

00378



Ciencia e Ingeniería
de Materiales

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

"ESTUDIO REOLOGICO DE DISOLUCIONES DE
POLIMEROS ASOCIATIVOS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
**MAESTRO EN CIENCIA E
INGENIERIA DE MATERIALES**
P R E S E N T A ;
I. Q. ENRIQUE SOTO CASTRUITA



TUTOR: DR. OCTAVIO MANERO BRITO

MEXICO, D.F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

OF.PCeIM/499/03

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
 DIRECTOR GENERAL DE ADMÓN. ESCOLAR.
P R E S E N T E

At'n. Biól. Francisco Javier Incera Ugalde

Me permito informarle que después de analizar la situación académica del alumno **SOTO CASTRUITA ENRIQUE**, con número de cuenta 90174858, el 15 de julio de 2003, el Comité Académico de este Posgrado ha tenido a bien designar el siguiente sínodo a fin de dictaminar si el trabajo desarrollado como tesis titulado "**Estudio reológico de disoluciones de polímeros asociativos**", reúne los méritos para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dr. Octavio Manero Brito	Instituto de Investigaciones en Materiales
Vocal	Dr. Jesús Gracia Fadrique	Facultad de Química
Secretario	Dr. Guillermo Pulos Cárdenas	Instituto de Investigaciones en Materiales
Suplente	Dr. Roberto Zenit Camacho	Instituto de Investigaciones en Materiales
Suplente	Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos	Facultad de Química

Atentamente.
 Cd. Universitaria D.F., a 18 de agosto de 2003.
 "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPIRITU"



DR. RICARDO VERA GRAZIANO
 COORDINADOR

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Enrique Soto
Castro
 FECHA: 19/02/04
 FIRMA: [Firma]

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por abrirme sus puertas para continuar mis estudios.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y al Instituto de Investigaciones en Materiales

Por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Al CONACYT

Por la beca crédito otorgada (registro 153988) y la beca de proyecto NC- 204.

Al Dr. Octavio Manero Brito

Por su asesoría y dirección.

Al Dr. Baltasar Mena Iniesta

Por permitirme trabajar en el proyecto de CONACYT a su cargo: “Ciencia e ingeniería de materiales aplicada a la explotación y exploración petrolera de México” (NC-204), subproyecto “Reología aplicada al transporte lubricado, a flujo multifásico y medios granulares”.

Al Dr. Eduardo Vivaldo y al M.C. Marco Antonio Urestí miembros del comité

Por ayudarme en la planeación de los estudios de maestría.

A los miembros del jurado

Dr. Jesús Gracia Fadrique

Dr. Guillermo Pulos Cárdenas

Dr. Roberto Zenit Camacho

Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

Por su pronta evaluación y valiosos comentarios.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde

Por la realización de los espectros de NMR y la determinación de pesos moleculares.

Dedicatorias

A Yazmine y Enrique mis padres

A mis hermanos Alejandro, Yazmin, Benjamín, Mariana y Humberto

A Daniel, Ariel, Abril y Camila.

A mis compañeros y amigos del IIM

A mis compañeros de laboratorio

A Brenda, Vero y Alfredo

A Paty

Por cada uno de los momentos que han compartido conmigo.

Resumen

Se estudió el comportamiento reológico de un polímero asociativo constituido por grupos uretánicos unidos mediante cadenas de polietilenglicol y grupos hidrofóbicos en ambos extremos de la cadena principal. Disoluciones en medio acuoso a concentraciones entre 0.5 y 20%, fueron sometidas pruebas en flujo cortante simple y flujo oscilatorio a diferentes temperaturas. Se encontró una fuerte relación entre la concentración y la dependencia de la viscosidad con la rapidez de deformación. A concentraciones menores al 1.5% el sistema presenta un comportamiento dilatante a rapidezces moderadas de deformación (menores a 40 s^{-1}) y adelgazante arriba de esta concentración. Se construyeron curvas maestras a partir de pruebas en un intervalo de temperaturas entre 5 y 40 °C, obteniendo una buena sobreposición de resultados tanto en flujo cortante como en oscilatorio. Dentro del intervalo de concentraciones entre 5% y 10% se observó una disminución en la magnitud del módulo elástico, tiempo de relajación, energía de activación y viscosidad a corte cero. A concentraciones entre 2 y 5% el sistema se describe con dos modos de Maxwell, mientras que a concentraciones mayores sólo es necesario un modo para describir al material, lo que indica un cambio en la estructura del sistema. También fue posible construir curvas maestras para la primera diferencia de esfuerzos normales y describir dicha propiedad por medio de un modelo que acopla la ecuación constitutiva de Oldroyd-B con una ecuación cinética que toma en cuenta los cambios estructurales producidos por el esfuerzo aplicado.

Índice

Resumen	i
Índice	ii
Objetivo	1
Hipótesis	1
Introducción	2
Capítulo 1 Antecedentes	6
Polímeros asociativos	7
¿Qué es la Reología?	14
Modelo de Maxwell	15
Modelo de Maxwell en flujo en oscilatorio de pequeña amplitud	16
Modelo de Maxwell codeformacional acoplado a una ecuación cinética	19
Flujo oscilatorio de baja amplitud para el modelo codeformacional	20
Modelo codeformacional en flujo cortante simple estacionario	22
Reometría	23
Reometría en flujo cortante	23
Reómetro de cono y plato	24
Reómetro de placas paralelas	25
Principio de superposición tiempo-temperatura	27
Capítulo 2 Materiales y Métodos	32
Caracterización química del polímero	33
Espectroscopia de infrarrojo	34
Cromatografía de permeación en gel	35
Resonancia magnética nuclear	36
Preparación de muestras	39
Caracterización reológica	40

Flujo oscilatorio de baja amplitud o viscoelasticidad lineal	40
Flujo cortante simple en estado estacionario	43
Capítulo 3 Resultados y Discusión	45
Viscoelasticidad lineal	45
Superposición tiempo-temperatura	53
Flujo cortante simple	59
Modelado	63
Conclusiones	66
Trabajo a futuro	69
Bibliografía	70

Objetivos

Determinar el comportamiento reológico de un polímero asociativo tipo HEUR de estructura telequímica y modelar este comportamiento por medio de una ecuación constitutiva, tipo Maxwell codeformacional acoplada a una ecuación cinética simple, que toma en cuenta la naturaleza dinámica de la red tridimensional formada por este tipo de materiales.

Identificar los efectos que producen los cambios de temperatura y concentración, sobre las propiedades del sistema HEUR-agua, por medio de la caracterización en flujo cortante simple y en flujo oscilatorio de pequeña amplitud.

Construir curvas maestras a partir de los datos obtenidos en flujo cortante simple y en flujo oscilatorio y describir el comportamiento reológico del sistema.

Hipótesis

En el caso de un polímero telequímico asociativo, cuya arquitectura es simple, se puede describir el comportamiento reológico del material por medio de un modelo que tome en cuenta dos tiempos de relajación y al menos una constante material, que en su caso podrá ser el módulo elástico.

Introducción

Controlar el comportamiento reológico de los materiales es un paso determinante para la fabricación de gran variedad de productos a nivel industrial, por ejemplo, en el caso de las pinturas se requiere de una viscosidad alta durante el periodo de almacenaje, con el fin de limitar la sedimentación de los componentes. Sin embargo, para aplicar este recubrimiento sobre alguna superficie, es necesario tener una viscosidad suficientemente baja para permitir una distribución uniforme y que los canales formados por la brocha se desvanezcan dejando un aspecto uniforme. Además, es necesario que la viscosidad aumente durante el periodo de secado, con el fin de mantener la pintura en el lugar deseado. Los materiales que imparten estas propiedades a los productos finales se conocen a nivel industrial como “modificadores reológicos”, que se utilizan en las industrias de pinturas, alimentos, farmacéutica, textiles, extracción de petróleo, entre muchas otras¹.

Dentro de los modificadores reológicos se encuentran los polímeros hidrosolubles como la hidroxietilcelulosa, la poli(acrilamida), el poli(ácido acrílico), etc. Cuando estos polímeros se agregan a una disolución acuosa, tienden a absorber agua hasta que las cadenas poliméricas quedan completamente rodeadas por el disolvente. Una vez que esto ocurre las cadenas se enlazan unas con otras físicamente, formando una red tridimensional, en donde la resistencia de esta red depende del número de puntos de enlace entre cadenas hidratadas, por lo que la concentración necesaria para aumentar las propiedades reológicas de un material dado es relativamente alta¹. El peso molecular del polímero es determinante, ya que establece la longitud de la cadena y con ello el volumen hidrodinámico, así como las interacciones con otras moléculas.

Los polímeros asociativos son otro tipo de modificadores reológicos que están constituidos por dos partes, una cadena principal soluble en agua o hidrofílica y uno o más grupos hidrofóbicos unidos a dicha cadena. Cuando los grupos hidrofóbicos se sitúan en los extremos de la cadena polimérica soluble, se dice que el arreglo es de tipo telequérico. Dentro de este grupo de polímeros se encuentran los de tipo HEUR (uretano etoxilado hidrofóbico), compuestos por una cadena principal de poli(etilenglicol) en cuyos extremos

se encuentran un par de grupos hidrofóbicos, formados por una cadena alifática del tipo; $-(C_nH_{2n})-CH_3$, donde n varía generalmente entre 10 y 24. Los grupos hidrofóbicos se insertan en la cadena principal por medio de grupos uretánicos que sirven como ligantes^{3,4}.

Estos materiales tienen la propiedad de incrementar la viscosidad de la disolución, incluso en pequeñas cantidades, por lo que se conocen comercialmente como espesantes asociativos. En este caso, los polímeros asociativos se agregan formando grupos de cadenas poliméricas en un arreglo, en el cual los grupos hidrofóbicos se encuentran en el centro y las cadenas permanecen rodeadas por solvente. A estos agregados se les conoce como flores micelares^{5,6}. Cuando una cadena polimérica pertenece a dos de estas estructuras, simultáneamente se comienza a formar una red tridimensional que modifica drásticamente las propiedades reológicas del material. Las asociaciones entre grupos hidrofóbicos permiten que la red tridimensional se deforme y se restaure de manera continua, en respuesta a un esfuerzo externo. Gracias a estas asociaciones, la cantidad de polímero empleado para conseguir el efecto deseado sobre el comportamiento reológico de los materiales, es sustancialmente menor en comparación con otros polímeros. Además de que es posible controlar de una forma más específica el efecto final sobre el sistema. Por otro lado estos polímeros permiten eliminar el uso de solventes orgánicos y son biodegradables, lo que los hace una excelente alternativa.

Los polímeros de este tipo se sintetizan por medio de polimerización radicalica viviente^{7,3}, la cual permite controlar la longitud de las cadenas de polímero, obteniendo así distribuciones de pesos moleculares cercanas a la unidad (polidispersidad <1.3), de tal manera que se aíslan las contribuciones debidas a una amplia distribución de longitudes de cadena. Además, es posible controlar la localización de los grupos hidrofóbicos, determinando la estructura molecular de material. A los polímeros con estas características se les conoce como polímeros modelo.

En general los polímeros asociativos tienen un comportamiento reológico sumamente útil desde el punto de vista industrial e interesante desde un punto de vista científico, lo que ha motivado el interés por parte de diferentes grupos de trabajo. Desde el punto de vista reológico se encuentran los trabajos de Jenkins (1991)⁸, Jenkins et al.

(1989)⁹, Annable(1993¹⁰ y 1994¹¹), Annable y Ettelaie (1996)¹², Annable et al. (1996)⁴⁷, Tam et al. (1998)¹⁴, Xu et al. (1996)¹⁵, Kaczmarski y Glass (1993³ y 1999¹⁶), Beaudoin et al. (2003)¹⁷, Ma y Cooper (2001)¹⁸, Ng et al. (2000)¹⁹, Molino et al. (2000)²⁰ entre otros. También se han hecho estudios por medio de diferentes técnicas de caracterización, entre los trabajos más representativos se encuentran estudios de resonancia magnética nuclear (Yekta et al. (1996)¹³, Rao et al. (1995)²¹, Walderhaug et al. (1993)²² y Persson et al. (1992)²³), fluorescencia (Wang y Winnik (1990)²⁴, Yekta et al. (1995)²⁵ y Vorobyova et al. (1998)²⁶) y dispersión de luz (Nyström et al. (1993)²⁷, Hansen et al. (1995)²⁸ y Alami et al. (1996)²⁹).

En 1993 Annable¹⁰ y colaboradores, encontraron que el comportamiento reológico de los polímeros asociativos tipo HEUR, podía ser descrito utilizando el modelo de Maxwell de un solo elemento. El tiempo característico se relacionó con el efecto producido por un hidrófobo que salía de la flor micelar, por lo que se denominó tiempo de vida del polímero. La magnitud de este tiempo es del orden de 0.012 s para el caso con 12 carbonos en el grupo hidrofóbico. Este hecho sustenta que los grupos hidrofóbicos en las flores micelares son de la misma especie y que la reptación de las cadenas poliméricas no afecta la relajación dinámica del sistema. En 1999 Petit-Agnely y Iliopoulos³⁰ encontraron por medio de resonancia magnética nuclear que el tiempo de vida del polímero se encuentra en un intervalo entre 0.001 y 0.02 s para polímeros telequéricos. Ng, Tam y Jenkins¹⁹, reportaron en el 2000 el modelado de un polímero tipo HEUR utilizando dos tiempos de relajación, uno asociado al tiempo de vida de un hidrófobo en la flor micelar (~0.01s) y el otro asociado a la relajación de la red (~6s). Estos autores utilizaron una distribución de tiempos de relajación, a partir de la cual encontraron que estos sistemas tiene solo dos tiempo principales.

En este trabajo se presenta el estudio de un polímero tipo HEUR con 12 carbonos en el grupo hidrofóbico y un peso molecular peso promedio de 26,000 g/mol con una polidispersidad de 1.24. Se realizaron pruebas reológicas en flujo cortante simple y en flujo oscilatorio de baja amplitud para una serie de concentraciones y temperaturas. A partir de

experimentos se obtuvieron curvas maestras para los módulos elástico y viscoso en flujo oscilatorio, la función viscosidad y la primer diferencia de esfuerzos normales en flujo cortante simple. Del modelado se obtuvo un ajuste con dos tiempos principales que se asociaron a dos mecanismos diferentes.

Capítulo 1

Antecedentes

Polímeros asociativos

Los “polímeros asociativos” o “polímeros hidrofóbicamente modificados solubles en agua”, forman sistemas complejos que tienen un comportamiento reológico por demás interesante, además de ser de gran importancia por su amplia gama de aplicaciones como modificadores reológicos y su bajo impacto ambiental. Estos polímeros están formados por dos clases de componentes: un componente hidrofílico, que generalmente es la cadena principal, y uno o más grupos hidrofóbicos que se encuentran unidos a la cadena. La figura 1.1 muestra una clasificación general de las posibles configuraciones. La configuración de los polímeros asociativos regirá el número y forma de las estructuras en el medio acuoso, por lo que influye de manera determinante en el comportamiento reológico final del material.

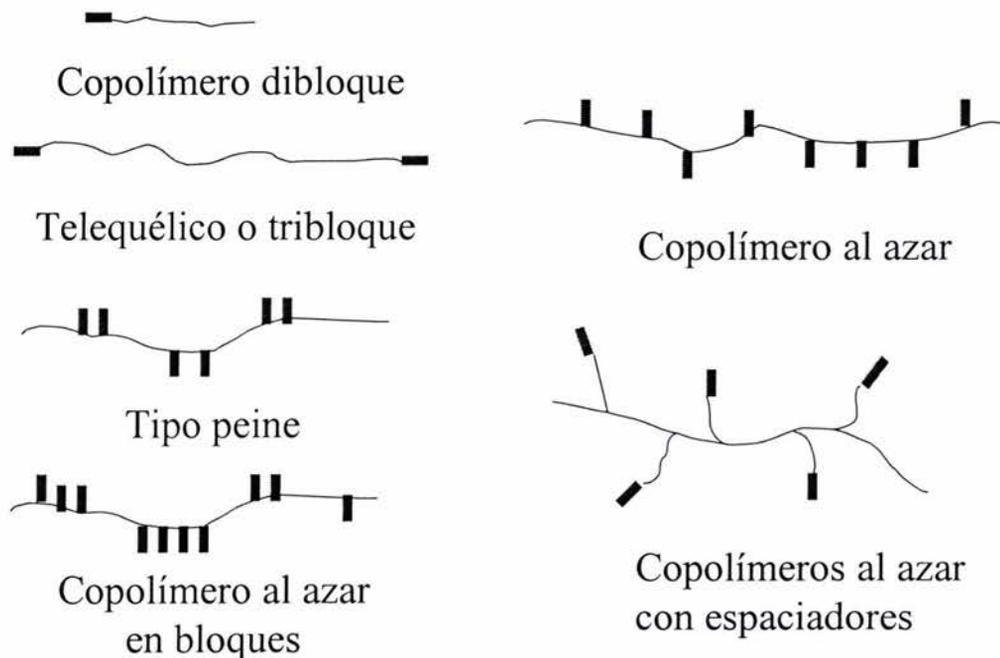


Figura 1.1 Clasificación de polímeros asociativos por configuración.

Además de la configuración de los polímeros asociativos, existen algunos otros factores que influyen en su comportamiento reológico^{1,2,31}, como son la composición química de la cadena hidrofílica y de los hidrófobos, presencia de partículas cargadas¹⁶ (tensoactivos o sales), temperatura, disolvente, tamaño de cadena, polidispersidad, etc.

Existe una gran variedad de polímeros asociativos disponibles comercialmente, en la figura 1.2 se presentan los tipos más representativos, junto con su estructura química.

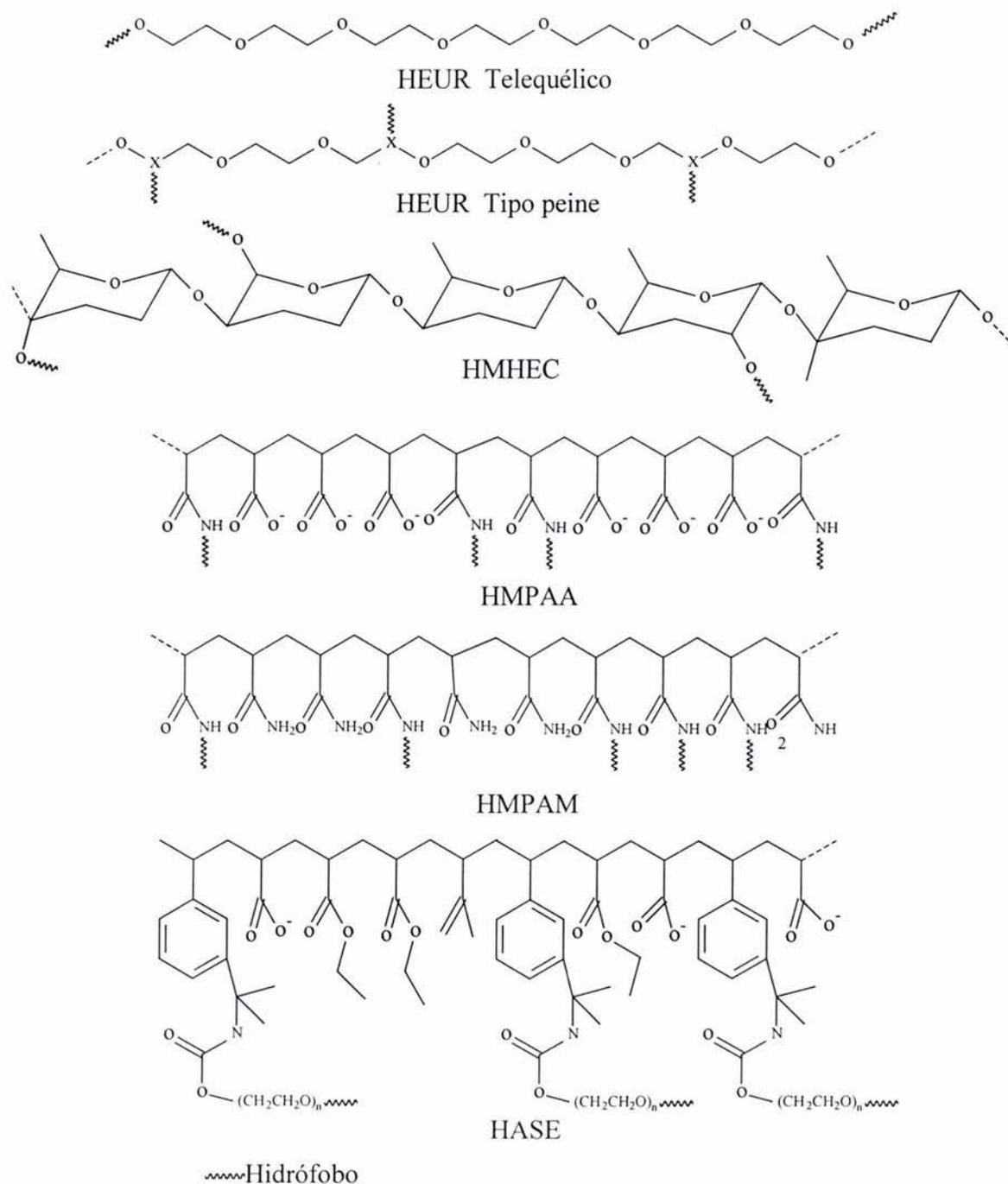


Figura 1.2 Estructura química de polímeros asociativos comunes. HEUR (Hydrophobically Modified Ethoxylated Polyurethane), HMHEC (Hydrophobically Modified Hydroxyethylcellulose, HMPAA (Hydrophobic Modified Poly(acrylic acid), HMPAM (Hydrophobic Modified Poly(acrilamide) y HASE (Hydrophobically Modified Alkali Swellable Acrylate)².

Los modificadores reológicos convencionales son polímeros capaces de absorber agua en grandes cantidades. Esto permite que a ciertas concentraciones se traslapen unas cadenas sobre otras formando una red tridimensional. La figura 1.3 presenta un polímero que se encuentra en disolución acuosa. Inicialmente el polímero se encuentra en una especie de madeja compacta, gradualmente las moléculas de agua entran en esta madeja hinchándola, el agua sigue penetrando en la madeja hasta hidratar por completo las cadenas poliméricas, liberándolas en el disolvente. Si la concentración es suficientemente grande varias cadenas de polímero se entrelazarán unas con otras formando una red, que confiere una mayor viscosidad y propiedades elásticas a la disolución.

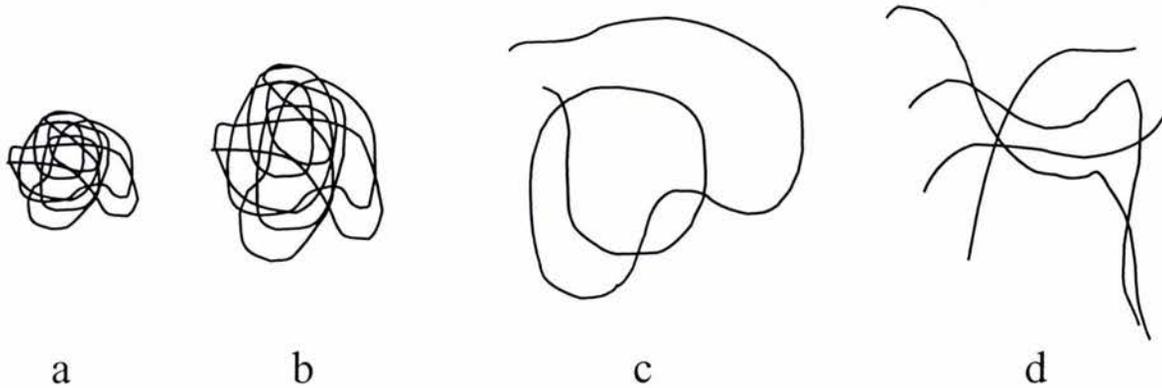


Figura 1.3 Polímero soluble en agua. a) ovillo, b) ovillo hidratado, c) cadena individual hidratada y d) entrelazamientos de cadenas individuales.

La resistencia a deformaciones que opone la red tridimensional depende de la cantidad de entrelazamientos físicos entre cadenas, del peso molecular del polímero y de la concentración. En pruebas reológicas en estado estacionario, la dependencia del número de enlaces sobre el esfuerzo aplicado no es una función del tiempo, ya que las cadenas pueden moverse libremente y se reorganizan instantáneamente, por lo cual este efecto es independiente del tiempo durante el cual se aplica el esfuerzo.

