0.02 radianes a una temperatura de 25°C para las diferentes concentraciones (0.8, 1.0, 1.25, 1.75, 2.0 y 2.5% p/p).

Si bien se utilizaron todas estas concentraciones para la realización de este trabajo de investigación, decidimos presentar solo los resultados de reometría lineal de las concentraciones 1.25 a 2.5% p/p.

Los resultados de las concentraciones omitidas 0.8% p/p y 1.0% p/p mostraban un comportamiento particular debido a los efectos de la dilución de las soluciones. Dichos

comportamiento pudiera ser tomado en cuenta para un futuro trabajo de tesis y comprendidos del punto de vista macroscópico y microscópico con la ayuda de la técnica complementaria Micro-Reología<sup>1</sup>.

Las condiciones de los experimentos constaron de un barrido de deformación,  $\gamma$ , entre 0.01 y 100% con una frecuencia angular constante,  $\omega$ , de 10 rad/s. La gráfica 3.5 muestra los resultados de estas mediciones.



**Grafica 3.5.** Curva de esfuerzo vs. deformación a 25°C para polímero asociativo 20K 18C: la relación entre esfuerzo y deformación se mantuvo lineal en todas las concentraciones siguiendo el patrón de las concentraciones representativas:  $[\phi] = 1.25\%$  (sin relleno) y  $2.5\%$  (con relleno).

El esfuerzo requerido para la deformación tuvo un comportamiento lineal para todas las concentraciones y seguían las mismas tendencias que las concentraciones representativas ( $\phi = 1.25\%$  p/p y  $2.5\%$  p/p). Al graficar el módulo de almacenamiento y el de disipación en función de la deformación, se obtuvo un Plateau en la región de 0.1-

<sup>1</sup> Técnica experimental que complementa la parte macroscópica de la reología de los materiales de un punto de vista microscópico por medio de dispersión dinámica de luz.

20% de deformación; El valor del modulo elástico se mantuvo por arriba del modulo de disipación para todas las concentraciones. Este resultado indica que el polímero asociativo presenta un comportamiento elástico predominante sobre el viscoso.

De los resultados que se obtuvieron en el barrido de deformaciones, se decidió escoger el valor de 5% para la deformación, pues en este punto el comportamiento del esfuerzo fue lineal y el de los módulos de almacenamiento y disipación fueron constante. Este valor de deformación se utilizara para realizar los experimentos de barrido de frecuencia, con esto aseguramos que las mediciones se harán en el régimen lineal, condición necesaria para el uso del modelo de Maxwell o Kevin-Voigt.

### 3.2.2. Barrido de Frecuencias a temperatura constante (25°C).

Las mediciones de barrido de frecuencia para el polímero asociativo se realizaron en el reómetro MCR 300 con la geometría cono-plato de 50mm de diámetro y una inclinación de 0.02 radianes.

Después de las mediciones de barrido de deformaciones y con el valor de la deformación en el régimen lineal bien determinado, se prosiguió con las mediciones de barrido dinámico de frecuencias. Al cargar la muestra de la solución a diferentes concentraciones se hacia siempre la primera medición a temperatura ambiente (T=25°C). Las condiciones del experimento fue la de un barrido de frecuencia,  $\omega$ , de 0.1 a 100 rad/s con una deformación constante aplicada,  $\gamma$ , del 5%. En la gráfica 3.6 se muestra el resultado de esta medición para una concentración representativa de 2.0% p/p en la que se muestra el modulo de almacenamiento, el de perdida y la magnitud de la viscosidad compleja en función de la frecuencia.

El comportamiento en frecuencia de las todas las concentraciones fueron similares a la concentración de 2.0% p/p. Este comportamiento esta caracterizado por un plateau para el modulo de almacenamiento  $G'(\omega)$  a frecuencias altas. Recordando que el plateau nos indica la elasticidad del material  $G_0$  (modulo elástico). Esto es

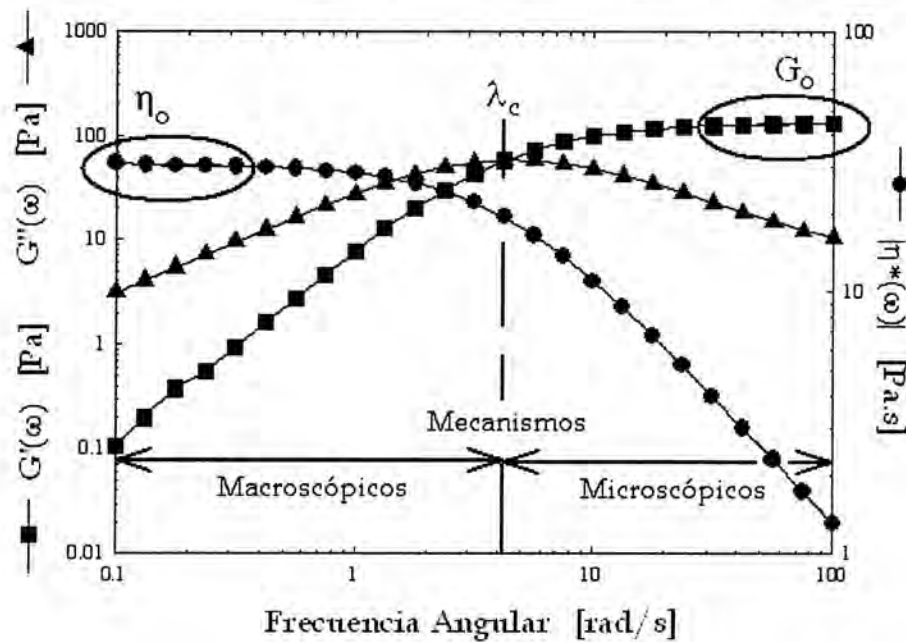
$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = G_0,$$

