

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: VALERIA J. GONZÁLEZ CORONEL FIRMA 

TITULO: Síntesis y Caracterización de Polímeros Asociativos Combinados Utilizando Iniciadores Hidrófobos Di-Sustituidos en Polimerización en Solución.

ASESOR: Dr. Enrique J. Jiménez Regalado FIRMA: 

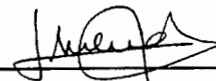
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 14 de diciembre de 2007



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN POLÍMEROS

TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS COMBINADOS
UTILIZANDO INICIADORES HIDRÓFOBOS DI-SUSTITUIDOS EN
POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN**

PRESENTA:

I. Q. VALERIA JORDANA GONZÁLEZ CORONEL

ASESOR: DR. ENRIQUE JIMÉNEZ REGALADO

Saltillo, Coahuila, Diciembre 2007

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Síntesis y Caracterización de Polímeros Asociativos Combinados Utilizando
Iniciadores Hidrófobos Di-Sustituidos en Polimerización en Solución**

Presentada por:

VALERIA JORDANA GONZÁLEZ CORONEL

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorada por:

DR. ENRIQUE J. JIMÉNEZ REGALADO

SINODALES



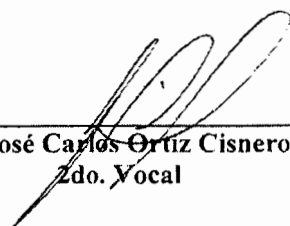
Dr. Ramiro Guerrero Santos
Presidente



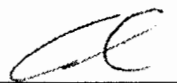
Dr. Francisco J. Rodríguez González
Secretario



Dr. Jorge Herrera Ordóñez
1er. Vocal



Dr. José Carlos Ortiz Cisneros
2do. Vocal



Dr. Angel Licea Claverie
3er. Vocal

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2007

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 14 de diciembre de 2007



VALERIA JORDANA GONZÁLEZ CORONEL

Nombre y Firma

Agradecimientos

Con todo cariño al responsable de este proyecto de vida por fin culminado....al Dr.

Roberto Benavides Cantú.

Al **Dr. Enrique Javier Jiménez Regalado**, director de esta Tesis, por su enorme paciencia y por ser un maestro excelente, por ser uno de los pocos hombres que predica con el ejemplo y sobre todo por su humildad.....mi gratitud eterna.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por la beca (176101) otorgada para la realización de los estudios de posgrado.

A los Drs. : Ramiro Guerrero, Jorge Herrera, Francisco Rodríguez, Ángel Licea y Carlos Ortiz por sus contribuciones y observaciones en la evaluación de este documento.

A la M.C. Hortensia Maldonado Textle por su enorme ayuda en la parte experimental. Al Dr. Luis E. Elizalde por su ayuda en la caracterización de los monómeros.

A Imelda Vargas García y Nancy Espinosa por su colaboración y asesoría en la culminación de ésta Tesis.

A las personas que laboran en el Centro de Investigación en Química Aplicada (**CIQA**) y que de alguna manera contribuyeron a la culminación de este proyecto.

A los amigos de la UNAM, CINVESTAV y UAM-I que facilitaron la obtención de artículos electrónicos.

Dedicatorias

*...Vivo de tu risa y de la fuerza que tus ojos van sembrando en mis caminos y en mi voz
Cuando tu mirada cae rendida y tu cabello ya reposa aquí en mi pecho que es tu casa
corazón, nace una canción llena de calma y nos sorprende la mañana convidando al sol
calor.....*

.... Para Moni.

*...Y huyeron lejos, no importando si en el viaje no llevaran más que fe...
...Has sido, sin lugar a dudas el mejor compañero en esta aventura que se llama vida...
...Te quiero porque sos mi amigo, mi amor, mi cómplice y mi todo...*

... para Memo

Dedicatorias

A la memoria de la *Sra. Susana Coronel†* y del *Sr. Manuel González†*, porque fueron los mejores padres que pude tener.

A mi madre, la Sra. Evelia González por ser ejemplo de constancia y disciplina. Creo firmemente que sin tu apoyo nada de esto habría sido posible. A mi hermanito Mike por su eterna alegría.

A toda mi gran y enorme familia, a mis primas y primos que nunca me dejaron sentirme sola, a mis tías y tíos por los ánimos dados.

A mis amigos, Abraham mi hermano del alma, Karlita mi amiga de toda la vida.

A toda la familia Integración, por que sigamos cosechando exitos.

A Tania, Pepe y Pepito, por los momentos de felicidad vividos, que fueron demasiados.

A la Zona Cero y anexos, y demás compañeros: Ana Claudia, Isabel, Yola, Shirley, Hugo, Carlos Andrés, Julio, Lorena, Leonor, Raquel, Carlos, Daniel, Tavo y muy en especial a Octavio.

A todos los amigos que nos hicieron sentir como en casa... Doña Cata†, Sra. Martha, Sr. Ricardo, Hortensia, Conchita, Carlos (Nica).

Y finalmente (no por ello menos importante), al Sr. Francisco, la Sra. Carmen y Rigoberto Soriano porque no olvidaron que los caminos son pa'l que viene y pa'l que va.

Índice General

Agradecimientos	i
Dedicatorias	ii
Índice General	iv
Indice de Figuras, Esquemas y Tablas	ix
i Resumen	xiii
ii Introducción	xiv
Capítulo I: Antecedentes	
1.1 Ventajas y Desventajas de los Polímeros Hidrosolubles.	1
1.2 Polímeros Asociativos	1
1.3 Modelos de Redes Transitorias	5
1.4 Clasificación	5
1.4.1 Clasificación según su arquitectura	5
1.4.2 Clasificación según su naturaleza química	5
1.4.2.1 HASE	7
1.4.2.2 HEUR	8
1.4.2.3 Derivados de Celulosa	9
1.4.2.4 Derivados de acrilamida	10
1.5 Métodos de Síntesis	13
1.5.1 Modificación química de un polímero pre-existente	13
1.5.2 Copolimerización de los monómeros hidrófilo e hidrófobo	14
1.5.2.1 Polimerización en Solución	14
1.5.2.2 Polimerización Micelar	14
1.5.2.3 Polimerización Admicelar	15
1.5.2.4 Polimerización en Emulsión	16
1.5.2.5 Polimerización en Microemulsión	17

1.5.2.6 Polimerización Emulsión y Microemulsión Inversa	17
1.6 Características de los monómeros hidrófilo e hidrófobo	18
1.6.1 Monómero hidrófilo	18
1.6.2 Monómero Hidrófobo	18
1.7 Características de los polímeros asociativos	19
1.7.1 Peso molecular	19
1.7.2 Composición	20
1.8 Propiedades Reológicas de los Polímeros Asociativos en Solución	20
1.8.1 Influencia de la Concentración de Polímero	21
1.8.1.2 Polímero no modificado	22
1.8.1.2 Polímero modificado hidrófobamente	22
1.8.2 Influencia del Gradiente de Velocidad	23
1.8.3 Mecanismo de los polímeros asociativos bajo flujo extensional	25
1.8.4 Efecto de la Temperatura	27
1.8.5 Efecto de Aditivos en las Propiedades Reológicas	27
1.8.5.1 Efecto de sales	27
1.8.5.2 Efecto del surfactante	28
1.9 Situación Actual de los Polímeros Asociativos	30
2.0 Referencias	32
Capítulo II: Enfoque de la Tesis	
2.1 Justificación	42
2.2 Hipótesis	43
2.3 Objetivos General.	44
2.3.1 Metas	44
2.4 Referencias	45
Capítulo III: Síntesis y Caracterización	
3.1 Origen y Pureza de los reactivos utilizados	46
3.2 Síntesis	48

3.2.1 Síntesis de los Iniciadores Hidrófobos lineales	48
3.2.1.1 Síntesis del iniciador lineal azoico hidrófobo (ACVA ₁₂)	49
3.2.2 Síntesis de los iniciadores disustituidos	49
3.2.2.1 Síntesis del iniciador disustituido ACVA _{di6}	49
3.2.3 Síntesis de los monómeros hidrófobos	51
3.2.3.1 Síntesis del monómero hidrófobo dihexilacrilamida (DHAM)	52
3.2.4 Síntesis de la poliacrilamida	52
3.2.5 Síntesis de los polímeros asociativos telequélidos	53
3.2.6 Síntesis de los polímeros asociativos multiuniones	54
3.2.7 Síntesis de los polímeros Asociativos combinados	55
3.2.8 Composición de los copolímeros asociativos	56
3.2.9 Determinación de Peso Molecular	56
3.3 Caracterización	57
3.3.1 Iniciadores Hidrófobos monosustituidos.	57
3.3.2 Iniciadores Hidrófobos disustituidos	59
3.3.3 Monómeros hidrófobos	64
3.3.3.1 Monómeros Hidrófobos monosustituidos.	64
3.3.3.2 Monómeros Hidrófobos disustituidos	67
3.3.4 Poliacrilamida	69
3.3.5 Polímeros Asociativos	70
3.3.6 Polímeros telequélidos	71
3.3.7 Polímeros Asociativos Multinuniones	72
3.3.8 Polímeros Asociativos Combinados	72
3.3.9 Evaluación de la incorporación de monómero hidrófobo en los diferentes copolímeros asociativos	73
3.3.10 Determinación de Pesos Moleculares.	77
3.4 Referencias	80

Capítulo IV: Propiedades Reológicas de Polímeros Asociativos en Solución

Acuosa

4.1 Mediciones reológicas	81
4.1.1 Preparación de muestras	81
4.1.2 Equipo	81
4.2 Estudio reológico en régimen estacionario	82
4.2.1 Barra de Error	82
4.2.2 Resultados y Discusión	84
4.2.2.1 Propiedades Viscoelásticas no lineales	84
4.2.2.2 Régimen diluido	86
4.2.2.2.1 Determinación de viscosidades intrínsecas y constantes de Huggins	87
4.2.2.3 Regímenes de concentración	91
4.2.2.3.1 Estudio a diferentes regímenes de concentración	93
4.2.3 Estado del Arte de la viscosidad de los diferentes polímeros Asociativos	107
4.3 Estudio reológico en régimen oscilatorio	110
4.3.1 Mediciones	110
4.3.2 Determinación del régimen lineal	110
4.3.3 Resultados y Discusiones	111
4.4 Comparación de la viscosidad en estado estacionario y la viscosidad compleja.	118
4.5 Referencias	119

Capítulo V: Interacciones Polímero-Surfactante

5.1 Interacciones polímero-surfactante	122
5.2 Análisis del efecto de surfactantes	125
5.2.2 Preparación de Muestras	125
5.3 Resultados y Discusión	126
5.3.1 Estudio reológico en régimen estacionario	126
5.3.1.1 Viscoelasticidad No-Lineal	126

5.3.1.2	Viscosidad a esfuerzos de corte cero (η_0)	. . .	130
5.3.2.	Estudio en régimen oscilatorio.	. . .	152
5.3.2.1	Viscoelasticidad lineal	. . .	152
5.3.2.2	Efecto del surfactante en el comportamiento elástico	. . .	156
5.4	Referencias	. . .	163
Capítulo VI: Conclusiones			166
Apéndice I	167
Apéndice II.	173
Apéndice III.	180

Índice de Figuras, Esquemas y Tablas

Figura

1.1	Ejemplos de polímeros anfífilos	2
1.2	Tipos de Asociaciones	4
1.3	Polímeros asociativos	6
1.4	Representación esquemática de un típico polímero HASE	8
1.5	Representación esquemática de los polímeros HEUR	9
1.6	Representación esquemática de los derivados de celulosa	10
1.7	Representación esquemática de los derivados de acrilamida	10
1.8	Ilustración de las cuatro etapas de la polimerización admicelar	16
1.9	Representación del efecto de la concentración sobre un polímero asociativo y su homólogo sin modificar	21
1.10	Representación de la transición régimen diluido a régimen semi-diluido	22
1.11	Representación de la viscosidad en función del esfuerzo de corte para un polímero asociativo y su homólogo sin modificar	24
1.12	Microestructura de un polímero asociativo bajo flujo extensional	26
1.13	Microestructura de los polímeros asociativos en función de la temperatura	27
1.14	Representación de la variación de viscosidad como una función de la concentración de surfactante	28
1.15	Representación de la interacción polímero-surfactante	29
2.1	Iniciadores hidrófobos	43
2.2	Monómeros hidrófobos	43
3.1	Espectro de RMN ^1H del iniciador hidrófobo monosustituido ACVA ₁₆ en CDCl_3 .	58
3.2	Espectro de infrarrojo del producto [disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianovalerato) (DSCV)]	60
3.3	Espectro de RMN ^1H del disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianovalerato) (DSCV) en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.	61
3.4	Espectro RMN ^{13}C del disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianovalerato) (DSCV) en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.	62
3.5	Espectro de RMN ^1H del iniciador hidrófobo disustituido ACVA _{di6} en CDCl_3 .	63
3.6	Espectro RMN ^1H del monómero hidrófobo monosustituido dodecilacrilamida en CDCl_3 .	65
3.7	Espectro ^1H - ^1H COSY del monómero dodecilacrilamida en CDCl_3	66
3.8	Espectro del RMN ^1H del experimento realizado a la dodecilacrilamida en CDCl_3 .	67
3.9	Espectro de RMN ^1H del monómero hidrófobo dihexilacrilamida en CDCl_3	68
3.10	Espectro de RMN ^1H de la poli(acrilamida) en D_2O .	69
3.11	Espectro de RMN ^1H del polímero telequérico PAM/ACVA _{di6} en $(\text{CD}_3)_2\text{-D}_2\text{O}$ (85-15%).	71
3.12	Espectro de RMN ^1H del polímero multiunión PAM-co-DHAM en $(\text{CD}_3)_2\text{-D}_2\text{O}$ (85-15%).	72
3.13	Espectro de RMN ^1H del copolímero combinado PAM-co-DHAM/ACVA _{di6} en $(\text{CD}_3)_2\text{-D}_2\text{O}$ (85-15%).	73
3.14	Espectro de RMN ^1H de la cinética de PAM-co-DHAM en $(\text{CD}_3)_2\text{-D}_2\text{O}$ (85-15%).	74
3.15	Evolución de la incorporación del monómero hidrófobo dihexilacrilamida	75
3.16	Evolución de la incorporación del monómero hidrófobo dodecilacrilamida	75
3.17	Evolución de la incorporación del monómero hidrófobo dioctilacrilamida.	75
3.18	Variación de la composición de copolímero como una función de la conversión para la copolimerización de acrilamida	77
3.19	Diagrama de Zimm para el polímero telequérico PAM/ACVA _{di6} en formamida	78
4.1	Variación de la viscosidad en función del tiempo, a esfuerzo constante para el	83

	copolímero PAM-co-HDAM/ACVA _{di8} .	
4.2	Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte para (arriba) PAM y (abajo) PAM/ACVA ₁₆	85
4.3	Variación de la viscosidad reducida (η_{red}) en función de la concentración para el homopolímero (poliacrilamida).	87
4.4	Variación de la viscosidad reducida (η_{red}) en función de la concentración	88
4.5	Diagrama esquemático de los regímenes de concentración para polímeros asociativos	92
4.6	Variación de η_0 en función de C para los copolímeros multiunión (PAM-co-DHAM y PAM-co-DOAM).	94
4.7	Variación de η_0 en función de C para los copolímeros multiunión PAM-co-DAM y PAM-co-HDAM.	95
4.8	Variación de η_0 en función de C para los polímeros PAM/ACVA _{di6} y PAM/ACVA _{di8} .	96
4.9	Variación de viscosidad en función de la concentración para los polímeros telequélidos PAM/ACVA ₁₂ y PAM/ACVA ₁₆ .	97
4.10	Variación de η_0 en función de C para los polímeros PAM/ACVA _{di8} , PAM-co-DHAM y PAM-co-DHAM/ACVA _{di6} .	98
4.11	Variación de η_0 en función de C para los polímeros PAM/ACVA _{di8} , PAM-co-DOAM y PAM-co-DOAM/ACVA _{di8} .	99
4.12	Variación de η_0 en función de concentración C para los polímeros PAM/ACVA ₁₂ , PAM-co-DAM y PAM-co-DAM/ACVA ₁₂ .	100
4.13	Variación de η_0 en función de concentración C para los polímeros PAM/ACVA ₁₆ , PAM-co-HDAM y PAM-co-HDAM/ACVA ₁₆ .	101
4.14	Variación de η_0 en función de concentración C para diferentes polímeros telequélidos.	103
4.15	Variación de η_0 en función de C para diferentes polímeros multiuniones.	104
4.16	Variación de η_0 en función de C para diferentes polímeros combinados.	105
4.17	Variación de viscosidad η_0 en función de C para polímeros combinados PAM-co-DAM/ACVA _{di6} y PAM-co-DHAM/ACVA ₁₂ .	106
4.18	Variación de viscosidad η_0 en función de C para polímeros combinados PAM-co-DAM/ACVA _{di8} y PAM-co-DHAM/ACVA ₁₆ .	106
4.19	Módulo de conservación y pérdida G' y G'' en función del esfuerzo de corte a diferentes frecuencias, del polímero PAM-co-DOAM/ACVA _{di8} a 11% en peso	111
4.20	Representación de los módulos de conservación (G') y pérdida (G'') en función de la frecuencia para una solución de (a) PAM/ ACVA ₁₂ (al 15% en peso), (b) PAM-co-DAM (17% en peso), y (c) PAM-co-DAM/ACVA ₁₂ (15% en peso).	113
4.21	Representación de los módulos de conservación (G') y pérdida (G'') en función de la frecuencia para una solución de (a) PAM/ ACVA _{di8} (17% en peso), (b) PAM-co-DOAM (16% en peso), y (c) PAM-co-DOAM/ACVA _{di8} (10% en peso).	114
4.22	Variación del tiempo de relajación T_R en función de la concentración de polímero	116
4.23	Variación de G_0 en función de la concentración para diferentes polímeros	117
4.24	Variación de la viscosidad como función de la velocidad de corte y frecuencia	118
5.1	Ilustración de los efectos de agregados micelares formados con surfactante a partir de una solución semidiluida de un polímero hidrófobamente modificado.	123
5.2	Representación de la interacción polímero-surfactante.	124
5.3	Viscosidad en función de velocidad de corte para una solución acuosa a 6% del polímero PAM-co-HDAM a las concentraciones de SDS (a) y DTAB (b) indicadas.	127
5.4	Viscosidad en función de velocidad de corte para una solución acuosa a 6 % del polímero PAM/ACVA ₁₆ a las concentraciones de DTAB (a) y SDS (b) indicadas.	128
5.5	Viscosidad en función de velocidad de corte para una solución acuosa a 2 % del polímero PAM-co-HDAM/ACVA ₁₆ a las concentraciones de SDS indicadas.	129
5.6	Variación de η_0 en función de C_{SDS} para el homopolímero PAM a diferentes concentraciones de polímero	130

5.7	Variación de η_0 en función de C_{DTAB} para el homopolímero PAM a diferentes concentraciones de polímero	131
5.8	Variación de η_0 en función de C_{TRITON} para el homopolímero PAM a diferentes concentraciones de polímero.	131
5.9	Variación de η_0 en función de C_{SDS} (a), C_{DTAB} (b) y C_{TRITON} (c) para el polímero telequérico PAM/ACVA ₁₆ a diferentes concentraciones de polímero	134
5.10	Variación de η_0 en función de la C_{SDS} (a), C_{DTAB} (b) y C_{TRITON} (c) para el polímero multiunión PAM-co-HDAM a diferentes concentraciones de polímero	136
5.11	Variación de η_0 en función de C_{SDS} (a) y C_{DTAB} (b) para el polímero PAM-co-HDAM/ACVA ₁₆ a diferentes concentraciones de polímero.	138
5.12	Variación de η_0 en función de C_{SDS} (a) y C_{DTAB} (b) para el polímero PAM/ACVA _{di8} a diferentes concentraciones de polímero.	140
5.13	Variación de η_0 en función de C_{SDS} (a) y C_{DTAB} (b) para el polímero PAM-co-DOAM a diferentes concentraciones de polímero.	142
5.14	Variación de η_0 en función de (a) C_{SDS} y (b) C_{DTAB} para el polímero PAM-co-DOAM/ACVA _{di8} a diferentes concentraciones de polímero.	144
5.15	Variación de la viscosidad (η_0) en función de la concentración de SDS sobre la familia de polímeros asociativos con modificaciones hidrófobas lineales de 16 átomos de carbono, todos a 2% en peso.	145
5.16	Variación de la viscosidad (η_0) en función de la concentración de SDS sobre la familia de polímeros asociativos con modificaciones hidrófobas disustituidas de 8 átomos de carbono, todos a 4% en peso.	146
5.17	Variación de la concentración de la viscosidad (η_0) en función de la concentración en DTAB sobre la familia de polímeros asociativos con modificaciones hidrófobas lineales de 16 átomos de carbono, todos a 2% en peso.	147
5.18	Variación de la concentración de DTAB sobre la familia de polímeros asociativos con modificaciones hidrófobas disustituidas de 8 átomos de carbono, todos a 4% en peso	148
5.19	Variación de G' y G'' en función del esfuerzo de corte a diferentes frecuencias del PAM-co-HDAM a 4% en peso y $C_{SDS}=2$ mM	153
5.20	Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') como función de la frecuencia angular para una solución acuosa al 6% en peso del polímero PAM/ACVA ₁₆ a una $C_{SDS} = 2$ mM y a $C_{SDS}=C_{SDSmax}=6$ mM	154
5.21	Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') como función de la frecuencia angular para una solución acuosa al 6% en peso del polímero PAM-co-HDAM a una $C_{SDS} = 0-10$ mM y a $C_{SDS}=C_{SDSmax}=15$ mM	155
5.22	Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') como función de la frecuencia angular para una solución acuosa al 6% en peso del polímero PAM-co-HDAM a una $C_{DTAB} = 0.9$ mM y a $C_{DTAB}=C_{DTABmax}=10$ mM	156
5.23	Representación de la determinación del tiempo de relajación (T_R) a partir de la variación de G'/G'' en función de la frecuencia (ω)	157
5.24	Efecto de la concentración de SDS en el tiempo de relajación y el modulo plateau para una solución acuosa a 6% del polímero PAM/ACVA ₁₆	158
5.25	Efecto de la concentración de DTAB en el tiempo de relajación y el modulo plateau para una solución acuosa a 6% del polímero PAM/ACVA ₁₆ .	159
5.26	Efecto de la concentración de SDS en el tiempo de relajación y el modulo plateau para una solución acuosa a 6% del polímero PAM-co-HDAM	160
5.27	Efecto de la concentración de DTAB en el tiempo de relajación y el modulo elástico para una solución acuosa a 6% del polímero PAM-co-HDAM	161

1.1	Polimerización radicalica de acrilamida	11
3.1	Síntesis del iniciador hidrófobo lineal	48
3.2	Obtención del disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianovalerato) (DSCV)	50
3.3	Síntesis de los iniciadores hidrófobos disustituidos	51
3.4	Síntesis de los monómeros hidrófobos: con R' = H lineales, y con R' = R disustituidos.	51
3.5	Síntesis de la poliacrilamida	53
3.6	Síntesis del polímero PAM/ACVA _{di6}	53
3.7	Síntesis de los copolímeros (PAM-co- (alquil o dialquil)AM).	54
3.8	Síntesis del copolímero PAM-co-DHAM/ ACVA _{di6}	55
5.1	Estructuras de los surfactantes SDS, DTAB y TRITON X-100	125

Tablas

3.1	Cantidad de monómeros agregados para los polímeros multiuniones	54
3.2	Cantidad de iniciador y monómeros agregados para los polímeros combinados	56
3.3	Rendimiento de Iniciadores Hidrófobos Lineales	57
3.4	Asignación de señales, integración (número de protones) y desplazamiento químico para los iniciadores hidrófobos monosustituidos.	59
3.5	Rendimiento de los iniciadores hidrófobos disustituidos	59
3.6	Asignación de señales, integración (número de protones) y desplazamiento químico para los iniciadores hidrófobos disustituidos.	63
3.7	Rendimiento de los monómeros hidrófobos.	64
3.8	Asignación de señales, integración (número de protones) y desplazamiento químico para los monómeros hidrófobos lineales	65
3.9	Asignación de señales, integración (número de protones) y desplazamiento químico para los monómeros hidrófobos disustituidos.	68
3.10	Conversiones de los polímeros asociativos sintetizados.	70
3.11	Características de los polímeros asociativos sintetizados.	79
4.1	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ y coeficiente de Huggins (k_H) de los polímeros asociativos sintetizados.	89
4.2	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ y coeficiente de Huggins (k_H) de diferentes HMPAM.	90
4.3	Concentrado de los valores de C_η y C_T para los polímeros sintetizados	102
4.4	Viscosidad a esfuerzos de corte cero, para diferentes polímeros asociativos	108
4.5	Viscosidad a esfuerzos de corte cero, para las HMPAM sintetizadas.	109
5.1	Comparación del efecto de diferentes surfactantes sobre polímeros asociativos	149
5.2	Comparación del efecto de diferentes surfactantes sobre los polímeros sintetiza	151

Resumen

Se sintetizaron estructuras poliméricas nuevas vía radicales libres en solución, poliacrilamidas modificadas hidrófobamente con pequeñas cantidades de N^oN-dialquilacrilamidas (N,N-dihexilacrilamida y N,N-dioctilacrilamida) y N-alquilacrilamidas (N-dodecilacrilamida y N-hexadecilacrilamida), han sido sintetizadas utilizando dos iniciadores hidrófobos lineales (con 12 (ACVA₁₂) y 16 (ACVA₁₆) átomos de carbono) y dos disustituídos (con dos cadenas de 6 (ACVA_{di6}) y 8 (ACVA_{di8}) átomos de carbono) derivados del ácido 4'4-azobis(cianoaléxico) (ACVA). Los polímeros obtenidos son de tipo telequérico, multiunión y combinado. Los iniciadores y monómeros fueron caracterizados por RMN¹H, esa misma técnica se utilizó para determinar la composición de los polímeros sintetizados y su peso molecular se determinó por dispersión de luz (DDL). Las propiedades viscoelásticas de estos tres diferentes polímeros asociativos fueron investigadas usando experimentos en estado estacionario y oscilatorio. Se analizó el efecto de la localización y sustitución (mono o disustituído) de los grupos hidrófobos en la viscosidad de estos polímeros en solución. Todas las curvas muestran tres regímenes en función de la concentración, dos regímenes dentro del rango semi-diluido: el primero no entrelazado, donde la viscosidad aumenta moderadamente y un segundo régimen entrelazado donde la viscosidad varía de acuerdo a la ley de la potencia. El módulo plateau G_0 , se vio afectado por el grado de modificación hidrófoba. El tiempo de relajación T_R aumentó con la concentración de polímero, donde los polímeros combinados presentan valores mayores de T_R que sus predecesores.

Las interacciones en solución acuosa de los surfactantes aniónico (SDS), catiónico (DTAB) y no iónico (TRITON X100) con los polímeros sintetizados han sido estudiadas reológicamente, mediante experimentos en régimen estacionario y oscilatorio. Los experimentos se realizaron en el régimen semi-diluido no entrelazado y entrelazado. En ambos casos el comportamiento reológico es fuertemente dependiente del tipo y grado de adición de surfactante, primero con un aumento y luego con una disminución en la viscosidad η_0 y del tiempo de relajación T_R , y con un aumento de G_0 para el caso del polímero multiunión y una disminución para el polímero telequérico. El SDS presentó mejores propiedades espesantes que el DTAB y el TRITON X100 en todos los polímeros analizados.

Introducción

En décadas pasadas, estudios extensos en laboratorios académicos e industriales se enfocaron en el desarrollo de polímeros asociativos para su uso como espesantes en muchos campos de aplicación incluyendo fluidos de arrastre, pinturas en látex, recubrimientos y cosméticos. Sus propiedades espesantes en solución acuosa están atribuidas a la asociación de pequeñas unidades hidrófobas incorporadas dentro de un esqueleto hidrófilo. Al paso de los años, muchas clases de polímeros asociativos se han desarrollado, dependiendo del método de síntesis, o distribución de grupos hidrófobos. Dos diferentes arquitecturas de polímeros asociativos han emergido: polímeros asociativos telequéricos, en los cuales las modificaciones hidrófobas están localizadas solo en los extremos de las cadenas de polímero hidrosoluble, y los polímeros asociativos multiunión, en los cuales las modificaciones hidrófobas están distribuidas a lo largo de la cadena polimérica. Un gran número de autores se ha interesado en observar el efecto de la localización de estos grupos hidrófobos, para lo cual hacen estudios comparando dos tipos de polímeros, los HEUR (telequéricos) y los HMHEC o HASE (multiunión), los primeros con grupos hidrófobos en los extremos y los segundos con los grupos hidrófobos al interior de la cadena hidrosoluble, sin embargo el estudio se ve limitado debido a que los dos polímeros poseen una cadena hidrosoluble de diferente naturaleza química, lo que hace que sus comparaciones pierdan validez. En el 2004, Jiménez-Regalado reportó la obtención de tres familias de polímeros asociativos con un mismo esqueleto hidrosoluble, siendo una de estas estructuras, nueva en la literatura, a la cual llamó polímeros combinados, ya que contienen grupos hidrófobos tanto en los extremos como en el interior de las cadenas hidrosolubles.

Otro parámetro que ha atraído la atención de los estudiosos del área, es el tipo de modificación hidrófoba utilizada, algunos autores se han inclinado por el uso de grupos fluorados, sin embargo su gran desventaja es su alto costo; de esta manera, la mayoría de autores usan grupos hidrocarbonados como modificadores. Para el caso particular de poliacrilamidas, se encuentran comúnmente diversos trabajos con copolímeros de acrilamida y monómeros hidrófobos obteniendo así, polímeros multiunión, de hecho los trabajos sobre poliacrilamidas hidrófobamente modificadas se encuadran en el tipo

multiunión, siendo muy pocos los que reportan la obtención y evaluación de poliacrilamidas de tipo telequémico.

La importancia de la localización de estos grupos hidrófobos radica en su respuesta reológica, la cual se debe esencialmente al tipo de agregados que forma cada estructura polimérica en solución acuosa. Mucho se ha escrito acerca de la formación de redes o flores micelares (como las llaman algunos autores), a las cuales les adjudican los valores tan altos de viscosidad de los polímeros telequémicos. Los agregados que forman los polímeros multiunión resultan un poco más complicados de entender debido a su estructura más compleja.

En este trabajo que plantea obtener estructuras poliméricas, que contengan los grupos hidrófobos en los extremos y en el interior de la cadena hidrosoluble, además de sus precursores (telequémico y multiunión) para un análisis comparativo válido. Para lo que, se sintetizarán modificadores hidrófobos (monómeros e iniciadores) hidrocarbonados mono y disustituidos de diferentes longitudes. Se realizará un análisis reológico (estacionario y oscilatorio) de los polímeros obtenidos en solución acuosa, para evaluar las diferentes microestructuras. Así como un estudio de las interacciones polímero-surfactante con 3 surfactantes (aniónico, catiónico y no-iónico).

Capitulo I:
Antecedentes

1.1 Ventajas y Desventajas de los Polímeros Hidrosolubles

Los polímeros hidrosolubles (sintéticos o naturales) son ampliamente usados por su poder espesante en medio acuoso.[1, 2] Hasta ahora la tendencia general, dominada por las consideraciones económicas, era alcanzar estas propiedades específicas a bajas concentraciones de polímero, mediante el uso de polímeros de muy alto peso molecular o macromoléculas menos expandidas, las cuales presentan muy buena capacidad espesante debido a su alta relación volumen hidrodinámico/peso molecular.

Desafortunadamente los polímeros hidrosolubles convencionales, frecuentemente sufren de una pérdida de eficiencia en muchas aplicaciones industriales, las cuales pueden involucrar condiciones drásticas como por ejemplo:

- degradación mecánica de polímeros de alto peso molecular bajo altas velocidades de corte.
- biodegradación de polímeros naturales.
- reducción de propiedades espesantes de polielectrólitos en presencia de sales.
- una disminución de la viscosidad de la solución del polímero con un incremento en la temperatura.
- degradación química o cambios conformacionales bajo ciertas condiciones de pH.

Algunas de estas desventajas se pueden evitar usando polímeros hidrosolubles hidrófobamente modificados, también llamados *polímeros asociativos*. [1-4].

1.2 Polímeros Asociativos

Los polímeros asociativos son conocidos por aumentar las propiedades reológicas en solución acuosa. Estos polímeros, frecuentemente referidos como espesantes asociativos, fueron primero diseñados en los años 50, pero es en la última década donde ellos han ganado mucha atención teórica, pero principalmente en el área experimental. Debido a sus marcadas propiedades reológicas, estos polímeros tienen muchas aplicaciones industriales tales como estabilizadores, floculantes y absorbentes en la recuperación terciaria del

petróleo, formulaciones de pinturas, cosméticos, alimentos, papel, reductores de arrastre, controladores en liberación de fármacos y agentes biológicos/médicos. [1, 5-11] [12] [13-17], [4, 18-25]

Estos polímeros son generalmente obtenidos de polímeros hidrosolubles modificados con relativamente bajas cantidades de grupos hidrófobos (1-5%). [2-4, 12, 17, 19, 24-26]

El modelo mas simple de polímeros hidrófobo-hidrófilo es el llamado modelo HP introducido por Lau y Dill.[5] Este modelo, ampliamente usado en estudios teóricos, involucra solo dos tipos de unidades monoméricas, H (hidrófobo) y P (hidrófilo o polar) (Figura 1.1). En este modelo, un polímero anfifilo es considerado como una cadena en la cual los grupos H y P se asumen para ser el punto ideal como sitios de interacción distribuidos por la cadena en una moda lineal. Se asume que en agua y otros disolventes polares, los grupos hidrófilos están en buen disolvente, mientras que los grupos hidrófobos están en un disolvente pobre, así que ellos tienden a agregarse.

Fenomenológicamente la hidrofobicidad puede describirse como una tendencia de los grupos hidrófobos de un polímero a reducir tanto como sea posible su superficie de contacto con un disolvente polar: los grupos hidrófobos tratan de permanecer juntos con la finalidad de ocultarse del disolvente polar. Consecuentemente, la hidrofobicidad es introducida en el modelo HP como una efectiva atracción entre las unidades de monómero H. [5]

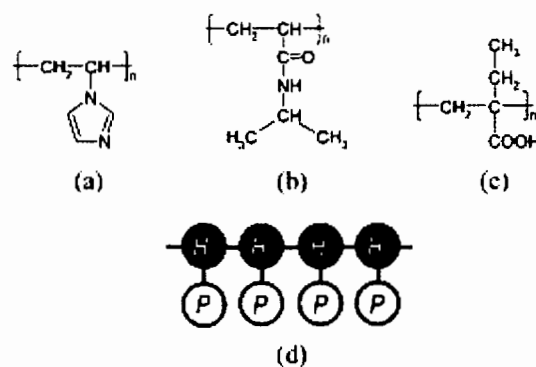


Figura 1.1. Ejemplos de polímeros anfifilos: (a) poli(1-vinilimidazol), (b) poli(N-isopropilacrilamida), (c) poli(ácido 2-etilacrilico), y (d) modelo HP de un polímero anfifilo.

De esta manera, en solución acuosa, los grupos hidrófobos se agregan para minimizar su exposición al agua, con lo cual forman asociaciones intramoleculares (entre grupos hidrófobos de la misma cadena) o intermoleculares (entre grupos hidrófobos de diferentes cadenas) resultando en la creación de microdominios hidrófobos (Figura 1.2 (a)). [7] A bajas concentraciones, los polímeros forman agrupaciones como micelas a través de asociaciones de los grupos hidrófobos; a altas concentraciones, las agrupaciones tienden puentes sobre el polímero, y se construyen redes (Figura 1.2 (b)). [1, 7, 12, 23-25, 27-30] Cuando las redes son suficientemente grandes, la viscosidad incrementa significativamente y el fluido exhibe propiedades viscoelásticas.[4, 13, 19, 31] Las características más sobresalientes de tales redes reversibles es su comportamiento viscoelásticos significativamente diferente comparado con polímeros sin grupos hidrófobos. Este comportamiento muestra un aumento en la difusión del polímero y un incremento en la viscosidad a esfuerzos de corte cero.[15-17, 26] Este comportamiento reológico es generalmente interpretado por modelos de redes transitorias en el cual las uniones son suficientemente débiles y se recombinan en fluctuaciones térmicas. [32] Si la energía de enlace de los grupos asociativos es 10 veces la energía térmica $k_B T$ (siendo k_B la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta), los entrecruzamientos formados entre diferentes cadenas es lo suficientemente fuerte para afectar el comportamiento del sistema. Aun si los entrecruzamientos formados no son permanentes. Debido al movimiento térmico del sistema ellos son continuamente creados, re-agrupados y destruidos. [33] De esta manera, es posible evitar la degradación mecánica irreversible la cual ocurre para polímeros de alto peso molecular cuando son sujetos a un alto esfuerzo de corte. [11]

Generalmente se cree que las propiedades macroscópicas de estos polímeros se originan de la auto-asociación de los grupos hidrófobos, los cuales, como ya se menciona, llevan a la formación de microdominios o redes tridimensionales transitorias en solución acuosa, el fenómeno de auto-asociación ha sido investigado por una amplia variedad de técnicas, fluorescencia, dispersión de luz estática y dinámica, microcalorimetría, resonancia paramagnética electrónica, resonancia magnética nuclear. [16, 34]

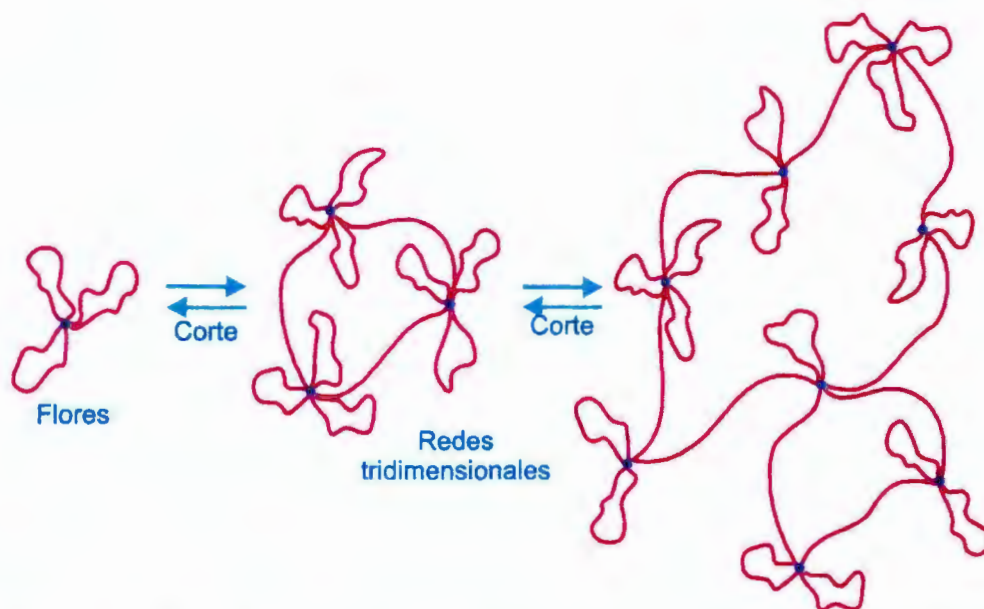
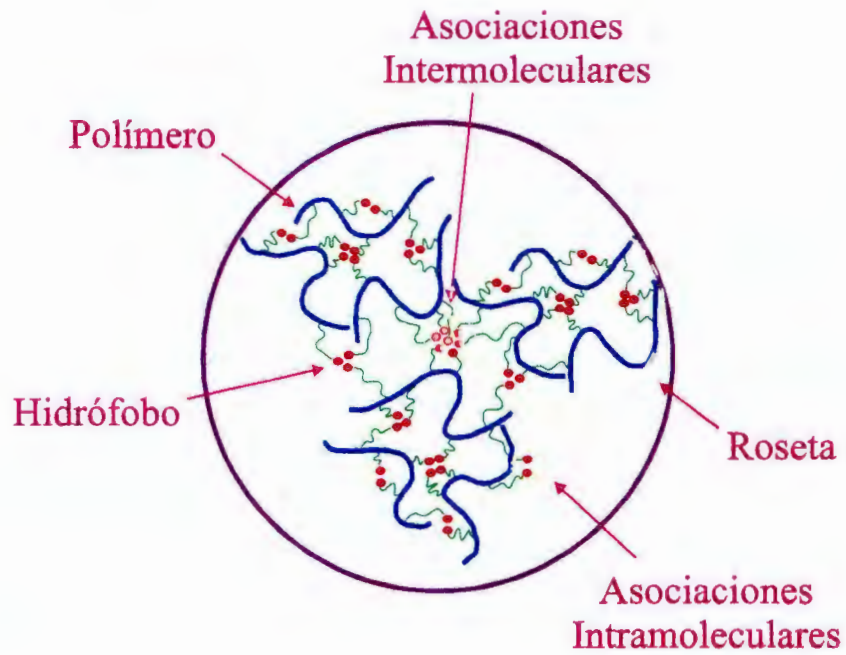


Figura 1.2. Tipos de Asociaciones, (a) Flores Micelares (b) formación de redes tridimensionales transitorias

1.3 Modelos de Redes Transitorias

Los modelos de redes transitorias fueron introducidos inicialmente para describir entrelazamientos de polímeros líquidos sin interacciones locales específicas. Ellos predijeron las viscosidades a esfuerzos de corte cero y el comportamiento de reoadelgazamiento a altas velocidades de corte. Vrahopoulou y McHugh [35] demostraron que el reoespesamiento solo puede ser descrito cuando se usa un movimiento de no-afinidad de las uniones y redes no-Gaussianas. Tanaka y Edwards [36] propusieron uno de los primeros modelos de redes transitorias para sistemas en los cuales las cadenas son gobernadas por uniones “pegajosas” más que por reptación. Ellos asumieron que las uniones consisten de una mezcla de cadenas activas y de libre movimiento. Por lo tanto, no se consideran ni lazos ni cadenas libres. En otro modelo, los procesos de relajación se toman como procesos de Rouse, por ejemplo, mucho más rápido que las que gobiernan las redes dinámicas. Todas las cadenas son consideradas Gaussianas.

El análisis del comportamiento asociativo también requiere expresiones para la velocidad de unión y desunión. Tanaka y Edwards describieron la resistencia contra la disociación. [33, 37]

1.4 Clasificación

Los polímeros asociativos pueden ser categorizados de acuerdo a:

- La estructura, es decir, dependiendo de la localización de los grupos hidrófobos.
- La naturaleza química del esqueleto hidrosoluble.

1.4.1 Clasificación según su arquitectura

Existen dos grandes familias de polímeros asociativos (Figura 1.3).[6, 7, 9, 14, 33]

- Los polímeros asociativos *telequéllicos*, en los cuales las modificaciones hidrófobas son localizadas solo a los extremos de la cadena principal y,
- Los polímeros asociativos *multiuniones*, en los cuales las modificaciones hidrófobas están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena principal.

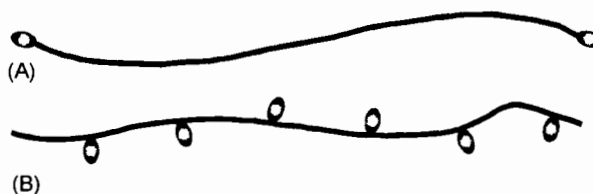


Figura 1.3. Polímeros asociativos (A) *telequéllicos*, (B) *multiuniones*

Recientemente Jiménez-Regalado [38-40] propuso una nueva estructura de polímeros asociativos que tiene los grupos hidrófobos en el interior y en los extremos de la cadena hidrosoluble, a los cuales denomino polímeros asociativos *combinados*.

Cabe recalcar que los polímeros asociativos también pueden clasificarse según la naturaleza química de los grupos hidrófobos incorporados a la cadena hidrófila polimérica, los cuales pueden ser de naturaleza alifática, fluorada o aromática.[41] Sin embargo, la eficiencia de asociación de los grupos fluorados es menor que sus similares hidrocarbonados en un copolímero modificado. [42]

1.4.2 Clasificación según su naturaleza química

Según los grupos funcionales presentes en el esqueleto hidrosoluble, existen los siguientes grupos:

- HASE (Hydrophobically Alkali Soluble Emulsión, Emulsión de soluciones alcalinas hidrófobas)
- HEUR (Hydrophobically Ethoxylated Urethanes, uretano etoxilado modificado hidrofobamente)

- Derivados de celulosa
- Derivados de acrilamida

HASE

Los polímeros HASE son una clase de polímeros asociativos solubles en agua que tienen una estructura como peine con grupos hidrófobos pendientes distribuidos aleatoriamente a lo largo de una cadena polielectrolítica. Son terpolímeros complejos derivados de la copolimerización de acrilato de etilo, ácido metacrílico, macromonomero etoxilado de un surfactante no-iónico. (Figura 1.4)[43, 44]

Por su alta habilidad de espesamiento un pequeño porcentaje de polímeros HASE puede incrementar la viscosidad en solución por varios órdenes de magnitud. Esta habilidad es predominantemente el resultado de asociaciones hidrófobas moleculares que ocurren para minimizar el contacto entre el medio acuoso y los segmentos hidrófobos del polímero. [45]

Estos polímeros existen en forma de látex después de la polimerización; a pH bajo, (3 a 5), los grupos carboxílicos están sin carga y el polímero es insoluble en agua; a pH alto, (6 a 12) los grupos carboxílicos se ionizan y el polímero se solubiliza en la solución acuosa. Estos polímeros espesan soluciones por un mecanismo asociativo y por una expansión de las cadenas poliméricas debido a repulsiones electrostáticas entre los ácidos carboxílicos neutralizados. [29, 46]

Aunque los polímeros HASE son comercialmente importantes como modificadores reológicos en pinturas y recubrimientos base-agua, son complejos en términos de su microestructura y composición heterogénea. Como consecuencia, un entendimiento de la dinámica y morfología de los polímeros HASE es mucho menos desarrollada que para otros polímeros con estructuras más simples. Recientes estudios experimentales han tenido algunos resultados relevantes: los efectos en reología, del tamaño y longitud de la cadena hidrófoba en solución, el comportamiento de flujo, cambios fisicoquímicos durante la solubilización, interacciones con surfactantes, y efectos del comportamiento reológico de electrolitos adicionados en régimen diluido. [43, 47-49]

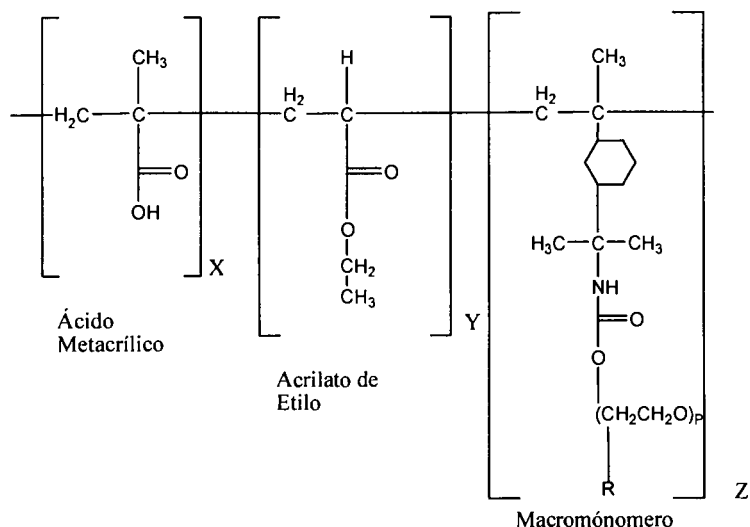


Figura 1.4. Representación esquemática de un típico polímero HASE, R se refiere a los grupos hidrófobos, x, y, z, p son parámetros estructurales.

HEUR

Otra familia importante de los polímeros asociativos comerciales son los llamados HEUR (Uretanos Etoxilados modificados Hidrófobamente), (Figura 1.5) los cuales consisten de varios bloques de polióxido de etileno (PEO) unidos por grupos isocianato y con grupos terminales hidrófobos, normalmente de cadenas alquílicas. [12, 30, 50-53]

En medio acuoso los HEUR han sido usados para generar polímeros telequélidos, aunque los mismos grupos pueden ser incorporados también en estructuras más complejas. Bajo condiciones favorables, los extremos hidrófobos se unirán produciendo micelas como flores. Algunas macromoléculas, pueden tener sus grupos terminales en diferentes flores. Esto es el número de agregación por micela (N_{agg}) debe ser > 2 . A concentraciones debajo de la concentración crítica de recubrimiento. En contraste con otros polímeros asociativos, es mucho más conocida la fisicoquímica de los HEUR y su comportamiento en solución. De estudios reológicos, se ha establecido que los HEUR son generalmente Newtonianos a bajas velocidades de corte. Se ha encontrado que los datos viscoelásticos G' y G'' , están frecuentemente bien descritos por el modelo de Maxwell. Al mismo tiempo se conoce la elasticidad de estas soluciones a altas deformaciones. [12, 30, 52, 54, 55]

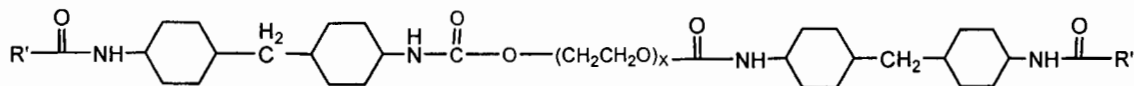


Figura 1.5. Representación esquemática de los polímeros HEUR, donde R' se refiere a las modificaciones hidrófobas.

Derivados de Celulosa

Los derivados de celulosa fueron de entre los polímeros asociativos los primeros en ser utilizados como espesantes. [56, 57] Estos polímeros son preparados a partir de los derivados hidrosolubles de celulosa (Figura 1.6), como hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa. Algunas reacciones usan largas cadenas alquílicas, anhídridos, isocianatos, y epóxidos. Los problemas de disolución han sido resueltos mediante la introducción de grupos funcionales cargados.[58] Algunos autores han demostrado que estos polímeros presentan un aumento en las propiedades de adsorción dentro de superficies minerales y orgánicas. [59, 60] Una típica densidad de entrecruzamiento de las partes hidrófobas es menor de 5 por 100 unidades repetitivas de celulosa de la cadena polimérica.[61]

La reacción de álcali celulosa con óxido de etileno, produce unidades no-iónicas pendientes de oxietileno, que promueve la solubilidad en agua, primero por la distribución de enlaces de hidrógeno entre el glucopiranosil y segundo por la contribución hidrófila presentada por una única interacción de agua con el grupo oxietileno. [62]

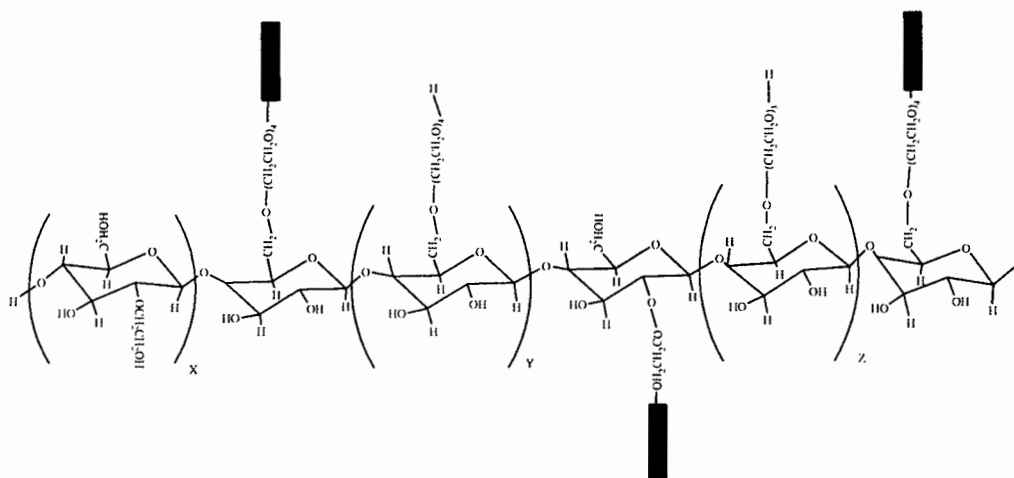


Figura 1.6. Representación esquemática de los derivados de celulosa

Derivados de acrilamida

El doble enlace de la acrilamida es susceptible para un amplio intervalo de reacciones químicas incluyendo adiciones nucleofílicas, Diels-Alder, y reacciones radicálicas. Así sales de amonio, aminas alifáticas, fosfinas, cloro, bromo, bisulfitos y ditiocarbamatos fácilmente reaccionan con el doble enlace. Las reacciones de la amida residual incluyen hidrólisis, deshidratación, alcoholisis, y condensación con aldehídos. [63]

Las poliacrilamidas hidrófobamente modificadas (Figura 1.7) forman una clase importante de los polímeros asociativos, debido a sus propiedades reológicas. [1, 3, 4, 7, 13, 15, 17, 18, 41, 42, 64-71]

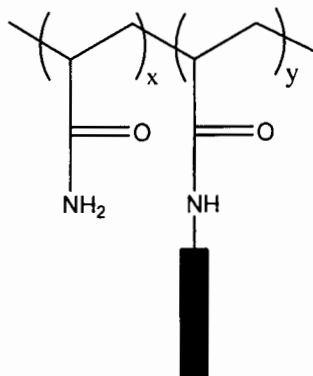
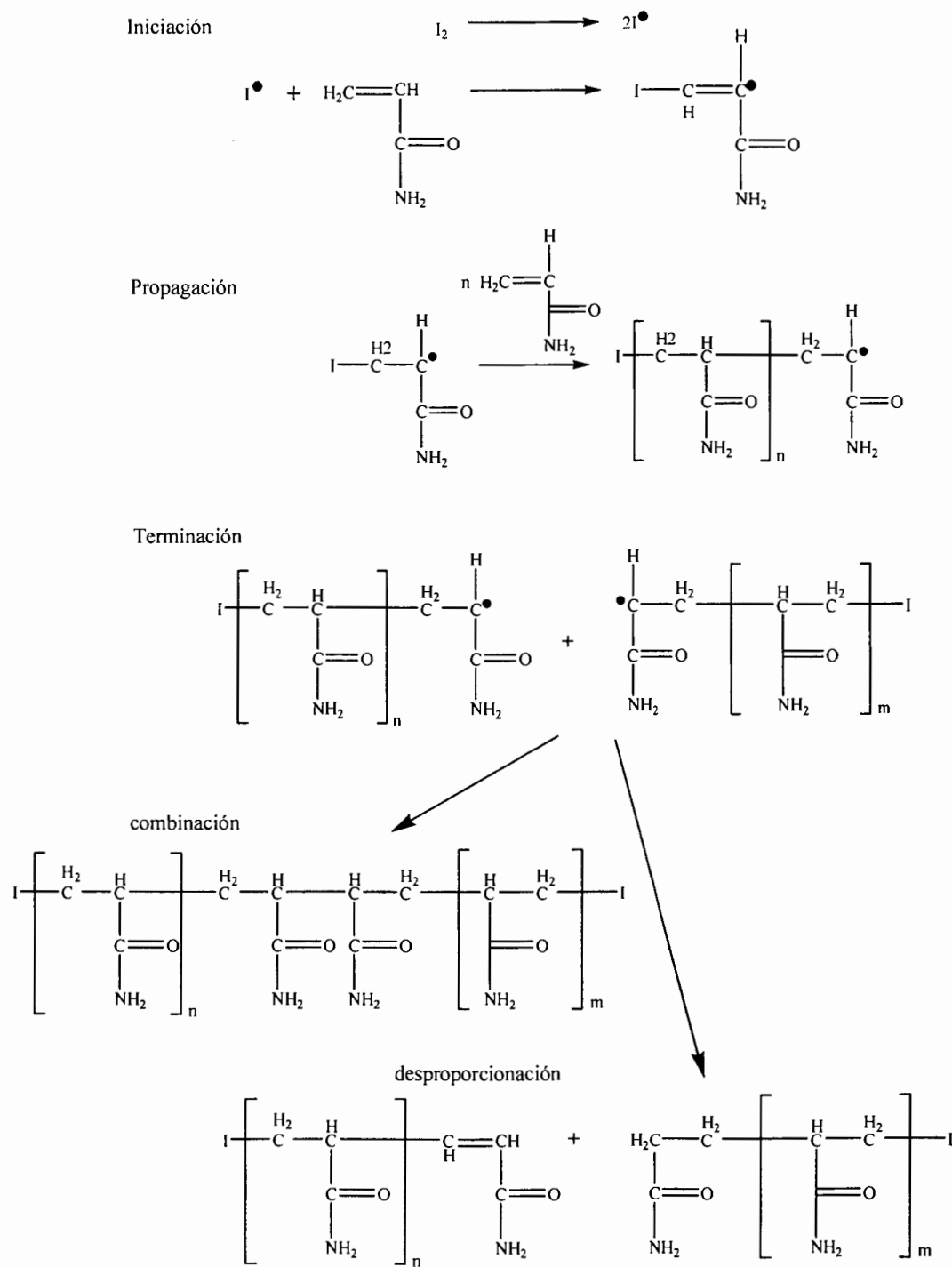


Figura 1.7. Representación esquemática de los derivados de acrilamida, donde y es apenas 1-2% molar, y el bloque simboliza los grupos hidrófobos

La poliacrilamida normalmente se prepara por una polimerización radicalica libre en medio acuoso. (Esquema 1.1).



Esquema 1.1. Polimerización radicalica de acrilamida

La polimerización puede ser iniciada por un número de sistemas incluyendo peróxidos, persulfatos, acoplamiento redox, compuestos azo y fotoquímicos.[72] La cinética de polimerización de la acrilamida, su radical en crecimiento y polímero correspondiente (altamente soluble en agua), han sido estudiados con diferentes sistemas iniciantes, tales como: térmico, γ -irradiado, ultrasónicos y fotoiniciación. Los sistemas redox tales como sulfito de cloro, persulfato-metabisulfato, Ce(III)-3-cloro-propanol, ión bisulfito férrico, persulfato-tiosulfato, han sido estudiados y aplicados. Las reacciones de polimerización usando sistemas redox son generalmente más preferidas que los compuestos peróxido solo porque ellas inician a bajas temperaturas y resultan con altas conversiones. [70]

Como ya se mencionó la poliacrilamida generalmente se sintetiza vía radicales libres en medio acuoso, sin embargo, por definición, los monómeros hidrófobos son insolubles en tal medio de reacción. Se ha sugerido una variedad de posibilidades para superar este problema: (i) el uso de una mezcla de disolventes en que ambos monómeros son solubles (ii) la solubilización del hidrófobo en micelas dispersado en medio continuo y (iii) el uso de una fina suspensión del monómero hidrófobo insoluble.[13] Esto es, se han planteado tres tipos de copolimerización:

- *Copolimerización Homogénea.* El uso de otro disolvente en lugar de agua es el camino más simple para resolver el problema de la insolubilidad del monómero hidrófobo en medio acuoso. Hay muy pocos disolventes comunes para los dos monómeros. Además, hay un número pequeño de disolventes para poliacrilamida aparte del agua. Una posibilidad para llevar a cabo la solubilización de los componentes de la reacción es usar una mezcla de disolventes. En el caso de disolventes orgánicos, hay una restricción debido a la posibilidad de reacciones de transferencia de cadena que conducen a la disminución del peso molecular.
- *Copolimerización Micelar.* En este proceso, inicialmente reportado por Evani y Turner y col., [73, 74] el monómero hidrófobo se solubiliza dentro de las micelas de surfactante, mientras que la acrilamida es disuelta también con el iniciador en el

medio continuo. La mezcla de reacción es ópticamente transparente, pero se debe enfatizar que es realmente un sistema microheterogéneo.

- *Copolimerización Heterogénea.* En este proceso el monómero hidrófobo se dispersa como un polvo fino en la solución acuosa de acrilamida bajo agitación. Las partículas sólidas son progresivamente consumidas mientras la viscosidad del medio incrementa. Al final el aspecto del medio de reacción depende de la cantidad inicial de monómero hidrófobo. Para un copolímero con bajo contenido de hidrófobo la solución final parece totalmente homogénea. Estos resultados muestran que la incorporación del hidrófobo en las cadenas de poliacrilamida es posible, a pesar de su mala dispersión en el medio. Intentando preparar copolímeros con alto contenido de hidrófobo se obtuvieron soluciones opacas, debido a la presencia de pequeñas fracciones insolubles. Incluso, cuando se incrementa el tiempo de reacción, (arriba de 7h) la parte insoluble no desaparece. De hecho, esto no se suprime porque en este estado, la mayoría de acrilamida ya es convertida a polímero. A pesar de la fuerte limitación en el nivel de hidrófobo, este proceso heterogéneo puede aparecer como un interesante método alternativo para la preparación de copolímeros hidrófobamente modificados. [31]

1.5 Métodos de Síntesis

Existen dos vías para la obtención de polímeros asociativos que son: [7, 20, 66]:

- Modificación química de un polímero pre-existente
- Copolimerización de los monómeros hidrófilo e hidrófobo

1.5.1 Modificación química de un polímero pre-existente

Se hace uso de la reactividad de ciertos grupos funcionales, para fijar los grupos hidrófobos deseados y adecuados. Este método es teóricamente el ideal para preparar series homologas de polímeros con un grado de polimerización estrictamente idéntico, se distingue por la naturaleza y el número de sustituyentes hidrófobos. [41]

1.5.2 Copolimerización de los monómeros hidrófilo e hidrófobo

Los procesos de reacción generalmente son:

- Polimerización en Solución
- Polimerización Micelar
- Polimerización Admicelar
- Polimerización en Emulsión
- Polimerización en Microemulsión
- Polimerización Emulsión y Microemulsión Inversa

1.5.2.1 Polimerización en Solución

En este proceso donde se hace uso de un disolvente diferente al agua, se plantean los siguientes posibles escenarios: usar un disolvente común para los dos monómeros, aunque el número de ellos sea reducido, por ejemplo metanol, etanol, cloroformo, acetona y formamida, siendo necesario en algunas ocasiones utilizar una mezcla de disolvente, asumiendo que se puede disminuir el grado de polimerización. Sin embargo hay solo unos cuantos disolventes para la poliacríamida aparte del agua (formamida, etilenglicol, morfolina, etc.). Esto nos lleva al caso en el que la mezcla inicial es homogénea, pero el polímero formado es insoluble en el medio de reacción. [31, 38, 39, 70, 75]

Con este tipo de polimerización se espera que los hidrófobos estén aleatoriamente distribuidos a lo largo de la cadena polimérica. Debido a la pequeña cantidad de monómero hidrófobo en el medio de reacción, es obvio que la probabilidad de que un macroradical terminado por una unidad hidrófoba encuentre otro monómero hidrófobo antes de reaccionar con una molécula de acrilamida es poco factible.[31]

1.5.2.2 Polimerización Micelar

En este proceso el monómero hidrófobo es solubilizado dentro de las micelas de surfactante, mientras que el monómero hidrófilo está disuelto en el medio acuoso continuo (Figura 1.7). [1, 3, 4, 13, 15, 19, 22, 31, 66-68, 76-78] La mezcla de reacción es

ópticamente transparente, pero se debe estar consiente de que en realidad es un sistema heterogéneo porque las micelas se comportan como microdominios con una alta concentración local de monómero hidrófobo. [13] Una característica atractiva es la posibilidad de controlar la microestructura variando el número de hidrófobos por micelas, N_H . Sin embargo, un mayor problema relacionado con este proceso es el incremento en la reactividad del monómero hidrófobo (acrilamidas N-monosustituidas) cuando se solubiliza dentro de las micelas. Así, el comonómero hidrófobo se consume más rápidamente que el monómero hidrófobo, y por lo tanto el contenido hidrófobo de las cadenas poliméricas disminuye con la conversión.[15] El uso de acrilamidas N,N-disustituidas permitió suprimir este problema. [32]

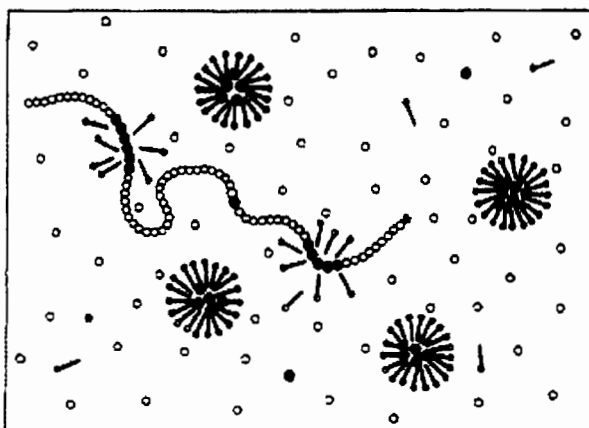


Figura 1.7. Representación esquemática del medio de reacción para la copolimerización micelar: ■ monómero hidrófobo; ○ monómero hidrófobo; ○- surfactante; * iniciador.