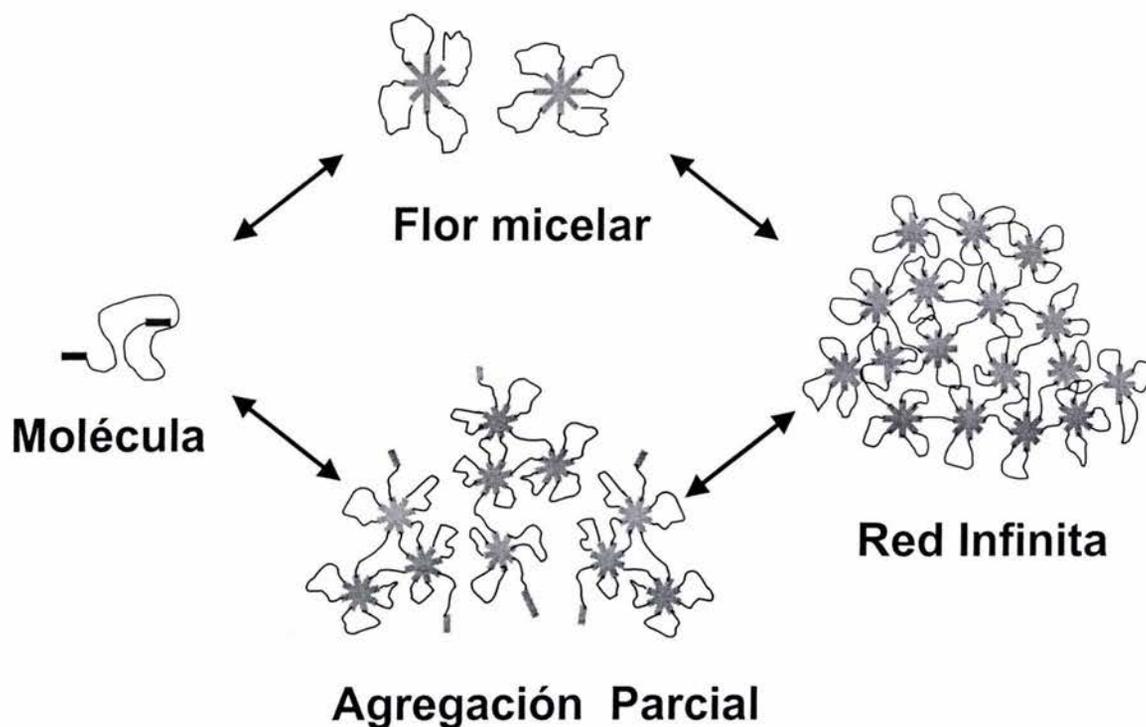


Figura 1.4 Modelo de agregación de polímeros asociativos telequélidos.

En el caso de polímeros asociativos la red tridimensional es mucho más resistente a las deformaciones producidas por esfuerzos externos, debido a la asociación de los grupos hidrofóbicos. En la figura 1.4 se presenta un esquema de asociación un de polímero telequélido^{32,33}. Al igual que los polímeros solubles, las cadenas que conforman a los polímeros asociativos se encuentran enredadas en madejas y sufren el mismo mecanismo de hinchamiento. Cuando se tienen concentraciones bajas, las cadenas de polímero se encuentran libres en el disolvente y existen como entidades unitarias. Si aumentamos la concentración, entonces las cadenas se encuentran unas a otras y forman aglomerados, conocidos como “flores micelares”. Esto ocurre a partir de una concentración crítica, análogamente a lo que ocurre en los tensoactivos tradicionales. Al incrementar un poco más la concentración, las flores micelares se agregan en conjuntos, unidas por medio de las cadenas principales. Finalmente, a concentraciones más altas la mayor parte de las cadenas se agregan en una red tridimensional formada por flores micelares interconectadas entre sí.

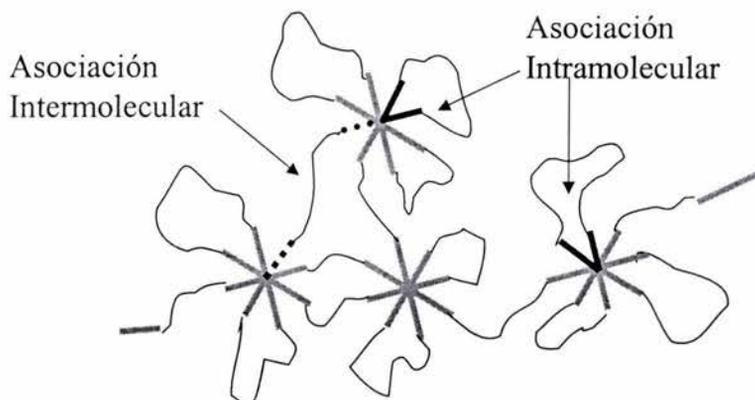


Figura 1.5 Asociaciones inter e intramoleculares.

Tomando como base el esquema de asociación de la figura 1.5, se identifican dos tipos de asociaciones³⁴, aquellas que se dan entre miembros de una misma flor micelar, que aquí llamaremos asociaciones intramoleculares y aquellas que se forman por medio de una cadena que participa en dos flores micelares de manera simultánea, que llamaremos asociaciones intermoleculares.

Cuando aplicamos un esfuerzo sobre este tipo de disoluciones, el comportamiento reológico obtenido depende fuertemente de la concentración. Cuando la disolución está diluida, las cadenas poliméricas se encuentran como unidades individuales y sin asociaciones entre ellas, el fluido tiene un comportamiento de tipo newtoniano, en toda la región de esfuerzos aplicados, y la viscosidad será muy parecida a la del disolvente. A concentraciones por arriba de la concentración micelar crítica se obtiene un comportamiento dilatante, debido a un rearrreglo en la estructura.

En la figura 1.6 se muestra un ejemplo del rearrreglo estructural inducido por el esfuerzo aplicado. El dibujo de la izquierda muestra el arreglo de las cadenas a esfuerzos por debajo de los cuales se presenta la dilatancia, de tal manera que las cadenas se encuentran constituyendo estructuras con un gran número de flores micelares unidas

linealmente, formando “puentes”. Existen entidades con unas cuantas flores micelares unidas entre sí e incluso flores micelares aisladas.

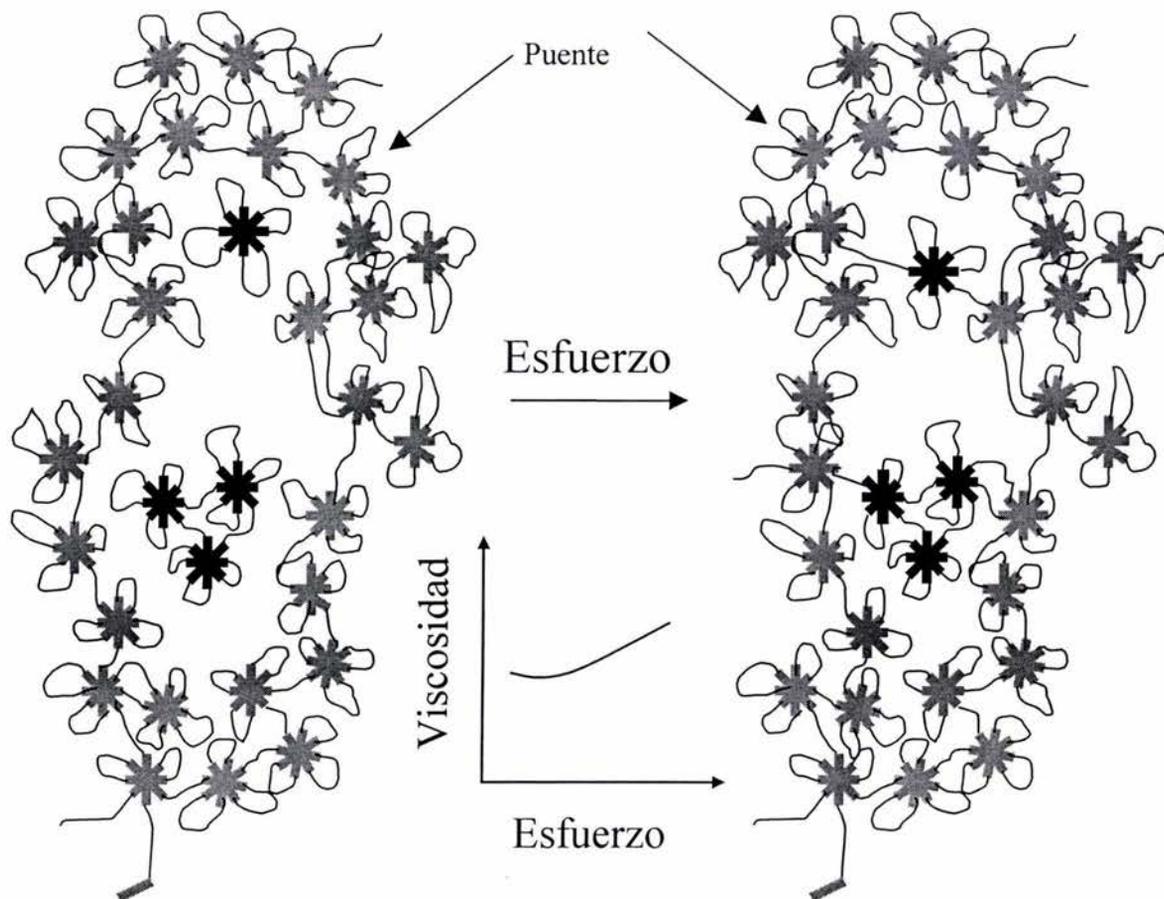


Figura 1.6 Modelo estructural de un polímero telequérico en la región dilatante.

Al aumentar el esfuerzo la estructura cede y se reorganiza, de tal forma que las flores micelares que no se encontraban unidas a la red principal, se ven forzadas a participar en ella, disminuyendo la longitud de los “puentes”, produciendo un incremento en el módulo elástico y la viscosidad¹⁴. Esto ocurre sólo dentro de una región, ya que cuando el esfuerzo alcanza un valor crítico, los “puentes” formados se rompen y las flores micelares se agrupan en redes de menor tamaño (ver figura 1.7), provocando la disminución de la viscosidad a rapidez de deformación altas.

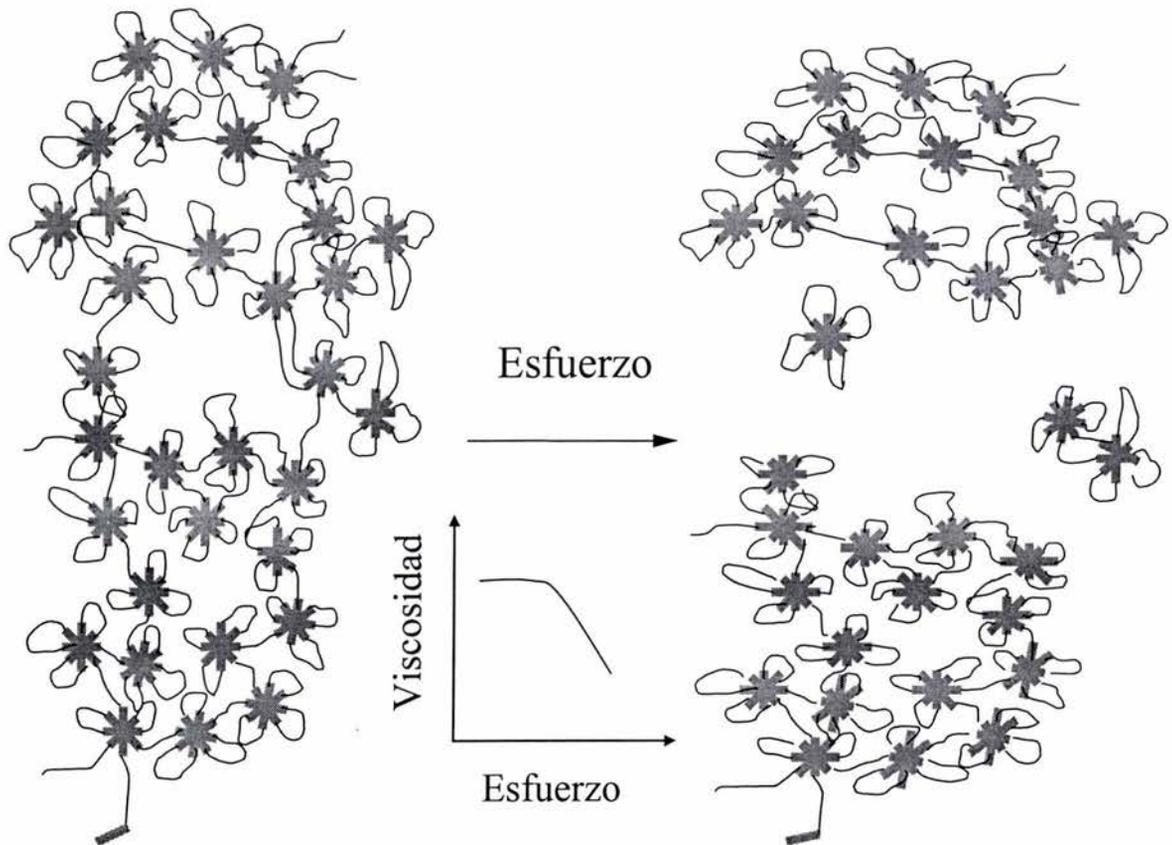


Figura 1.7 Mecanismo de adelgazamiento de un polímero telequérico.

En condiciones no diluidas se obtiene un comportamiento viscoelástico adelgazante, debido a que el esfuerzo aplicado destruye la red tridimensional, formando nuevas estructuras de menor tamaño, tal cual se ejemplifica en la figura 1.7. Como resultado se obtiene una disminución en la viscosidad del sistema^{14,15}.

¿Qué es la Reología?

La Reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia³⁵. La materia, es decir los materiales, se pueden clasificar de acuerdo a su estado de agregación en sólidos, líquidos y gases. En estos tres estados encontramos dos tipos de comportamiento, el elástico (para el caso de sólidos) y el viscoso (para líquidos y gases). La deformación que sufre un material elástico al momento en que se aplica un esfuerzo sobre éste, se describe por medio de la ecuación:

$$\tau = G\varepsilon \quad (1.1)$$

Donde ε es la deformación, G el módulo elástico y τ el esfuerzo. Siempre que el esfuerzo se aplique en la región elástica, el sólido retornará a su estado original cuando el esfuerzo se detiene. A un material que cumple con estas características se le conoce como sólido de Hooke o material elástico.

La ecuación más simple que relaciona el esfuerzo y la deformación de los fluidos es:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.2)$$

donde η es la viscosidad y $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación. Dado que la ecuación 1.2 es lineal, la viscosidad es la pendiente y por lo tanto es constante con respecto a la rapidez de deformación. A los fluidos que siguen este comportamiento se les conoce como fluidos newtonianos. Los sólidos elásticos y los líquidos viscosos son objeto de estudio de la mecánica de sólidos y de fluidos respectivamente. Sin embargo, la gran mayoría de los materiales presenta un comportamiento intermedio entre sólido y líquido denominado viscoelástico principal objeto de estudio de la Reología.

La figura 1.8 muestra la dependencia de la viscosidad con la rapidez de deformación, desde este punto de vista es posible identificar tres tipos de comportamientos, el primero es el newtoniano, que como ya se explicó con anterioridad se caracteriza por mantener una viscosidad constante. El segundo es el adelgazante, el cual tiene una viscosidad constante a bajas a rapidez de deformación, pero su viscosidad disminuye

cuando se supera cierta rapidez de deformación. El tercer caso es el fluido dilatante, que también cuenta con una región de viscosidad constante y cuya viscosidad a partir de una rapidez de deformación dada aumenta.

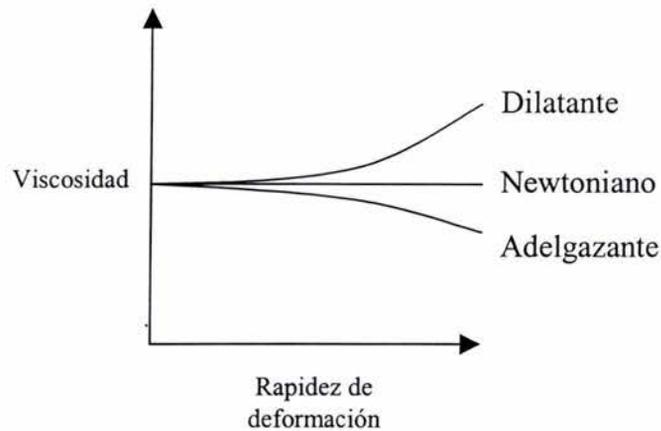


Figura 1.8 Efecto de la rapidez de deformación sobre la viscosidad para diferentes tipos de fluidos.

Modelo de Maxwell

Para describir el comportamiento de los fluidos viscoelásticos se cuenta con una gran variedad de ecuaciones constitutivas. La primera y más simple de ellas es la ecuación constitutiva de Maxwell:

$$\tau + \lambda \frac{\partial \tau}{\partial t} = \eta_0 \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad (1.3)$$

donde λ es el un tiempo característico del material, también conocido como tiempo de relajación, γ es la deformación y η_0 es la viscosidad a bajas rapidezces de deformación o viscosidad newtoniana. En el caso de flujo cortante simple, se pueden obtener las ecuaciones para un material viscoso o elástico, dependiendo de las condiciones impuestas. Cuando el esfuerzo es aplicado hasta alcanzar el régimen permanente se recupera la Ecuación 1.2, para un líquido viscoso. En el caso de una deformación súbita y pequeña, se recupera, después de integrar, la Ecuación 1.1, para el caso elástico. Se debe tomar en

cuenta que $\eta_o = G\lambda$. Si hacemos $\frac{\partial\gamma}{\partial t} = 0$ en la Ecuación 1.3 y resolvemos la ecuación para un sistema en flujo cortante simple, se obtiene después de integrar:

$$\tau(t) = \eta\dot{\gamma}(1 - e^{-t/\lambda}) \quad (1.4)$$

donde $\dot{\gamma}$ es constante. A tiempos largos se recupera la Ecuación 1.2 y la viscosidad es independiente de la rapidez de deformación³⁵.

Modelo de Maxwell en flujo oscilatorio de pequeña amplitud

Una de las maneras de obtener la expresión para flujo oscilatorio en el caso del modelo de Maxwell^{35,36,37}, es aplicar la transformada de Laplace-Fourier sobre la ecuación constitutiva del modelo (Ecuación 1.3). De esta manera se obtiene la ecuación 1.3 en el espacio de Laplace:

$$\tau(s) + \lambda[s\tau(s) - \tau_o] = \eta_o[s\gamma(s) - \gamma_o] \quad (1.5)$$

La transformada se define como:

$$\tau(s) = \int_0^{\infty} \tau(t)e^{-st} dt \quad (1.6)$$

La solución para $\gamma(s)$ es de una forma semejante a la ecuación 1.6. Considerando que al inicio de la deformación se cumple que $\tau_o = \gamma_o = 0$, la Ecuación 1.5 toma la forma:

$$\tau(s) = \frac{\eta_o s \gamma(s)}{1 + \lambda s} \quad (1.7)$$

Tomando la definición del módulo cortante $G(s)$, se obtiene la expresión:

$$G(s) = \frac{\tau(s)}{\gamma(s)} = \frac{\eta_o s}{1 + \lambda s} = \frac{G_o s}{1 + \lambda s} \quad (1.8)$$

Si transformamos este resultado al espacio de las frecuencias, entonces obtenemos:

$$G^*(i\omega) = G_o \frac{i\omega\lambda}{1 + i\omega\lambda} \quad (1.9)$$

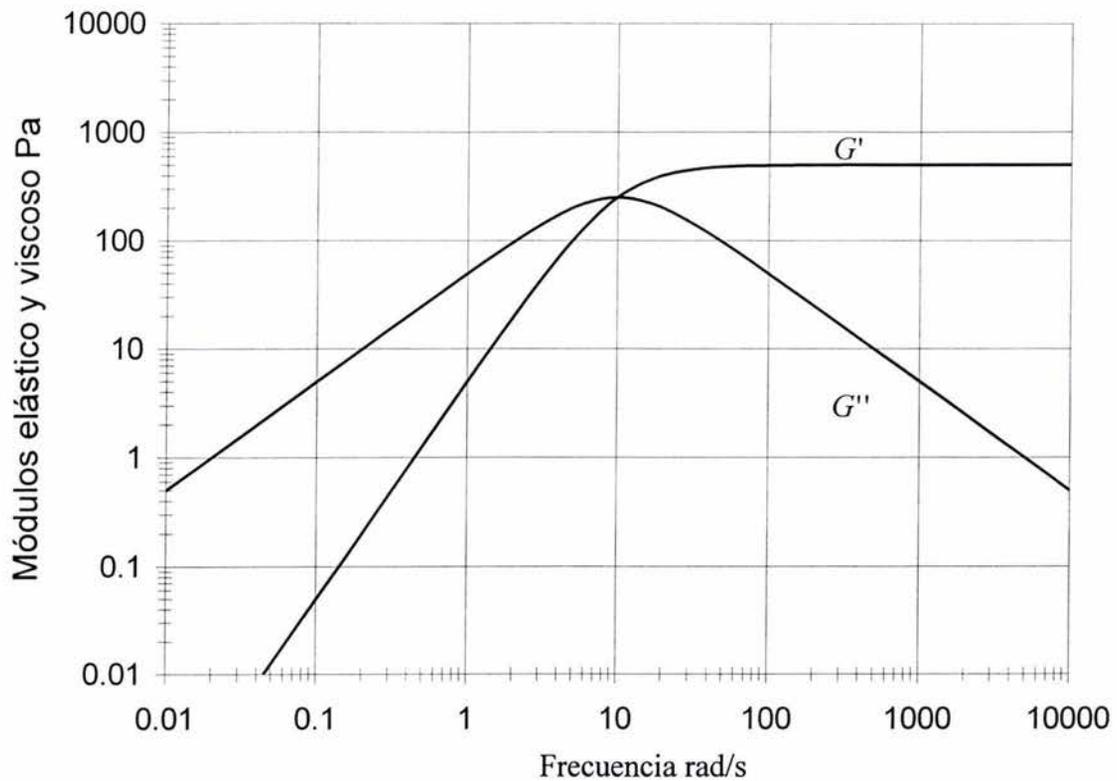


Figura 1.9 Modelo de Maxwell simple. $G_0=500$ Pa y $\lambda_0=0.1$ s.

donde $G^*(i\omega)$ es el módulo complejo. Multiplicando y dividiendo por el complejo conjugado $(1-i\omega\lambda)$, es posible separar las partes real e imaginaria de esta variable dando como resultado, $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ la primera asociada a la componente elástica del material y la segunda a la componente viscosa, cuyas expresiones en el espacio de las frecuencias están dadas por:

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\lambda_0^2 \omega^2}{1 + \lambda_0^2 \omega^2} \quad (1.10)$$

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\lambda_0 \omega}{1 + \lambda_0^2 \omega^2} \quad (1.11)$$

La figura 1.9 muestra el comportamiento descrito por las Ecuaciones 1.10 y 1.11. A partir de este par de ecuaciones se pueden obtener el módulo elástico y el tiempo característico o de relajación. Si tomamos el caso en que la frecuencia es alta, el termino $\lambda_0^2 \omega^2$ en la ecuación 1.10 es mucho mayor a uno, así $G' \rightarrow G_0$ cuando ω toma valores

grandes, de tal manera que podemos obtener el módulo elástico a partir de datos experimentales. El tiempo de relajación puede ser estimado como $\lambda_o = 1/\omega_{cruce}$; el inverso la frecuencia a la cual $G' = G''$.

Algunas relaciones válidas en viscoelasticidad lineal proporcionan información adicional que sirve para describir al sistema y contrastar los resultados obtenidos con aquellos para el caso de flujo cortante simple. Las ecuaciones que se presentan a continuación, serán de utilidad para el desarrollo de este trabajo.

$$G^* = G' + iG'' \quad (1.12)$$

$$\eta^* = \frac{(G'^2 + G''^2)^{1/2}}{\omega} \quad (1.13)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \delta = \tan^{-1} \frac{G''}{G'} \quad (1.14)$$

donde δ es el ángulo de defasamiento, que indica el carácter viscoelástico del material (90° newtoniano y 0° elástico), η^* se conoce como viscosidad compleja y tiene una forma parecida a la de la viscosidad cortante. Al trazar las curvas de ambas propiedades sobre un mismo gráfico, en el cual se expresen las dependencias: $\eta^* vs \omega$ y $\eta vs \dot{\gamma}$. En la mayoría de los polímeros con distribuciones amplias de peso molecular, es común que se cumplan que las dos variables tengan el mismo comportamiento. Cuando esto ocurre se dice que el fluido sigue la regla de Cox-Merz³⁷.