Se le asocia ala elasticidad del resorte Hookeano del modelo de Maxwell. El modulo de disipación  $G''(\omega)$  presenta un cruzamiento característico con el modulo de

almacenamiento, de este cruce obtenemos el tiempo característico  $\lambda_c = \frac{1}{\omega|_{G'=G''}}$  del material. Por ultimo, la magnitud de la viscosidad compleja presenta un plateau a frecuencias bajas, de donde obtenemos la viscosidad del material  $\eta_0$ :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} |\eta^*(\omega)| = \eta_0,$$

asociada también al fluido en el amortiguador Newtoniano del modelo de Maxwell.



**Grafica 3.6.** Barrido dinámico de frecuencia para PA 20K 18C [φ]=2.0% a 25°C; el modulo de almacenamiento (cuadros) muestra un plateau a frecuencias altas, el modulo de disipación (triángulos) muestra un cruzamiento en  $\omega=4.2$  rad/s y la magnitud de la viscosidad compleja (círculos rojos) muestra un plateau a frecuencias bajas.

Para la descripción del modelo de Maxwell solo se requiere conocer dos de los tres parámetros característicos  $\lambda_c$ ,  $G_0$  y  $\eta_0$ . Con estos tres parámetros se tiene bien caracterizado reológicamente al material. En la Tabla 3.1 se muestran los valores de estos parámetros para las diferentes concentraciones; los valores de  $\eta_0$  y  $\lambda_c$  se obtuvieron de los datos obtenidos de las mediciones, el valor de  $G_0$  se calculo con el

uso del modelo de Maxwell con la ecuación (1.11) [6], y se comparo con el obtenido en la medición. El contraste entre el valor de la constante elástica obtenida experimentalmente y teóricamente se representa con el porcentaje de error.

Temperatura = 25° C					
Concentración [%]	$ \eta^*(\omega \rightarrow 0) $ [Pa.s]	$\lambda_C$ [s]	$G'(\omega \rightarrow \infty)$ [Pa]	$G_0 = \eta_0 / \lambda_C$ [Pa]	Error [%]
1.25	1.14	0.1219	8.67	9.35	7.3
1.75	11.4	0.1960	56.8	58.16	2.3
2.0	31.1	0.2354	130	132.11	1.6
2.5	71.5	0.2643	269	270.52	0.6

**Tabla 3.1** Valores de la viscosidad a frecuencia cero, tiempo característico y modulo elástico obtenido en las mediciones de barrido de frecuencias para las diferentes concentraciones de PA 20K 18C. También se calcula el valor de la constante elástica del resorte para un modelo simple de Maxwell y se obtiene el error entre el valor experimental y el teórico.

Por la descripción de los valores en la Tabla 3.1 se puede apreciar el efecto de la concentración en el comportamiento macroscópico de un material viscoelástico, conforme la concentración aumenta apreciamos el incremento en la viscosidad y la elasticidad del material, esto macroscópicamente se ve reflejado en la apariencia de la muestra, de pasar de una solución semi-espesa para concentraciones bajas a un gel sólido para concentraciones altas. Además el aumento en los tiempos característicos, nos afianza esta apariencia, recordando que los tiempos largos están asociados a mecanismos macroscópicos del material.

Recordemos que el tiempo característico esta relacionado con la relajación del material y la primera suposición es el pensar que lo que hagamos macroscópicamente al material se refleja directamente en las micro-estructuras del mismo. Para frecuencias bajas se obtienen tiempos largos involucrados en procesos macroscópicos de relajación, e inversamente para frecuencias altas le corresponden tiempos cortos para procesos microscópicos (e. g. la creación de uniones entre agregados).