1.5.2.3 Polimerización Admicelar

La polimerización admicelar, un término derivado de “adsorción” y “micela”, define una clase de polimerización “in situ” sucediendo dentro de un surfactante bicapa absorbido en varios sustratos, casi siempre partículas inorgánicas con superficies hidrófilas. La polimerización admicelar es un proceso químico de cuatro etapas como se muestra en la Figura 1.8, con el cuarto paso de lavado de agua para remover el excedente de surfactante. [79, 80]

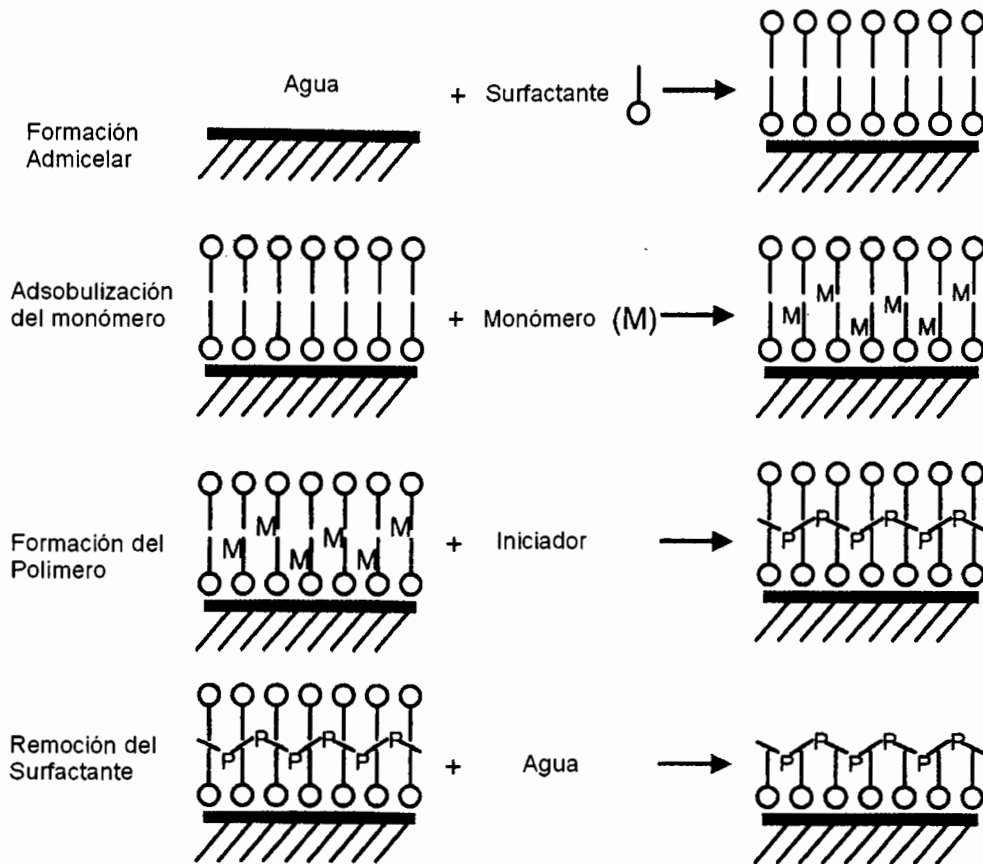


Figura 1.8. Ilustración de las cuatro etapas de la polimerización admicelar

1.5.2.4 Polimerización en emulsión

Este proceso involucra la emulsificación de monómeros en una fase continua acuosa y la estabilización de este sistema mediante un surfactante. La formación de micelas después de la estabilización de las gotas de monómero es esencial. Usualmente se usa un iniciador soluble en agua para iniciar la polimerización. La polimerización tiene lugar en las micelas de monómero hinchadas, las cuales, después de la iniciación, son convertidas en partículas de látex. Esto resulta en un medio de reacción consistiendo de partículas de polímero hinchadas con monómero y dispersadas en una fase acuosa. Son los polímeros asociativos HASE, los que se preparan mediante esta técnica.[81] [82, 83]

1.5.2.5 Polimerización en Microemulsión

En contraste con las emulsiones convencionales, las microemulsiones se forman espontáneamente, son termodinámicamente estables y exhiben una amplia variedad de estructuras. Una de las principales características de este método es la nucleación de partícula, la cual es continua a lo largo del proceso, mientras que en la emulsión la nucleación ocurre en las primeras etapas de la reacción. Una diferencia mayor entre las emulsiones y microemulsiones viene de la cantidad de surfactante necesitado para estabilizar los sistemas. Esta cantidad es mucho más grande para microemulsiones; 10% de la masa total. Ésta es una desventaja que puede ser considerablemente restrictiva en los usos potenciales de microemulsión, puesto que los altos volúmenes de sólidos y bajas cantidades de surfactante son normalmente deseables para la mayoría de las aplicaciones.[83]

1.5.2.6 Polimerización en Emulsión y Microemulsión Inversa

Masas molares entre 10^6 y 10^7 g/mol, son necesarias como agentes floculantes y espesantes, y son los mejor obtenidos a través de procesos de polimerización heterofase, tales como emulsión y microemulsión inversa. [65]

La polimerización en emulsión inversa involucra la dispersión de una solución de monómero acuoso en una fase continua orgánica bajo agitación. La inversión de polímero implica la transformación de la emulsión agua en aceite, a emulsión aceite en agua, donde el polímero es disuelto en una fase continua acuosa. Este es consumido por adición de pequeñas cantidades de surfactante que se invierte con un alto balance hidrófilo lipofilo (HLB) y una excesiva cantidad de agua. La emulsión inversa es cinéticamente estable y turbia, mientras que la microemulsión inversa es termodinámicamente estable y transparente. La estabilidad de los latices inversos, preparados por procesos de emulsión es mas pobre que la de los latices convencionales. [1, 20, 65, 84]

1.6 Características de los monómeros hidrófilo e hidrófobo

1.6.1 Monómero hidrófilo

La elección del monómero hidrófilo depende de su aplicación final, por ejemplo mientras que otros comonómeros hidrófilos han sido usados en copolimerización micelar, la acrilamida se mantiene como el principal monómero hidrosoluble utilizado. Estos comonómeros (típicamente 5-40 % mol) contienen mas frecuentemente funciones carboxilato y sulfonato, aunque algunas veces se han usado monómeros neutrales (N-vinilpirrolidona) o zwitterionicos. Los monómeros usados en los diferentes polímeros asociativos ya fueron mencionados previamente.[13]

1.6.2 Monómero Hidrófobo

Los tres parámetros clave de un comonómero hidrófobo son:

1. ***La naturaleza de la función polimerizable.*** Aunque algunas veces se han copolimerizado acrilatos o metacrilatos con acrilamida, aunque la elección de derivados de acrilamida es una mejor opción, esto es con la finalidad de tener monómeros de similar reactividad.
2. ***La naturaleza del grupo hidrófobo.*** El tamaño y volumen del hidrófobo puede variar, considerando cadenas lineales o ramificadas. Los grupos fluocarbonados proveen fuertes interacciones hidrófobas.
3. ***La naturaleza del grupo conector entre la función polimerizable y el hidrófobo.*** Generalmente el hidrófobo esta directamente conectado al grupo polimerizable. En algunos casos, se inserta un espaciador para dar mejor movilidad y accesibilidad al hidrófobo pendiente. Los grupos iónicos o hidrófilos imparten un cierto carácter anfífilo al monómero hidrófobo. Sin embargo, algunos monómeros anfífilos no son lo bastante hidrófilos para ser hidrosolubles, y entonces son usados como

hidrófobos en polimerización micelar, en la presencia de un surfactante adicional.[13]

Así como se detallaron las características de los comonómeros hidrófilo e hidrófobo, a continuación se describen los parámetros propios de los polímeros asociativos.

1.7 Características de los polímeros asociativos

Los parámetros característicos de los polímeros asociativos son su peso molecular, pero también la naturaleza, la longitud, la proporción y la repartición de los grupos hidrófobos a lo largo de las cadenas macromoleculares. [11, 12, 14, 28]

1.7.1 Peso molecular.

No siempre es fácil determinar el peso molecular de los polímeros hidrosolubles y mucho menos en el caso de polímeros asociativos. En virtud de la solubilidad de las partes hidrófilas, es difícil encontrar un disolvente adecuado, para evitar la formación de agregados. Debido a esto, frecuentemente se asume que el peso del copolímero es igual al del homopolímero. Algunas veces, el peso molecular del copolímero se determina por dispersión de luz o bien mediante la viscosidad intrínseca.

Si se mide la viscosidad intrínseca en agua, es posible usar las constantes de Mark-Houwink determinadas para los homopolímeros, no obstante se corre el riesgo de incurrir en errores cuando se miden polímeros asociativos, estudios experimentales han demostrado que los pesos moleculares obtenidos por viscosimetría son generalmente subestimados, debido a la contracción de las cadenas de una solución diluida, lo cual se origina por las asociaciones intramoleculares de los grupos hidrófobos. Las determinaciones más precisas son las obtenidas por dispersión de luz (DDL), esto gracias, al uso de un disolvente común a las partes hidrófilas e hidrófobas, lo cual permite eliminar interacciones entre grupos hidrófobos. La cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) podría también ser usada para determinar pesos moleculares y particularmente para obtener la distribución de ellos. No

obstante, los problemas de adsorción en las columnas cromatográficas y las interacciones entre grupos hidrófobos, limitan el uso de esta técnica.

1.7.2 Composición

La composición inicial de los grupos hidrófobos oscila entre (0.5-5% molar), valores muy pequeños. Bajo esas circunstancias se complica una determinación precisa de la composición final. Por tal motivo muchos autores admiten que la composición de un copolímero asociativo obtenido por copolimerización corresponde a la composición inicial. Si uno de los dos monómeros contiene un elemento específico (N,Si,F) se puede usar análisis elemental o si la unidad contiene un grupo cromóforo, la composición del copolímero se puede determinar por espectroscopia de ultravioleta (UV). Finalmente, aunque menos precisa que UV, la resonancia magnética nuclear de protón y carbono (RMN ^1H , ^{13}C) es usada frecuentemente, y esta no se ve limitada a la presencia de grupos cromóforos en las partes hidrófobas.

La distribución en composición es también un parámetro importante, aunque no se reporte con frecuencia. Esta característica se debe tomar en cuenta en el caso de copolimerizaciones de monómeros de diferente reactividad debido a que de ello depende la heterogeneidad en composición de los copolímeros obtenidos. Una forma de evaluar esto, es examinar como varía la composición del copolímero en función del tiempo.[85]

1.8 Propiedades Reológicas de los Polímeros Asociativos en Solución

Los polímeros asociativos son utilizados sobretodo por sus propiedades espesantes en solución acuosa, las cuales provienen de las interacciones hidrófobas. Estas pueden ser ajustadas de acuerdo a los efectos deseados, además dependen de numerosos parámetros tales como la concentración del polímero, la naturaleza y el número de unidades

hidrófobas, la localización de las partes hidrófobas, el peso molecular, la temperatura, la influencia de aditivos, el esfuerzo de corte aplicado, etc.

1.8.1 Influencia de la Concentración de Polímero

El poder espesante de los polímeros asociativos depende de manera importante de la concentración del polímero en el medio. Según esta concentración, las interacciones hidrófobas son únicamente al interior o entre diferentes cadenas. Estas interacciones intramoleculares (interacciones hidrófobas en la misma cadena) e intermoleculares (interacciones hidrófobas con diferentes cadenas) modulan de manera considerable el comportamiento reológico de un polímero modificado respecto a su homólogo no modificado. (Figura 1.9)

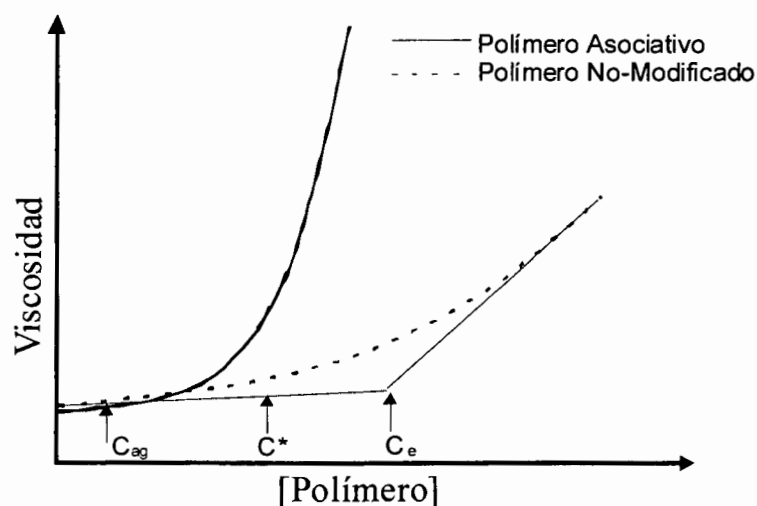


Figura 1.9. Representación del efecto de la concentración sobre un polímero asociativo y su homólogo sin modificar.

El comportamiento de la viscosidad en función de la concentración depende de las modificaciones hidrófobas del polímero.

1.8.1.2 Polímero no modificado.

Para describir las propiedades estáticas en solución, se distinguen habitualmente dos regímenes de concentración (Figura 1.10). En el régimen diluido, donde $C < C^*$ (donde C es la concentración del polímero y C^* es la concentración crítica de recubrimiento de las cadenas), régimen por el cual las esferas macromoleculares son aisladas las unas de las otras. Las cadenas entran en contacto las unas con las otras $C = C^*$. En el régimen semidiluido, para $C > C^*$, las macromoléculas se interpenetran. Para describir las propiedades dinámicas de los polímeros en régimen semidiluido no entrelazado y el régimen semidiluido entrelazado, la transición entre los dos está definido por C_e que es la concentración del inicio de entrelazamiento de las cadenas. Entre C^* y C_e la viscosidad de las soluciones es controlada por la dinámica de Rouse; la viscosidad aumenta moderadamente, los entrelazamientos no son muy eficaces. Arriba de C_e los entrelazamientos son más numerosos y eficaces para provocar un aumento rápido de la viscosidad en función de la concentración; la viscosidad sigue el modelo de reptación.[86]

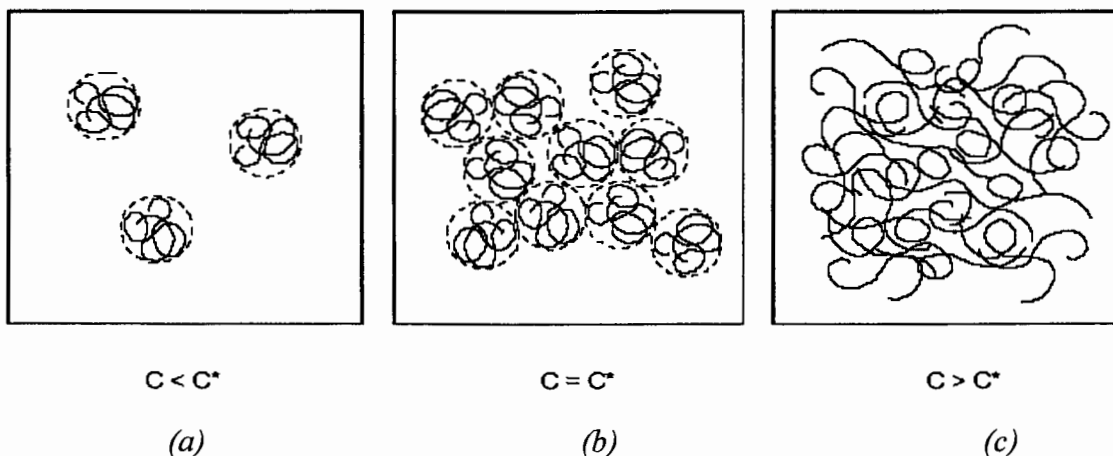


Figura 1.10. Representación de la transición régimen diluido a régimen semi-diluido, (a) régimen diluido, (b) inicio del recubrimiento (c) régimen semi-diluido.

1.8.1.2 Polímero modificado hidrófobamente.

Introduciendo unidades hidrófobas, las asociaciones hidrófobas intramoleculares se presentan a pequeñas concentraciones en polímero y provocan la contracción de las esferas macromoleculares. En régimen diluido, la viscosidad del polímero modificado

hidrófobamente es generalmente inferior al de su homólogo no modificado. El coeficiente de Huggins, que traduce las interacciones polímero-disolvente y polímero-polímero, se vuelve más elevado para los polímeros asociativos que para los polímeros no modificados, lo que se traduce en una disminución de la calidad del disolvente y una proporción y aumento de interacciones polímero-polímero. Cuando la concentración en polímero aumenta y es superior a C_{ag} (concentración de agregación), (Figura 1.9) la viscosidad del polímero modificado se vuelve superior a la del polímero no modificado. En este estado las interacciones intermoleculares se vuelven preponderantes con respecto a las interacciones intramoleculares, de ahí el efecto espesante observado. En general, la concentración C_{ag} del polímero modificado es inferior a C_e del polímero modificado. El aumento de la viscosidad a partir de C_{ag} es más importante cuando la concentración en el polímero es elevada. El efecto espesante a velocidades de corte pequeñas se puede traducir por la diferencia de varios órdenes de viscosidad entre el polímero asociativo y su homólogo sin modificar. Cuando las interacciones hidrófobas intermoleculares son suficientemente fuertes, estas pueden llegar a la formación de un gel. La determinación de la C_{ag} es de primordial importancia para la descripción de las propiedades reológicas de los polímeros asociativos.[4, 24, 26, 32, 38, 44, 68, 87]

1.8.2 Influencia del Gradiente de Velocidad

Se han descrito en la literatura numerosos estudios en régimen estacionario (en función de la velocidad de corte) sobre polímeros asociativos, poniendo en evidencia la existencia de diferentes regímenes de viscosidad.

El comportamiento reológico clásico a pequeños gradientes de velocidad es llamado Newtoniano, este comportamiento es disminuido cuando el efecto espesante es mayor, por ejemplo aumentando el peso molecular, la concentración de polímero o la concentración de unidades hidrófobas. Para poderes espesantes muy fuertes, la viscosidad en el plato newtoniano puede ser de varios órdenes de magnitud superior a la del homopolímero

correspondiente, o bien ese plato no aparecer en razón de los ordenes de los límites de velocidad de corte accesibles experimentalmente. (Figura 1.11)

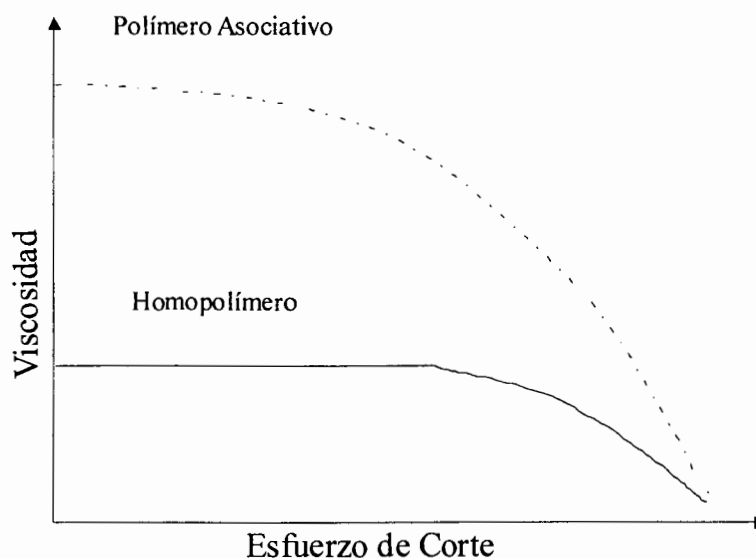


Figura 1.11. Representación de la viscosidad en función del esfuerzo de corte para un polímero asociativo y su homólogo sin modificar.

Arriba de cierto gradiente de velocidad, la viscosidad no es más independiente del esfuerzo de corte aplicado, y se observa una disminución de esta. Cuando el gradiente de velocidad aumenta, la viscosidad decrece debido a la ruptura de las interacciones intermoleculares (desentrelazamiento de las cadenas). Esta disminución es más acentuada cuando el efecto espesante inicial es más elevado. A grandes esfuerzos de corte, la viscosidad del copolímero tiende hacia un valor similar al de su homólogo no modificado ya que las interacciones hidrófobas son rotas. Sin embargo, este fenómeno es reversible, ya que si se deja en reposo la muestra, las asociaciones se reforman y es posible de recuperar la viscosidad inicial, aunque el tiempo para recobrar la viscosidad puede ser largo. Bajo ciertas velocidades de corte, el polímero modificado experimenta la transición de asociaciones intramoleculares a intermoleculares, las cuales favorecen los entrelazamientos físicos de diferentes cadenas.[7, 32]

1.8.3 Mecanismo de los polímeros asociativos bajo flujo extensional

Comúnmente el monómero hidrófobo aporta a los polímeros asociativos un fuerte comportamiento en los perfiles de viscosidad extensional. La representación de las estructuras de redes en diferentes flujos aplicados se resume en la Figura 1.12.

Polímeros asociativos con interacciones hidrófobas débiles. (Figura 1.12(a)) Las cadenas de polímero en estado inmóvil consisten de asociaciones muy débiles a través de los grupos hidrófobos. Cuando se aplica un esfuerzo extensional, las flores micelares se disocian en cadenas de polímero individuales, las cuales son alineadas en dirección del flujo. En algunos casos debido a la rigidez del esqueleto hidrosoluble, las cadenas oponen resistencia a la deformación. La consecuencia de esto es un ligero comportamiento de re-espesamiento a moderadas velocidades.

Polímeros asociativos con interacciones hidrófobas moderadas. (Figura 1.12(b)) Cuando se aplica el esfuerzo, algunas de las uniones intramoleculares se separan y los grupos hidrófobos libres se re-asocian para formar uniones intermoleculares. Esto induce la formación de una red con una gran proporción de uniones intermoleculares. Por lo tanto, la red polimérica es más resistente a la deformación y es responsable del comportamiento espesante. Sin embargo cuando se excede un esfuerzo crítico, las asociaciones intermoleculares se rompen, produciendo una disminución de la viscosidad de la solución.

Polímeros asociativos con interacciones hidrófobas fuertes. (Figura 1.12(c)) Ya que la hidrofobicidad es fuerte, el número de agregación es grande, resultando en uniones fuertes. Cuando se aplica un esfuerzo extensional necesario, las redes se deforman y progresivamente se degeneran a algunas flores micelares individuales. Esto produce una disminución continua en la viscosidad.[29]

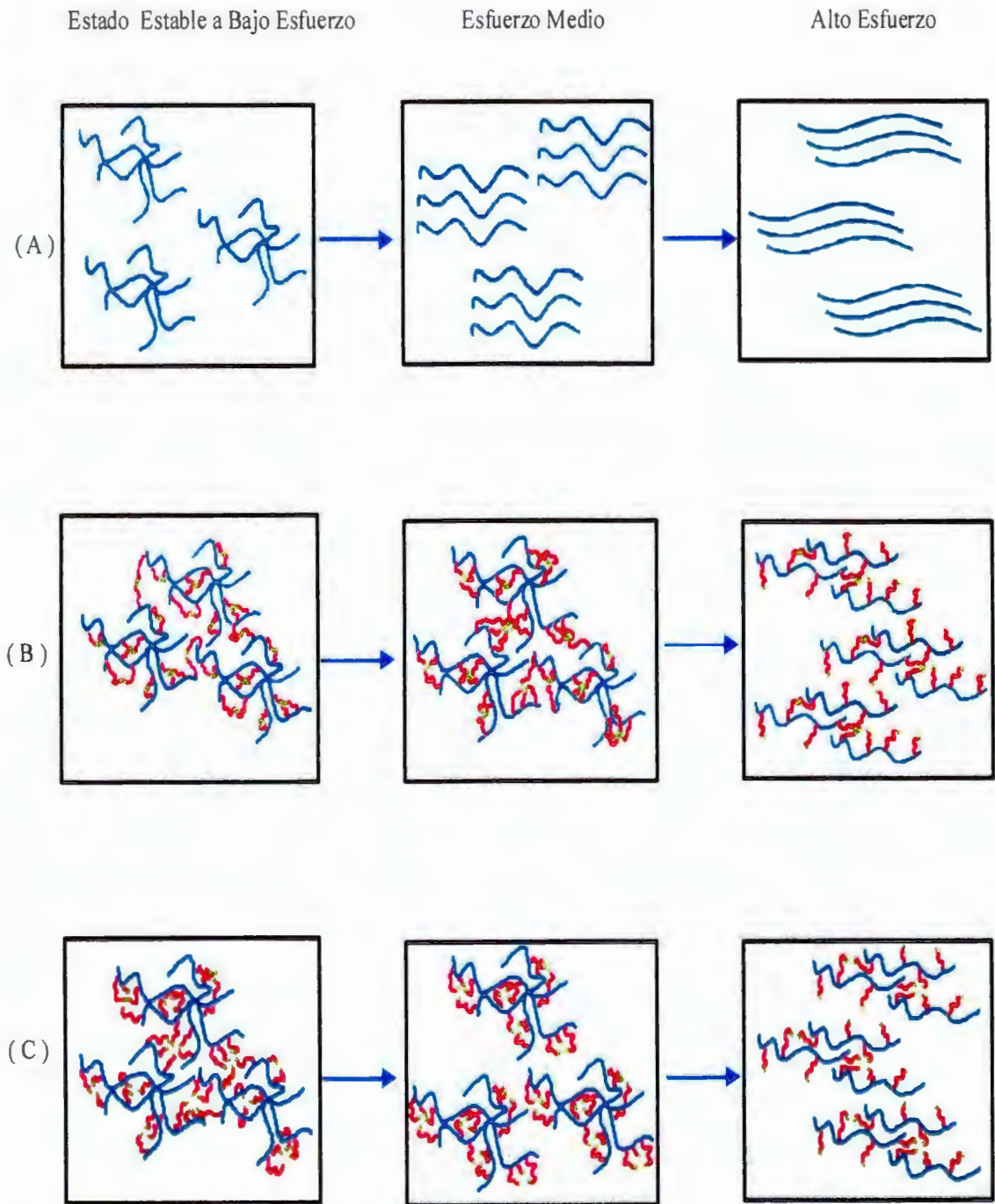


Figura 1.12. Microestructura de un polímero asociativo bajo flujo extensional para (a) asociaciones débiles, (b) asociaciones moderadas y (c) asociaciones fuertes.

1.8.4 Efecto de la Temperatura

El efecto de la temperatura en el comportamiento reológico de un polímero asociativo es un factor importante para ser tomado en cuenta para sus diversas aplicaciones.

La interacción de la asociación entre cadenas del polímero se favorece por el incremento de la temperatura por lo menos hasta cierto punto. Una alta temperatura destruirá la “estructura iceberg” alrededor de los grupos hidrófobos, acelerando el movimiento molecular, debilitando el efecto de asociación hidrófoba, y haciendo que la viscosidad disminuya (Figura 1.13). [7]

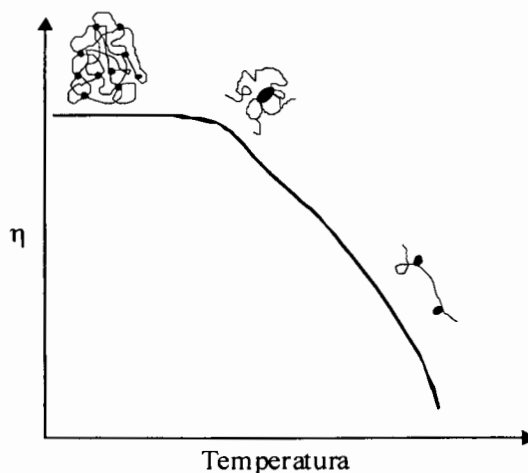


Figura 1.13. Microestructura de los polímeros asociativos en función de la temperatura.

1.8.5 Efecto de Aditivos en las Propiedades Reológicas

Aunque los polímeros asociativos son usualmente usados como espesantes en formulaciones acuosas, también se recurre al uso de sustancias (aditivos) que mejoren sus propiedades viscoelásticas, tal es el caso de sales, surfactantes, etc.

1.8.5.1 Efecto de sales

Se encontró que las propiedades asociativas neutrales se aumentan por la adición de sales, este fenómeno fue explicado en términos del efecto “salting out” o disminuyendo la solubilidad de las unidades hidrófobas.[88, 89]

El efecto de las sales en polímeros hidrosolubles no iónicos no ha sido ampliamente explicado. Se ha demostrado que las sales pueden ser situadas en una serie llamada “Serie Liotropica” de acuerdo a su habilidad para espesar o disminuir macromoléculas cargadas y sin carga. Una típica serie Liotropica de aniones en orden de eficiencia de desestabilización es $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$. Se asume que la contribución de diferentes iones es aditiva y que la misma secuencia es aproximadamente similar para diferentes sistemas. Existe una serie similar para cationes, pero su efecto en estabilización de macromoléculas generalmente es más pequeño que el de los aniones. [90]

1.8.5.2 Efecto del surfactante

Otra propiedad importante de polímeros asociativos es su habilidad para asociarse con surfactantes. Se obtiene usualmente una curva en forma de campana como una función de la concentración de surfactante: en el primer estado de asociación, la adición de surfactante refuerza la red transitoria entre cadenas, resultando en un pronunciado aumento de viscosidad (Figura 1.14).[16, 26, 91, 92]

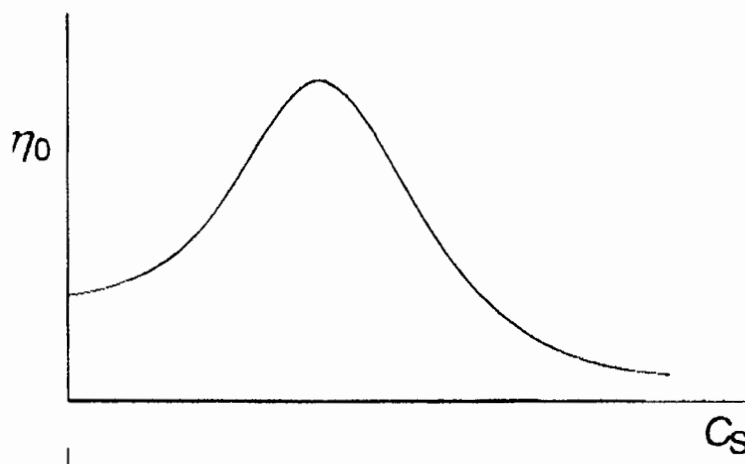


Figura 1.14. Representación de la variación de viscosidad como una función de la concentración de surfactante.

Este comportamiento de viscosidad es comúnmente observado para polímeros hidrófobamente modificados y puede atribuirse a la formación de mezclas de micelas

conteniendo moléculas de surfactante y grupos hidrófobos. La concentración de polímeros usada en este tipo de experimentos es arriba de la concentración de recubrimiento. En la presencia de surfactante, la mezcla de micelas formadas involucra moléculas de surfactante y grupos hidrófobos perteneciendo a dos o más cadenas poliméricas. Tal mezcla de micelas actúa como efectivo entrecruzante; esta red dinámica polimérica es responsable del dramático aumento en la viscosidad de la solución.[46]

Con la adición de surfactante se espera una transición de micelas dominadas por grupos hidrófobos a micelas dominadas por surfactante (Figura 1.14). Como la concentración de surfactante incrementa arriba de la CMC, cada hidrófobo es solubilizado individualmente en las ahora abundantes micelas de surfactante. Como una consecuencia, la formada red de polímero entrecruzada a concentraciones intermedias de surfactante se desintegra y la viscosidad de la solución disminuye. Finalmente, la viscosidad de la solución alcanza una concentración de surfactante suficientemente alta. En este estado, las micelas de surfactante-hidrófobo experimentan fuerzas de repulsión. Como resultado de este cambio conformacional, la viscosidad a altas concentraciones de surfactante disminuye (Figura 1.14).[7, 72, 93-95]

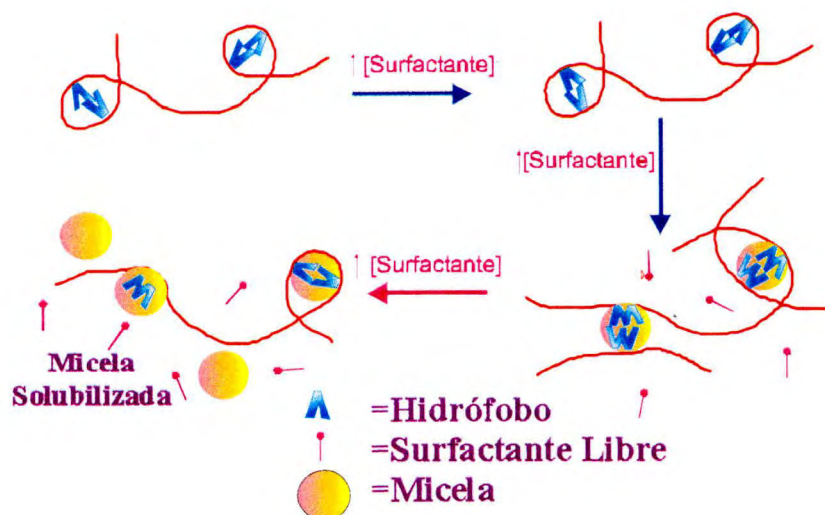


Figura 1.15. Representación de la interacción polímero-surfactante

La interacción entre el polímero y el surfactante es influenciada por la estructura del surfactante y el grado de sustitución hidrófoba del polímero. [14, 19]

Si la suposición de una cantidad similar de surfactante unido a la viscosidad máxima es correcto, esto puede implicar que la estructura de la red es también similar y que la diferencia en viscosidad entre los diferentes surfactantes se debe esencialmente a los tiempos de vida de los cruces de mezclas micelares.[59]

1.9 Situación Actual de los Polímeros Asociativos

Como ya se hizo notar a lo largo de este capítulo, diversos grupos de investigación en todo el mundo se han interesado en el estudio de los polímeros asociativos, todos ellos haciendo aportaciones desde diversas áreas; enfatizando, en la mayoría de los casos, en la reología de estos materiales. En las últimas décadas han surgido numerosos estudios de las estructuras existentes hasta ese momento, los telequélcos (HEUR) y los multiuniones (HASE y derivados de celulosa), atribuyendo sus propiedades a la localización de los grupos hidrófobos y eventualmente comparando resultados entre una y otra estructura. Lo anterior dio lugar a la pregunta, si estas comparaciones eran del todo válidas, ya que además de localización de los grupos hidrófobos, se tenían otras variables, como la naturaleza química de esqueleto hidrosoluble y consecuentemente el peso molecular. Por tal motivo en el 2004, Jiménez-Regalado inició un estudio comparativo, para evaluar el efecto de la localización de los grupos hidrófobos, para lo cual propuso obtener las diferentes estructuras poliméricas a partir de un mismo método de polimerización, asumiendo con ello, un mismo esqueleto hidrosoluble y similares pesos moleculares. Además propuso un efecto sinérgico al tener los grupos hidrófobos tanto a los extremos como en el interior de la cadena polimérica. En una primera etapa Lara-Ceniceros [40], obtuvo estos polímeros mediante polimerización micelar. En el desarrollo de aquel trabajo de investigación, se presentaron ciertos problemas en la síntesis de los polímeros, donde se utilizaban iniciadores hidrófobos. *Esa fue la primera razón por la que se planteó obtener esas*

estructuras ahora por polimerización en solución.[38,39] Además, se usaron dos tipos de iniciadores hidrófobos, mono y di-sustituidos y monómeros hidrófobos di-sustituidos. Se concluyó que fueron los polímeros combinados los que presentaron mejores propiedades espesantes, en particular los modificados con iniciadores hidrófobos mono-sustituidos. Sin embargo, en esos polímeros los grupos hidrófobos del interior de la cadena eran di-sustituidos, por lo que surgió la necesidad de obtener estructuras donde los grupos hidrófobos en los extremos y en el interior fueran mono-sustituidos. No obstante por reportes anteriores se sabe que estas estructuras no se pueden obtener por polimerización micelar [13]. Lo anterior vino a reforzar la idea de obtener estas estructuras por polimerización en solución.

1.9 Referencias

1. M. Pabon, J-M.Corpart, J. Selb, F. Candau, *Synthesis in inverse emulsion and properties of water-soluble associating polymers*. J. of App. Polym. Sci, 2002. **84**: p. 1418-1430.
2. D. Hourdet, F.L.Alloret., R. Audebert, *Reversible thermo-thickening of aqueous polymer solutions*. Polymer, 1994. **35**: p. 2624-2630.
3. S.Biggs, J.Selb, F.Candau, *Copolymers of acrylamide/N-alkylacrylamide in aqueous solution: the effects of hydrolysis on hydrophobic interactions*. Polymer, 1993. **34**: p. 580-591.
4. M.Camail, A.Margaillan, I. Martin, A.L. Papailhou, J.L. Vernet, *Synthesis of N-alkil- and N-arylalkylacrylamides and micellar copolymerization with acrylamide*. Eur. Polym. J., 2000. **36**: p. 1853-1863.
5. V. V. Vasilevskaya, P.G.Khalatur, A.R. Khokhlov, *Conformational polymorphism of amphiphilic polymers in a poor solvent*. Macromolecules, 2003. **36**: p. 10103-10111.
6. P. Basak, C.K.Nisha, S.V. Manorama, Souvik Maiti, and K.N. Jayachandran, *Probing the association behavior of poly(ethylene glycol)-based amphiphilic comb-like polymer in NaCl solution*. J Colloid Interface Sci., 2003. **262**: p. 560-565.
7. J.Ma, P.Cui, L.Zhao, R. Huang, *Syntesis and solution behavior of hydrophobic association water-soluble polymers containig arylalkyl group*. Eur. Polym. J., 2002. **38**: p. 1627-1633.
8. F. Boschet, C.Branger, A. Margaillan, E. Condamine, *Syntesis, characterisation and aqueous behavior of one-ended perfluorocarbon-modified poly(ethylene glycol)*. Polymer, 2002. **43**: p. 5329-5334.
9. G. Bastiat, B.Grassi, J. Francoise, *Study of sodium dodecyl sulfate/poly(propyleneoxide) methacrylate mixed micelles for the syntesis of thermo-associative polymers by micellar polymerization*. Polymer International, 2002. **51**: p. 958-965.

10. H.B. Molving Kopperud, F.KnutHansen, *Surface Tension and surface dilational elasticity of associating hydrophobically modified polyacrylamides in aqueous solutions*. *Macromolecules*, 2001. **34**: p. 5635-5643.
11. G.O. Yahaya, A.A.Ahdab, S.A. Ali, B.F. Abu-Sharkh, E.Z. Hamad, *Solution behavior of hydrophobically associating water-soluble block copolymers of acrylamide and N-benzylacrylamide*. *Polymer*, 2001. **42**: p. 3363-3372.
12. K. Sadeghy, D.F.James, *Elasticity of associative polymer solutions and slip at high shear stress*. *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2000. **90**: p. 127-158.
13. F. Candau, J.Selb, *Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization*. *Adv.Colloid Interface Sci.*, 1999. **79**: p. 149-172.
14. Y. Wang, D.Lu, C.Long, B. Han, H. Yan, *Interactions between sodium dodecyl sulfate and hydrophobically modified Poly(acrylamide)s studied by electron spin resonance and transmission electron microscopy*. *Langmuir*, 1998. **14**: p. 2050-2054.
15. E. Volpert, J.Selb, F. Candau, *Associating behavior of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide*. *Polymer*, 1998. **39**: p. 1025-1033.
16. K. Persson, P.C.Griffiths, P. Stilbs, *Self-diffusion coefficient distributions in solutions containing hydrophobically modified water-soluble polymers and surfactants*. *Polymer*, 1996. **37**: p. 253-261.
17. J.F.Argiller, A.Audibert, J.Lecoutier, M.Moan, L. Rousseau, *Solution and absorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides*. *Colloids and Surfaces A*, 1996. **113**: p. 247-257.
18. Y. Uemura, J.McNulty, P.M. Macdonald, *Associative behavior and diffusion coefficients of hydrophobically modified poly(N,N-dimethylacrylamides)*. *Macromolecules*, 1995. **28**: p. 4150-4158.
19. J. Selb, S.Biggs, D.Renoux, F. Candau, *Hydrophobic and electrostatic interactions in water-soluble associating copolymers*. *Adv. In Chem. Ser.*, 1993. **248**: p. 251-278.

20. M. Pabon, J-M.Corpart, J. Selb, F. Candau, *Synthesis in Inverse Emulsion and Associating Behavior of Hydrophobically Modified Polyacrylamides*. J. of App. Polym. Sci, 2004. **91**: p. 916-924.
21. S. Biggs, A. Hill, J. Selb, F. Candau, *Copolymerization of Acrylamide and a Hydrophobic Monomer in an Aqueous Micellar Medium: Effect of the Surfactant on the Copolymer Microstructure*. J.Phys.Chem., 1992. **96**: p. 1505-1511.
22. E. Volpert, J. Selb, F. Candau, *Adsorption of Hydrophobically Associating Polyacrylamides on Clay*. Langmuir, 1998. **14**: p. 1870-1879.
23. P. Kujawa, A.Audibert, J. Selb, F. Candau, *Rheological Properties of Multisticker Associative polyelectrolytes in Semidilute Aqueous Solutions*. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004. **42**: p. 1640-1655.
24. V.Castelletto, I.W.Hamley, W.Xue, C. Sommer, J.S. Pedersen, P.D. Olmsted, *Rheological and structural characterization of hydrofobically modified polyacrylamide solution in the semidilute regime*. Macromolecules, 2004. **37**: p. 1492-1501.
25. G.Bastiat, B.Grassi, J.Francois, *Micellar copolymerization of associative polymers: Study of the effect of acrylamide on sodium dodecyl sulfate-poly(propylene oxide) methacrylate mixed micelles*. J Colloid Interface Sci., 2005. **289**: p. 359-370.
26. H.M. Kopperud, F.K.Hansen, B. Nystrom, *Effect of surfactant and temperature on the rheological properties of aqueous solutions of unmodified and hydrophobically modified polyacrylamide*. Macromol. Chem. Phys., 1998. **199**: p. 2385-2394.
27. Yu.A. Shashkina, Y.D.Zaroslov, V.A. Smirnov, O.E. Philippova, A.R.Khokhlov, T.A. Pryakhina, N.A. Churochkina, *Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration*. Polymer, 2003. **44**: p. 2289-2293.
28. N.M. Gosselet, H.Naranjo, E. Renard, C. Amiel, B. Seville, *Association of poly-N[tris(hydroxymethyl)methyl] acrylamide with a water soluble b-cyclodextrin polymer*. Eur. Polym. J., 2002. **38**: p. 649-654.

29. H.Tan, K.C.Tam, V. Tirtaatmajda, R.D. Bassett, *Extensional properties of model hydrophobically modified alkali-soluble associative (HASE) polymer solutions*. J. Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000. **92**: p. 167-185.
30. T. Annable, R.Buscall, R. Ettelaie, *Network and its consequences for the physical behavior of associating polymers in solution*. Colloids and Surfaces A, 1996. **112**: p. 97-116.
31. A.Hill, F. Candau, J. Selb, *Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis*. Macromolecules, 1993. **26**: p. 4521-4532.
32. E.J. Jiménez-Regalado, J. Selb, F. Candau, *Viscoelastic Behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains*. Macromolecules, 1999. **32**: p. 8580-8588.
33. J.G. Hernández Cifre, T.M.A.O.M.Baredrug, J.D.Schieber, B.H.A.A.van den Brule, *Brownian dynamics simulations of reversible polymer networks under shear using a non.interacting dumbbell model*. J. Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2003. **113**: p. 73-96.
34. Y.Feng, P.Luo, C.Luo, Q. Yan, *Direct visualization of microstructures in hydrophobically modified polyacrylamide aqueous solution by enviromental scanning electron microscopy*. Polymer International, 2002. **51**: p. 931-938.
35. E.P.Vrahopoulou, A.J.McHugh, *A consideration of the Yamamoto network theory with non-Gaussian chain segments*. J. Rheol., 1987. **31**: p. 371-384.
36. F.Tanaka, S.F.E, *Viscoelastic properties of physically cross-linked networks. Transient network theory*. Macromolecules, 1992. **25**: p. 1516-1526.
37. L.Pellens, K.H.Ahh, S.J.Lee, J.Mewis, *Evaluation of a transient network model for telechelic associative polymers*. J. Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2004. **121**: p. 87-100.
38. E.J. Jiménez-Regalado, G.Cadenas-Pliego, M. Pérez-Álvarez, Y. Hernández-Valdez, *Study of three different families of water-soluble copolymers: synthesis, characterization and viscoelastic behavior of semidilute solutions of polymers prepared by solution polimerization*. Polymer, 2004. **45**: p. 1993-2000.

-
39. E.J. Jiménez-Regalado, G.Cadenas-Pliego, M. Pérez-Álvarez, Y. Hernández-Valdez, *Characterization and Rheological Properties of Dilute-solutions of Three Different Families of Water-soluble Copolymers Prepared by Solution Polymerization*. Macromol. Research, 2004. **12**: p. 451-458.
 40. A.C. Lara-Ceniceros, C.Rivera-Vallejo, E.J. Jiménez-Regalado, *Synthesis, characterization and rheological properties of three different associative polymers obtained by micellar polymerization*. Polymer Bulletin, 2007. **58**: p. 425-433.
 41. S.L.Cram, H.R.Brown, G.M. Spinks, D.Hourdet, C.Creton, *Hydrophobically Modified Dimethylacrylamide Synthesis and Rheological Behavior*. in press.
 42. J.Da, T.E.Hogen-Esch., *Poly(N,N-dimethylacrylamide)s with Perfluorocarbon pendent groups connected through poly(ethylene glycol) tethers give physical gels in organic solvents*. Macromolecules, 2003. **36**: p. 9559-9563.
 43. R.J.English, J.H.Laurer, R. J. Spontak, S.A.Khan, *Hydrophobically modified associative Polymer solutions: Rheology and microestructure in the presence of nonionic surfactants*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002. **41**: p. 6425-6435.
 44. A.A. Abdala, W.Wu, K.R.Olesen, R.D. Jenkins, A.E. Tonelli, S.A. Khan, *Solution rheology of hydrophobically modified associative polymers: Effects of backbone composition and hydrophobe concentration*. Journal of Rheology, 2004. **48**: p. 979-994.
 45. J. Mewis, B.Kaffashi., J. Vermant, *Determining Relaxation modes in flowing associative polymers using superposition flows*. Macromolecules, 2001. **34**: p. 1376-1383.
 46. W.P. Seng , K.C.Tam, R.D. Jenkins, *Rheological properties of model alkali-soluble associative (HASE) polymer in ionic and non-ionic surfactant solutions*. Colloids and Surfaces A, 1999. **154**: p. 365-382.
 47. E. Kumacheva, Y.Rharbi, M.A.Winnik, L.Guo, K.C. Tam, R.D.Jenkins, *Fluorescence Studies of Alkaline Swellable Associative Polymer in Aqueous Solution*. Langmuir, 1997. **13**: p. 182-186.
-

48. E.Araujo, Y.Rharbi, X.Huang, M.A. Winnik, *Pyrene excimer kinetics in micellelike aggregates in a C20-HASE Associating polymer*. Langmuir, 2000. **16**: p. 8664-8671.
49. K.Horiuchi, Y.Rharbi, J.G.Spiro, A.Yekta, M.A.Winnik, *Fluorescence probe studies of hydrophobic domains in a model hydrophobically modified alkali-swelling emulsion (HASE) polymer with C20H41 groups*. Langmuir, 1999. **15**: p. 1644-1650.
50. P.T. Elliott, L.-L.Xing, W. H. Wetzel, J. E. Glass, *Influence of Terminal Hydrophobe Branching on the Aqueous Solution Behavior of Model Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane Associative Thickeners*. Macromolecules, 2003. **36**: p. 8449-8460.
51. E. Alami, S.Abrahmse'n-Alami, M. Vasilescu, M. Almgren, *A Comparison between Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide) with Ether and Urethane Bonds*. J Colloid Interface Sci., 1997. **193**: p. 152-162.
52. L.Pellens, R.GamezCorrales, J.Mewis, *Process design for efficient and drug incorporation into polymeric micelle carrier systems*. J of Rheology, 2002. **48**: p. 155-163.
53. M.Barmar, B.Kaffashi, M.Barikani, *Micellar copolymerization of associative polymers: Study of the effect of acrylamide on sodium dodecyl sulfate-poly(propylene oxide) methacrylate mixed micelles*. J Colloid Interface Sci., 2005. **289**: p. 359-370.
54. B.Kaffashi, M.Barmar, J. Eyvani, *The steady state and dynamic rheological properties of telechelic associative polymer solutions*. Colloids and Surfaces A, 2005. **254**: p. 125-130.
55. J-F.Berret, Y.Séréro, B.Winkelman,D.Calvet, A.Collet,M.Viguier, *Nonlinear rheology of telechelic networks*. J of Rheology, 2001. **45**: p. 477-492.
56. H.Bu, A.-L.Kjoniksen, A.Elgsaeter, B. Nystrom, *Interaction of unmodified and hydrophobically modified alginate with sodium dodecyl sulfate in dilute solution Calorimetric, rheological, and turbidity studies*. Colloids and Surfaces A, 2006.

-
57. A.Maestro, C.Gonzalez, J.M.Gutiérrez, *Interaction of surfactants with thickeners used in waterborne paints: A rheological study*. J Colloid Interface Sci., 2005. **288**: p. 597-605.
 58. C. L McCormick, L.C.S., *Water-Soluble Copolymers. 43. Ampholytic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate with (2-(acrylamido)-2-methylpropyl)trimethylammonium chloride*. Macromolecules, 1992. **25**: p. 1896-1900.
 59. L.Piculell, M.Egermayer, J. Sjöström, *Rheology of Mixed Solutions of an Associating Polymer with a surfactant. Why are Different Surfactants Different?* Langmuir, 2003. **19**: p. 3643-3649.
 60. Sébastien Simon, D.L.C., Luc Picton, Guy Muller, *Adsorption of cellulose derivatives onto montmorillonite: a SEC-MALLS study of molar masses influence*. Colloids and Surfaces A, 2002. **203**: p. 77-86.
 61. L. Karlson, F.Joabsson, K. Thuresson, *Phase behavior and rheology in water and in model paint formulations thickened with HM-EHEC: influence of the chemical structure and the distribution of hydrophobic tails*. Carbohydrate Polymers, 2000. **41**: p. 25-35.
 62. W.H. Wetzel, M.C., *An overview with an emphasis on synthetic procedures, in Associative Thickeners*, J.E. Glass, Editor. 1996. p. 163-179.
 63. M.J. Caulfield, G.G.Qiao, D.H.Solomon, *Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides*. Chem. Rev., 2002. **102**: p. 3067-3083.
 64. J. Ma, B.Liang, P. Cui, H. Dai, R. Huang, *Dilute solution properties of hydrophobically associating polyacrylamide: fitted by different equations*. Polymer, 2003. **44**: p. 1281-1286.
 65. L.Arment, D.Hunkeler, *Manifestation of Polyacrylamide Inverse-Emulsion Instabilities through Oscillatory Shear*. Langmuir, 2003. **19**: p. 7164-7172.
 66. Y.Feng, B.Grassi, L. Billon, A. Khoukh, J. Francois, *Effects of NaCl on steady rheological behavior in aqueous solutions of hydrophobically modified*

- polyacrylamide and its partially hydrolyzed analogues prepared by post-modification*. Polymer International, 2002. **51**: p. 939-947.
67. G.L. Smith, C.L. McCormick, *Water-soluble polymers*. 80. *Rheological and photophysical studies of pH-responsives Terpolymers containing hydrophobic twin-tailed acrylamide monomers*. Macromolecules, 2001. **34**: p. 5579-5586.
68. E.J. Jiménez-Regalado, J. Selb, F. Candau, *Phase behavior and rheological properties of aqueous solutions containing mixtures of associating polymers*. Macromolecules, 2000. **33**: p. 8720-8730.
69. M.R. Caputo, J. Selb, F. Candau, *Effect of temperature on the viscoelastic behaviour of entangled solutions of multisticker associating polyacrylamides*. Polymer, 2004. **45**: p. 231-240.
70. A.R. Mahdavian, M. Abdollahi, H. Reza Bijanzadeh, *Kinetic Study of Radical Polymerization. III. Solution Polymerization of Acrylamide by ¹H-NMR*. J. of App. Polym. Sci, 2004. **93**: p. 2007-2013.
71. Y. Feng, L. Billon, B. Grassi, G. Bastiat, O. Borisov, J. Francois, *Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine*. Polymer, 2005. **46**: p. 9283-9295.
72. Y. Li, J.C.T. Kwak, *Rheology and binding studies in aqueous systems of hydrophobically modified acrylamide and acrylic acid copolymers and surfactants*. Colloids and Surfaces A, 2003. **225**: p. 169-180.
73. S. Evani, *Eur. Patent 57875*. 1982.
74. S.R. Turner, D.B.S., J. Bock, *US Patent 4520 182*. 1985.
75. W. Baade, D.H. Unkeler, A.E. Hamielec, *Copolymerization of Acrylamide with Cationic monomers in solution and Inverse-Microsuspension*. J. of App. Polym. Sci, 1989. **38**: p. 185-201.
76. M-R. Caputo, J. Selb, *Controle de la structure et des propriétés de polymères hydrosolubles associatifs synthétisés par copolymérisation micellaire*. entropie, 2001. **235/236**: p. 4-12.

-
77. F.Candau, S.Bibbs, A. Hill, J.Selb, *Synthesis, structures and properties of hydrophobically associating polymers*. Prog. Organic Coating, 1994. **24**: p. 11-19.
 78. S. A. Ezzellt, C.L.McCormick, *Water-Soluble Copolymers. 39. Synthesis and Solution Properties of Associative Acrylamido Copolymers with Pyrenesulfonamide Fluorescence Labels*. Macromolecules, 1992. **25**: p. 1881-1886.
 79. X. Wei, A.D.W.Carswell, W.Alvarez, B.P.Grady, *X-ray photoelectron spectroscopic studies of hydrophilic surfaces modified via admicellar polymerization*. J Colloid Interface Sci., 2003. **264**: p. 296-300.
 80. M.Marquez, B.P.Grady, I.Robb, *Different methods for surface modification of hydrophilic particules with polymers*. Colloids and Surfaces A, 2005. **266**: p. 18-31.
 81. M.S.El-Aasser, E.D.S., *Features of emulsion Polymerization*, in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, P. Lovell, Editor. 1997. p. 34-36.
 82. G.Odian, *Principles of polymerization*. 2004.
 83. A. M. Van Herk, M.M., *Heterogeneous Systems*, in *Handbook of Radical Polymerization*, T.P.D. K. Matyjaszewski, Editor. 2002. p. 304.
 84. F. Candau, Y.S.Leong, R.M. Fitch, *Kinetic study of the polymerization of acrylamide in inverse microemulsion*. J Polymer Science, 1985. **23**: p. 193-214.
 85. E.J. Jiménez-Regalado, *Synthese et proprietes rheologiques de copolymeres associatifs a parametres moleculaires controles*, in *l'Institut Charles Sadron*. 2000, Louis Pasteur: Strasbourg. p. 260.
 86. Teraoka, I., *Polymer Solutions, An Introduccion to physical properties*. 2002.
 87. E. Volpert, J.Selb, F. Candau, *Influence of the Hydrophobe structure on composition microstructure, and rheology in associating polyacrylamides prepared by micellar copolymerization*. Macromolecules, 1996. **29**: p. 1452-1463.
 88. B.Grassi, J.Francois, L.Billon, *Associating of polyacrylamide with a new hydrophobic zwitterionic monomer*. Polymer International, 2001. **50**: p. 1162-1169.
 89. J. P. Kaczmariski, M.-R.Tarng, Z. Ma, J. E. Glass, *Surfactant and salinity influences on associative thickener aqueous solution rheology*. Colloids and Surfaces A, 1999. **147**: p. 39-53.
-

90. Y. Paz, E.Kesselman, L.Fahoum, I.Portnaya, O. Ramon, *The Interaction between Poly(N-isopropylacrylamide) and Salts in Aqueous Media: The "Salting-Out" Phenomenon As Studied by Attenuated Total Reflection/Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004. **42**: p. 33–46.
91. J.J.Effing, I.J.McLennan, J.C.T. Kwak, *Associative phase separation observed in a hydrophobically modified polyacrylamide/sodium dodecyl sulfate system*. J. Phys. Chem., 1994. **98**: p. 2499-2502.
92. S. Hellebust, A.M.Blokhous, S.Nilsson, *Associative and segregative phase behavior of a mixed aqueous cationic surfactant and anionic hydrophilic polymer system*. Colloids and Surfaces A, 2004. **253**: p. 133-138.
93. Bokias, G., *Association of hydrophobically modified positively charged N-isopropylacrylamide copolymers with the ionic surfactant Triton X-100*. Polymer, 2001. **42**: p. 3657-3664.
94. G. L. Smith, C.L.McCormick, *Water-soluble polymers.79. Interaction of Microblock twin tailed acrylamido terpolymers with anionic, cationic, and nonionic surfactants*. Langmuir, 2001. **17**: p. 1719-1725.
95. E.J. Jiménez-Regalado, J.Selb, F. Candau, *Effects of surfactant on the viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker associating polyacrylamides*. Langmuir, 2000. **16**: p. 8611-8621.

Capitulo II:
Enfoque de la Tesis

2.1 Justificación

Dos diferentes arquitecturas de polímeros asociativos han emergido: polímeros asociativos telequéricos, en los cuales las modificaciones hidrófobas están localizadas solo en los extremos de las cadenas de polímero hidrosoluble, y los polímeros asociativos multiunión, en los cuales las modificaciones hidrófobas están distribuidas a lo largo de la cadena polimérica. El efecto de la localización de estos grupos hidrófobos ha sido de gran interés para muchos grupos de investigación, sin embargo, en los trabajos reportados, el esqueleto hidrosoluble también es de diferente naturaleza, por lo que las comparaciones hechas entre esos polímeros telequéricos y multiuniones no son del todo validas. Por tal motivo, recientemente, Jiménez-Regalado [1-4] reportó la síntesis de 3 familias de polímeros con un mismo esqueleto hidrosoluble, dejando como única variable, la localización de las modificaciones hidrófobas, para observar **claramente** su efecto en sus propiedades viscoelásticas.

Basado en lo anterior, este trabajo de investigación se justifica en los siguientes puntos:

- El efecto que tiene la localización de los grupos hidrófobos en el esqueleto hidrosoluble, en las propiedades viscoelásticas.
- El efecto de monómeros y/o iniciadores mono y disustituidos, para la obtención de polímeros con modificaciones con cadenas alquílicas lineales o disustituidas.
- El efecto del aumento de la longitud de la (o las) cadena (s) hidrocarbonada (s) de los monómeros y/o iniciadores.
- El efecto de la adición de surfactantes (aniónico, catiónico y no-iónico) a las soluciones acuosas de los polímeros sintetizados.

2.2 Hipótesis

Los polímeros que contienen grupos hidrófobos di-sustituidos localizados en las tres estructuras propuestas, presentaran mejores propiedades espesantes que los polímeros que contienen grupos hidrófobos mono-sustituidos.

Los polímeros conteniendo mayor cantidad de grupos hidrófobos en sus cadenas hidrosolubles presentaran mejores propiedades espesantes, es decir, el polímero que tendrá mayor viscosidad será el combinado, seguido por el multiuniones y finalmente el telequético.

La adición de surfactante a las soluciones acuosas de los polímeros asociativos modificará de manera importante la viscosidad de éstos, sin modificar el modulo viscoelástico G_0 .