Existe una gran variedad de ecuaciones constitutivas que toman en cuenta el carácter viscoelástico de los materiales³⁸, sin embargo, cada una de ellas arroja diferentes resultados, ya que todas ellas toman en cuenta distintos aspectos para describir el comportamiento de algún tipo de fluido. Muchas de las ecuaciones constitutivas disponibles se basan en el modelo de Maxwell, pero agregan términos y modifican las derivadas, para tomar en cuenta efectos de diferente índole. Algunas otras ecuaciones incorporan constantes que a su vez tienen una ecuación característica, formando sistemas de ecuaciones diferenciales acoplados. En la siguiente sección se describirá de manera breve un sistema similar.

Modelo de Maxwell codeformacional acoplado a una ecuación cinética

El modelo^{39,40,41} que describe el comportamiento de este sistema consiste en una ecuación constitutiva tipo Oldroyd-B, acoplada con una ecuación cinética, que toma en cuenta los cambios estructurales inducidos por flujo. Las ecuaciones que integran este modelo son:

$$\underline{\underline{\tau}} + \frac{\eta}{G_o} \overset{\nabla}{\underline{\underline{\tau}}} = 2\eta(\underline{\underline{D}} + \lambda_j \overset{\nabla}{\underline{\underline{D}}}) \quad (1.15)$$

$$\frac{d\eta^{-1}}{dt} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{1}{\eta_o} - \frac{1}{\eta} \right) + k \left(\frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta} \right) \underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}} \quad (1.16)$$

Donde $\underline{\underline{\tau}}$ es el tensor de esfuerzos, $\underline{\underline{D}}$ el tensor rapidez de deformación, λ_j el tiempo de retardamiento, η la función viscosidad, η_o y η_∞ son los casos asintóticos de η a bajas y altas rapidezces de deformación respectivamente, $\overset{\nabla}{\underline{\underline{\tau}}}$ es la derivada codeformacional del tensor de esfuerzos, k es una constante cinética referente al rompimiento de la estructura y $\overset{\nabla}{\underline{\underline{D}}}$ es la derivada codeformacional del tensor rapidez de deformación.

La ecuación 1.16 para el caso estacionario,

$$\frac{1}{\lambda} \left(\frac{1}{\eta_o} - \frac{1}{\eta} \right) + k \left(\frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta} \right) \underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}} = 0 \quad (1.17)$$

al multiplicar este resultado por $\lambda\eta_o$ y sustituyendo $\lambda_o = \frac{\eta_o}{G_o}$ y $\lambda_\infty = \frac{\eta_\infty}{G_o}$ se obtiene:

$$\left(1 - \frac{\eta}{\eta_o} \right) + k\lambda \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_\infty} - \frac{\eta_o}{\eta} \right) (\underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}}) = 0 \quad (1.18)$$

Definiendo un factor de estructura $A = \frac{\eta_o}{\eta}$ y factorizando de la ecuación anterior

$$A = \frac{\eta_o}{\eta} = \frac{\left(1 + k\lambda \frac{\lambda_o}{\lambda_\infty} (\underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}}) \right)}{1 + k\lambda (\underline{\underline{\tau}} : \underline{\underline{D}})} \quad (1.19)$$

Multiplicando la ecuación 1.15 por $\frac{\eta_o}{\eta}$, agrupando y utilizando la definición de A

$$A\tau + \frac{\eta}{G_o} \tau^{\nabla} = 2\eta_o(D + \lambda_j \underline{D}) \quad (1.20)$$

Finalmente, al sustituir la ecuación 1.19 en la ecuación 1.20, se obtiene la ecuación general para el modelo:

$$\frac{1 + (\lambda/G_o)(\lambda_o/\lambda_o)(\tau : D)}{1 + (\lambda/G_o)(\tau : D)} \tau + \lambda_o \tau^{\nabla} = 2G_o\lambda_o(D + \lambda_j \underline{D}) \quad (1.21)$$

Flujo oscilatorio de baja amplitud para el modelo codeformacional

Las ecuaciones resultantes para flujo oscilatorio de baja amplitud, dentro de la región viscoelástica lineal, se reducen al modelo de Jeffreys³⁹, el cual predice la presencia de una segunda zona newtoniana a altas rapidez de deformación, dichas ecuaciones son:

$$G'(\omega) = G_o \frac{\lambda_o(\lambda_o - \lambda_j)\omega^2}{1 + \lambda_o^2\omega^2} \quad (1.22)$$

$$G''(\omega) = G_o \frac{\lambda_o(1 + \lambda_o\lambda_j\omega^2)\omega}{1 + \lambda_o^2\omega^2} \quad (1.23)$$

Para el caso de sistemas micelares se cumple la condición $\lambda_o \gg \lambda_j$ ($\lambda_j/\lambda_o \approx 0.001$), de tal manera que las ecuaciones (1.22) y (1.23) tienen la forma:

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

$$G''(\omega) = G_o \frac{\lambda_o\omega}{1 + \lambda_o^2\omega^2} + G_o\lambda_j\omega \quad (1.25)$$

La figura 1.10 muestra la forma de las curvas correspondientes a las ecuaciones 1.24 y 1.25, junto con la viscosidad compleja ($\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}/\omega$). Este modelo predice una segunda zona newtoniana para la viscosidad compleja a altas frecuencias. Las constantes involucradas pueden determinarse a partir de los datos experimentales, λ_o se encuentra como el inverso de la frecuencia de cruce ($1/\omega_{cruce}$). La frecuencia de cruce a altas

frecuencias es λ_j^{-1} y el valor de G_0 es el valor asintótico que toma G' en la región de frecuencias altas.

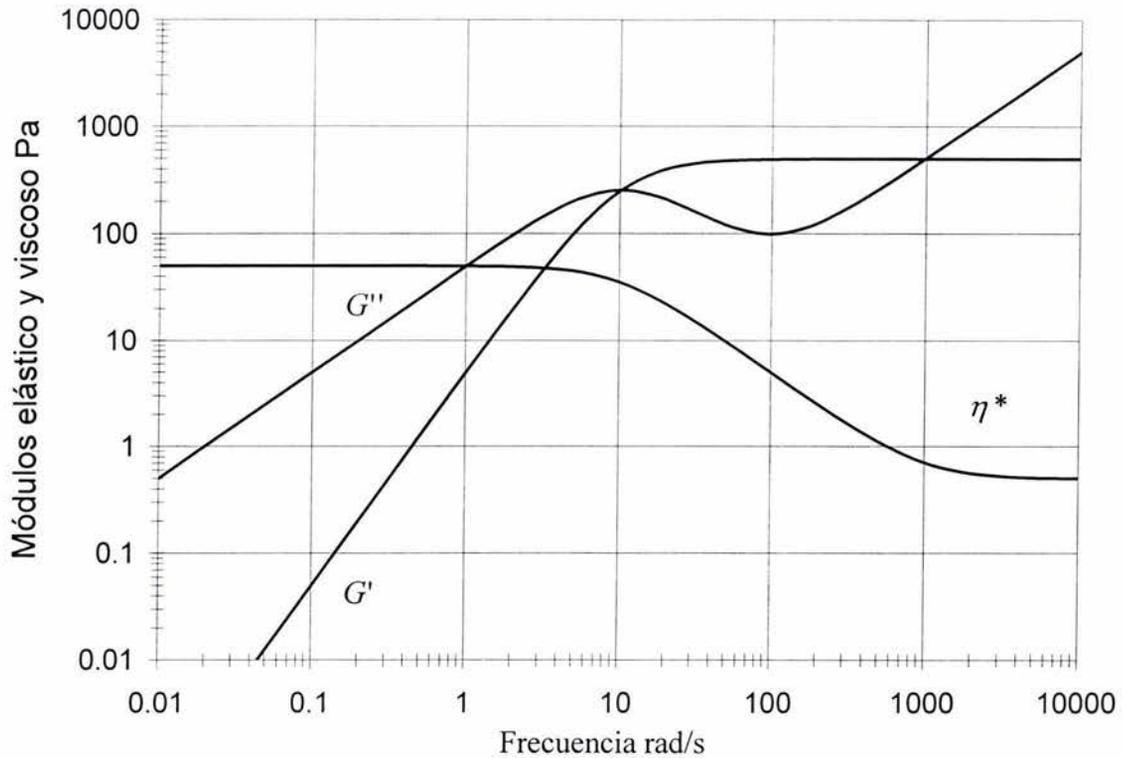


Figura 1.10 Modelo codeformacional en flujo viscoelástico lineal. Los valores de las constantes involucradas son: $G_0=500$ Pa, $\lambda_0=0.1$ y $\lambda_j=0.001$.

Estas ecuaciones son similares a las obtenidas con el modelo de Maxwell simple, con la única diferencia de que el segundo término de G' se incorporó a la solución. En nuestro caso no es posible observar la presencia de la segunda zona newtoniana por medio de las técnicas utilizadas, lo que indica que λ_j es pequeño y puede ser despreciado. Así, las ecuaciones (1.24) y (1.25) se reducen exactamente al modelo de Maxwell simple.

Modelo codeformacional en flujo cortante simple estacionario

A continuación se presenta la solución general para el esfuerzo cortante y la primera diferencia de esfuerzos normales, para el caso de flujo cortante simple estacionario:

$$\tau_{12} = G_o \frac{(\lambda_o \lambda \dot{\gamma}^2 - 1) + \left[(\lambda_o \lambda \dot{\gamma}^2 - 1)^2 + 4(\lambda / \lambda_o) \lambda_o^2 \dot{\gamma}^2 \right]^{1/2}}{2(\lambda / \lambda_o) \lambda_o \dot{\gamma}} \quad (1.26)$$

$$N_1 = \frac{2\lambda_o \dot{\gamma} (\tau_{12} - G_o \lambda_J \dot{\gamma}) (1 + (\lambda / G_o) \tau_{12} \dot{\gamma})}{1 + \frac{\lambda \lambda_o \tau_{12} \dot{\gamma}}{G_o \lambda_o}} \quad (1.27)$$

Tomando en cuenta un sistema polimérico para el cual es válido que $\lambda_o \gg \lambda_J$, por lo que λ_J se considera muy pequeño al igual que λ_o , con estas consideraciones las ecuaciones 1.26 y 1.27 se reducen a:

$$N_1 = 2G_o \frac{(1 + \lambda_o^2 \dot{\gamma}^2)^{1/2} - 1}{(1 + \lambda_o^2 \dot{\gamma}^2)^{1/2} + 1} \quad (1.28)$$

$$\tau_{12} = G_o \frac{(1 + 4\lambda_o^2 \dot{\gamma}^2)^{1/2} - 1}{2\dot{\gamma} \lambda_o} \quad (1.29)$$

donde sólo predominan dos constantes materiales, el tiempo de relajación y el módulo elástico. Estas dos constantes materiales son suficientes para describir el comportamiento de algunas disoluciones poliméricas.

Reometría

La Reometría es la rama de la reología que estudia la medición de las propiedades reológicas^{35,36,37} utilizando un reómetro, aparato capaz de medir esfuerzos y deformaciones aplicados sobre un material. Al diseñar un reómetro se busca satisfacer la condición de flujo homogéneo, lo que implica que la rapidez de deformación sea constante en toda la región de flujo. De este modo un reómetro puede usarse para determinar las funciones materiales, aunque estas dependerán del tipo de flujo al que se someta el fluido (por ejemplo: flujo extensional o cortante). Se tiene así una primer gran división entre los tipos de reómetros, los de flujo cortante y aquellos de flujo extensional.

Reometría en flujo cortante

Para el caso de flujo cortante, básicamente existen dos tipos de flujo: por arrastre (Couette), que se obtiene cuando el fluido se confina entre dos superficies y existe un cambio en la posición entre ellas, y por presión (Poiseuille), en el cual el flujo se genera debido a un gradiente de presión.

Ambos reómetros nos permiten medir una o más funciones materiales en flujo cortante, como el módulo de relajación G dado por:

$$G(t) = \frac{\tau_{12}(t)}{\gamma} \quad (1.30)$$

donde $\tau_{12}(t)$ es el esfuerzo cortante instantáneo. También se pueden determinar funciones lineales como el módulo complejo $G^*(\omega)$ o la viscosidad cortante instantánea $\eta^+(t, \dot{\gamma})$, que se define como:

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}) = \frac{\tau_{12}(t, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (1.31)$$

Cuando el tiempo es grande esta ecuación se reduce a la función viscosidad en estado estacionario:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{12}(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (1.32)$$

Dependiendo de la geometría se tendrá una ecuación para definir cada una de las propiedades y constantes materiales. En la mayor parte de los casos se utilizan los datos provenientes de las geometrías de “cono y plato” y la de “platos paralelos”, por lo que a continuación se presenta una breve descripción de cada una de ellas.

Reómetro de cono y plato

La geometría de cono y plato es una de las geometrías rotacionales más populares, ya que tiene varias ventajas, por ejemplo: requiere pequeñas cantidades de material, su rapidez de deformación es prácticamente constante y permite medir la primera diferencia de esfuerzos normales de manera confiable.

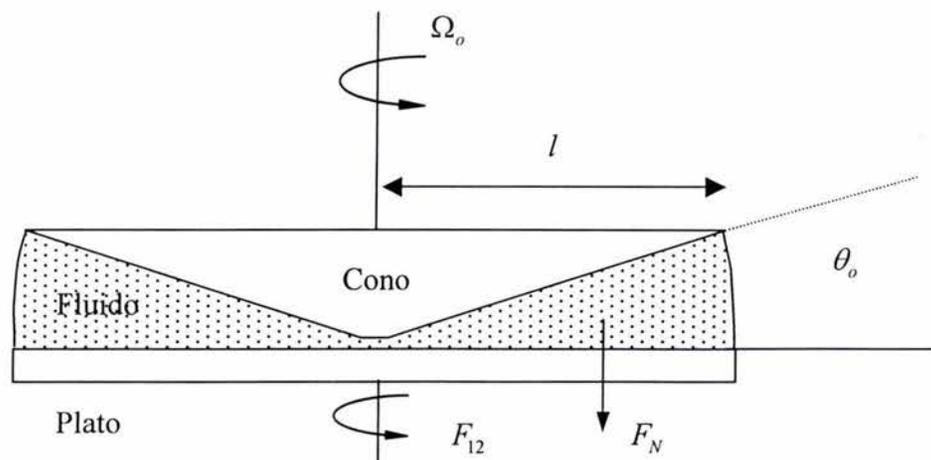


Figura 1.11 Geometría de cono y plato.

La figura 1.11 muestra un esquema de la geometría de cono y plato. El fluido se encuentra contenido en el espacio entre ambas partes. El cono tiene la peculiaridad de estar truncado, evitando el contacto directo entre las dos piezas (eliminando la fricción). Como

se mencionó con anterioridad, la rapidez de deformación es prácticamente la misma en toda la región de flujo, debido a que el ángulo θ_o es pequeño. La rapidez de deformación está dada por la expresión:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega_o}{\theta_o} \quad (1.33)$$

donde Ω_o es la velocidad angular del cono. La rapidez de deformación no depende de las propiedades del líquido, lo que nos permite usar esta definición en cualquier caso. En el plato se registra el torque aplicado sobre el material, F_{12} , así el esfuerzo cortante asociado se expresa como:

$$\tau_{12} = \frac{3F_{12}}{2\pi l^3} \quad (1.34)$$

donde l es el diámetro del cono. De esta manera la viscosidad se define por medio de la expresión:

$$\eta = \frac{3F_{12}\theta_o}{2\pi l^3\Omega_o} \quad (1.35)$$

También es posible medir la fuerza normal F_N , que es la fuerza necesaria para mantener constante la separación entre el plato y el cono. En términos prácticos se utiliza la fuerza normal para calcular la primera diferencia de esfuerzos normales, N_1 , de tal forma que esta propiedad se obtiene multiplicando la fuerza de empuje del fluido, por el área sobre la cual se aplica, como se indica en la siguiente ecuación.

$$N_1 = \frac{\pi l^2}{2} F_N \quad (1.36)$$

Reómetro de placas paralelas

En contraste con cono y plato la geometría de placas paralelas (ver figura 1.12) no genera un flujo homogéneo, sin embargo presenta ventajas como fácil carga de muestras, especialmente de aquellas con viscosidades muy altas o con gran cantidad de partículas suspendidas. Esto se debe que el espacio entre las placas (h) puede fijarse a voluntad, aunque debe procurarse mantener este espacio lo mas pequeño posible. Es recomendable que el espacio entre las placas sea 10 veces mayor que el tamaño de partícula. También es

de utilidad para determinar factores de deslizamiento, realizando mediciones a dos diferentes separaciones entre placas.

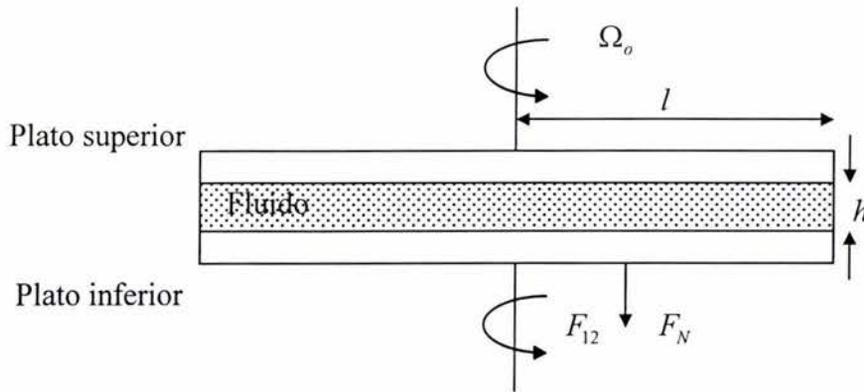


Figura 1.12 Geometría de placas paralelas.

En este caso la rapidez de deformación no es constante. Este hecho limita la utilidad de esta geometría, ya que el flujo deja de ser viscométrico, lo que implica que el esfuerzo aplicado no genera el mismo efecto sobre todo el volumen de fluido. Sin embargo, el error involucrado no es tan importante y generalmente se compensa por medio de correcciones³⁶. Como referencia se utiliza la rapidez de deformación en la pared del plato, de flujo homogéneo:

$$\dot{\gamma}_a = l \frac{\Omega_o}{h} \quad (1.37)$$

donde $\dot{\gamma}_a$ es la rapidez de deformación aparente, l el radio del plato, Ω_o la velocidad angular y h la separación entre placas. El esfuerzo se calcula como:

$$\tau = \frac{3F_{12}}{2\pi l^3} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{d \ln F_{12}}{d \ln \Omega_o} \right) \quad (1.38)$$

donde F_{12} y Ω_o son función de la dirección perpendicular a los platos. Así la viscosidad puede expresarse como:

$$\eta = \frac{3F_{12}h}{2\pi l^4 \Omega_o} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{d \ln F_{12}}{d \ln \Omega_o} \right) \quad (1.39)$$

La fuerza normal se calcula con la Ecuación 1.36.

Principio de sobreposición Tiempo-Temperatura

Las funciones materiales dependen directamente de la temperatura⁴². En algunos casos esta dependencia es lineal y permite construir curvas maestras a partir de experimentos a diferentes temperaturas. Por ejemplo en la figura 1.13 se muestran una serie de curvas de módulo elástico vs frecuencia angular, a temperaturas entre 5 y 40 °C. Todas las curvas tienen una forma muy similar, sin embargo se encuentran desfasadas unas de otras por un corrimiento en el eje de las frecuencias. Este hecho sienta las bases para un método empírico importante, conocido como principio de sobreposición tiempo-temperatura.

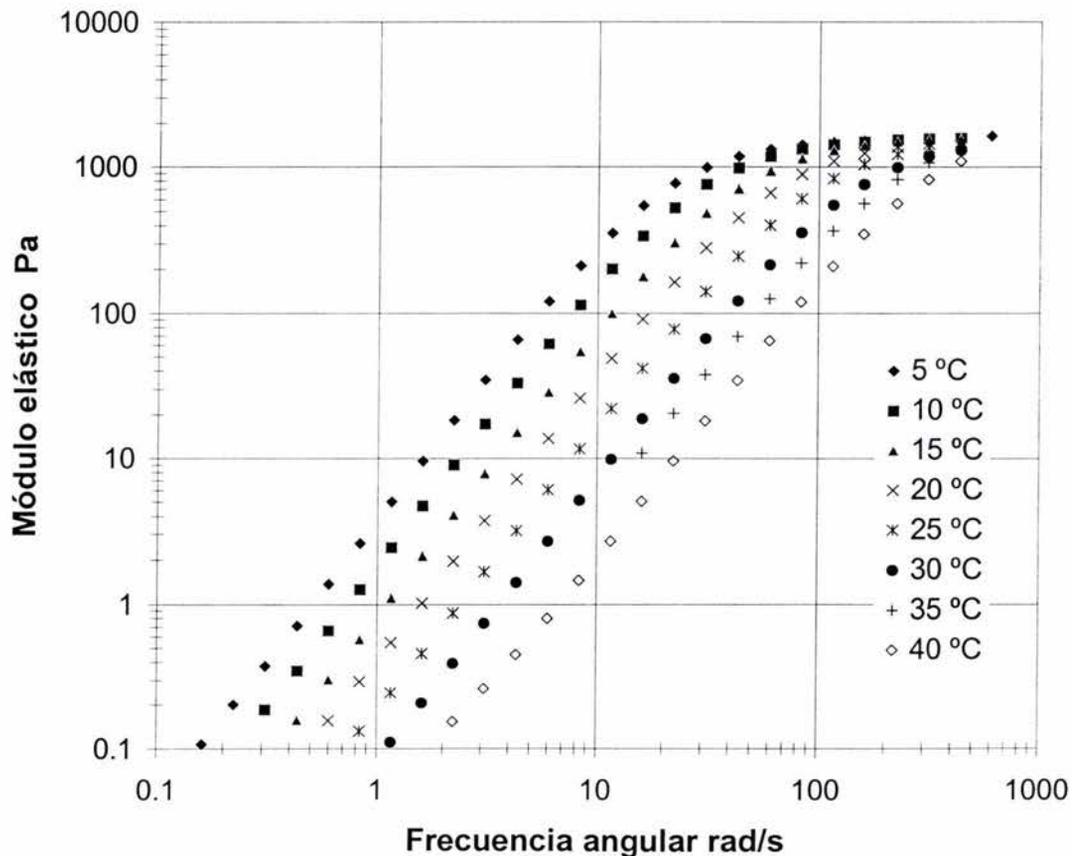


Figura 1.13 Módulo elástico vs frecuencia angular a diferentes temperaturas, para el caso de un polímero asociativo tipo telequérico al 4% en peso.

Para obtener la curva maestra de cualquier función material es necesario fijar una temperatura de referencia, la cual servirá de base para realizar los corrimientos a las

diferentes curvas. Por lo general es necesario utilizar variables reducidas, con el fin de normalizar los valores, con esto se logra que las curvas se empalmen en el eje vertical. Normalmente se utiliza un valor característico para reducir las variables, por ejemplo en el caso de los módulos elástico y viscoso (G'' y G' respectivamente), una buena elección es dividir por el módulo elástico a altas frecuencias G_o . Las variables reducidas son:

$$G_r'' = \frac{G''}{G_o} \quad (1.40)$$

$$G_r' = \frac{G'}{G_o} \quad (1.41)$$

Una vez que se han reducido las variables se deben de obtener los corrimientos de cada una de las curvas en el eje horizontal. Existen dos caminos para realizar este paso, el primero es simplemente multiplicar la frecuencia asociada a cada una de las curvas por un factor de corrimiento $a_T(T)$, de tal manera que para las curvas que se encuentren a la izquierda de la referencia se cumple que $a_T(T) > 1$ y para aquellas ubicadas a la derecha $a_T(T) < 1$. El segundo requiere conocer los tiempos de relajación asociados a cada temperatura, por ejemplo, si tomamos el supuesto de que las curvas de la figura 1.13 siguen el modelo de Maxwell, entonces podemos obtener de manera experimental los tiempos de relajación correspondientes a cada una de las temperaturas, de tal manera que los corrimientos en el eje horizontal estarán dados por:

$$a_T = \frac{\lambda_T}{\lambda_{T_o}} \quad (1.42)$$

donde λ_{T_o} es el tiempo de relajación a la temperatura de referencia y λ_T es el tiempo de relajación a una temperatura dada. En el caso de sistemas simples que se ajusten a el modelo de Maxwell, es posible determinar el tiempo de relajación asociado a cada temperatura, obteniendo los corrimientos en el eje horizontal.