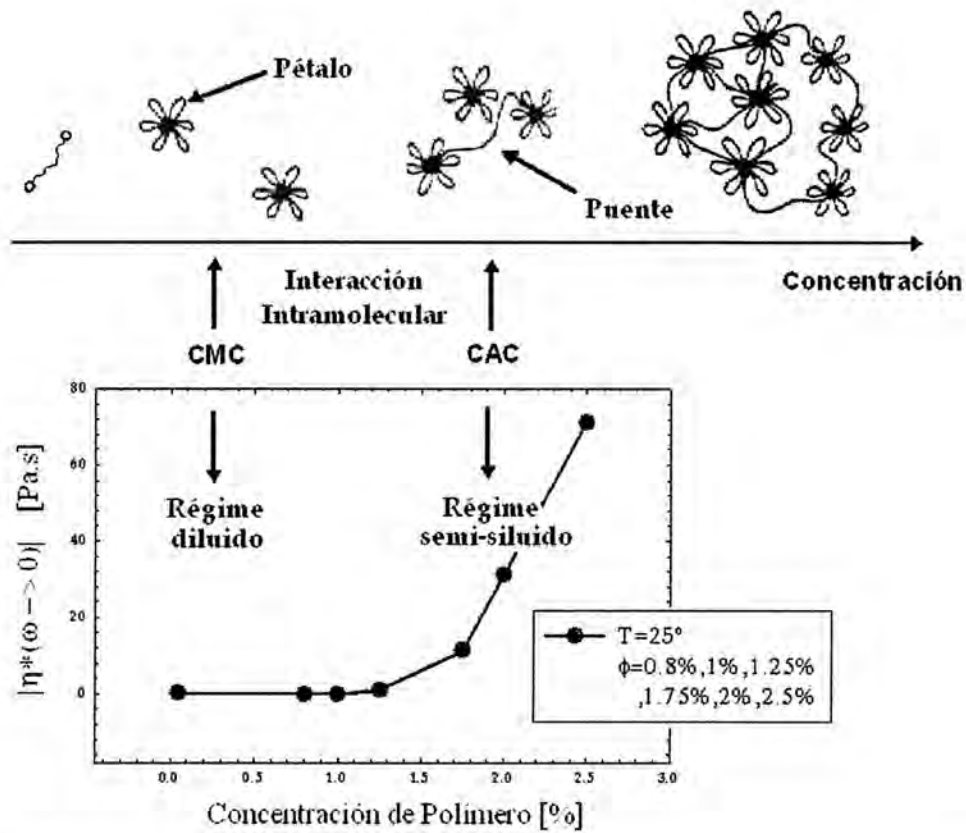
Para nuestro material el efecto de la concentración en los tiempos característicos se observaban directamente en la reducción de la frecuencia angular, aumentando así el proceso macroscópico de relajación, un modo de comprobación es el valor de error estimado para la concentración más alta.

### 3.2.3. Viscosidad Vs. Concentración para PA 20K 18C: T=25°C

Como se sabe, la viscosidad del agua es de 1 cp (1 centipoise = 1 mili pascal segundo) a 23°C. Al concentrar la solución con polímero asociativo e ir monitoreando la viscosidad de este, notamos que a bajas concentraciones (régimen diluido) se obtiene la viscosidad cercana a la del agua, hasta llegar a un punto umbral donde la viscosidad se dispara conforme se concentra (régimen semi-diluido). No hay que confundir el aumento de viscosidad en función de la concentración del PEG y del PA. Para el sistema polimérico, PEG, el pasaje del régimen diluido al semi-diluido es asociado al mecanismo de entrelazamiento entre las cadenas de polímero, y para el sistema asociativo, PA, el pasaje de un sistema diluido a un sistema semi-diluido se da por medio de la agregación. Así la evolución de este aumento de viscosidad se le asocia a la formación de agregaciones de las micro-estructuras conforme el solvente se satura de estas. En la gráfica 3.7 se muestra la variación de la viscosidad a frecuencia cero en función de la concentración para el polímero PA 20K 18C a la temperatura de [T]=25°C. Las concentraciones usadas fueron  $\phi=0.8, 1.0, 1.25, 1.75, 2.0, 2.5\%$  p/p y la del agua puesta como referencia.

En la misma ilustración se esquematiza la posible evolución del polímero asociativo lineal en la solución. El régimen diluido esta conformado desde la aparición de una cadena aislada de polímero en la solución hasta la formación de agregados de varios de estos polímeros aislados formando así micro-estructuras. A este punto se le conoce como *concentración micelar critica* (CMC). En este punto las micro-estructuras se encuentran muy alejadas una de la otra como para formar un efecto apreciable en la viscosidad. La distancia mínima requerida para la unión de estas micro-estructuras y así poder formar cúmulos, es de la longitud aproximada de la cadena lineal del polímero.