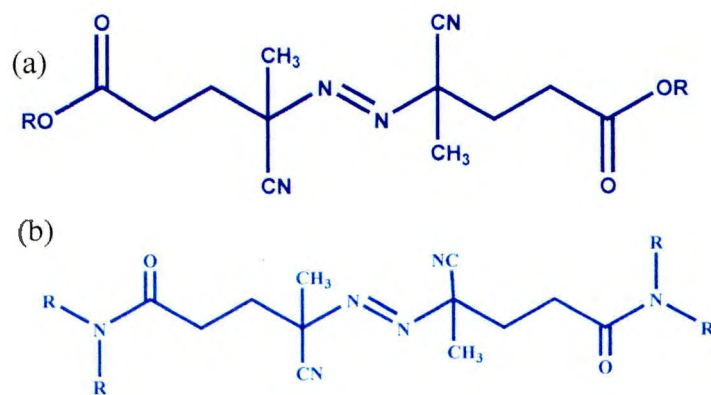


Figura 2.1. Iniciadores hidrófobos (a) mono-sustituido y (b) di-sustituido



Figura 2.2. Monómeros hidrófobos (a) mono-sustituido y (b) di-sustituido

2.3 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar polímeros asociativos con diferente estructura (telequéllicos, multiunión y combinados) obtenidos por polimerización en solución, utilizando modificadores hidrófobos lineales y di-sustituidos.

2.3.1 Metas

- Sintetizar y caracterizar iniciadores y monómeros hidrófobos, lineales y di-sustituidos.
- Sintetizar y caracterizar homopolímero y polímeros asociativos (telequéllicos, multiunión y combinados).
- Estudio Reológico (estacionario y oscilatorio) de los polímeros obtenidos en solución acuosa.
- Estudio Reológico (estacionario y oscilatorio) de soluciones acuosas de mezclas polímero-surfactante

2.4 Referencias

1. E.J. Jiménez-Regalado, G.Cadenas-Pliego, M. Pérez-Álvarez, Y. Hernández-Valdez, *Study of three different families of water-soluble copolymers: synthesis, characterization and viscoelastic behavior of semidilute solutions of polymers prepared by solution polymerization*. Polymer, 2004. **45**: p. 1993-2000.
2. E.J. Jiménez-Regalado, G.Cadenas-Pliego, M. Pérez-Álvarez, Y. Hernández-Valdez, *Characterization and Rheological Properties of Dilute-solutions of Three Different Families of Water-soluble Copolymers Prepared by Solution Polymerization*. Macromol. Research, 2004. **12**: p. 451-458.
3. A.C. Lara-Ceniceros, C.Rivera-Vallejo., E.J. Jiménez-Regalado, *Synthesis, characterization and rheological properties of three different associative polymers obtained by micellar polymerization*. Polymer Bulletin, 2007. **58**: p. 425-433.
4. A.C. Lara-Ceniceros, C.Rivera-Vallejo, E.J. Jiménez-Regalado, *Synthesis and characterization of telechelic polymers obtained by micellar polymerization*. Polymer Bulletin, 2007. **59**: p. 499-508.

Capítulo III:
Síntesis y Caracterización

3.1 Origen y Pureza de los reactivos utilizados

Reactivo	Pureza	Proveedor
4,4-azobis ácido cianoaléxico	≥98%	Fluka
1-dodecanol	≈97%	Fluka
Tetrahidrofurano	99.9%	Aldrich
N,N'-diciclohexilcarbodiimida	≈99.9%	Fluka
4-(dimetilamino)piridina	≥98%	Fluka
1-hexadecanol	99%	Fluka
Metanol	99.9%	J.T. Baker
Acetona	99.9%	J.T. Baker
N-hidroxisuccinimida	≥99%	Fluka
1-etil-3-[3-(dimetilamino)-propil] carbodiimida hidrociorada	≥98%	Fluka
Acetonitrilo	99%	Aldrich
Diocilamina	≥97%	Fluka
Cloroformo	99.98%	J.T. Baker
Dihexilamina	≥97%	Fluka
Trietilamina	99.5%	Aldrich
Éter Anhídoro	100%	J.T. Baker
Cloruro de Acrilolo	97%	Fluka
Ácido Clorhídrico	37.6%	J.T. Baker
Carbonato Hidrogenado de Sodio	≥99.7%	Fluka
Cloruro de Sodio	≥99.5%	Fluka
Dodecilacrilamida	≥98%	Fluka
Hexadecilacrilamida	≥98%	Fluka
Acrilamida	>99%	Aldrich

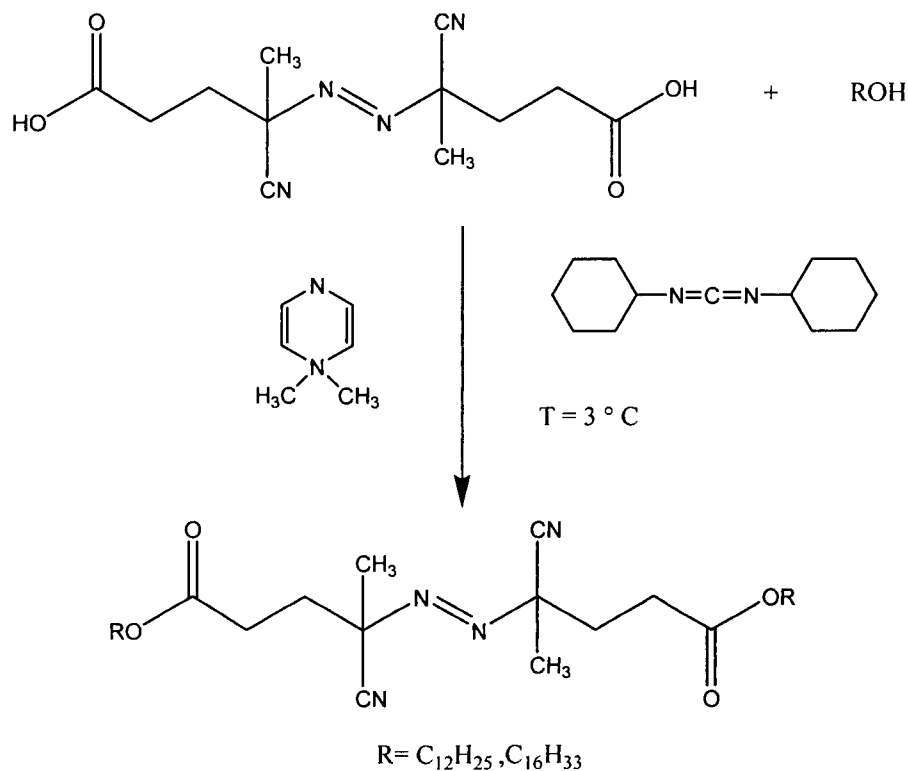
Cloroformo Deuterado	99.8%	Aldrich
Sulfoxido de metilo deuterado	>99.5%	Aldrich
Oxido de deuterio	99.9%	Aldrich
Formamida	99+%	Aldrich
Acetato de etilo	99.8%	Fluka
Hexano	99.8%	J.T. Baker
Dodecil sulfato de sodio	>99%	Fluka
Bromuro de dodecil trimetil amonio	99%	Aldrich
Triton X-100	≈97%	Aldrich

3.2 Síntesis

Es importante señalar que a menos que se indique lo contrario, todos los reactivos y disolventes, fueron usados directamente, sin purificación adicional.

3.2.1 Síntesis de los Iniciadores hidrófobos monosustituidos

Para la síntesis de los iniciadores hidrófobos lineales se siguió el procedimiento propuesto por Belzung.[1] El método consiste en funcionalizar un iniciador azoico comercial, el ácido 4,4-azobis cianoaléxico (ACVA) con el alcohol correspondiente a la cadena alquílica deseada, mediante una esterificación (Esquema 3.1). A continuación se ejemplifica la síntesis del iniciador ACVA modificado con el 1-dodecanol (ACVA₁₂), es importante señalar que se utiliza el mismo método para el iniciador lineal con el 1-hexadecanol (ACVA₁₆).



Esquema 3.1. Síntesis del iniciador hidrófobo lineal.

3.2.1.1 Síntesis del iniciador hidrófobo monosustituido (ACVA₁₂)

Se introdujeron 0.5606 g (0.03571 moles) de 4,4-azobis ácido cianoaléxico, 14 g (0.07499 moles) de 1-dodecanol y 300 mL de tetrahidrofurano (THF) en un matraz bola de tres bocas de 500 mL equipado con agitación magnética.

En un embudo de adición se introdujeron 15.47 g (0.7499 moles) de N,N'-Diciclodihexilcarbodiimida, como agente de acoplamiento y 0.2 g (0.00163 moles) de 4-N,N'-(dimetilamino)piridina, como catalizador en 50 mL de THF. Esta última solución se agregó gota a gota por un lapso de dos horas a una temperatura aproximada de 3°C. Terminada la adición, se permitió que la reacción alcanzara la temperatura ambiente y se dejó por 12 horas adicionales bajo agitación.

En esta reacción se obtiene un producto secundario no deseable, la biciclohexilurea (BCHU), sin embargo este subproducto no es soluble en THF, por lo cual precipita, mientras que el iniciador hidrófobo funcionalizado se encuentra en solución. El subproducto de reacción se elimina por filtración y el iniciador es recuperado en el filtrado.

Se concentró el filtrado, dejando la mínima cantidad de THF en la cual es soluble el iniciador, después se precipitó en metanol dejándolo alrededor de 12 horas a 4°C. Se filtro el iniciador obteniendo un polvo blanco, el cual se lavó con acetona y se seco a vacío.

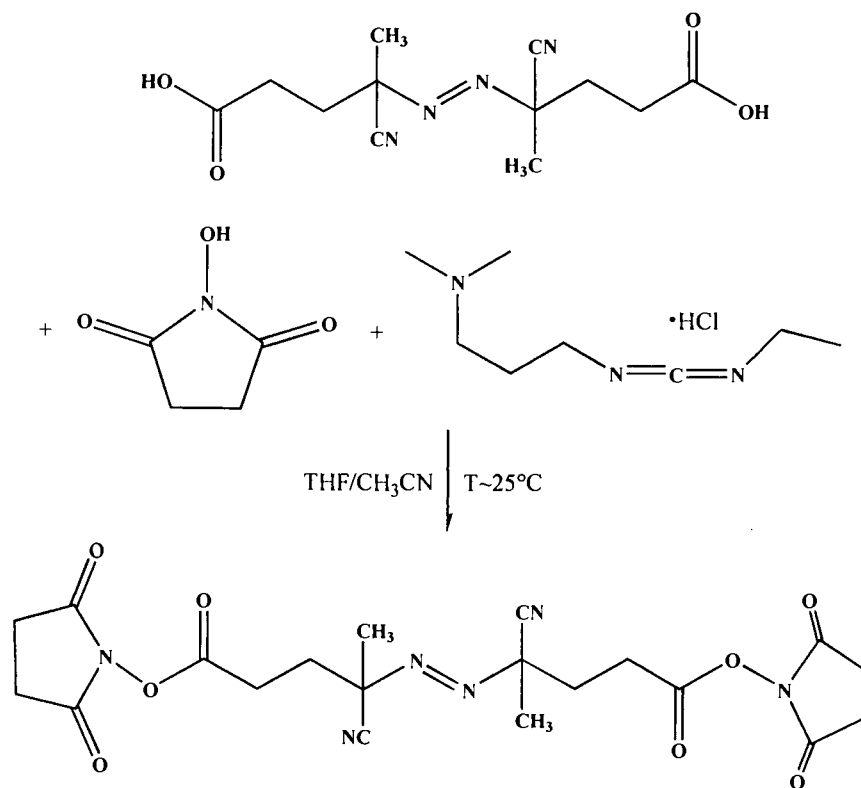
3.2.2 Síntesis de los iniciadores hidrófobos disustituidos

Kitano y col. [2] reportan la síntesis de un iniciador hidrófobo ramificado, con cadenas dialquílicas de 18 carbonos. Este método es la base de la síntesis de los iniciadores disustituidos propuestos, los cuales tienen longitudes hidrófobas diferentes (diC₆ y diC₈). A continuación se describe el método para el caso del iniciador ACVA_{di6}, recalcando que la diferencia para la síntesis del iniciador con cadenas de 8 carbonos consiste en agregar la dioctilamina en la segunda etapa de reacción en lugar de la dihexilamina.

3.2.2.1 Síntesis del iniciador disustituido ACVA_{di6}

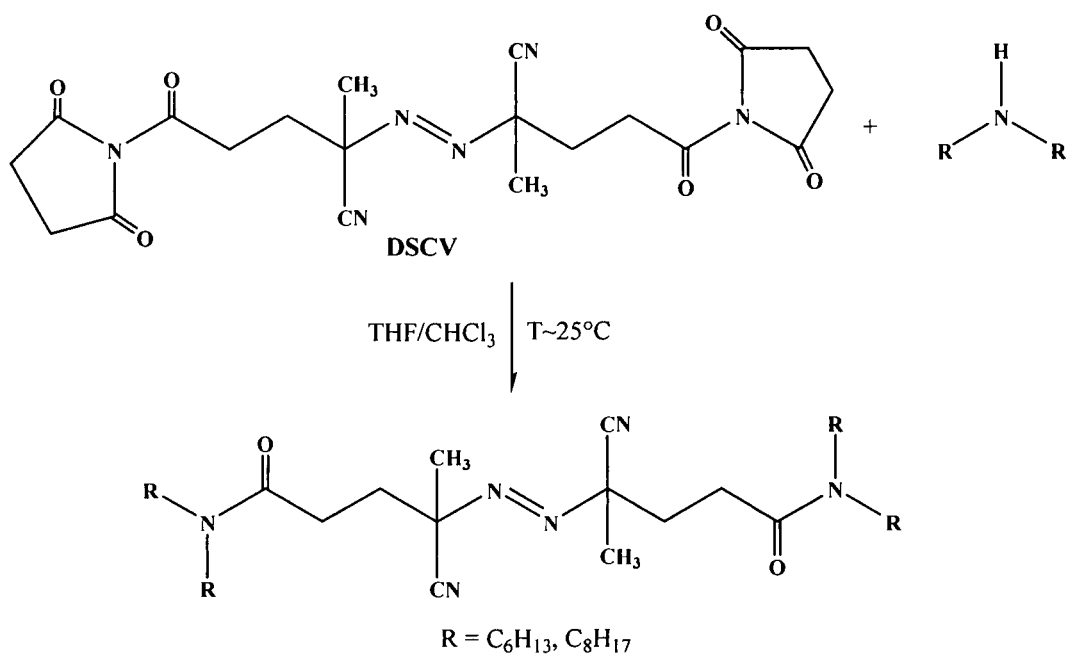
Dicho método consta de dos etapas, la primera consiste en preparar el disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianoaléxico) (DSCV) a partir de la reacción de 10 g (0.03553 moles) de ácido 4,4-

azobis cianovalerico con 10.25 g (0.0891 moles) de N-hidroxisuccinimida en la presencia de 15.07 g (0.0786 moles) de 1-etil-3-[3-(dimetilamino)-propil] carbodiimida hidroclicada, en 500 mL de una solución de THF/CH₃CN a temperatura ambiente por 12 horas. Se retiró el disolvente de la mezcla de reacción y el DSCV se purificó mediante lavados con agua fría, y después se seco a vacío. Esta primera etapa de la obtención de iniciadores disustituidos se muestra en el Esquema 3.2.



Esquema 3.2. Obtención del disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianovalerato) (DSCV).

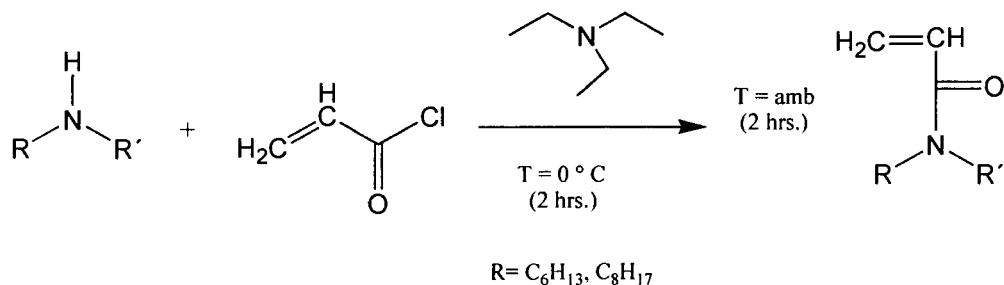
En la segunda etapa (Esquema 3.3) el iniciador disustituido se obtuvo a partir de la reacción de 15.36 g (0.0723 moles) de dioctilamina con 16.56 g (0.0349 moles) de DSCV en 360 mL de una solución de THF/CHCl₃ (2:1), a temperatura ambiente, hasta observar un cambio de una solución blanca a una solución color miel. El iniciador fue purificado por columna de sílica gel, con una fase móvil de hexano:acetato de etilo (3:1).



Esquema 3.3. Síntesis de los iniciadores hidrófobos disustituidos.

3.2.3 Síntesis de los monómeros hidrófobos

Los monómeros hidrófobos se sintetizaron según el proceso propuesto por Valint y col. [3]. A partir de la reacción de sustitución nucleofílica sobre el grupo carboxílico del cloruro de acilo con la amina correspondiente a la cadena alquílica deseada, y trietilamina como captor del ácido clorhídrico que se desprende durante la reacción (Esquema 3.4). Este método es el mismo para la síntesis de los cuatro monómeros hidrófobos, solo difiere en el método de purificación, ya que las acrilamidas lineales se purifican por recristalización y las disustituidas por destilación. En seguida se describe el método de síntesis de la dihexilacrilamida.



Esquema 3.4. Síntesis de los monómeros hidrófobos: con R' = H lineales, y con R' = R disustituidos.

3.2.3.1 Síntesis del monómero hidrófobo dihexilacrilamida (DHAM)

En un matraz bola de tres bocas de 1000 mL, equipado con agitación magnética se introduce 29.6 g (0.16 moles) de dihexilamina, 12.5 mL (0.18 moles) de trietilamina en 250 mL de éter seco. En un embudo de adición se colocó una solución de 14.6 mL (0.18 moles) de cloruro de acrililoilo y 100 mL de éter seco.

La solución de cloruro de acrililoilo se agregó gota a gota (debido a que es una reacción muy exotérmica) al matraz que contiene la trietilamina y la diamina con la cadena alquílica deseada, a una temperatura aproximada de 0°C por un lapso de dos horas, después de terminar de agregar esta solución, se dejó que el medio de reacción alcance la temperatura ambiente dejándola por 12 horas suplementarias.

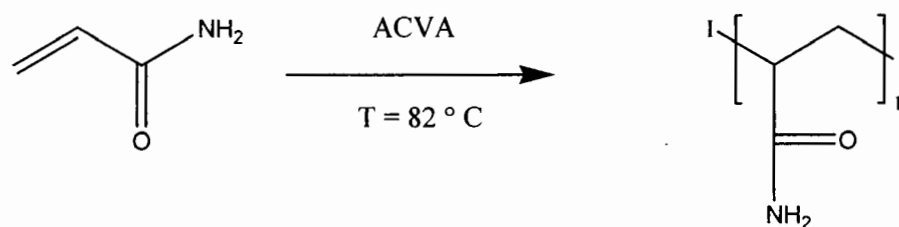
Se observó un precipitado color beige que es el subproducto de la reacción (clorhidrato de trietilamina) el cual se filtró y desechó, y el filtrado (el líquido amarillo que contiene el éter y el monómero hidrófobo) fue lavado tres veces con una solución de HCl al 10% (250 mL para cada lavado) para neutralizar la trietilamina restante, enseguida se lavó con una solución de bicarbonato de sodio al 10%, y finalmente se le aplicó un lavado con una solución de cloruro de sodio. A la solución final se le retira el éter y el monómero hidrófobo fue purificado por destilación.

3.2.4 Síntesis de la poliacrilamida

La polimerización se llevó a cabo vía radicales libres en solución a reflujo, utilizando acetonitrilo anhidro como disolvente. En un reactor equipado con agitación mecánica, se introduce una solución de acrilamida/ acetonitrilo usando una relación de 3:97 en peso (30 g de acrilamida y 1234 mL de acetonitrilo). Esta solución se desgasificó durante 30 minutos para sobresaturar el ambiente de N₂ y eliminar el oxígeno que pudiera estar presente e inhibir la polimerización, se prosiguió a calentar a una temperatura de 82 °C utilizando un baño de recirculación.

Cuando la solución de acrilamida alcanza la temperatura deseada, se añade el iniciador azoico en una concentración 0.002 molar, en este caso se usaron 0.56058 g, la reacción se muestra en el Esquema 3.5. El tiempo de reacción de polimerización es de 60 minutos, después de este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente; el polímero se recuperó por filtración, y se lavó

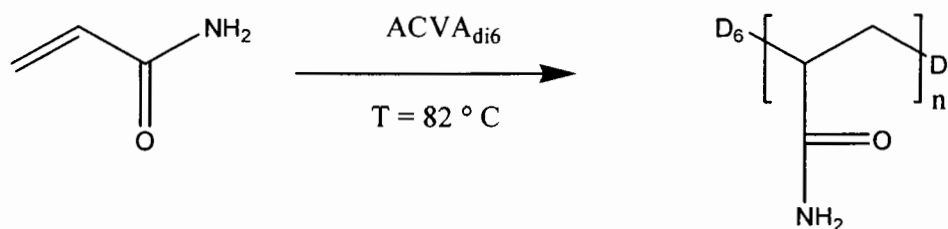
con suficiente metanol, posteriormente se seco en una estufa a 50 °C a vacío. La estructura completa de la poliacrilamida se muestra en el Apéndice I.



Esquema 3.5. Síntesis de la poliacrilamida

3.2.5 Síntesis de los polímeros asociativos telequéricos

La síntesis y purificación de los polímeros telequéricos se llevó a cabo siguiendo el mismo método de la homopolimerización, manteniendo la concentración molar del iniciador azoico funcionalizado, utilizando 1.2299 g de ACVA_{di6}, 1.4543 g de ACVA_{di8}, 1.2338 g de ACVA₁₂, 1.4582 g de ACVA₁₆ respectivamente para los cuatro polímeros telequéricos sintetizados. La relación acrilamida/acetonitrilo fue la misma en todas las polimerizaciones (3/97% en peso). En el Esquema 3.6 se describe la síntesis del polímero PAM funcionalizado con el iniciador azoico ACVA_{di6}. La estructura completa de los cuatro polímeros telequéricos se muestra en el Apéndice I.



Esquema 3.6. Síntesis del polímero PAM/ACVA_{di6}

Debido a los mecanismos de terminación que ocurren en este tipo de reacciones (combinación y desproporción), estos polímeros tienden a terminar aleatoriamente por estas dos rutas y producir polímeros α -funcionalizados (con un grupo hidrófobo solo en un extremo) y polímeros α,Ω -funcionalizados (con un grupo hidrófobo en cada extremo de la cadena). En los cuatro polímeros obtenidos en este trabajo no se hizo la separación de las estructuras α -funcionalizadas y α,Ω -funcionalizadas ya que se tuvieron problemas de precipitación en la

separación. Lara-Ceniceros [4] quien trabajó con estructuras similares reportó que la proporción de α -funcionalizados en el polímero final varía de 2 a 13 % en peso dependiendo del tipo de estructura sintetizada. Si se asume que tenemos las mismas proporciones de α -funcionalizadas y α,Ω -funcionalizadas que las reportadas por Lara-Ceniceros, la cantidad de estructuras de tipo α -funcionalizadas nos hace suponer que no afectarían de manera considerable las propiedades reológicas de los polímeros sintetizados.

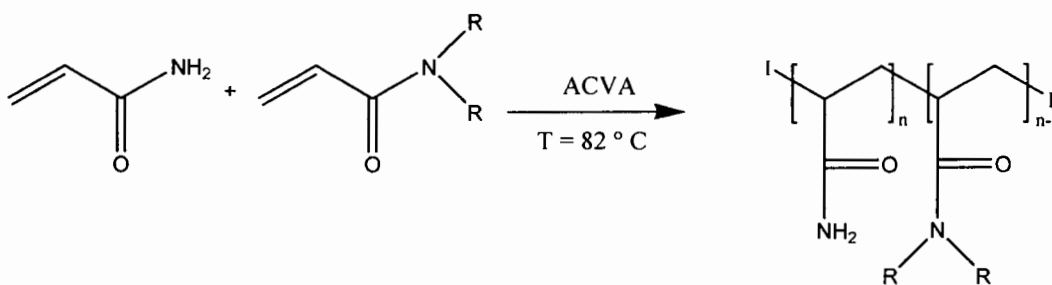
3.2.6 Síntesis de los polímeros asociativos multiuniones

La copolimerización se llevó a cabo vía radicales libres en solución utilizando el mismo disolvente, con un 99% molar de acrilamida y 1% molar del monómero hidrófobo y 0.002 molar de iniciador azoico (ACVA). Se copolimerizaron cuatro monómeros hidrófobos con la acrilamida: dihexilacrilamida (DHAM), dioctilacrilamida (DOAM), dodecilacrilamida (DAM) y hexadecilacrilamida (HDAM). Las cantidades agregadas se reportan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Cantidad de monómeros agregados para los polímeros multiuniones.

Polímero	PAM-co-DHAM		PAM-co- DOAM		PAM-co-DAM		PAM-co- HDAM	
Monómero	AM	DHAM	AM	DOAM	AM	DAM	AM	HDAM
Gramos	29.023	0.987	28.70	1.209	29.023	0.987	28.70	1.209

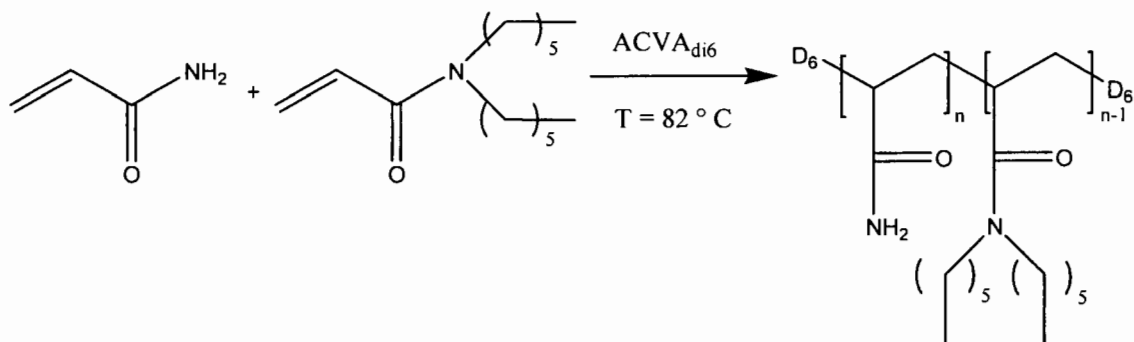
La cantidad de iniciador ACVA fue la misma para todas las polimerizaciones 0.56058 g, y también la cantidad de acetonitrilo, 1234 mL. Esquema 3.7. La estructura completa de los cuatro polímeros multiuniones se muestra en el Apéndice I.



Esquema 3.7. Síntesis de los copolímeros (PAM-co- (alquil o dialquil)AM).

3.2.7 Síntesis de los polímeros Asociativos combinados

Esta copolimerización también se llevó a cabo vía radicales libres utilizando el mismo método de síntesis que las polimerizaciones anteriores. Se utilizó el mismo disolvente (acetonitrilo), con la misma relación (3:97) en peso, teniendo como alimentación de monómeros la siguiente relación: un 99% molar de acrilamida y 1% molar del monómero hidrófobo. Se sintetizaron 8 copolímeros combinados, de los cuales se presenta a continuación como ejemplo las cantidades de monómeros, iniciador y disolvente, para el copolímero PAM-co-DHAM/ACVAdi₆ (Esquema 3.8). Se disolvieron 29.013 g de acrilamida y 0.98704 g. de dihexilacrilamida en 1234 mL de acetonitrilo, se desgasificó esta solución por 30 minutos y se prosiguió a calentar a 82 °C, alcanzada esta temperatura se agregó 1.2299 g de el iniciador azoico funcionalizado ACVAdi₆. Después de una hora de polimerización se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró y lavo con metanol, para después secarse a vacío a 50 °C. Las cantidades agregadas se reportan en la Tabla 3.2. La estructura completa de los ocho polímeros combinados se muestra en el Apéndice I.



Esquema 3.8. Síntesis del copolímero PAM-co-DHAM/ ACVAdi₆.

Tabla 3.2. Cantidad de iniciador y monómeros agregados para los polímeros combinados.

Polímero	Gramos		
	Monómeros		Iniciador Modificado
	AM	alquil / dialquil AM	
P(AM-co-DHAM)/ACVA ₁₂	29.023	0.987	1.2338
P(AM-co-DOAM)/ACVA ₁₆	28.70	1.209	1.4582
P(AM-co-DHAM)/ACVA _{di6}	29.023	0.987	1.2299
P(AM-co-DOAM)/ACVA _{di8}	28.70	1.209	1.4543
P(AM-co-DAM)/ACVA ₁₂	29.023	0.987	1.2338
P(AM-co-HAM)/ACVA ₁₆	28.70	1.209	1.4582
P(AM-co-DAM)/ACVA _{di6}	29.023	0.987	1.2299
P(AM-co-HAM)/ACVA _{di8}	28.70	1.209	1.4543

3.2.8 Composición de los copolímeros asociativos.

Se determinó la incorporación del monómero hidrófobo en el copolímero en función de la conversión, lo cual nos permitió evaluar la homogeneidad en composición.

La polimerización se llevó a cabo para cada uno de los cuatro monómeros hidrófobos bajo las condiciones descritas anteriormente. Se siguió la cinética de reacción tomando muestras a diferentes tiempos (2, 5, 10, 20, 40 y 60 minutos). En todos los casos el polímero se recuperó por filtración y se lavó con suficiente metanol para eliminar trazas de monómero residual, posteriormente se secó en una estufa a 50 °C.

3.2.9 Determinación de Peso Molecular

El peso molecular promedio en peso (M_w) de los polímeros fue determinado por dispersión de luz, usando formamida como disolvente. No fue posible caracterizar estos polímeros por GPC, debido a fenómenos de absorción y agregación. Sin embargo la poliacrilamida (sin grupos hidrófobos) preparada bajo idénticas condiciones experimentales, tuvo un índice de

polidispersidad M_w/M_n de 2.5 determinado por GPC. Se asume que dicha polidispersidad debe ser la misma para los polímeros asociativos. Bajo estas consideraciones el número de grupos hidrófobos por macromolécula 'S' fue calculado a partir de:

$$S = (M_w/2.5m)[H] \quad (3.1)$$

donde M_w es el peso molecular promedio en peso, m es el peso molecular de la unidad monomérica (para la acrilamida $m=71$), y $[H]$ es el contenido de monómero hidrófobo final en el polímero.

3.3 Caracterización

3.3.1 Iniciadores Hidrófobos monosustituídos

Los rendimientos que se obtuvieron en la reacción de esterificación del ACVA con el alcohol correspondiente se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Rendimiento de Iniciadores Hidrófobos Lineales

Iniciador	Rendimiento
ACVA ₁₂	89.7%
ACVA ₁₆	92.8%

Estos iniciadores fueron caracterizados por RMN ^1H en CDCl_3 , en la Figura 3.1 se muestra como ejemplo el espectro del iniciador ACVA₁₆.

En los espectros de RMN ^1H se observan las mismas señales con los mismos desplazamientos químicos para los otros iniciadores, con la única diferencia en la integración de la señal con un desplazamiento a 1.25 ppm, la cual aumenta de acuerdo al número de protones, en la cadena.

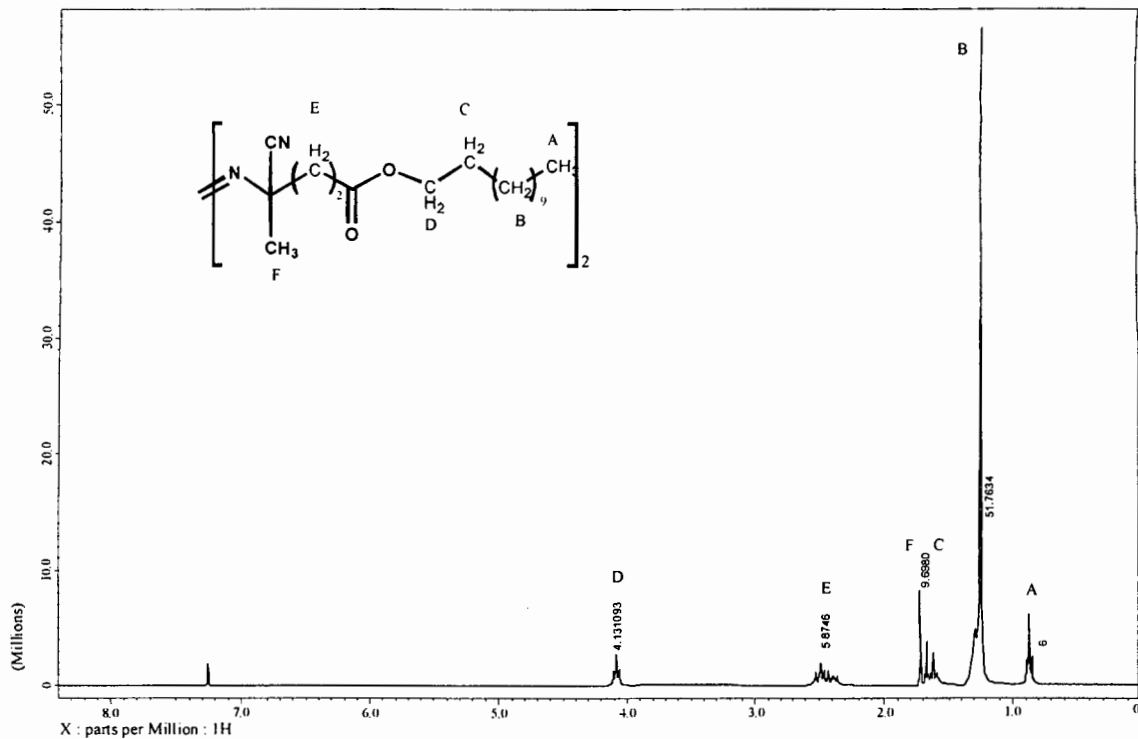


Figura 3.1. Espectro de RMN ^1H del iniciador hidrófobo monosustituido ACVA $_{16}$ en CDCl_3 .

Como se observa en la Figura 3.1 se tiene en 0.8 ppm un triplete asignado al metilo de la cadena alquílica (CH_3); a 1.25 ppm se localiza un multiplete representando a los protones de los metilos de la cadena alquílica, en 1.65 ppm se observan dos tripletes, señal dada por los protones γ al carbonilo; y se ve un singulete con un desplazamiento de 1.7 ppm dado por los protones del metilo β al grupo ciano, a 2.5 ppm se ve un desplazamiento representando a los protones α y β al grupo ciano de la molécula (CN); a 4.1 ppm se representa un triplete que es indicativo de los protones β al carbonilo; Las integraciones correspondientes a las señales se presentan en la Tabla 3.4, para los dos iniciadores hidrófobos lineales.

Tabla 3.4. Asignación de señales, integración (número de protones) y desplazamiento químico para los iniciadores hidrófobos monosustituídos.

	ACVA ₁₂			ACVA ₁₆		
	Multiplicidad	Integración (H)	Desplazamiento Químico(ppm)	Multiplicidad	Integración (H)	Desplazamiento Químico(ppm)
CH ₃ -CH ₂	t	6	0.8	t	6	0.85
CH ₂ -CH ₂	m	36	1.25	m	52	1.25
CH ₂ -CH ₂ -O	dt	10	1.65	dt	10	1.6
CH ₃ -C-CN	s		1.7	s		1.75
CO-(CH ₂) ₂ -N	m	6	2.45	m	6	2.45
CH ₂ -O-CO	t	4	4.1	t	4	4.1

H : Número de protones
 ppm : partes por millón
 t : triplete
 m : multiplete
 dt : dos tripletes
 s : singulete

3.3.2 Iniciadores Hidrófobos disustituídos

Los rendimientos obtenidos para los iniciadores disustituídos se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Rendimiento de los iniciadores hidrófobos disustituídos.

Iniciador	Rendimiento
ACVAdi ₆	16.99%
ACVAdi ₈	14.71%

Como se menciona anteriormente la síntesis de estos iniciadores tiene una primera etapa en común, la cual se refiere a la obtención del disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianovalerato) (DSCV), esta etapa tuvo un rendimiento del 98.27%.

A este compuesto se le caracterizo por FTIR y RMN ^1H y ^{13}C . Mediante el espectro de infrarrojo se puede observar la pureza de dicho compuesto, esto es apreciando la desaparición de la banda correspondiente a los grupos hidroxilo en 3600; se puede ver en la Figura 3.2 la banda localizada en 2970 corresponde a los estiramientos de los metilenos, 2890 torsión de metilenos, 2290 al grupo C=N, 1786 al carbonilo del éster y 1721 al carbonilo de la succinimida; sin embargo en 1813 se aprecia otra banda correspondiente a algún otro carbonilo; esta señal junto con la que aparece en 3600 dan un indicio de que este compuesto no esta del todo puro ya que ese carbonilo puede pertenecer a un grupo COOH proveniente del ácido cianovalerico.

En el espectro de RMN ^1H del disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianovalerato) (DSCV), hecho en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (Figura 3.3), se aprecia una señal en 1.35 ppm que corresponde al grupo metilo, en 2.4 ppm se tiene la señal de los protones del metileno vecino al carbono cuaternario, en 2.6 ppm se ven los protones del metileno vecino al carbonilo y en 2.8 ppm se observan los protones del anillo succinimidico.

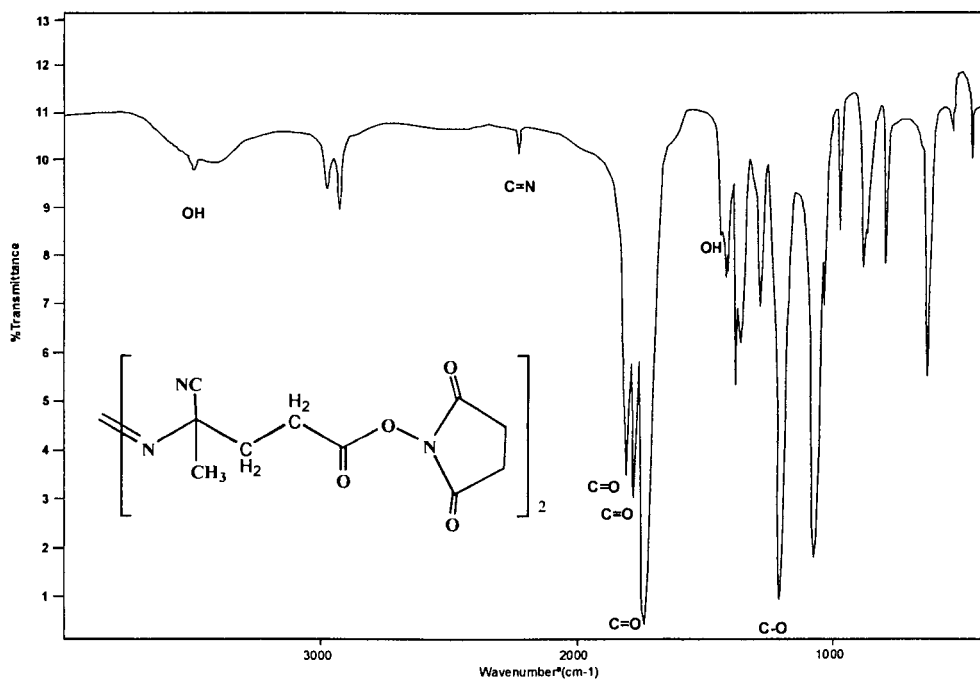


Figura 3.2. Espectro de infrarrojo del producto [disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianovalerato) (DSCV)] de la primera etapa de la reacción para obtener el iniciador hidrófobo disustituido.

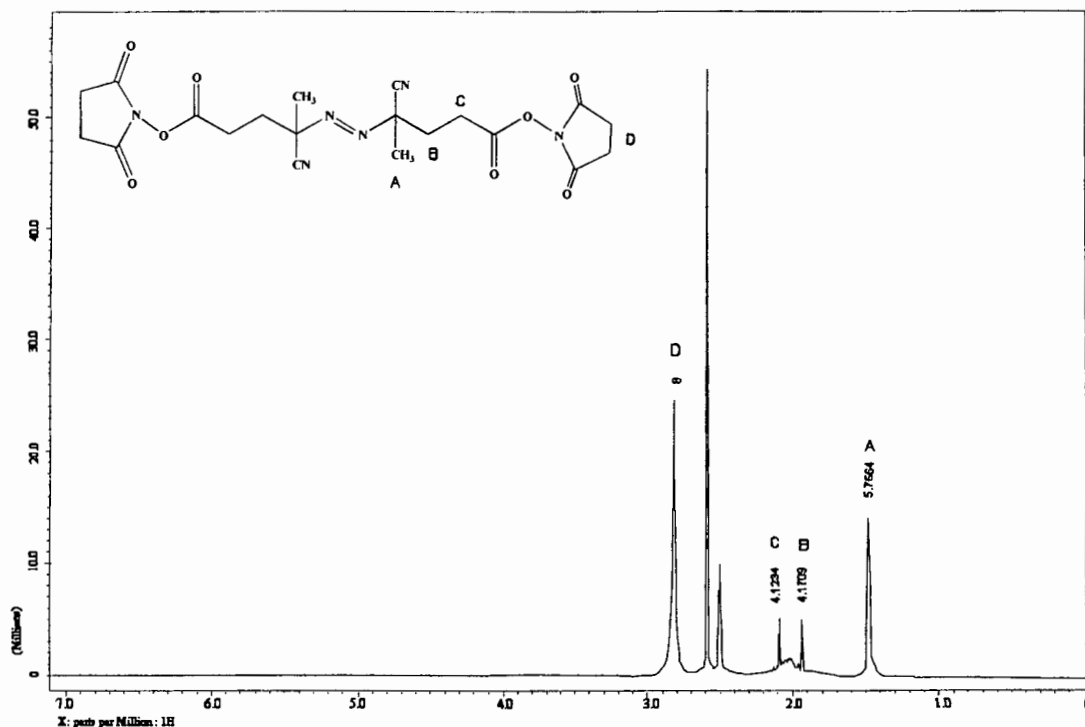


Figura 3.3. Espectro de RMN ^1H del disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianovalerato) (DSCV) en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

El espectro de RMN ^{13}C (Figura 3.4) nos confirma la existencia de un tercer grupo carbonilo en el compuesto debido a que se tiene la señal en 168 ppm del carbonilo vecino al oxígeno, en 170 ppm el carbonilo vecino al N en el anillo succinimídico, y otro carbonilo en 171 ppm, que corresponde al carbonilo del grupo ácido del ACVA; también se ve la señal en 121 ppm correspondiente al grupo ciano; en 19 ppm se observa el carbono del metilo vecino al carbono cuaternario, en 25 ppm se ven los carbonos correspondientes a los metilenos del anillo succinimídico, en 26 ppm se observan los grupos metilenos, y la señal en 40 ppm correspondiente al carbono cuaternario se sobrepone con el septuplete del disolvente ocupado. A pesar de las impurezas mostradas en los espectros de FT-IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , estas no afectan la siguiente etapa de la reacción, como se vera en los siguientes espectros.

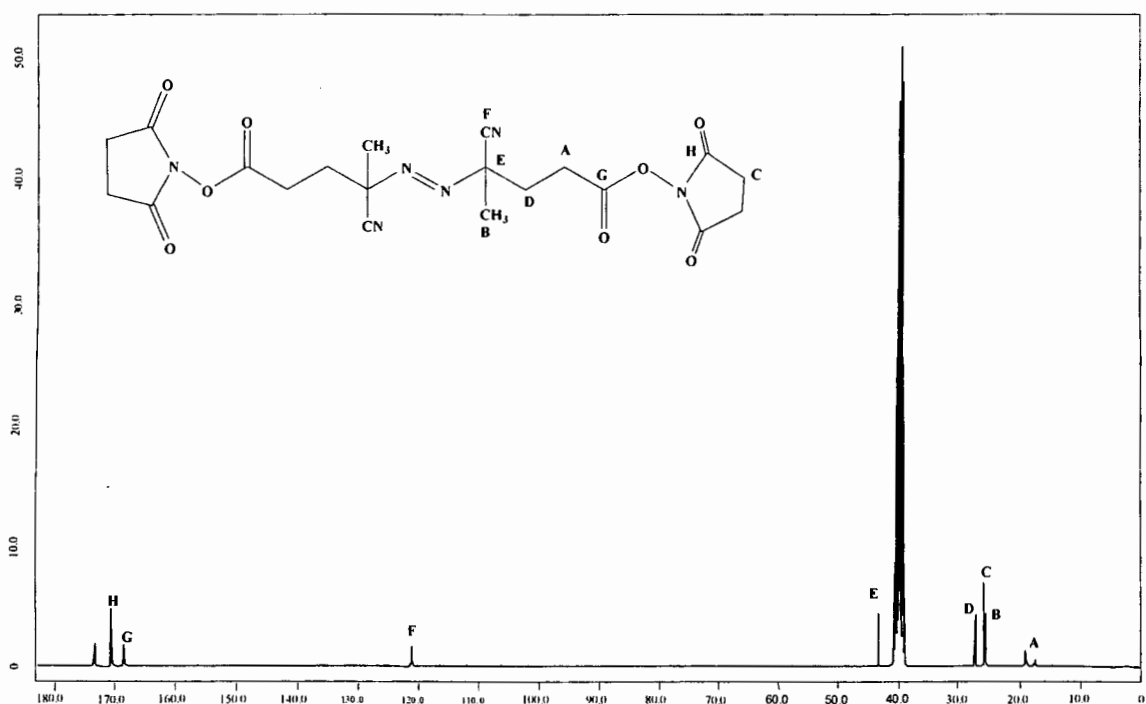


Figura 3.4. Espectro RMN ^{13}C del disuccimidil 4,4'-azobis(4-cianovalerato) (DSCV) en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Después de pasar por la segunda etapa de reacción y ser purificados los iniciadores fueron caracterizados por RMN ^1H , como ejemplo se muestra el espectro del iniciador disustituido (Figura 3.5). En el espectro se puede observar un singulete en 0.86 ppm correspondiente al grupo metilo vecino al carbono cuaternario, en 1.27 ppm se ve la señal de los grupos metilos de las cadenas alqulicas, en 1.49 ppm se distingue la señal correspondiente a los metilenos de las cadenas, en 2.46 ppm se aprecian las señales de los metilenos vecinos al carbonilo y al carbono cuaternario, en 3.1 ppm se ven los protones de los metilenos vecinos al nitrógeno.

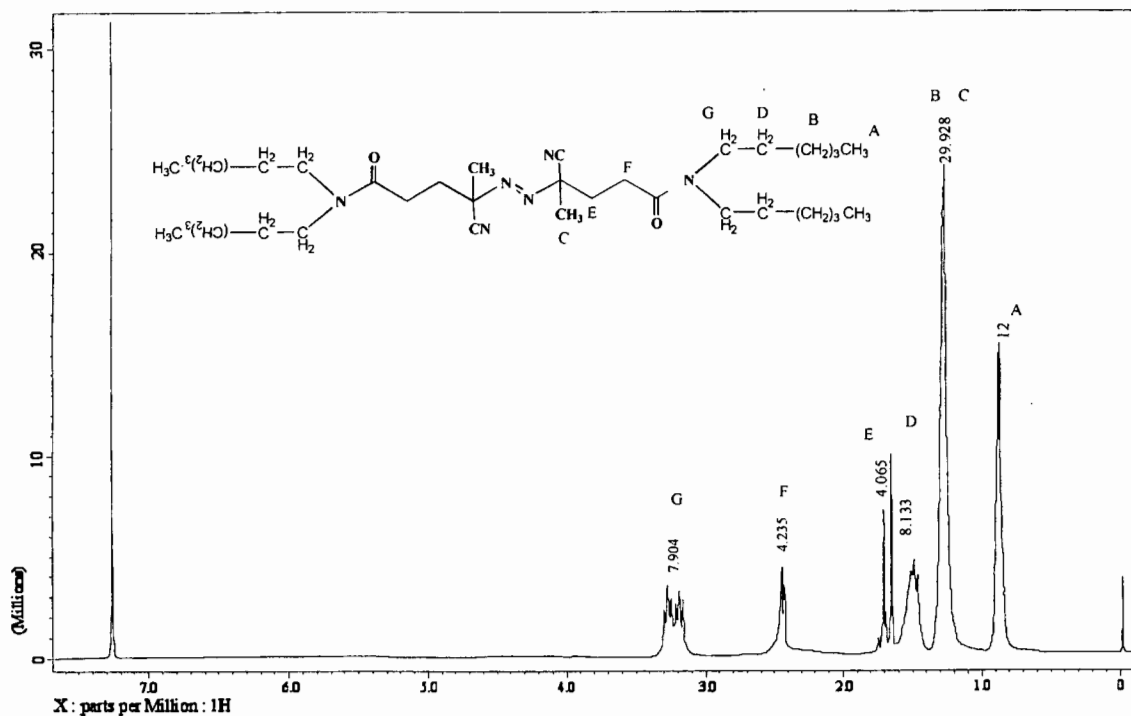


Figura 3.5. Espectro de RMN¹H del iniciador hidrófobo disustituido ACVA_{di6} en CDCl₃.

En la Tabla 3.6 se muestran las multiplicidades, integraciones y desplazamientos químicos de los dos iniciadores disustituidos sintetizados.

Tabla 3.6. Asignación de señales, integración (número de protones) y desplazamiento químico para los iniciadores hidrófobos disustituidos.

	ACVA _{di6}			ACVA _{di8}		
	Multiplicidad	Integración H	Desplazamiento Químico(ppm)	Multiplicidad	Integración H	Desplazamiento Químico(ppm)
CH ₃ -(CH ₂) _n -	t	12	0.86	t	12	0.87
CH ₃ -C	t	6	1.27	t	6	1.26
CH ₃ -(CH ₂) _n -CH ₂	m	24		m	40	
CH ₂ -CH ₂ -(CH ₂) _n	m	8	1.5	m	8	1.47
C-CH ₂ -CH ₂	m	4	1.7	m	4	1.7
CH ₂ -CH ₂ -C=O	m	4	2.5	m	4	2.5
N-CH ₂ -CH ₂	dt	8	3.2	dt	8	3.2

H: Número de protones

ppm : partes por millón
 t : triplete
 m : multiplote
 dt : dos tripletes

3.3.3 Monómeros hidrófobos

Los rendimientos obtenidos para los monómeros hidrófobos, se muestran en la Tabla 3.7, es importante señalar que para el caso de los monómeros lineales, se requirió de tiempos de reacción de más de 72 horas para obtener los más altos rendimientos.

Tabla 3.7. Rendimiento de los monómeros hidrófobos.

Monómero Hidrofóbo	Rendimiento
Dihexilacrilamida	49.2%
Dioctilacrilamida	47.3%
Dodecilacrilamida	42.7%
Hexadecilacrilamida	43.5%

3.3.3.1 Monómeros Hidrófobos monosustituídos

Todos los monómeros se caracterizaron por RMN ^1H , utilizando CDCl_3 . En la Figura 3.6 aparece el espectro correspondiente al monómero hidrófobo dodecilacrilamida, como se puede apreciar, en 6.5 y 6.3 ppm aparecen los protones α y β al carbonilo, presentando una multiplicidad de doble doblete, en 3.3 ppm se ven los protones correspondientes al primer grupo metileno cercano a la amida, en 1.5 ppm se ven los protones del segundo grupo metileno a la amida, en 1.25 ppm se observan los protones de la cadena alquílica y en 0.8 ppm; el protón del grupo NH lo vemos en 5.5 ppm. En la Tabla 3.8 se muestran las integraciones para las dos acrilamidas lineales.

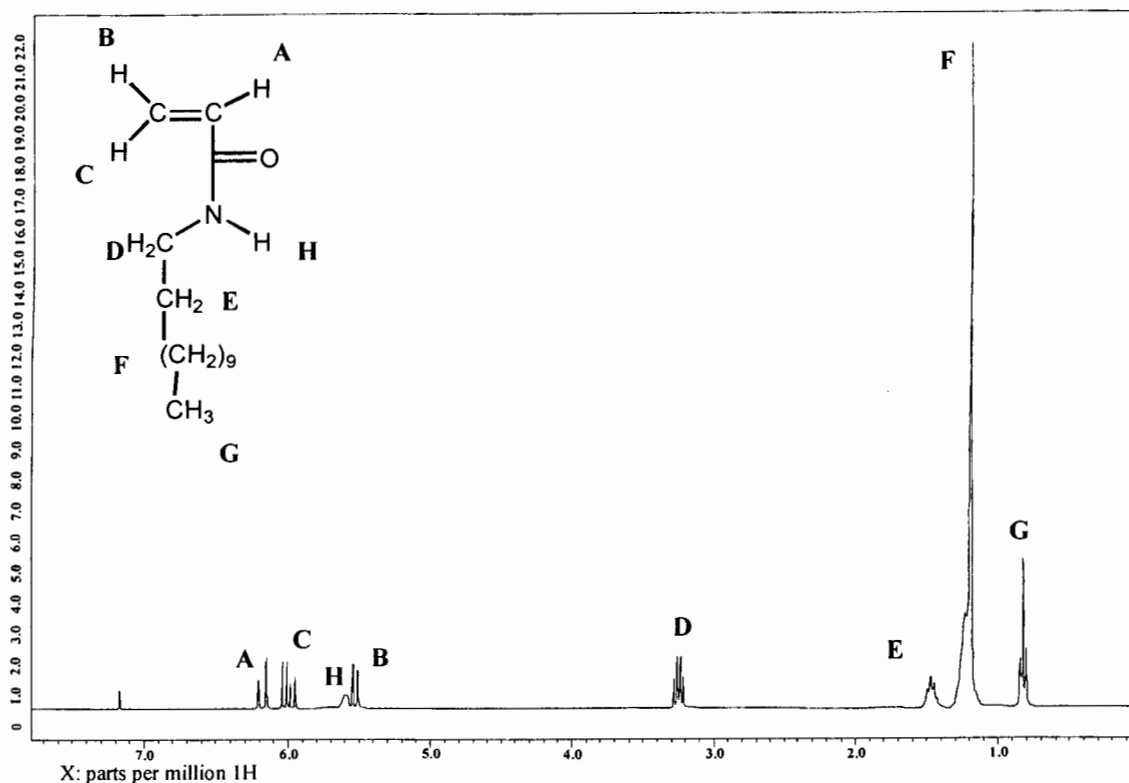


Figura 3.6. Espectro RMN ¹H del monómero hidrófobo monosustituido dodecilacrilamida en CDCl₃.

Tabla 3.8. Asignación de señales, integración (número de protones) y desplazamiento químico para los monómeros hidrófobos lineales.

	DAM			HDAM		
	Multiplicidad	Integración	Desplazamiento Químico (ppm)	Multiplicidad	Integración	Desplazamiento Químico(ppm)
HCH=CH	dd	1	6.2	dd	1	6.25
HCH=CH(trans)	dd	1	6.03	dd	1	6.08
NH-CH ₂	s	1	5.6	s	1	5.7
HCH=CH(cis)	dd	1	5.5	dd	1	5.6
NH-CH ₂	c*	2	3.3	c*	2	3.3
NH-CH ₂ -CH ₂	m	2	1.5	m	2	1.5
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	m	18	1.25	m	26	1.25
CH ₃ -CH ₂	t	3	0.85	t	3	0.8

H : Número de protones

ppm : partes por millón
t : triplete
m : multiplete
dd : doble doblete
s : singulete
c : cuadruplete

En la tabla anterior se señalan las multiplicidades del desplazamiento en 3.3 ppm debido a que los dos espectros se observa un cuadruplete, cuando debería verse un triplete, debido a que el metileno solo se acopla con los protones de su vecino el grupo metileno. Para distinguir con mas claridad esta multiplicidad se hizo un espectro ^1H - ^1H COSY (Figura 3.7) en el que también se observa un cuadruplete en 3.3ppm.

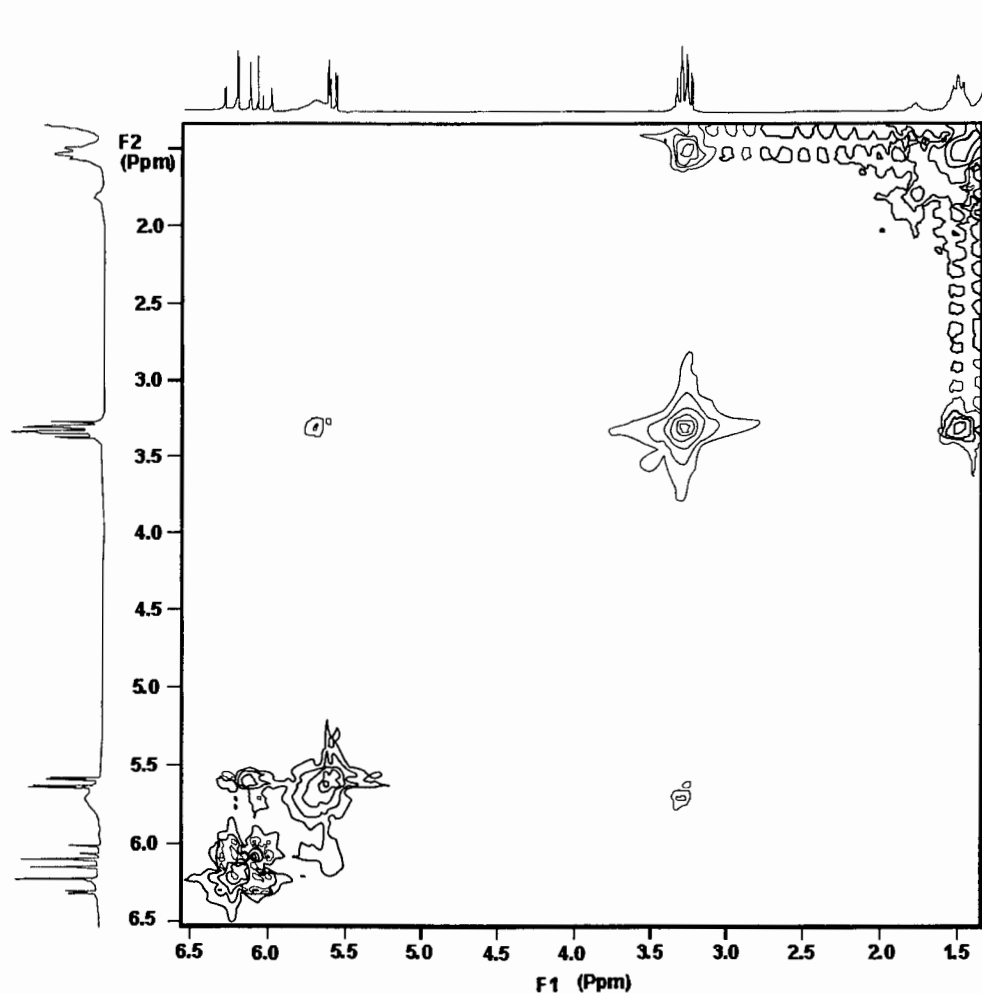


Figura 3.7. Espectro ^1H - ^1H COSY del monómero dodecilacrilamida en CDCl_3 .

Para saber que realmente tenemos una acrilamida monosustituida se irradia el protón del NH para ver el desacoplamiento de este con su vecino CH₂, lo que nos lleva a ver un triplete, debido a que los protones del metileno solo se están acoplando con su vecino CH₂ (Figura 3.8).

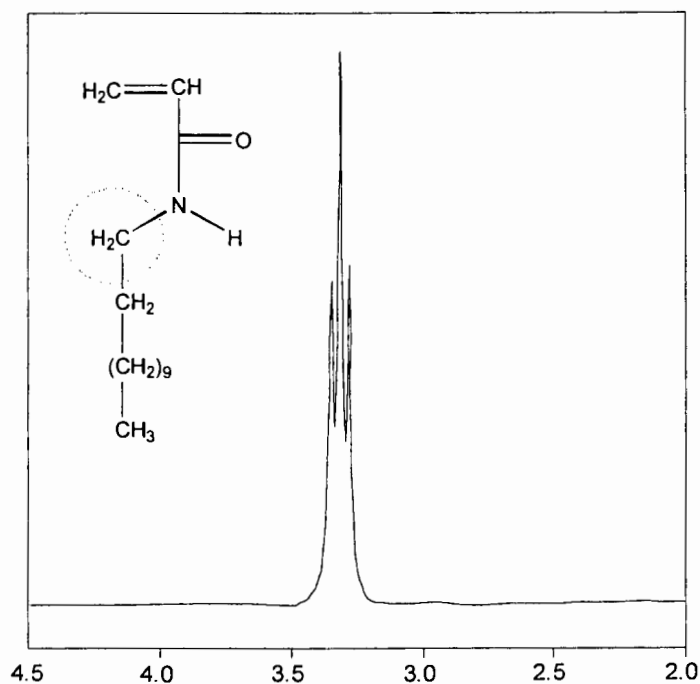


Figura 3.8. Espectro del RMN ¹H del experimento realizado a la dodecilacrilamida en CDCl₃.

3.3.3.2 Monómeros Hidrófobos Disustituídos

En la Figura 3.9 correspondiente al monómero dihexilacrilamida, se observa un sistema ABC de los protones vinílicos con dos señales de un doblete a 6.3 y 6.5 ppm; además se distingue dos triplete correspondientes a los protones vecinos al nitrógeno a 3.3 ppm.

También se distingue una señal a 1.5 ppm que representa a los carbonos obtenidos al carbono β al nitrógeno; el multiplete presente en 1.25 ppm está dado por los protones que integran la cadena alquílica de la amida y finalmente se observa un triplete en 0.8 ppm correspondiente al metilo de la cadena alquílica. El espectro de la dioctilacrilamida presenta las mismas señales que la dihexilacrilamida variando solamente en la integral del desplazamiento en 1.25 ppm, el cual representa la cadena alquílica.

Las integrales y los desplazamientos de las acrilamidas corresponden concluyentemente a las estructuras indicadas, como se muestra en la Tabla 3.9.

