

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

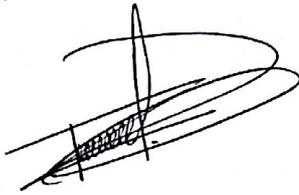
Saltillo Coahuila, a 06 de Enero de 2016

Coordinación de Posgrado

**PRESENTE**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por ARELI IRASÚ VELÁZQUEZ GARCÍA titulado *Síntesis y caracterización de modificadores reológicos hidrosolubles de tipo polielectrolito con diferente microestructura y alto contenido de sólidos obtenidos mediante polimerización en solución* el cual fue presentado el día 18 de Diciembre de 2015, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

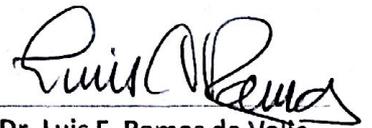


Dr. Ramón E. Díaz de León

**SINODALES INTERNOS**



Dr. Gregorio Cadenas Pliego



Dr. Luis F. Ramos de Valle

**SINODALES EXTERNOS**



Dr. José Carlos Ortiz Cisneros

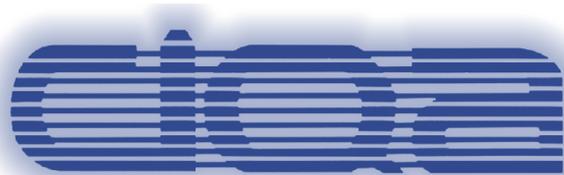


Dra. Adali Castañeda Facio

**Vo. Bo. del Asesor**



Dr. Enrique Jiménez Regalado



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE  
POLÍMEROS**

**TESIS**

**“Síntesis y Caracterización de  
Modificadores Reológicos Hidrosolubles  
de Tipo Polielectrolito con Diferente  
Microestructura y Alto Contenido de  
Sólidos Obtenidos Mediante  
Polimerización en Solución.”**

Presenta:

**M.T.P. ARELI IRASÚ VELÁZQUEZ GARCÍA**

Director de tesis:

**DR. ENRIQUE JAVIER JIMÉNEZ REGALADO**

Saltillo, Coahuila, Diciembre del 2015

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: ARELI IRASÚ VELÁZQUEZ GARCÍA FIRMA 

TITULO: Síntesis y Caracterización de Modificadores Reológicos Hidrosolubles de Tipo Polielectrolito con Diferente Microestructura y Alto Contenido de Sólidos Obtenidos Mediante 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 18 de Diciembre de 2015



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Síntesis y Caracterización de Modificadores Reológicos Hidrosolubles de  
Tipo Polielectrolito con Diferente Microestructura y Alto Contenido  
de Sólidos Obtenidos Mediante Polimerización en Solución**

*Presentada por:*

**ARELI IRASÚ VELÁZQUEZ GARCÍA**

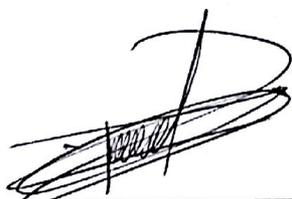
*Para obtener el grado de:*

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

*Asesorada por:*

**Dr. Enrique J. Jiménez Regalado**

**SINODALES**



**Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez**  
Presidente



**Dr. Gregorio Cadenas Pliego**  
Secretario



**Dr. Luis Francisco Ramos de Valle**  
1er. Vocal



**Dra. Adali O. Castañeda Facio**  
2do. Vocal

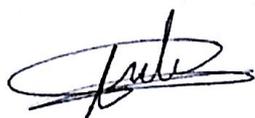


**Dr. José Carlos Ortiz Cisneros**  
3er. Vocal

## 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 18 de diciembre de 2015



ARELI IRASÚ VELÁZQUEZ GARCÍA

Nombre y Firma

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Enrique Javier Jiménez Regalado, asesor de ésta tesis, por su apoyo durante la realización de éste trabajo, por su paciencia y sus enseñanzas...Gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de éste trabajo de investigación.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por el apoyo otorgado para realizar mis estudios de posgrado.

A mis sinodales, Dr. Ramón E. Díaz de León, Dr Gregorio Cadenas Pliego, Dr. Luis Francisco Ramos de Valle, Dra. Adali Oliva Castañeda Facio y Dr. José Carlos Ortiz Cisneros por sus contribuciones y cooperación en la revisión del documento.