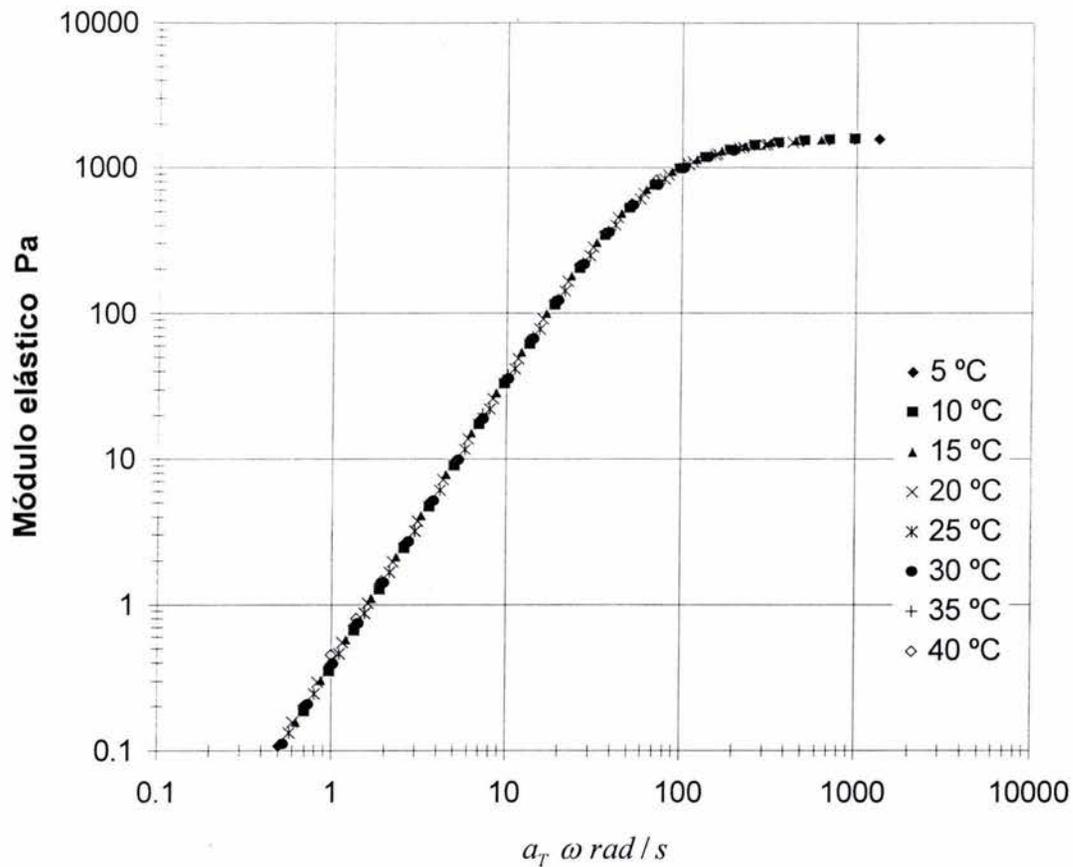


Figura 1.14 Curva maestra referida a 20 °C. Módulo elástico vs a_T frecuencia angular a diferentes temperaturas, para el caso de un polímero asociativo tipo telequérico al 4% en peso.

En este ejemplo en particular no es necesario utilizar las variables reducidas, ya que, según la figura 1.13, el módulo elástico en la región de altas frecuencias es el mismo para todas las temperaturas. La figura 1.14 muestra el gráfico del módulo elástico vs $a_T \omega$. Es claro que al utilizar los factores de corrimiento, se obtiene una curva maestra bien definida, los factores de corrimiento asociados a dicha curva se presentan en la tabla 1.1. Si utilizamos la definición de la viscosidad en la región newtoniana $\eta_o = G\lambda$, entonces podemos describir la ecuación 1.42 de la forma:

$$a_T = \frac{\lambda_T G_T}{\lambda_{T_o} G_{T_o}} = \frac{\eta_T}{\eta_{T_o}} \quad (1.43)$$

donde G_T y G_{T_o} son los módulos elásticos a una temperatura dada y a la temperatura de referencia respectivamente, que en este caso son iguales, de ahí que el miembro de la

extrema derecha sea el cociente de la viscosidad a la temperatura T , η_T , y la viscosidad a la temperatura de referencia η_{T_0} .

Tabla 1.1 Factores de corrimiento asociados a la curva maestra de la figura 1.12 (20 °C, 4 %peso).

Temperatura °C	5	10	15	20	25	30	35	40
a_T	3.21	2.10	1.60	1	0.65	0.465	0.313	0.230
$1/T \text{ K}^{-1}$	0.00359	0.00353	0.00347	0.00341	0.00335	0.00330	0.00324	0.00319
$\text{Log}a_T$	0.507	0.322	0.206	0	-0.181	-0.331	-0.503	-0.634

Con la información proporcionada por la curva maestra es posible conocer la relación que existe entre temperatura y viscosidad, que en el caso de líquidos de bajo peso molecular, por lo general, tiene la forma:

$$\mu = Ae^{B/RT} \quad (1.44)$$

Donde A y B son de constantes. En el caso de líquidos no newtonianos en vez de μ se utiliza la viscosidad a corte cero η_0 . Haciendo uso de la definición del factor de corrimiento en términos de la viscosidad (ecuación 1.43), se obtiene la ecuación 1.44 en la forma:

$$a_T = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.45)$$

donde la constante B toma el valor $-E_a$, que se conoce como energía de activación. Aplicando logaritmos en ambos lados de la Ecuación 1.45, se obtiene la ecuación de una línea recta:

$$\text{Log}a_T = \text{Log}A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.46)$$

Del gráfico $\text{Log}a_T$ vs $1/T$ se obtienen las constantes. La figura 1.15 es un ejemplo correspondiente a los datos presentados en la figura 1.13, tomando los factores de corrimiento encontrados a partir de la figura 1.14, que se reportan en la tabla 1.1.

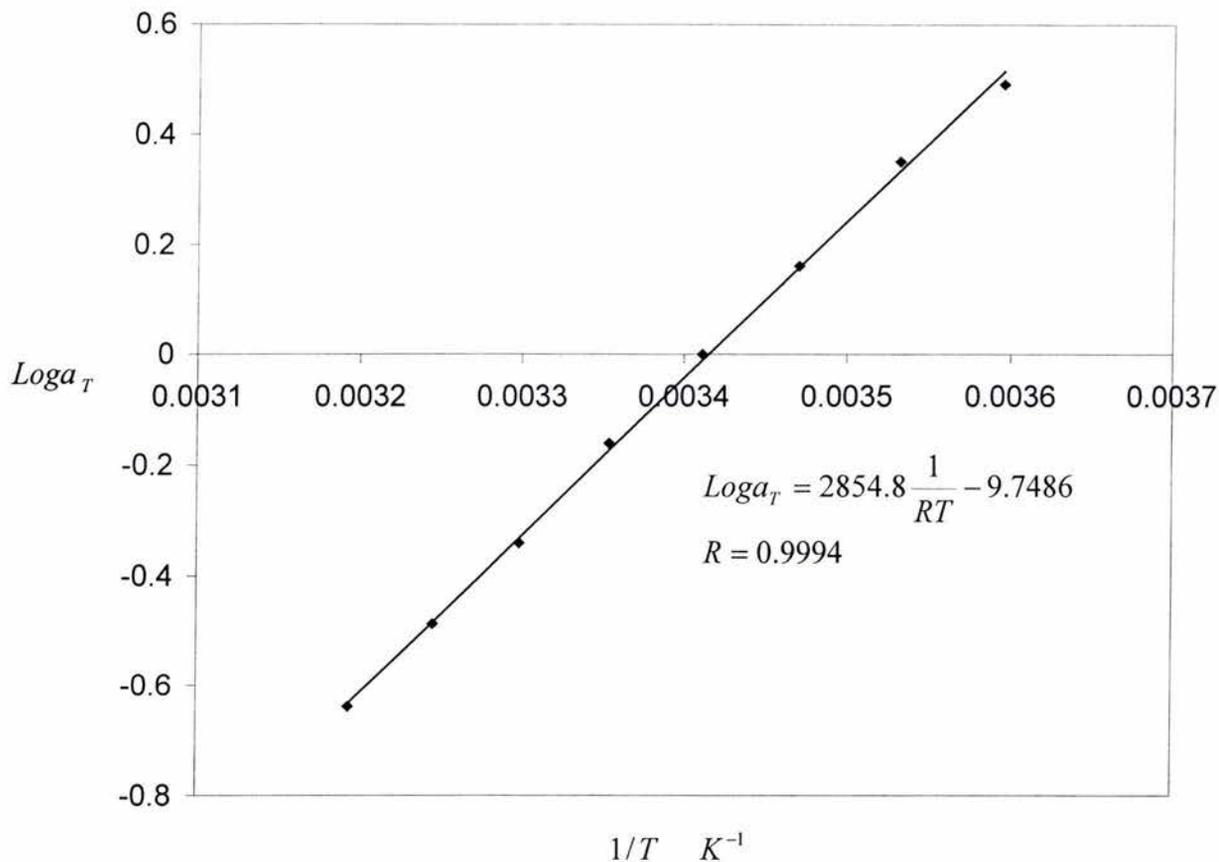


Figura 1.15 Gráfico tipo Arrhenius para una disolución al 4% de polímero telquérico tipo HEUR. La línea corresponde a la regresión lineal y la ecuación dentro del área de trazado contiene las constantes asociadas a dicha regresión. R^2 es el coeficiente de correlación.

Dicho gráfico ejemplifica lo bien que se ajustan los datos experimentales a la ecuación propuesta. El ajuste implica que el fluido es termodinámicamente simple y la curva maestra tiene validez dentro del intervalo de medición. Además el valor del coeficiente de correlación R es cercano a la unidad, lo que implica una buena aproximación a la recta.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

Para este trabajo se utilizó un polímero asociativo telequémico tipo HEUR, formado por una cadena principal soluble en agua y con grupos hidrofóbicos en los extremos de la cadena. El polímero fue proporcionado por Hercules Chemical Company empresa que fabrica este producto bajo el nombre de Aquaflow NLS-210. El material se proporciona en disolución al 25% en peso de sólidos totales y con agua-butil carbitol en una proporción 80/20 como disolvente⁴³⁻⁴⁴. La caracterización del polímero se llevó a cabo por medio de diversas técnicas: espectroscopia de infrarrojo en un equipo Nicolet 510P FT-IR (frecuencias entre 400 y 4000 cm^{-1}), peso molecular del polímero por medio de cromatografía de permeación en gel utilizando un equipo Varian 9002 con columna de poli(estireno) entrecruzado y cloroformo como eluyente. Finalmente, los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Bruker Advance 400. Las pruebas reológicas se realizaron en un reómetro AR-1000N TA Instruments de esfuerzo controlado y con capacidad para determinar fuerza normal. Se realizaron experimentos en flujo oscilatorio de baja amplitud y de flujo cortante simple, utilizando la geometría de cono y plato.

Caracterización química del polímero

Para las pruebas de caracterización del polímero se secaron 25ml de la disolución original, dentro de un desecador a vacío con silica gel en su interior a una temperatura de 25 °C. La muestra se secó por un período de tres días a temperatura ambiente. Se consideró que la muestra se encontraba totalmente seca cuando la lectura de tres pesadas espaciadas entre sí por 4 horas se mantuvo con una diferencia por debajo del 0.25%. Con esta técnica se determinó un 24.89% en peso de sólidos totales, que concuerda con el 25% de sólidos totales reportado por el fabricante.

Espectroscopia de infrarrojo

Cuando una molécula sufre transiciones de un estado a otro se da una absorción o emisión de energía. En la región de infrarrojo (de 1 a 50 micrometros, $10,000$ y 200 cm^{-1} respectivamente) la absorción de energía se asocia a la vibración, rotación y traslación molecular, de tal manera que cada molécula absorberá energía a una frecuencia determinada dependiendo del tipo de enlace. Este efecto permite identificar los grupos funcionales de los compuestos⁴⁸.

La hoja de datos del polímero e información proporcionada por el fabricante^{43,44} indican que este es un polímero asociativo de tipo HEUR con una cadena principal de poli(óxido de etileno) y grupos hidrofóbicos situados en los extremos de dicha cadena. Esto se verificó por medio de los espectros de FT-IR. Para obtener el espectro de infrarrojo se preparó una película delgada de Aquaflow NLS-210, disolviendo aproximadamente 50 mg de polímero en 0.5 ml de cloroformo grado HPLC. La disolución se evaporó sobre un portaobjetos, la película formada se desprendió y se montó en el portamuestra del aparato para determinar el espectro correspondiente por medio de transmisión.

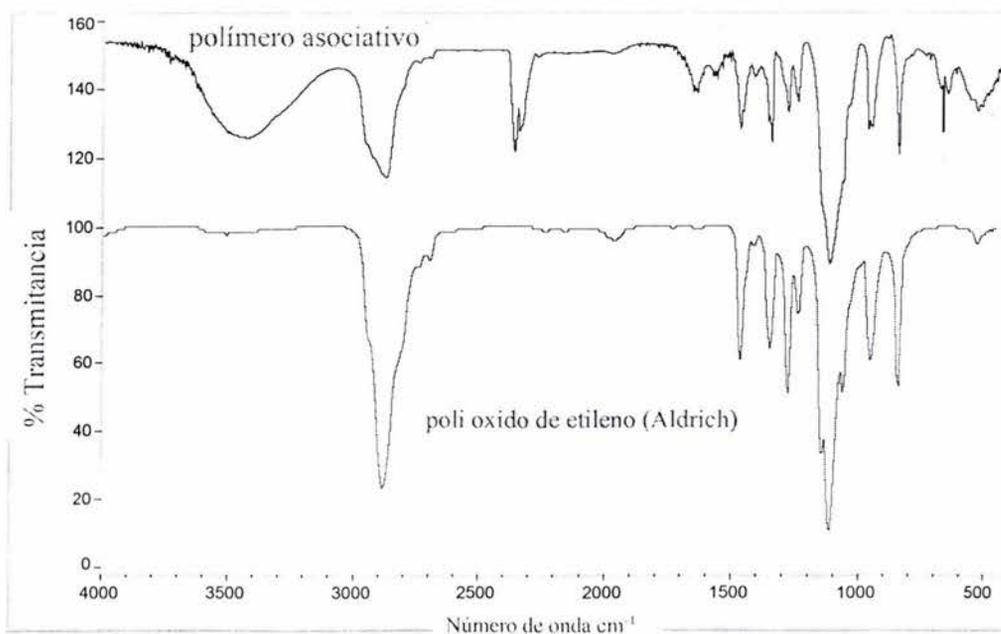


Figura 2.1 Comparación de espectros de FT-IR, para el poli(óxido de etileno) y el polímero asociativo tipo HEUR.

En la figura 2.1 se muestra una comparación entre el espectro correspondiente al poli (óxido de etileno)⁴⁵ y el espectro del polímero asociativo. Se observa que casi todas las señales corresponden al espectro modelo y solo algunas muy pequeñas alrededor de 1600 cm^{-1} y otras más en la zona entre 700 y 500 cm^{-1} no concuerdan. Dichas señales indican la presencia de los grupos hidrofóbicos. Sin embargo, debido a su baja concentración, no es posible determinar el número o composición de dichos grupos. La señal alrededor de 2350 cm^{-1} corresponde a la absorción de CO_2 y la banda alrededor de 3500 cm^{-1} corresponde a presencia de agua o grupos OH correspondientes a los aditivos e impurezas.

Cromatografía de permeación en gel

Esta técnica consiste en disolver una muestra de polímero, en este caso 20 mg en 4ml cloroformo grado HPLC y hacer pasar un volumen de 100 microlitros en una corriente constante de cloroformo (eluyente), que se inyecta por una columna empacada con poli(estireno) entrecruzado, dentro de la cual las moléculas más pequeñas viajan a través de los intersticios presentes mientras que las grandes pasan de largo, así al final de la columna las cadenas de mayor volumen eluyen primero y las de menor quedan al final. Por medio de un detector de índice de refracción se determina de manera cuantitativa el número de cadenas de polímero que salen en cada momento, y así se construye una curva de tiempo de retención contra número de cadenas. Mediante este procedimiento con muestras de poli(estireno) de peso molecular conocido y polidispersidad baja (<1.20), se obtiene una curva de calibración a partir de la cual se asocian tiempos de retención a pesos moleculares. De esta manera se determina la distribución completa de pesos moleculares de una muestra de polímero. Mediante este procedimiento se obtuvieron los siguientes resultados: peso molecular medio promedio (M_w) de 26,319, peso molecular número promedio (M_n) de 21,082 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 1.2484.

Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica de caracterización en la que una muestra se coloca en un campo magnético y se bombardea con ondas de radio. Los núcleos atómicos tienen una propiedad de giro o spin, que les confiere un momento magnético, de tal manera que en presencia de un campo magnético se alinean. Cuando se bombardean los núcleos con radiación se provoca un cambio en el spin, para cada tipo de núcleo se usa una frecuencia diferente, cuando esto ocurre el núcleo libera o absorbe energía. Esta energía es detectada y convertida en una señal por medio de la transformada de Fourier. Los núcleos de átomos de la misma especie absorben energía en la misma frecuencia, sin embargo existen pequeños corrimientos debidos a la protección electrónica proporcionada por los electrones que rodean al núcleo que a su vez se ven afectados por el arreglo de los átomos vecinos, de esta manera las señales obtenidas se asocian a núcleos de átomos en diferentes posiciones definiendo la estructura del material⁴⁸.

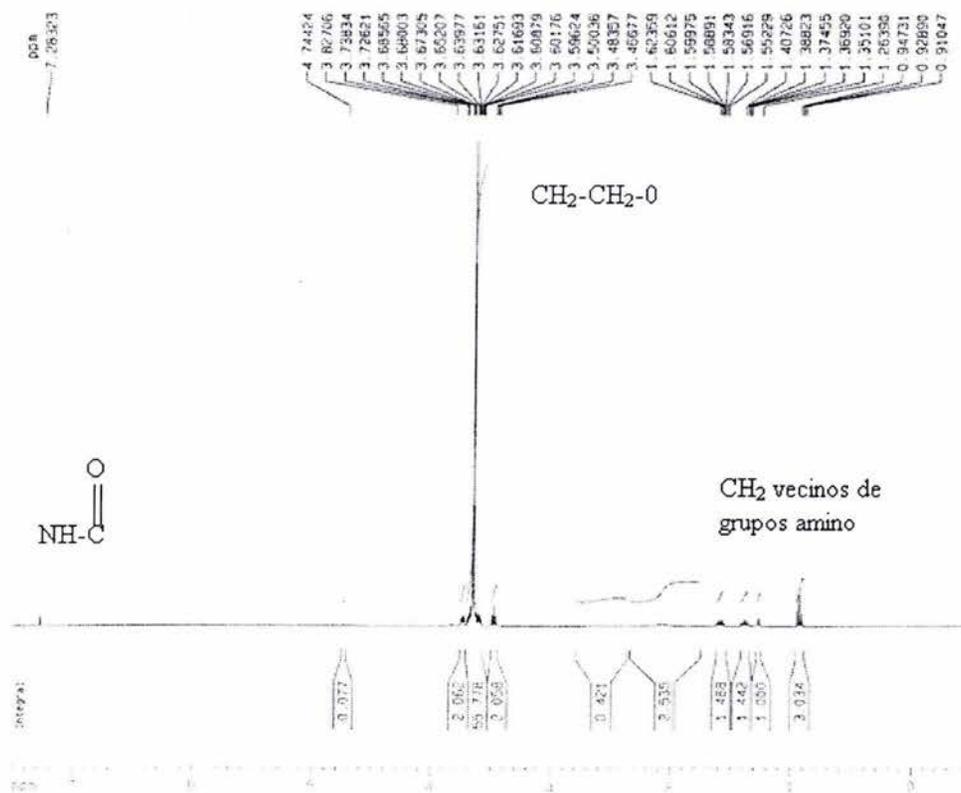


Figura 2.2 Espectro de $^1\text{H-NMR}$.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR por sus siglas en inglés) de las figuras 2.2 y 2.3 fueron obtenidos por medio de un equipo Bruker a 400 MHz, utilizando cloroformo deuterado como disolvente y trimetilsiloxano como estándar interno.

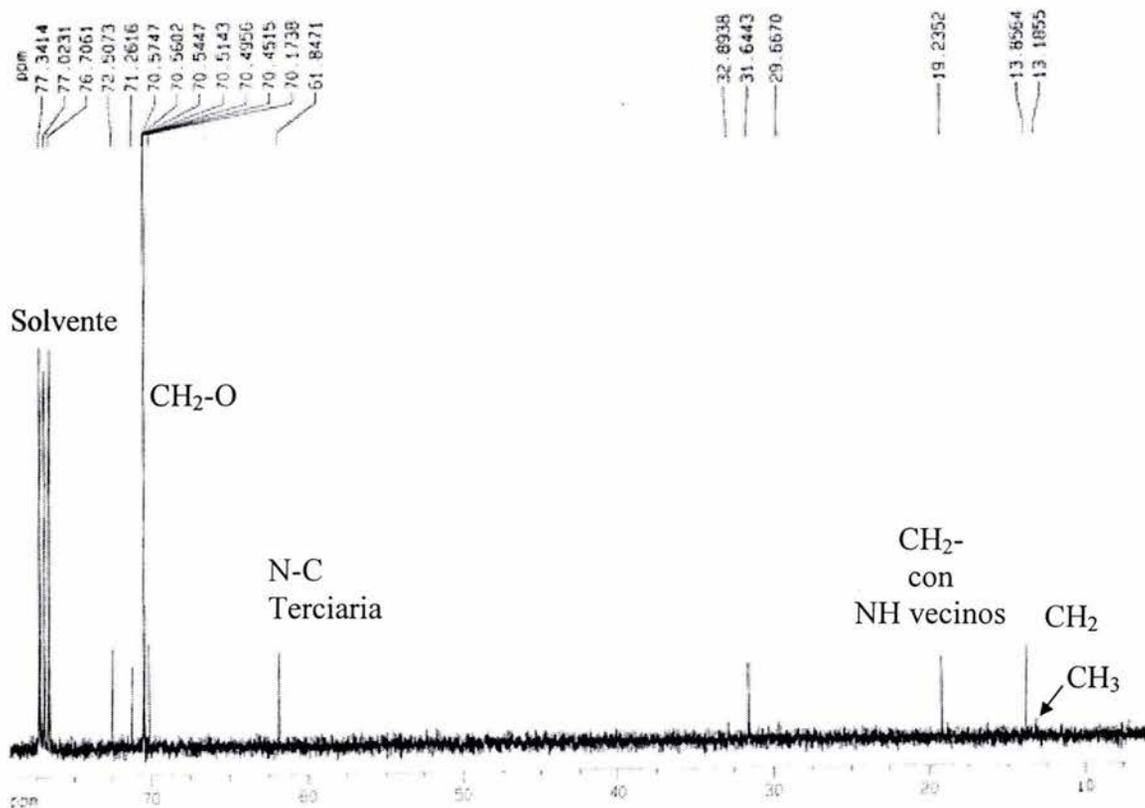


Figura 2.3 Espectro de ^{13}C -NMR.

Frecuente es difícil determinar la estructura de polímeros por medio de resonancia magnética nuclear. Sin embargo, en este caso y gracias a la simplicidad del polímero en cuestión, fue posible obtener una aproximación a la estructura general del polímero. La figura 2.4 muestra la estructura estimada.

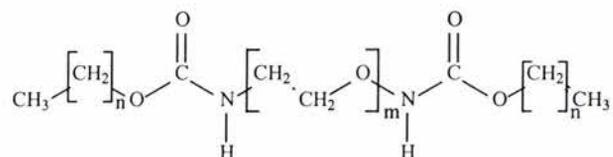


Figura 2.4 Estructura propuesta para el polímero asociativo tipo HEUR estudiado.

Esta estructura concuerda con la forma esperada, con un par de grupos hidrofóbicos a los extremos de la cadena hidrófila y de forma lineal. El valor numérico de m es del orden de 640, mientras que el de n se encuentra entre 12 y 16. Esta información se obtuvo a partir del espectro de hidrógeno, donde las áreas debajo de cada una de las señales es proporcional al número de elementos presentes en la muestras.

Preparación de muestras

Todas las disoluciones se prepararon agregando la cantidad de agua desionizada necesaria para obtener la concentración deseada. Las muestras se agitaron esporádicamente por un período de al menos 48 horas, tiempo suficiente para obtener disoluciones homogéneas y con propiedades constantes. Se supuso que en este lapso el polímero alcanzó el máximo hinchamiento. La viscosidad de las muestras permaneció estable por al menos dos meses, sin el uso de ningún conservador o aditivo alguno, por lo que las determinaciones fueron realizadas bajo estas condiciones.

En las disoluciones que contenían bajas concentraciones de polímero (menores al 1.5%), se observó una disminución de la viscosidad a cortes bajos, después de una semana de preparación, por lo que en este caso en particular no se excedió el tiempo de 4 días para la determinación de las propiedades reológicas correspondientes.

Caracterización reológica

Se realizaron experimentos en flujo oscilatorio de baja amplitud y en flujo cortante simple, utilizando dos geometrías de cono y plato, una con diámetro de 60 mm y ángulo de $1^{\circ} 59' 49''$ y la otra con diámetro de 40 mm y ángulo de $1^{\circ} 00' 00''$. La geometría de 60 mm se usó para las muestras con viscosidades bajas (menores a 20 Pa s) y la de 40 mm para viscosidades moderadas (más de 20 Pa s).