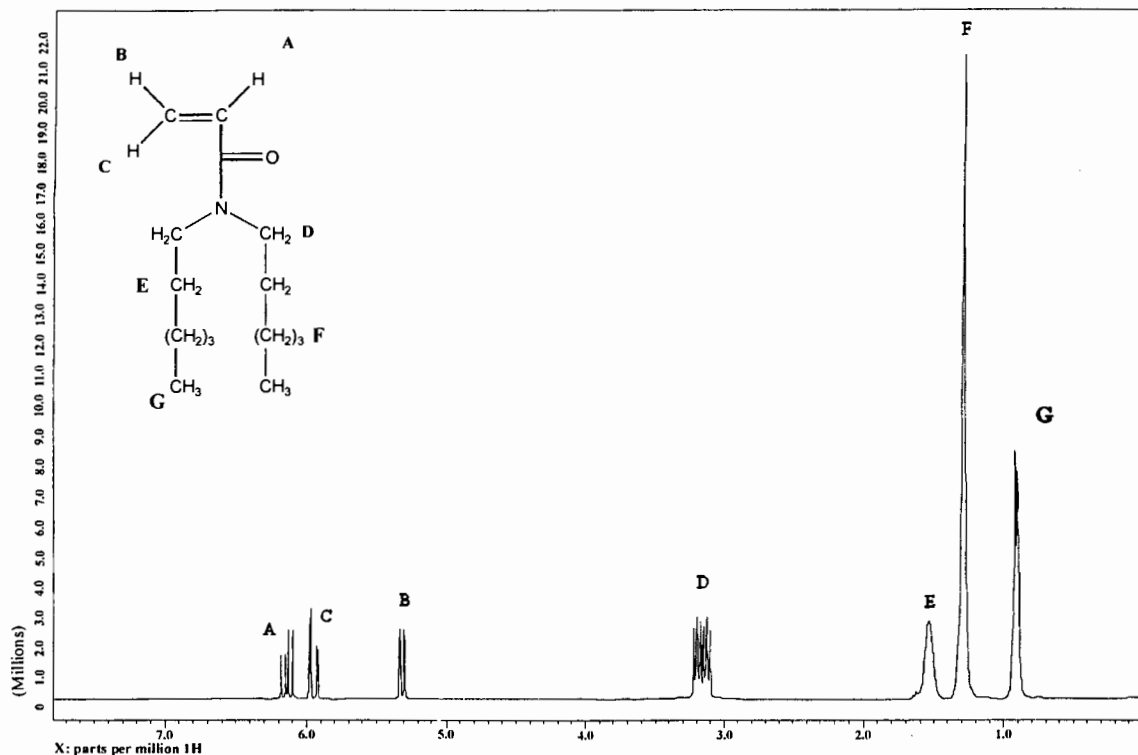


Figura 3.9. Espectro de RMN ^1H del monómero hidrófobo dihexilacrilamida en CDCl_3 .

Tabla 3.9. Asignación de señales, integración (número de protones) y desplazamiento químico para los monómeros hidrófobos disustituídos.

	DHAM			DOAM		
	Multiplicidad	Integración	Desplazamiento Químico (ppm)	Multiplicidad	Integración	Desplazamiento Químico (ppm)
$\text{HCH}=\underline{\text{CH}}$	dd	1	6.5	dd	1	6.5
$\underline{\text{H}}\text{CH}=\text{CH}(\text{trans})$	dd	1	6.3	dd	1	6.3
$\text{HCH}=\underline{\text{CH}}(\text{cis})$	dd	1	5.6	dd	1	5.6
$\text{N}-\underline{\text{CH}}_2$	dt	4	3.3	dt	4	3.3
$\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2$	m	4	1.5	m	4	1.5
$\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2$	m	14	1.25	m	20	1.25
$\underline{\text{CH}}_3-\text{CH}_2$	t	6	0.8	t	6	0.8

H : Número de protones

ppm : partes por millón
 t : triplete
 m : multiplete
 dt : dos triplete
 dd: doble dobletes

3.3.4 Poliacrilamida

La poliacrilamida se caracterizó por RMN ^1H , en una mezcla de D_2O , su espectro se muestra en la Figura 3.10. Se observan los protones correspondientes al metileno de la acrilamida en la señal de 1.59 ppm, y el protón del metino en la señal de 2.03 ppm, las señales de 2.5ppm y 4.6 ppm se deben a la mezcla de disolventes.

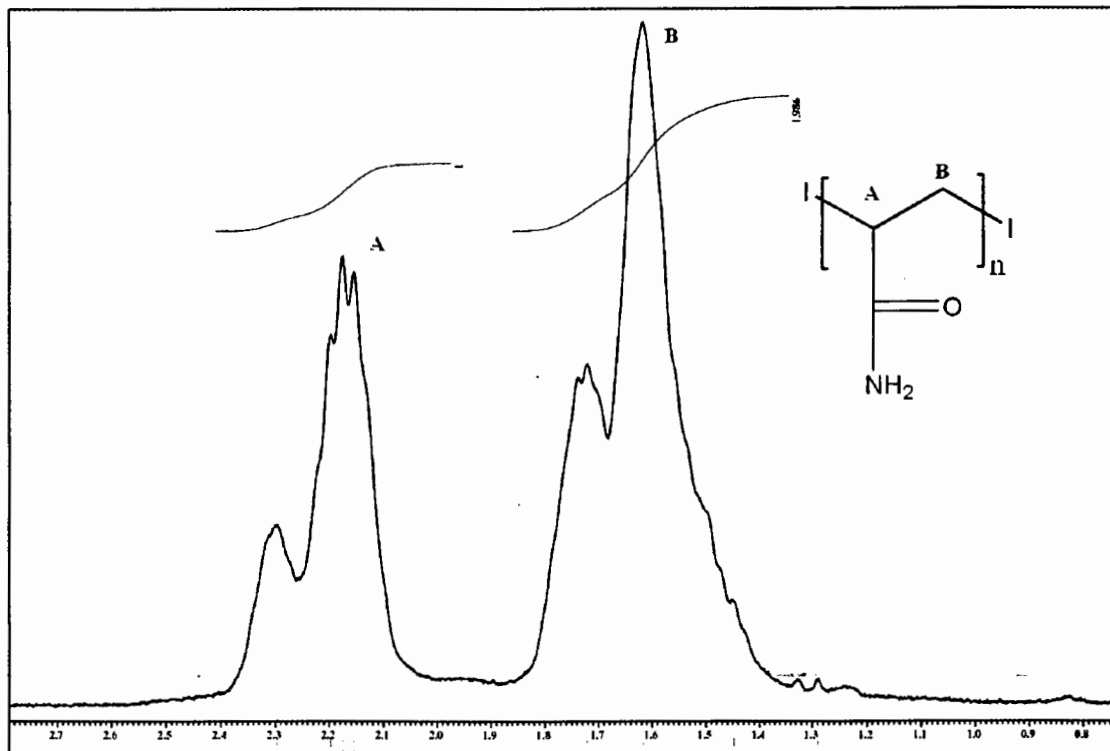


Figura 3.10. Espectro de RMN ^1H de la poliacrilamida en D_2O .

3.3.5 Polímeros Asociativos

El rendimiento de los polímeros asociativos sintetizados se reporta en la Tabla 3.10, la caracterización se llevo a cabo por RMN ^1H , en una mezcla $(\text{CD}_3)_2\text{-D}_2\text{O}$ (85-15% en peso), la cual se muestra a continuación según los tipos de polímeros sintetizados, telequéricos, multiuniones y combinados.

Tabla 3.10. Conversiones de los polímeros asociativos sintetizados.

	Polímero	Conversión
	PAM	92.2
Telequéricos	PAM/ACVA _{di6}	73.92
	PAM/ACVA _{di8}	80.62
	PAM/ ACVA ₁₂	95.76
	PAM/ ACVA ₁₆	96.58
Multiuniones	PAM-co-DHAM	87.39
	PAM-co-DOAM	65.43
	PAM-co-DAM	86.41
	PAM-co-HDAM	93.18
Combinados	P(AM-co-DHAM)/ACVA ₁₂	87.39
	P(AM-co-DOAM)/ACVA ₁₆	91.54
	P(AM-co-DHAM)/ACVA _{di6}	49.68
	P(AM-co-DOAM)/ACVA _{di8}	98.85
	P(AM-co-DAM)/ACVA ₁₂	82.69
	P(AM-co-HDAM)/ACVA ₁₆	91.54
	P(AM-co-DAM)/ACVA _{di6}	63.94
	P(AM-co-HDAM)/ACVA _{di8}	81.93

3.3.5.1 Polímeros telequéricos

La síntesis de los polímeros modificados hidrófobamente se llevo a cabo satisfactoriamente. El espectro de RMN ^1H del polímero PAM/ACVA_{di6} se muestra en la Figura 3.11. Donde se aprecia la señal en 1.57 ppm correspondiente al grupo metileno y la señal en 2.03 ppm del protón del metino.

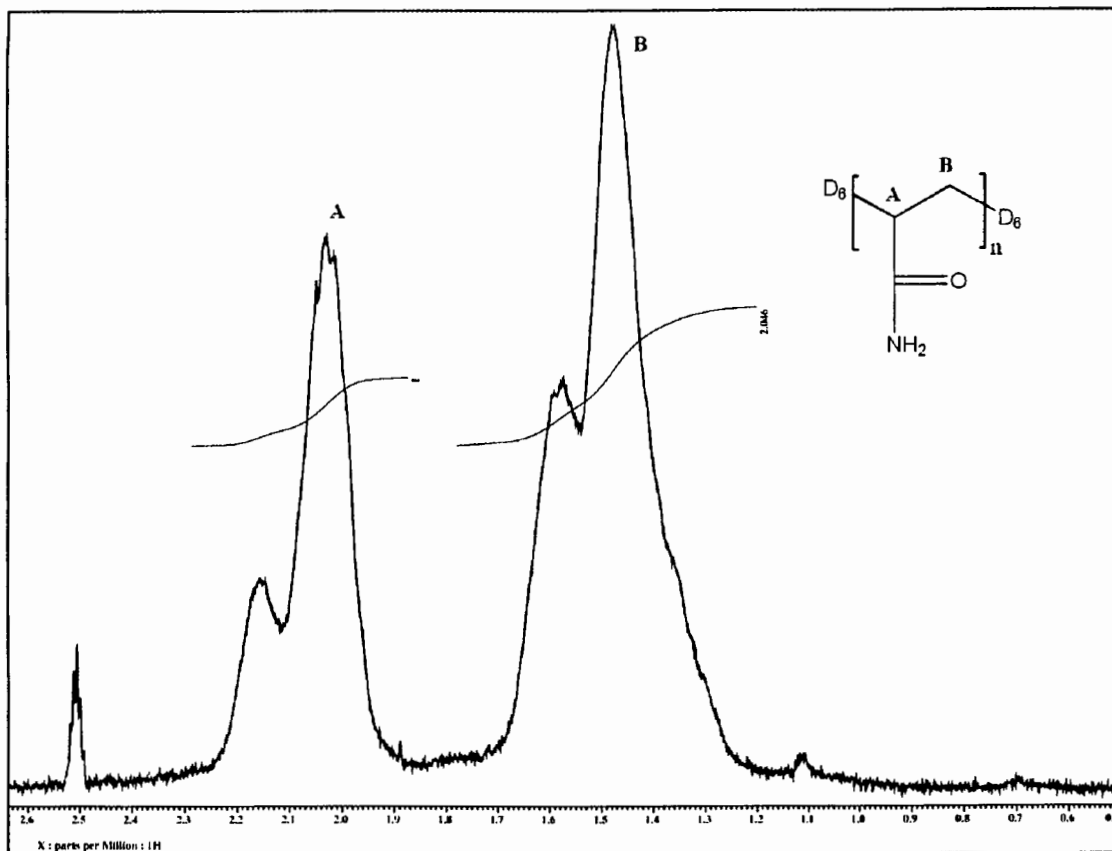


Figura 3.11. Espectro RMN ^1H del polímero telequérico PAM/ACVA_{di6} en $(\text{CD}_3)_2\text{-D}_2\text{O}$ (85-15%).

Los otros tres polímeros telequéricos PAM/ACVA_{di8}, PAM/ACVA₁₂ y PAM/ACVA₁₆ presentan la misma señales A y B; es importante mencionar que el iniciador no puede verse en los espectros dada su bajo contenido en ellos. Sin embargo en el siguiente capítulo se hará el estudio reológico donde se verá el efecto de la presencia de este en los polímeros.

3.3.5.2 Polímeros Asociativos Multin uniones

Los polímeros multiuniones fueron caracterizados por RMN ^1H , el espectro del polímero PAM-co-DHAM se muestra en la Figura 3.12, donde se ve las señales en 2.03 ppm proveniente de los protones del metino, 1.5 ppm del grupo metileno, y la señal en 0.7 ppm que se debe a los grupos metilo de la cadena alquílica lo que nos indica que el monómero hidrófobo se polimerizó.

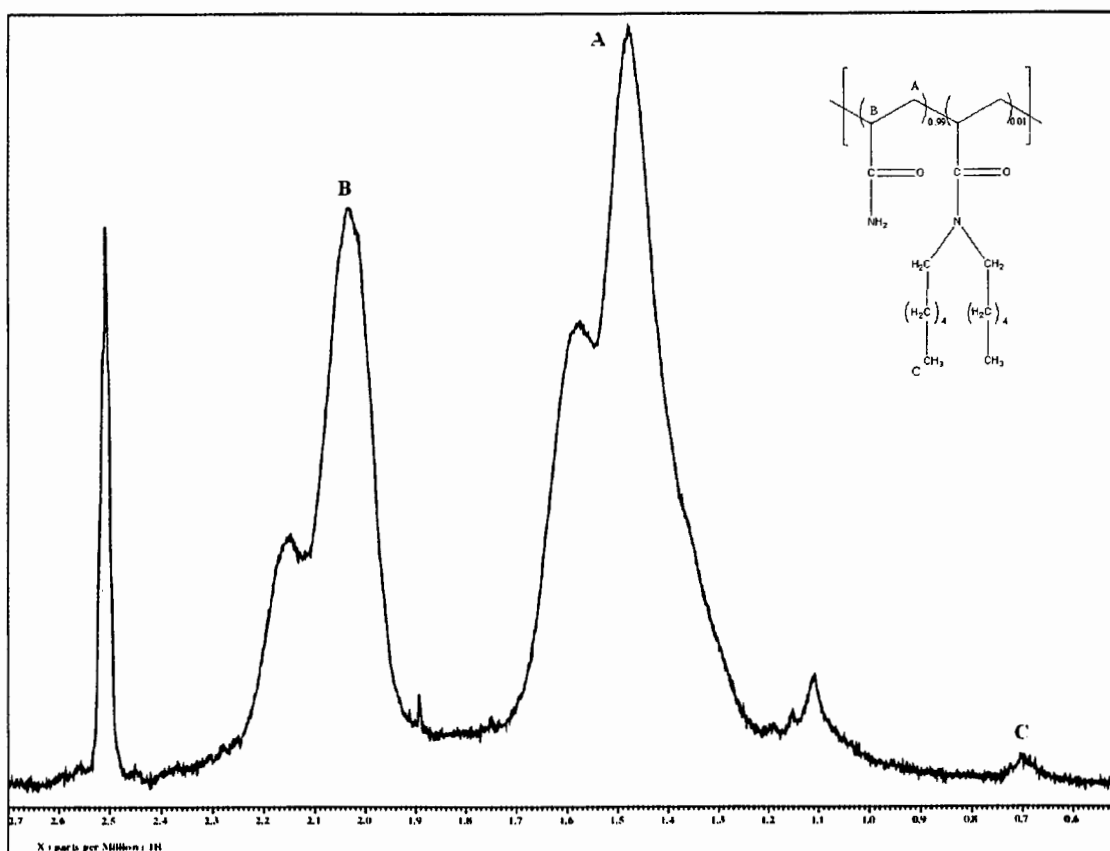


Figura 3.12. Espectro de RMN ^1H del polímero multiunión PAM-co-DHAM en $(\text{CD}_3)_2\text{D}_2\text{O}$ (85-15%).

Las señales fueron las mismas para los otros copolímeros PAM-co-DOAM, PAM-co-DAM, PAM-co-HDAM.

3.3.5.3 Polímeros Asociativos Combinados

Los polímeros combinados fueron caracterizados por RMN ^1H , en una mezcla de $(\text{CD}_3)_2\text{SO} - \text{D}_2\text{O}$ (85-15 % en peso). Como ejemplo se presenta el espectro del copolímero PAM-co-

DHAM/ACVA_{di6} (Figura 3.13) en el cual se ven las señales en: 0.7 ppm correspondientes a los grupos metilos del monómero hidrófobo, en 1.56 ppm del grupo metileno, y en 2.03 ppm del grupo metino, de igual manera que en los polímeros telequéricos, el iniciador no se puede ver por ninguna técnica espectroscópica.

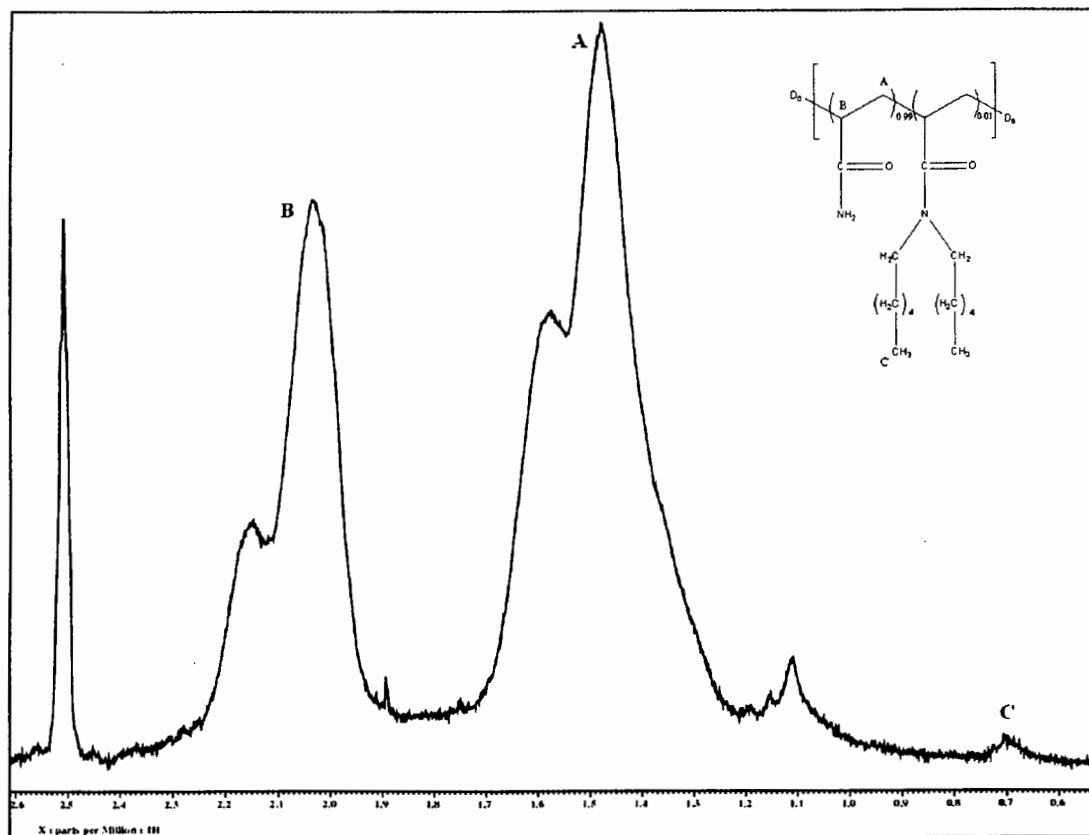


Figura 3.13. Espectro de RMN ¹H del copolímero combinado PAM-co-DHAM/ACVA_{di6} en (CD₃)₂-D₂O (85-15%).

3.3.6 Evaluación de la incorporación de monómero hidrófobo en los diferentes copolímeros asociativos

La incorporación de los monómeros dihexilacrilamida, dodecilacrilamida y dioctilacrilamida en su respectiva copolimerización con la acrilamida se determinó a partir de la cuantificación de la señal en 0.6-0.7 ppm en el espectro de RMN ¹H, correspondiente al (los) grupo (s) metil

(os). En la Figura 3.14 se presentan los espectros de RMN ^1H de las muestras de PAM-co-DHAM tomadas a diferentes tiempos de reacción.

Los datos de monómero hidrófobo incorporado obtenidos a partir de la cinética del copolímero PAM-co-DHAM dados en la Figura 3.15, nos indican una adición del monómero dihexilacrilamida, siendo 0.8337 % la cantidad final en el copolímero.

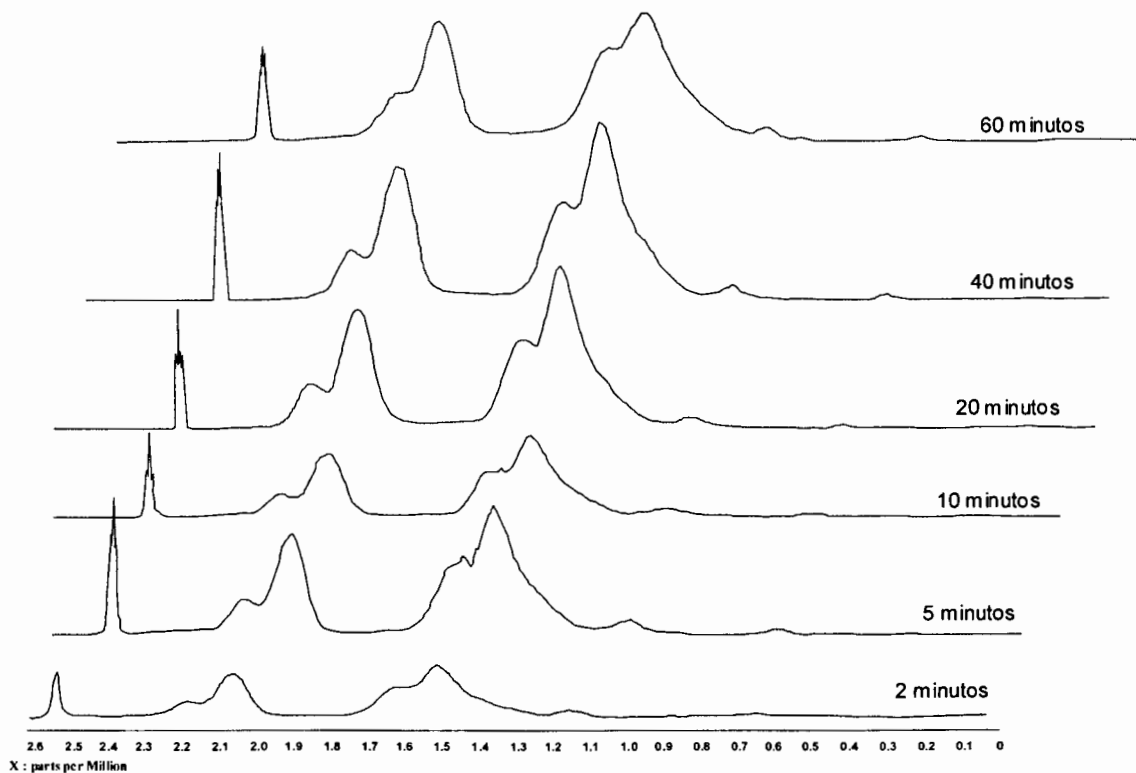


Figura 3.14. Espectro de RMN ^1H de la cinética de PAM-co-DHAM en $(\text{CD}_3)_2\text{-D}_2\text{O}$ (85-15%).

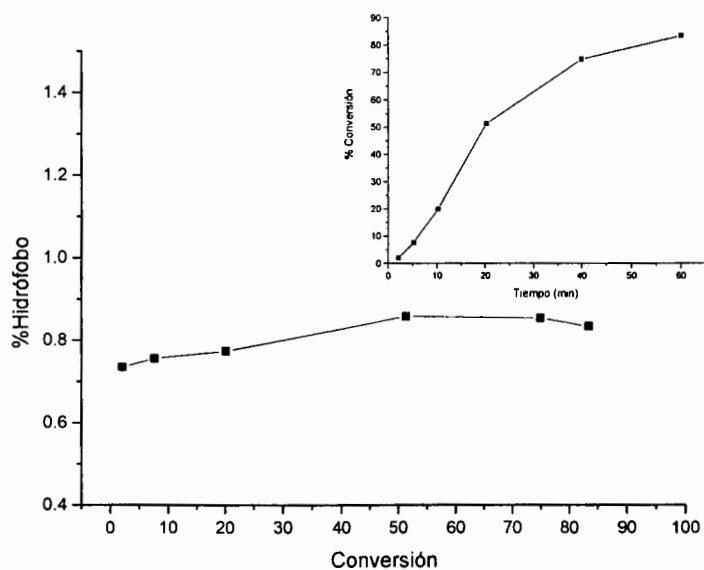


Figura 3.15. Evolución de la incorporación del monómero hidrófobo dihexilacrilamida.

Para el caso del copolímero PAM-co-DAM, la incorporación del monómero hidrófobo de igual manera estuvo ligeramente debajo de la esperada, como puede observarse en la Figura 3.16, siendo la cantidad adicionada de monómero hidrófobo de un 0.82 %.

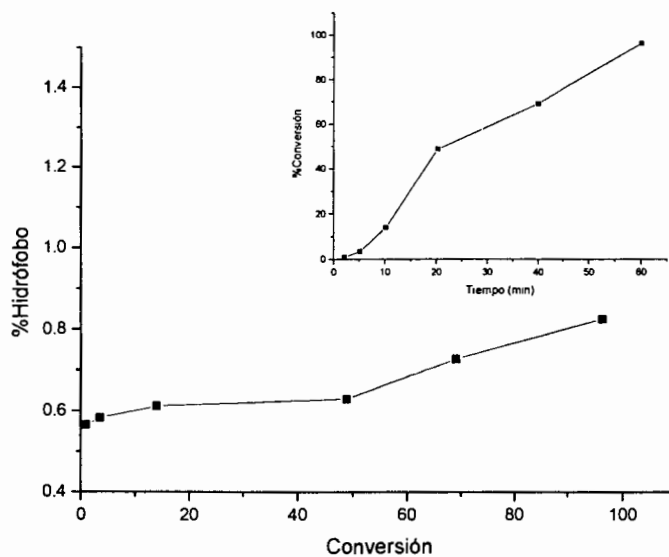


Figura 3.16. Evolución de la incorporación del monómero hidrófobo dodecilacrilamida.

El monómero dioctilacrilamida, no se incorporo completamente en el copolímero PAM-co-DOAM, según se aprecia en la Figura 3.17. Debido a que la incorporación en una primera polimerización fue muy baja se decidió extender el tiempo de reacción a 180 minutos, solo para este copolímero. Sin embargo la cantidad de monómero hidrófobo incorporado no aumento significativamente, llegando a un 0.67%.

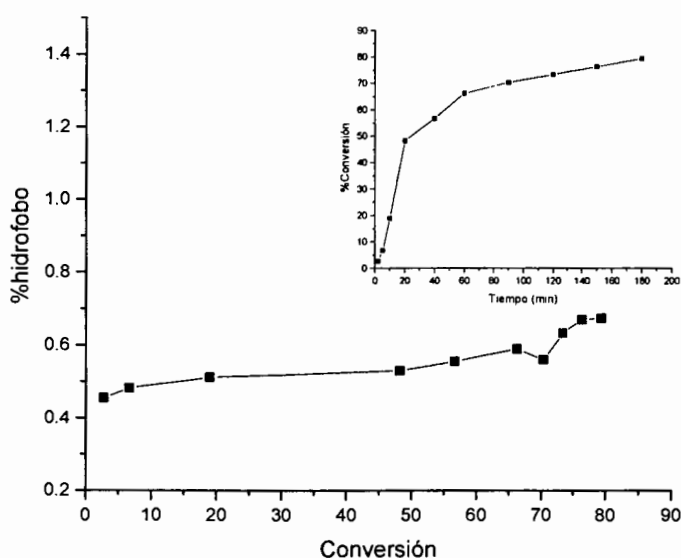


Figura 3.17. Evolución de la incorporación del monómero hidrófobo dioctilacrilamida.

Es importante en este punto, resaltar la obtención de los copolímeros de acrilamida con N-acrilamidas, con el contenido deseado de este último, ya que Candau y col. [5] había reportado la síntesis de copolímeros de acrilamida con N,N-acrilamidas y N-acrilamidas, vía polimerización micelar, donde todas las acrilamidas disustituidas muestran un promedio en la composición del copolímero independiente del grado de conversión (Figura 3.18 (b)) en contraste con las acrilamidas monosustituidas las cuales produjeron un declive en composición (Figura 3.18 (a)).

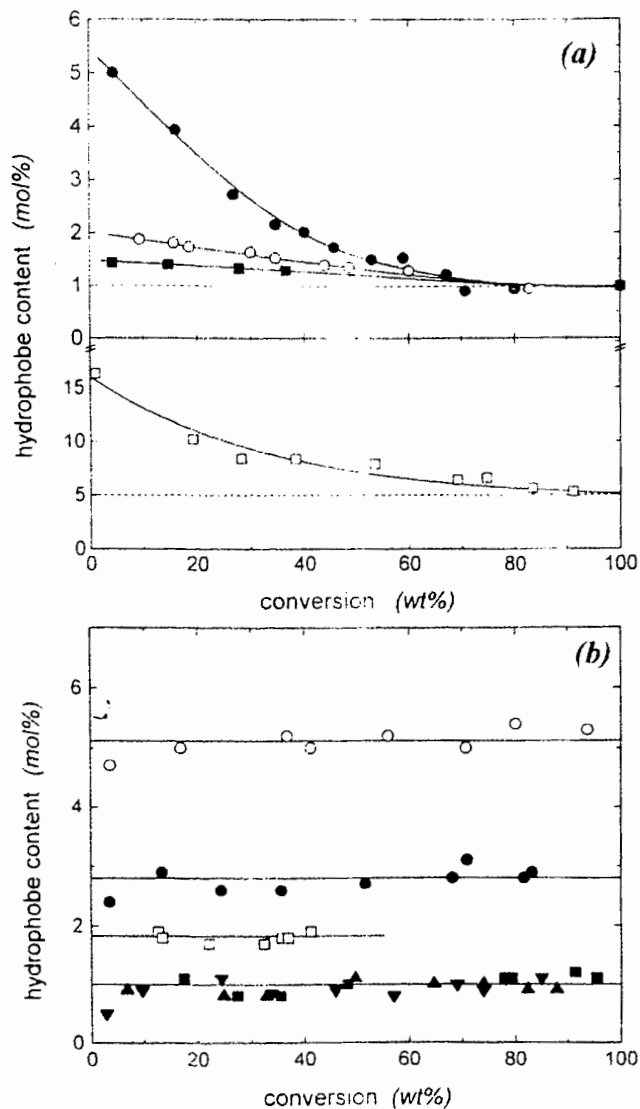


Figura 3.18. Variación de la composición de copolímero como una función de la conversión para la copolimerización de acrilamida con (a) *N*-acrilamidas, y (b) *N,N*-acrilamidas. [5]

3.3.7 Determinación de Pesos Moleculares

Existen muy pocos disolventes que permiten la disolución de poliacrilamida y de poliacrilamidas hidrófobamente modificadas. La elección de agua como disolvente se descarta para evitar la formación de agregados intermoleculares hidrófobos que distorsionarían los

resultados de las mediciones hechas por dispersión de luz, por lo que se eligió la formamida como disolvente.

La Figura 3.19 representa el diagrama de Zimm para el polímero telequérico PAM/ACVA_{di6}, del cual se obtuvo un peso molecular promedio en peso Mw de 232000.

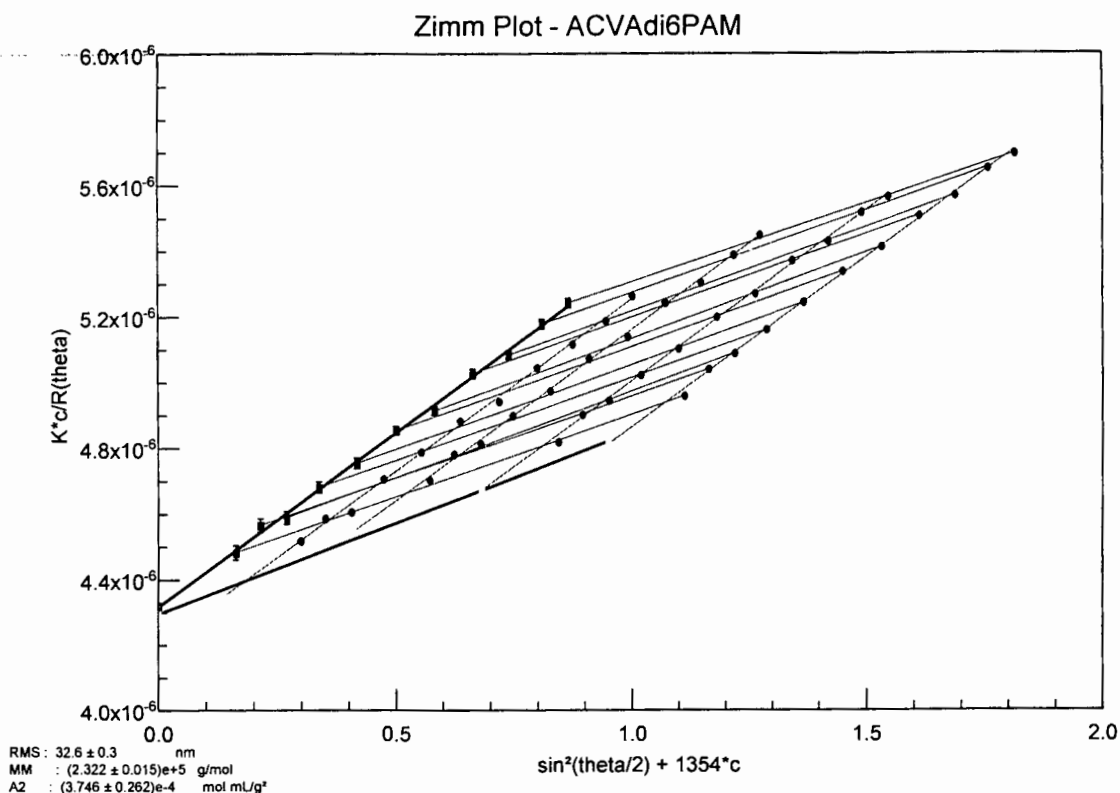


Figura 3.19. Diagrama de Zimm para el polímero telequérico PAM/ACVA_{di6} en formamida.

En la Tabla 3.11 se muestra el contenido de comonómero hidrófobo, determinado por RMN ¹H, de todos los polímeros sintetizados así como los pesos moleculares obtenidos. El número de grupos hidrófobos por macromolécula *S*, se determinó como 2, para los polímeros telequéricos, ya que como mínimo contienen un grupo en cada extremo; para los polímeros multiunión se determinó mediante la ecuación 3.1, finalmente para los polímeros combinados la cantidad de grupos hidrófobos al interior de la cadena se determinó igual que con los multiunión, sumando 2, por los grupos hidrófobos de los extremos.

Tabla 3.11. Características de los polímeros asociativos sintetizados.

	Polímero	[H] ^a	Mw ^b	S
	PAM		185000	
Telequélidos	PAM/ACVA _{di6}		232000	2
	PAM/ACVA _{di8}		169000	2
	PAM/ ACVA ₁₂		220000	2
	PAM/ ACVA ₁₆		190000	2
Multiuniones	PAM-co-DHAM	0.78	203000	9
	PAM-co-DOAM	0.67	209000	8
	PAM-co-DAM	0.83	182000	9
	PAM-co-HDAM	0.8	200000	9
Combinados	P(AM-co-DHAM)/ACVA ₁₂	0.8	ND	ND
	P(AM-co-DOAM)/ACVA ₁₆	0.93	ND	ND
	P(AM-co-DHAM)/ACVA _{di6}	0.76	195000	10
	P(AM-co-DOAM)/ACVA _{di8}	0.84	186000	11
	P(AM-co-DAM)/ACVA ₁₂	0.98	208000	13
	P(AM-co-HDAM)/ACVA ₁₆	0.92	253000	15
	P(AM-co-DAM)/ACVA _{di6}	0.97	206000	13
	P(AM-co-HDAM)/ACVA _{di8}	0.90	220000	15

^a % en mol^b g/mol

ND no se determinó

3.4. Referencias

1. B. Belzung, F. Lequeux, J. Vermant, and J. Mewis, *Flow-Induced Anisotropy in Mixtures of Associative Polymers and Latex Particles*. *J Colloid Interface Sci.*, 2000. **224**: p. 179-187.
2. H. Kitano, Y. Akatsuka, N. Ise, *pH-Responsive Liposomes Which Contain Amphiphiles Prepared by Using Lipophilic Radical Initiator*. *Macromolecules*, 1991. **24**: p. 42-46.
3. P.L. Valint, J. Bock, D.N. Schulz, *Synthesis and Characterization of Hydrophobically associating Polymers*. *Polymer Material Science*, 1987. **57**: p. 482-486.
4. A.C. Lara-Ceniceros, C. Rivera-Vallejo, E.J. Jiménez-Regalado, *Synthesis and characterization of telechelic polymers obtained by micellar polymerization*. *Polymer Bulletin*, 2007. **59**: p. 499-508.
5. F. Candau, J. Selb, *Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization*. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1999. **79**: p. 149-172.

Capítulo IV:
***Propiedades Reológicas de
Polímeros Asociativos en
Solución Acuosa***

Los polímeros asociativos, son polímeros hidrosolubles hidrófobamente modificados conteniendo una pequeña porción de sitios hidrófobos usualmente en forma de grupos pendientes o terminales en la cadena hidrosoluble, los cuales aumentan el interés para una amplia variedad de aplicaciones industriales. En solución acuosa, los grupos hidrófobos se agregan para minimizar su exposición al agua, por lo cual, forman asociaciones intra o intermoleculares resultando en microdominios hidrófobos. Arriba de cierta concentración C^* (concentración crítica de recubrimiento), las interacciones intermoleculares producen la formación de redes tridimensionales de cadenas de polímero resultando en un rápido incremento de la viscosidad.

4.1 Mediciones Reológicas

4.1.1 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras se realizó de la siguiente manera: cantidades determinadas de polímero se disolvieron en agua desionizada. Estas soluciones fueron puestas en agitación por 48 horas. Las soluciones más concentradas y los polímeros que contenían longitudes de cadena hidrófoba más grandes, se agitaron hasta que fueron homogéneas. El intervalo de concentraciones estudiadas fue de 0.1 a 15 % en peso.

4.1.2 Equipo

Las mediciones reológicas fueron efectuadas con un reómetro de Paar Physica UDS200. Todas las curvas en régimen estacionario se obtienen aumentando el esfuerzo durante tiempos determinados y esperando que el equilibrio sea alcanzado para cada valor de esfuerzo.

Las geometrías utilizadas fueron: cilindros concéntricos, doble gap y cono-plato (diámetro de 50 mm y ángulo de 2°), la elección de la geometría dependió de la viscosidad de la muestra. Todas las mediciones se realizaron a una temperatura de 25 ± 0.05 °C.

Las mediciones en régimen oscilatorio fueron realizadas utilizando el mismo reómetro USD200.

4.2 Estudio reológico en régimen estacionario

4.2.1 Error Experimental

Para las soluciones con viscosidades dentro del régimen diluido se usó un tiempo entre medición y medición de viscosidad de 30 segundos, para las soluciones dentro del régimen semi-diluido no entrelazado fue de 90 s y para las soluciones dentro del régimen semi-diluido entrelazado fue de 120 s.

Para comprobar que las mediciones se realizaron adecuadamente, es decir, que los tiempos de medición son los necesarios para obtener la viscosidad correcta, se hizo lo siguiente: Se determinó el plato newtoniano (medición previa) y se hizo una medición de la variación de la viscosidad en función del tiempo a un esfuerzo constante.

En la Figura 4.1 se presenta la variación de la viscosidad aparente (η) en función del tiempo a un esfuerzo constante para cada concentración de polímero. La Figura 4.1(a) presenta al copolímero PAM-co-HDAM/ACVA_{di8} a una concentración de 0.1 % en peso el cual se encuentra dentro del régimen diluido; como se aprecia a los 27 segundos el sistema alcanza el equilibrio, por lo que los 30 s que se usaron entre medición y medición son suficientes para tener un valor correcto de viscosidad. La Figura 4.1(b) presenta al mismo copolímero a una concentración del 1 % en peso, el cual se encuentra en el régimen semi-diluido no-entrelazado, se observa que la solución alcanza el equilibrio a los 81 segundos, mientras que el tiempo usado en la medición fue de 90 segundos. La Figura 4.1(c) presenta al mismo copolímero, pero a una concentración de 7% en peso (régimen semi-diluido entrelazado), se observa que no se logra una estabilización tan notoria como las soluciones a 0.1 y 1.0% en peso, sin embargo a los 86 segundos la variación de viscosidad es mínima y se mantiene con el tiempo, por lo que 120 segundos que es el tiempo que se le dio a la medición, es suficiente para obtener un valor correcto.

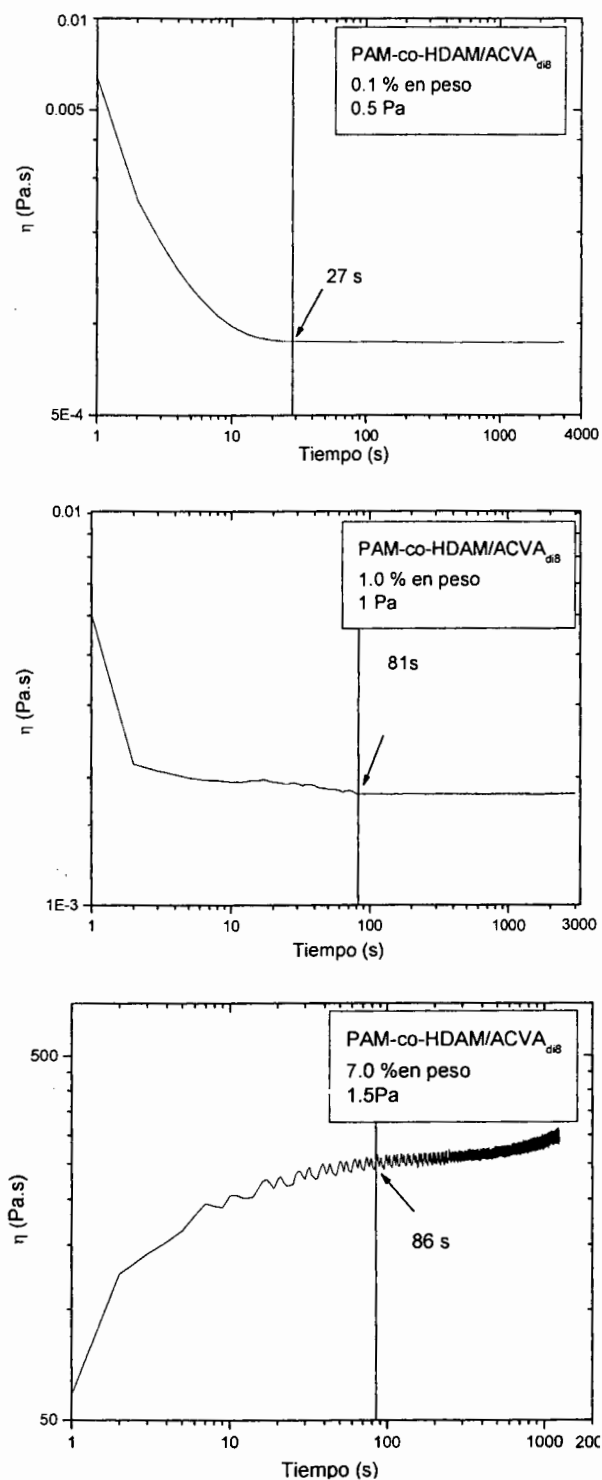


Figura 4.1. Variación de la viscosidad en función del tiempo, a esfuerzo constante para el copolímero PAM-co-HDAM/ACVA_{dib}. A diferentes concentraciones: (a) 0.1% en peso, (b) 1% en peso y (c) 7% en peso.

4.2.2 Resultados y Discusión

4.2.2.1 Propiedades viscoelásticas no lineales.

Viscosidad a esfuerzos de corte cero (η_0). Esta fue determinada por extrapolación a velocidades de corte cero, en los experimentos en régimen estacionario (en función de la velocidad de corte).

En la Figura 4.2 se presenta la variación de la viscosidad aparente (η) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) para los polímeros PAM (Figura 4.2(a)) y PAM/ACVA₁₆ (Figura 4.2 b). En la Figura 4.2 (a) se observa un plato newtoniano (viscosidad constante en función de la velocidad de corte) a todas las concentraciones estudiadas. En la Figura 4.2 (b) se observa como el plato newtoniano disminuye conforme se aumenta la concentración, y dando lugar a un comportamiento pseudoplástico (disminución de η en función de ($\dot{\gamma}$)) a altas velocidades de corte (a partir de una concentración de 5 % en peso).

En el capítulo anterior se mencionó que no era posible ver el iniciador (grupos hidrófobos en los extremos) mediante alguna técnica espectroscópica, no obstante con estas graficas queda de manifiesto la presencia de estos grupos hidrófobos en los extremos de las cadenas poliméricas, ya que la viscosidad del homopolímero es menor que la del polímero modificado PAM/ACVA₁₆, lo cual se debe a las asociaciones entre los grupos hidrófobos de los extremos de las cadenas poliméricas.

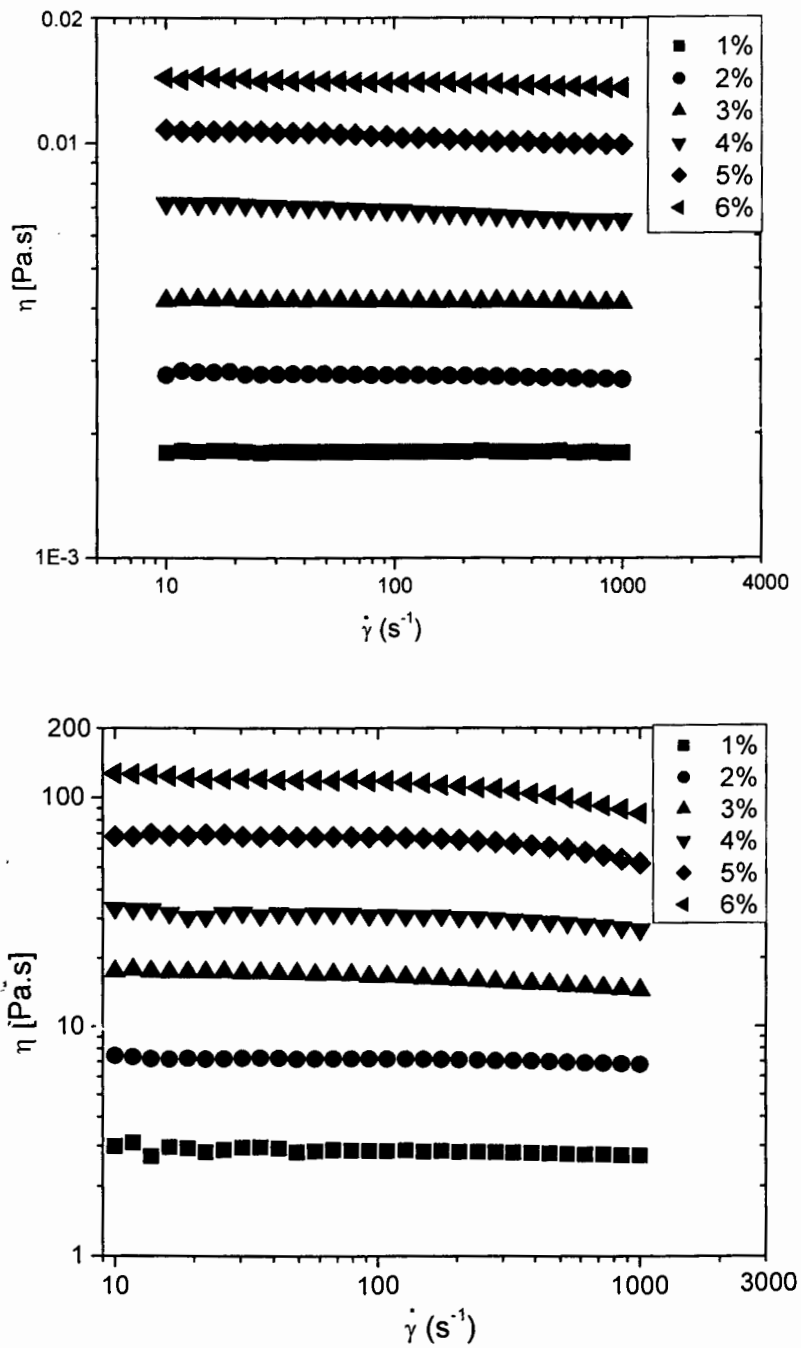


Figura 4.2. Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte para (arriba) PAM y (abajo) PAM/ACVA₁₆.

4.2.2.2 Régimen diluido

Los estudios viscosimétricos en régimen diluido permiten obtener información sobre la conformación de las cadenas de polímeros en solución. La variación de la viscosidad reducida η_{red} en función de la concentración, se obtiene a partir de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ según la relación de Huggins:

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad \text{Ec. (4.1)}$$

donde :

η = viscosidad absoluta de la solución de polímero

η_0 = viscosidad absoluta del solvente

C = concentración del polímero

k_H = coeficiente de Huggins

Trazando η_{red} en función de la concentración de polímero en régimen diluido, obtenemos una recta en donde la extrapolación al origen es $[\eta]$ (Ecuación 4.2), en ese mismo grafico tomando el valor de la pendiente, se puede calcular el coeficiente de Huggins (Ecuación 4.3)

$$[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} \quad \text{Ecuación (4.2)}$$

$$k_H = \frac{\text{pendiente}}{[\eta]^2} \quad \text{Ecuación (4.3)}$$

La viscosidad intrínseca representa la contribución de las macromoléculas a la viscosidad de las soluciones en ausencia total de interacciones. El valor de $[\eta]$ se relaciona directamente al volumen hidrodinámico de la macromolécula en el disolvente considerado.

Para un polímero de peso molecular dado, un aumento de $[\eta]$ corresponde a una mejor calidad del disolvente, mientras que una disminución de $[\eta]$ revela que las interacciones polímero/polímero son favorecidas con respecto a las interacciones polímero/disolvente.

El coeficiente de Huggins es un parámetro esencialmente cualitativo que mide las interacciones entre las moléculas de soluto y las moléculas de disolvente. Así, un valor

pequeño de k_H indica que las interacciones soluto/disolvente son atractivas, es decir que el polímero se encuentra en un buen disolvente.

4.2.2.2.1 Determinación de viscosidades intrínsecas y constantes de Huggins.

En la Figura 4.3 se presenta la viscosidad reducida (η_{red}) (calculada con la ecuación 1) en función de la concentración de polímero para la poliacrilamida (PAM).

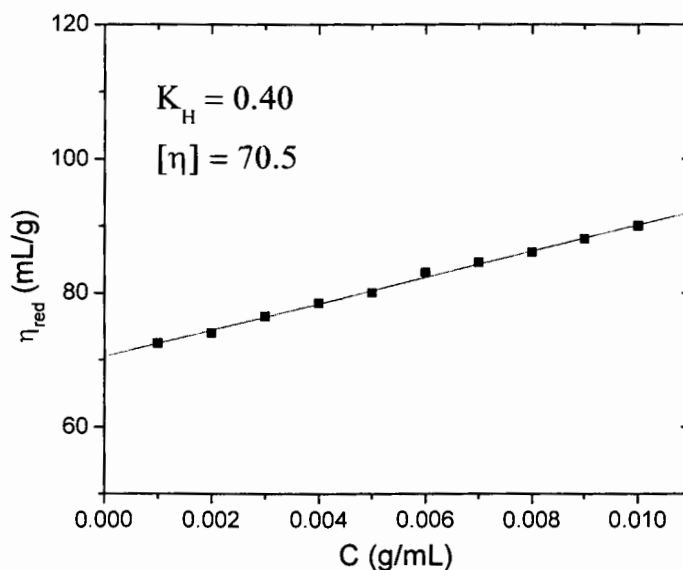


Figura 4.3. Variación de la viscosidad reducida (η_{red}) en función de la concentración para el homopolímero (poliacrilamida).

En la Figura 4.4 se presenta η_{red} en función de la concentración de polímero para la serie de polímeros sintetizados con longitud de cadena alquílica de 12 carbonos (a), y 16 carbonos (b), lineales y disustituidos.

La mayoría de los polímeros presentó un comportamiento lineal de la viscosidad reducida en función de la concentración, pero polímeros como el PAM-co-DAM/ACVA₁₂, no presenta una variación lineal debido a sus fuertes asociaciones (Figura 4.4 (a)). Para el caso de los polímeros con cadenas de 16 carbonos (Figura 4.4(b)), los polímeros PAM-co-DOAM/ACVA_{di8}, PAM-co-DOAM/ACVA₁₆ y PAM-co-HDAM/ACVA_{di8} no se observó ningún tipo de tendencia, por lo que no se presentan en la gráfica. Los valores de $[\eta]$ y k_H se concentran en la Tabla 4.1.

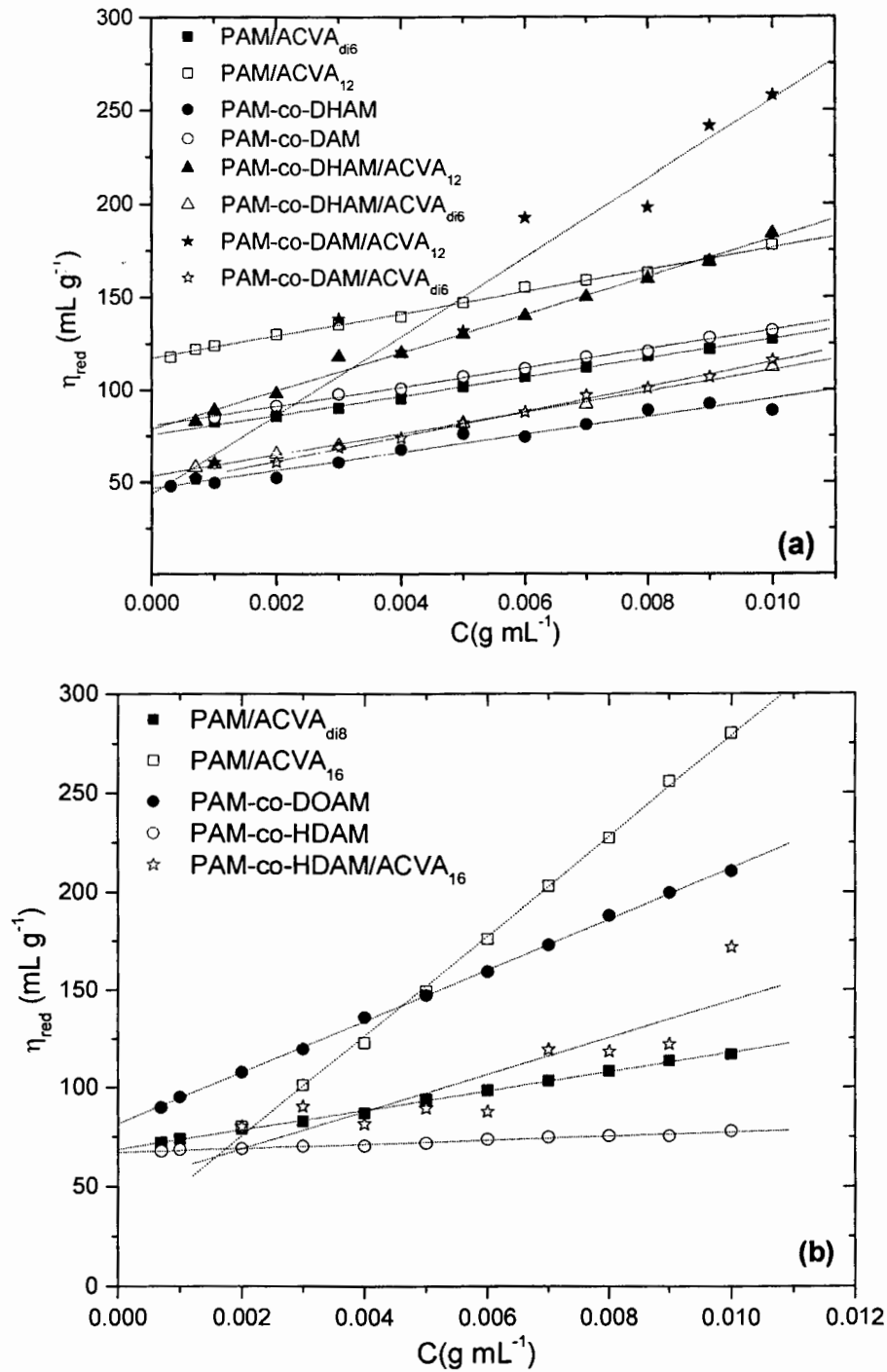


Figura 4.4. Variación de la viscosidad reducida (η_{red}) en función de la concentración para (a) polímeros con 12 átomos de carbono, (b) polímeros con 16 átomos de carbono.

Tabla 4.1. Viscosidad intrínseca $[\eta]$ y coeficiente de Huggins (k_H) de los polímeros asociativos sintetizados.

Polímero	$[\eta]$	k_H
PAM	70.5	0.4
PAM/ ACVA _{di6}	75.87	0.9
PAM/ ACVA _{di8}	68.7	1.039
PAM/ ACVA ₁₂	117	0.43
PAM/ ACVA ₁₆	25.73	1.98
PAM-co-DHAM	64.80	0.62
PAM-co-DOAM	81.66	1.96
PAM-co-DAM	80.76	0.79
PAM-co-HDAM	67.11	0.23
PAM-co-DHAM/ACVA ₁₂	78.98	1.64
PAM-co-DOAM/ACVA ₁₆	ND	ND
PAM-co-DHAM/ACVA _{di6}	53.48	2.00
PAM-co-DOAM/ACVA _{di8}	ND	ND
PAM-co-DAM/ACVA ₁₂	43.79	1.07
PAM-co-HDAM/ACVA ₁₆	80.15	2.19
PAM-co-DAM/ACVA _{di6}	47.897	2.93
PAM-co-HDAM/ACVA _{di8}	ND	ND

ND. No se determinó

Para el caso de la poliacrilamida en el agua pura a 20°C, el valor de k_H medido es típicamente alrededor de 0.35-0.45, estos valores nos indica que se encuentra en un buen disolvente. Valores de 0.7 a 0.9 se relacionan a un mal disolvente y valores superiores a 1 corresponden a un muy mal disolvente y puede resultar en fenómenos de agregación.

En el caso de polímeros asociativos a partir de medidas de viscosidad específica e intrínseca, es posible: (i) demostrar la existencia de asociaciones intra o intermoleculares, (ii) y por otra

parte examinar como el equilibrio de estas asociaciones se desplaza cuando la concentración o los parámetros moleculares se modifican. Las asociaciones intermoleculares se forman en el dominio de concentración donde la viscosidad reducida varía linealmente y es mucho más pequeña debido a que el crecimiento del grado de agregación provoca una variación más rápida de la viscosidad con respecto a un polímero homólogo sin modificaciones hidrófobas.

La variación rápida de η_{red} se traduce en un valor elevado de k_H (>1). No obstante es importante enfatizar que en esas condiciones, la determinación de k_H no es muy precisa y significativa tomando en cuenta la variación no lineal de η_{red} . En la Tabla 4.2 se presentan los valores para $[\eta]$ y k_H , reportados en la literatura para poliacrilamidas hidrófobamente modificadas (en todos los casos, con grupos hidrocarbonados).

Tabla 4.2. Viscosidad intrínseca $[\eta]$ y coeficiente de Huggins (k_H) de diferentes HMPAM.

Referencia	Año	%H	Mw x10 ⁻⁶ (g/mL)	$[\eta]$	k_H
[1]	1996	0.75	7.7	1400	0.6
[2]	1998	1.03	0.19	96.7	0.01
[3]	1998	1	1.6	340	0.9
[4]	2002	1	NR	3.94	1.32
[5]	2003	0.5	NR	9.86	0.58

NR: No se reporta

Como se observa la aportación en cuanto a estos parámetros ha sido mínima en la última década, por lo menos en cuanto a las HMPAM se refiere. Los valores de $[\eta]$ expuestos, reflejan en lo general fuertes interacciones polímero/polímero, en cuanto a los valores del coeficiente de Huggins k_H , solo Volpert y Ma [3,4], obtienen valores muy altos, lo que sugiere interacciones polímero/polímero atractivas.

4.2.2.3 Regímenes de concentración.

El interés de estudiar los regímenes de concentración radica en los problemas que aparecen en el desempeño de los polímeros asociativos, limitando su uso. Por ejemplo, concentraciones de polímero inferiores a la concentración crítica de agregación (C^*) darán viscosidades muy pequeñas, las cuales no tienen aplicaciones prácticas (espesantes), sin embargo, concentraciones superiores a C^* normalmente proporcionan viscosidades que pueden ser interesantes para ciertas aplicaciones. [6].

Para analizar los resultados es necesario indicar las principales propiedades del comportamiento reológico de polímeros no modificados, para los cuales, se distinguen cuatro regímenes que dependen de la concentración (Figura 4.5):

- i. Régimen diluido. $C < C^*$ donde C es la concentración. En este régimen la viscosidad a esfuerzos de corte cero de la solución es del orden del disolvente.
- ii. Régimen semi-diluido no entrelazado. $C^* < C < C_e$, donde C_e representa la concentración a la cual los entrelazamientos se vuelven elásticamente efectivos y se determina como el punto donde la extrapolación de la viscosidad en el régimen diluido cruza la extrapolación de la viscosidad en el régimen semidiluido entrelazado. En este régimen, la viscosidad de la solución es controlada por la dinámica de Rouse y la viscosidad se incrementa moderadamente.
- iii. Régimen semi-diluido entrelazado. $C_e < C < C^{**}$. En este régimen, las propiedades de viscosidad son descritas por el modelo de reptación y la viscosidad es proporcional a C^4 .
- iv. Régimen concentrado. Este inicia arriba de C^{**} , donde el modelo de reptación continúa, pero el comportamiento de la viscosidad se vuelve diferente.

Es pertinente aclarar que en la Figura 4.5 se muestran los regímenes de concentración para un polímero asociativo, donde los valores de C_η y C_T , son valores homólogos a los del homopolímero $C^*_{(PAM)}$ y $C_{e(PAM)}$, descritos anteriormente.