Al M.C. Ricardo Mendoza por el apoyo brindado en la medición de pesos moleculares mediante GPC y a la M.C. Lourdes Guillén por el apoyo brindado en las muestras por cromatografía de gases.

A la C.P. Irma Imelda Vargas García y a la Lic. Nancy Espinosa por su colaboración con trámites para la realización de ésta tesis.

Al personal de la biblioteca, Lic. José Luis de la Peña y Lic. Juan Uriel Peña Castillo por su ayuda en recopilación de material bibliográfico, así como al Ing.Daniel Alvarado por ayuda con soporte técnico.

A las personas que de una u otra forma contribuyeron para que ésta etapa culminara, desde palabras de apoyo en tiempos difíciles hasta ayuda para la disipación de dudas.

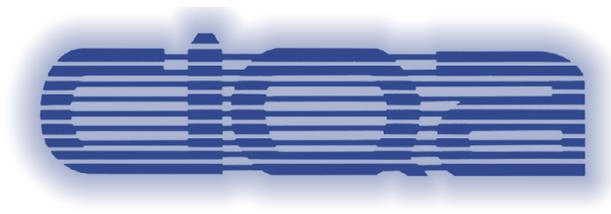
## **DEDICATORIA**

Muy en especial a mi pequeño hijo, Andrés Rafael, por llenar nuestra vida de amor incondicional y ternura desmedida. Eres nuestra vida misma mi hermoso.

A mis padres, Profra. Minerva García e Ing. Arturo Velázquez, por su sacrificio, su amor infinito y su enseñanza constante. Los amo.

A mi esposo Andrés Cano Valdez por elegirme como compañera de vida, amarme y apoyarme. Hace 5 años decidimos emprender un sueño que se ha logrado poco a poco y ha fructificado en todos los aspectos. Sabemos que juntos todo lo podemos. Te amo.

A mis hermanos por nuestros lazos de sangre y amor. Siempre hacia adelante y unidos.



**Tesis para obtener el grado de Doctor en Tecnología de  
Polímeros**

**“Síntesis y Caracterización de  
Modificadores Reológicos Hidrosolubles  
de Tipo Polielectrolito con Diferente  
Microestructura y Alto Contenido de  
Sólidos Obtenidos Mediante  
Polimerización en Solución.”**

Por  
**M.T.P. Areli Irasú Velázquez García**

Director de tesis  
**DR. ENRIQUE JAVIER JIMÉNEZ REGALADO**

Saltillo, Coahuila, Diciembre del 2015

# Índice General

pág

Índice de Figuras .....	1
Índice de Tablas.....	6
 <b>Capítulo I.</b>	
Resumen .....	7
Introducción.....	9
 <b>Capítulo II.</b>	
2. Antecedentes.....	11
2.1. Polímeros hidrosolubles .....	11
2.2. Polímeros hidrosolubles asociativos.....	12
2.3. Clasificación de los polímeros hidrosolubles asociativos.....	12
2.3.1. Clasificación según la estructura del copolímero (localización de los grupos hidrófobos).....	12
2.3.1.1. Los polímeros telequéricos .....	13
2.3.1.2. Los polímeros multiunión.....	13
2.3.1.3. Los polímeros combinados .....	13
2.3.2. Clasificación según la naturaleza química del esqueleto hidrosoluble.....	14
2.3.2.1. Derivados de los polímeros naturales.....	14
2.3.2.2. Derivados del polioxietileno (H.E.U.R).....	14
2.3.2.3. Derivados de la poliacrilamida.....	14
2.3.2.4. Polímeros H. A. S. E. (Hydrophobically modified Alkali Soluble Emulsion) .....	15
2.3.3. Clasificación según la naturaleza química de los grupos hidrófobos.....	17
2.3.3.1. Grupos hidrófobos hidrocarbonados.....	17