Se barrió un intervalo de temperaturas entre 5 y 50 °C, dentro del cual la evaporación era suficientemente baja como para conservar el volumen inicial durante toda la prueba. Adicionalmente se utilizaron cubiertas para generar una atmósfera saturada alrededor del material, evitando la evaporación. Disoluciones de concentración entre 0.5 y 20 % en peso de material fueron preparadas y caracterizadas reológicamente.

Flujo oscilatorio de baja amplitud o viscoelasticidad lineal

Este flujo tiene la peculiaridad de llevarse a cabo dentro de un intervalo de deformaciones tal que la estructura del material permanece prácticamente inalterada, de tal forma que es posible obtener información valiosa acerca de la estructura del material.

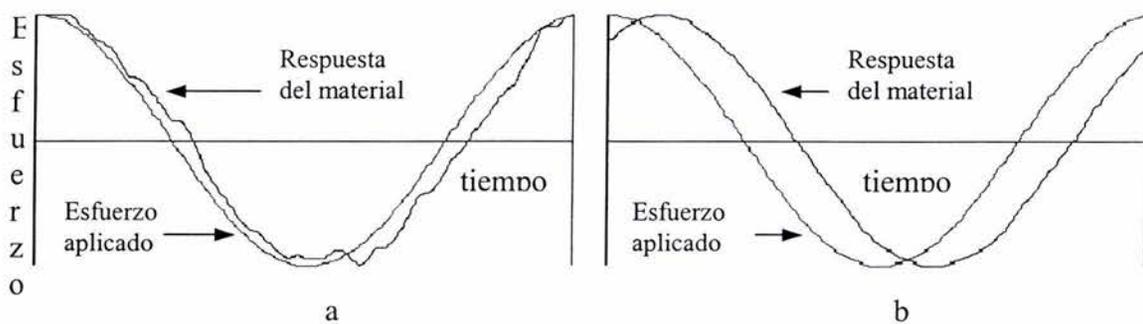


Figura 2.5 Curvas de esfuerzo aplicado y respuesta. a) zona no lineal y b) zona lineal.

En el flujo oscilatorio se determina la respuesta del material a un esfuerzo oscilatorio aplicado, de tal manera se obtienen curvas como las mostradas en la figura 2.5.

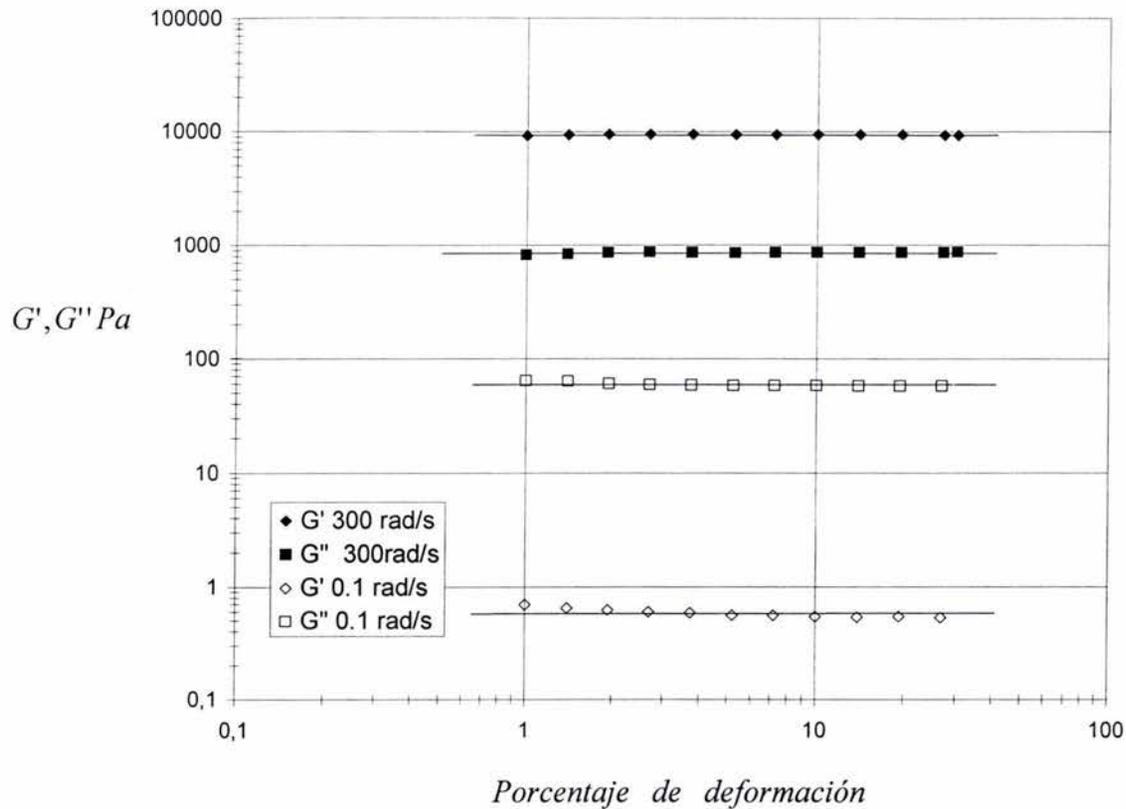


Figura 2.6 Barrido de deformaciones a frecuencias fijas de 0.1 y 300 rad/s.

En el caso de la figura 2.5a el material presenta una respuesta irregular, lo que implica una deformación fuera del intervalo lineal, es decir su estructura se ve alterada de manera tal que no es posible obtener una respuesta uniforme. Por el contrario en el caso de la figura 2.5b se obtiene una respuesta uniforme y con forma periódica, de tal manera que la deformación es lineal. Para encontrar las condiciones bajo las cuales se deben llevar a cabo los experimentos oscilatorios es necesario encontrar el intervalo de deformaciones lineal, esto se logra imponiendo una frecuencia constante y variando el porcentaje de deformación, como muestra la figura 2.6.

De esta manera es posible afirmar que dentro de un intervalo de entre 4 y 30% de deformación los valores de G' (módulo elástico) y G'' (módulo viscoso) permanecen constantes a una frecuencia dada. A partir de este hecho se fija una deformación y el material es sometido a un barrido de frecuencias, para obtener una curva como la mostrada

en la figura 2.7, que como se verá en el capítulo de resultados, es de gran importancia para determinar el comportamiento reológico de líquidos viscoelásticos.

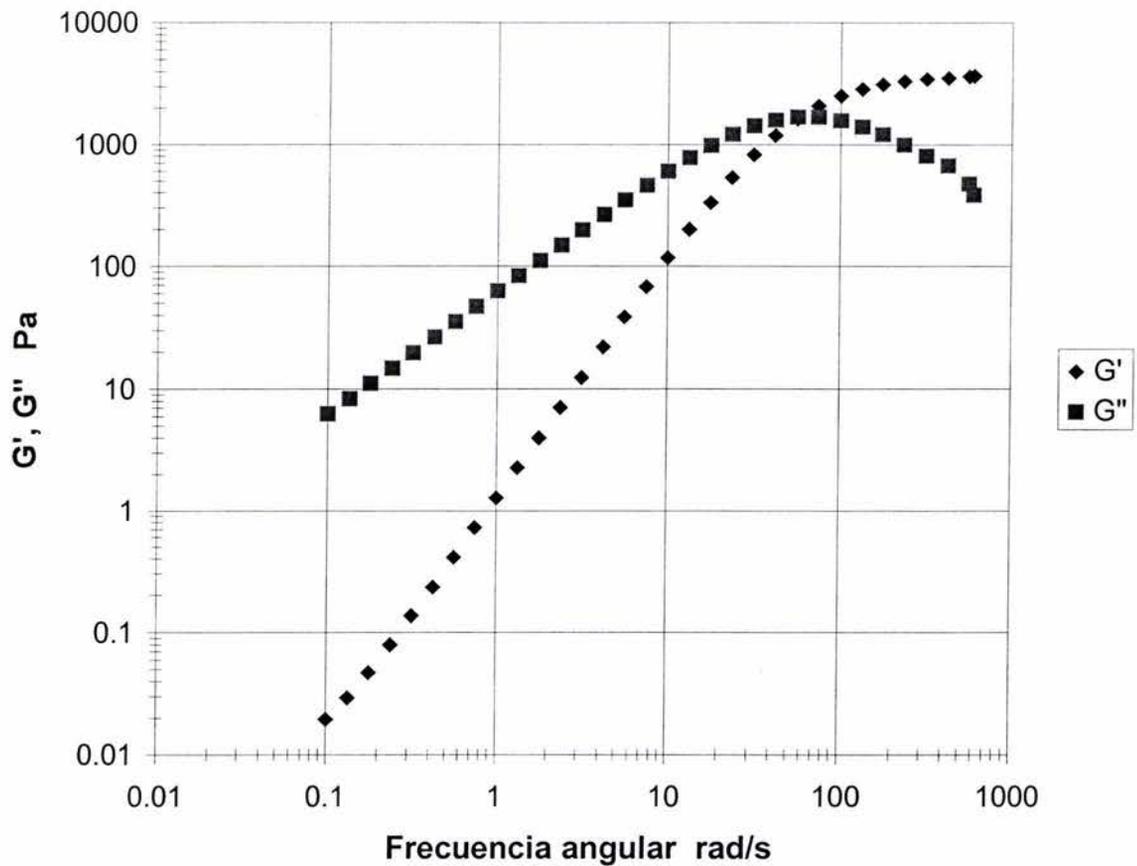


Figura 2.7 Barrido de frecuencias de 0.1 a 600 rad/s para una disolución al 5% en peso y 20°C.
Porcentaje de deformación fijo al 25%.

Flujo cortante simple estacionario

El flujo cortante consiste en aplicar un esfuerzo dado y medir la rapidez de deformación provocada sobre el material o de manera inversa, según sea el caso. En este caso nos hemos limitado a un flujo cortante simple homogéneo, para lo cual nos valemos de una geometría de cono y plato, al igual que en el caso de viscoelasticidad lineal.

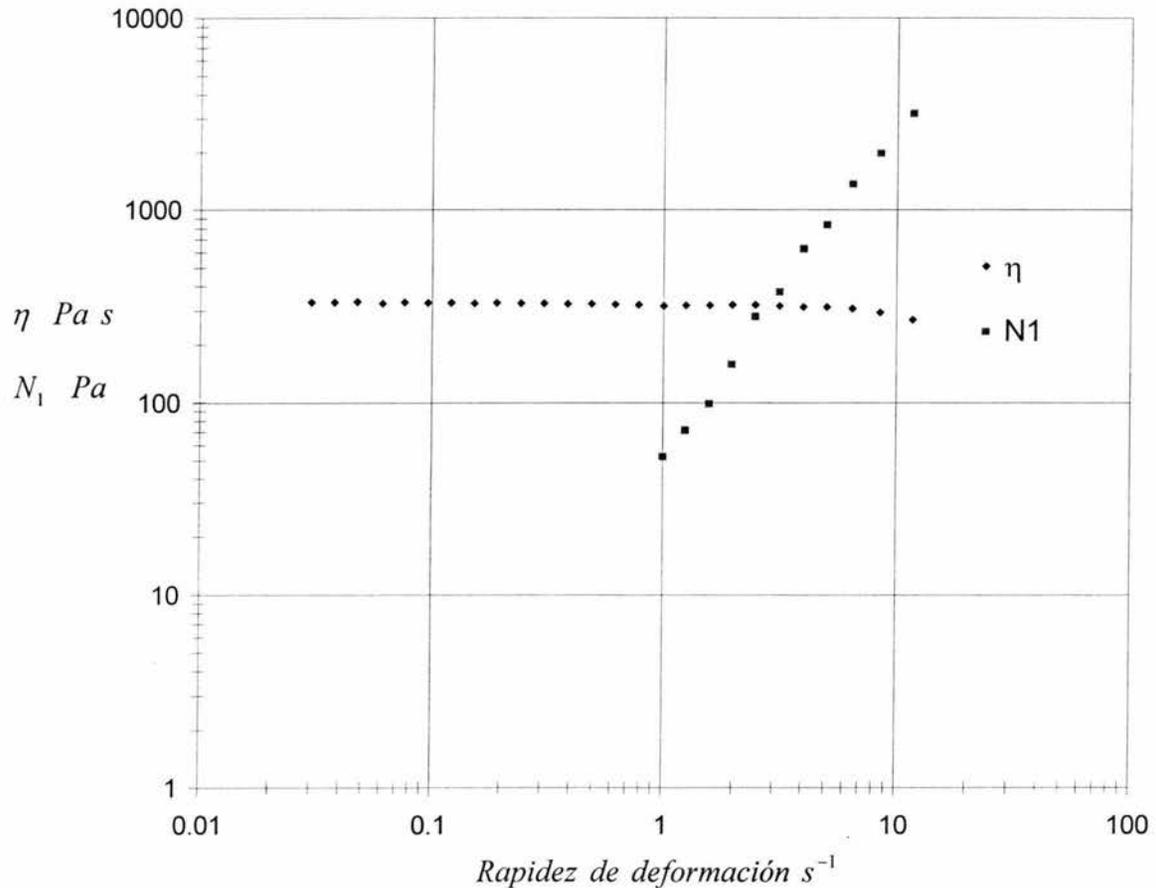


Figura 2.8 Curvas típicas de un experimento en flujo cortante simple, N_1 y η vs rapidez de deformación.

La figura 2.8 muestra las curvas típicas para un experimento de flujo cortante simple en estado estacionario. Para obtener el valor de la viscosidad en estado estacionario es necesario aplicar el esfuerzo constante por un tiempo tal que la lectura de deformación, o más bien la rapidez de deformación sea constante, de tal manera que el valor de viscosidad también lo sea.

Cada uno de los puntos de la figura 2.8 es un experimento independiente. El material se somete a un esfuerzo constante durante el tiempo necesario para que lectura de rapidez de deformación sea constante. La viscosidad pasa por una zona transitoria, que presenta dos comportamientos distintos en función de la rapidez de deformación aplicada. A bajas rapidezces, el valor de la viscosidad crece monótonamente hasta llegar al valor de equilibrio. Pero cuando el esfuerzo es muy grande, se observan dos zonas: la primera en la que la viscosidad crece monótonamente hasta alcanzar un máximo y la segunda en la que la viscosidad decrece hasta el valor de equilibrio.

El tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario fue menor a los 20 segundos. Sin embargo, se estableció un criterio con el fin de homogeneizar los resultados. Todos los valores de viscosidad en estado estacionario, fueron determinados de acuerdo a la descripción anterior. Tomando como criterio de equilibrio el punto en el cual el error con respecto a las tres lecturas previas fue menor al 2%, las lecturas se registraban cada 10 segundos.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

En este capítulo se muestran los resultados experimentales correspondientes a las condiciones mencionadas en el capítulo anterior. Primeramente se presentan los resultados de viscoelasticidad lineal, contrastándolos con el modelo de Maxwell simple. De ahí se obtiene un panorama general del comportamiento del sistema. A partir de estos resultados se construyeron curvas maestras, utilizando el principio de superposición de temperaturas.

En los experimentos de flujo cortante simple se determinaron tanto la viscosidad como la primera diferencia de esfuerzos normales. Se construyeron curvas maestras de ambas propiedades. Por medio de un modelo de Maxwell codeformacional³⁹ que acopla una ecuación cinética para la formación y destrucción de estructura de la disolución polimérica, se modelaron los resultados experimentales, obteniendo una buena predicción del comportamiento reológico del sistema.

Viscoelasticidad lineal

El modelo de Maxwell³⁵⁻³⁸ nos permite describir sistemas viscoelásticos sencillos con sólo dos constantes materiales, el tiempo de relajación λ y el módulo elástico G_0 . Con lo cual se toman en cuenta tanto el carácter viscoso como el elástico de un material dado. Las ecuaciones resultantes se reproducen en esta sección con el fin de tenerlas presentes:

$$G' = G_0 \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (1.10)$$

$$G'' = G_0 \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (1.11)$$

El módulo elástico se obtiene a partir del módulo de almacenamiento a altas frecuencias y el tiempo de relajación es el inverso de la frecuencia a la cual se cruzan el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida.

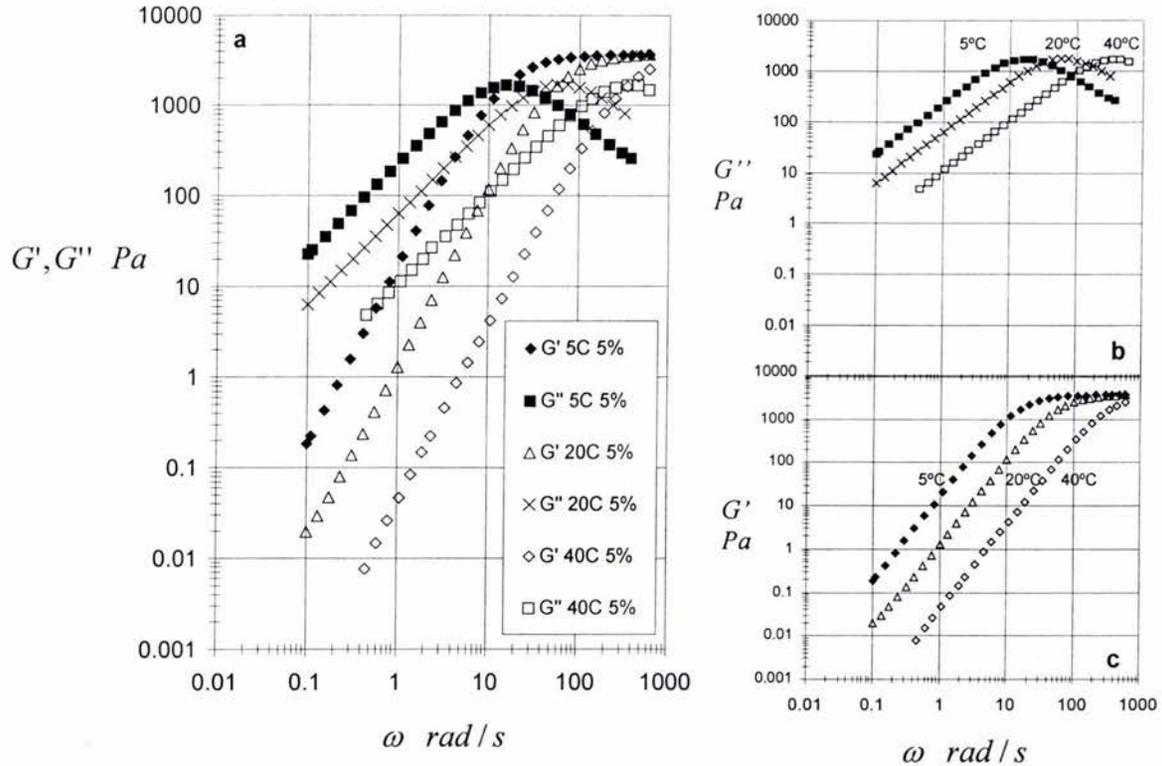


Figura 3.1 Experimentos oscilatorios a diferentes temperaturas y 5% peso de HEUR.

a) G' y G'' vs ω , b) G'' vs ω y c) G' vs ω .

En la figura 3.1 se presentan los resultados correspondientes a experimentos en flujo oscilatorio de baja amplitud a tres diferentes temperaturas. La forma de las curvas sugiere que el comportamiento del material es muy similar al modelo de Maxwell. En la figura 3.1a se observa que G' y G'' se cruzan a una frecuencia dada y que G' tiende a un valor constante cuando la frecuencia es alta. Las figuras 3.1 b y c muestran que la forma de las curvas de G' y G'' son muy similares, lo que claramente indica que es posible construir una curva maestra a partir de datos a diferentes temperaturas. El módulo elástico no se altera sensiblemente por los cambios de temperatura, dentro del intervalo explorado.

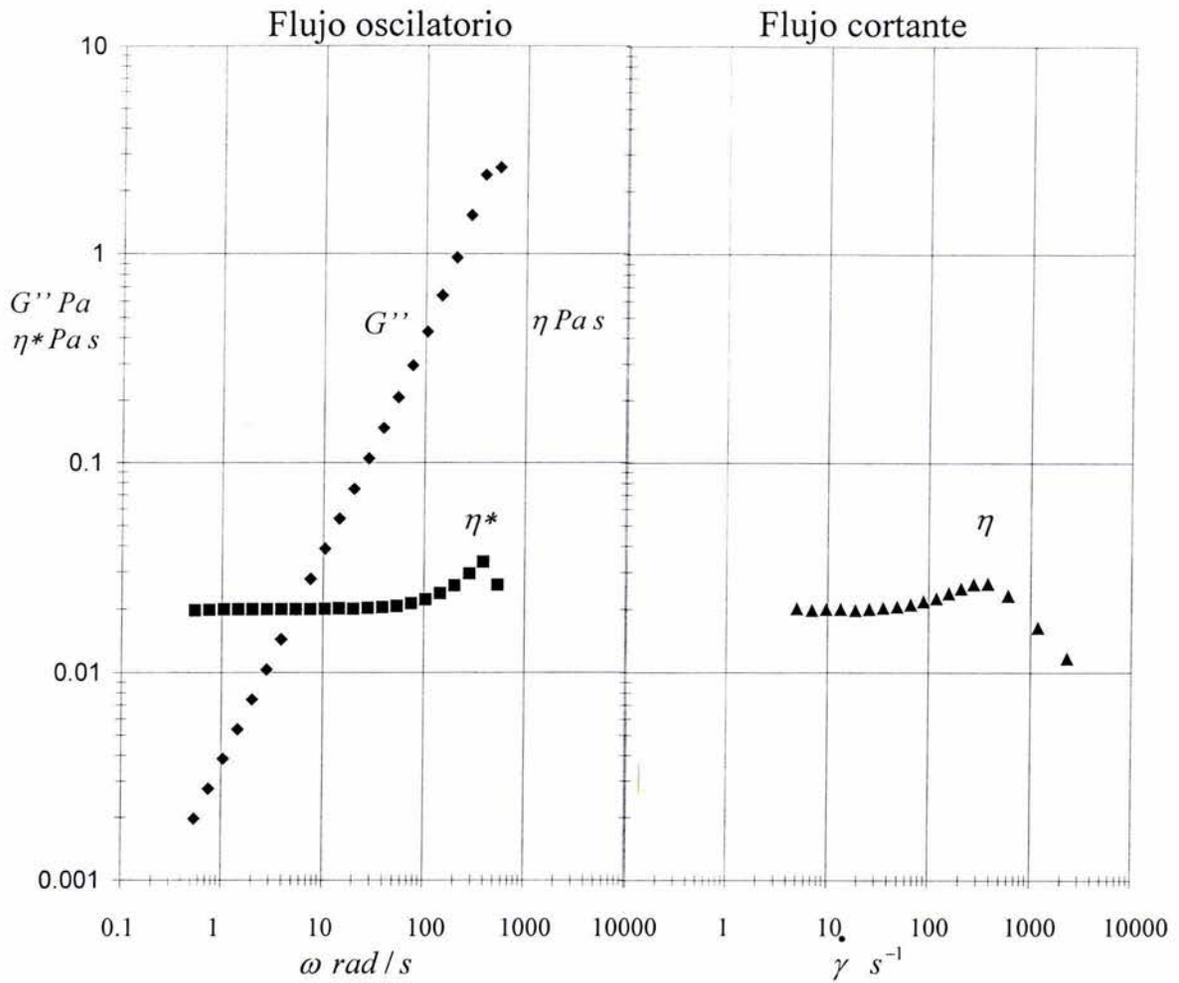


Figura 3.2 Comparación de flujo oscilatorio y flujo cortante simple para una disolución al 1% en peso de HEUR. Temperatura de 20°C.

Es importante hacer notar que el comportamiento tipo Maxwell se presenta solamente en un intervalo de concentraciones dado, entre el 2% y 20% en peso de HEUR. Cuando la concentración del polímero asociativo es pequeña, en este caso del 1% en peso, se obtiene un comportamiento reológico algo más complicado como es el caso de la figura 3.2, en la cual tanto la curva de viscosidad compleja

$$\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2} / \omega \quad (1.13)$$

como la viscosidad cortante $\eta(\dot{\gamma})$, tienen prácticamente el mismo comportamiento. Cuando éste se presenta, se dice que el fluido cumple la regla de Cox-Merz.