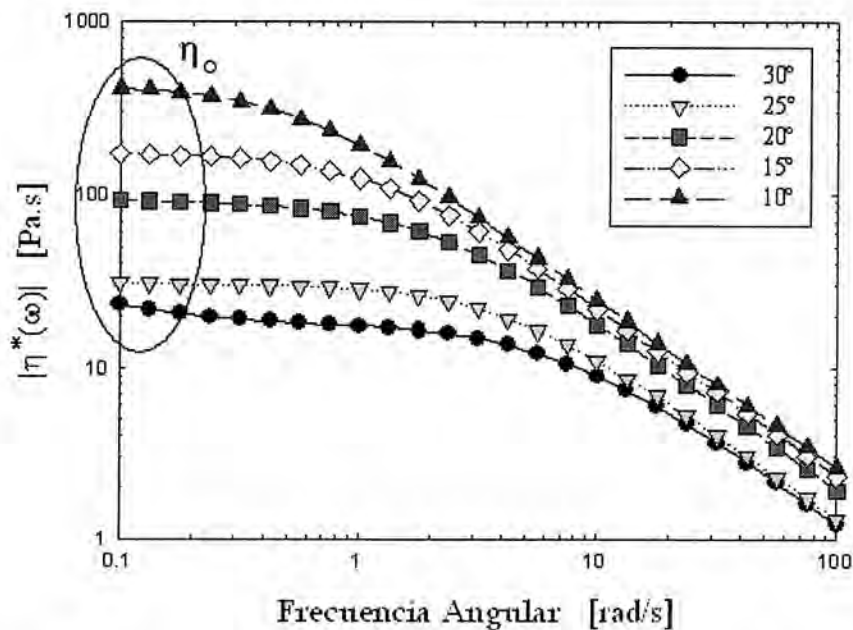
**Grafica 3.7.** Representación esquemática del aumento de la viscosidad en función de la concentración de polímero asociativo (PA 20K 18C). La parte inferior corresponde a las mediciones de las viscosidades medidas a una temperatura de 25°C; Hasta la concentración de 1.25% se muestra un comportamiento en el régimen diluido pasando a un régimen semi-diluido, y están confrontadas con la parte esquemática.

Al punto de la concentración donde estas uniones se dan y afectan notoriamente la viscosidad del sistema se le conoce como *concentración de agregación crítica* (CAC). En este punto la apariencia macroscópica de la solución resulta ser la de un gel físico [7].

### 3.2.4. Variación de temperatura en barrido de frecuencias.

Una vez observado el comportamiento del material en deformación aplicada en oscilaciones a temperatura ambiente  $T=25^{\circ}\text{C}$ , se prosiguió en hacer el barrido de frecuencias a diferentes temperaturas. Esto con el fin de estudiar el efecto de la temperatura sobre los modos de relajación del sistema.

La temperatura vario desde  $T=10^{\circ}$  hasta  $30^{\circ}\text{C}$  para las diferentes concentraciones y las condiciones del experimento fueron: Un barrido de frecuencias 0.1-100 rad/s con una deformación constante aplicada del 5% y una geometría cono-plato de 50 mm de diámetro con inclinación de 0.02 radianes. Además se utilizo una trampa de humedad para reducir la perdida del solvente por evaporación. En la Grafica 3.8 se muestra los resultados de esta medición en una concentración representativa  $\phi=2.0\%$  p/p. La grafica muestra la viscosidad compleja en función de la frecuencia angular a diferentes temperaturas.



**Grafica 3.8.** En la grafica se muestra la viscosidad compleja en función de la frecuencia angular a diferentes temperaturas,  $10^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$  para la muestra PA 20K 18C ( $\phi=2.0\%$ ). La dependencia de la temperatura es similar para el resto de las concentraciones: La viscosidad aumenta al disminuir la temperatura.

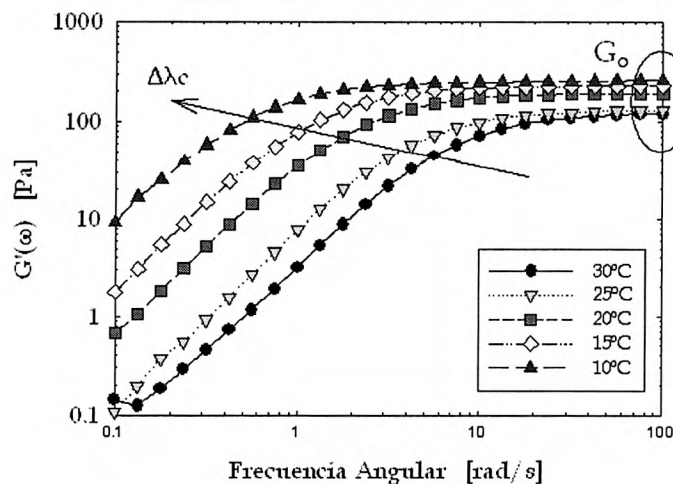
El comportamiento de la viscosidad a diferentes temperatura se mantiene para las diferentes concentraciones, lo mismo para el modulo de almacenamiento. La viscosidad

compleja a frecuencia cero en función de la temperatura, presenta un incremento conforme la temperatura disminuye, de igual forma lo hace la constante elástica  $G_0$  (Modulo de almacenamiento a frecuencias grandes). Microscópicamente, este efecto esta asociado a la disminución de la energía térmica en el sistema. Al disminuir, las interacciones de asociatividad (puentes de enlace entre flores) se ven reducidas, causando una rigidez del sistema.