2.3.3.2. Grupos hidrófobos fluorocarbonados .....	17
2.3.3.3 Grupos termosensibles .....	17
2.3.4. Clasificación según el método de síntesis .....	18
2.3.4.1. Modificación química de un polímero ya existente .....	18
2.3.4.2. Copolimerización de monómeros hidrófilo e hidrófobo .....	18
2.3.4.2.1. Polimerización micelar .....	18
2.3.4.2.2. Polimerización en emulsión .....	19
2.3.4.2.3. Polimerización en solución .....	19
2.4. Polielectrolitos .....	20
2.4.1. Polielectrolitos asociativos .....	20
2.5. Polimerización en solución .....	21
2.6. Propiedades reológicas de los polímeros asociativos en solución acuosa .....	22
2.6.1. Influencia de la concentración de polímero .....	22
2.6.2. Influencia de la naturaleza y cantidad de los grupos hidrófobos .....	24
2.6.2.1. Influencia de la longitud del grupo hidrófobo .....	24
2.6.2.2. Influencia de la concentración de monómero hidrófobo .....	25
2.6.3. Influencia de la velocidad de corte .....	25
2.7. Medidas reológicas en régimen estacionario .....	26
2.7.1. Viscosidad en estado estacionario (Newtoniana) .....	26
2.8. Medidas reológicas en régimen oscilatorio .....	28
2.8.1. Viscosidad en estado dinámico .....	28
2.9. Influencia del tensoactivo .....	31
2.10. Influencia de sales .....	33
2.11. Influencia de sal y tensoactivo .....	33

### ***Capítulo III.***

3.1. Justificación .....	35
3.2. Hipótesis .....	36
3.3. Objetivo General .....	37
3.4. Objetivos Específicos .....	38

## **Capítulo IV.**

4.1. Reactivos .....	39
4.2. Síntesis.....	40
4.2.1. Síntesis de los iniciadores hidrófobos ACVA <sub>16</sub> y ACVA <sub>18</sub> .....	40
4.2.2. Síntesis de los polielectrolitos asociativos y de control .....	41
4.2.2.1. Síntesis del polielectrolito de control .....	43
4.2.2.2. Síntesis de los polielectrolitos telequéricos .....	44
4.2.2.3. Síntesis de los polielectrolitos multiunión .....	44
4.2.2.4. Síntesis de los polielectrolitos combinados .....	45
4.3. Caracterización .....	45
4.3.1. Resonancia magnética nuclear.....	45
4.3.2. Cromatografía de gases.....	46
4.3.3. Cromatografía de permeación en gel.....	47
4.4. Resultados y Discusión.....	47
4.4.1. Iniciadores hidrófobos ACVA <sub>16</sub> y ACVA <sub>18</sub> .....	47
4.4.2. Polielectrolitos asociativos .....	49
4.4.3. Pesos moleculares.....	50

## **Capítulo V.**

5.1. Estudio Reológico .....	53
5.2. Preparación de las muestras.....	53
5.2.1. Preparación de las muestras en agua .....	53
5.2.2. Preparación de las muestras con NaCl .....	53
5.2.3. Preparación de las muestras con tensoactivo (SDS).....	54
5.2.4. Preparación de las muestras con NaCl y SDS .....	54
5.3. Equipo de medición .....	54
5.4. Estudio reológico en estado estacionario .....	55
5.4.1. Regímenes de concentración .....	55
5.4.1.1. Influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada del iniciador	

hidrófobo .....	58
5.4.1.2. Influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada del monómero hidrófobo .....	60
5.4.1.3. Influencia de la cantidad de grupos hidrófobos.....	64
5.4.1.4 Influencia de la microestructura .....	69
5.4.1.5. Análisis de efecto en las propiedades reológicas del peso molecular en polímeros asociativos.....	71
5.4.2. Influencia de la sal NaCl .....	72
5.4.3. Influencia del tensoactivo .....	81
5.4.3.1. Influencia de la longitud de cadena hidrocarbonada .....	87
5.4.3.2. Influencia de la microestructura .....	88
5.4.4. Influencia de NaCl y tensoactivo .....	89
5.5. Estudio reológico en estado oscilatorio .....	92
5.5.1. Influencia del NaCl.....	103
5.5.2. Influencia del tensoactivo.....	109
 <b>Capítulo VI.</b>	
Conclusiones.....	112
 <b>Capítulo VII.</b>	
Bibliografía.....	114