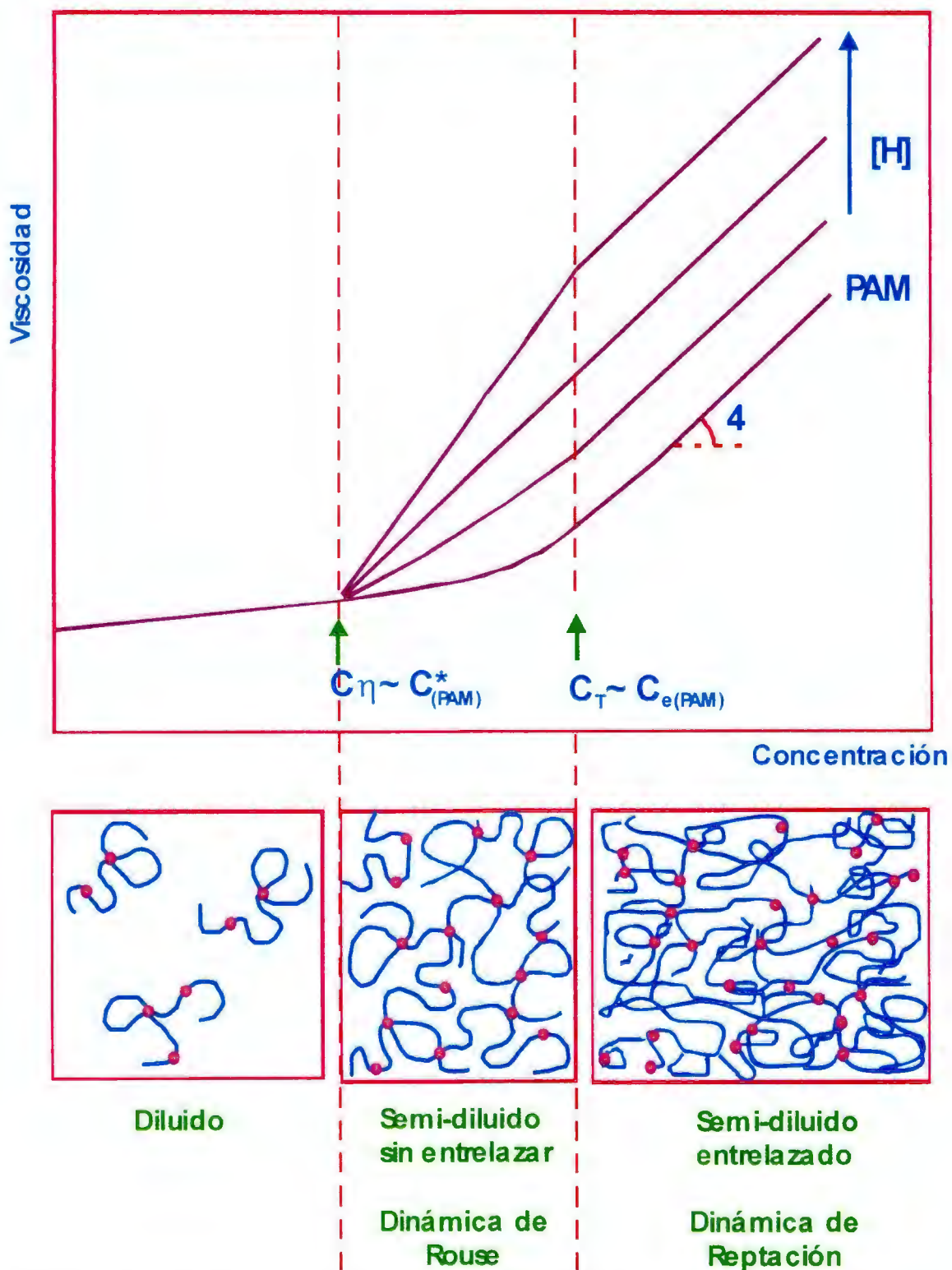


Figura 4.5. Diagrama esquemático de los regímenes de concentración para polímeros asociativos[28]

4.2.2.2.1 Estudio a diferentes regímenes de concentración.

Para estudiar el comportamiento de los polímeros sintetizados, se realizó un barrido de concentraciones, de 0.01 a 15% en peso. Los resultados se presentan a continuación, agrupándolos de acuerdo a la longitud de la cadena alquílica, localización, sustitución del monómero hidrófobo y/o iniciador hidrófobo.

Influencia de la longitud de cadena del monómero hidrófobo

La Figura 4.6 presenta la variación de η_0 en función de concentración C para el polímero PAM y dos copolímeros asociativos multiunión (PAM-co-DHAM y PAM-co-DOAM). Se pueden identificar 3 regímenes de concentración para los polímeros (aunque desplazados en el eje de concentración). Para los copolímeros multiunión, el régimen diluido se extiende hasta el punto C_η , el cual está definido como la concentración donde la viscosidad sobrepasa la del homopolímero, el cual ocurre para el copolímero PAM-co-DHAM a una concentración de $\approx 0.7\%$ peso, y para el copolímero PAM-co-DOAM en 0.3% en peso. A partir de C_η , la concentración del polímero es tal que las interacciones intermoleculares empiezan a ser efectivas y la viscosidad aumenta rápidamente con el incremento de la concentración. En este caso suponemos que la C_η es mayor para el copolímero PAM-co-DHAM que el PAM-co-DOAM debido a que sus cadenas hidrófobas son más cortas y necesita una mayor cantidad de polímero en la solución para que las interacciones intermoleculares sean efectivas y se presente un aumento de la viscosidad importante. Aumentado la concentración se encontrará entre el régimen semi-diluido no entrelazado y en el régimen semi-diluido entrelazado, la C_T (aplica para un copolímero asociativo y es definido de la misma manera que C_e) que en el caso del copolímero PAM-co-DOAM es aproximadamente el mismo que para el PAM $C_{e(\text{PAM})} \approx C_{T(\text{DOAM})} \approx 4.5\%$ en peso. Para el copolímero PAM-co-DHAM el valor de C_T es $\approx 7\%$ en peso.

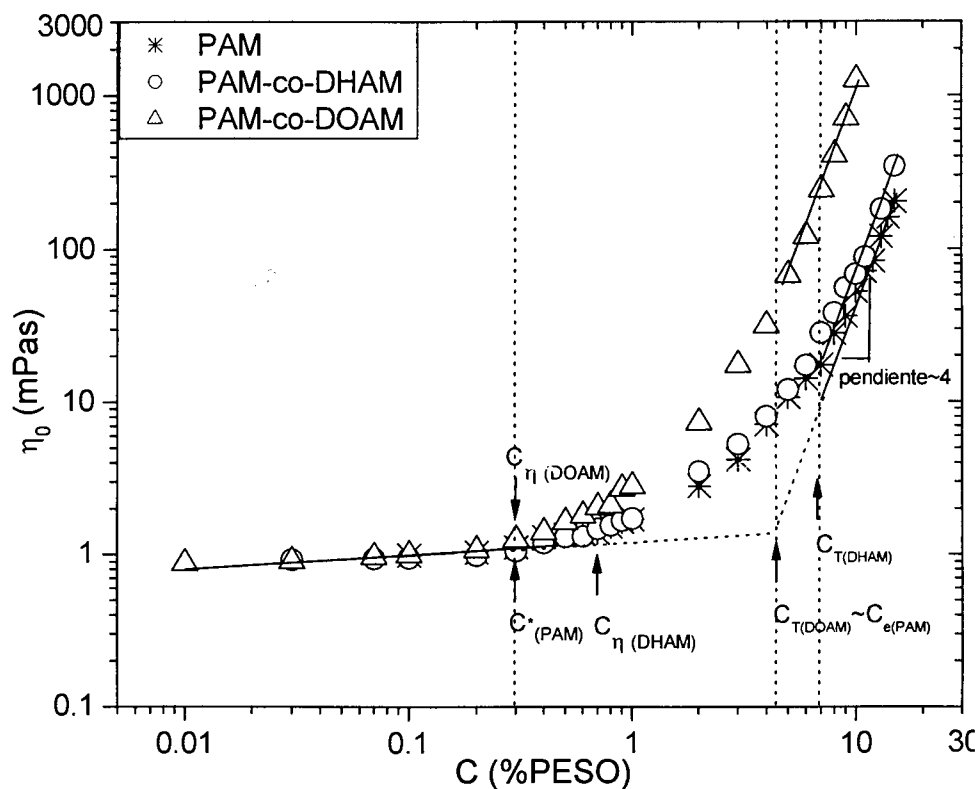


Figura 4.6. Variación de η_0 en función de concentración C para los copolímeros multiunión (PAM-co-DHAM y PAM-co-DOAM). El PAM se presenta para comparación.

En la Figura 4.7 se presenta η_0 en función de concentración C para el PAM y de dos copolímeros asociativos multiunión, PAM-co-DAM y PAM-co-HDAM. Se observa que C_{η} del PAM-co-DAM ($C_{\eta(DAM)}$) se desplaza a $C = 0.5$ % en peso, mientras que el C_{η} del PAM-co-HDAM ($C_{\eta(HDAM)}$) aparece a una $C = 2$ % en peso. El hecho de que el régimen diluido del copolímero PAM-co-HDAM, se extiende a 2% en peso, puede ser debido a que las interacciones intramoleculares (grupos hidrófobos de la misma cadena) son muy fuertes y es hasta esta concentración que las interacciones intermoleculares empiezan a hacerse efectivas. El valor de C_T , se observa aproximadamente en $C_e(PAM) \approx C_T(DAM) \approx 4.5\%$ en peso y $C_T(HDAM) \approx 8\%$ en peso.

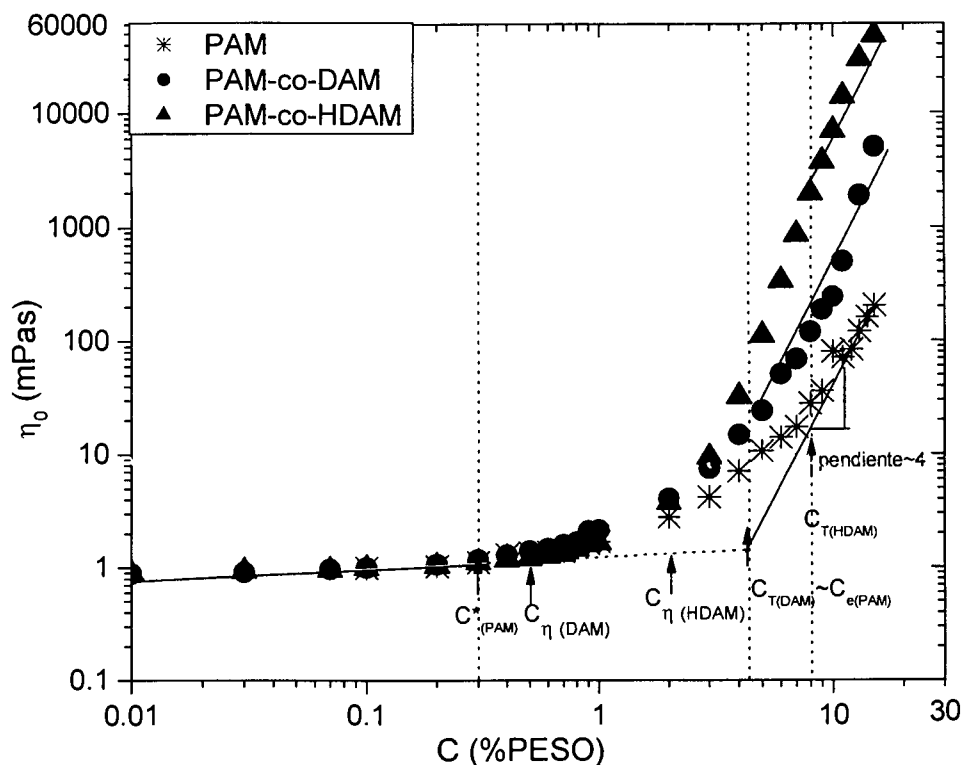


Figura 4.7. Variación de η_0 en función de C para los copolímeros multiunión PAM-co-DAM y PAM-co-HDAM. El PAM se presenta para comparación.

En las Figuras 4.6 y 4.7 adicionalmente a los regímenes de concentración también se puede observar el efecto del aumento en la longitud de cadena de los polímeros hidrófobos en la viscosidad, de esta manera, comparando los copolímeros PAM-co-DHAM y PAM-co-DOAM (Figura 4.6) respectivamente, se tiene que el copolímero con cadena dialquílica de ocho átomos de carbono presenta mayor viscosidad que el polímero con seis átomos de carbono. Análogamente para los copolímeros lineales (Figura 4.7) el copolímero PAM-co-HDAM exhibe mayor viscosidad que el PAM-co-DAM.

Influencia de la longitud de cadena del iniciador hidrófobo.

La variación de la viscosidad en función de la concentración para los polímeros telequéricos con grupos hidrófobos disustituidos de seis y ocho carbonos así como del homopolímero, son presentados en la Figura 4.8. El polímero PAM/ACVA_{di6} presenta la $C_{\eta(ACVA_{di6})}$ en 11% en peso, mucho mayor al del PAM $C^*_{(PAM)} \sim 0.3\%$ en peso; para el PAM/ACVA_{di8}, el valor de

$C_{\eta(\text{ACVA}_{di8})}$ se encuentra en $\sim 0.6\%$ en peso. El hecho de que el $C_{\eta(\text{ACVA}_{di6})}$ se presente a altas concentraciones puede deberse a que la longitud de cadena hidrófoba ($diC6$) es demasiado corta para tener algún efecto espesante. El régimen semi-diluido no entrelazado disminuye hasta la $C_{T(\text{ACVA}_{di8})} \approx C_{e(\text{PAM})} \approx 4.5\%$ en peso. El valor de $C_{T(\text{ACVA}_{di6})}$ no se pudo determinar, pero se asume que es mayor al $C_{e(\text{PAM})}$.

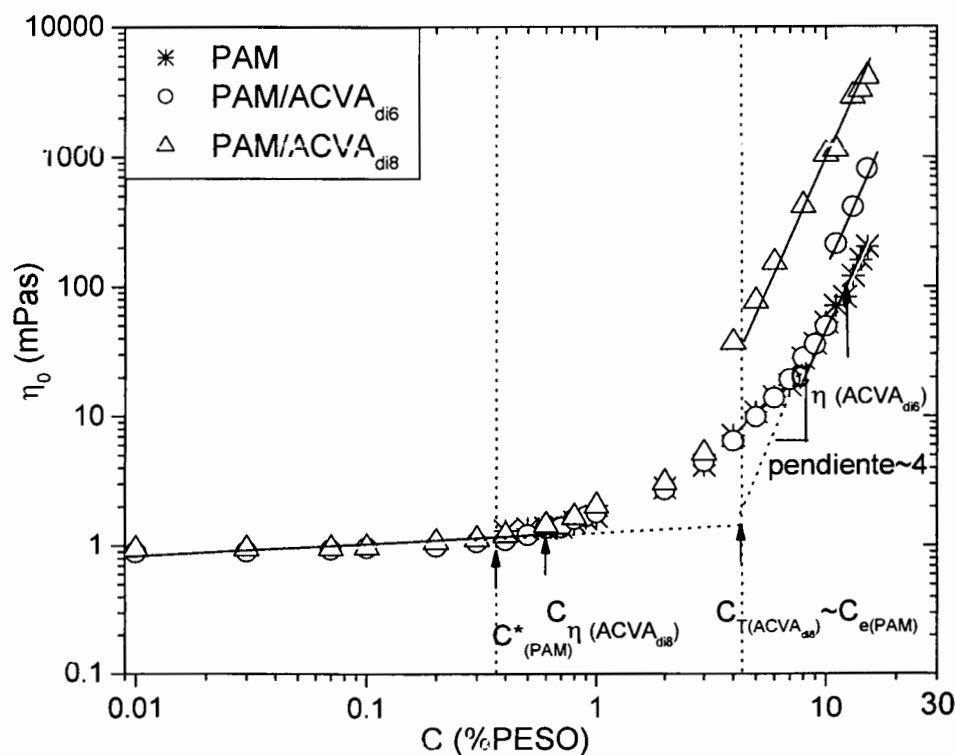


Figura 4.8. Variación de η_0 en función de C para los polímeros PAM/ACVA_{di6} y PAM/ACVA_{di8}. El PAM se presenta para comparación.

En la Figura 4.9 se presenta la variación de η_0 en función de concentración C para los polímeros telequéricos PAM/ACVA₁₂ y PAM/ACVA₁₆. Se observa que el PAM/ACVA₁₂, pasa del régimen diluido al semi-diluido no entrelazado a una concentración de $\sim 0.5\%$ en peso ($C_{\eta(\text{ACVA}_{12})}$). Mientras que para el copolímero PAM/ACVA₁₆ el valor de $C_{\eta(\text{ACVA}_{16})}$ se ubica en $\sim 0.4\%$ en peso. El polímero PAM/ACVA₁₂ tiene un valor de $C_{T(\text{ACVA}_{12})} \approx C_{e(\text{PAM})} \approx 4.5\%$ en peso; y el $C_{T(\text{ACVA}_{16})}$ se presenta en $\sim 6\%$ en peso.

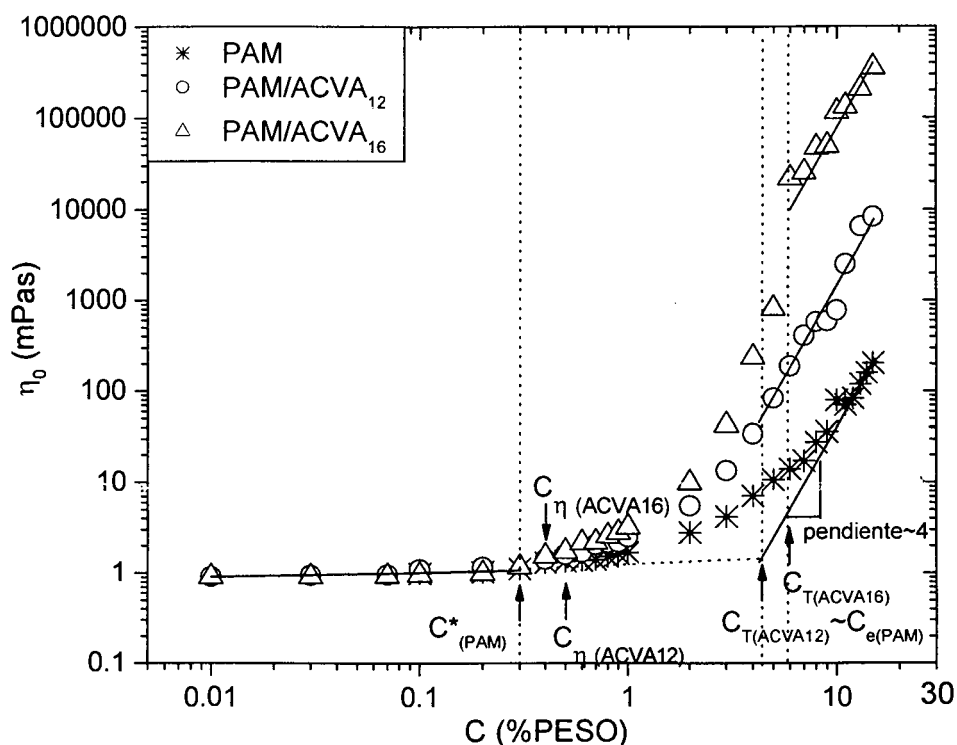


Figura 4.9. Variación de viscosidad en función de la concentración para los polímeros telequélidos PAM/ACVA₁₂ y PAM/ACVA₁₆. El PAM se presenta para comparación.

Como información complementaria, se observa de las Figuras 4.8 y 4.9 como el aumento en la longitud de cadena en los iniciadores hidrófobos impacta en la viscosidad, esto es, el polímero telequélido disustituido PAM/ACVA_{di8} presenta mayor viscosidad que el PAM/ACVA_{di6}; y el polímero telequélido lineal PAM/ACVA₁₆ posee una mayor viscosidad que el PAM/ACVA₁₂.

Influencia de la localización de la cadena hidrófoba

Otro parámetro estudiado fue la localización de la cadena alquílica, para lo cual se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de polímero telequélido, multiunión y combinado.

La Figura 4.10 muestra la variación de η_0 en función de concentración C para la familia de acrilamidas con cadenas disustituidas de seis carbonos: PAM/ACVA_{di6}, PAM-co-DHAM y PAM-co-DHAM/ACVA_{di6}.

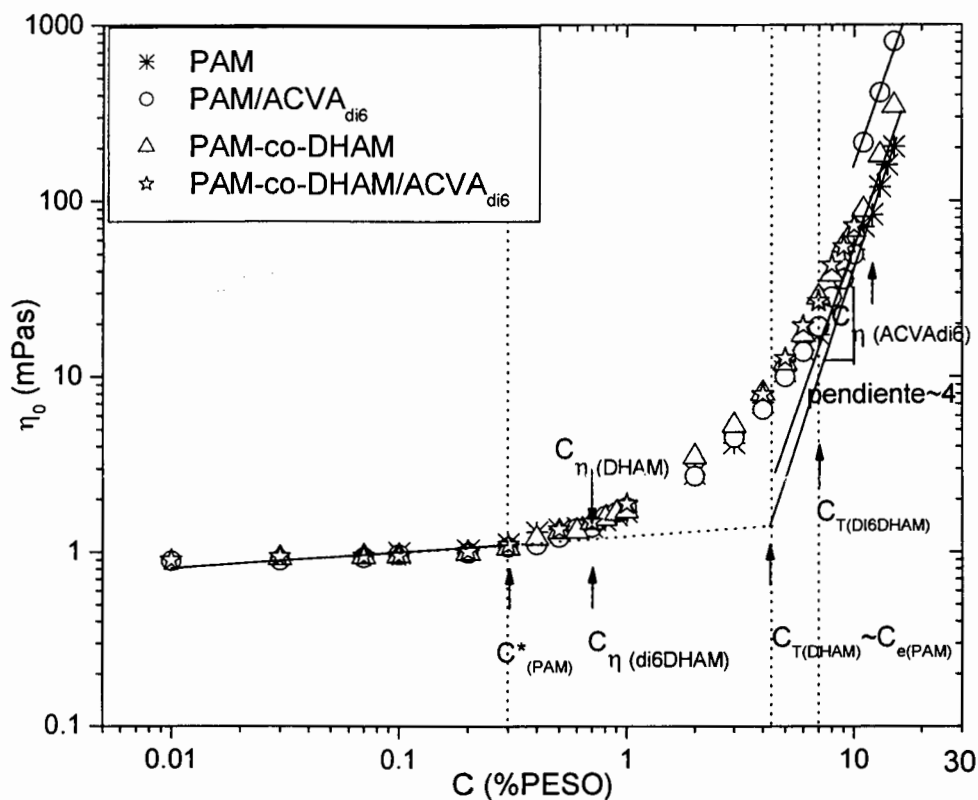


Figura 4.10. Variación de η_0 en función de concentración C para los polímeros PAM/ACVA_{di6}, PAM-co-DHAM y PAM-co-DHAM/ACVA_{di6}. El PAM se presenta para comparación.

El valor de $C_{\eta}(di6DHAM)$ es $\sim 0.7\%$ en peso, es decir el punto donde empiezan las interacciones intermoleculares para el copolímero PAM-co-DHAM/ACVA_{di6} (polímero combinado), dicho valor es similar al correspondiente $C_{\eta}(DHAM)$ (PAM-co-DHAM); y mas pequeño que $C_{\eta}(ACVA_{di6})$ (PAM/ACVA_{di6}). Podríamos suponer que el valor de C_{η} del copolímero combinado (PAM-co-DHAM/ACVA_{di6}) fue similar al del copolímero PAM-co-DHAM debido a que la cadena insertada en los extremos es muy corta como para aumentar significativamente la viscosidad. El valor de $C_{T(di6DHAM)}$ es $\sim 7\%$ en peso, mayor al $C_{e(PAM)}$ y al $C_{T(DHAM)} = 4.5\%$ en peso.

La variación de η_0 en función de concentración C para la familia de polímeros PAM/ACVA_{di8}, PAM-co-DOAM y PAM-co-DOAM/ACVA_{di8} se presenta en la Figura 4.11. El régimen

diluido para el polímero PAM-co-DOAM/ACVA_{di8} se desplaza a un valor de $C_{\eta}(\text{di8DOAM}) \sim 0.1\%$ en peso (punto donde empieza el régimen semi-diluido no entrelazado) y es menor al del PAM y al de los polímeros PAM-co-DOAM y PAM/ACVA_{di8}. En el sistema polimérico (PAM-co-DOAM/ACVA_{di8}) podemos suponer que fueron los grupos hidrófobos de los extremos los que aumentaron la viscosidad debido a que las interacciones intermoleculares empiezan a ser efectivas a una concentración menor a la del polímero multiunión PAM-co-DOAM. El régimen semi-diluido no entrelazado termina en C_T , resultando $C_{T(\text{di8DOAM})} \sim 6\%$ en peso, valor mayor al C_T del polímero PAM-co-DOAM, PAM/ACVA_{di8} y PAM.

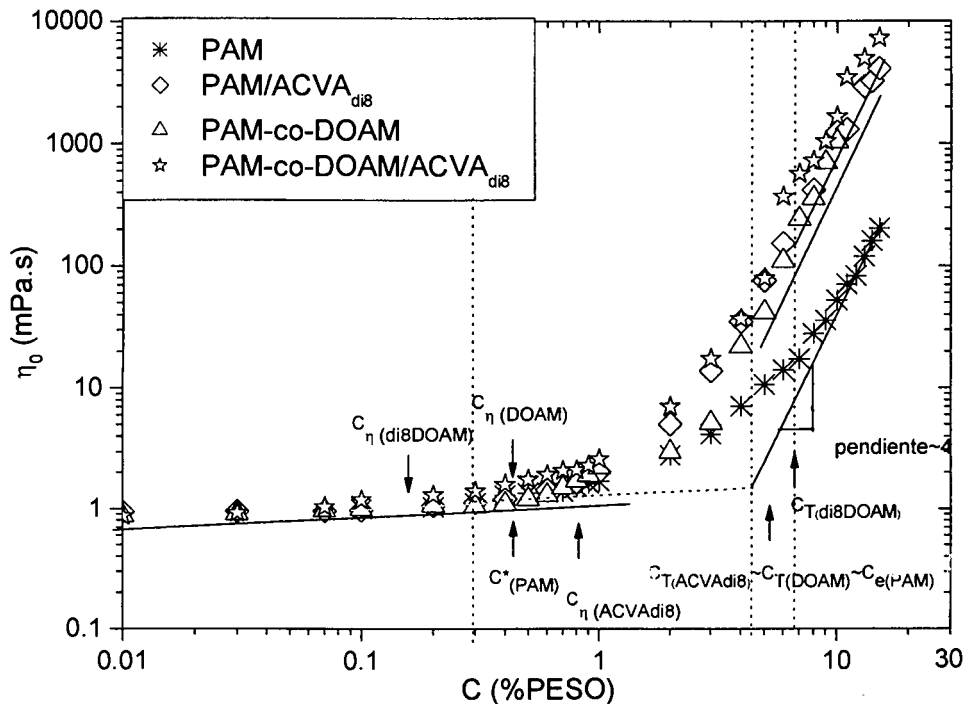


Figura 4.11. Variación de η_0 en función de concentración C para los polímeros PAM/ACVA_{di8}, PAM-co-DOAM y PAM-co-DOAM/ACVA_{di8}. El PAM se presenta para comparación.

En la Figura 4.12 se presenta la variación de la viscosidad (η_0) en función de la concentración para los polímeros PAM/ACVA₁₂, PAM-co-DAM y PAM-co-DAM/ACVA₁₂ con longitud de cadena lineal de 12 átomos de carbono.

El extremo del intervalo del régimen diluido se desplaza a $C_{\eta(12DAM)} \sim 0.5\%$ en peso para el copolímero PAM-co-DAM/ACVA₁₂- (combinado), siendo este valor menor que el análogo para el polímero PAM/ACVA₁₂ (telequérico) y el copolímero (multiunión) PAM-co-DAM y mayor al correspondiente del homopolímero, $C_{\eta(ACVA12)} \approx C_{\eta(DAM)} \approx 0.5\%$ en peso y $C^*_{(PAM)} \approx C_{\eta(12DAM)} \approx 0.3\%$ en peso. Los grupos hidrófobos adicionales a los extremos de las cadenas poliméricas en el copolímero PAM-co-DAM/ACVA₁₂, hacen que las asociaciones intermoleculares se hagan efectivas a menor concentración que para el caso de los polímeros PAM-co-DAM y PAM/ACVA₁₂ con cadenas hidrófobas de la misma longitud.

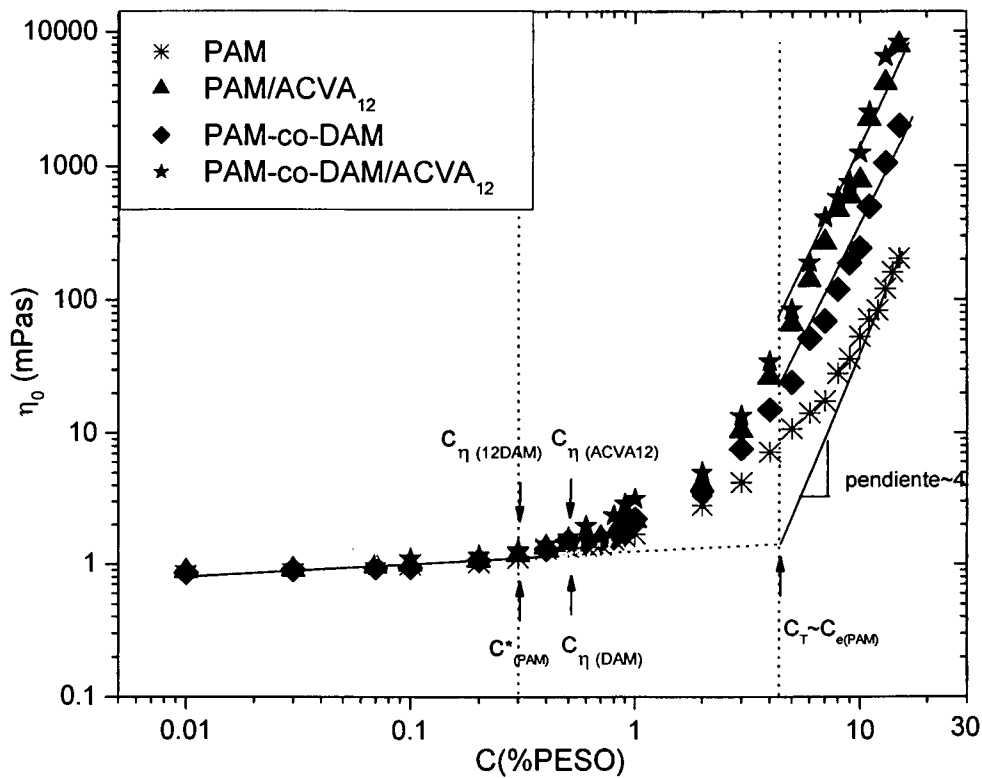


Figura 4.12. Variación de η_0 en función de concentración C para los polímeros PAM/ACVA₁₂, PAM-co-DAM y PAM-co-DAM/ACVA₁₂. El PAM se presenta para comparación.

El C_T para el polímero PAM-co-DAM/ACVA₁₂ fue aproximadamente el mismo que para los polímeros PAM-co-DAM y PAM/ACVA₁₂ $C_{T(ACVA12)} \approx C_{T(DAM)} \approx C_{T(12DAM)} \approx C_{e(PAM)} \approx 4.5\%$

en peso. La Figura 4.13 representa la variación de η_0 en función de concentración C para los polímeros PAM/ACVA₁₆, PAM-co-HDAM y PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ con longitud de cadena lineal de 16 átomos de carbono. En esta Figura se observa como, el régimen diluido termina en $C_{\eta(16HDAM)} \sim 0.7\%$ en peso para el polímero PAM-co-DAM/ACVA₁₆ ($C_{\eta(16HDAM)}$), además, resulta ser mayor que los polímeros PAM/ACVA₁₆ ($C_{\eta(ACVA16)}$) y PAM ($C^*_{(PAM)}$) pero menor que el copolímero PAM-co-HDAM ($C_{\eta(HDAM)}$), es decir este sistema no se comporta como los polímeros combinados analizados en las Figuras 4.11 y 4.12, donde se suponía que el valor de $C_{\eta(16HDAM)}$ debió ser menor que el de $C_{\eta(ACVA16)}$ y $C_{\eta(HDAM)}$. El valor de C_T para el polímero PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ es, $C_{T(16HDAM)} \approx 7\%$ en peso, donde este valor es menor al del $C_{T(ACVA16)}$ y el $C_{e(PAM)}$ y mayor al del $C_{T(HDAM)}$.

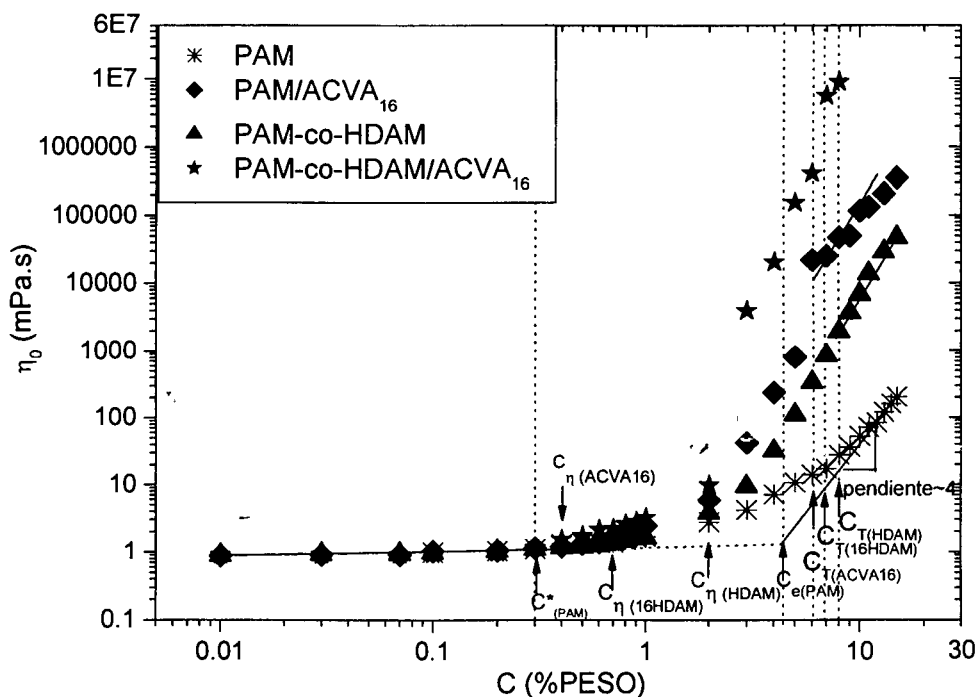


Figura 4.13. Variación de η_0 en función de concentración C para los polímeros PAM/ACVA₁₆, PAM-co-HDAM y PAM-co-HDAM/ACVA₁₆. El PAM se presenta para comparación.

En la Tabla 4.3 se presentan los valores de C_η y C_T para los polímeros sintetizados.

Tabla 4.3. Concentrado de los valores de C_{η} y C_T para los polímeros sintetizados.

	C^* (%peso)	C_e (%peso)
PAM	0.3	4.5
	C_{η} (%peso)	C_T (%peso)
PAM/ACVA _{di6}	11	ND
PAM/ACVA _{di8}	0.6	4.5
PAM/ACVA ₁₂	0.5	4.5
PAM/ACVA ₁₆	0.4	6
PAM-co-DHAM	0.7	7
PAM-co-DOAM	0.3	4.5
PAM-co-DAM	0.5	4.5
PAM-co-HDAM	2.0	8
PAM-co-DHAM/ACVA _{di6}	0.7	7
PAM-co-DOAM/ACVA _{di8}	0.1	6
PAM-co-DAM/ACVA ₁₂	0.3	4.5
PAM-co-HDAM/ACVA ₁₆	0.7	7

ND No se determinó

Parte de la hipótesis propuesta para este proyecto de investigación, planteaba que se esperaba un efecto sinérgico, en el cual los polímeros combinados tendrán mejores propiedades espesantes con respecto a los telequélidos y multiuniones. Al observar las Figuras 4.10-13 donde se analiza el efecto de la localización de los grupos hidrófobos en las cadenas poliméricas, aunque no es muy notable en las Figuras 4.10-12, en la Figura 4.13 se aprecia claramente como el polímero multiunión es menos viscoso que el telequélido, y como el polímero combinado resultó tener mayor viscosidad que los anteriores.

Efecto de la sustitución de los iniciadores y monómeros hidrófobos.

Para observar el efecto de la sustitución de los iniciadores y monómeros hidrófobos en los polímeros sintetizados, se prepararon soluciones de polímeros con el mismo número de carbonos en la cadena alquílica pero diferente sustitución.

En la Figura 4.14 se presenta la variación de η_0 en función de concentración C para los diferentes polímeros telequéricos sintetizados. Se observa como los iniciadores lineales ACVA₁₂ (PAM/ACVA₁₂) y ACVA₁₆ (PAM/ACVA₁₆), le confieren mayor viscosidad a los polímeros que los iniciadores disustituidos ACVA_{di6} (PAM/ACVA_{di6}) y ACVA_{di8} (PAM/ACVA_{di8}) respectivamente. El mismo efecto se observa en los monómeros hidrófobos Figura 4.15, donde los copolímeros con monómeros lineales dodecilacrilamida (PAM-co-DAM) y hexadecilacrilamida (PAM-co-HDAM) tienen mayor viscosidad que los correspondientes disustituidos dihexilacrilamida (PAM-co-DHAM) y dioctilacrilamida (PAM-co-DOAM).

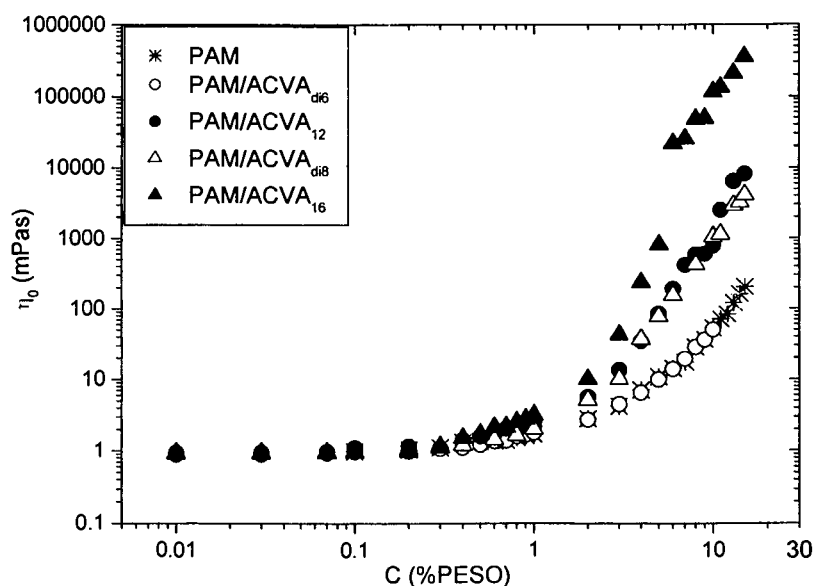


Figura 4.14. Variación de η_0 en función de concentración C para diferentes polímeros telequéricos. El PAM se presenta para comparación.

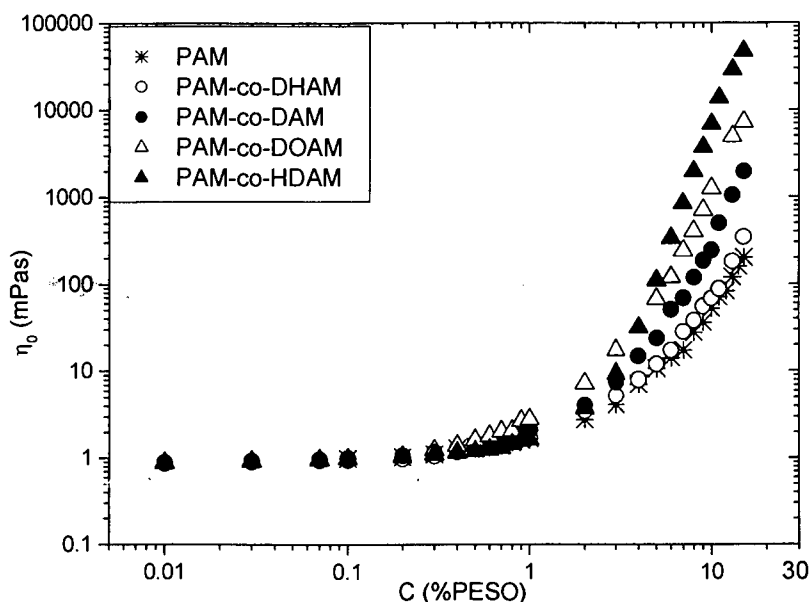


Figura 4.15. Variación de η_0 en función de C para diferentes polímeros multiuniones. El PAM se presenta para comparación.

En la Figura 4.16, se presenta la variación de η_0 en función de concentración C para los diferentes polímeros combinados sintetizados. Se observa como los polímeros con grupos hidrófobos lineales (tanto en los extremos como en el interior de la cadena) PAM-co-DAM/ACVA₁₂ y PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ presentan mayor viscosidad que sus homólogos con el mismo número de átomos de carbono, pero disustituidos PAM-coDAM/ACVA_{di6} y PAM-co-HDAM/ACVA_{di8}.

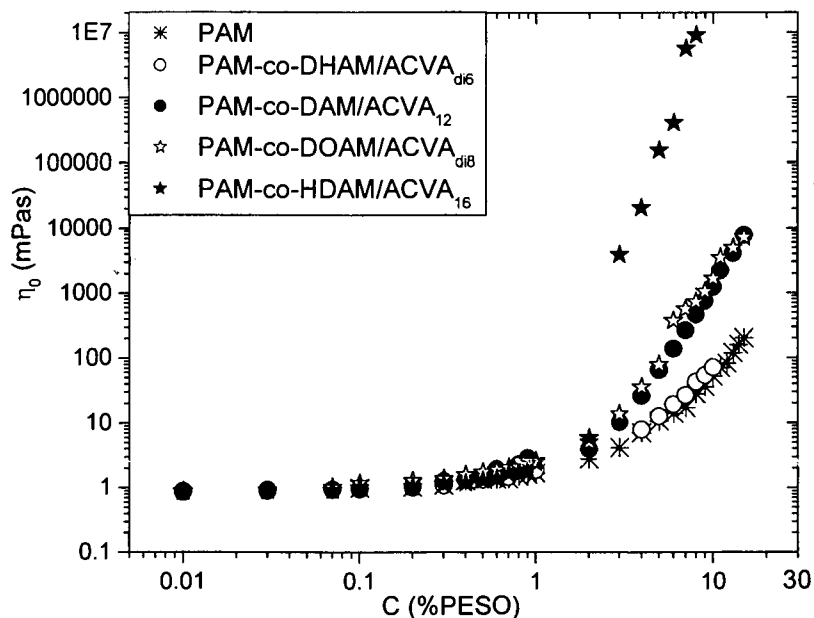


Figura 4.16. Variación de η_0 en función de C para diferentes polímeros combinados. El PAM se presenta para comparación.

La otra parte de la hipótesis de este proyecto propone que la utilización de un modificador (iniciador o monómero) hidrófobo di-sustituido en lugar de uno mono-sustituido sugiere la obtención de mejores propiedades reológicas. De las Figuras 4.14 y 4.15 se infiere que son los iniciadores y monómeros mono-sustituidos ($ACVA_{12}$, $ACVA_{16}$ y DAM y HDAM) los que confieren mayor viscosidad a los sistemas poliméricos sintetizados y no los disustituidos

Polímeros Combinados.

En esta parte, se presenta la viscosidad de polímeros combinados que se prepararon, pero que dada su estructura no pudieron colocarse en los análisis hechos anteriormente, sin embargo dada la alta viscosidad que presentaron, se exponen a continuación.

Los polímeros combinados PAM-co-DAM/ $ACVA_{d16}$ y PAM-co-DHAM/ $ACVA_{12}$ (Figura 4.17), presentan un ligero aumento en viscosidad que sus precursores multiunión y telequérico, (Figura 4.10 y 4.12).

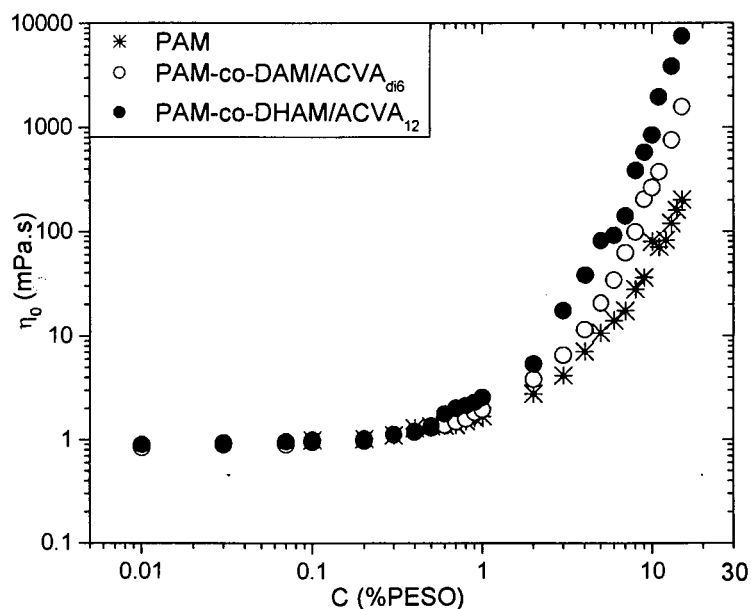


Figura 4.17. Variación de viscosidad η_0 en función de C para polímeros combinados PAM-co-DAM/ACVA₆ y PAM-co-DHAM/ACVA₁₂. El PAM se presenta para comparación.

Los polímeros combinados PAM-co-HDAM/ACVA₈ y PAM-co-D0AM/ACVA₁₆ (Figura 4.18) de manera similar, presentan un ligero aumento en viscosidad en comparación con sus precursores multiunión y telequéricos (Figuras 4.11 y 4.13).

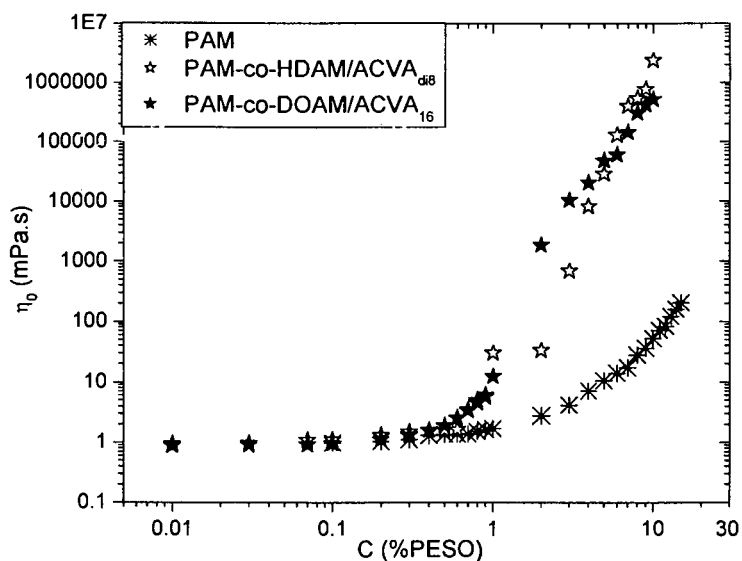


Figura 4.18. Variación de viscosidad η_0 en función de C para polímeros combinados PAM-co-DAM/ACVA₈ y PAM-co-DHAM/ACVA₁₆. El PAM se presenta para comparación.

4.2.3 Estado del Arte de la viscosidad de los diferentes polímeros asociativos.

La Tabla 4.4 es un cuadro comparativo de algunos polímeros asociativos. En el se aprecia claramente como la viscosidad de dichos polímeros depende de varios factores como son: peso molecular M_w , contenido de hidrófobo, tipo y localización del mismo, método de preparación, concentración de polímero. Según lo expuesto, son las poliacrilamidas hidrófobamente modificadas HMPAM, las que presentan mayores viscosidades a bajas concentración de polímero, siendo aparentemente la postmodificación [7], el mejor método para lograrlo. Sin embargo, la elección de la técnica de síntesis depende de las aplicaciones finales de los polímeros en cuestión. Los polímeros HEUR, HMHEC y HASE, en general no afectan fuertemente la viscosidad de las soluciones.

En la Tabla 4.5, se presentan los valores de viscosidad a esfuerzos de corte cero para las poliacrilamidas sintetizados en el presente trabajo, los cuales se obtuvieron vía polimerización de radicales libre en solución. De todos los tipos de polímeros asociativos obtenidos, son los polímeros combinados con modificaciones lineales de 16 átomos de carbono, los que presentan mas altas viscosidades, el copolímero PAM-co-HDAM/ACVA₁₆, presenta la mas alta viscosidad (~ 4000 mPa.s). Si comparamos este valor con los reportados en la Tabla 4.4, vemos que solo Jiménez-Regalado y col.[28] obtiene un valor significativamente menor, donde el MHPAM tiene un peso molecular del mismo orden.

Tabla 4.4. Viscosidad a esfuerzos de corte cero, para diferentes polímeros asociativos.

Ref.	Polímero	[H] (%mol)	Mw g/mol	C %peso	η_0 mPa.s
[9]	HMPAM's con grupos perfluorados	0.29	7900	3	20
[10]	HMPAM con nonilacrilamida	0.5	60000	1.3	7
[11]	HMPAM preparada por emulsion inversa	NR	NR	10	450
[4]	HMPAM con N-arilalquil - micelar-	0.7	NR	3	420
[12]	HMPAM -emulsión inversa-	0.5	5800000	1	400
[7]	HMPAM -postmodificación-	0.8	2250000	1	6000
[13]	HMPAM-micelar-	1	982000	1	70
[14]	HMPAM-micelar-	3	NR	1	180
[15]	HMPAM-micelar-	1	1120000	0.6	160
[16]	HMPAM-micelar-	1	2000000	1	300
[3]	HMPAM-micelar-	1	2000000	1	200
[17]	HMPAM-micelar-	0.8	2200000	3	300
[18]	HMPAM-solución-	0.5	820000	1	10
[19]	HMPAM-micelar-	4	11000000	2	460
[28]	HMPAM-micelar-	1	115000	3	20
[2]	HMPAM-micelar-	1	190000	5	600
[20]	HEUR		80000	3	4.5
[21]	HEUR		35000	1.5	0.003
[22]	HEUR		9000	3	0.005
[23]	HMHEC	0.7	NR	0.1	4E-6
[6]	HASE	0.22	NR	3	7
[24]	HASE	0.4	50000	0.6	7E-4
[25]	HASE	1	2200	1	0.02
[26]	HASE	0.9	NR	0.5	2E-4
[27]	HASE	0.22	NR	3	3

Comparando los valores de viscosidad de los polímeros asociativos que hemos sintetizados con lo reportado por otros autores, nuestros polímeros tienen mejores propiedades espesantes aún teniendo bajas concentraciones de grupos hidrófobos, pesos moleculares no tan altos y concentraciones en polímero relativamente bajas. Todo lo anterior sugiere un alto potencial de aplicación.

Tabla 4.5. Viscosidad a esfuerzos de corte cero, para las HMPAM sintetizadas.

Polímero	[H] (%mol)	Mw	C (%peso)	η_0 (mPa.s)
PAM/ACVA _{di6}		232000	3	4.47
PAM/ACVA _{di8}		169000	3	5.17
PAM/ACVA ₁₂		220000	3	13.44
PAM/ACVA ₁₆		190000	3	42.39
PAM-co-DHAM	0.78	203000	3	5.26
PAM-co-DOAM	0.67	209000	3	17.3
PAM-co-DAM	0.83	182000	3	7.49
PAM-co-HAM	0.8	200000	3	19.4
PAM-co-DHAM/ACVA ₁₂	0.8	ND	3	17.5
PAM-co-DOAM/ACVA ₁₆	0.93	ND	3	1860
PAM-co-DHAM/ACVA _{di6}	0.76	195000	3	6.26
PAM-co-DOAM/ACVA _{di8}	0.84	186000	3	13.8
PAM-co-DAM/ACVA ₁₂	0.99	208000	3	10.3
PAM-co-HDAM/ACVA ₁₆	0.92	253000	3	3930
PAM-co-DAM/ACVA _{di6}	0.97	206000	3	6.51
PAM-co-HDAM/ACVA _{di8}	0.90	220000	3	689

4.3 Estudio reológico en régimen oscilatorio

4.3.1 Mediciones

Las mediciones en régimen oscilatorio (en función de la frecuencia) fueron realizadas en el mismo reómetro con la geometría cono-plato (50mm, 2°). Para esta parte del estudio, se seleccionaron las muestras que presentaron viscosidades iguales o superiores a 1000 mPa·s (determinado previamente en estado estacionario). De esta manera, el intervalo de concentraciones estudiado en esta parte para los polímeros con modificaciones de cadenas de 12 carbonos, fue de 9 a 17% en peso, y para los polímeros con modificaciones de cadenas de 16 carbonos fue de 3 a 15% en peso.

4.3.2 Determinación del régimen lineal.

La determinación del régimen lineal se realizó de la siguiente manera: primero se realizó un barrido de esfuerzos a diferentes frecuencias de 0.1 a 100 rad/s, como se muestra en la Figura 4.19, para encontrar la región lineal, esto es, se buscó la región de esfuerzos donde el comportamiento viscoelástico es lineal, donde la respuesta es directamente proporcional al esfuerzo aplicado. Así en este dominio, los parámetros característicos como el módulo de conservación (G') y pérdida (G'') no dependen del esfuerzo o de la deformación aplicada. Un comportamiento no lineal, puede significar una destrucción de la microestructura del polímero, mientras que en el régimen lineal se observa la dinámica del sistema en su estructura original. Las mediciones en frecuencia se efectuaron a un esfuerzo donde los dos módulos son lineales.

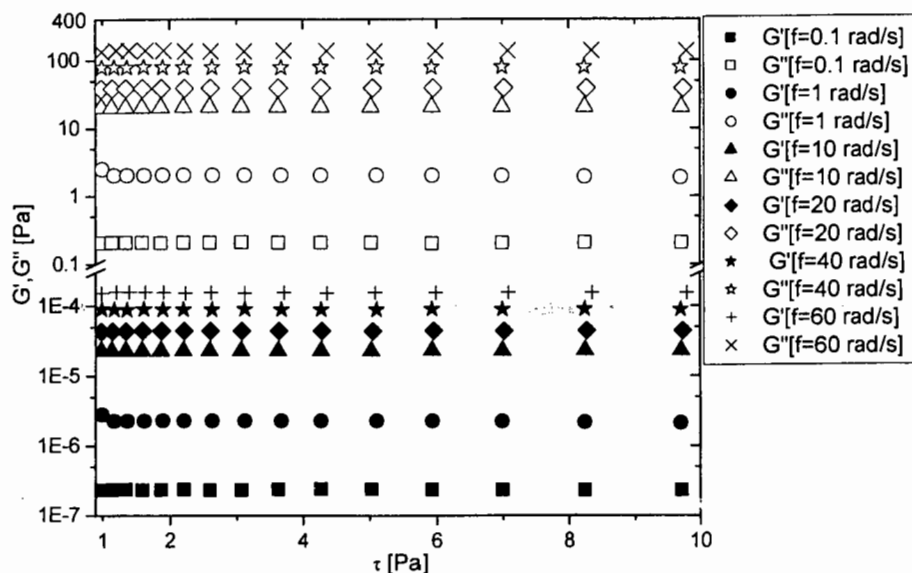


Figura 4.19. Módulo de conservación y pérdida G' y G'' en función del esfuerzo de corte a diferentes frecuencias, del polímero PAM-co-DOAM/ACVA_{di8} a 11% en peso

4.3.3 Resultados y Discusiones.

Para sistemas que poseen tiempos de relajación cortos, la variación de G' y G'' pueden ser descritos por el modelo de Maxwell a bajas frecuencias, este comportamiento depende de ω^2 y ω respectivamente.

La Figura 4.20 presenta la variación de los módulos de conservación (G') y pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω) para la familia con modificaciones de cadenas lineales de 12 carbonos. Se observa que a bajas frecuencias las curvas de G' y G'' se ajustan al modelo de Maxwell. A frecuencias más grandes, las curvas de G' y G'' (experimentales) empiezan a alejarse de las curvas teóricas, lo que sugiere que en estos sistema existen varios tiempos de relajación (T_R), ya que el modelo de Maxwell predice solo un tiempo. Se aprecia como para el polímero telequérico PAM/ACVA₁₂ (Figura 4.20 (a)) las curvas experimentales de G' y G'' no presenta un punto de cruce, mientras que para el polímero multiunión PAM-co-DAM (Figura 4.20 (b)) y combinado PAM-co-DAM/ACVA₁₂ (Figura 4.20 (c)), el punto de cruce en ambos

casos se presenta a altas frecuencias. Este punto de cruce denominado ω_{cruce} , esta directamente relacionado con la viscosidad del sistema, es decir, si ω_{cruce} se presenta a frecuencias altas, la viscosidad del sistema será baja, por el contrario, si ω_{cruce} se presenta a frecuencias bajas, la viscosidad será alta. Algunos autores utilizan el valor de ω_{cruce} para determinar el tiempo de relajación del sistema ($T_R = 1 / \omega_{\text{cruce}}$), aunque este tiempo es más pequeño que la mayoría de los tiempos de relajación presentes en el sistema. Debido a que algunas muestras no presentan ω_{cruce} , y el comportamiento experimental de las curvas de G' y G'' están en buen acuerdo con el modelo de Maxwell (cuando menos a bajas frecuencias), el tiempo de relajación (T_R) y el modulo plateau (G_∞) se determinaron con las ecuaciones II.10 y II.11 (Apéndice II) del modelo de Maxwell, esto en el intervalo de bajas frecuencias.

Se considera T_R como el tiempo en que dos grupos hidrófobos interactúan y se mantienen unidos, el cual es fuertemente afectado por el tipo y localización de los grupos hidrófobos (ver Apéndice II).

La Figura 4.21 (a,b,c), correspondiente a la familia de polímeros asociativos con modificaciones disustituidas de 8 átomos de carbono, se aprecia de igual manera que hay un comportamiento bastante cercano al Modelo de Maxwell a bajas frecuencias para los tres polímeros: PAM/ACVA_{di8} (telequérico), PAM-co-DOAM (multiunión) y PAM-co-DOAM/ACVA_{di8} (combinado), pero a altas frecuencias se desvía de este comportamiento.

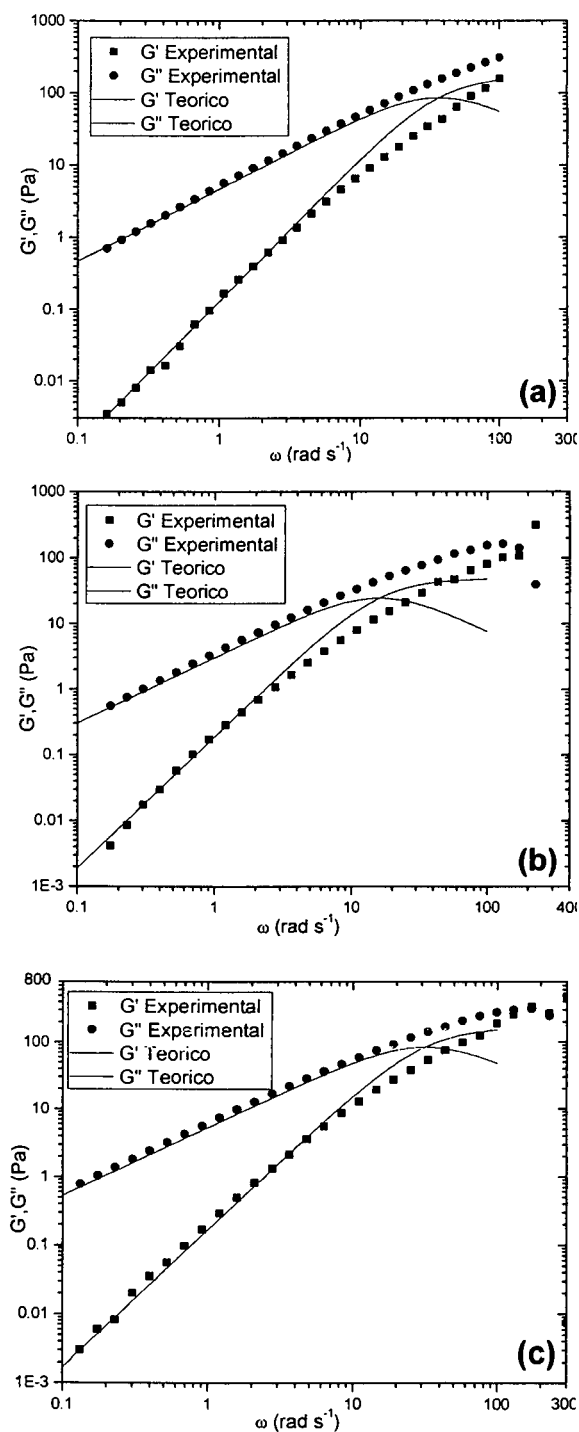


Figura 4.20. Representación de los módulos de conservación (G') y pérdida (G'') en función de la frecuencia para una solución de (a) PAM/ACVA₁₂ (al 15% en peso), (b) PAM-co-DAM (17% en peso), y (c) PAM-co-DAM/ACVA₁₂ (15% en peso).