En la Grafica 3.9 se muestra al modulo de almacenamiento en función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

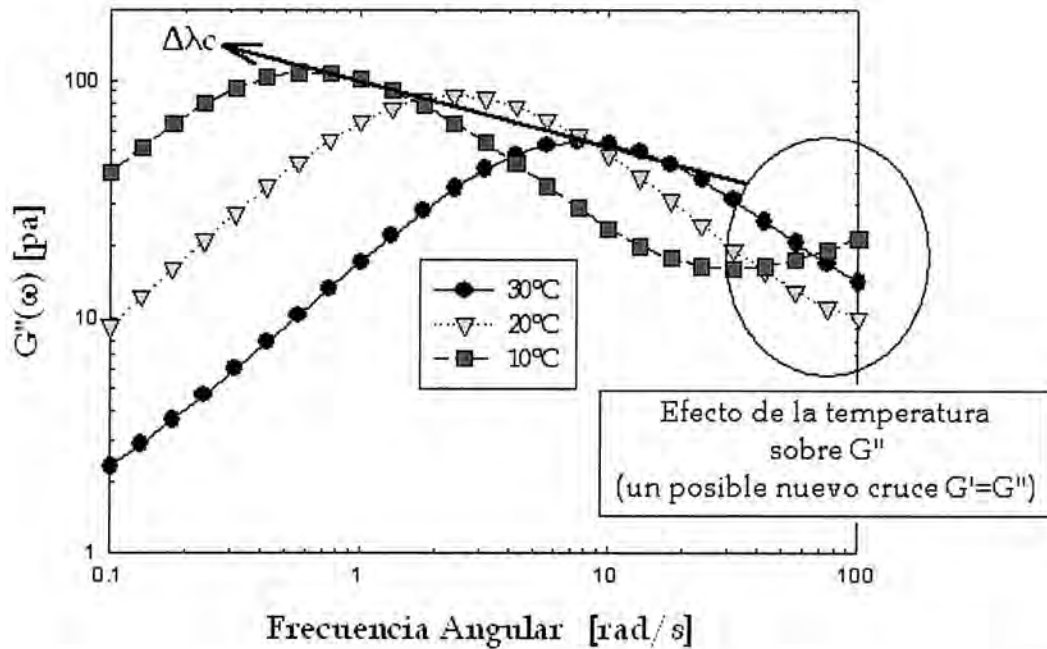
Como observamos en la grafica, también el tiempo característico se ve modificado por la temperatura, conforme la temperatura disminuye el punto de cruce entre el modulo de almacenamiento y el de disipación se reduce a frecuencias mas bajas dando así tiempos característicos mas largos.

Los comportamientos para la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)|$  y el modulo de almacenamiento  $G'(\omega)$  no mostraron cambios en la forma de sus curvas, el efecto de la temperatura sobre el modulo de disipación hace que el cruce de este modulo con el de almacenamiento se de a frecuencias cada vez menores y modifica la forma de la curva a frecuencias altas.



**Grafica 3.9.** Variación del modulo de almacenamiento en función de la frecuencia a diferentes temperaturas. Observamos el incremento de la constante elástica conforme disminuye la temperatura. La flecha nos indica la dirección de crecimiento del tiempo característico en función de la temperatura.

En la Grafica 3.10 se aprecia estos cambios de forma inducido por la temperatura en el modulo de disipación. Se escogieron tres temperaturas representativas dentro del rango,  $T = 10^\circ, 15^\circ$  y  $30^\circ\text{C}$  para mostrar el efecto de la temperatura sobre  $G''(\omega)$ .



**Grafica 3.10.** En la grafica se muestra el modulo de disipación en función de la frecuencia a diferentes temperaturas representativas:  $10^\circ, 15^\circ$  y  $30^\circ\text{C}$ . La temperatura reduce la tendencia al cruce de los módulos de almacenamiento y disipación a frecuencias menores, y al modulo de disipación le modifica la forma de la curva característica.

La flecha nos indica la dirección del incremento del tiempo característico conforme la temperatura disminuye. Si comparamos la condición de la curva a la temperatura de  $30^\circ\text{C}$  con la de  $10^\circ\text{C}$  notaremos como la reducción en la temperatura arquea la curva de  $G''(\omega)$  a frecuencias altas haciéndolo tender aun posible segundo tiempo característico. Recordemos que la tendencia del modulo de disipación a frecuencias altas, es la de tender a cero.

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G''(\omega) = 0$$

Si pudiéramos abrir el campo de frecuencias mas allá de los 100 rad/s posiblemente podríamos determinar el origen del tiempo de relajación inducido por la disminución de la temperatura. Desafortunadamente el hacer barridos a frecuencias más grandes

provoca problemas de inercia entre la geometría y la muestra, haciendo que los datos obtenidos no sean confiables.