## Índice de Figuras.

<b>Figura 2.1.</b> a) Polímero dispuesto como ovillo al azar. b) polielectrolito expandido debido a la repulsión entre sus cargas .....	9
<b>Figura 2.2.</b> Representación de un polímero tipo HASE .....	14
<b>Figura 2.3.</b> Estructura química de un polímero HASE.....	14
<b>Figura 2.4.</b> Transición régimen diluido / régimen semi-diluido.....	21
<b>Figura 2.5.</b> Variación de la viscosidad en función de la concentración para un polímero hidrófobamente no modificado (--) y para un polímero asociativo (-).....	22
<b>Figura 2.6.</b> Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte para un homopolímero (---) y un polímero asociativo (-) .....	24
<b>Figura 2.7.</b> Desplazamiento placa sobre placa .....	24
<b>Figura 2.8.</b> Diferentes tipos de fluidos .....	25
<b>Figura 2.9.</b> Representación esquemática de un líquido de Maxwell .....	26
<b>Figura 2.10.</b> Evolución de $G'$ , $G''$ y $\eta^*$ en función de $\omega$ para un líquido de Maxwell .....	27
<b>Figura 2.11.</b> Representación de la determinación del tiempo de relajación terminal ( $T_R$ ) a partir de la variación de $G'/G''$ en función de la frecuencia ( $\omega$ ).....	28
<b>Figura 2.12.</b> Representación de la determinación de $\eta_0$ a partir de la variación de $G''/\omega$ en función de la frecuencia ( $\omega$ ) .....	29
<b>Figura 4.1.</b> Esquema de la reacción de síntesis del iniciador hidrófobo lineal ACVA <sub>16</sub> .....	39
<b>Figura 4.2.</b> Sistema de reacción para la polimerización en solución.....	41
<b>Figura 4.3.</b> Espectro de RMN para el iniciador hidrófobamente modificado ACVA <sub>16</sub> .....	47
<b>Figura 4.4.</b> Espectro de <sup>1</sup> H RMN para el polielectrolito de control .....	50
<b>Figura 4.5.</b> Espectro de <sup>1</sup> H RMN para el polielectrolito M-18 (2).....	51
<b>Figura 5.1.</b> Esquema de los regímenes de concentración.....	55
<b>Figura 5.2.</b> Viscosidad aparente ( $\eta$ ) en función de la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) a diferentes concentraciones de polímero (C) para el polielectrolito T-18.....	56
<b>Figura 5.3.</b> Viscosidad extrapolada a velocidades de corte cero ( $\eta_0$ ) en función de la concentración de polímero (C) para el polielectrolito de referencia .....	57
<b>Figura 5.4.</b> $\eta_0$ en función de la C para los polielectrolitos telequímicos T-16 y T-18. Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.....	58

<b>Figura 5.5.</b> $\eta_0$ en función de la C para los polielectrolitos multiunión M-16 (1) y M-18 (1). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.....	60
<b>Figura 5.6.</b> $\eta_0$ en función de la C para los polielectrolitos multiunión M-16 (2) y M-18 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.....	61
<b>Figura 5.7.</b> $\eta_0$ en función de la C para los polielectrolitos combinados C-16 (1) y C-18 (1). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.....	62
<b>Figura 5.8.</b> $\eta_0$ en función de la C para los polielectrolitos multiunión C-16 (2) y C-18 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.....	63
<b>Figura 5.9.</b> $\eta_0$ en función de la C los polielectrolitos M-16 (1) y M-16 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos .....	64
<b>Figura 5.10.</b> $\eta_0$ en función de la C para los polielectrolitos C-16 (1) y C-16 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos .....	65
<b>Figura 5.11.</b> $\eta_0$ en función de la C para los polielectrolitos M-18(1) y M-18(2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos .....	66
<b>Figura 5.12.</b> $\eta_0$ en función de la C para los polielectrolitos C-18(1) y C-18(2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos .....	67
<b>Figura 5.13.</b> $\eta_0$ en función de la C para los polielectrolitos T-16, M-16 (2) y C-16 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.....	68
<b>Figura 5.14.</b> $\eta_0$ en función de la C para los polielectrolitos T-18, M-18 (2) y C-18 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.....	69
<b>Figura 5.15.</b> $\eta_0$ en función de C para los polielectrolitos M-16 (1) y M-18 (1).....	70
<b>Figura 5.16.</b> $\eta_0$ en función de C para los polielectrolitos C-16 (2) y C-18 (2) .....	71
<b>Figura 5.17.</b> $\eta_0$ en función de la concentración de NaCl a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito T-16.....	72
<b>Figura 5.18.</b> $\eta_0$ en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito T-18 .....	73
<b>Figura 5.19.</b> $\eta_0$ en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-16 (1) .....	74
<b>Figura 5.20.</b> $\eta_0$ en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-16 (2) .....	75