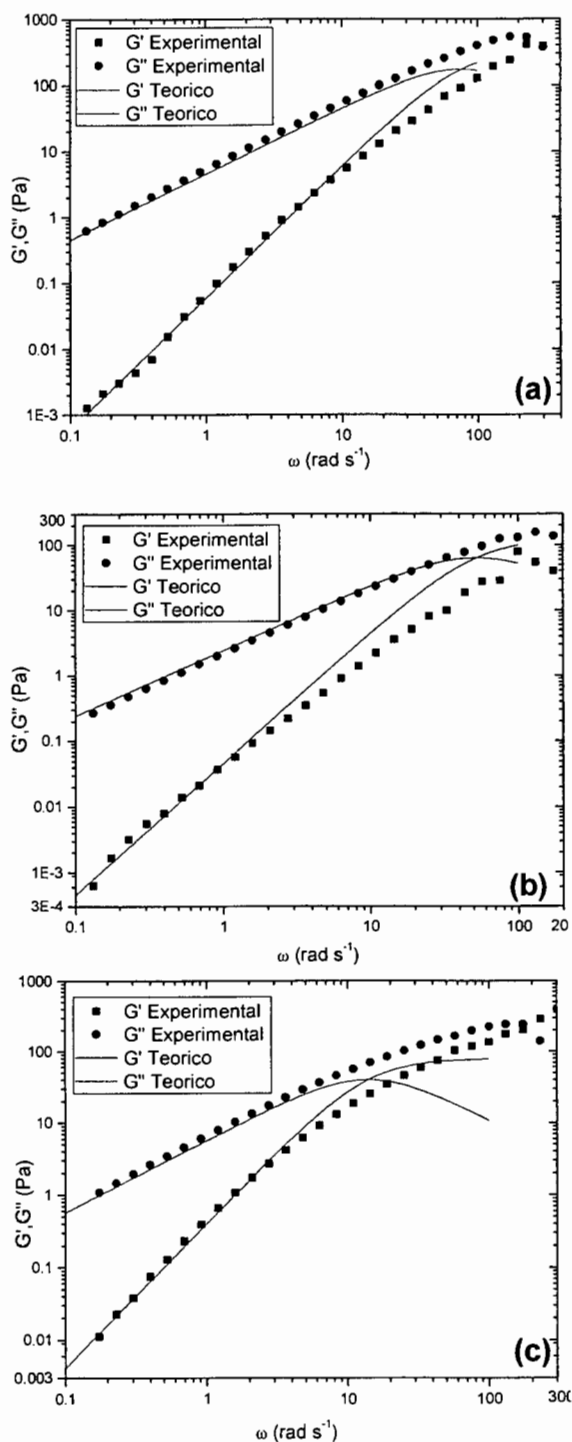


Figura 4.21. Representación de los módulos de conservación (G') y pérdida (G'') en función de la frecuencia para una solución de (a) PAM/ ACVA_{di8} (17% en peso), (b) PAM-co-DOAM (16% en peso), y (c) PAM-co-DOAM/ACVA_{di8} (10% en peso).

En la Figura 4.22, se observa, como para la familia 12 (a), los tres polímeros (PAM/ACVA₁₂, PAM-co-DAM y PAM-co-DAM/ACVA₁₂) presentar tiempos de relajación cortos, los cuales presentan un aumento en función de la concentración, sin embargo no se observa una tendencia de T_R en función de la estructura de cada polímero. En cambio para la familia di8 y 16 (Figura 4.22 b), se aprecia como los tiempos de relajación son mas cortos para los polímeros multiuniones y telequéricos, donde el T_R de los polímeros combinados es de aproximadamente un orden superior. También se debe remarcar el hecho de que la familia con modificaciones mono-sustituidas, presentó T_R más largos que sus homólogos di-sustituidos.

Lo Figura 4.22 b, respalda lo obtenido en el estudio en estado estacionario, donde los polímeros combinados fueron los que presentaron mayores viscosidades, seguidos de los telequéricos y finalmente los multiuniones.

El hecho de que los polímeros telequéricos presenten mayor viscosidad puede deberse a que el volumen hidrodinámico de estos en solución es mas grande que el de los polímeros multiuniones. Lo cual se explicaría de la siguiente manera: si partimos del modelo propuesto por diversos autores, de la formación de agregados tipo flor, se tendría en el caso de los polímeros telequéricos, que un pétalo (unido por los extremos) tendría la longitud de toda la cadena polimérica, y donde de igual manera, una cadena polimérica tendería un “puente” para unir una flor con otra, de esta manera se forma una red de volumen mas grande que la formada por un polímero multiunión, ya que en este ultimo caso el agregado formado debería ser mas compacto, esto es, que la longitud de los pétalos tendrá una longitud menor, debido a que al interior de la cadena hay más grupos hidrófobos. De esta manera se explica que los polímeros combinados hayan presentado las viscosidades más grandes, debido a que poseen un volumen grande debido a los grupos hidrófobos de los extremos, y además un número más grande asociaciones debido a los grupos hidrófobos del interior de la cadena polimérica.

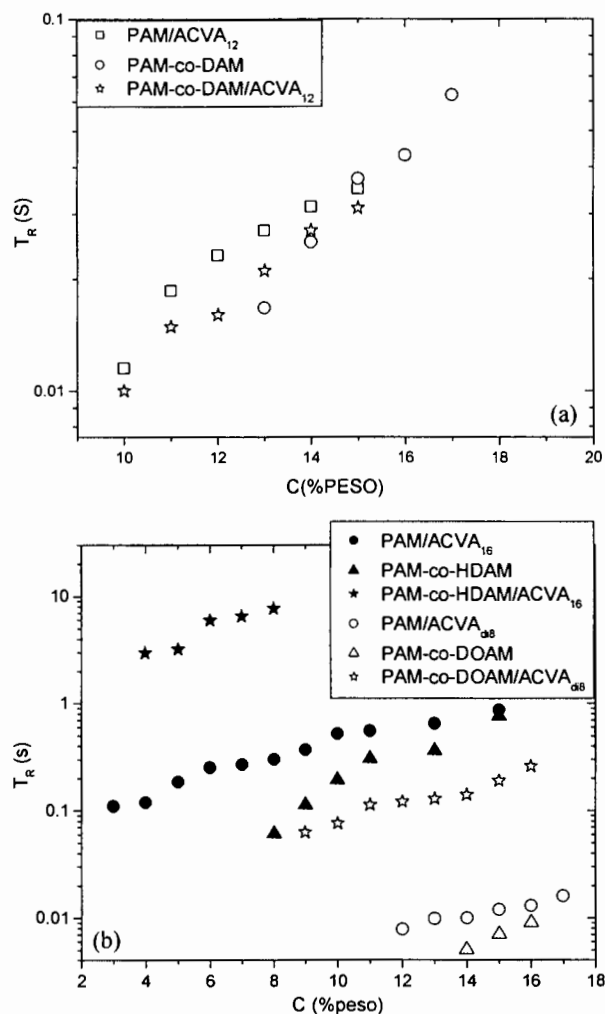


Figura 4.22 Variación del tiempo de relajación T_R en función de la concentración de polímero (a) familia 12 (b) familia di8 y familia 16.

La Figura 4.23 muestra la variación de G_0 en función de la concentración de polímero asociativo para las mismas muestras mostradas en la Figura 4.22. G_0 puede ser considerado como la cantidad de enlaces entre grupos hidrófobos presentes en el medio a un tiempo dado. Se puede observar como G_0 aumenta con la concentración en todos los casos. Donde se observa que la familia con modificaciones mono-sustituidas de 12 átomos de carbono, tuvo los módulos más pequeños. Los módulos más altos se presentaron para los polímeros combinados, donde la pendiente más pronunciada corresponde al polímero combinado PAM-co-HDAM/ACVA₁₆. En la Figura 4.23 (c) se observa un comportamiento similar que con el T_R ,

se tiene que los valores de G_0 más grandes corresponden a los polímeros combinados, seguidos del telequérico y finalmente el multiunión.

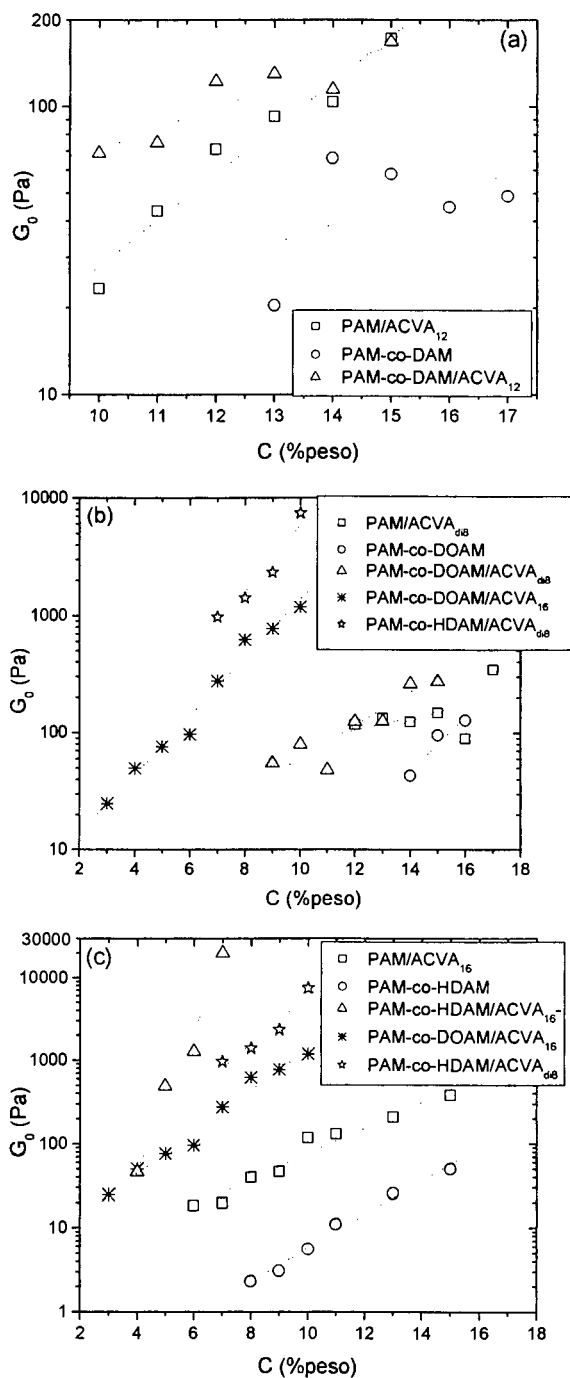


Figura 4.23. Variación de G_0 en función de la concentración para diferentes polímeros, (a) familia 12, (b) familia di8, (c) familia 16.

4.4 Comparación de la viscosidad en estado estacionario y la viscosidad compleja.

Para sistemas entrelazados la correlación entre mediciones en estado estacionario y oscilatorio esta generalmente descrita mediante el método empírico de Cox-Merz. Este consiste de comparar la viscosidad en estado estacionario como una función de la velocidad de corte, contra la viscosidad compleja como una función de la frecuencia angular. Para polímeros fundidos o soluciones, las dos viscosidades deberían coincidir. En particular el acoplamiento entre el plato newtoniano y el régimen pseudoplástico ocurre a $\gamma_c = \omega_c$, donde ω_c es la frecuencia a la cual $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ se cruzan una con otra. Sin embargo, usualmente la regla de Cox-Merz no es válida para fluidos con estructuras complejas. La Figura 4.24 muestra la variación de viscosidad como función de la velocidad de corte y frecuencia angular, para un par de soluciones del polímero multiunión PAM-co-DAM a una concentración de 13% en peso (a) y para el polímero telequérico PAM/ ACVA₁₂ a una concentración de 15% en peso (b), las dos soluciones se encuentran en el régimen semi-diluido no entrelazado. La comparación entre $\eta(\gamma)$ y $\eta^*(\omega)$ ilustrada en la Figura 4.24 (a) y (b), muestra que ambas curvas coinciden en el régimen newtoniano. Sin embargo este comportamiento solamente se presenta para algunas concentraciones, la mayoría de las muestras no lo presentan.

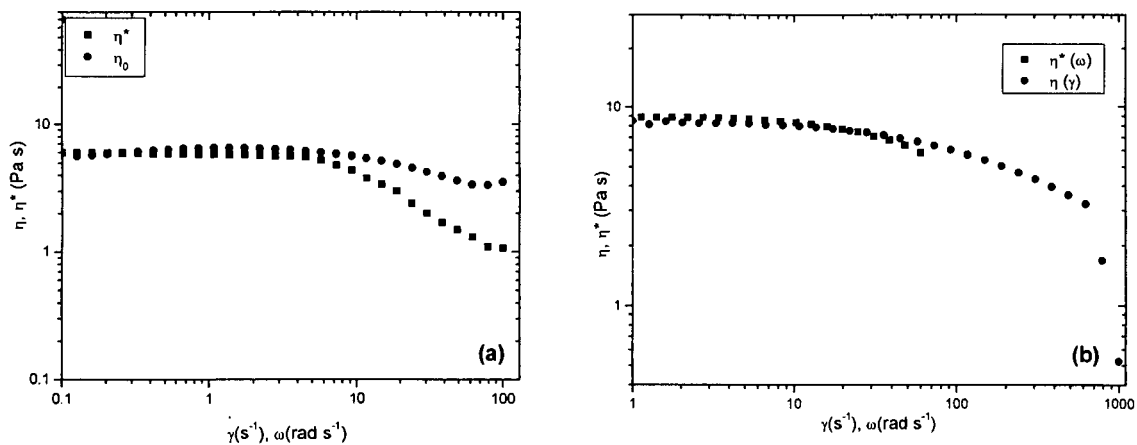


Figura 4.24. Variación de la viscosidad como función de la velocidad de corte y frecuencia (a) PAM-co-DAM (13 % en peso) (b) PAM/ ACVA₁₂ (15% en peso).

3.5 Referencias

1. J.F.Argiller, A.Audibert, J.Lecoutier, M.Moan, L. Rousseau, *Solution and absorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides*. Colloids and Surfaces A, 1996. **113**: p. 247-257.
2. H.M. Kopperud, F.K.Hansen, B. Nystrom, *Effect of surfactant and temperature on the rheological properties of aqueous solutions of unmodified and hydrophobically modified polyacrylamide*. Macromol. Chem. Phys., 1998. **199**: p. 2385-2394.
3. E. Volpert, J.Selb, F. Candau, *Associating behavior of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide*. Polymer, 1998. **39**: p. 1025-1033.
4. J.Ma, P.Cui, L.Zhao, R. Huang, *Synthesis and solution behavior of hydrophobic association water-soluble polymers containig arylalkyl group*. Eur. Polym. J., 2002. **38**: p. 1627-1633.
5. J. Ma, B.Liang, P. Cui, H. Dai, R. Huang, *Dilute solution properties of hydrophobically associating polyacrylamide: fitted by different equations*. Polymer, 2003. **44**: p. 1281-1286.
6. A.A. Abdala, A.E.Tonelli., S.A. Khan, *Modulation of Hydrophobic Interactions in Associative Polymers using Inclusion Compounds and Surfactants*. Macromolecules, 2003. **36**: p. 7833-7841.
7. Y.Feng, B.Grassi., L. Billon, A. Khoukh, J. Francois, *Effects of NaCl on steady rheological behavior in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide and its partially hydrolyzed analogues prepared by post-modification*. Polymer International, 2002. **51**: p. 939-947.
8. D-O Kim, C.D.Han, *Optical and Mechanical Rheometry of semiflexible main-chain Thermotropic liquid-crystalline polymers with varying pendant groups*. Macromolecules, 2000. **33**: p. 7922-7930.
9. J.Da, T.E.Hogen-Esch., *Poly(N,N-dimethylacrylamide)s with Perfluorocarbon pendent groups connected through poly(ethylene glycol) tethers give physical gels in organic solventes*. Macromolecules, 2003. **36**: p. 9559-9563.

10. Yu.A. Shashkina, Y.D.Zaroslov, V.A. Smirnov, O.E. Philippova, A.R.Khokhlov, T.A. Pryakhina, N.A. Churochkina, *Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration*. Polymer, 2003. **44**: p. 2289-2293.
11. L.Arment, D.Hunkeler, *Manifestation of Polyacrylamide Inverse-Emulsion Instabilities through Oscillatory Shear*. Langmuir, 2003. **19**: p. 7164-7172.
12. M. Pabon, J.Copart., J. Selb, F. Candau, *Synthesis in inverse emulsion and properties of water-soluble associating polymers*. J. of App. Polym. Sci, 2002. **84**: p. 1418-1430.
13. G.L Smith, C.L.McCormick., *Water-soluble polymers.80. Rheological and photophysical studies of pH-responsives Terpolymers containing hydrophobic twin-tailed acrylamide monomers*. Macromolecules, 2001. **34**: p. 5579-5586.
14. G.O. Yahaya, A.A.Abdala, S.A. Ali, B.F. Abu-Sharkh, E.Z. Hamad, *Solution behavior of hydrophobically associating water-soluble block copolymers of acrylamide and N-benzylacrylamide*. Polymer, 2001. **42**: p. 3363-3372.
15. G. L. Smith, C.L.McCormick., *Water-soluble polymers.79. Interaction of Microblock twin tailed acrylamido terpolymers with anionic,cationic, and nonionic surfactants*. Langmuir, 2001. **17**: p. 1719-1725.
16. F. Candau, J.Selb, *Hydrophobically-midified polyacrylamides prepared by micellar polymerization*. Adv.Colloid Interface Sci., 1999. **79**: p. 149-172.
17. M. Pabon, J.-M.Copart., J. Selb, F. Candau, *Synthesis in Inverse Emulsion and Associating Behavior of Hydrophobically Modified Polyacrylamides*. J. of App. Polym. Sci, 2004. **91**: p. 916-924.
18. J. Philip, G.Gnanaprakash., T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, B. Raj, *Three Distinct Scenarios under Polymer, Surfactant, and Colloidal Interaction*. Macromolecules, 2003. **36**: p. 9230-9236.
19. MR Caputo, J.Selb, F. Candau, *Effect of temperature on the viscoelastic behaviour of entangled solutions of multisticker associating polyacrylamides*. Polymer, 2004. **45**: p. 231-240.
20. K. Sadeghy, D.F.James, *Elasticity of associative polymer solutions and slip at high shear stress*. J. Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000. **90**: p. 127-158.

21. T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, *Network and its consequences for the physical behavior of associating polymers in solution*. Colloids and Surfaces A, 1996. **112**: p. 97-116.
22. B. Kaffashi, M. Barmar, J. Eyvani, *The steady state and dynamic rheological properties of telechelic associative polymer solutions*. Colloids and Surfaces A, 2005. **254**: p. 125-130.
23. H. Bu, A-L. Kjoniksen., A. Elgsaeter, B. Nystrom, *Interaction of unmodified and hydrophobically modified alginate with sodium dodecyl sulfate in dilute solution Calorimetric, rheological, and turbidity studies*. Colloids and Surfaces A, 2006.
24. R.J. English, J.H. Laurer, R. J. Spontak, S.A. Khan, *Hydrophobically modified associative Polymer solutions: Rheology and microstructure in the presence of nonionic surfactants*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002. **41**: p. 6425-6435.
25. H. Tan, K.C. Tam, V. Tirtaatmajda, R.D. Bassett, *Extensional properties of model hydrophobically modified alkali-soluble associative (HASE) polymer solutions*. J. Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000. **92**: p. 167-185.
26. W.P. Seng, K.C. Tam., R.D. Jenkins, *Rheological properties of model alkali-soluble associative (HASE) polymer in ionic and non-ionic surfactant solutions*. Colloids and Surfaces A, 1999. **154**: p. 365-382.
27. A.A. Abdala, W. Wu, K.R. Olesen, R.D. Jenkins, A.E. Tonelli, S.A. Khan, *Solution rheology of hydrophobically modified associative polymers: Effects of backbone composition and hydrophobe concentration*. Journal of Rheology, 2004. **48**: p. 979-994.
28. E.J. Jiménez-Regalado, J. Selb, F. Candau, *Viscoelastic Behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains*. Macromolecules, 1999. **32**: p. 8580-8588.

Capítulo V:
***Interacciones Polímero-
Surfactante***

5.1 Interacciones polímero-surfactante

La industria de los recubrimientos esta tratando progresivamente de evitar el uso de solventes por razones de seguridad ambiental y de salud. Formular un látex requiere cuidadosos ajustes reológicos. Las pinturas base-agua son dispersiones complejas que contienen diferentes compuestos que pueden interactuar con espesantes asociativos e influenciar el comportamiento reológico. Para un mejor entendimiento de estos sistemas, es constructivo empezar por estudiar sistemas simples, por ejemplo, el sistema acuoso conteniendo polímeros asociativos y surfactantes presentes en las pinturas. Estos sistemas encuentran aplicaciones en otros dominios tales como detergentes, cosméticos, recuperación de petróleo, preparaciones farmacéuticas y procesos de polimerización.

La adición de surfactantes a soluciones de polímeros asociativos ha demostrado tener efectos dramáticos sobre las propiedades reológicas del medio porque los enlaces micelares de polímeros asociativos representan dominios de alta afinidad para las interacciones con surfactantes [1-22]. En muchos casos, se ha encontrado que este efecto es fuertemente dependiente de la naturaleza y del nivel de adición del surfactante. Algunas veces hay un intervalo de concentraciones donde la separación de fases ocurre dentro de una nata poco viscosa y un precipitado de hidrogel viscoelástico. Generalmente se observa un incremento en la viscosidad cuando se adiciona un surfactante, llegando a un máximo en la concentración del mismo seguido de un dramático descenso de las propiedades viscoelásticas a altas concentraciones de surfactante. Este comportamiento se ha atribuido al hecho de que las moléculas de surfactantes añadidas permiten la formación de más dominios hidrófobos y la formación de micelas surfactante-polímero. Como resultado, la distancia promedio entre micelas disminuye. Esto permite la conversión de cadenas enlazadas a cadenas entrelazadas y el reforzamiento de redes con sus correspondientes cambios de viscosidad, hasta llegar a una concentración óptima de surfactante. La disminución de viscosidad observada por encima de esta concentración de surfactante se atribuye a un incremento en el número de micelas de surfactante que pierden la probabilidad de encontrarse con un grupo hidrófobo de una cadena de polímero diferente en una micela dada, y así la red se dispersa y los grupos hidrófobos se solubilizan por el surfactante. Una vez que las redes se desintegran los polímeros asociativos

se comportan de una manera esencialmente idéntica a los polímeros hidrosolubles (Figura 5.1).

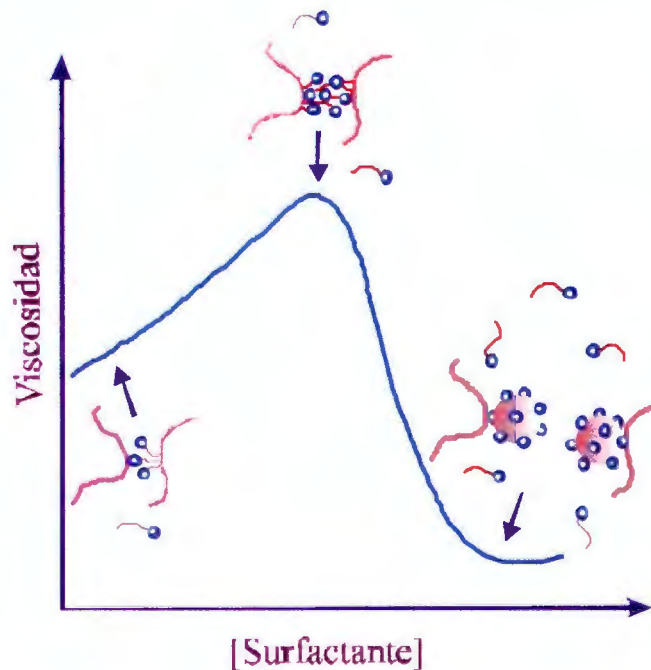


Figura 5.1. Ilustración de los efectos de agregados micelares formados con surfactante a partir de una solución semidiluida de un polímero hidrófobamente modificado [23].

Como se menciona anteriormente, el propósito de hacer un estudio de interacciones polímero-surfactante, es un paso inicial, al cual podría seguir el análisis en presencia de una emulsión, donde, las interacciones polímero-surfactante en la presencia de coloides son mucho más complicadas. Pueden existir tres situaciones diferentes, dependiendo de la naturaleza del polímero, la interfase y el surfactante:

- i. En el primer caso, el polímero y el surfactante no son acomplejados pero ambos absorben en la interfase, donde habrá competencia por los sitios superficiales.
- ii. En el segundo caso el polímero y el surfactante forman un complejo pero solo uno absorbe en la interfase. Las especies no absorbidas quizás se acomplejan con las especies absorbidas, así llegarán a atacar efectivamente en la interfase. Allí habrá una competencia entre el complejo polímero-surfactante y la solución compleja.

- iii. En el tercer caso, el polímero y el surfactante absorberán en la interfase y formaran una solución compleja. Así, ellos pueden adsorber como un complejo directamente de la solución y adsorber individualmente. [15, 24]

Para una cadena simple de surfactante formando pequeñas micelas esféricas (Figura 5.2), el resultado típico de un incremento en la concentración de surfactante es que se observa un máximo en la viscosidad a una concentración de surfactante cerca de la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante puro. El hecho de que tal máximo ha sido observado para muchas combinaciones químicas diferentes de polímeros hidrófobamente modificados y surfactante implica una universalidad en el mecanismo molecular.[7] Si la suposición de que una cantidad similar de surfactante agregada esta relacionada a la viscosidad máxima es correcto, esto puede implicar que la estructura de la red es también similar y que la diferencia en viscosidad entre los diferentes surfactantes se debe esencialmente a los tiempos de vida de los cruces de mezclas micelares, mas adelante se mencionarán algunos resultados reportados al respecto.[23, 25-27]

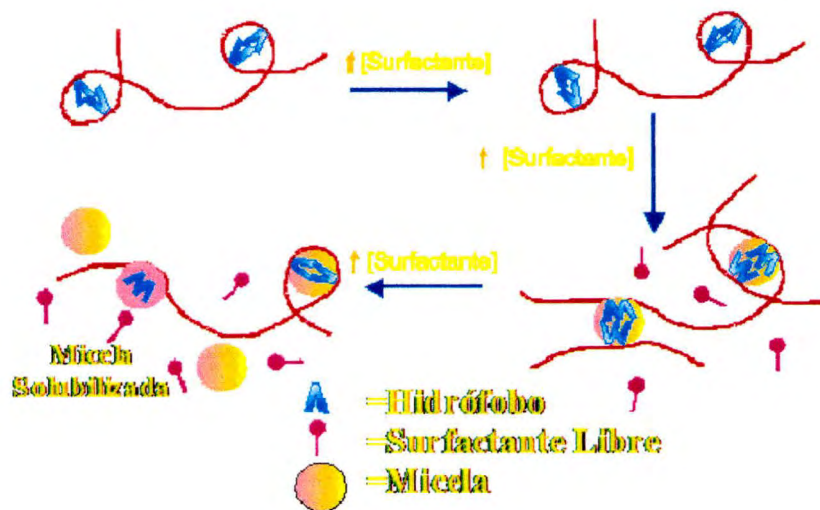
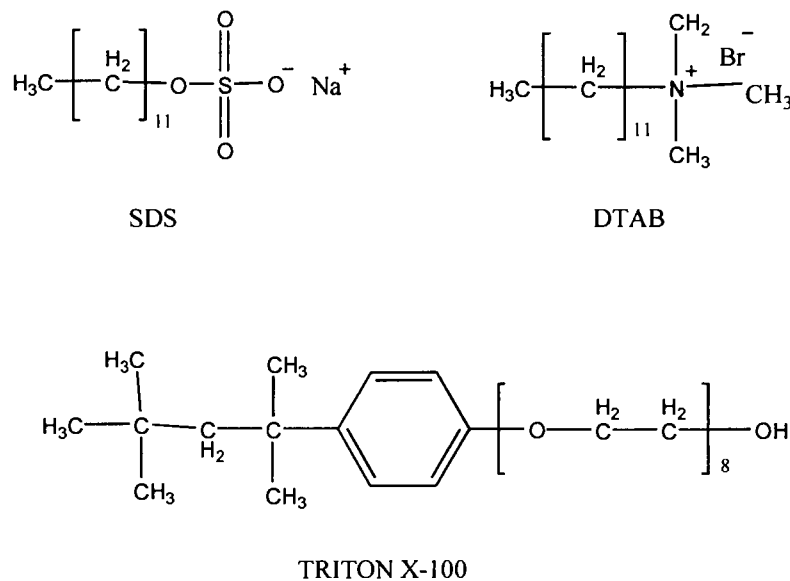


Figura 5.2. Representación de la interacción polímero-surfactante [7]

5.2 Análisis del efecto de surfactantes

Se evaluó la adición de tres surfactantes (Esquema 5.1): dodecil sulfato de sodio SDS (aniónico), Bromuro de dodecil trimetil amonio DTAB (catiónico) y Polioxietileno (10) iso octil fenil eter TRITON X-100 (no-iónico) a las soluciones acuosas de dos familias de polímeros asociativos, (lineales con cadena hidrocarbonada de 16 átomos de carbono y disustituidos con 8 átomos de carbono en sus cadenas), de los cuales la síntesis y caracterización fue descrita en el capítulo 3.



Esquema 5.1. Estructuras de los surfactantes SDS, DTAB y TRITON X-100

5.2.2 Preparación de Muestras

Las soluciones acuosas fueron preparadas de la siguiente manera: Soluciones acuosas de polímero puro fueron preparadas a la concentración deseada (2, 4 y 6 % en peso) en agua desionizada, y fueron agitadas lentamente por dos días. Se agregaron las cantidades de SDS (Fluka), DTAB (Aldrich) y TRITON X-100 (Aldrich) de acuerdo a los cálculos realizados para alcanzar las concentraciones mas altas (30 mM), estas se agitaron por 1 día y con ellas se hicieron las diluciones correspondientes (0.1 a 25 mM). La concentración micelar critica (CMC) y número de agregación (N_{ag}) del SDS a 25 °C son : CMC = 8 mM, N_{ag} = 75, del

DTAB a 25°C son $CMC = 16 \text{ mM}$, $N_{ag} = 63$, y del TRITON X-100, $CMC = 0.92 \text{ mM}$, $N_{ag} = 123$. [15]

Las soluciones de polímero con surfactante fueron evaluadas en régimen estacionario y oscilatorio en un reómetro Paar Physica UDS200 equipado con geometrías: doble gap, y cono-plato (diámetro de 50mm y ángulo de 2°), la elección de la geometría adecuada dependió de la viscosidad de la muestra, la temperatura de medición fue de $25 \pm 0.05 \text{ °C}$.

5.3 Resultados y Discusión

5.3.1 Estudio reológico en régimen estacionario

5.3.1.1 Viscoelasticidad No-Lineal

La viscosidad en función de la velocidad de corte, es fuertemente dependiente de la localización de los grupos hidrófobos. Sistemas con $C \gg C^*$ (típicamente $C \geq 5C^*$) exhiben el comportamiento clásico de sistemas poliméricos viscoelásticos, esto es, un plato newtoniano, seguido de un comportamiento pseudoplástico, tal como se muestra en la Figura 5.3 (a) y (b), para el copolímero multiunión PAM-co-HDAM a 6% en peso, a diferentes concentraciones de SDS y DTAB.

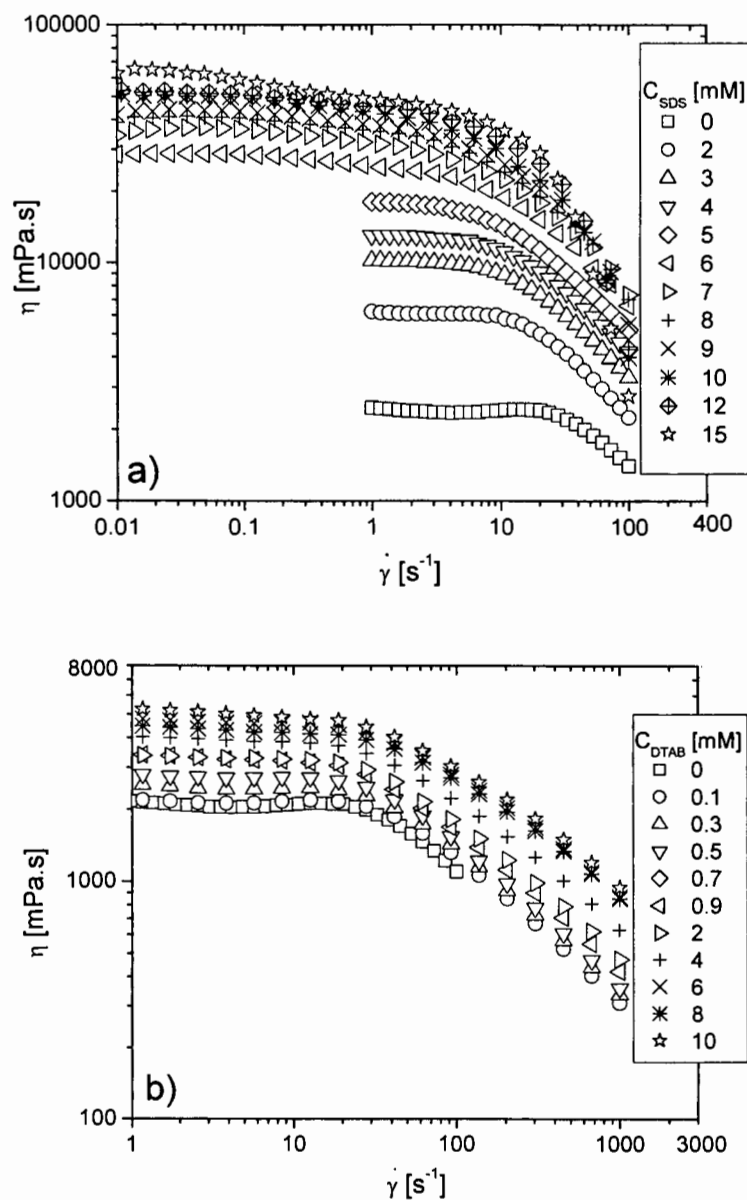


Figura 5.3. Viscosidad en función de velocidad de corte para una solución acuosa a 6% del polímero PAM-co-HDAM a las concentraciones de SDS (a) y DTAB (b) indicadas.

En sistemas con $C^* \leq C \leq 5C^*$, la variación de viscosidad en función de la velocidad de corte, muestra un comportamiento típico de sistemas asociados, esto es, que presentan un pronunciado efecto reo-espesante seguido por el pseudo-plástico. Tal es el caso para el polímero telequérico PAM/ACVA₁₆, a 6% en peso, a diferentes concentraciones de DTAB y SDS Figura 5.4 (a) y (b).

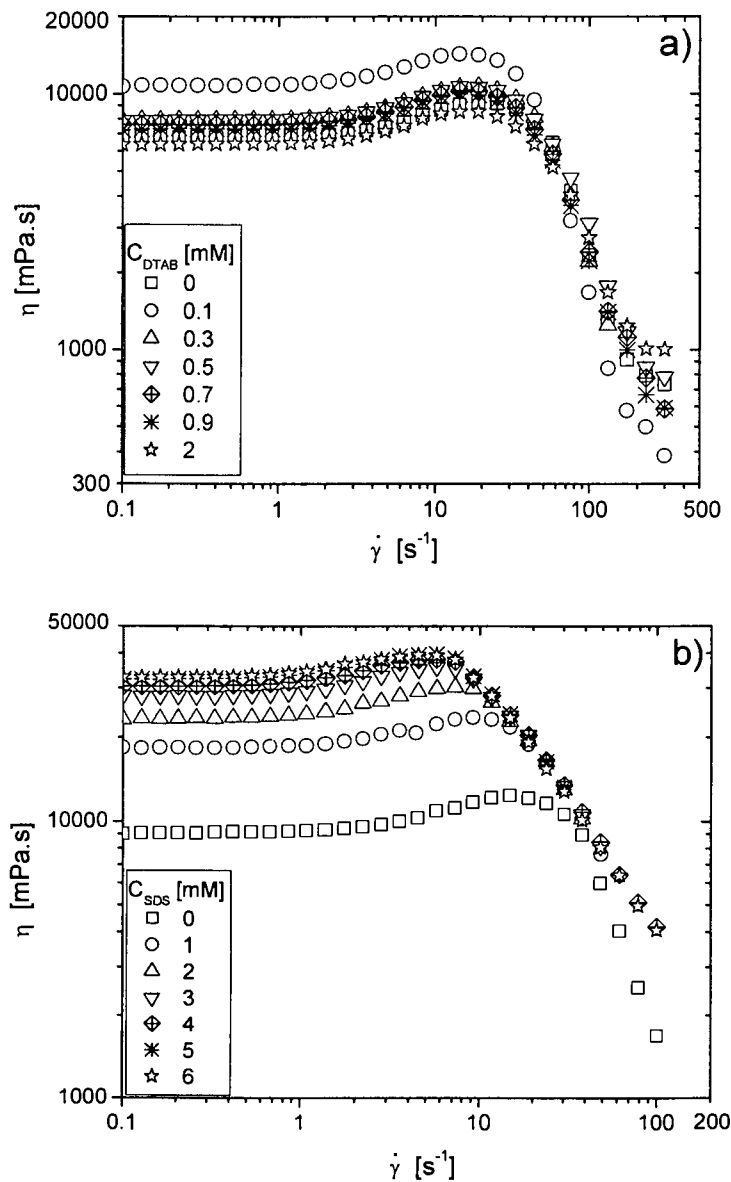


Figura 5.4. Viscosidad en función de velocidad de corte para una solución acuosa a 6 % del polímero PAM/ACVA₁₆ a las concentraciones de DTAB (a) y SDS (b) indicadas.

El mismo comportamiento lo tiene el polímero PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ a 2% en peso, a diferentes concentraciones de SDS (Figura 5.5).

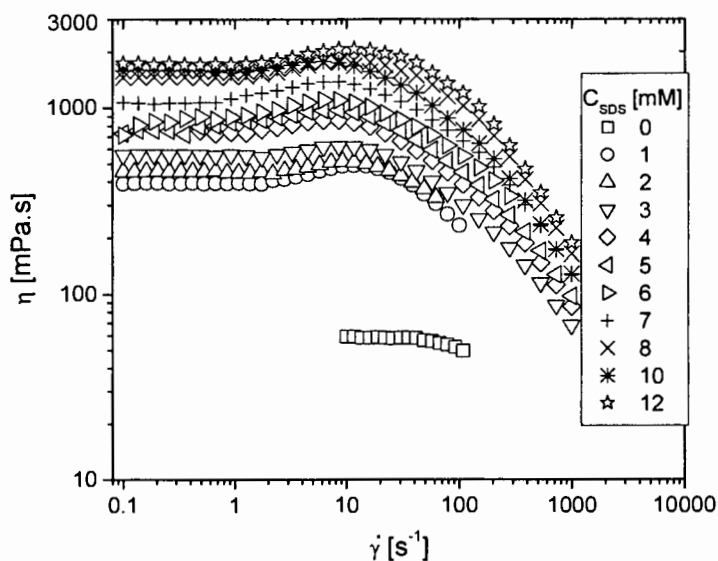


Figura 5.5. Viscosidad en función de velocidad de corte para una solución acuosa a 2 % del polímero PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ a las concentraciones de SDS indicadas.

Como se observo en todos los polímeros asociativos presentados, la viscosidad pasa por un máximo, y este máximo se localiza arriba o abajo de la CMC del surfactante que en este caso fueron el SDS y el DTAB ($CMC_{SDS} = 8 \text{ mM}$ y $CMC_{DTAB} = 16 \text{ mM}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) dependiendo del tipo de polímero (telequético, multiuniones o combinado), la existencia de este máximo (el cual se le conoce como $C_{S,máx}$) se explica de la siguiente manera:

- (i) A bajas concentraciones de surfactante, ($C_S < C_{S,máx}$), no hay construcción cooperativa del surfactante con las partes hidrófobas que da como resultado la formación de ambos agregados, mezclas unifuncionales y plurifuncionales. En un agregado de mezcla unifuncional, solamente una o dos partes hidrófobas pertenecientes a la misma molécula de polímero son incorporadas. Esta mezcla de agregados no contribuye a la alta frecuencia elástica del sistema. Un agregado de mezcla plurifuncional, contiene algunas partes hidrófobas de diferentes cadenas y, por lo tanto, actúa como un entrelazamiento. La segunda puede ser obtenida por un efecto puente del surfactante en algunas secuencias asociativas inicialmente aisladas, o por puentes del surfactante en un entrecruzamiento preexistente. En

ambos casos, esta da como resultado un fuerte aumento de la viscosidad del sistema.

- (ii) A altas concentraciones de surfactante, ($C_S > C_{S,m\acute{a}x}$), el surfactante satura los sitios hidrófobos, solubilizándolos, por lo que la red polimérica se dispersa y se observa una disminución de la viscosidad.

5.3.1.2 Viscosidad a esfuerzos de corte cero (η_0)

Esta fue determinada por extrapolación de la viscosidad aparente a velocidades de corte cero, en los experimentos en régimen estacionario.

La Figura 5.6 muestra la variación de η_0 en función de la concentración en SDS (C_{SDS}), para el homopolímero no modificado a diferentes concentraciones de polímero (2, 4 y 6 % en peso). Se puede observar que la viscosidad presenta un comportamiento newtoniano en función de la concentración en SDS a todas las concentraciones en polímero estudiadas, es decir que la cantidad de SDS agregado no modificó las propiedades viscosas de las muestras. Debido a la ausencia de partes hidrófobas para interactuar.

El mismo comportamiento tiene el homopolímero con el DTAB y el TRITON, como se muestra en las Figuras 5.7 y 5.8, es decir, la viscosidad no se ve afectada por la adición de uno u otro surfactante.

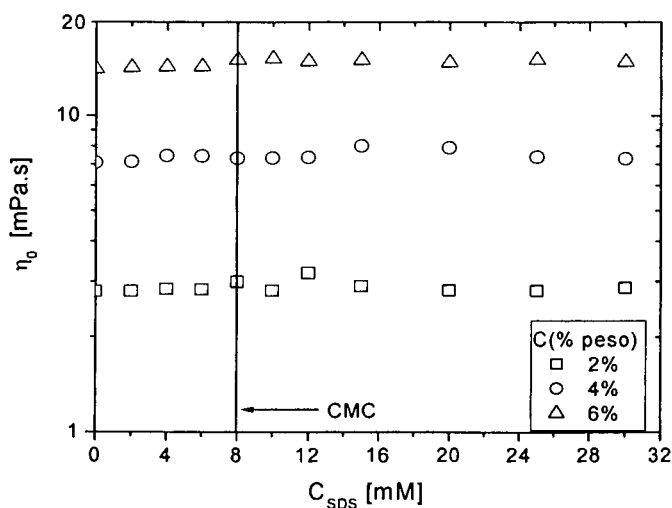


Figura 5.6. Variación de η_0 en función de C_{SDS} para el homopolímero PAM a diferentes concentraciones de polímero.

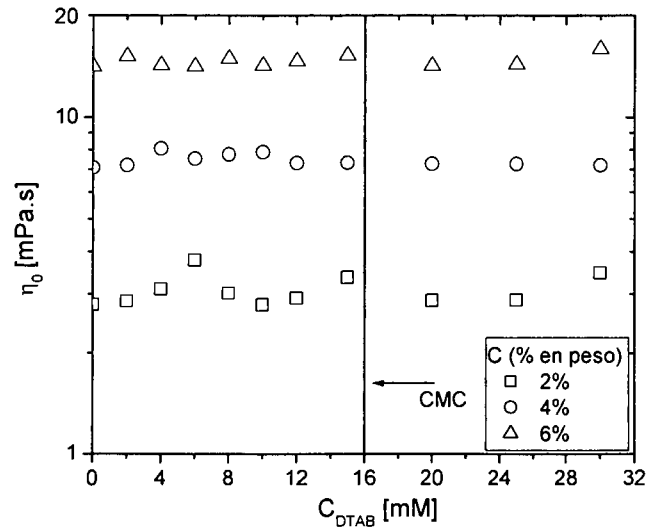


Figura 5.7 Variación de η_0 en función de C_{DTAB} para el homopolímero PAM a diferentes concentraciones de polímero.

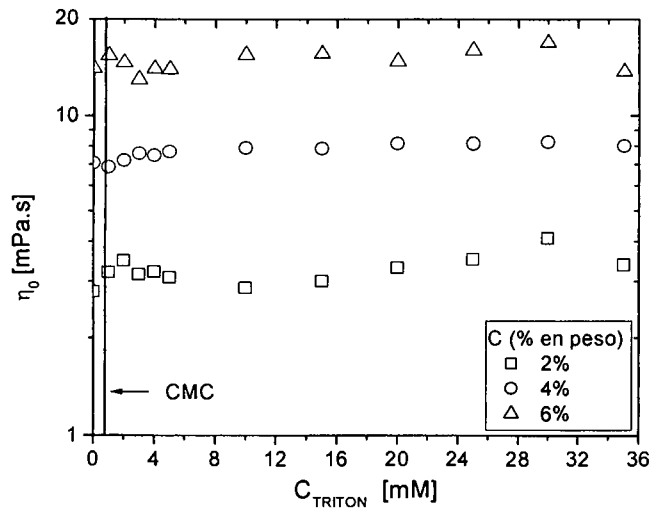


Figura 5.8 Variación de η_0 en función de C_{TRITON} para el homopolímero PAM a diferentes concentraciones de polímero.

Para el polímero telequérico PAM/ACVA₁₆ el efecto de la adición de surfactante se muestra en las Figuras 5.9 (a), (b) y (c), para el SDS, DTAB y TRITON respectivamente. A diferencia del nulo efecto de los surfactantes en viscosidad con el homopolímero PAM, en este polímero telequérico se observa un aumento en la viscosidad de las soluciones como consecuencia de la adición de surfactante. En donde el mejor efecto espesante lo tiene el SDS (Figura 5.9(a)), para el cual el máximo de viscosidad se desplaza a C_{Smax} menores que la CMC del surfactante puro en agua, siendo estas 3, 5 y 6 mM para las soluciones a 2, 4 y 6% respectivamente (este máximo se desplaza a mayores concentraciones de SDS al aumentar la concentración del polímero). Después de este máximo, se aprecia una disminución de la viscosidad; esto es, que el surfactante esta solubilizando las partes hidrófobas antes de formar micelas, esto a concentraciones menores a la CMC, lo cual puede deberse a la baja cantidad de grupos hidrófobos en el medio. Por consiguiente, a bajas concentraciones de surfactante se produce una disminución de la viscosidad. Es importante hacer notar que después de una concentración de SDS de 20mM (a 2 y 4% en peso de polímero), la viscosidad de la solución ya no varia, llegando aproximadamente a los valores de viscosidad del homopolímero, los cuales son representados en la grafica con las figuras rellenas (cuadro = 2%, circulo = 4%, y triangulo = 6%), de lo anterior se puede inferir que después de esa concentración de surfactante (20mM), todas las partes hidrófobas han sido solubilizadas, y que las interacciones entre grupos hidrófobos son mínimas o posiblemente hasta inexistentes. En cuanto a la relación η_{Cmax}/η_{Co} , (donde η_{Cmax} es la viscosidad máxima a una concentración de surfactante y η_{Co} es la viscosidad de la solución sin surfactante) esto es, el aumento de la viscosidad de la solución sin surfactante con respecto a la viscosidad máxima, fue de 2.4, 5 y 3.6 para 2,4 y 6% en peso de polímero, respectivamente. Hernández-Valdez [28] obtuvo resultados similares para el polímero PAM/ACVA₁₆, con SDS, encontró que “el máximo de viscosidad se presenta a concentraciones inferiores a la CMC del tensoactivo y, además, ese máximo se ve desplazado a valores más altos de C_{SDS} cuando se aumenta la concentración de polímero”.

Para el caso del DTAB (Figura 5.9 b), se observa que no tiene ningún efecto espesante ya que aun a concentraciones pequeñas (0.1-0.9mM) no hay aumento en la viscosidad en las soluciones a 2 y 4% en peso, y en la solución a 6% hay apenas un ligero incremento de la viscosidad, a una C_{DTAB} muy baja ≈ 0.1 mM. De igual manera se presenta una disminución de la viscosidad mucho antes de la CMC del DTAB puro en agua, también se observa como a altas concentraciones de DTAB se tienen viscosidades similares a las del homopolímero - representados en la grafica con las figuras rellenas (cuadro = 2%, circulo = 4%, y triangulo = 6%)-, reforzando nuestra inferencia, de que a esas concentraciones de surfactante ya no hay interacciones entre grupos hidrófobos. El mismo comportamiento se observó con el surfactante TRITON (Figura 5.9 c), dado que aun a concentraciones muy bajas (0.01-0.09 mM) no se observó el incremento de la viscosidad para ninguna de las tres soluciones preparadas. Sin embargo tampoco hay una fuerte disminución, la cual si se observa después de la CMC del TRITON. Esta disminución puede deberse a que el TRITON forma micelas a bajas concentraciones, por lo que a concentraciones cercanas a esta, se empiezan a solubilizar las partes hidrófobas, y aunado a que en este caso el polímero tiene solo 2 partes hidrófobas por cadena, es lógico que la disminución de viscosidad se de a muy bajas concentraciones de surfactante. Smith y McCormick [7], evalúan la viscosidad en función de la concentración de TRITON, y encuentran un comportamiento en forma de campana, una curva muy estrecha, en donde la viscosidad máxima y la disminución de la misma, se da en un intervalo de concentraciones bajas, menores a 5mM.

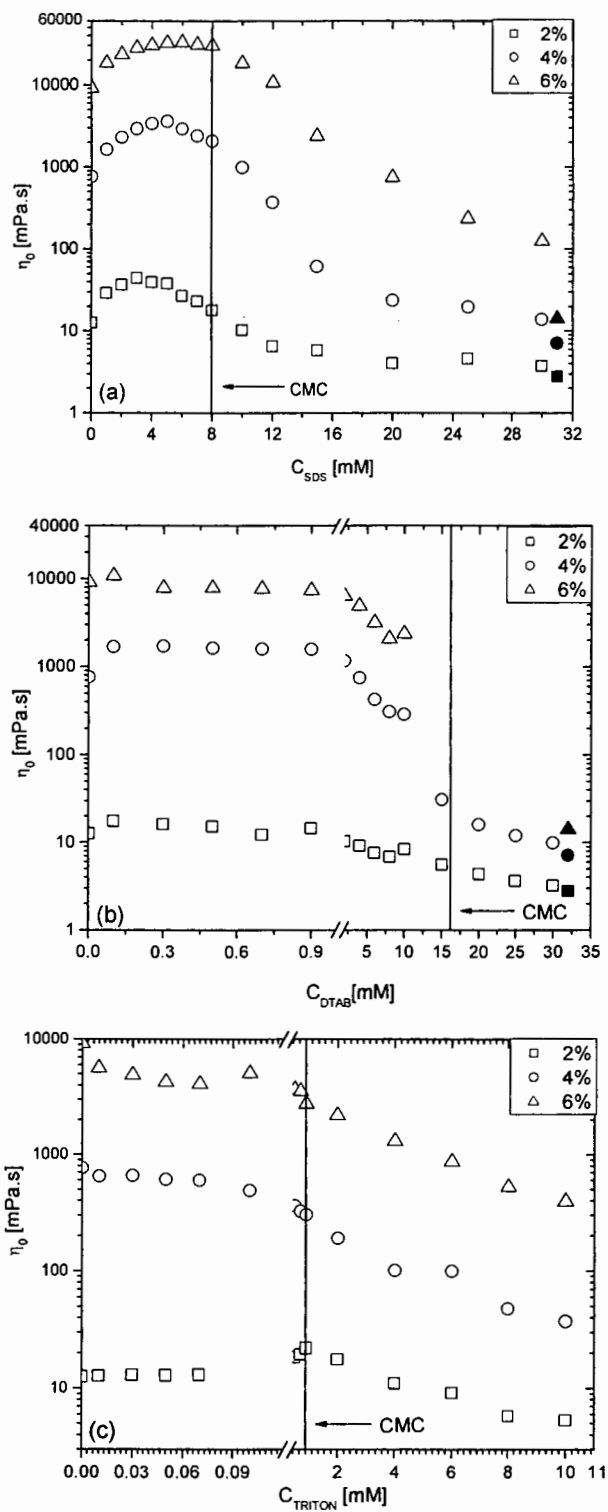


Figura 5.9 Variación de η_0 en función de C_{SDS} (a), C_{DTAB} (b) y C_{TRITON} (c) para el polímero telequérico PAM/ACVA₁₆ a diferentes concentraciones de polímero

En las Figuras 5.10 (a), (b) y (c) se muestra la variación semi-logarítmica de la viscosidad de las soluciones en función de la concentración de SDS, DTAB y TRITON respectivamente, del copolímero multiunión PAM-co-HDAM. Se observa que el SDS tiene mejor poder espesante comparado con el DTAB y el TRITON. En la Figura 5.10 (a) este aumento de la viscosidad es excesivamente notorio para la solución a 4%, la cual tiene una relación $\eta_{C_{max}}/\eta_{Co} = 162$ a una $C_{SDS} \approx 15\text{mM}$, esto es, un aumento de más de dos ordenes. Las $C_{S_{max}}$ se presentaron en 8, 15 y 15 mM, para 2, 4 y 6% en peso, respectivamente. Si se comparan estos valores con el polímero anterior (Figura 5.9 a), se observa que los valores de $C_{S_{max}}$ se desplazaron a mayores concentraciones ($\geq \text{CMC}$), esto es debido a que en este caso, el polímero contiene un número más grande de grupos hidrófobos, aproximadamente 10 por cadena, de esta manera se explica que sean necesarias más moléculas de surfactante para favorecer y/o soportar las uniones hidrófobas, y alcanzar un máximo, y consecuentemente, será a altas concentraciones de SDS que se da la disminución de la viscosidad. Cabe mencionar que en este caso la viscosidad de las soluciones no alcanzó los valores de la viscosidad del homopolímero -representados en la gráfica con las figuras rellenas (cuadro = 2%, círculo = 4%, y triángulo = 6%)- en el intervalo de concentraciones estudiadas, no obstante, pueden ser que a concentraciones más altas de las evaluadas, se presenten valores similares a los del homopolímero; lo anterior también se atribuye a que el número de grupos hidrófobos por macromolécula es mayor que en caso anterior.

El DTAB tiene un ligero poder espesante sobre las soluciones (Figura 5.10(b)), donde las $C_{S_{max}}$ se presentan a 15, 10 y 10 mM, a 2, 4 y 6% en peso de polímero, respectivamente, siendo el aumento más marcado el de 4% con una relación $\eta_{C_{max}}/\eta_{Co} = 26$. En este caso las $C_{S_{max}} < \text{CMC}$ del DTAB puro en agua. Para las soluciones a 4 y 6% se da una disminución de la viscosidad antes de la CMC, esto es que el DTAB está solubilizando las partes hidrófobas antes de formar micelas, de igual manera que en la Figura 5.10(a) se señalan las viscosidades del homopolímero, las cuales tampoco son alcanzadas por las de las soluciones con DTAB, debido probablemente a que se necesitan mayores concentraciones de surfactante para que no haya interacciones entre grupos hidrófobos.

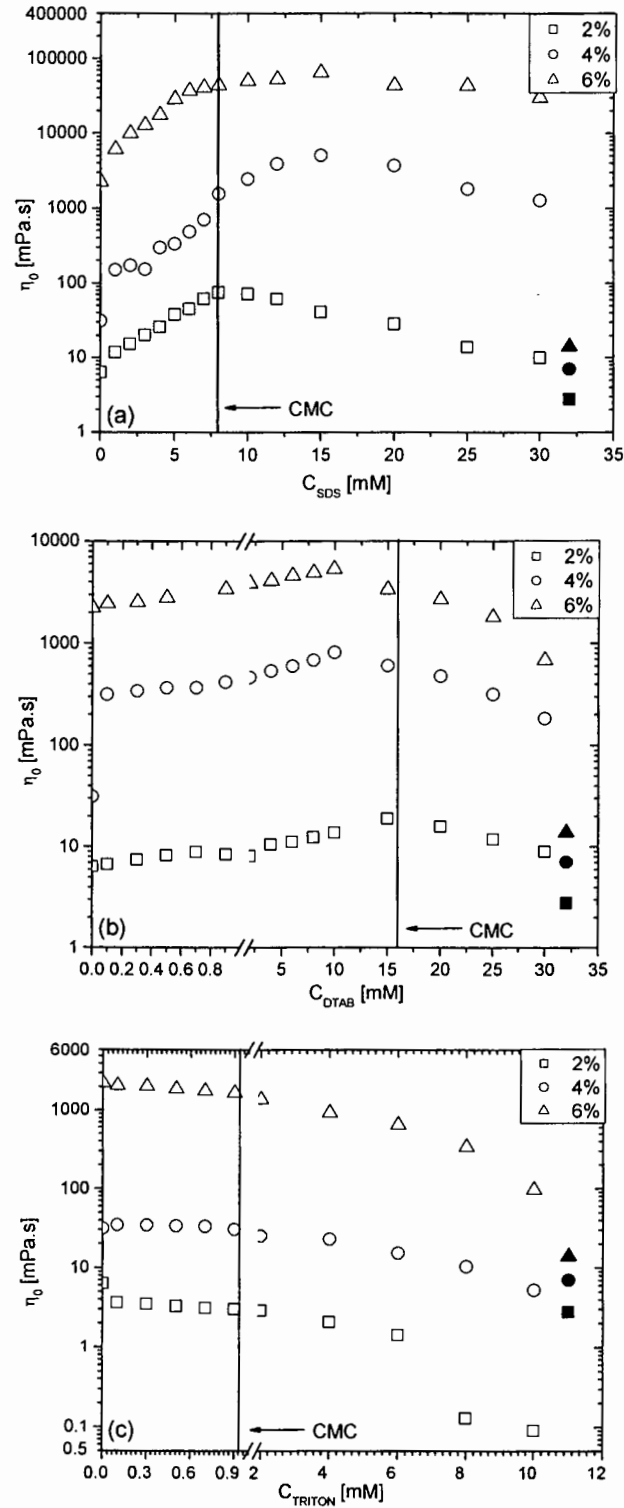


Figura 5.10 Variación de η_0 en función de la C_{SDS} (a), C_{DTAB} (b) y C_{TRITON} (c) para el polímero multiunión PAM-co-HDAM a diferentes concentraciones de polímero.

Finalmente, se aprecia que aun a concentraciones muy bajas de TRITON (Figura 5.10 c) no se logra apreciar el aumento en la viscosidad a ninguna de las tres concentraciones de polímero, por el contrario esta empieza a disminuir, posiblemente esto se deba a que a bajas concentraciones empieza a formar micelas ($CMC=0.92mM$), las cuales aceleran el proceso de ruptura de las asociaciones entre grupos hidrófobos.

Debido a que en este caso (PAM-co-HDAM) como en el anterior (PAM/ACVA₁₆) no se obtuvieron los resultados esperados con este surfactante, se descartó para los siguientes polímeros.

Para el polímero combinado PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ se analizó la adición de SDS y DTAB (Figuras 5.11 a y b), en este caso solo se analizó a una sola concentración de polímero, que fue 2%, ya que arriba de esta, la viscosidad del polímero solo en solución era muy grande y no era confiable la dispersión del surfactante en ella. Donde el SDS (Figura 5.11 a) tuvo un aumento muy significativo en la viscosidad de la solución, con una relación de $\eta_{C_{max}}/\eta_{Co} = 29$, la cual resulta importante debido a que el polímero esta al 2%, entonces este valor de η_{max} , se puede explicar en función de la estructura del polímero, el cual posee en promedio 13 grupos hidrófobos al interior de la cadena, mas 2 en los extremos, se tienen alrededor de 15 grupos hidrófobos por cadena. De esta manera se tiene que independientemente de la ubicación de los grupos hidrófobos, la cantidad de ellos determina la C_{Smax} , es decir, las C_{Smax} , para los polímeros presentados hasta este punto, a 2% fueron, 3, 8 y 12 correspondientes al PAM/ACVA₁₆ (2 grupos hidrófobos por cadena), PAM-co-HDAM (9 grupos) y PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ (15 grupos), es claro que la C_{Smax} se desplaza a valores mayores al aumentar el número de hidrófobos por cadena polimérica.

El DTAB tuvo un pobre poder espesante (Figura 5.11 b), logrando apenas doblar el valor de la viscosidad inicial de la solución. Se aprecia una disminución a bajas concentraciones del surfactante, debajo de la CMC. Las C_{Smax} para las soluciones a 2% en peso con DTAB, fueron 0.1, 15 y 6 mM correspondientes al PAM/ACVA₁₆(2 grupos hidrófobos), PAM-co-HDAM (9 grupos hidrófobos), PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ (15 grupos hidrófobos); se nota que en este caso, no hay una relación entre las C_{Smax} con respecto al número de hidrófobos por cadena, como ocurrió con el SDS.

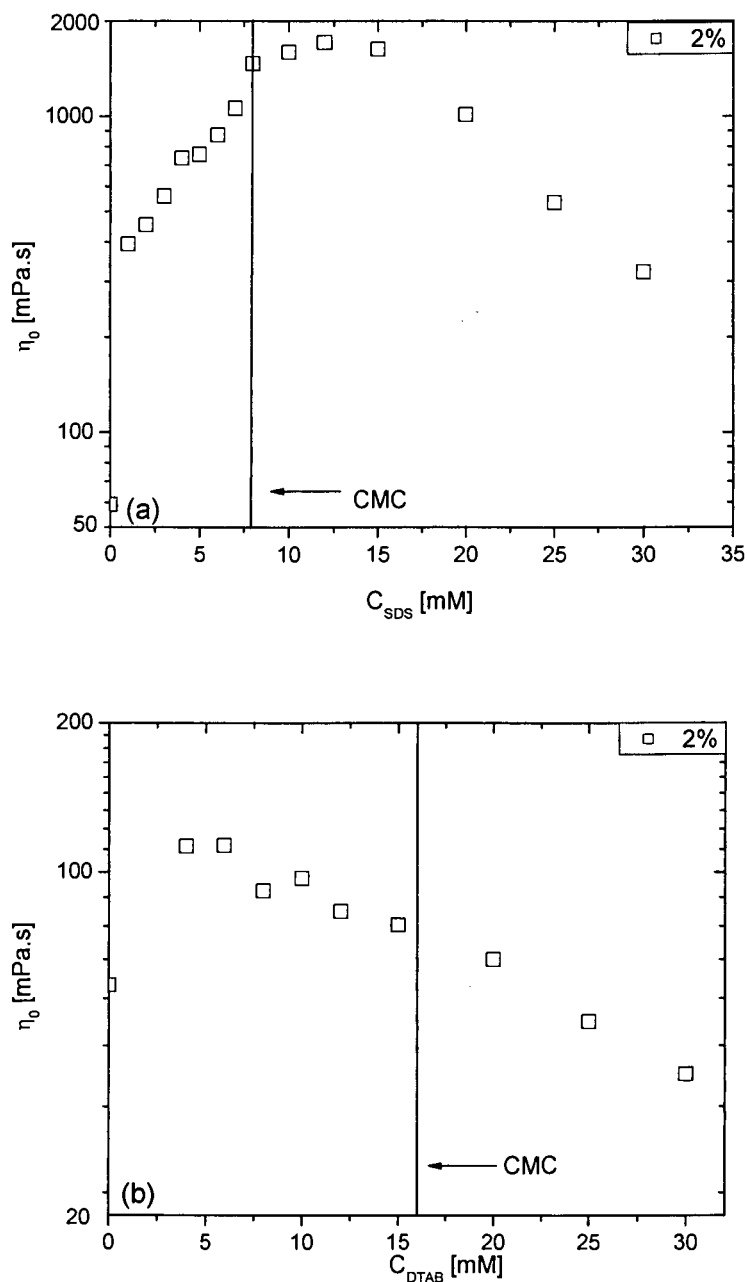


Figura 5.11 Continuación. Variación de η_0 en función de C_{SDS} (a) y C_{DTAB} (b) para el polímero PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ a diferentes concentraciones de polímero.