Un segundo tiempo característico nos habla de otro modo de relajación del sistema a nivel microscópico además del ya conocido. La limitante de la inercia a altas frecuencias nos obliga hacer otros tipos de experimentos y el uso de diferentes técnicas para conocer mejor la naturaleza de estos procesos que inducen dicha relajación en el material.

### 3.2.5. Energías de Activación: Ley de Arrhenius

En la sección 3.2.4 obtuvimos la respuesta de nuestro material a deformaciones oscilantes, y medimos el efecto de la temperatura a estas respuestas. Al analizar los datos obtenidos en los experimentos de barrido de frecuencia a diferentes temperaturas, notamos que las tendencias de los modos de relajación  $G_0$ ,  $\eta_0$  y  $\lambda_c$  podían ser expresadas siguiendo la forma de la ley de Arrhenius (3.1). Esto nos permite expresar los datos en una cantidad que no cambie con este parámetro (temperatura), y permita escalar y definir mejor a nuestro material usando la conocida *Ley de Arrhenius*. Esta ley permite estudiar los modos de relajación del material en función de la temperatura y de su *Energía de Activación*<sup>2</sup>.

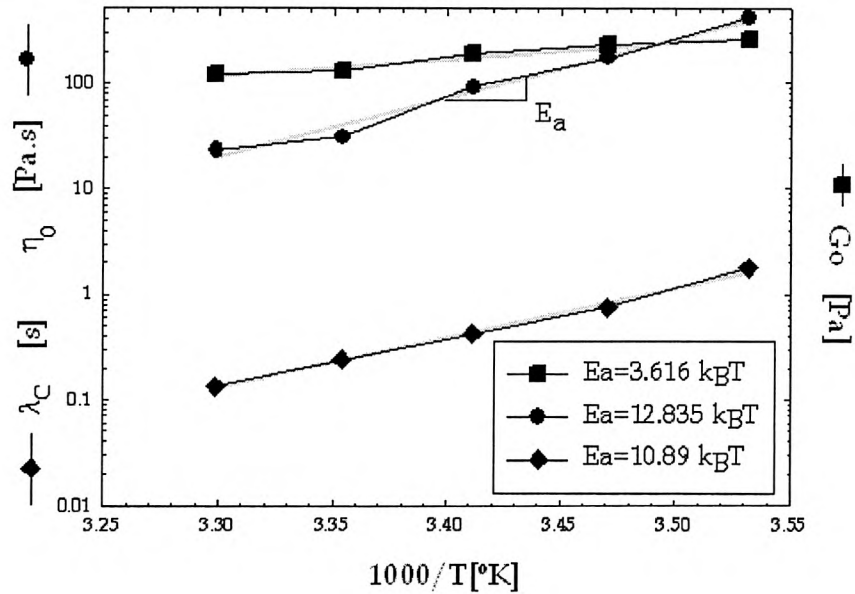
Es pertinente aclarar que la Ley de Arrhenius es usada en los procesos químicos, la energía de activación involucrada en esta ley se refiere a la energía mínima para iniciar una reacción. Sin embargo a nosotros nos ayuda a comprender mejor al material y nos permite clasificarlo por su energía de activación. La ecuación de Arrhenius es de la siguiente forma:

$$\tau_R = Ae^{-\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (3.1)$$

---

<sup>2</sup> Es la energía mínima requerida para iniciar un proceso (e. g. la relajación de un material a nivel microscópico)

en donde  $\tau_R$  es el modo de relajación ( $\eta_0$ ,  $\lambda_C$  ó  $G_0$ ) medido a la temperatura  $T$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann ( $1.3806503 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) y  $E_a$  es la energía de activación.  $A$  es una constante, particularmente para este tipo de sistema,  $A$  pierde sentido físico al ajustar los datos con la ecuación (3.1), es por eso que nos referimos al comportamiento de los modos a diferentes temperatura como una tendencia tipo ley de Arrhenius. En la Grafica 3.11 se muestra graficado los tres diferentes modos de nuestro material en función de  $1000/T$  [ $^{\circ}\text{K}$ ], el uso del millar es con el fin de reescalar los valores, y el cambio de escala en la temperatura es para ser coherente con las unidades de energía de activación. Las escalas se muestran lineal para el eje horizontal y logarítmico para el eje vertical.



**Grafica 3.11.** Los símbolos cuadrados representan la constante elástica a diferente temperatura. Los círculos, representan la viscosidad a frecuencia cero, y los rombos los tiempos característicos. Sus respectivas líneas son los ajustes en donde se obtiene la energía de activación de la pendiente para cada modulo.