<b>Figura 5.21.</b> $\eta_0$ en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito C-16 (1) .....	76
<b>Figura 5.22.</b> $\eta_0$ en función de la concentración de NaCl a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito C-16 (2).....	76
<b>Figura 5.23.</b> $\eta_0$ en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-18 (1) .....	77
<b>Figura 5.24.</b> $\eta_0$ en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-18 (2) .....	78
<b>Figura 5.25.</b> $\eta_0$ en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito C-18 (1) .....	79
<b>Figura 5.26.</b> $\eta_0$ en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito C-18 (2) .....	79
<b>Figura 5.27.</b> $\eta_0$ en función de la concentración de SDS ([SDS]) para el polielectrolito de referencia a diferentes concentraciones de polímero.....	80
<b>Figura 5.28.</b> $\eta_0$ en función de la [SDS] para el polielectrolito telequémico T-16 a diferentes concentraciones de polímero .....	81
<b>Figura 5.29.</b> $\eta_0$ en función de la [SDS] para el polielectrolito telequémico T-18 a diferentes concentraciones de polímero .....	82
<b>Figura 5.30.</b> $\eta_0$ en función de la [SDS] para el polielectrolito M-16 (1) a diferentes concentraciones de polímero .....	83
<b>Figura 5.31.</b> $\eta_0$ en función de la [SDS] para el polielectrolito M-18 (1) a diferentes concentraciones de polímero .....	84
<b>Figura 5.32.</b> $\eta_0$ en función de la [SDS] para el polielectrolito C-16 (1) a diferentes concentraciones de polímero .....	85
<b>Figura 5.33.</b> $\eta_0$ en función de la [SDS] para el polielectrolito C-18 (1) a diferentes concentraciones de polímero .....	86
<b>Figura 5.34.</b> $\eta_0$ en función de la [SDS] para los polielectrolitos M-16 y M-18 a diferentes concentraciones de polímero (0.2, 0.6 y 1% peso).....	87
<b>Figura 5.35.</b> $\eta_0$ en función de la [SDS] para los polielectrolitos T-16, M-16 y C-16 a 1% peso de polímero.....	88

<b>Figura 5.36.</b> $\eta_0$ en función de [NaCl] para el polímero M-16 (1) al 1% en peso de polímero y diferentes concentraciones de SDS.....	89
<b>Figura 5.37.</b> $\eta_0$ en función de [NaCl] para el polímero M-18 (1) al 1% en peso de polímero y diferentes concentraciones de SDS.....	90
<b>Figura 5.38.</b> $\eta_0$ en función de [NaCl] para el polímero C-18 (1) al 1% en peso de polímero y diferentes concentraciones de SDS.....	91
<b>Figura 5.39.</b> Variación de $G'$ y $G''$ en función del esfuerzo de corte ( $\tau$ ) a diferentes frecuencias ( $\omega$ ), para el polielectrolito Telequérico 18 al 5% en peso .....	92
<b>Figura 5.40.</b> Módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) en función de la frecuencia para la muestra telequérico T-18 (C = 8 % en peso). Las líneas son el ajuste al modelo de Maxwell ( $T_R = 0.037$ s y $G_0 = 96$ ).....	94
<b>Figura 5.41.</b> Variación del tiempo de relajación ( $T_R$ ) en función de C para el polímero de control.....	95
<b>Figura 5.42.</b> Variación del Módulo ( $G_0$ ) en función de C para el polímero de control.....	96
<b>Figura 5.43.</b> Variación del tiempo de relajación ( $T_R$ ) en función de C para el polímero telequérico T-16.....	97
<b>Figura 5.44.</b> Variación del Módulo ( $G_0$ ) en función de C para el polímero telequérico T-16.....	98
<b>Figura 5.45.</b> Variación del tiempo de relajación ( $T_R$ ) en función de C para el polímero telequérico T-18.....	99
<b>Figura 5.46.</b> Variación del Módulo ( $G_0$ ) en función de C para el polímero telequérico T-18.....	100
<b>Figura 5.47.</b> Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración polímero para la microestructura C-16 (1) .....	101
<b>Figura 5.48.</b> Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración polímero para la microestructura C-16 (2) .....	102
<b>Figura 5.49.</b> Módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) en función de la frecuencia para la muestra T-16 al 10 % en peso de polímero con 0.1 M de NaCl. Las líneas son el ajuste al modelo de Maxwell ( $T_R = 0.056$ s y $G_0 = 91.4$ Pa).....	103
<b>Figura 5.50.</b> Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 10% peso del polímero T-16 .....	104