El comportamiento exhibido por el sistema se conoce como dilatante. En este caso se pueden diferenciar tres zonas: la primera, en la cual la viscosidad permanece constante con respecto a los cambios de frecuencia o de rapidez de deformación. Esta región se conoce como newtoniana. En la segunda zona se tiene un aumento de la viscosidad al incrementar la deformación y finalmente el fluido adquiere un comportamiento adelgazante a rapidezces de deformación altas. Este comportamiento se explica, según algunos autores²⁶⁻³⁴, por la formación de nuevas estructuras. Cuando la deformación es pequeña algunas cadenas de polímero forman parte de una red tridimensional, mientras que otras permanecen en micelas independientes. Cuando el flujo aumenta las micelas se incorporan a la red, aumentando el número de uniones, incrementando la viscosidad. Finalmente el esfuerzo alcanza un punto tal que dicha estructura se destruye y nuevamente las cadenas poliméricas se arreglan en micelas individuales, propiciando una disminución de la viscosidad. La primera diferencia de esfuerzos normales N_1 se encontraba fuera del intervalo de sensibilidad del aparato, al igual que G' cuyo valor a bajas frecuencias se encontraba por debajo del límite de sensibilidad del aparato, lo cual indica que la elasticidad es muy pequeña. G'' tiene pendiente constante en la región newtoniana y solo cambia hasta la región donde se presenta la dilatancia y el adelgazamiento.

Tomando como base el modelo de Maxwell podemos obtener los valores de G_0 y λ_0 , para las diferentes temperaturas y concentraciones seleccionadas. En la figura 3.3 se muestra el efecto de la temperatura sobre el módulo elástico y el tiempo de relajación, tomando en cuenta un solo modo para el modelo de Maxwell. Como se observa, el módulo elástico permanece prácticamente invariante (error < 5%) ante los cambios de temperatura, debido a que con el aumento de la temperatura el número de elementos (cadenas poliméricas) por unidad de volumen decrece y el volumen hidrodinámico aumenta, así se cancelan estos dos efectos³¹. Por otro lado el tiempo de relajación se ve drásticamente disminuido con el aumento de temperatura, esto es de esperarse pues la movilidad de las cadenas poliméricas se incrementa con el aumento de energía térmica, en consecuencia, la estructura inducida se acomodará con mayor rapidez. La viscosidad a corte cero se puede obtener como:

$$\eta_0 = G_0 \lambda \quad (3.4)$$

Con esta definición construimos la curva de viscosidad vs temperatura, la cual al igual que la curva de tiempo de relajación vs temperatura decrece de manera exponencial.

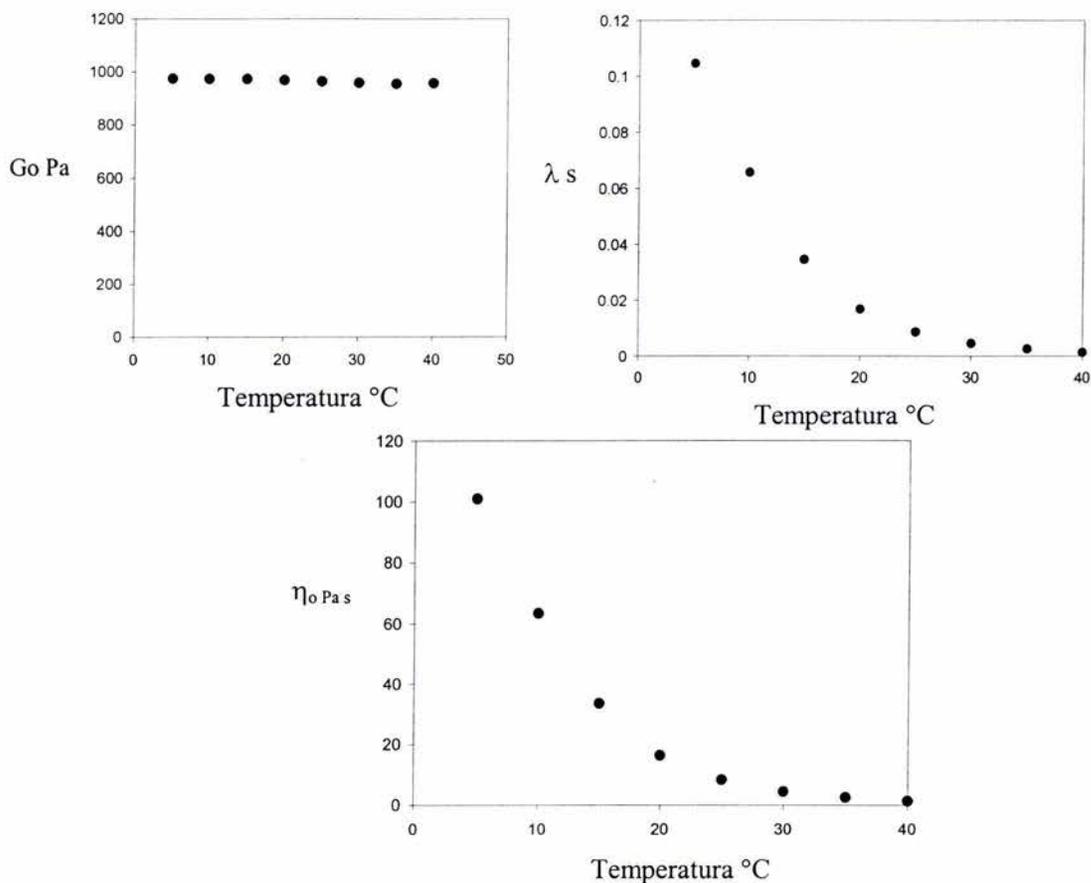


Figura 3.3 Efecto de la temperatura sobre el módulo elástico, tiempo de relajación y viscosidad cortante.

En la figura 3.4 se muestran dos barridos de frecuencias realizados a 20 °C correspondientes a 3 y 5 % en peso. Nuevamente, la forma de las curvas sugiere un comportamiento tipo Maxwell, con esta información se deduce que el módulo elástico aumenta con el aumento de concentración, al igual que el tiempo de relajación.

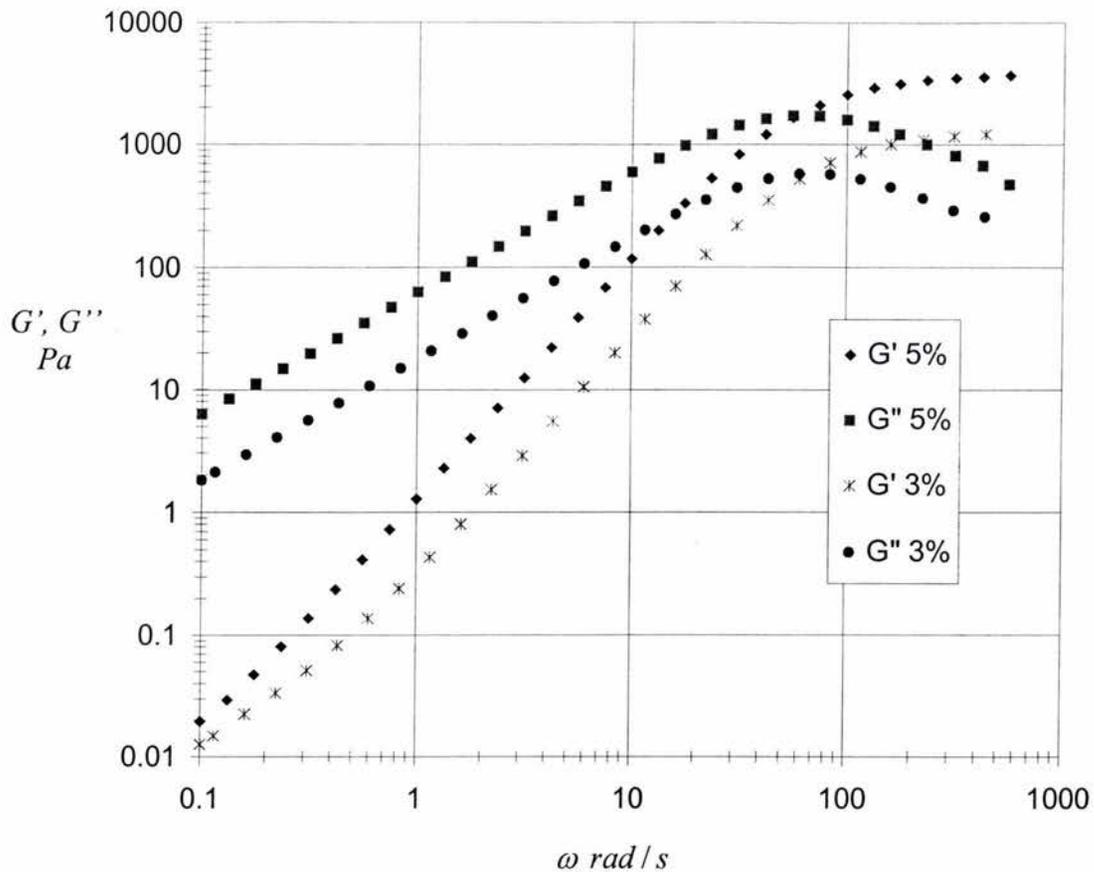


Figura 3.4 Experimento en flujo oscilatorio de baja amplitud a 20 °C, concentraciones 3 y 5 % en peso de polímero asociativo.

La figura 3.5 muestra el efecto de la concentración de polímero sobre el módulo elástico y el tiempo de relajación. En el gráfico del módulo elástico vs concentración se observa un cambio de pendiente repentino a una concentración de alrededor del 5%, probablemente asociado a un rearrreglo en la estructura del material. El tiempo de relajación presenta este cambio repentino en la pendiente alrededor del 5% de concentración, consecuentemente la viscosidad tiene este mismo comportamiento. Esto sugiere que el efecto por el cual se producen estos cambios de pendiente está asociado a la parte viscosa, más que a la parte elástica. Es decir, dicho efecto se debe más a la forma en que se asocian los grupos presentes, que a la concentración por unidad de volumen.

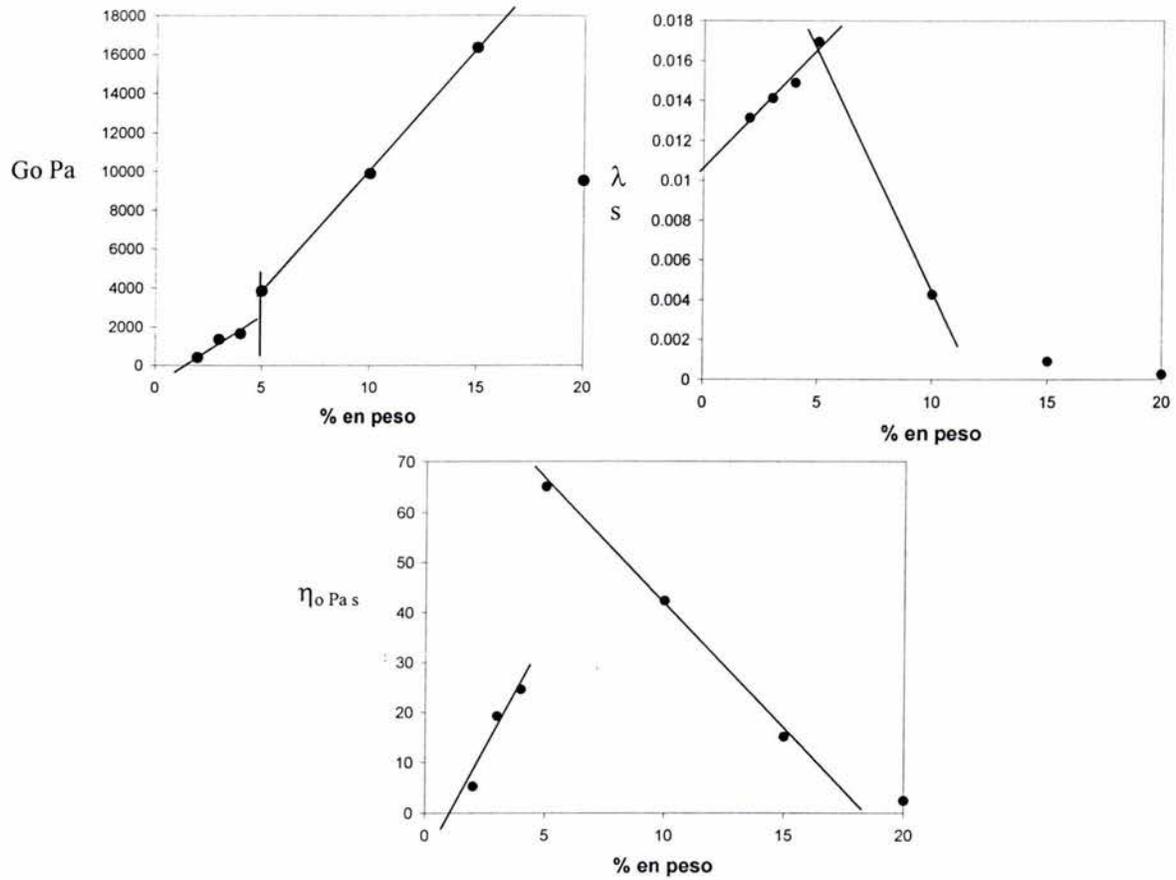


Figura 3.5 Efecto de la concentración sobre el módulo elástico, tiempo de relajación y viscosidad a corte cero. Las líneas se han trazado sólo como referencias para marcar el cambio de pendientes.

Superposición tiempo-temperatura

La forma de los gráficos de G' y G'' vs frecuencia permite generar una curva maestra a partir del principio de superposición tiempo-temperatura (figuras 3.1 y 3.4). Un fluido con esta propiedad se conoce como fluido termodinámicamente simple, ya que la dependencia de G' y G'' con la temperatura es lineal. Además, se puede conocer la dependencia de estas propiedades con la temperatura y concentración por medio de esta técnica. La ventaja de este método es el tiempo que lleva realizar la prueba, pues en principio es mecánicamente posible realizar cualquier experimento, sin embargo experimentalmente existen limitaciones de tiempo, de tal manera que sólo podemos realizar experimentos en tiempos del orden de segundos y de horas^{31,43}. Por eso esta técnica es tan valiosa, pues permite hacer experimentos que de otra manera se encontrarían fuera de la escala de sensibilidad de los aparatos disponibles o tomarían demasiado tiempo.

En este caso se construyó la curva maestra variando tanto temperatura como concentración, tal como se muestra en la figura 3.6, en la cual están incluidos todos los datos experimentales obtenidos a temperaturas entre 5 y 40 °C y un intervalo de concentraciones entre 2% y 20%. Se tomó como referencia la muestra con 5% en peso de polímero y 20 °C. Los corrimientos en el eje de las frecuencias se realizaron para las corridas a diferentes temperaturas y los corrimientos en el eje de los módulos se asocian con los cambios de concentración. En la tabla 3.1 se presentan los factores de corrimiento tanto para los cambios de temperatura como los de concentración.

Hasta ahora hemos tomado como válido que el sistema pueda ser representado con un solo tiempo de relajación^{10,46}. Sin embargo, algunos autores^{14,19} aseguran que se requieren dos modos para poder describir telequéricos, uno asociado al tiempo de vida media de los hidrófobos en la micela y un segundo tiempo correspondiente a la relajación de la red tridimensional formada por las cadenas poliméricas unidas entre sí. En otras palabras un tiempo se debe a las cadenas poliméricas cuyos hidrófobos pertenecen a una misma micela y el otro a las cadenas poliméricas cuyos hidrófobos pertenecen a dos flores micelares.

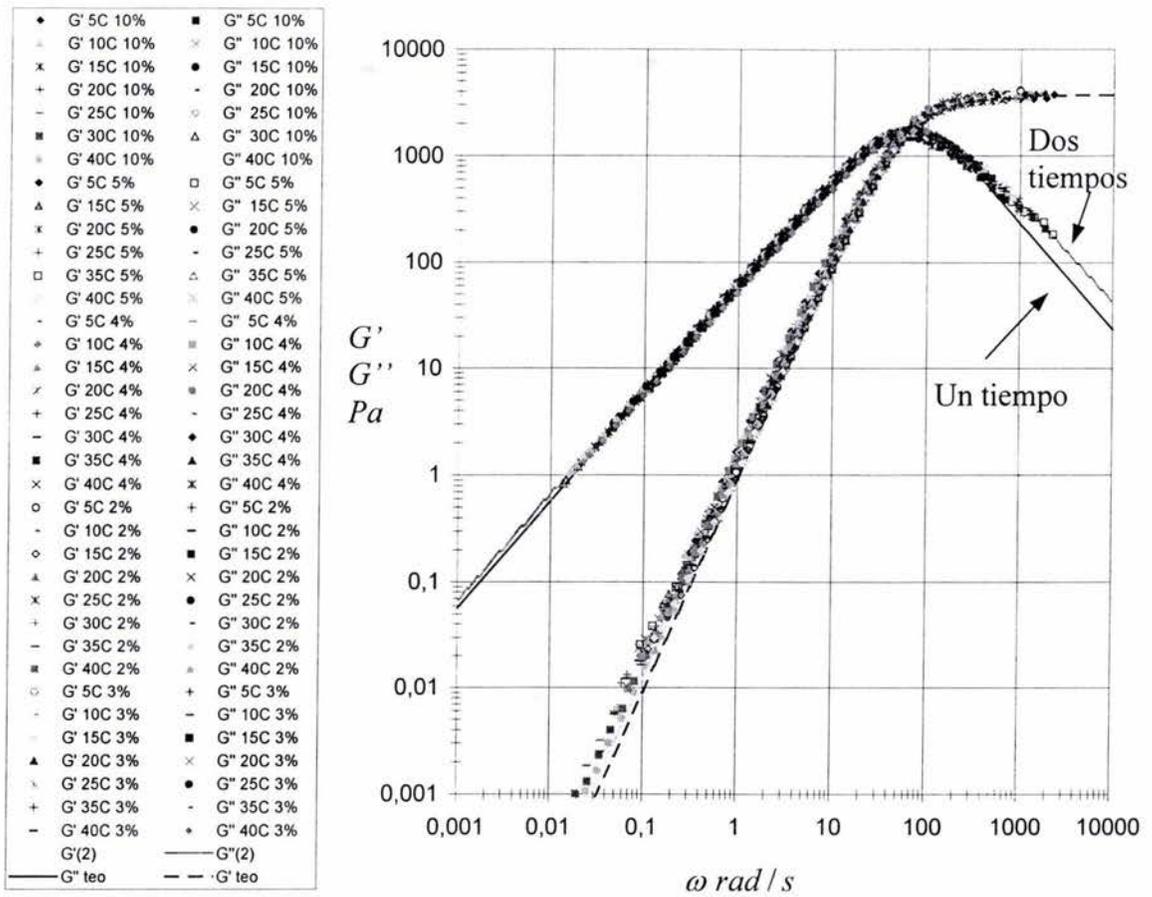


Figura 3.6 Curva maestra general

El modelo de Maxwell se extiende a un modelo general con una serie de tiempos de relajación asociados al sistema que se desea describir. Para nuestro caso podemos truncar esta generalización a sólo dos modos, de tal manera que el modelo de Maxwell para flujo oscilatorio de baja amplitud puede escribirse de la siguiente manera:

$$G' = G_1 \frac{\omega^2 \lambda_1^2}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} + G_2 \frac{\omega^2 \lambda_2^2}{1 + \omega^2 \lambda_2^2} \tag{3.5}$$

$$G'' = G_1 \frac{\omega \lambda_1}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} + G_2 \frac{\omega \lambda_2}{1 + \omega^2 \lambda_2^2} \tag{3.6}$$

donde G_1 y λ_1 corresponden a un primer modo, mientras G_2 y λ_2 corresponde al segundo. Con esta idea, en la figura 3.6, se muestran las curvas de uno y dos tiempos de relajación.

Como puede observarse, en el caso de un solo tiempo de relajación se describe correctamente el comportamiento del sistema solamente a bajas frecuencias, mientras que con dos tiempos se describe el sistema por completo. La figura 3.7 muestra un gráfico tipo Cole-Cole, donde se grafican los valores de G'' vs G' . Como puede notarse existe una clara desviación del modelo simple, ya que la forma de los datos no sigue la forma de un semicírculo, por lo que resulta evidente la necesidad de ajustar dos tiempos de relajación para este sistema. Este hecho es relevante ya que junto con la baja polidispersidad ($PD=1.24$), se puede afirmar que el sistema no sólo presenta un tipo de interacciones, sino que tiene más y quizá puedan asociarse a la interpretación física expuesta con anterioridad¹⁹.

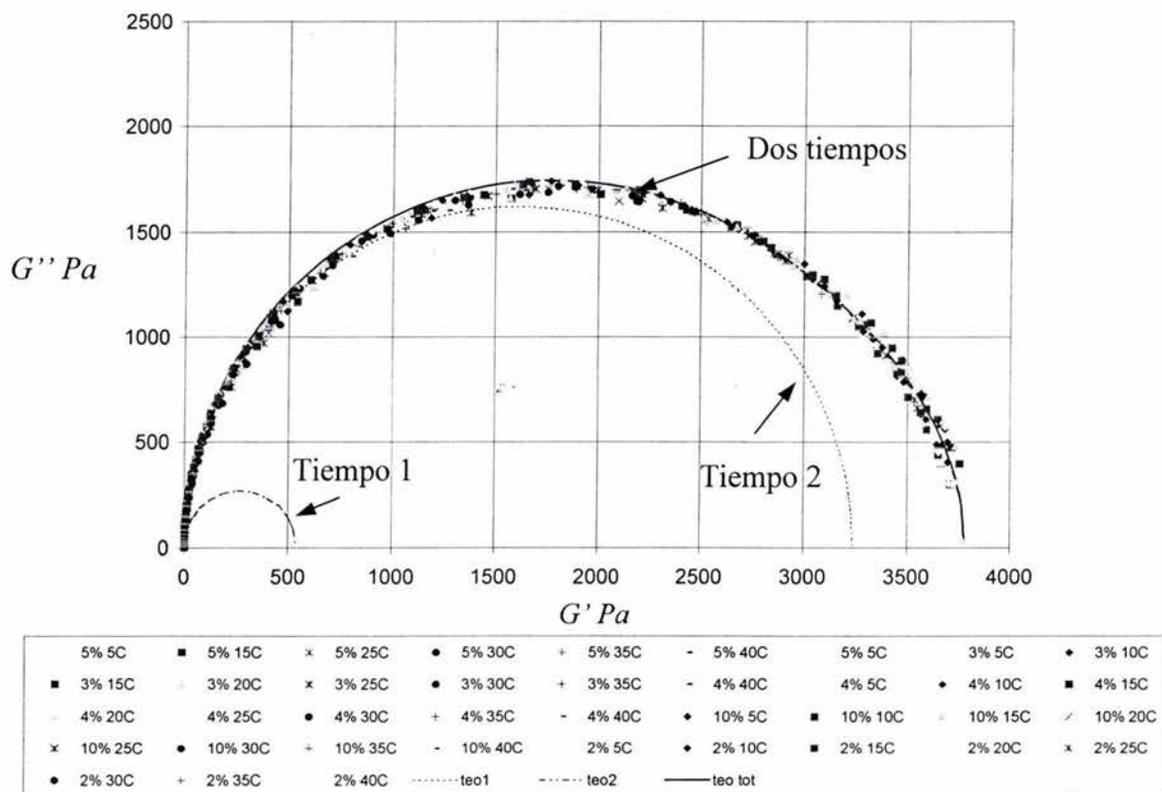


Figura 3.7 Curva Cole-Cole

En la tabla 3.2 se presentan los tiempos de relajación y módulos elásticos asociados a uno y dos modos. En todos los casos es posible obtener el tiempo de relajación y módulo elástico para cada una de las condiciones experimentales utilizando los factores de corrimiento de la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Factores de corrimiento para todas las temperaturas y concentraciones probadas.