Hasta aquí, se han analizado los resultados de las interacciones de SDS, y DTAB con polímeros que contienen modificaciones de cadenas hidrocarbonadas lineales de 16 carbonos; a continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de los polímeros con modificaciones de cadenas di-sustituidas de 8 carbonos.

El efecto del SDS y del DTAB, sobre el polímero telequelico PAM/ACVA_{di8}, se muestra en las Figuras 5.12 (a) y (b) respectivamente.

Para este polímero la C_{Smax} , tanto a 2 y 4% es 8mM, la cual coincide, con el valor de la CMC del SDS puro en agua, con una $\eta_{Cmax}/\eta_{Co} = 2$ y 7 mM, respectivamente. Si comparamos el efecto que tuvo el SDS con el PAM/ACVA₁₆, vemos que el aumento de viscosidad fue similar, debido a que ambos polímeros son telequelicos, no obstante uno modificado con una cadena lineal de 16 carbonos y otro con dos cadenas de 8 carbonos, lo cual marca una diferencia en los valores de C_{Smax} , ya que para el polímero PAM/ACVA₁₆ estos fueron 3 y 5mM respectivamente y para el PAM/ACVA_{di8} se desplazan a concentraciones mas altas (8 y 8mM), lo anterior se puede deber, a que el PAM/ACVA₁₆ posee una sola cadena y el PAM/ACVA_{di8} dos, por lo que se necesita de mas moléculas de surfactante para alcanzar la viscosidad máxima, después de la cual comienza un descenso en la viscosidad, esta disminución coincide con la formación de micelas de SDS que entran a los sitios hidrófobos y los disuelven. Al igual que con el PAM/ACVA₁₆ (Figura 5.9 a), se observa que el polímero PAM/ACVA_{di8}, casi llega a la viscosidad del homopolímero, lo que confirma que a ciertas concentraciones, el SDS destruye la mayor parte de las interacciones entre grupos hidrófobos. Con el DTAB (Figura 5.12 b), el $C_{Smax} = 15$ mM para las dos concentraciones de polímero usadas (2 y 4%), con una $\eta_{Cmax}/\eta_{Co} = 3$ en ambos casos. La viscosidad máxima se produce a una concentración muy cercana a la CMC del DTAB, lo que implica la existencia de un alto número de hidrófobos, ya que se requirió de un alto número de moléculas de surfactante para “soportar” o “reforzar” las interacciones entre grupos hidrófobos; de igual manera, se presenta una disminución de la viscosidad después de la CMC. Análogamente con lo que se encontró con el SDS, para los polímeros PAM/ACVA₁₆ y PAM/ACVA_{di8}, con DTAB, se observo que los valores de C_{Smax} , se desplazo a mayores concentraciones para el PAM/ACVA_{di8}, lo cual se puede explicar de igual manera que con el SDS. También con el DTAB se observa como a altas concentraciones casi se tiene la viscosidad del homopolímero.

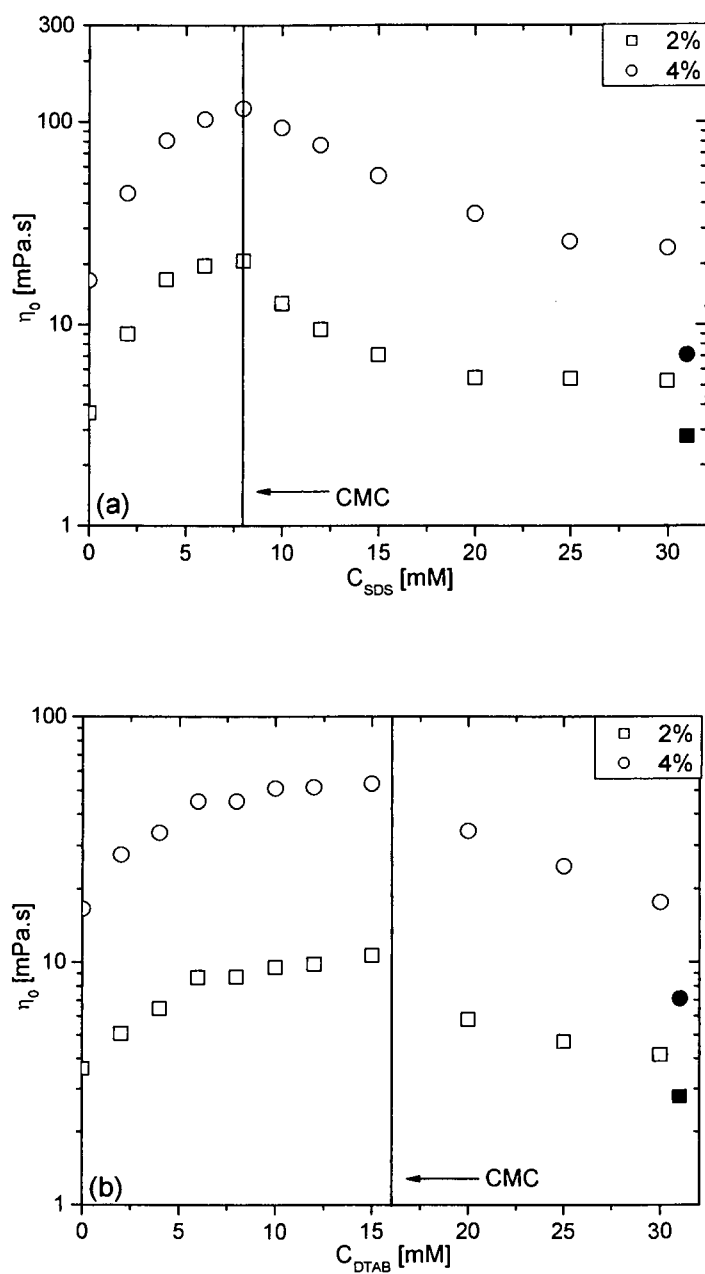


Figura 5.12 Variación de η_0 en función de C_{SDS} (a) y C_{DTAB} (b) para el polímero PAM/ACVA_{dis} a diferentes concentraciones de polímero.

Para el copolímero multiunión PAM-co-DOAM también se analizó el efecto de los surfactantes SDS y DTAB, los cuales se presentan en las Figuras 5.13 (a) y (b).

La viscosidad máxima con SDS (Figura 5.13 a) se presento a $C_{Smax} = 15$ y 20 a 2 y 4% en peso de polímero respectivamente; con una $\eta_{Cmax}/\eta_{Co} = 3$ y 53 , este último corresponde a un aumento de casi un orden de magnitud. Hernández-Valdez [28] obtuvo también un aumento similar para el polímero PAM-co-DOAM en presencia de SDS, donde se reporta la viscosidad en función de la concentración de surfactante, solamente hasta 13 mM, sin observarse hasta ese punto un máximo, ni la caída de la viscosidad, lo cual seguramente ocurrirá a más altas concentraciones, como se encontró en este trabajo. Si se compara las interacciones del otro polímero multiunión utilizado, PAM-co-HDAM (Figura 4.10(a)), con el polímero PAM-co-DOAM, se tiene que los valores de C_{Smax} en este último caso se desplazaron a valores mas altos -pero de igual manera después de la CMC del SDS-, lo cual sucede posiblemente también al arreglo ramificado de las modificaciones hidrófobas del PAM-co-DOAM, sin embargo es mas alta la relación η_{Cmax}/η_{Co} en el polímero PAM-co-HDAM.

Las interacciones con DTAB (Figura 5.13 b), fueron muy débiles, ya que solo se obtuvieron $\eta_{Cmax}/\eta_{Co} = 6$, a $C_{Smax} = 20$, a 4% en peso de polímero, para las soluciones a 2% no se llega a observar el máximo, sin embargo a 30 mM de DTAB hay un ligero aumento. Comparando la C_{Smax} a 4% con la obtenida para el PAM-co-HDAM (Figura 5.10 b), se tiene un considerable desplazamiento de la C_{Smax} del PAM-co-DOAM a concentraciones más altas, debido a la estructura de las modificaciones hidrófobas.

Cabe mencionar, que el PAM-co-DOAM, en ninguno de los dos casos (con SDS y DTAB) llega a presentar viscosidades como las de homopolímero, debido al mayor número de grupos hidrófobos por cadena (8 grupos), comparado con el PAM/ACVA_{di8} (solo 2 grupos), por lo que seguramente se necesitara mas surfactante para anular las interacciones entre grupos hidrófobos.

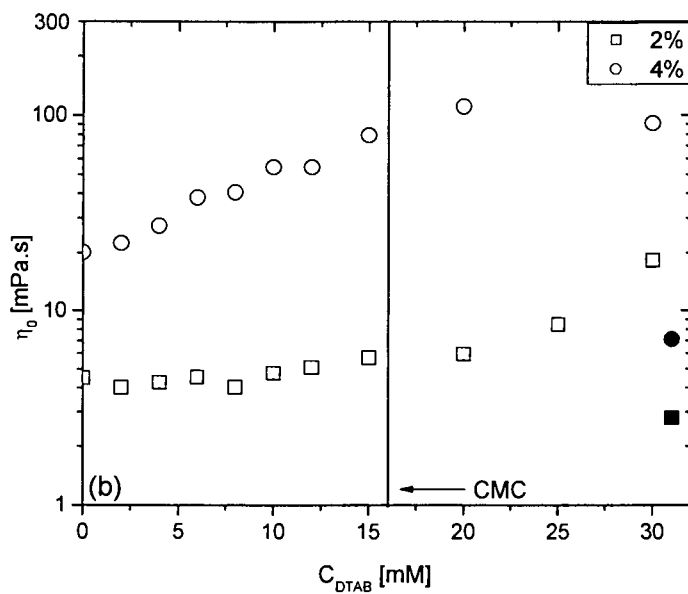
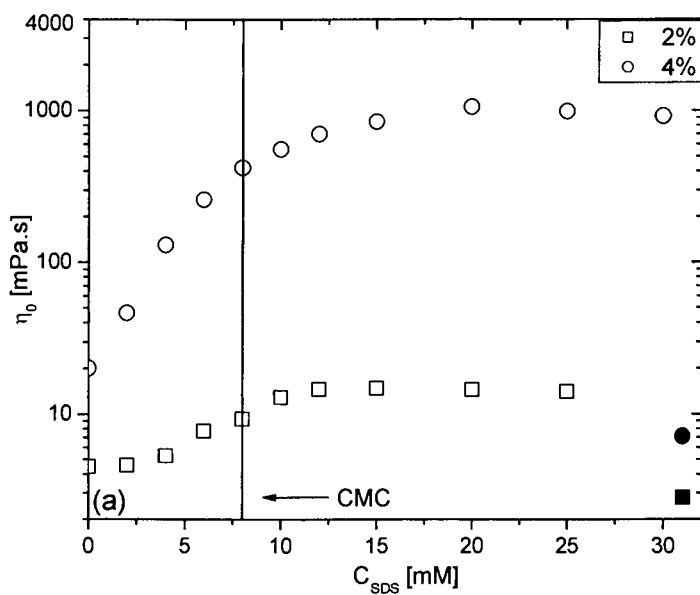


Figura 5.13 Variación de η_0 en función de C_{SDS} (a) y C_{DTAB} (b) para el polímero PAM-co-DOAM a diferentes concentraciones de polímero.

El efecto del SDS y DTAB sobre el copolímero combinado PAM-co-DOAM/ACVA_{di8}, se muestra en las Figuras 5.14 (a) y (b).

La C_{Smax} , para este polímero (Figura 5.14 a) fue 15 y 20mM, a 2 y 4% en peso de polímero, con una $\eta_{Cmax}/\eta_{Co} = 9$ y 34. La disminución de viscosidad no es tan dramática, de hecho hay todavía una diferencia grande de las viscosidades mas bajas con las del homopolímero (figuras rellenas); lo que implica que aun es necesaria una gran cantidad de surfactante para solubilizar todos los sitios hidrófobos, debido al alto número de ellos presentes en cada cadena polimérica. Si comparamos el aumento que logro el SDS sobre este polímero con el logrado sobre el PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ (Figura 5.11 b), vemos que fue muy pobre, ya que la relación η_{Cmax}/η_{Co} fue 29 en aquel polímero combinado, mientras que en este fue de apenas 9. De igual manera que en los casos anteriores, la C_{Smax} se ve desplazada a mayores concentraciones, por las mismas razones ya explicadas.

En la Figura 5.14(b), la $C_{Smax} = 20$ mM (después de la CMC del DTAB), para las dos concentraciones usadas, con una $\eta_{Cmax}/\eta_{Co} = 3$ y 4. Después de esa concentración se observa un descenso en la viscosidad, el cual no es tan pronunciado, aun cuando las concentraciones son altas y ya hay micelas de surfactante en el medio, de esta manera suponemos que aun hay interacciones entre hidrófobos, por lo que no se alcanzan las viscosidades del homopolímero. Para este polímero combinado la C_{Smax} se desplazo a concentraciones mayores como en el caso del polímero PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ (Figura 5.11 a), aunque de igual manera el aumento no fue significativo.

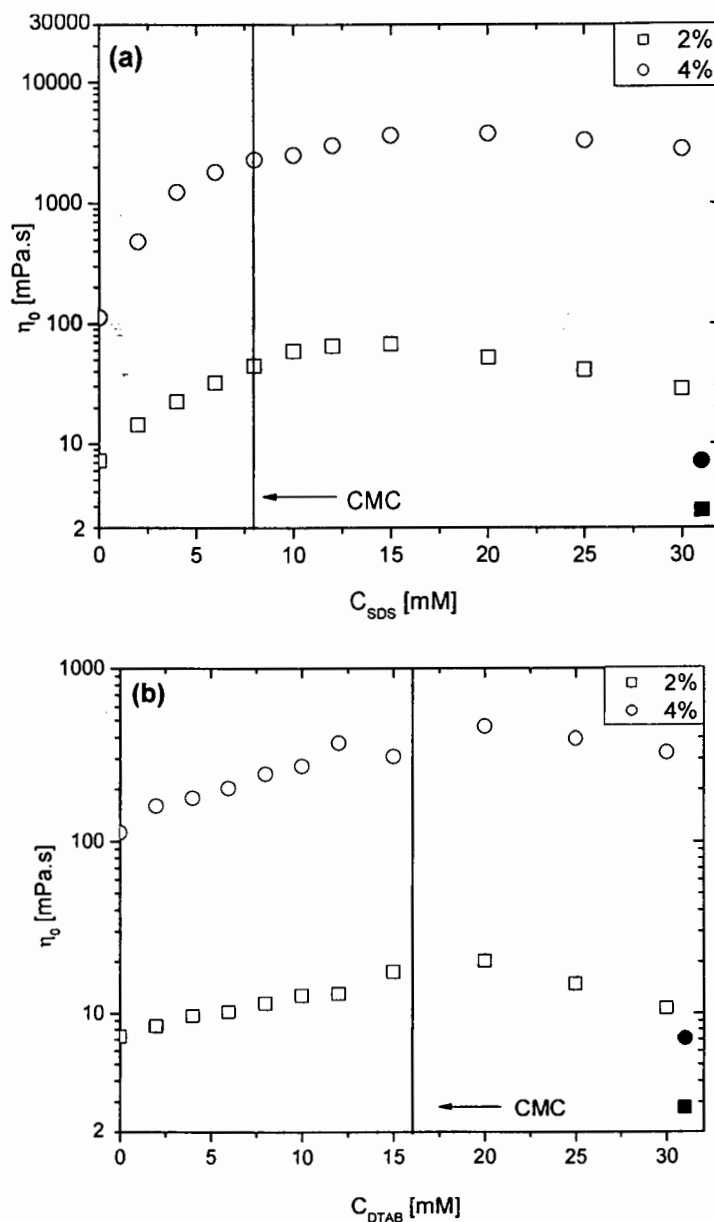


Figura 5.14 continuación. Variación de η_0 en función de (a) C_{SDS} y (b) C_{DTAB} para el polímero PAM-co-DOAM/ACVA_{d18} a diferentes concentraciones de polímero.

Efecto del Surfactante sobre el tipo de polímero

En esta parte se analizará el efecto de los surfactantes SDS y DTAB, según el tipo y localización de las partes hidrófobas.

En la Figura 5.15 se muestra el efecto del SDS sobre la familia de polímeros con modificaciones hidrófobas lineales de 16 átomos de carbono, a 2% en peso. Donde las C_{Smax}

fueron 3, 8 y 12, correspondientes a los polímeros PAM/ACVA₁₆, PAM-co-HDAM y PAM-co-HDAM/ACVA₁₆, con una $\eta_{C_{max}}/\eta_{C_0} = 2, 12$ y 29 respectivamente.

Cabe mencionar otra vez el número de hidrófobos por macromolécula, de cada polímero, el PAM/ACVA₁₆ contiene 2, PAM-co-HDAM contiene 10 y PAM-co-HDAM/ACVA₁₆, 15. Lo anterior está directamente relacionado, con la η_{max} , C_{Smax} , y la relación $\eta_{C_{max}}/\eta_{C_0}$, ya que es evidente como estos se desplazan a valores mayores al aumentar el número de hidrófobos por cadena. Como se menciona anteriormente solo el polímero telequérico PAM/ACVA₁₆ (2 hidrófobos por cadena) alcanza el valor del homopolímero, lo cual puede ser explicado por su bajo contenido hidrófobo, con lo cual a concentraciones no tan elevadas de surfactante se desaparecen casi todas las interacciones entre grupos hidrófobos.

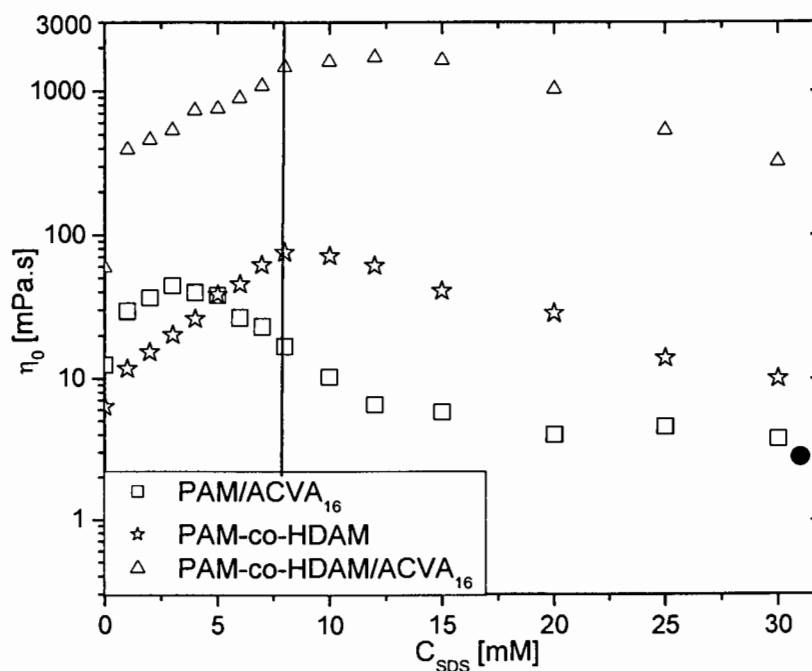


Figura 5.15. Variación de la viscosidad (η_0) en función de la concentración de SDS sobre la familia de polímeros asociativos con modificaciones hidrófobas lineales de 16 átomos de carbono, todos a 2% en peso.

El mismo efecto tuvo el SDS sobre la familia de polímeros asociativos con modificaciones hidrófobas di-sustituidas de 8 carbonos (Figura 5.18), donde los valores de η_{max} , C_{Smax} , y $\eta_{C_{max}}/\eta_{C_0}$, se ven desplazados en función del contenido de grupos hidrófobos {el

PAM/ACVA_{di8}, 2, PAM-co-DOAM, 8 y PAM-co-DOAM/ACVA_{di8}, 11}, obteniendo $\eta_{\max} = 116, 1059, 3770$ mPa.s, $C_{S_{\max}} = 8, 20, 20$ mM y $\eta_{C_{\max}}/\eta_{C_0} = 7, 53$ y 34 , todos ellos a una concentración de polímero de 4% en peso. En el caso de la $C_{S_{\max}}$, para el polímero combinado la $C_{S_{\max}}$ aparentemente es la misma que la del multiunión, sin embargo, hay delante de esa concentración un intervalo de concentraciones sin evaluar, por lo que el máximo de viscosidad se puede encontrar en ese intervalo, aunque también hay que resaltar que la diferencia de grupos hidrófobos entre el polímero multiunión y combinado no es muy grande, y por ello, tal vez no hubo un desplazamiento de la $C_{S_{\max}}$.

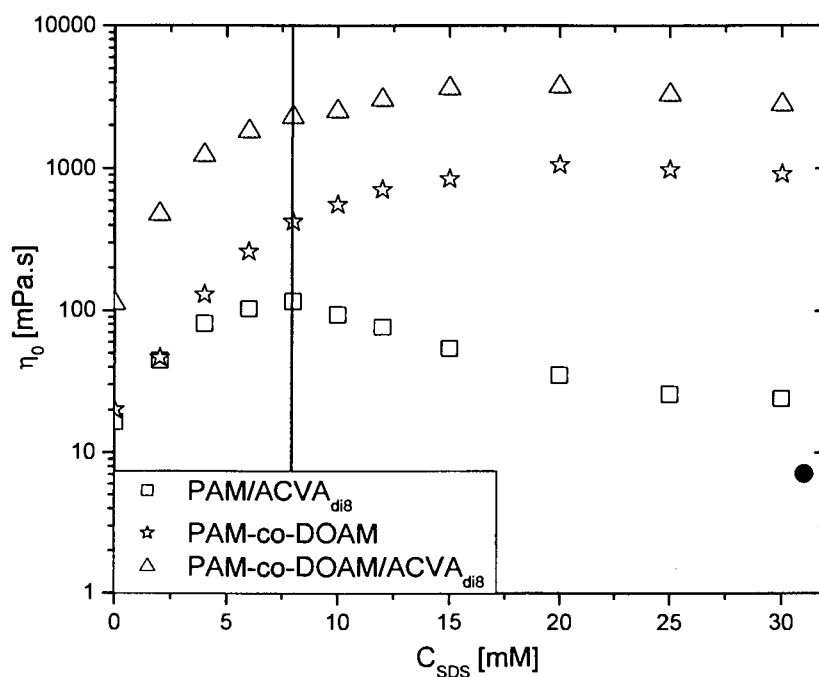


Figura 5.16. Variación de la viscosidad (η_0) en función de la concentración de SDS sobre la familia de polímeros asociativos con modificaciones hidrófobas disustituidas de 8 átomos de carbono, todos a 4% en peso.

El DTAB tuvo un pobre poder espesante sobre la familia de polímeros con modificaciones hidrófobas lineales de 16 carbonos (Figura 5.17), ya que $\eta_{C_{\max}}/\eta_{C_0} = 1.4, 3$ y 2 para el PAM/ACVA₁₆, PAM-co-HDAM y PAM-co-HDAM/ACVA₁₆, respectivamente. Para este surfactante no es tan evidente una relación directa entre el número de grupos hidrófobos por macromolécula y los valores de η_{\max} , $C_{S_{\max}}$, y $\eta_{C_{\max}}/\eta_{C_0}$, como lo obtenido con el SDS, ya que

$C_{Smax}=0.1, 15$ y 6 mM y $\eta_{Cmax}/\eta_{Co}= 1.4, 3$ y 2 , mismas que no muestran una tendencia. Con este surfactante el PAM/ACVA₁₆, también alcanza una viscosidad como la del homopolímero (representada en la Figura por el círculo relleno).

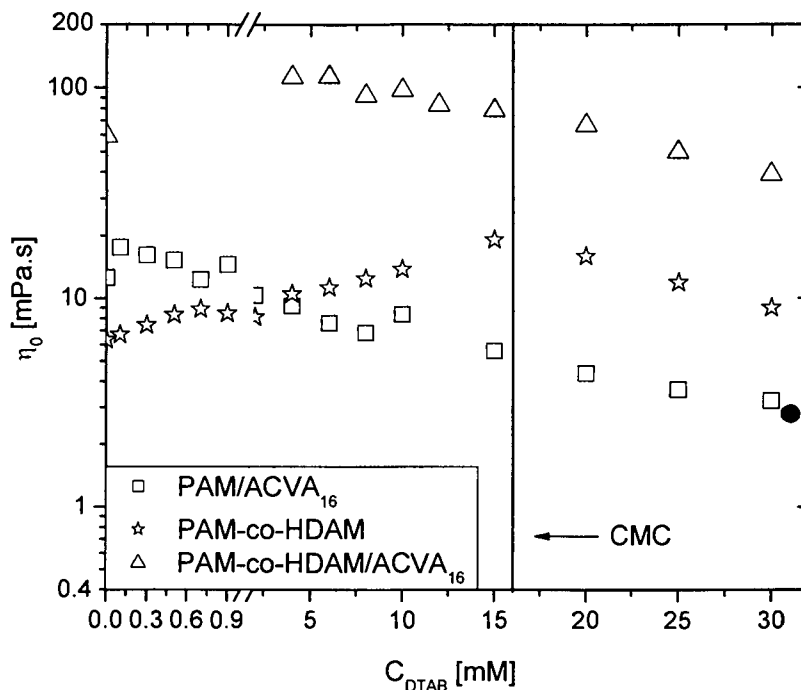


Figura 5.17. Variación de la concentración de la viscosidad (η_0) en función de la concentración en DTAB sobre la familia de polímeros asociativos con modificaciones hidrófobas lineales de 16 átomos de carbono, todos a 2% en peso.

El efecto del DTAB sobre la familia de polímeros con modificaciones hidrófobas disustituidas de 8 átomos de carbono se observa en la Figura 5.18, de donde se tienen los siguientes valores de C_{Smax} , 15, 20, 20 mM, para los polímeros PAM/ACVA_{di8}, PAM-co-DOAM, PAM-co-DOAM/ACVA_{di8}, con $\eta_{Cmax}/\eta_{Co}= 3, 6, 4$. Lo anterior no permite ver una dependencia de la concentración de DTAB, contrario a lo que ocurre con el SDS para todos los polímeros. Las C_{Smax} obtenidas para la familia di8 con DTAB son mayores que los obtenidos para la familia de 16 carbonos (Figura 5.17), lo que implica que las modificaciones ramificadas requieren de mayor cantidad de surfactante para fortalecer sus interacciones.

Al igual que lo presentado aquí, Jiménez-Regalado y col. [8], reporta que el efecto de la viscosidad cuando utilizó el DTAB sobre soluciones acuosas de poli (acrilamida-co-

dihexilacrilamida) fue muy bajo, apenas obtuvo una $\eta_{C_{max}}/\eta_{Co} = 3$ a una $C_{S_{max}} = 12$ mM a 2% en peso. No obstante Smith y McCormick [7] encontraron un buen efecto de este surfactante para su terpolímero MAM-AA-DOAM, a una concentración de 5% en peso de polímero obtienen una $\eta_{C_{max}}/\eta_{Co} = 22$ a $C_{S_{max}} = 0.5$ mM.

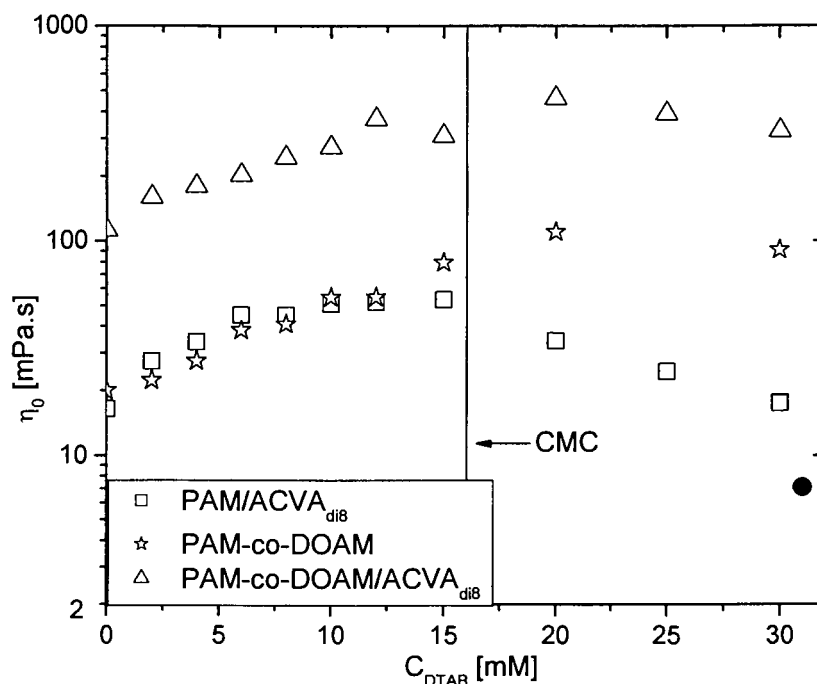


Figura 5.18. Variación de la concentración de DTAB sobre la familia de polímeros asociativos con modificaciones hidrófobas disustituidas de 8 átomos de carbono, todos a 4% en peso

La Tabla 5.1, recopila los valores de viscosidad a esfuerzos de corte cero, en función de la concentración de surfactante, para diversos polímeros asociativos reportados en la literatura. Apreciamos que en la mayoría de los casos, el aumento de la viscosidad de la solución sin surfactante a la viscosidad máxima, este es de aproximadamente de un orden de magnitud; sin embargo sobresale el significativo aumento que logra obtener el polímeros de tipo HASE sintetizado por el grupo de Glass [9], con un peso molecular y una concentración inicial en solución acuosa bajos, logra un impresionante aumento de viscosidad al adicionar SDS; cabe resaltar que la cantidad de SDS agregada es muy alta, muy por arriba del promedio usado por

los otros investigadores. En el mismo trabajo utilizan el surfactante TRITON X-100, del cual se obtuvo un incremento de viscosidad de más de 3 órdenes de magnitud; este surfactante también fue usado en dos sistemas en el presente trabajo, sin embargo en los dos casos nunca se logró observar un incremento de viscosidad. También el grupo de McCormick [7], presenta la comparación del efecto de viscosidad de tres surfactantes, TRITON X-100, CTAB y SDS sobre el terpolímero metilacrilamida/ácido acrílico/dioctilacrilamida, donde en los dos primeros surfactantes, la η_{\max} tienen el mismo valor en viscosidad (450 mPa.s), mientras que para el SDS la η_{\max} es de tan solo 70 mPa.s. Picullel y col.[23] también hace un estudio comparativo de la viscosidad en función del tipo de surfactante sobre un sistema HMHEC, utilizando SDS y CTAB, siendo el SDS del que obtienen mejores resultados. Entre los trabajos reportados de poliacrilamidas con surfactantes, está el de Jiménez Regalado y col. [8], que de igual manera obtiene un aumento más significativo con el SDS, que con el DTAB. Otra apreciable aportación al estudio reológico de interacciones de poliacrilamidas con surfactantes, fue la reportada por el grupo de Nyström [18], en el cual, se evaluó la adición de SDS a una solución de un copolímero de poli (acrilamida-co-butilanilina), logrando un aumento de más de 2 órdenes de magnitud de la viscosidad, con una pequeña cantidad de surfactante. Finalmente, el grupo de Gutiérrez [20] analiza las interacciones entre polímeros tipo HMHEC y SDS, obteniendo un aumento de dos órdenes de magnitud, a bajas concentraciones de surfactante, en este caso, como en otros de los mencionados no solo evalúan el aumento de viscosidad, si no que hacen un análisis del comportamiento elástico, mediante parámetros como el tiempo de relajación y modulo plateau.

Tabla 5.1. Comparación del efecto de diferentes surfactantes sobre polímeros asociativos

Ref.	Polímero	Mw ^a	[H] ^b	[Pol] ^c	Surf	η^d a [surf]=0	η_{\max}^e	C _{Smax} ^f
[2]	P(AA-co-DAM)	1500	2	2	SDS	7000	25000	10
[23]	HMHEC	250000	1	1	SDS	400	6300	6
[23]	HMHEC	250000	1	1	DTAB	400	670	15
[4]	P(AM-co-AAM)	NR	1	2.5	SDS	6	11.75	2.5% 90mM

[7]	P(AM/AA/DOAM)	1000000	1	0.5	SDS	30	70	15
[7]	P(AM/AA/DOAM)	1000000	1	0.5	TRITON	30	450	1
[7]	P(AM/AA/DOAM)	1000000	1	0.5	CTAB	30	450	0.1
[8]	P(AM-co-DHAM)	115000	1	2	SDS	100	1500	14
[8]	P(AM-co-DHAM)	115000	1	2	DTAB	100	300	12
[9]	HASE	13000	7	2	SDS	1	97000	90
[9]	HASE	13000	7	2	TRITON	1	6000	10
[13]	P(AM-co-DDAM)	NR	2	3	SDS	1	240	10
[18]	P(AM-co-BuA)	19000	1	5	SDS	500	600000	5*
[20]	HMHEC	560000		1	SDS	1	100	0.1

^a peso molécula en numero, g/mol

^b contenido de hidrófobo, %mol

^c concentración de polímero en solución acuosa, %peso

^d viscosidad a esfuerzos de corte cero, a una concentración de surfactante 0, mPa.s

^e viscosidad a esfuerzos de corte cero, máxima, mPa.s

^f concentración de surfactante a la cual se presenta η_{\max} , mM

NR no se reporta

*milimolal

Como se menciono anteriormente en este trabajo se utilizó el surfactante TRITON X-100, en dos sistemas, donde aun evaluando a concentraciones muy bajas no se observo ningún aumento de viscosidad, efecto contrario tuvieron el DTAB y el SDS, siendo éste último con que el que se obtuvieron las mejores propiedades espesantes. De los polímeros estudiados, el PAM-co HDAM resulto el que mejores viscosidades presento utilizado el SDS, con una $\eta_{C_{\max}}/\eta_{C_0} = 162$, seguido del PAM-co-DOAM con $\eta_{C_{\max}}/\eta_{C_0} = 53$, ambos sistemas multiuniones, también resaltan los sistemas combinados, los cuales aumentan mas de un orden de magnitud de viscosidad, PAM-co-DOAM/ACVA_{di8} con $\eta_{C_{\max}}/\eta_{C_0} = 34$ y PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ con $\eta_{C_{\max}}/\eta_{C_0} = 29$. El aumento de viscosidad sobre los sistemas telequéricos fue muy pobre. En el caso del DTAB fue el polímero PAM-co HDAM el que mejores viscosidades presento, ya que presento una $\eta_{C_{\max}}/\eta_{C_0} = 26$, lo que significo un aumento de viscosidad de mas de un orden de magnitud. En la Tabla 5.2 se presentan las

comparaciones del efecto de la viscosidad de los tres diferentes surfactantes sobre los polímeros sintetizados.

Tabla 5.2. Comparación del efecto de diferentes surfactantes sobre los polímeros sintetizados

Polímero	Mw ^a	[H] ^b	[Pol] ^c	Surf	η^d a [surf]=0	η_{max}^e	C _{Smax} ^f
PAM/ACVA ₁₆	190000		4	SDS	763	3587	5
PAM/ACVA ₁₆	190000		4	DTAB	763	1721	0.3
PAM-co-HDAM	200000	1	4	SDS	31.2	5075	15
PAM-co-HDAM	200000	1	4	DTAB	31.2	818	10
PAM-co-HDAM/ACVA ₁₆	253000	1	2	SDS	59	1713	12
PAM-co-HDAM/ACVA ₁₆	253000	1	2	DTAB	59	113	6
PAM/ACVA _{di8}	169000		4	SDS	17	117	8
PAM/ACVA _{di8}	169000		4	DTAB	17	53	15
PAM-co-DOAM	209000	1	4	SDS	20	1059	20
PAM-co-DOAM	209000	1	4	DTAB	20	110	20
PAM-co-DOAM/ACVA _{di8}	186000	1	4	SDS	112	3768	20
PAM-co-DOAM/ACVA _{di8}	186000	1	4	DTAB	112	370	12

^a peso molécula en numero, g/mol

^b contenido de hidrófobo, %mol

^c concentración de polímero en solución acuosa, %peso

^d viscosidad a esfuerzos de corte cero, a una concentración de surfactante 0, mPa.s

^e viscosidad a esfuerzos de corte cero, máxima, mPa.s

^f concentración de surfactante a la cual se presenta η_{max} , mM

NP no se presentó

Analizando todos los datos hasta este punto, han sido los polímeros multiunión PAM-co-HDAM y PAM-co-DOAM (con grupos hidrófobos al interior de la cadena) los que tuvieron mejores propiedades espesante conjuntamente con los dos surfactantes, SDS y DTAB. Esto posiblemente se deba a que los polímeros multiunión poseen el número de grupos hidrófobos ideal, para favorecer la viscosidad del sistema junto con el surfactante, ya se observó que ni el SDS, ni el DTAB tuvo un gran poder espesante sobre los polímeros telequélcos y los

combinados, talvez porque los primeros tienen muy pocos grupos hidrófobos y los segundos, demasiados.

Respecto al tipo de modificación hidrófoba, fueron los polímeros con modificaciones lineales: PAM/ACVA₁₆ (telequérico), PAM-co-HDAM (multiunión), PAM-co-HDAM/ACVA₁₆ (combinado), en mezcla con los dos surfactantes SDS y DTAB, los que tuvieron un mayor incremento en la viscosidad comparados con los disustituidos de 8 átomos de carbono.

También es concluyente que el surfactante con mejores propiedades espesantes fue el SDS, debido que en todos los polímeros aumento la viscosidad de los mismos, el DTAB no tuvo este efecto en el polímero telequérico PAM/ACVA₁₆ (a 4 y 6% en peso) y en el polímero combinado PAM-HDAM/ACVA₁₆ (2% en peso), además en los que si presento un aumento en viscosidad, éste fue muy ligero. Esto se puede atribuir a la naturaleza química del surfactante, esto es, la parte hidrófila del SDS tiene mejores interacciones con la cadena hidrófila del polímero, comparada con la parte hidrófila del DTAB, ya que la parte hidrófoba es la misma (12 carbonos) en los dos surfactantes.

Otro punto importante a señalar, es que se encontró que hay una relación óptima entre la concentración de polímero y la concentración de surfactante, es decir, en la mayoría de los casos el aumento más marcado se dio a una concentración de polímero de 4% en peso, ya que a 2 y 6% en peso, el aumento fue mucho menor, talvez suceda algo similar al caso del tipo de modificación, es decir, que a 2% en peso, hay muy pocos grupos hidrófobos para que el surfactante actúe, y a 6% en peso, hay demasiados como para lograr un excesivo aumento.

5.3.2 Estudio en régimen oscilatorio

5.3.2.1 Viscoelasticidad lineal

El análisis de los resultados viscoelásticos se dificulta debido a que el comportamiento de las soluciones no es completamente Maxwelliano Sin embargo es posible estudiar el efecto de la

adición de surfactante por comparación de los espectros de viscoelasticidad a diferentes concentraciones de surfactantes.

Determinación del Régimen lineal

Se realizó un barrido de esfuerzos de 0.1 a 100 [Pa], a diferentes frecuencias (Figura 5.19) para encontrar esfuerzos donde el comportamiento viscoelástico es lineal, es decir, donde la respuesta es directamente proporcional al esfuerzo aplicado. De esta manera, en este dominio, los parámetros característicos como el modulo de conservación (G') y perdida (G'') no dependen del esfuerzo o de la deformación aplicada. Las mediciones en frecuencia se efectuaron a un esfuerzo donde los dos módulos son lineales.

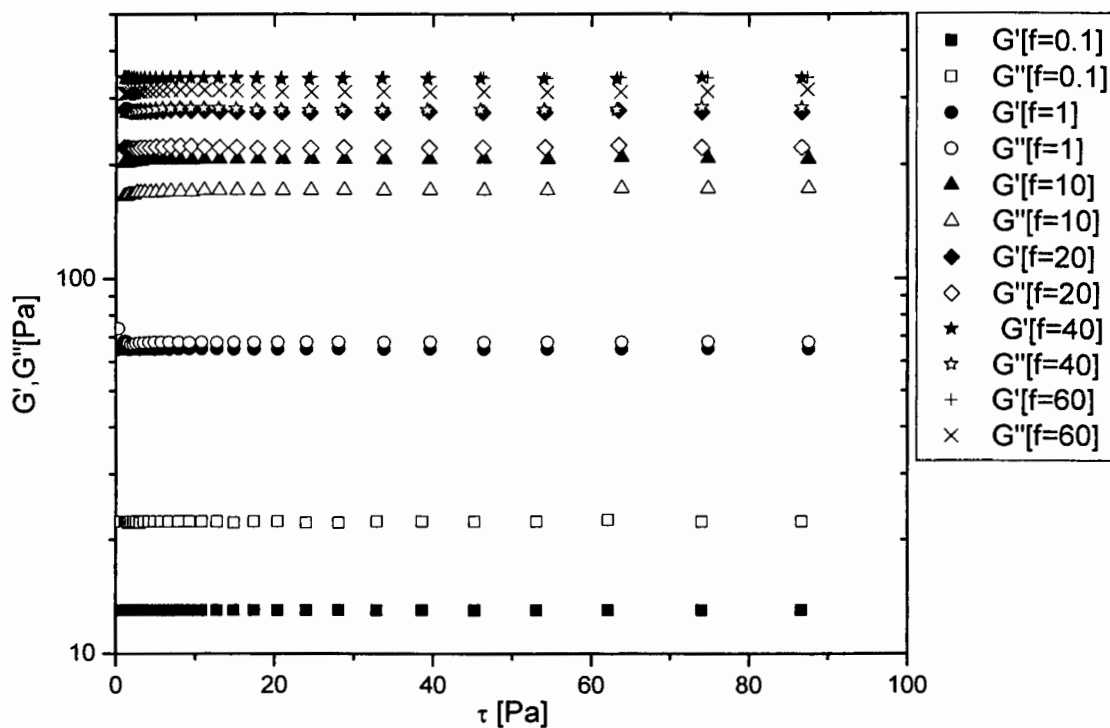


Figura 5.19. Variación de G' y G'' en función del esfuerzo de corte a diferentes frecuencias del PAM-co-HDAM a 4% en peso y $C_{SDS}=2$ mM

En la Figura 5.20 se ilustra la comparación entre los espectros viscoelásticos obtenidos para el polímero PAM/ACVA₁₆ desde una concentración de SDS=2, que fue la mínima usada, hasta la concentración C_{SDSmax} correspondiente al máximo en viscosidad. Se puede observar que los módulos G' y G'' se superponen y que el punto de intersección es el mismo. Es importante señalar que las pendientes de estas curvas son 2 y 1, lo cual corresponde al modelo de Maxwell.

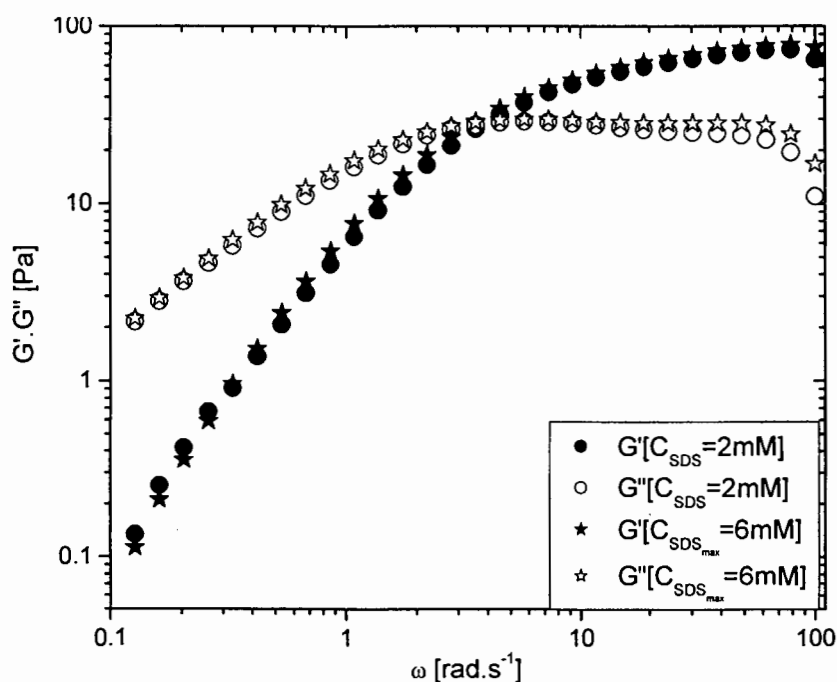


Figura 5.20 Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') como función de la frecuencia angular para una solución acuosa al 6% en peso del polímero PAM/ACVA₁₆ a una $C_{SDS} = 2$ mM y a $C_{SDS} = C_{SDSmax} = 6$ mM

La misma comparación para el copolímero multiunión se muestra en la Figura 5.21, en este caso se puede observar que los módulos G' y G'' no se superponen, y aunque se desplazaran los valores de los módulos G' y G'' correspondiente a la C_{SDSmax} sobre el eje x (como lo reportado por Jiménez-Regalado y col.[8]) estos no se superpondrían. Se debe mencionar también que las pendientes de estas curvas son 2 y 1, lo cual corresponde al modelo de Maxwell.

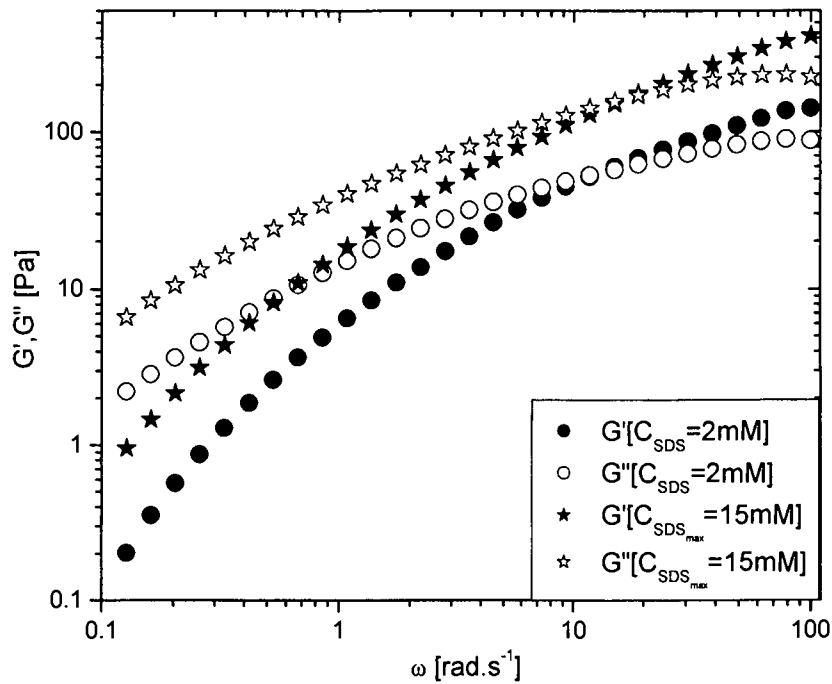


Figura 5.21 Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') como función de la frecuencia angular para una solución acuosa al 6% en peso del polímero PAM-co-HDAM a una $C_{SDS} = 0-10 \text{ mM}$ y a $C_{SDS} = C_{SDS_{max}} = 15 \text{ mM}$

Para el caso del copolímero PAM-co-HDAM adicionado con DTAB (Figura 5.22), se muestran, los módulos de G' y G'' a $C_{DTAB} = 0.9 \text{ mM}$ hasta $C_{DTAB_{max}} = 10 \text{ mM}$, esta última a la que se presenta el máximo en viscosidad. En este caso los módulos de los dos sistemas se encuentran más cercanos comparados con los sistemas modificados con SDS, aunque el punto de intersección de los módulos es cercano no es el mismo para los dos sistemas. Cabe resaltar que las pendientes de estas curvas son 2 y 1, lo cual corresponde al modelo de Maxwell.

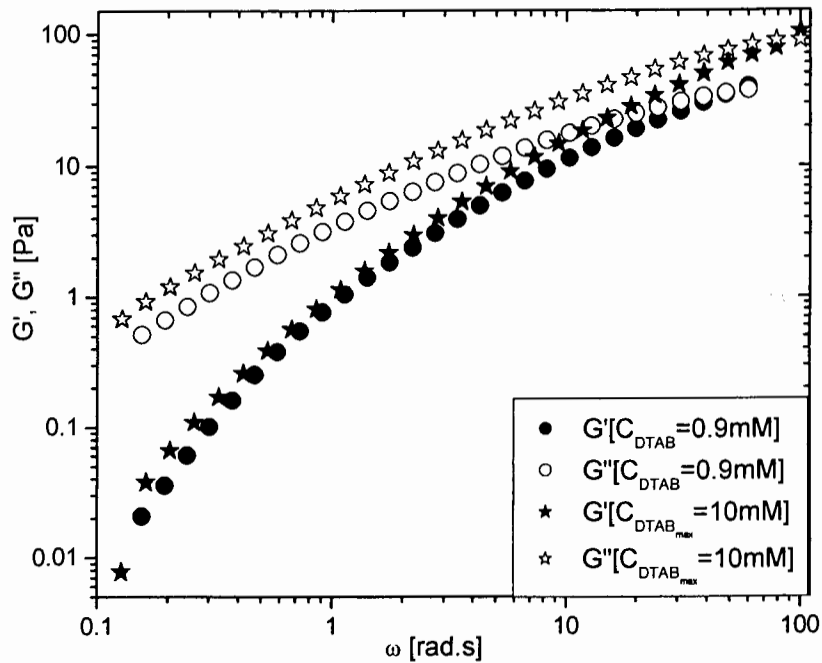


Figura 5.22. Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') como función de la frecuencia angular para una solución acuosa al 6% en peso del polímero PAM-co-HDAM a una $C_{DTAB} = 0.9 \text{ mM}$ y a $C_{DTAB} = C_{DTABmax} = 10 \text{ mM}$

5.3.2.2 Efecto del surfactante en el comportamiento elástico

En las Figuras 5.20, 5.21 y 5.22 se mostró la variación de G' y G'' en función de la frecuencia angular. Observamos que a bajas frecuencias esta variación está descrita por el modelo de Maxwell, esto es que antes de hacer las estimaciones de T_R y G_0 , se analiza si las pendientes de las curvas son 2 y 1, como las descritas por dicho modelo, por lo que es posible estimar con un alto grado de confianza, el comportamiento del tiempo de relajación T_R :

$$T_R = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\omega} \frac{G'}{G''} \right) \quad \text{Ec. (5.1)}$$

Para lo cual se grafica G'/G'' en función de ω se obtiene una recta en donde la pendiente representa T_R (Figura 5.23).

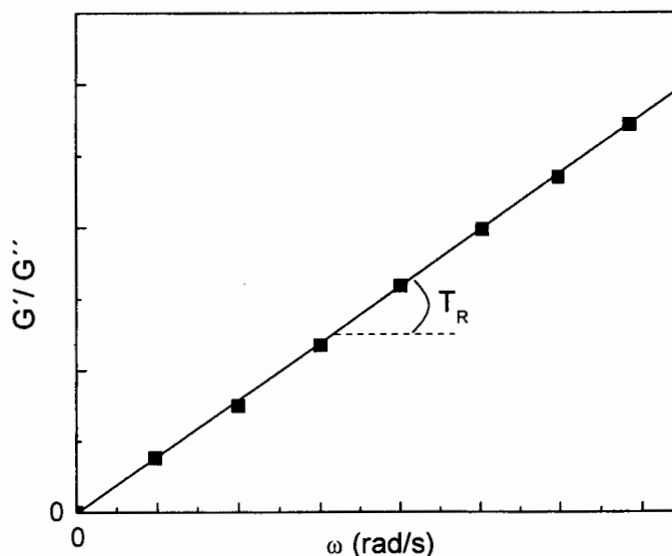


Figura 5.23 Representación de la determinación del tiempo de relajación (T_R) a partir de la variación de G'/G'' en función de la frecuencia (ω)

El Modulo Plateau se determina a partir de la siguiente relación:

$$\eta_0 = G_0 \tau \quad \text{Ec.(5.2)}$$

donde η_0 se determina a partir de la extrapolación de η^* a $\omega=0$.

La Figura 5.24 muestra la variación de estos parámetros como una función de la concentración de SDS para el polímero telequérico PAM/ACVA₁₆ a 6% en peso, donde el modulo elástico G_0 aumenta ligeramente con 2 mM de SDS, sin embargo al seguir agregando el surfactante se observa una clara disminución de G_0 lo que podría explicarse debido a que hay una fuerte competencia entre el tiempo de vida de las uniones hidrófobas, representado en la grafica por T_R , y el número de ellas representado por G_0 , esto es que las uniones entre grupos hidrófobos se están solubilizando a muy bajas concentraciones de SDS, ya que en este caso el polímero posee solo dos grupos hidrófobos por cadena. El hecho de que en 4mM se observe una disminución de G_0 puede ser debido a que hay ruptura de uniones intramoleculares y luego en 6 mM se favorecen las de tipo intermolecular, lo que produce un aumento de G_0 , respecto al visto en 4 mM. El T_R muestra un tipo comportamiento de campana.

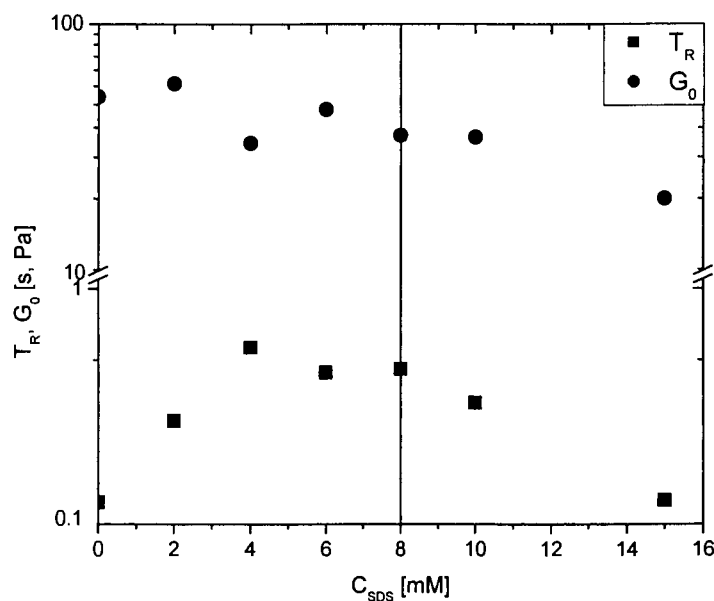


Figura 5.24. Efecto de la concentración de SDS en el tiempo de relajación y el módulo plateau para una solución acuosa a 6% del polímero PAM/ACVA₁₆

El mismo comportamiento que con el SDS, se observa para el DTAB (Figura 5.25), en el polímero telequérico PAM/ACVA₁₆. El T_R presenta un comportamiento típico de campana. Mientras que el G_0 , se ve afectado por la adición de DTAB, esto es talvez debido a que la red formada de polímero se dispersa, por ello la disminución de G_0 .

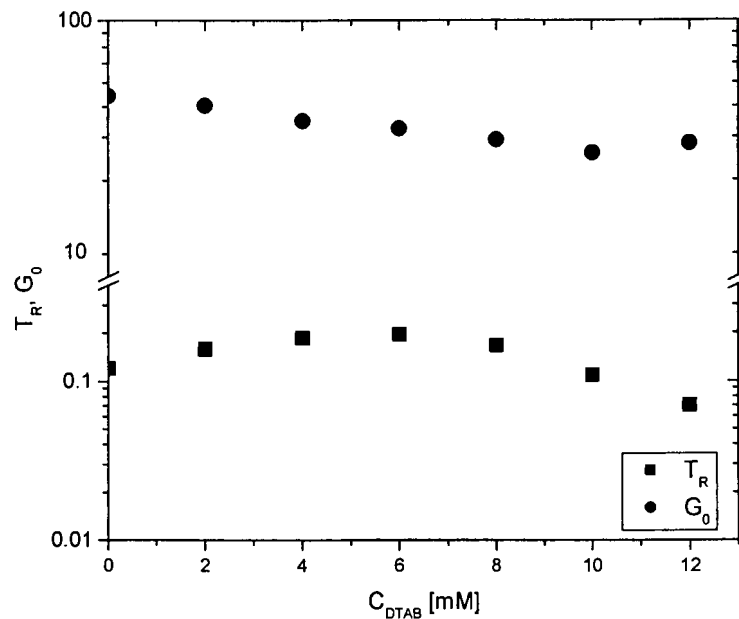


Figura 5.25. Efecto de la concentración de DTAB en el tiempo de relajación y el módulo plateau para una solución acuosa a 6% del polímero PAM/ACVA₁₆

La variación de G_0 y T_R en función de la concentración de SDS para el sistema PAM-co-HDAM a 6% en peso se muestra en la Figura 5.26, en la que se observa un claro y marcado aumento de G_0 con la concentración, lo que indica que el número de uniones se ve favorecida con la adición de SDS, además notamos que este parámetro es creciente en todo el intervalo de concentraciones de surfactante analizado, lo cual se debe seguramente al número de grupos hidrófobos por cadena, que para este polímero es de aproximadamente 11. Se observa que la disminución de T_R empieza después de la CMC del SDS, lo que significaría que la formación de micelas acelera la ruptura de las asociaciones hidrófobas.

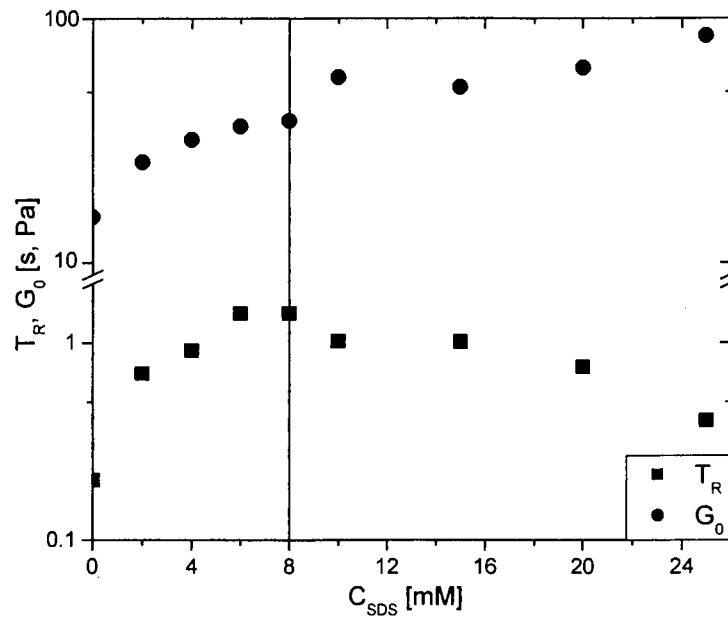


Figura 5.26. Efecto de la concentración de SDS en el tiempo de relajación y el modulo plateau para una solución acuosa a 6% del polímero PAM-co-HDAM

El efecto del DTAB para el mismo sistema PAM-co-HDAM a 6% en peso, sobre el modulo G_0 y el tiempo de relajación T_R , se aprecia en la Figura 5.27; de igual manera que con el SDS, el modulo G_0 presenta un aumento con la concentración de DTAB, no obstante antes de 4mM, G_0 es menor inclusive que el polímero solo en solución en acuosa, sin embargo la viscosidad η_0 si aumento (Figura 5.10(b)) al igual que el tiempo de relajación T_R , esto posiblemente sucedió debido a una solubilización de las asociaciones entre grupos de la misma cadena, por ello la disminución de G_0 , produciéndose después nuevas asociaciones entre grupos de diferentes cadenas, lo que llevo a un aumento de G_0 después de 2 mM.

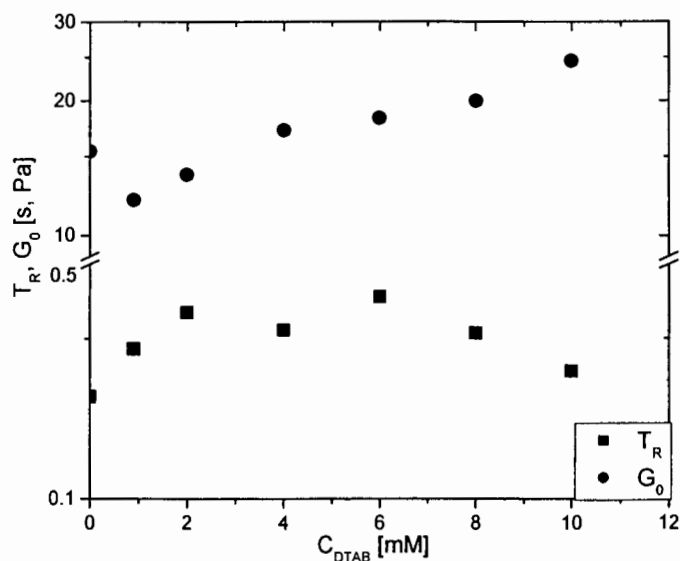


Figura 5.27. Efecto de la concentración de DTAB en el tiempo de relajación y el módulo elástico para una solución acuosa a 6% del polímero PAM-co-HDAM

En la literatura hay debate de si el surfactante induce o no las uniones entre grupos hidrófobos, y por ello de cómo debería ser el comportamiento de G_0 y T_R . A continuación se describen brevemente los trabajos más relevantes, en los cuales se usan los mismos surfactantes que los reportados en este trabajo de investigación.

Piculell y col. [23] presenta el uso de diferentes surfactantes entre ellos el SDS y DTAB, al analizar sus espectros mecánicos y de ellos determinar el tiempo de relajación y el módulo plateau, observa para los dos surfactantes una clara y pronunciada disminución en el módulo plateau y un aumento en el tiempo de relajación para el SDS. El comportamiento anterior del módulo elástico G_0 , contrasta con lo encontrado por Jiménez Regalado [8], el refiere que G_0 es independiente de C_{SDS} mientras el tiempo terminal T_R atraviesa por un máximo como la η_0 . También mencionaremos que la concentración a la cual se presenta el máximo en η_0 y la concentración a la cual se presenta el máximo en T_R , no son la misma. Nyström y col. [18], por el contrario encuentran a la misma concentración de SDS el máximo en el tiempo de relajación y el máximo en η_0 . Finalmente en un trabajo reciente, Maestro y col. [20] analiza las interacciones de HMHEC con diferentes surfactantes, particularmente con el SDS, observa

un comportamiento de campana para el modulo plateau, esto es que presenta un máximo en función de la concentración de SDS, tal fenómeno lo explica así: *Cuando se adiciona SDS, este forma mezclas de micelas con los hidrófobos del polímero. La formación de micelas mezcladas libera hidrófobos para formar uniones adicionales y, como resultado, el promedio de separación entre ellos disminuye y las cadenas enlazadas pueden cambiar a cadenas entrelazadas. Esto contribuye al incremento en el número de densidad de uniones mecánicamente activas, y como consecuencia, G_N incrementa.* Sin embargo Maestro y col. no da una explicación de porque a después de un máximo de G_N observa una disminución del mismo.