<b>Figura 5.51.</b> Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 10% peso del polímero T-18 .....	105
<b>Figura 5.52.</b> Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 1% peso del polímero M-16 (1) .....	106
<b>Figura 5.53.</b> Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 1% peso del polímero M-18 (1) .....	107
<b>Figura 5.54.</b> Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 1% peso del polímero C-16 (1) .....	108
<b>Figura 5.55.</b> Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de SDS para la muestra al 1% peso del polímero M-16 (1) .....	109
<b>Figura 5.56.</b> Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de SDS para la muestra al 1% peso del polímero C-16 (1) .....	110

## Índice de Tablas.

<b>Tabla 4.1.</b> Características de los reactivos utilizados .....	38
<b>Tabla 4.2.</b> Nomenclatura de los polímeros sintetizados .....	41
<b>Tabla 4.3.</b> Formulación para la síntesis del polielectrolito de control.....	42
<b>Tabla 4.4.</b> Formulación para la síntesis de los polielectrolitos de tipo telequérico .....	43
<b>Tabla 4.5.</b> Formulación para la síntesis de los polielectrolitos de tipo multiunión .....	43
<b>Tabla 4.6.</b> Formulación para la síntesis de los polielectrolitos de tipo combinado .....	44
<b>Tabla 4.7.</b> Asignaciones para las señales de RMN <sup>1</sup> H del iniciador hidrófobo ACVA <sub>16</sub> .....	47
<b>Tabla 4.8.</b> Conversiones por gravimetría y por cromatografía de gases para los polielectrolitos asociativos sintetizados .....	48
<b>Tabla 4.9.</b> Pesos moleculares obtenidos por GPC para los polielectrolitos asociativos sintetizados .....	49

# *Capítulo I*

## **Resumen**

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron polielectrolitos hidrosolubles asociativos con diferente microestructura mediante la técnica de polimerización en solución, estos polielectrolitos están constituidos por ácido metacrílico, acrilato de etilo y un macromonómero hexadecanilo ( $MM_{16}$ ) o acrilato de estearilo ( $MM_{18}$ ), en la síntesis de los polielectrolitos de tipo telequélidos se utilizaron iniciadores hidrófobos derivados del ACVA con cadenas hidrocarbonadas lineales y ramificadas para analizar el efecto espesante que le confiere al polímero el tipo de cadena alquílica. Empleando estos iniciadores y los macromonómeros hidrófobos se logró sintetizar los polímeros de carácter combinado que poseen los grupos hidrófobos a los extremos (telequélidos) y al interior de la cadena macromolecular (multiuniones). Para los polielectrolitos de referencia y multiunión se utilizó el iniciador ACVA sin modificar. A estos polielectrolitos se les estudió el efecto que tiene el tamaño de la cadena hidrófoba (tanto del macromonómero hidrófobo como del macroiniciador hidrófobo) sobre las propiedades espesantes finales en solución acuosa. Además de un estudio reológico en estado estacionario y dinámico, para observar la influencia que tienen un tensoactivo como el dodecilsulfato de sodio (SDS) y la sal (NaCl) sobre la reología de los polielectrolitos asociativos en solución acuosa.

Las diferentes partes en las que se compone este escrito son las siguientes:

En el primer capítulo se presentan los antecedentes bibliográficos reportados sobre los polímeros asociativos hidrosolubles. Se describe brevemente la clasificación, caracterización, el método de síntesis y las diferentes familias de polímeros asociativos reportados.