El valor de la energía de activación la obtenemos a partir de la pendiente de la recta ajustada a los valores de los diferentes módulos; los valores de estas pendientes son de  $3.616 K_B T$  para la constante elástica,  $12.835 K_B T$  para la viscosidad a frecuencia cero y  $10.89 K_B T$  para el tiempo característico. Rubinstein encontró en su trabajo publicado en

1999 [7] que para energías de activación menores a  $19 K_b T$  el material podía ser clasificado como un gel físico débil.

### 3.2.6. Ajuste Teórico del modelo de Maxwell.

Hasta este punto hemos hecho uso del modelo de Maxwell para interpretar todos los resultados experimentales. ¿Pero que tan bien se ajusta Maxwell a la realidad?, para responder a esta pregunta tomamos los resultados de una concentración representativa y graficamos los módulos de almacenamiento, de disipación y la viscosidad compleja en función de la frecuencia angular.

Si recordamos las ecuaciones (1.26) y (1.32) que involucra las funciones mencionadas:

$$G'(\omega) = G_0 \frac{(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2};$$

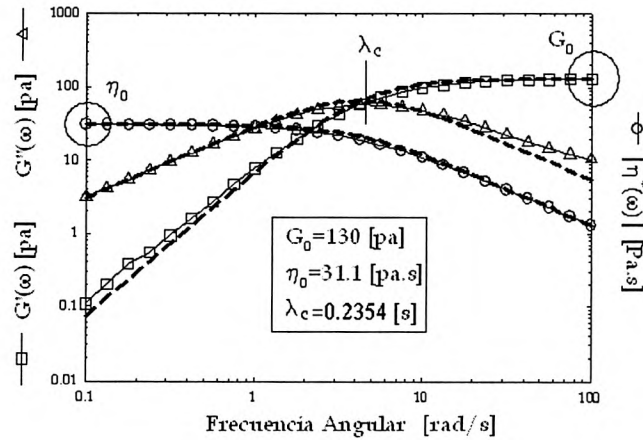
$$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2};$$

$$|\eta^*(\omega)| = \left| \frac{G''(\omega)}{\omega} - i \frac{G'(\omega)}{\omega} \right|,$$

podremos observar que para hacer dicho ajuste es necesario la información de los valores del módulo elástico y el tiempo característico los cuales los obtuvimos en las mediciones.

En la Grafica 3.12 se muestra los resultados obtenidos para la muestra de PA 20K 18C con una concentración 2.0% p/p a una temperatura constante de 25°C. Los valores usados para el ajuste fueron:  $\eta_0 = 31.1 [Pa.s]$ ,  $\lambda_c = 0.2354 [s]$ ,  $G_0 = 130 [Pa]$ .

De la grafica se puede observar como el ajuste coincide para casi toda la función de viscosidad compleja, para el modulo de almacenamiento el ajuste es bueno a frecuencias altas y el de disipación funciona bien a frecuencias bajas.



**Grafica 3.12.** Los símbolos representan los resultados experimentales: el módulo de almacenamiento (cuadros), el módulo de disipación (triángulos) y la viscosidad compleja (círculos). Las líneas representan el ajuste hecho con un modelo simple de Maxwell usando los valores de los módulos obtenidos en el experimento.

Este ajuste nos da la idea de lo bien que Maxwell puede representar al material viscoelástico, pudiera ser que este ajuste se adecue mejor usando el modelo de *Maxwell Generalizado*<sup>3</sup> haciendo uso de mas de un conjunto de resorte-amortiguador.

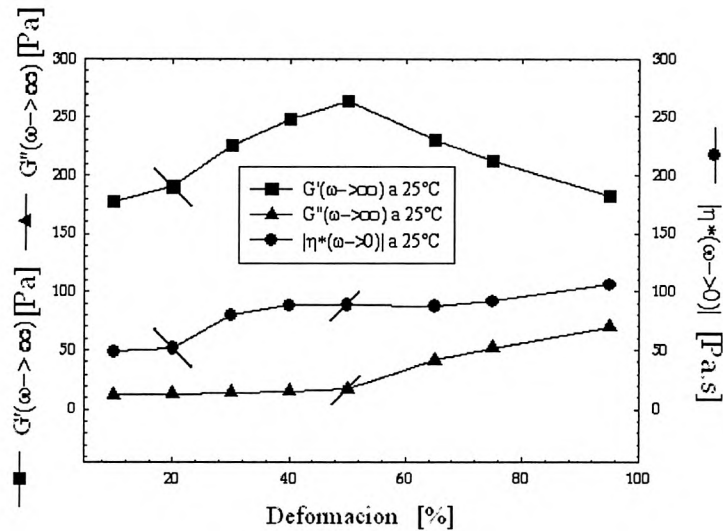
### 3.3. Reometría No Lineal

Con el fin de entender mejor el comportamiento de nuestro material, realizamos experimentos de barrido de frecuencia fuera de la región lineal; es decir el valor constante de deformación aplicada en los experimentos de barrido de frecuencias se varió desde el régimen lineal hasta la parte no lineal (Grafica 3.5) de la respuesta del esfuerzo a la deformación aplica.