% peso	Fracción	Log c	Log ac	log gt	G1	G2	I1	I2	Go
2	0.02	-1.69897	-0.1104	0.98	339.26965	56.5449416	0.00418788	0.01760459	352.358756
3	0.03	-1.52287875	-0.07938	0.45	1149.59538	191.59923	0.00449794	0.01890801	1193.94705
4	0.04	-1.39794001	-0.0761	0.3667	1392.65971	232.109951	0.00453204	0.01905135	1446.38886
5	0.05	-1.30103	0	0	3240	540	0.0054	0.0227	3365
10	0.1	-1	-0.598	-0.4112	8351.1255	1391.85425	0.00136268	0.0057283	8673.31398
15	0.15	-0.82390874	-1.264	-0.6295	13805.2733	2300.87889	0.00029403	0.00123602	14337.8842
20	0.2	-0.69897	-1.82	-0.3953	8050.91071	1341.81845	8.1732E-05	0.00034358	8361.51684

1/T	Temp	2%	3%	4%	5%	10%	15%	Log at 20%
		Log at						
0.00359518	5	0.5068	0.50818	0.5068	0.5735	0.7902	1.115	0.5075
0.0035317	10	0.3224	0.3396	0.3224		0.5884	0.6253	
0.00347041	15	0.2061	0.1612	0.2061	0.21	0.3119	0.2559	0.1392
0.00341122	20	0	0	0	0	0	0	0
0.00335402	25	-0.1812	-0.1518	-0.1812	-0.1744	-0.2925	-0.3796	-0.1206
0.0032987	30	-0.3318	-0.3129	-0.3318	-0.4462	-0.5661	-0.765	
0.00324517	35	-0.5035	-0.4929	-0.5035	-0.5525	-0.8096		
0.00319336	40	-0.6341	-0.6141	-0.6341	-0.7338	-1.085	-1.065	

Fracion peso	at	at	at	at	at	at	at	at
1/T K-1	0.02	0.03	0.04	0.05	0.1	0.15	0.2	
0.00359518	5	3.21218093	3.22240409	3.21218093	3.74541547	6.1687902	13.0316678	3.21736253
0.0035317	10	2.10087397	2.18574755	2.10087397		3.87614487	4.21987902	
0.00347041	15	1.60731131	1.44943919	1.60731131	1.6218101	2.05068994	1.80260263	1.37784384
0.00341122	20	1	1	1	1	1	1	1
0.00335402	25	0.6588704	0.70501767	0.6588704	0.66926791	0.5099176	0.41725351	0.75753028
0.0032987	30	0.46580055	0.48651922	0.46580055	0.35793157	0.27158139	0.17179084	
0.00324517	35	0.31368951	0.32144006	0.31368951	0.28022056	0.15502438		
0.00319336	40	0.2322202	0.2431644	0.2322202	0.18458653	0.08222426	0.08609938	

Tabla 3.2 Constantes materiales para las condiciones de referencia (20 °C y 5 % peso). Uno y dos modos.

Un modo			
G ₀ =	3840 Pa	λ ₀ =	1/59 s
Dos modos			
G ₁ =	3240 Pa	λ ₁ =	0.0054 s
G ₂ =	540 Pa	λ ₂ =	0.0227 s

A partir de los factores de corrimiento es posible construir curvas $\text{Log} a_T$ vs $1/T$ de tal forma que se obtiene una línea recta para cada una de las concentraciones. La siguiente ecuación se discutió en el Capítulo 1.

$$\text{Log} a_T = \text{Log} A - \frac{Ea}{RT} \tag{1.46}$$

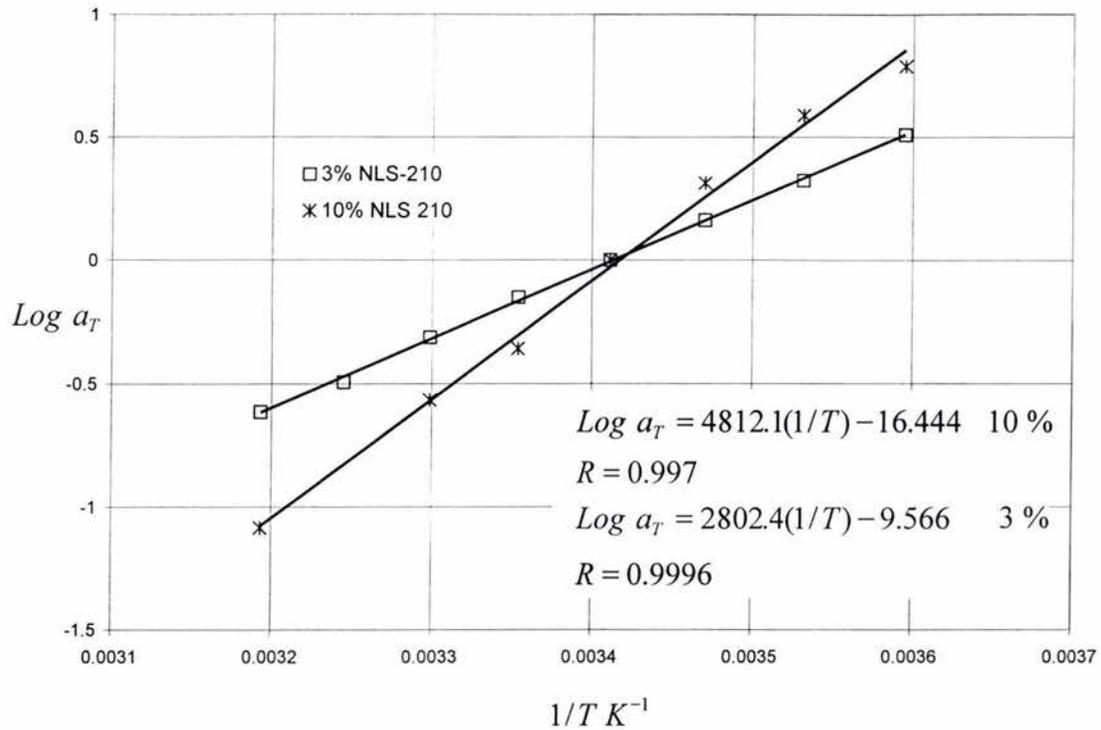


Figura 3.8 Gráficos $\text{Log}(a_T)$ vs $1/T$, tipo Arrhenius. Concentraciones del 3 y 10 % en peso.

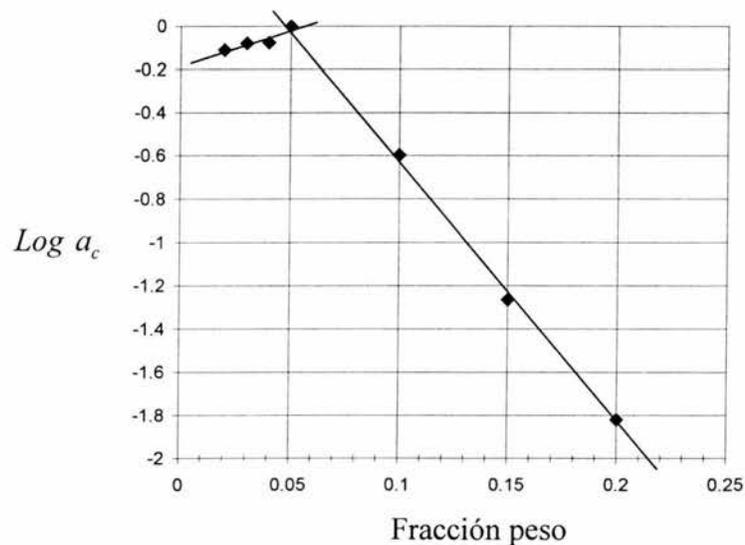


Figura 3.9 Gráfico $\text{Log } a_c$ vs fracción peso. Temperatura de referencia = 20 °C.

La figura 3.8 muestra las curvas tipo Arrhenius para las concentraciones del 3 y 10 %, que se ajustan a líneas rectas. Además el coeficiente de correlación es bueno. La 3.9 muestra los corrimientos en el eje vertical correspondientes a los efectos de concentración. Se observa un cambio de pendiente al 5 % en peso de polímero al igual que en la figura 3.5, confirmando la discusión tratada con anterioridad.

La Tabla 3.3 muestra los resultados para las diferentes concentraciones y la figura 3.10 muestra el gráfico correspondiente, nuevamente se observa que se tiene un cambio en la tendencia de esta propiedad, debido probablemente a la reconfiguración del sistema.

Tabla 3.3 Energías de activación

% NLS 210	2	3	4	5	10	15	20
Energía de activación KJ/mol	23.9	23.3	25.3	27.2	40.9	40.5	21.9

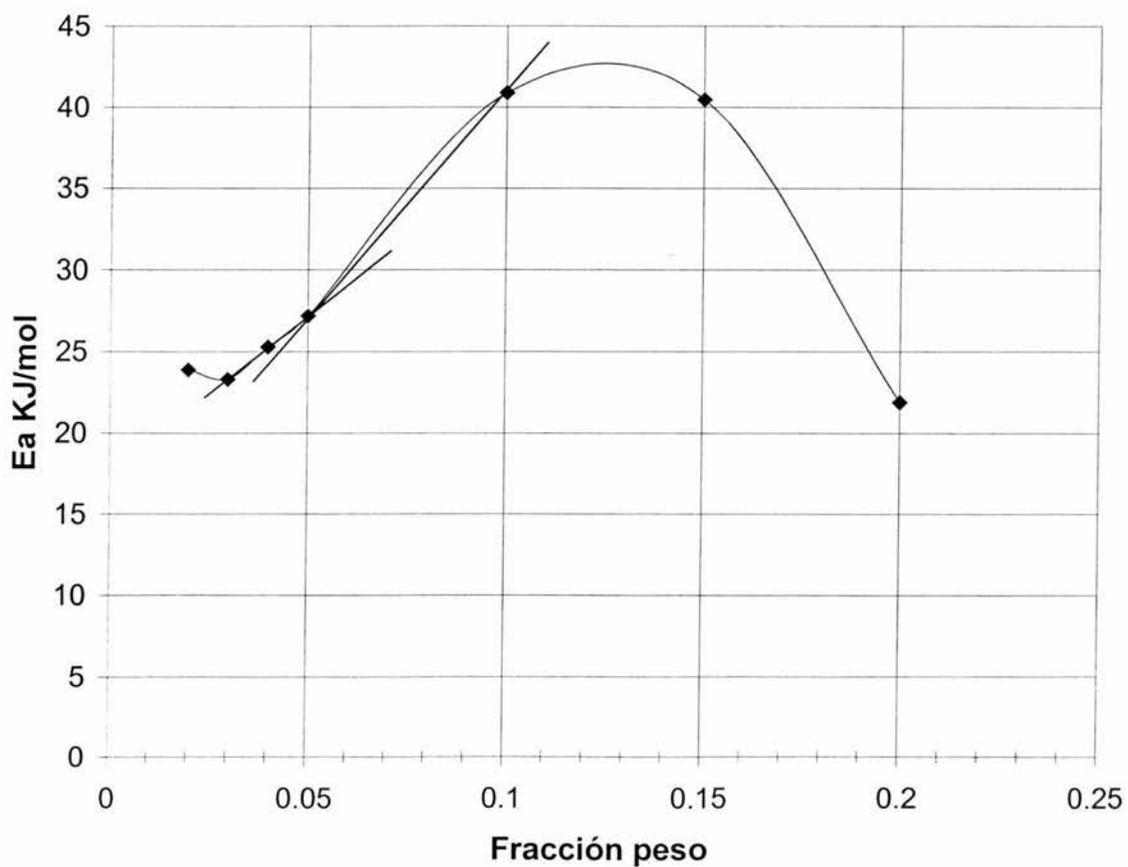


Figura 3.10 Energías de activación vs fracción peso. Las líneas se presentan sólo como referencia para indicar el cambio de pendiente.

Flujo cortante simple

Se realizaron los experimentos a las mismas condiciones que en el caso de flujo oscilatorio. Por ejemplo en la figura 3.11 se presentan las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ vs $\dot{\gamma}$ a diferentes temperaturas para una disolución del 5% en peso. A altas temperaturas parecería que la disolución tiene carácter puramente newtoniano, sin embargo conforme se disminuye la temperatura se hace evidente el comportamiento adelgazante. Experimentalmente no es posible observar la región adelgazante de este fluido, debido a que ésta se presenta a altas rapidezces de deformación, a las cuales el material presenta inestabilidades; se aglomera dentro de las geometrías y en algunos casos sale de la zona de flujo. Esto implica que la condición de flujo homogéneo no se cumple y por lo tanto los datos obtenidos bajo esas condiciones carecen de validez.

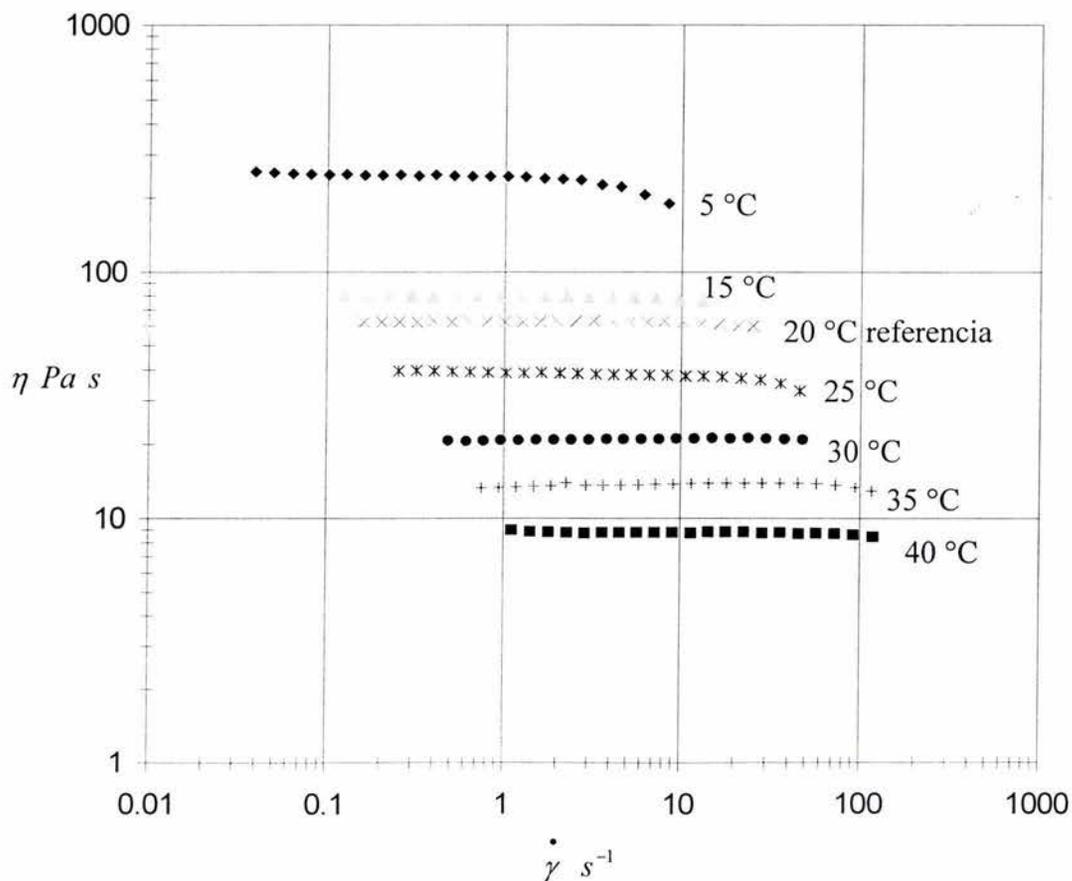


Figura 3.11 Efecto de la temperatura sobre $\eta(\dot{\gamma})$ para una disolución al 5% en peso.

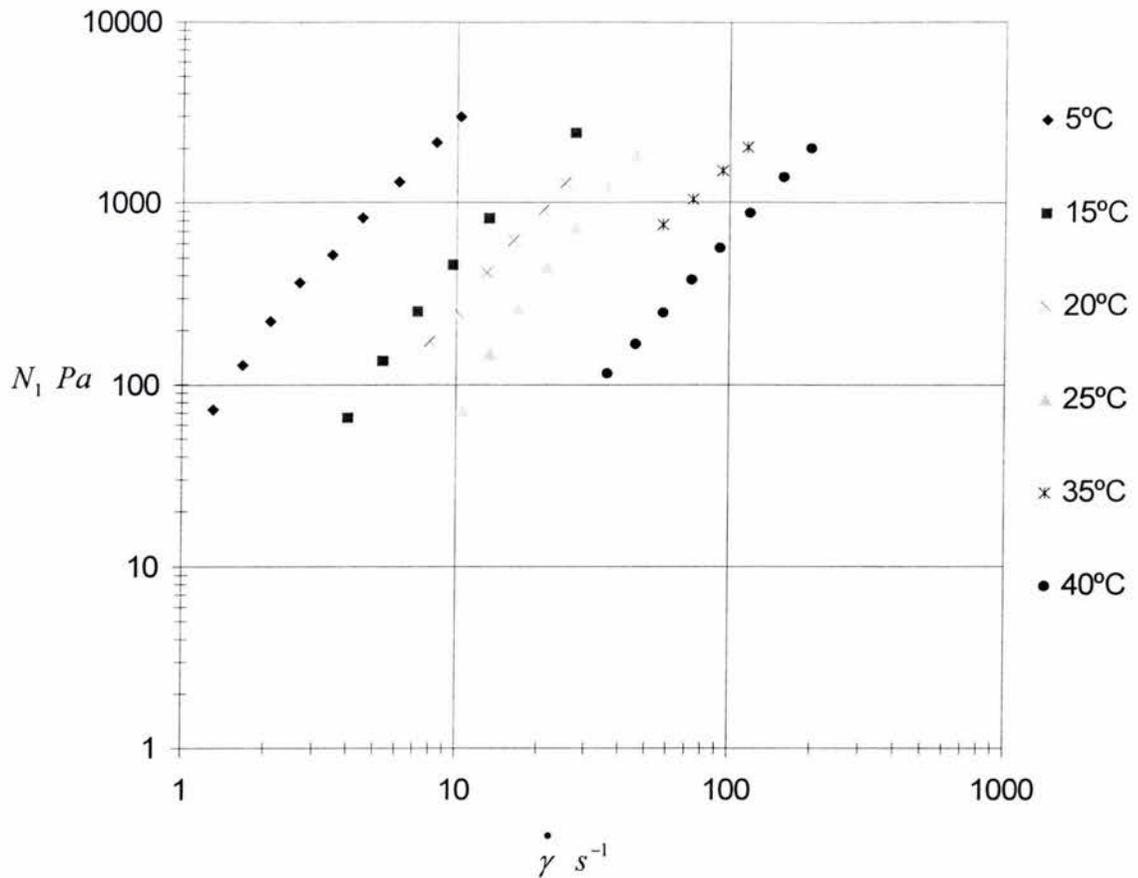


Figura 3.12 Efecto de la temperatura sobre la primera diferencia de esfuerzos normales para la disolución al 5% en peso de polímero.

En la figura 3.12 se presenta los datos obtenidos para la primera diferencia de esfuerzos normales. Se aprecia que el valor máximo de N_1 adquiere prácticamente la misma magnitud independientemente de la temperatura. Este hecho indica que las inestabilidades (flujo no homogéneo) presentes durante el experimento se deben básicamente a la naturaleza elástica del material y no a la componente viscosa. Cabe resaltar que N_1 se incrementa conforme la temperatura disminuye, y la forma de las curvas es semejante para todas las temperaturas, esto implica que es posible construir curvas maestras para esta propiedad.

Tanto la figura 3.11 como la 3.12 manifiestan que el comportamiento del fluido en flujo cortante, al igual que en flujo oscilatorio, es termodinámicamente simple, por lo tanto es posible construir las curvas maestras correspondientes.

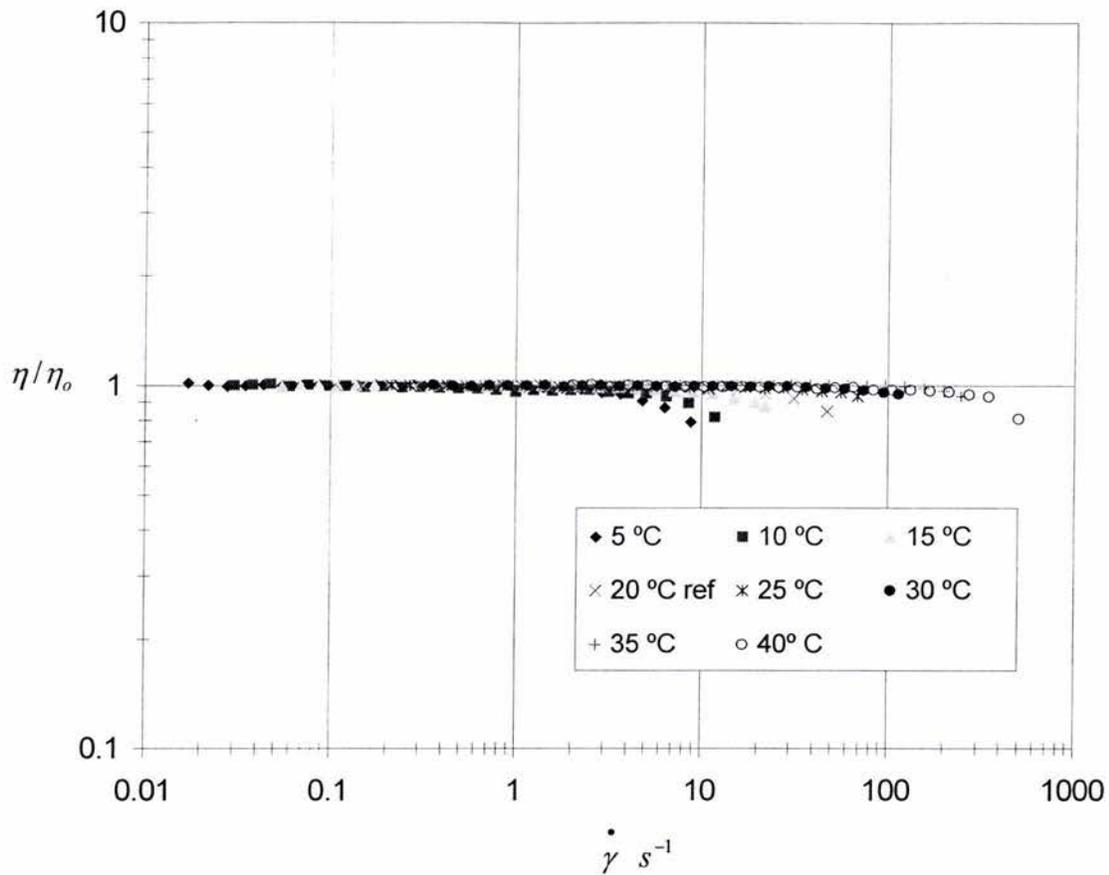


Figura 3.13 Viscosidad reducida para la disolución al 10% en peso.

Utilizando la viscosidad reducida $\eta_r = \eta/\eta_0$ se elimina la dependencia de la temperatura en el eje vertical. Esto se ilustra en la figura 3.13, en la cual se aplicó la fórmula de viscosidad reducida a las curvas $\eta(\dot{\gamma})$ vs $\dot{\gamma}$. Se observa que existe un corrimiento en el eje horizontal. Multiplicando la rapidez de deformación por el factor de corrimiento obtenido en el caso oscilatorio, se obtuvo la curva maestra para la viscosidad (ver figura 3.14).

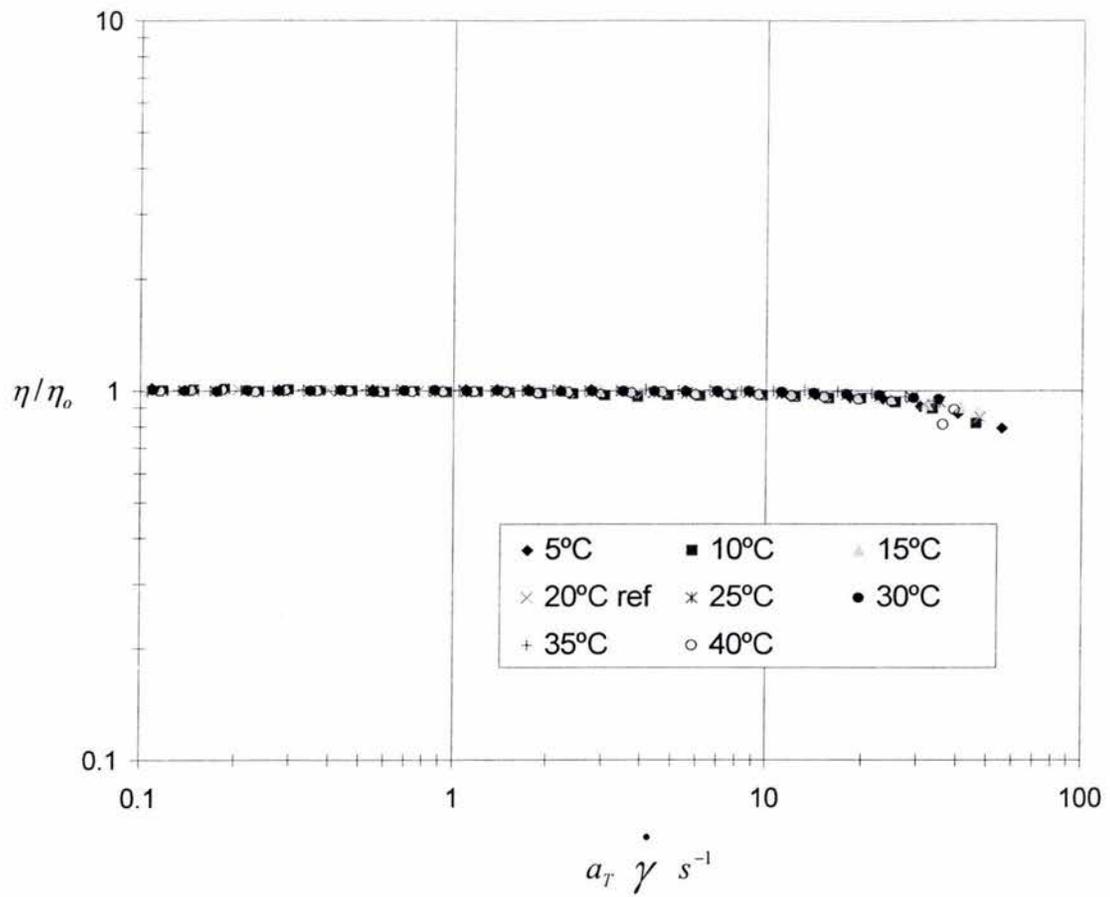


Figura 3.14 Curva maestra de viscosidad para una disolución al 10% en peso de polímero.