En el segundo capítulo se aborda el enfoque de la perspectiva de la tesis, la justificación del trabajo de investigación así como la hipótesis y los objetivos planteados para cumplir con las metas establecidas.

El capítulo tercero concierne a la síntesis y caracterización de las materias primas y los polielectrolitos modificados hidrófobamente empleando el método de copolimerización en solución. Se muestran las diferentes familias de polímeros sintetizadas en donde se controló

la ubicación de los grupos hidrófobos para hacer un análisis comparativo de las propiedades espesantes que adquiere la cadena hidrófila según la localización de estos grupos.

Por último, en el cuarto capítulo se describe los comportamientos reológicos de los polielectrolitos hidrosolubles asociativos en solución acuosa obtenidos experimentalmente. Estos estudios comprenden mediciones reológicas en estado estacionario (en función de la velocidad de corte) y en estado dinámico u oscilatorio (en función de la frecuencia angular). Además de un estudio reológico en estado estacionario y dinámico, para observar la influencia que tienen un tensoactivo como el dodecilsulfato de sodio (SDS) y la sal (NaCl) sobre la reología de los polielectrolitos asociativos en solución acuosa.

Estos resultados permiten establecer el comportamiento viscoelástico de estos materiales espesantes.

## **Introducción.**

Los polímeros hidrosolubles tienen un papel muy importante a nivel industrial como modificadores reológicos, precisamente por el poder espesante que otorgan en diferentes aplicaciones. Es por esto que se han hecho diversas investigaciones para la obtención de espesantes que proporcionen mejores propiedades reológicas a los productos.

Años de investigación fueron dedicados para mejorar las propiedades de los polímeros hidrosolubles y aumentar la viscosidad de las soluciones acuosas, los resultados positivos se encontraron al incrementar los pesos moleculares de dichos polímeros ó al introducir cargas en el esqueleto polimérico (uso de polielectrolitos), sin embargo continuaban mostrándose desventajas. Hace algunos años apareció una nueva clase de polímeros hidrosolubles: los polímeros asociativos; los cuales presentan buenas propiedades espesantes aún para pesos moleculares relativamente pequeños.

Los polímeros asociativos son copolímeros compuestos por un monómero hidrófilo (en gran exceso) y un monómero hidrófobo (en pequeña proporción). En solución acuosa, los grupos hidrófobos de la cadena polimérica interaccionan (intra e intermolecularmente) formando redes tridimensionales logrando un aumento en la viscosidad de la solución.

Específicamente en el área de pinturas y recubrimientos, se ha utilizado una clase de polímero asociativo llamado polímero H.A.S.E. (hydrophobically modified alkali – soluble emulsion) de la familia de los polielectrolitos. Los polímeros H.A.S.E. presentan una estructura tipo peine con los grupos hidrófobos pendientes distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica y tienen la ventaja de incrementar la viscosidad de las soluciones acuosas a muy bajas concentraciones, sin embargo su desventaja – debido a la técnica de obtención –, es que al utilizar iniciadores hidrófobos se presenta desestabilización en el sistema de reacción, por lo que microestructuras de tipo telequéllico y combinado no pueden sintetizarse. Debido a esta desventaja, se buscaron otras técnicas de síntesis como lo es la polimerización en solución. Un trabajo reciente por el grupo del Dr. Enrique Jiménez en CIQA estudió la posibilidad de polimerizar los monómeros utilizados en la síntesis de polímeros H.A.S.E. (ácido metacrílico, acrilato de etilo, macromonómero hidrófobo) mediante polimerización en solución obteniendo resultados positivos [33]. Jiménez *et al.*, lograron sintetizar estructuras de tipo telequéllico, multiunión y combinado con el uso de un macromonómero con 16 carbonos de cadena hidrófoba y un

macroiniciador hidrófobo, que presentaron buenas propiedades espesantes en solución acuosa.

En el presente trabajo de investigación se plantea sintetizar polielectrolitos hidrosolubles asociativos con diferente microestructura mediante la técnica de polimerización en solución y estudiar el efecto que tiene el tamaño de la cadena hidrófoba (tanto del macromonómero hidrófobo como del macroiniciador hidrófobo) sobre las propiedades espesantes finales en solución acuosa. Además de un estudio reológico en estado estacionario y dinámico, para observar la influencia que tienen un tensoactivo como el dodecilsulfato de sodio (SDS) y la sal (NaCl) sobre la reología de los polielectrolitos asociativos en solución acuosa.