En la Grafica 3.13 se muestran los resultados de este análisis.

<sup>3</sup> El modelo de Maxwell Generalizado hace referencia a mas de un arreglo resorte-pistón con su viscosidad, tiempo característico y constante elástica independiente una del otro. Dando así un efecto resultante debido a la contribución independiente de cada arreglo.





**Grafica 3.13.** En la grafica se muestra la variación de los valores de los módulos  $G'$  (cuadros) y  $G''$  (triángulos) a frecuencias altas y de la viscosidad a frecuencia cero (círculos), en un barrido de frecuencias fuera del régimen lineal a la temperatura constante de 25°C para la concentración de 2.0% p/p.

De este análisis podemos observar que mientras estamos en el régimen lineal el comportamiento de las tres funciones se muestran sin variación considerable, al pasar el régimen lineal el modulo de almacenamiento comienza a incrementar a la par de la viscosidad, sin embargo el modulo de disipación persiste en su comportamiento. Esto nos indica que el aumento de la viscosidad es debido meramente a la contribución del modulo de almacenamiento.

Al pasar por una deformación umbral (alrededor de  $\gamma=50\%$ ) el modulo de almacenamiento comienza a decaer abruptamente, en contraparte el modulo de disipación cambia su comportamiento aumentando gradualmente haciendo que la viscosidad pase de un plateau mantenido por el modulo de almacenamiento a un incremento, ahora propiciado por el modulo de disipación.

## Referencias

1. Edwards, M.D.a.S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*. 1989.
2. Larson, R.G., *The structure and rheology of complex fluids*. 1 ed. 1999.
3. Macosko, C.W., *Rheology principles, measurements and applications*. 1 ed. 1994.
4. Larson, R.G., *Constitutive equations for polymer melts and solutions*. 1 ed. 1998.
5. Strobl, G., *The Physics of polymers*. second edition ed. 1997.
6. Horigome, Y.O.a.M., *Effect of associating polymer on the dispersion stability and rheology of suspensions*. Korea-Australia rheology journal, 2003. **15**: p. 27-33.
7. Dobrynin, M.R.a.A.V., *Associations leading to formation of reversible networks and gels*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 1999. **4**: p. 83-87.

## CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se estudiaron desde un punto de vista experimental, las propiedades mecánicas de polímeros asociativos en solución acuosa. Algunos de los resultados más importantes se enumeran a continuación. Así mismo se darán algunas perspectivas de trabajo a futuro en lo que concierne la continuación natural del mismo.

La síntesis de un polímero hidrofóbicamente modificados, en donde el esqueleto esta constituido por polietilenglicol (PEG) de 20,000g/mol o 35, 000 g/mol con hidrófobos aminicos de 18 átomos de carbonos en estructura lineal en los extremos opuestos del PEG fue realizada en la primera parte de este trabajo. La unión entre los hidrófobos y la parte hidrofílica (PEG) es de mediada por una rotula o espaciador de dibutil dilaureato de estaño. Pruebas de RMN e infrarrojo confirmaron la realización satisfactoria del nuevo polímero hidrofóbicamente modificado.

Las mediciones de las propiedades reológicas lineales y no lineales en modo oscilatorio fueron llevadas a cabo, y al mismo tiempo se compararon los polímeros PEG de 20,000gr/mol con el polímero modificado. Se presento una impresionante diferencia tanto en el modulo elástico, viscosidad compleja, y el tiempo de relajación. Los modulo elástico para el PEG variaron de  $G_0 = 1.39 \times 10^{-4} Pa$  para 30% y  $G_0 = 2.41 \times 10^{-4} Pa$  para 35% a  $186 Pa$  para una concentración  $\phi = 2.5\%$ , esta enorme diferencia fue asociada al efecto asociativo de los polímeros modificados. Así mismo las diferencias en los tiempos de relajación, los cuales para el caso de los polímeros asociativos se presentaron 2 tiempos, el tiempo más largo obtenido utilizando el modelo macroscópico de Maxwell presento variaciones en función de la temperatura y concentración diferentes a los del precursor. Para el caso del precursor se observaron dependencias en  $1/T$  típico de modelos de Rouse, Zimm y/o reptación (modelos microscópicos de polímeros lineales no modificados) en contraste a los polímeros asociativos que presentaban un comportamiento análogo a la ley de Arrhenius con energías de activación inferiores a  $19k_B T$ .

Para finalizar, se tiene que algunas de las perspectivas de trabajo. Si bien la técnica de reología, nos ayudo a determinar la existencia de la existencia de un segundo proceso llevado a cabo a tiempos de relajación mas corto, no nos ayudo a determinar la naturaleza de este. Es por ello que es necesario complementar la técnica con otras que permitan sensar a nivel microscópico como reo-óptica o micro reología.