Modelado

El modelo³⁹⁻⁴¹ utilizado para describir el comportamiento de este sistema consiste en una ecuación constitutiva Oldroyd-B acoplada con una ecuación cinética que toma en cuenta los cambios estructurales inducidos por flujo (Capítulo 1, pags. 19-22). Si tomamos las ecuaciones resultantes para flujo cortante simple, cuando $\lambda_o \gg \lambda_j$ y el valor de λ_∞ es muy pequeño, pero ahora tomando en consideración un par de tiempos de relajación, y análogamente al caso del modelo de Maxwell de dos modos (Ecuaciones 3.5 y 3.6), se obtiene:

$$N_1 = 2G_1 \frac{(1 + \lambda_1^2 \dot{\gamma}^2)^{1/2} - 1}{(1 + \lambda_1^2 \dot{\gamma}^2)^{1/2} + 1} + 2G_2 \frac{(1 + \lambda_2^2 \dot{\gamma}^2)^{1/2} - 1}{(1 + \lambda_2^2 \dot{\gamma}^2)^{1/2} + 1} \quad (3.7)$$

$$\tau_{12} = G_1 \frac{(1 + 4\lambda_1^2 \dot{\gamma}^2)^{1/2} - 1}{2\dot{\gamma}\lambda_1} + G_2 \frac{(1 + 4\lambda_2^2 \dot{\gamma}^2)^{1/2} - 1}{2\dot{\gamma}\lambda_2} \quad (3.8)$$

A partir de estas expresiones y con las constantes materiales del caso oscilatorio, se modeló la curva maestra de la figura 3.15, referida a la disolución al 5% en peso de polímero y 20 °C, la cual, de acuerdo a la figura 3.5 (pag. 51), se encuentra debajo de punto en el cual el comportamiento del sistema cambia. El tiempo de relajación disminuye conforme aumenta la concentración. En dicho gráfico se muestran las curvas maestras tanto para la primer diferencia de esfuerzos normales como para la función viscosidad y en ambos casos el modelo se ajusta de manera adecuada al comportamiento encontrado. Es necesario aclarar que los corrimientos utilizados para estas curvas son exactamente los mismos que se encontraron en el caso de flujo oscilatorio de baja amplitud, por lo que es de esperarse que se cumpla la regla de Cox-Merz y de hecho así ocurre. La curva de η^* se ajusta exactamente con los datos de flujo cortante y las soluciones teóricas para ambos experimentos concuerdan. Sin embargo, esto no es concluyente ya que no se cuenta con datos suficientes, en la región de altas rapidezces de deformación, para el caso de flujo cortante.

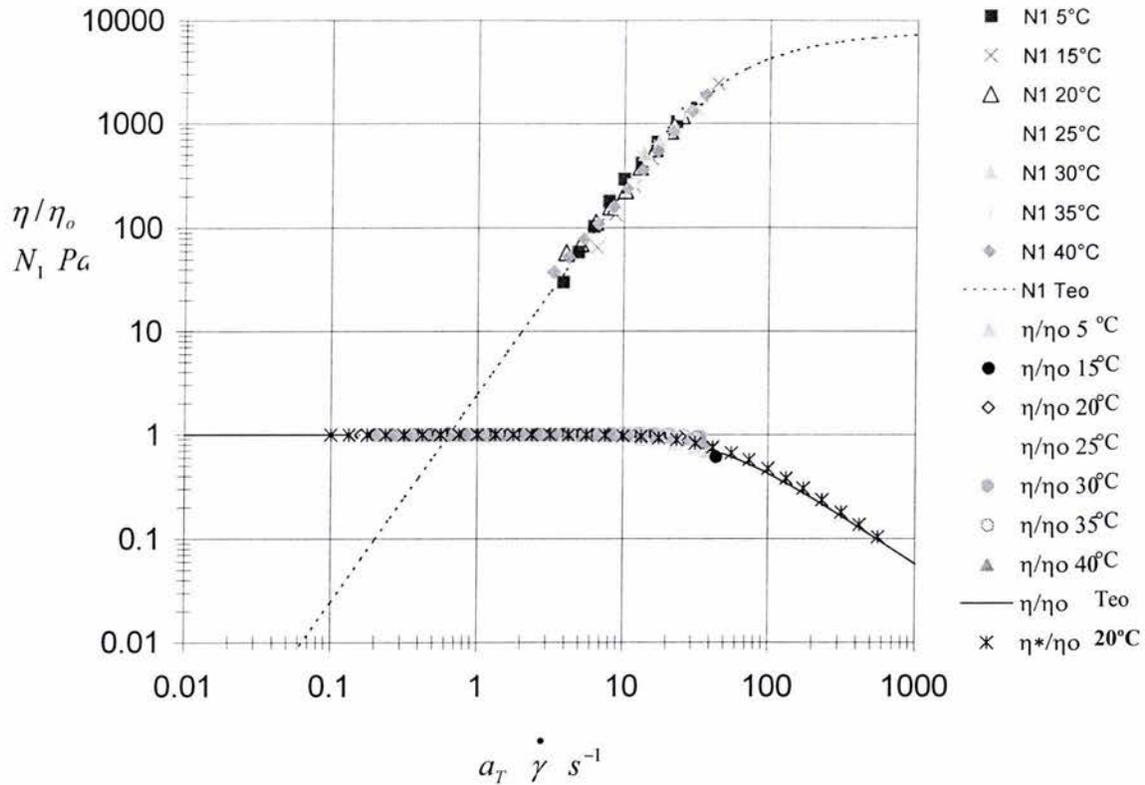


Figura 3.15 Curva maestra para la disolución al 5% en peso de polímero. Temperatura de referencia 20°C. Flujo cortante simple.

Como se mostró en la figura 3.5, este sistema presenta un cambio en el comportamiento viscoso del material que podría explicarse por un cambio en el estado de agregación de las moléculas poliméricas presentes en la disolución. En la figura 3.16 se presentan nuevamente las curvas maestras tanto para la viscosidad como para la primera diferencia de esfuerzos normales, que fueron construidas con los factores de corrimiento obtenidos de los experimentos oscilatorios, sin embargo en este caso el comportamiento fue radicalmente distinto, ya que la predicción obtenida tomando en cuenta la suma de los dos modos, no corresponde a los datos experimentales, sin embargo al trazar los gráficos correspondientes a los modos 1 y 2 de N_1 , se encontró que el primer modo ajusta adecuadamente, lo que nos indica que la estructura del material es diferente a la obtenida a concentraciones por debajo del 5% en peso. Esto se debe a que hubo un rearrreglo estructural de tal forma que uno de los tiempos de relajación domina bajo las condiciones

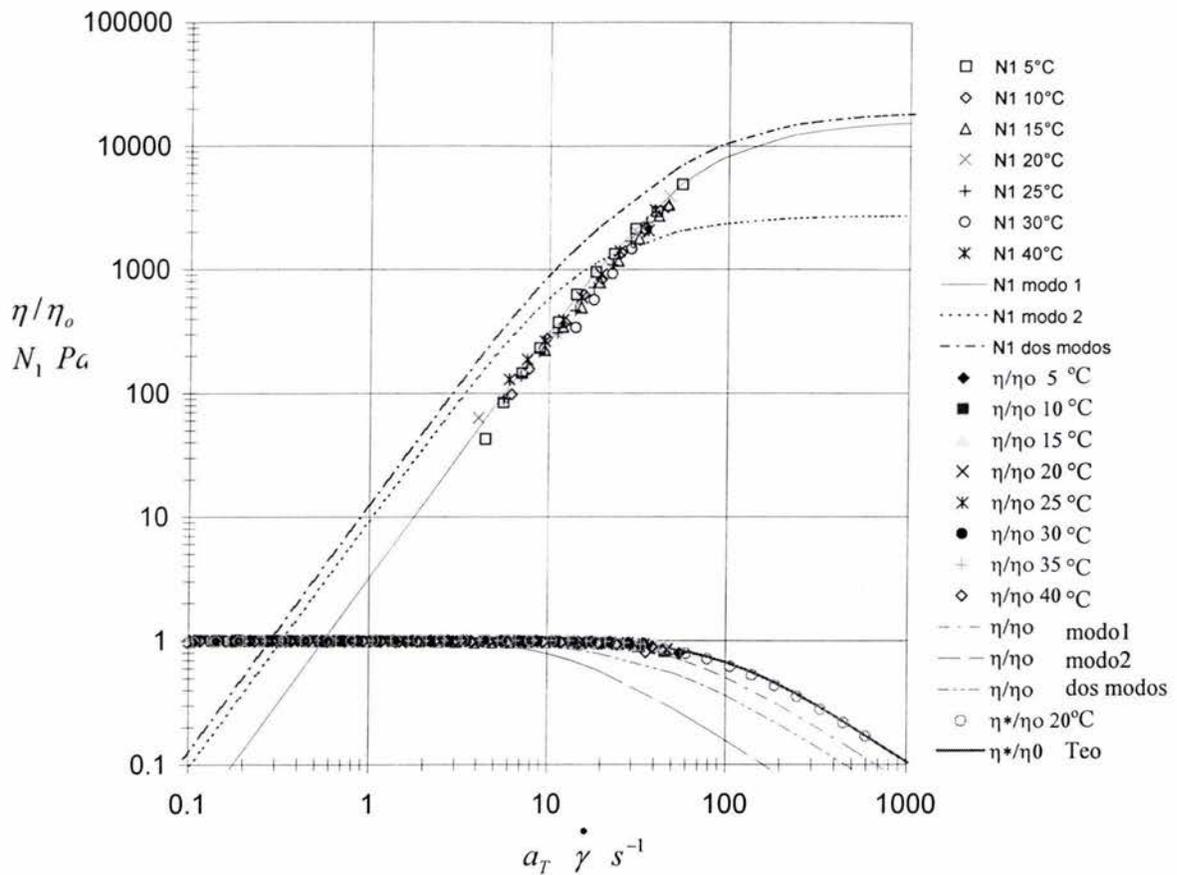


Figura 3.16 Curva maestra para la disolución al 10% en peso de polímero. Temperatura de referencia 20°C. Flujo cortante simple.

de flujo cortante simple, su efecto sobre N_I no es apreciable, en contraste con los experimentos en flujo oscilatorio en los cuales se manifiestan ambos tiempos. Lo anterior coincide con el hecho de que la estructura en flujo oscilatorio se mantiene, gracias a la baja amplitud de la deformación, mientras que en flujo cortante se reorganiza el material dando como resultado el dominio de un tiempo de relajación sobre otro. El tiempo que desaparece es el que se presenta a menores rapidez de deformación (λ_2 tabla 3.2) y que se asigna en a la relajación de la red. El otro tiempo (λ_1) se asocia con el tiempo de vida media de un hidrófobo en una micela¹⁹. Este resulta implica que en el caso de altas concentraciones y flujo cortante los hidrófobos se integran preferencialmente en micelas.

Finalmente se aprecia que en este caso de concentraciones por arriba del 5% en peso de polímero no se cumple la Regla de Cox-Merz, dado que las curvas de η y η^* se separan o al menos así aparentan los datos obtenidos.

Conclusiones

El polímero estudiado es un sistema modelo, debido a su estrecha distribución de pesos moleculares, lo que permite obtener el efecto asociado a la estructura sólo del material y a las interacciones inter e intramoleculares, sin tener el efecto de una distribución de tamaños de cadena. Además, como cada cadena polimérica cuenta con sólo dos hidrófobos localizados en los extremos, permite analizar al sistema sin efectos debidos a ramificaciones.

Por medio de la sobreposición lineal de experimentos a diferentes condiciones, tanto oscilatorios como en flujo cortante simple, las disoluciones del polímero tipo HEUR telequético resultaron en fluidos termodinámicamente simples; sin embargo, se encontró que existe un cambio de estructura a una concentración de alrededor del 5% en peso de polímero, que implica un cambio en las propiedades reológicas del sistema.

Sumando los resultados para el modelo de Maxwell de dos tiempos de relajación se describieron correctamente las curvas de G' y G'' vs ω . Uno de los tiempos de relajación se asocia al tiempo de vida media de los hidrófobos en la micela y el otro a la relajación de la red tridimensional formada.

Los datos de la primera diferencia de esfuerzos normales son confiables e incluso se construyeron curvas maestras a partir de ellos. Esto no ha sido reportado en la literatura. Es relevante recalcar que el comportamiento reológico de esta propiedad se describe adecuadamente a través del modelo utilizado.

El sistema presenta tres comportamientos dependiendo de la concentración, el primero es de tipo dilatante y se observa a concentraciones por debajo del 1.5% en peso de polímero. El segundo es adelgazante y se describe por medio de dos tiempos de relajación, que se conservan tanto en flujo cortante como en oscilatorio. Y el tercero, muy similar al segundo, pero en el cual un tiempo de relajación domina en flujo cortante.

El par tiempos de relajación se asocian a dos mecanismos diferentes, el primero referido al tiempo de vida media de un hidrófobo en una micela y el segundo relacionado con los hidrófobos de una misma cadenas que pertenecen a dos micelas simultáneamente. A altas concentraciones se presentan ambos tiempos en flujo oscilatorio. Sin embargo al modelar los datos obtenidos en flujo cortante simple se observó que el tiempo de mayor magnitud desaparece. Esto se debe a que la alta concentración de polímero promueve la formación de estructuras micelares, cuando el material se somete a un flujo cortante.

La metodología utilizada en este trabajo puede servir como un instrumento para discriminar y asociar tiempos de relajación a los diferentes mecanismos involucrados en el sistema.

Trabajo a Futuro

En este trabajo se presentó la sobreposición tiempo-temperatura como medio para asociar tiempos de relajación a mecanismos físicos, por lo que se recomienda continuar con estudios de este tipo, este podría ser un método eficaz para entender los mecanismos de asociación en los polímeros asociativos.

Los polímeros asociativos tienen una amplia variedad de aplicaciones, principalmente en la industria de los recubrimientos, en donde se utilizan en formulaciones de productos. Por lo que es necesario conocer el comportamiento de estos materiales en combinación con tensoactivos, sales, cargas, etc. Estos estudios deben de traer consigo un mejor desempeño de los productos terminados.

Desde el punto de vista teórico estos sistemas simples permiten realizar aproximaciones y aislar efectos, de tal manera que se corrobora la factibilidad de un modelo y la importancia de las suposiciones involucradas. Además de abrir el camino para el estudio de sistemas más complejos. Por lo que se sugiere continuar el estudio de este material pero ahora en condiciones de flujo no estacionario.

Los polímeros asociativos afectan las propiedades de superficie de los disolventes, por lo que un estudio detallado en flujos bifásicos podría revelar aspectos relevantes para la comprensión de estos polímeros. Se recomienda hacer pruebas de tensión superficial.

El polímero utilizado es de origen comercial, por lo que no se conoce detalladamente su estructura. Este problema puede ser superado, si se sintetizan los polímeros en el laboratorio, lo que permitiría controlar la estructura y composición de los materiales.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Bibliografía

1. U. Kästner. "The impact of rheological modifiers on water-borne coatings". *Colloids and Surfaces A*, **183-185**, 805-821, (2001).
2. M. A. Winnik and A. Yekta. "Associative polymers in aqueous media". *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2**, 424-436, (1997).
3. J. P. Kaczmarek and J. E. Glass. "Synthesis and solution properties of hydrophobically-modified ethoxylated urethanes with variable oxyethylene spacer lengths". *Macromolecules*, **26**, 5149-5156, (1993).
4. D. J. Lundberg, J. E. Glass and R. R. Eley. "Viscoelastic behavior among HEUR thickeners". *J. Rheol.*, **35(6)**, 1255-1274, (1991).
5. E. Alami, M. Almgren and W. Brown. "Aggregation of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) in aqueous solutions. Fluorescence and light-scattering studies". *Macromolecules*, **29**, 2229-2243, (1996).
6. A. N. Semenov, J. F. Joanny and A. R. Khokhlov. "Associating polymer: equilibrium and linear viscoelasticity". *Macromolecules*, **28**, 1066-1075, (1995).
7. J.E. Glass Editor, "Associative polymers in aqueous media". American Chemical Society Series 765, capítulos 4, 6 y 10. (2000).
8. R. D. Jenkins. "The fundamental thickening mechanism of associative polymers in latex systems: A rheological study". Ph. D. Thesis, Lehigh University, Bethlehem, PA. (1991).
9. R. D. Jenkins C. A. Silebi, and M. S. El-Aasser, "Steady shear and linear viscoelastic properties of associative thickener solutions". *Polym. Mater. Sci. Eng.* **61**, 629-633, (1989).
10. T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie and D. Whittlestone. "The rheology of solutions of associating polymers: comparison of experimental behavior with transient network theory". *J. Rheol.* **37(4)**, 695-726, (1993).
11. T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, P. Shepherd and D. Whittlestone. "Influence of surfactants on the rheology of associating polymers in solution". *Langmuir*, **10**, 1060-1070, (1994).
12. T. Annable and R. Ettelaie. "Effect of the association on the phase behavior of mixed solutions of hydrophobically modified and similar unmodified polymer". *J. Chem Phys.* **93**, 899-919, (1996).
13. T. Annable, R. Buscall and R. Ettelaie. "Network formation and its consequences for the physical behavior of associating polymers in solution". *Colloid Surf., A* **112**, 97-116, (1996).
14. K. C. Tam, R. D. Jenkins, M. A. Winnik and D. R. Bassett. "A structural model of hydrophobically modified urethane-ethoxylate (HEUR) associative polymers in shear flows". *Macromolecules*, **31**, 4149-4159, (1998).
15. B. Xu, A. Yekta and M. A. Winnik. "Viscoelastic properties in water of comb associative polymers based on poly(ethylene oxide)". *Langmuir*, **13**, 6903-6911, (1997).
16. J. P. Kaczmarek, M. R. Tarnag, Z. Ma and J. E. Glass. "Surfactant and salinity influences on associative thickener aqueous solution rheology". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, **147**, 39-53, (1999).

17. E. Beaudoin, R. C. Hiorns, O. Borisov and J. Francois. "Association of hydrophobically end-capped Poly(ethylene oxide). 1. Preparation of polymers and characterization of critical association concentrations". *Langmuir*, **19**, 2058-2066, (2003).
18. S. X. Ma and S. L. Cooper. "Shear thickening in aqueous solutions of hydrocarbon end-capped poly(ethylene oxide)". *Macromolecules*, **34**, 3294-3301, (2001).
19. W. K. Ng and K. C. Tam. "Lifetime and network relaxation time of a HEUR-C20 associative polymer system". *J. Rheol.*, **44**(1), 137-147, (2000).
20. F. Molino, J. Appell, M. Filali, E. Michel, G. Porte, S. Mora and E. Sunyer. "A transient network of telechelic polymers and microspheres: structure and rheology". *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, A491-A498, (2000).
21. B. Y. Rao, L. Dyke and P. M. Macdonald. "Self-difusion coefficient of hydrophobic ethoxylated urethane associating polymers using pulsed-gradient spin echo nuclear magnetic resonance", *Macromolecules* **28**, 531-538, (1995).
22. H. Walderhaug, F. K. Hansen, S. Abrahamsen, K. Persson and P. Stilbs. "Associative thickeners: NMR self-difusion and rheology studies of aqueous solutions of hydrophobically modified poly(oxyethylene) polymers", *J. Phys. Chem.* **97**, 8336-8342, (1993).
23. K. Persson, S. Abrahamsen, P. Stilbs, F. K. Hansen and H. Walderhaug. "The association of urethane-polyethylene oxide (HEUR) thickeners, as studied by NMR self-difusion measurements". *Colloid Polym. Sci.* **27**, 465-469, (1992).
24. Y. Wang. and M. A. Winnik. "Onset aggregation for water-soluble polymeric associative thickeners: A fluorescence study". *Langmuir* **6**, 1437-1439, (1990).
25. A. Yekta, B. Xu, J. Duhamel, H. Adiwidjaja and M. A. Winnik. "Fluorescence studies of associating polymers in water: determination of the chain end aggregation number and a model for the association process". *Macromolecules*, **28**, 956-966, (1995).
26. O. Vorovyova, A. Yekta, M. A. Winnik and W. Lau. "Fluorescent probe studies of the association in an aqueous solution of hydrophobically modified poly(ethylene oxide)". *Macromolecules* **31**, 8998-9007, (1998).
27. B. Nyström, H. Walderhaug and F. K. Hansen. "Dynamic crossover effects observed in solutions of hydrophobically associating water-soluble polymers". *J. Phys. Chem.* **97**, 7743-7752, (1993).
28. F. K. Hansen, B. Nyström and H. Walderhaug. "Dynamic interaction and absorption in systems of hydrophobically associating water-soluble polymers". *Macromolecules Symp.* **92**, 345-354, (1995).
29. E. Alami, M. Almgren and W. Brown. "Aggregation of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) in aqueous solutions. Fluorescence and light-scattering studies". *Macromolecules*, **29**, 2229-2243, (1996).
30. F. Petit-Agnely and I. Iliopoulos. "Aggregation mechanism of amphiphilic associating polymers studied by ^{19}F and ^{13}C nuclear magnetic resonance". *J. Phys Chem B*, **103**, 4803-4808, (1999).
31. Ronald G. Larson. "The structure and rheology of complex fluids", Oxford University Press, New York (1998).
32. A. R. C. Baljon. "Swollen conformations of associating polymer chains". *Macromolecules*, **26**, 4339-4345, (1993).

33. F. Tanaka y T. Koga. "Intramolecular and intermolecular association in thermoreversible gelation of hydrophobically modified associating polymers". *Computacional and theoretical polymer science*, **10**, 259-267, (2000).
34. O. V. Borisov and A. Halperin. "Micelles of polysoaps: The role of bridging interactions". *Macromolecules*, **29**, 2612-2617, (1996).
35. H. A. Barnes, J. H. Hutton y K. Walters. "An introduction to rheology". Elsevier, Amsterdam (1989).
36. Christopher. W. Macosko. "Rheology: Principles, measurements, and applications", Wiley-VCH, New York (1994).
37. R. Byron Bird, Robert C. Armstrong y Ole Hassager. "Dynamics of polymeric liquids. Vol 1 Fluid mechanics". John Wiley and Sons, Inc., (1980).
38. Ronald G. Larson. "Constitutive equations for polymer solutions melts and solutions". Butterworth-Heinemann. (1988).
39. O. Manero, F. Bautista, J.F.A. Soltero and J.E. Puig. "Dynamics of worm-like micelles: the Cox-Merz rule". *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **106**, 1-15, (2002).
40. F. Bautista, J. F. A. Soltero, J. H. Perez-Lopez, J. E. Puig and O. Manero. "On shear banding flow of elongated micellar solutions". *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **94**, 57-66, (2000).
41. F. Bautista, J. M. de Santos, J. E. Puig and O. Manero. "Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I The model". *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **80**, 93-113, (1999).
42. John D. Ferry. "Viscoelastic properties of polymers". John Wiley and Sons, Inc., New York (1980).
43. C. J. Wilson. "Modificadores de reología AquaflowTM: Espesantes asociativos sintéticos no iónicos para recubrimientos arquitectónicos, base de agua". Hercules Chemical Company. Monterrey N. L. 14 de abril de 2000.
44. Hercules Chemical Company. "Aquaflow NLS210" Ficha técnica número 4210. (1999).
45. C. J. Pouchert. "The Aldrich library of infrared spectra", Milwaukee, Wisconsin, Aldrich chemical, (1999).
46. A. Yekta, J. Duhamel, H. Adiwidjaja, P. Brochard and M. A. Winnik. "Association structure of telechelic associative thickeners in water". *Langmuir*, **9**, 881-883, (1993).
47. A. Yekta, T. Nivaggioli, S. Kanagalingam, B. Xu, Z. Masoumi and M. A. Winnik. "Urethane-coupled poly(ethylene glycol) polymers containing hydrophobic end groups, NMR characterization as a step toward determining aggregation numbers in aqueous solution". in *Hydrophilic polymers, Performance with environmental acceptability*, edited by E. Glass (ACS, Washington DC); pp. 363-376. (1996).
48. F. W. Billmeyer. "Textbook of polymer science". John Wiley and sons, Cap 9, New York (1984).