De los resultados obtenidos de G_0 , para las dos estructuras analizadas, PAM/ACVA₁₆ (telequérico) y PAM-co-HDAM (multiunión) con SDS y DTAB, se sugiere que el comportamiento de G_0 depende más de la estructura del polímero que del tipo de surfactante, debido a que G_0 para el polímero telequérico en función de la concentración de surfactante (ambos), disminuyó. Y en el caso del polímero multiunión PAM-co-HDAM, aumentó en función de la concentración de surfactante (ambos).

5.4 Referencias

1. Z. Khan, Raju, Kabir-ud-Din, *Oxidation of 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl polyethyleneglycol (TritonX-100) by cerium(IV) in presence of sulfuric acid*. Colloids and Surfaces A, 2003. **225**: p. 75-83.
2. Y. Li, J.C.T.Kwak, *Rheology and binding studies in aqueous systems of hydrophobically modified acrylamide and acrylic acid copolymers and surfactants*. Colloids and Surfaces A, 2003. **225**: p. 169-180.
3. P.T. Elliott, L.-L.Xing, W. H. Wetzel, J. E. Glass, *Influence of Terminal Hydrophobe Branching on the Aqueous Solution Behavior of Model Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane Associative Thickeners*. Macromolecules, 2003. **36**: p. 8449-8460.
4. J.Ma, P.Cui, L.Zhao, R. Huang, *Synthesis and solution behavior of hydrophobic association water-soluble polymers containig arylalkyl group*. Eur. Polym. J., 2002. **38**: p. 1627-1633.
5. R.J.English, J.H.Laurer, R. J. Spontak, S.A.Khan, *Hydrophobically modified associative Polymer solutions: Rheology and microstructure in the presence of nonionic surfactants*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002. **41**: p. 6425-6435.
6. G. Bokias, *Association of hydrophobically modified positively charged N-isopropylacrylamide copolymers with the ionic surfactant Triton X-100*. Polymer, 2001. **42**: p. 3657-3664.
7. G. L. Smith, C.L.McCormick, *Water-soluble polymers.79. Interaction of Microblock twin tailed acrylamido terpolymers with anionic, cationic, and nonionic surfactants*. Langmuir, 2001. **17**: p. 1719-1725.
8. E.J. Jiménez-Regalado, J.Selb, F. Candau, *Effects of surfactant on the viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker associating polyacrylamides*. Langmuir, 2000. **16**: p. 8611-8621.
9. J. P. Kaczmariski, M.-R.Tarng, Z. Ma, J. E. Glass, *Surfactant and salinity influences on associative thickener aqueous solution rheology*. Colloids and Surfaces A, 1999. **147**: p. 39-53.

10. W.P. Seng , K.C.Tam, R.D. Jenkins, *Rheological properties of model alkali-soluble associative (HASE) polymer in ionic and non-ionic surfactant solutions*. Colloids and Surfaces A, 1999. **154**: p. 365-382.
11. Y. Wang, D.Lu, C.Long, B. Han, H. Yan, *Interactions between sodium dodecyl sulfate and hydrophobically modified Poly(acrylamide)s studied by electron spin resonance and transmission electron microscopy*. Langmuir, 1998. **14**: p. 2050-2054.
12. K. Persson, P.C.Griffiths, P. Stilbs, *Self-diffusion coefficient distributions in solutions containing hydrophobically modified water-soluble polymers and surfactants*. Polymer, 1996. **37**: p. 253-261.
13. J.J.Effing, I.J.McLennan, J.C.T. Kwak, *Associative phase separation observed in a hydrophobically modified polyacrylamide/sodium dodecyl sulfate system*. J. Phys. Chem., 1994. **98**: p. 2499-2502.
14. D.A.Soules, R.H.Frenando, J.E. Glass, *Dynamic uniaxial extensional viscosity(DUEV) effects in roll application*. Journal of Rheology, 1988. **32**: p. 181-198.
15. J. Philip, G.Gnanaprakash., T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, B. Raj, *Three Distinct Scenarios under Polymer, Surfactant, and Colloidal Interaction*. Macromolecules, 2003. **36**: p. 9230-9236.
16. H. Fuhrmann, T.Dwars, D.Michalik, G.Holzner, C. Grüttner, U.Kragl, G. Oehme, *Catalyst Encapsulation and Substrate Solubilization in Polymer-Surfactant Complexes and Their Use in a Membrane Reactor*. Adv. Synth. Catal., 2003. **345**: p. 202-210.
17. J. Kevelam, J.F.L.vanBreemen, W Blokzijl, J B. F. N. Engberts, *Polymer-Surfactant Interactions Studied by Titration Microcalorimetry: Influence of Polymer Hydrophobicity, Electrostatic Forces, and Surfactant Aggregational State*. Langmuir, 1996. **12**: p. 4709-4717.
18. H.M. Kopperud, F.K.Hansen, B. Nystrom, *Effect of surfactant and temperature on the rheological properties of aqueous solutions of unmodified and hydrophobically modified polyacrylamide*. Macromol. Chem. Phys., 1998. **199**: p. 2385-2394.
19. S. Hellebust, A.M.Blokhous, S.Nilsson, *Associative and segregative phase behavior of a mixed aqueous cationic surfactant and anionic hydrophilic polymer system*. Colloids and Surfaces A, 2004. **253**: p. 133-138.

20. A.Maestro, C.Gonzalez, J.M.Gutiérrez, *Interaction of surfactants with thickeners used in waterborne paints: A rheological study*. J Colloid Interface Sci., 2005. **288**: p. 597-605.
21. A.A. McLachlan, D.G.Marangoni, *Interactions between zwitterionic and conventional anionic and cationic surfactants*. J Colloid Interface Sci., 2006. **295**: p. 243-248.
22. Md.N. Islam, T.Kato, *Effect the temperature on the phase behavior and micelle formation of a mixed system of nonionic/anionic surfactants*. J Colloid Interface Sci., 2005. **282**: p. 142-148.
23. L.Piculell, M.Egermayer, J. Sjöström, *Rheology of Mixed Solutios of an Associating Polymer with a surfactant. Why are Different Surfactans Different?* Langmuir, 2003. **19**: p. 3643-3649.
24. J. Ma, B.Liang, P. Cui, H. Dai, R. Huang, *Dilute solution properties of hydrophobically associating polyacrylamide: fitted by different equations*. Polymer, 2003. **44**: p. 1281-1286.
25. L. Karlson, F.Joabsson, K. Thuressonb,, *Phase behavior and rheology in water and in model paint formulations thickened with HM-EHEC: influence of the chemical structure and the distribution of hydrophobic tails*. Carbohydrate Polymers, 2000. **41**: p. 25-35.
26. K.D. Danov, P.A.Kralchevsky, N.D. Denkov, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, *Mass Transport in micellar surfactant: 1. Relaxation of micelle concentration, aggregation number and polydispersity*. Adv.Colloid Interface Sci., 2006. **119**: p. 1-16.
27. K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, N.D. Denkov, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, *Mass transport in micellar surfactant solutions: 2. Theoretical modeling of adsorption at a quiescent interface*. Adv.Colloid Interface Sci., 2006. **119**: p. 17-33.
28. Valdez, Y.H., *Propiedades reológicas en solución acuosa de copolímeros asociativos combinados obtenidos por copolimerizacin en solución*, in *Facultad de Ciencias Químicas*. 2004, Universidad Autónoma de Coahuila: Saltillo. p. 62.

Capitulo VI:
Conclusiones

Se sintetizaron 16 poliacrilamidas hidrófobas vía radicales libre en solución; cuatro de ellas con grupos hidrófobos repartidos aleatoriamente en la cadena hidrófila; cuatro con grupos hidrófobos en los extremos, y ocho con los grupos hidrófobos en los extremos y en el interior de la cadena.

Según los resultados referentes a las propiedades reológicas de estos polímeros en soluciones acuosas, se puede concluir que:

- Las modificaciones hidrófobas mono-sustituidas (monómeros y/o iniciadores) presentaron η_0 y T_R más altos que sus homólogos di-sustituidos.
- Los polímeros combinados presentaron η_0 y T_R más altos, seguidos de los telequéricos y por último los multiuniones.

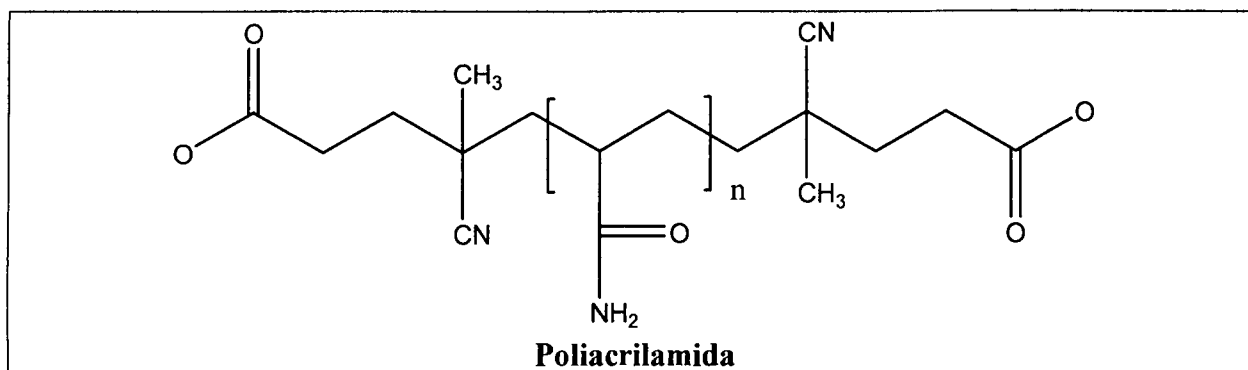
De las interacciones de polímeros asociativos con diferentes surfactantes se concluye lo siguiente:

- Todos los polímeros asociativos presentados, η_0 pasa por un máximo en función de C_S , y este máximo depende de la localización de los grupos hidrófobos.
- Los polímeros con modificaciones mono-sustituidos tuvieron un mayor incremento en η_0 comparados con los disustituidos.
- El surfactante con mejores propiedades espesantes fue el SDS, para todos los sistemas analizados.
- El tiempo de relajación T_R en función de C para los polímeros analizados, presenta un comportamiento de campana.
- G_0 no depende del surfactante sino depende de la estructura del polímero.

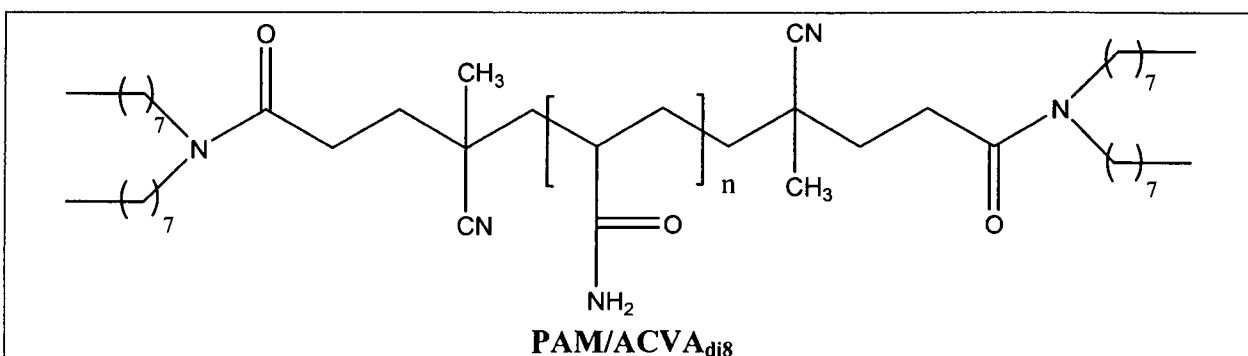
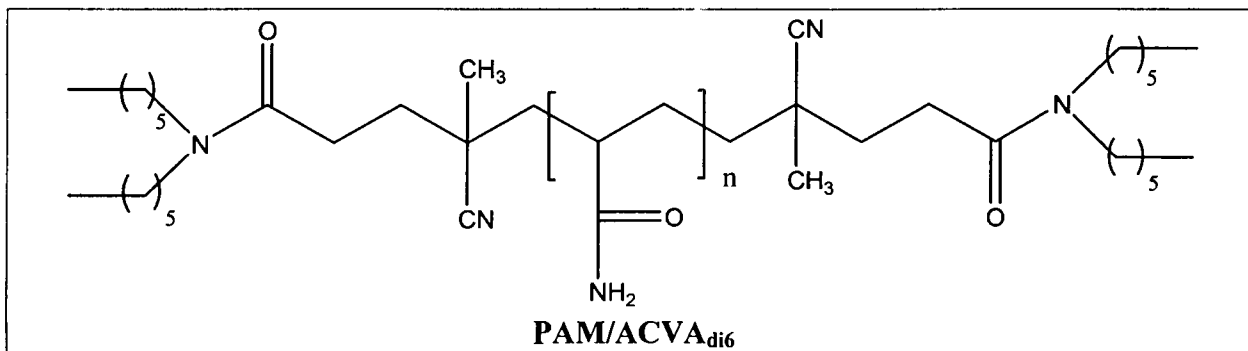
Apéndice I:

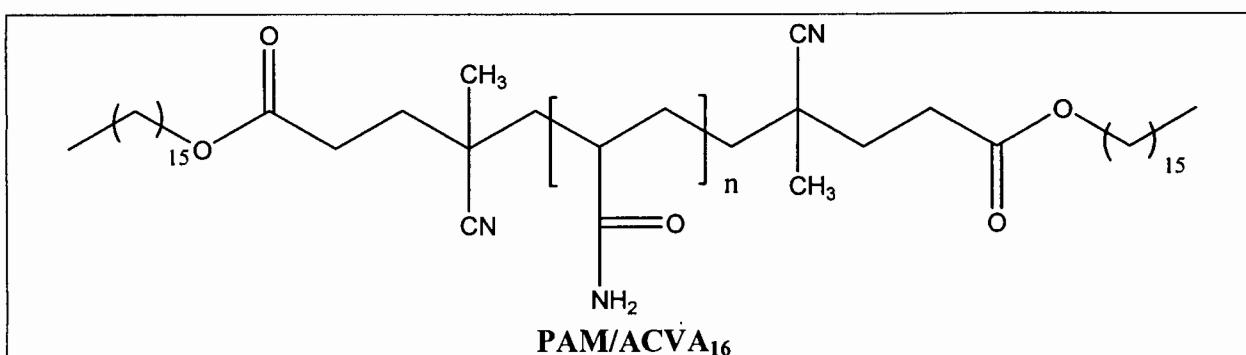
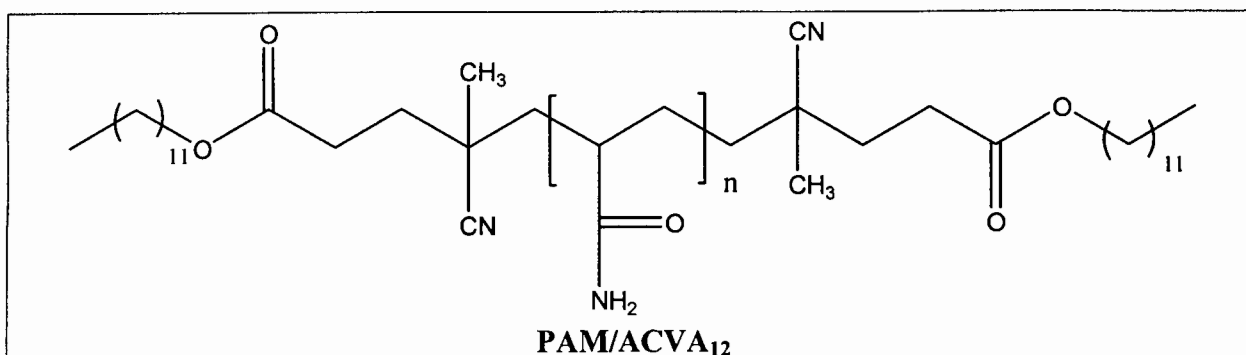
Estructuras Poliméricas sintetizadas

Homopolímero

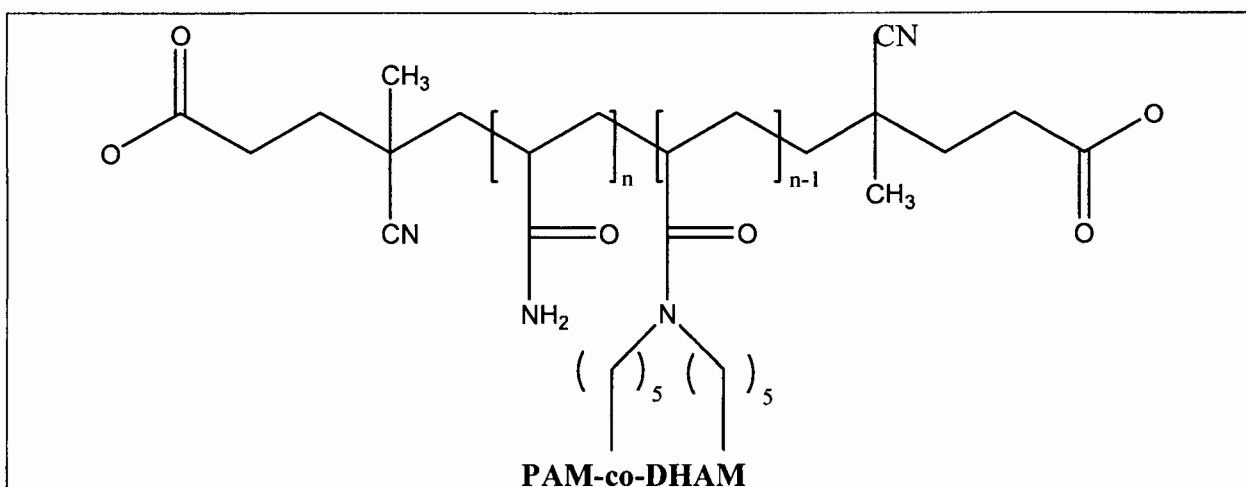


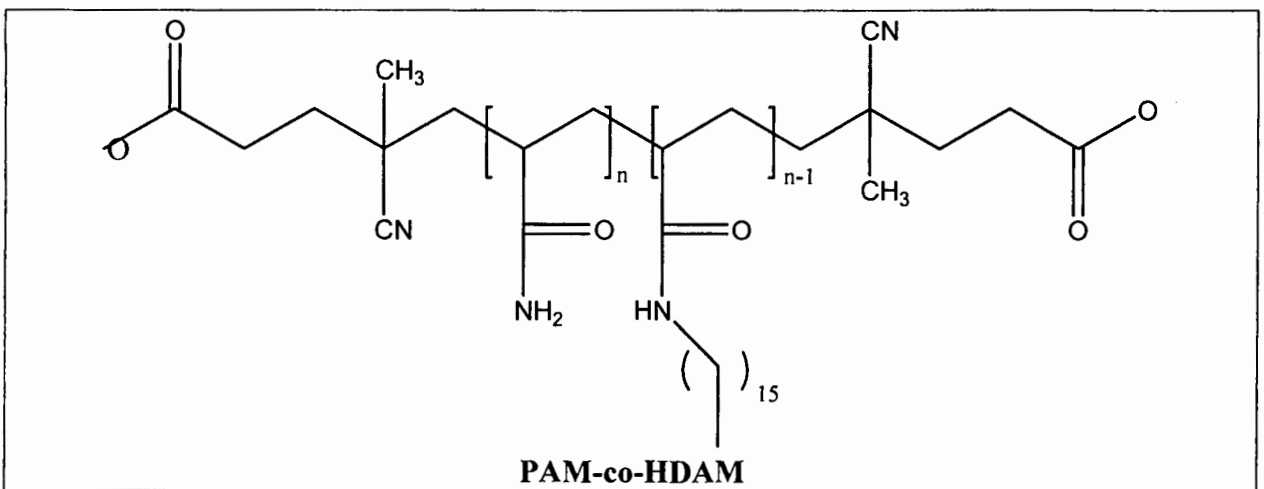
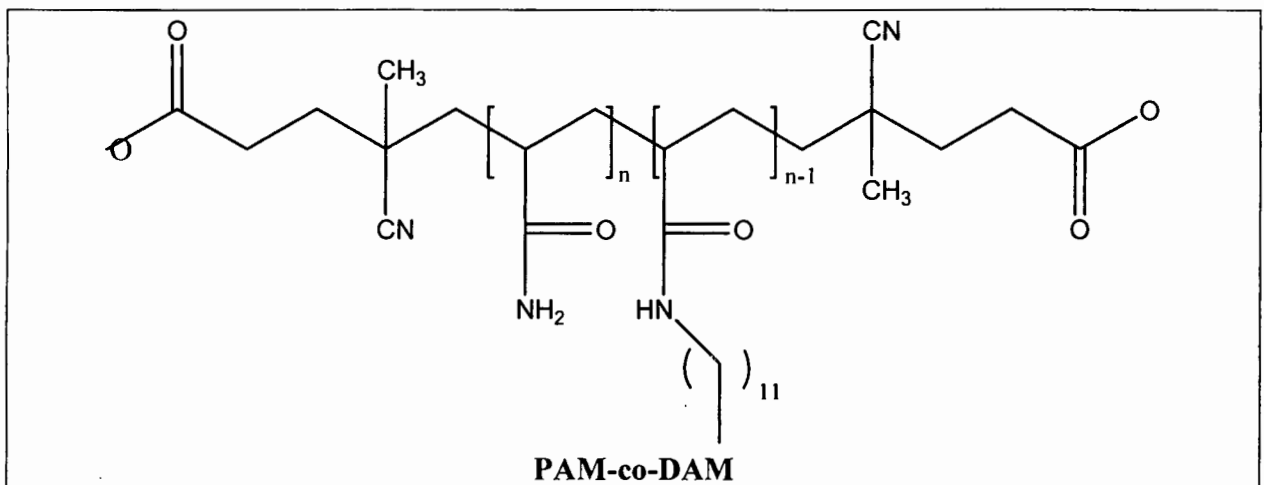
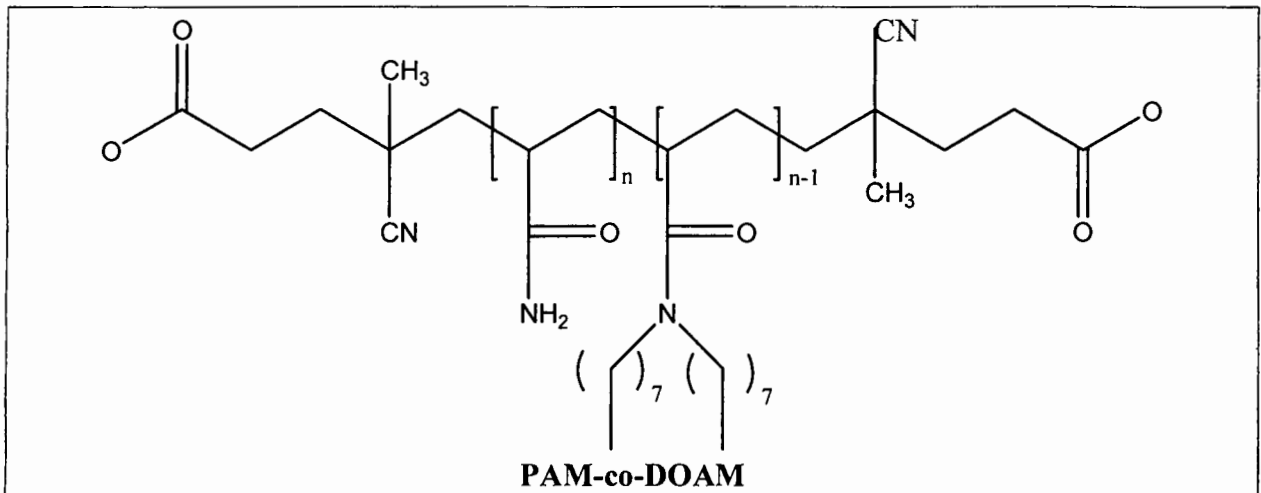
Polímeros Asociativos Telequéricos



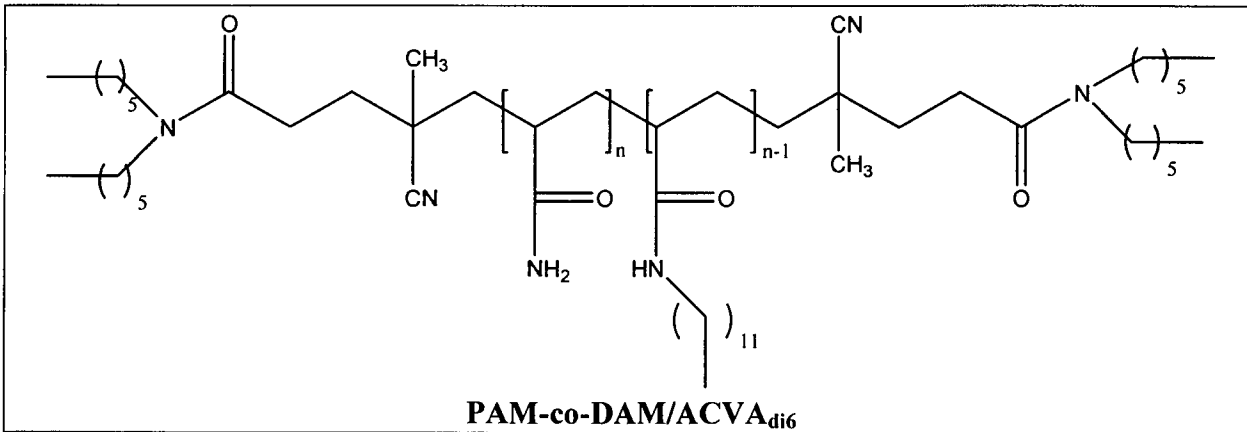
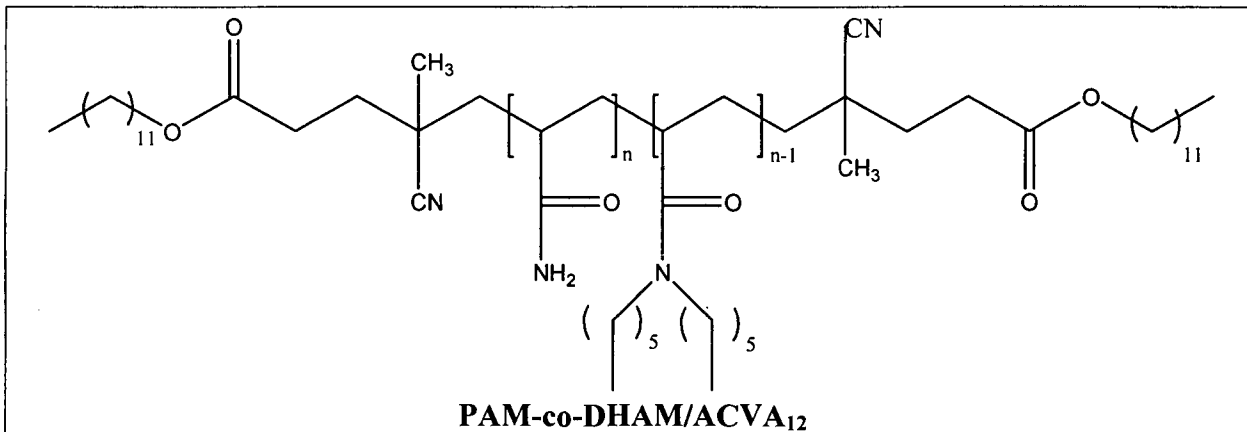
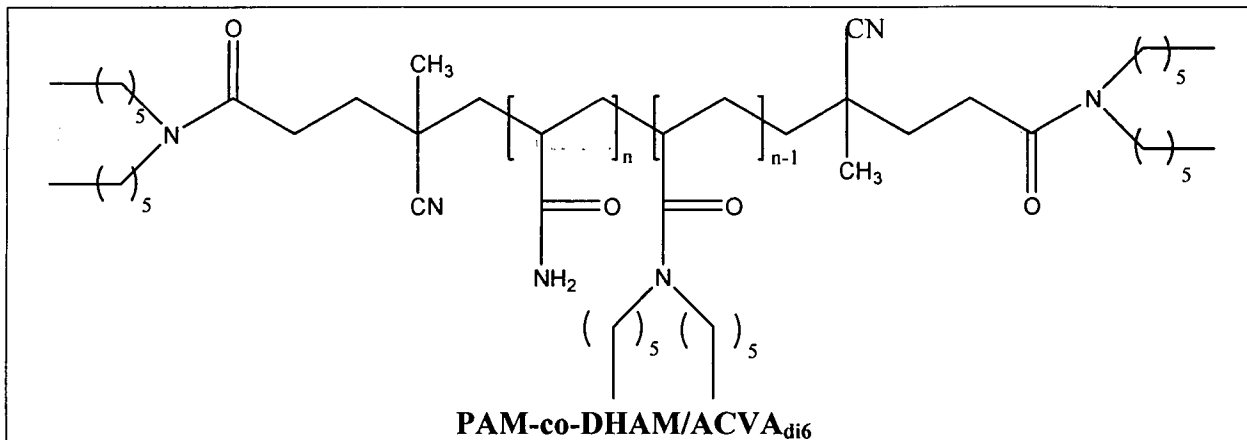


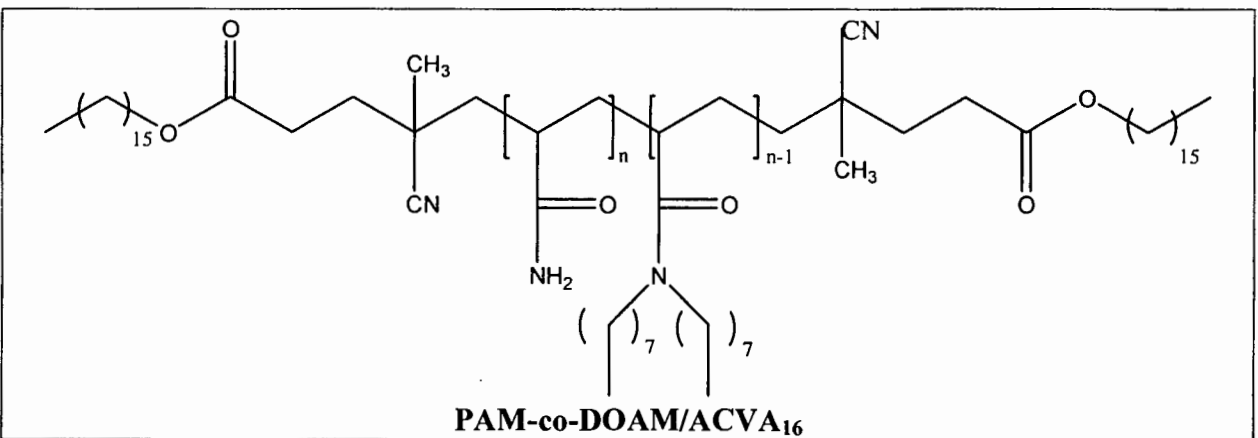
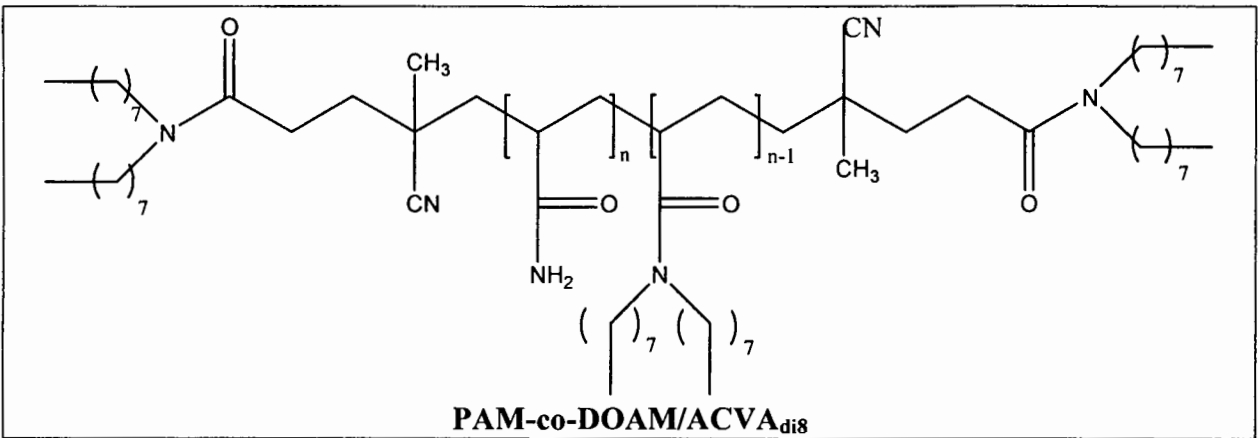
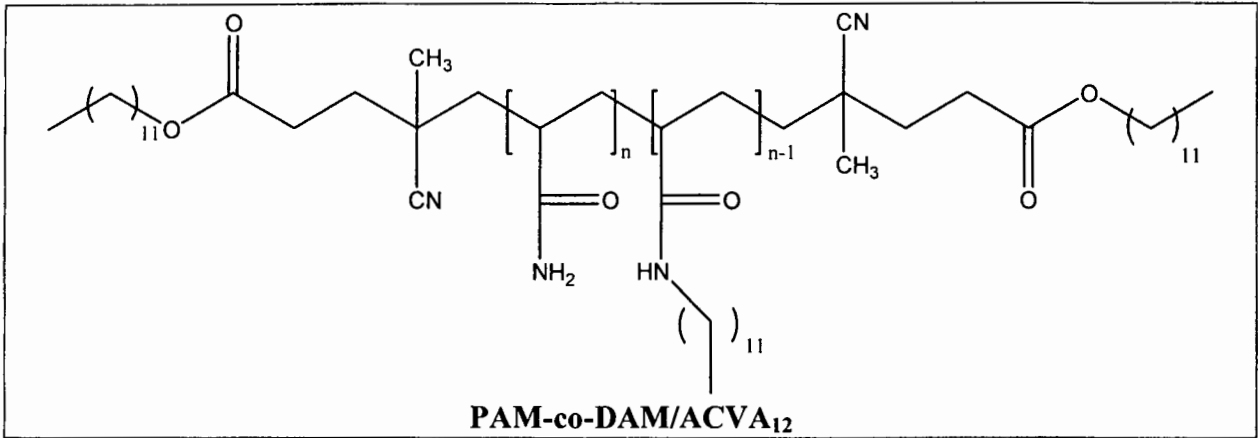
Polímeros Asociativos Multiunión

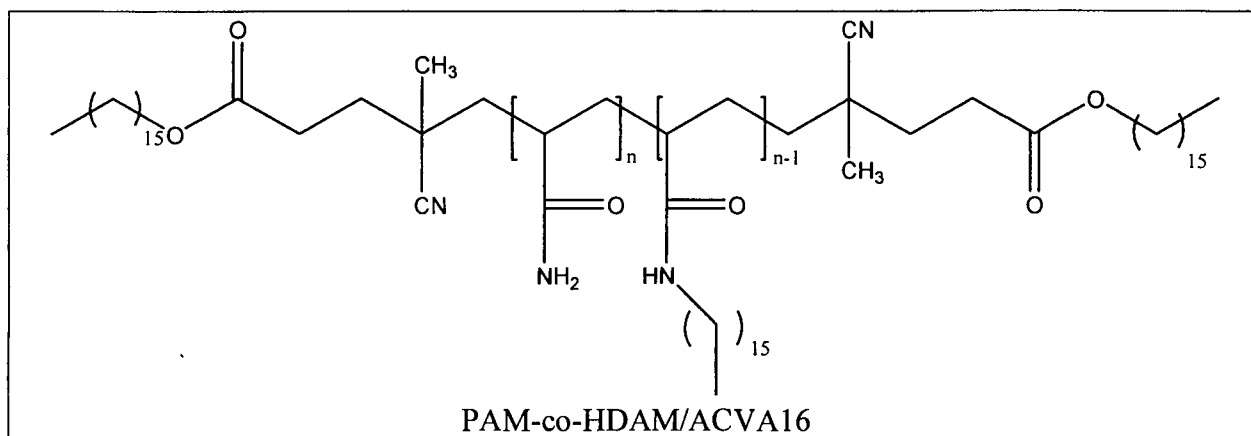
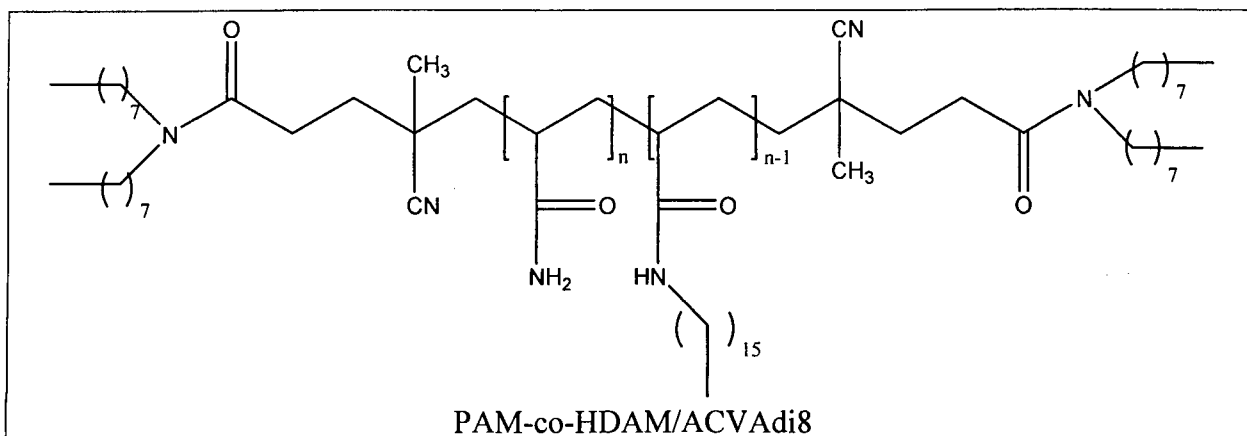




Polímeros Asociativos Combinados







Apéndice II:

Conceptos básicos de reología

Viscosidad de un fluido. Un polímero de alto peso molecular en solución, aun a bajas concentraciones, puede fluir solo que lentamente. La adición de pequeñas cantidades de polímero al fluido pueden hacerlo viscoso, con lo cual se previene turbulencia no deseada en el flujo.

Si se considera un fluido relleno un espacio entre dos platos paralelos, como se ilustra en la Figura II.1. El plato de abajo está fijo, y el plato de arriba se desliza en la dirección y sin cambio en la distancia con el plato fijo. Cuando el fluido adyacente al plato en movimiento (error en las condiciones frontera) el fluido se mueve en la misma dirección. Cerca del plato inferior, el fluido no se mueve. Sin embargo, con un aumento en la distancia del plato fijo al plato móvil, el fluido se mueve más rápido. El fluido fluye paralelo a los platos. En otras palabras, la velocidad del fluido tiene solo un componente x (v_x). Este modo de flujo es llamado flujo laminar. Se puede considerar el flujo como un montón de hojas, cada una deslizándose contra la hoja de abajo. La velocidad de la hoja v_x , cambia linealmente con y . El gradiente de v_x con respecto a y , dv_x/dy , es llamado gradiente de velocidad.

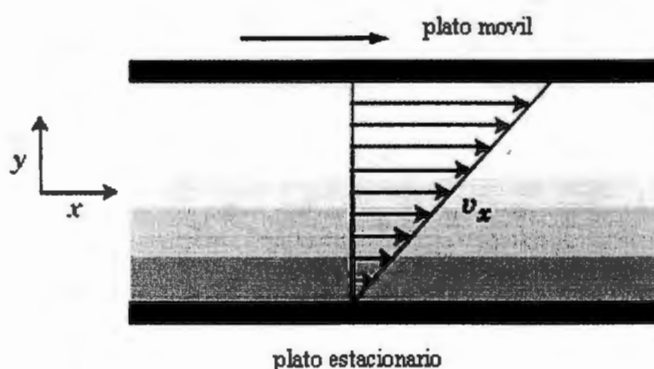


Figura II.1. Flujo entre dos platos, uno fijo y el otro en movimiento. La velocidad del fluido es paralela a los platos y es proporcional a la distancia del plato inferior, formándose un gradiente de velocidad uniforme.

Para mover el plato de arriba a una velocidad constante, una fuerza debe ser aplicada en la dirección x . Lo mismo aplica a cualquier volumen pequeño de líquido. Si se considera un pequeño disco paralelo a los platos a una distancia y del plato fijo (ver Figura II.2). El disco tiene una altura dy . El fluido en la base mas baja fluye a v_x , y el fluido en la base superior fluye a $v_x + (dv_x/dy)dy$. Para hacer esta diferencia de velocidad posible, una fuerza constante necesita ser ejercida en el disco en la dirección x . La fuerza por área es llamada esfuerzo de corte y tiene una dimensión de presión. El esfuerzo de corte σ_{yx} denota la fuerza por área en la dirección x ejercida a través del plano normal a y . Para ser precisos σ es un tensor de segundo grado. Esto es simétrico, $\sigma_{yx} = \sigma_{xy}$. La presión regular se expresa como σ_{xx} , σ_{yy} y σ_{zz} . Cuando $dv_x/dy = 0$, $\sigma_{yx} = 0$. Si no hay gradiente de velocidad, entonces la fuerza no existe. Cuando la dirección de un flujo cambia, ambos σ_{yx} y dv_x/dy cambian su signo. Por lo tanto, σ_{yx} es proporcional a dv_x/dy cuando este es suficientemente pequeño (Fluido newtoniano):

$$\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} = \sigma_{yx} \quad \text{Ec.(II.1)}$$

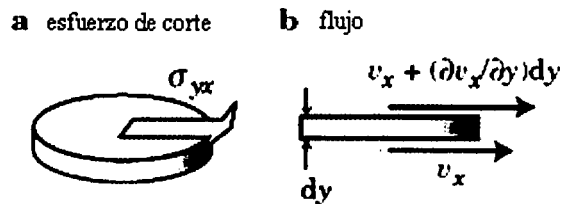


Figura II.2. Un pequeño y delgado disco paralelo a los platos en la Figura 1. **a)** El esfuerzo de corte σ_{yx} debe ser aplicado al disco para tener diferentes velocidades entre la base superior y la base inferior. **b)** vista de lado.

El coeficiente de proporcionalidad η es llamado viscosidad. Porque dv_x/dy tiene dimensiones de s^{-1} y σ_{yx} tiene dimensión de N/m^2 , la unidad de η es $N*s/m^2 = kg/(m.s)$ en unidades de SI, en el caso del sistema cgs, la unidad es $g/(cm.s)$ el cual se define como poise. Como muchos líquidos de bajo peso molecular tienen una viscosidad de aprox. 0.01 poise a temperatura ambiente, centipoise [cP; igual a 0.01 poise] es comúnmente usado como unidad de viscosidad.

La ec. II.1 ilustra que para realizar el mismo gradiente de velocidad, un fluido con una gran viscosidad necesita grandes esfuerzos de corte. Se necesita una gran fuerza para mover el plato superior a la misma velocidad. La viscosidad es una medida de resistencia del fluido a fluir[1].

Viscosidad de una solución. Ahora se expresara la viscosidad como función de la concentración de las soluciones. Cuando la concentración c , expresada en g/L, es suficientemente baja, la viscosidad de la solución no es muy diferente de la viscosidad del solvente puro. La relación de η/η_s (donde es η la viscosidad de la solución y η_s es la viscosidad del solvente puro) llamada **viscosidad relativa**. Aunque la relación es adimensional, se acostumbra el uso del símbolo η_r para la viscosidad relativa. Cuando c es baja,

$$\eta \equiv \frac{\eta}{\eta_s} = 1 + [\eta]c + K_v c^2 + \dots \quad \text{Ec. (II.2)}$$

La Figura II.3 ilustra como η_r cambia con c . El coeficiente lineal $[\eta]$ es llamado **viscosidad intrínseca**. Y puede ser obtenida como la pendiente de la grafica de η_r en función de c en el límite de bajas concentraciones:

$$\eta \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{c \eta_s} \quad \text{Ec. (II.3)}$$

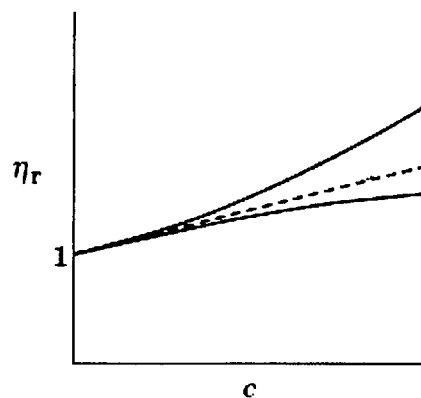


Figura II.3. Viscosidad relativa η_r vs c

La **viscosidad específica** definida como $\eta_{sp} = \eta_r - 1$,

$$\eta_{sp} \equiv \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = [\eta]c + K_v c^2 + \dots \quad \text{Ec. (II.4)}$$

La **viscosidad reducida** se refiere a:

$$\eta_{red} \equiv \eta_{sp} / c = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c} = [\eta] + K_v c + \dots \quad \text{Ec. (II.5)}$$

La Figura II.4 ilustra como η_{red} cambia con la concentración c .

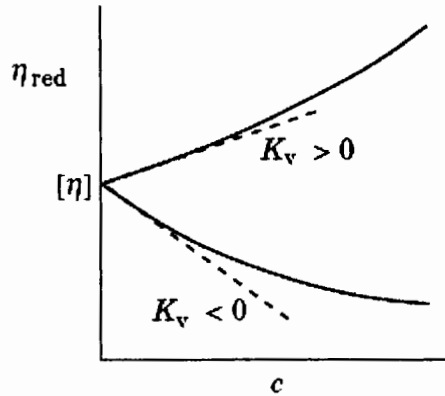


Figura II.4. Viscosidad reducida η_{red} vs. c . La intercepción en $c = 0$ es $[\eta]$

Viscosidad Dinámica. Recuérdese que si un fluido viscoelástico se comporta como un líquido de Maxwell (ver Figura II.5), sus propiedades mecánicas pueden ser descritas por un modelo mecánico formado por la asociación en serie de un resorte (representando un líquido elástico) y de un amortiguador (representando un líquido viscoso newtoniano) [1, 2].

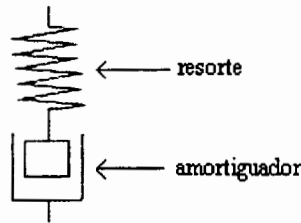


Figura II.5. Representación de modelo mecánico de viscoelasticidad de Maxwell

Para un líquido de Maxwell, los módulos de conservación y de pérdida son descritos por las ecuaciones siguientes:

$$G' = G_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Ec. (II.6)}$$

$$G'' = G_0 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Ec.(II.7)}$$

donde:

G_0 es el modulo plateau

ω es frecuencia angular (rad.s⁻¹)

τ es el tiempo de relajación del sistema

La Figura II.6 representa esquemáticamente la variación de G' y de G'' en función de la frecuencia para un líquido de Maxwell, así como la evolución de la viscosidad compleja, η^* , definida por:

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad \text{Ec.(II.8)}$$

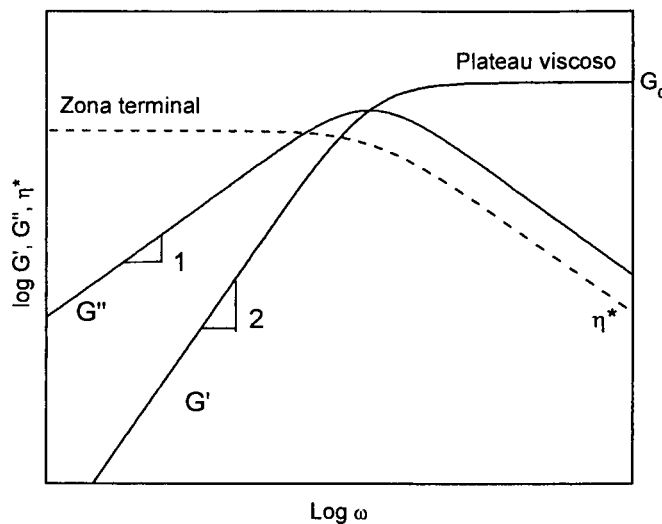


Figura II.6. Evolución de G' , G'' y η^* en función de ω para un líquido de Maxwell

En la Figura II.6 se presenta también la evolución de la viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia angular. Además se observa que en la zona terminal η^* es independiente de la pulsación e igual a η_0 lo que equivale a escribir:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta^* = \eta_0 \quad \text{Ec. (II.9)}$$

El dominio de la viscoelasticidad lineal se evaluó por una medición de G' y G'' en función del esfuerzo a diferentes frecuencias. El barrido en frecuencias ha sido enseguida efectuado a un esfuerzo donde los dos módulos son constantes.

Para obtener el tiempo de relajación más largo, se utiliza la relación siguiente, válida en el límite asintótico de las bajas frecuencias.

$$T_R = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\omega} \frac{G'}{G''} \right) \quad \text{Ec. (II.10)}$$

De Gennes [2] propuso un modelo de tubo, donde el T_R , se refería al tiempo que tardaba cierta cadena polimérica en atravesar dicho tubo (imaginario) (ver Figura II.7). Leibler y col [3] retomando ese modelo, define T_R , para polímeros asociativos como el tiempo en que permanecen juntos los grupos hidrófobos.

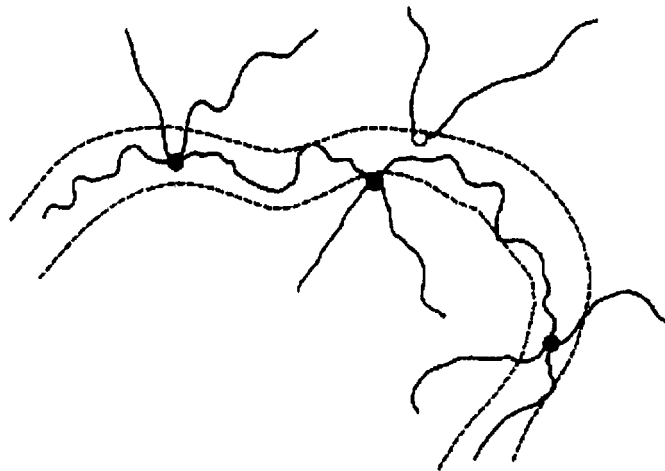


Figura II.7. Representación esquemática del modelo de tubo

Graficando G'/G'' en función de ω , se obtiene una recta en donde la pendiente representa T_R .

El Modulo Plateau se determina a partir de la siguiente relación:

$$\eta_0 = G_0 T_R \quad \text{Ec. (II.11)}$$

donde η_0 se determina a partir de la extrapolación de η^* a $\omega=0$.

Referencias

1. Teraoka, I., *Polymer Solutions, An Introduction to physical properties*. 2002.
2. Gennes, P.G.d., *Scaling Concepts in Polymer Physics*. 1979.
3. L. Leibler, M.Rubinstein, R. H. Colby, *Dynamics of Reversible Networks*. *Macromolecules*, 1991. 24: p. 4701-4707.

Apéndice III:

Soluciones de Surfactantes

Compuestos Anfifilos

Las sustancias anfifilas conocidas bajo el nombre de surfactantes pueden representarse esquemáticamente por la fórmula L-H. La parte lipofila de la molécula (L) es en general un radical hidrocarbonado tal como el dodecibenceno o el tridecano. Por otra parte, H representa la parte hidrófila o polar de la molécula, que es en general un grupo oxigenado.

Según el tipo de disociación del grupo hidrófilo en fase acuosa, se denominan surfactantes aniónicos (H=éster sulfato, sulfonato, carboxilato...); catiónicos (H= amonio cuaternario); no-iónico (H=polímero de óxido de etileno...).

A pesar de la gran variedad de sustancias que corresponden a la fórmula L-H, estas poseen numerosas propiedades en común; el comportamiento global de cada surfactante depende de la importancia relativa de estas dos tendencias H y L.

Efecto hidrófobo en solución acuosa

Las moléculas anfifilas presentan a menudo un fenómeno de autoasociación por interacción hidrófoba. Estudios precisos de conductividad indican que pueden formarse dímeros o trímeros en los cuales se minimiza la superficie de contacto entre las partes hidrófobas (L) y el solvente acuoso polar. Para los surfactantes de cadena lipofila suficientemente larga, típicamente 10 o más grupos metileno, puede existir una asociación a mayor escala, llamada micela. Dicho agregado puede contener varias decenas y aun centenas de moléculas.

En presencia de tal asociación del soluto, es de esperar que las soluciones micelares tengan propiedades particulares, semejantes en algún sentido a las soluciones coloidales de tipo macromolecular u otro.[1,2]

Actividad superficial e Interfacial

En la superficie agua-aire, o a la interfase aceite-agua, se observa una brusca transición de polaridad, lo que es particularmente favorable para la orientación, perpendicularmente a la

interfase, de las moléculas L-H; en esta solución del grupo lipofilo L, se encuentra en un ambiente no polar.

La figura III.1 indica la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante y posee todas las características del caso general. A partir del valor que corresponde al agua pura (72 mN/m), se observa una disminución de la tensión superficial con el aumento de la concentración de surfactante; en esta primera zona (I), la gran mayoría de las moléculas de surfactante se absorben en la superficie agua-aire, y la concentración superficial crece rápidamente.

A partir de un cierto valor, la superficie esta ocupada por una capa monomolecular de surfactante, y la tensión interfacial decrece linealmente con el logaritmo de la concentración; según la isoterma de Gibbs, esto indica que la concentración superficial permanece constante. En esta segunda zona (II) la superficie es saturada y las moléculas de surfactante que se añaden deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no-polar L.[1,2]

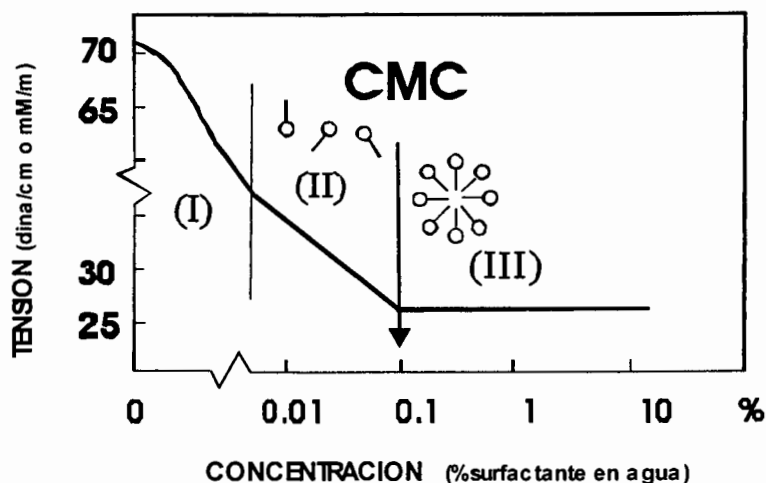


Figura III.1. Variación de la Tensión superficial vs. La concentración del surfactante permite determinar la Concentración Micelar Crítica

Micelas y Concentración Micelar Crítica (CMC)

A partir de una cierta concentración, la fase acuosa se "satura" en moléculas individuales L- H, y se observa el cambio a la tercera zona (III) de la Figura III.1, en la cual la tensión superficial

permanece constante. En esta región, cualquier molécula suplementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de "saturación" en fase acuosa, y su "solubilización" ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas.

Se usan comillas para los términos "saturación" y "solubilización" ya que se emplean en un sentido no convencional. Lo correcto sería decir que a partir de cierta concentración, las interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrófilas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación.

Se observa en el esquema de la Figura III.2 que la estructura micelar satisface la doble afinidad de las moléculas de surfactante.

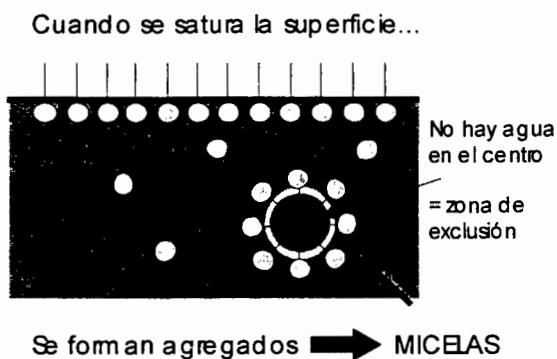


Figura III.2. Micela: agregado de moléculas de surfactante

La concentración micelar crítica (abreviada CMC) corresponde a la transición entre las zonas II y III de la Figura III.1; no es en realidad un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí.

La concentración micelar crítica, que se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas, puede detectarse mediante numerosos métodos, ya que diversas propiedades presentan en esta zona una discontinuidad en su variación (Figuras III.3-4). Los métodos más empleados se basan sobre la variación de la tensión superficial (todo tipo de surfactantes) y de la conductividad electrolítica de las soluciones (sólo surfactantes iónicos). [1,2]

También se usa a menudo la variación del coeficiente osmótico, el cual está relacionado con el

descenso crioscópico (punto de congelación). Por otra parte se verá a continuación que la solubilización micelar posee propiedades particulares, las cuales pueden también permitir detectar fácilmente la CMC mediante métodos ópticos basados sobre la turbidez o la transmitancia de luz visible.

Puesto que la transición no es siempre muy nítida, se obtiene en general la concentración micelar crítica al extrapolar las tendencias observadas encima y debajo de la zona de cambio de variación.

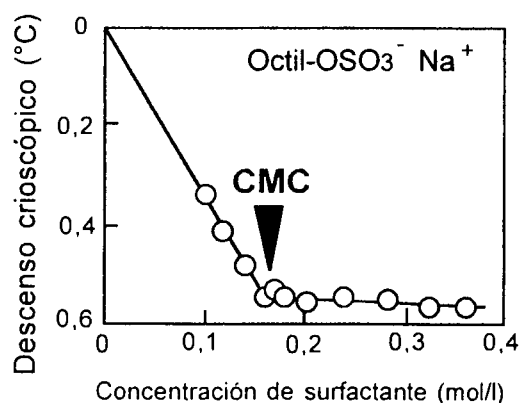


Figura III.3. Variación del descenso del punto de congelación en función de la concentración de surfactante

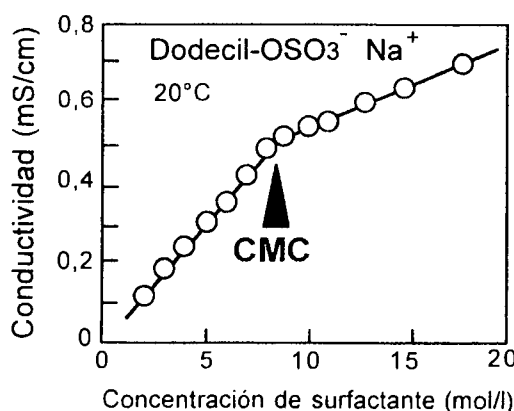


Figura III.4. Variación de la conductividad de una solución de surfactante en función de la concentración

El adjetivo **crítico** sugiere que se trata de alguna forma de transición de fase, la cual puede asemejarse a una "microprecipitación". La literatura especializada contiene numerosos artículos sobre las micelas y sus posibles estructuras; [3-8] publicaron un análisis histórico-bibliográfico sobre el tema. En lo que concierne al presente texto, conviene destacar cuatro propiedades fundamentales:

- i) Encima de la CMC, toda molécula adicional de surfactante se incorpora dentro de las micelas, y la concentración de surfactante en estado molecular "monomérico" o no asociado, queda prácticamente constante; sin embargo se debe destacar que el equilibrio monómero-micela es de tipo dinámico, es decir, que existe un intercambio permanente de moléculas entre las micelas y la fase acuosa. [3,10]
- ii) La dimensión de las micelas (10-100 Å) y el número de moléculas por micela o número de agregación, depende del tipo de surfactante y del ambiente físico-químico.
- iii) Las tensiones superficial e interfacial de un sistema que contiene un surfactante puro varían cuando la concentración de este último sobrepasa su CMC; en otros términos puede decir que un exceso de micelas no cambia en nada la actividad superficie interfacial. Sin embargo, la magnitud de los fenómenos de solubilización micelar varía con la cantidad de micelas.
- iv) Debajo de la CMC, las propiedades termodinámicas de las soluciones de surfactante (presión osmótica, descenso crioscópico, etc.) siguen leyes ideales o regulares del mismo tipo que aquellas de las soluciones que contienen un soluto de gran dimensión molecular. Por el contrario, encima de la CMC se observa un comportamiento fuertemente no-ideal y una actividad casi constante; en ciertos casos extremos. Pueden aún obtener estructuras de tipo gel o cristal líquido, con apenas algunos porcientos de surfactantes, lo que indica que existen interacciones muy fuertes.

Referencias

1. Milton J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, 3rd Edition, 2004, pp.1-24.
2. Drew Myers, Surfactant Science and Technology, 2nd Edition, 1992, pp.1-72.
3. E.A.Aniansson, S.Wall, M Almgren., H.Hoffman, I.Kielman, W.Ulbrich , R.Zana, "Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants", *J.Phys. Chem.*,1976, 80, p.905-922.
4. P.H. Elworthy, K.J.Mysels, "The surface tension of sodium dodecylsulfate solutions and the phase separation model of micelle formation", *J.Colloid Interface Sci.*, 1966, 21, p.331-347.
5. R.C.Murray, G.S Hartley., *Trans. Faraday Soc.*, 31, 183.
6. K.J.Mysels, R.J Otter., *J.Colloid Interface Sci.*, 16, 474.
7. K.Shinoda, E. Hutchinson, "Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions", *J.Phys. Chem.*,66, 1962, p.577-582.
8. C.Tondre, J.Lang., R.Zana, "On the use of dyes for the kinetic study of micellar equilibria", *J.Colloid Interface Sci.*,1975, 52, p.372-379.