# Capítulo II

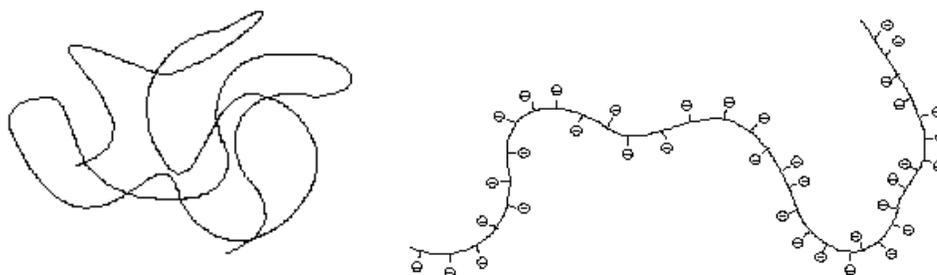
## 2. Antecedentes

### 2.1. Polímeros hidrosolubles

Los polímeros hidrosolubles son polímeros solubles en agua debido a que poseen suficientes grupos hidrófilos a lo largo de la cadena principal o de las cadenas laterales.

El campo de los polímeros hidrosolubles a nivel industrial es muy amplio, abarcando desde la industria farmacéutica y de alimentos hasta la de adhesivos, pinturas y recubrimientos, entre otras. Esto es debido a las propiedades espesantes que éste tipo de polímeros posee en solución acuosa aun a bajas concentraciones. Las propiedades globales de los productos se ven modificadas de manera importante con el uso de pequeñas proporciones de espesante (aproximadamente 1% en peso), lo que otorga un buen control reológico en el producto final [1-3].

El poder espesante es debido –entre otros factores-, a un incremento en el volumen hidrodinámico de la cadena de polímero, ya sea mediante el aumento en el peso molecular o la incorporación de polielectrolitos a la cadena [4]. Aunque el incremento en el peso molecular del polímero trae consigo alto poder de espesamiento, también conlleva a degradación mecánica al aplicar un esfuerzo de corte, lo cual representa una gran desventaja al momento de su aplicación. El incorporar polielectrolitos a la macromolécula permite que - en solución acuosa -, el polímero quede con cargas negativas a lo largo de la cadena, por lo que ocurre una repulsión entre estas, impidiendo que la cadena se enrolle (ovillo). Al extenderse, la cadena ocupa más espacio y su volumen hidrodinámico aumenta así como la viscosidad de la solución [5]. Figura 2.1.



**Figura 2.1.** a) polímero dispuesto como ovillo al azar. b) polielectrolito expandido debido a la repulsión entre sus cargas.

Sin embargo y pese a las buenas propiedades espesante que otorga, la incorporación de polielectrolitos hace susceptible al sistema de desestabilizarse al agregar sales, ya que provocan que la repulsión electrostática entre las cargas de las cadenas poliméricas se elimine, promoviendo que la cadena se enrolle y rompa las interacciones intermoleculares; esto resulta en una reducción significativa de la viscosidad y la elasticidad del sistema.

## **2.2. Polímeros hidrosolubles asociativos**

En las pasadas décadas, se desarrollaron los primeros polímeros asociativos, en los cuales se buscaba aminorar las desventajas que presentaban los polímeros hidrosolubles.

Los polímeros hidrosolubles asociativos son materiales anfífilos constituidos principalmente de un esqueleto soluble en agua que contiene pequeños grupos hidrófobos al interior, ó en los extremos de la cadena polimérica. Estas macromoléculas son consideradas una variedad de espesantes con propiedades reológicas únicas.

Al encontrarse en un medio acuoso, los grupos hidrófobos de la cadena polimérica forman asociaciones intramoleculares (con grupos hidrófobos de su misma cadena) e intermoleculares (con grupos hidrófobos de diferentes cadenas) [6, 7], estas últimas son las que ocasionan la formación de una estructura tridimensional en red, llevando a un incremento importante en la viscosidad de la solución. Debido las buenas propiedades espesantes que presenta ésta clase de polímeros con bajos pesos moleculares, han reemplazado a los polímeros hidrosolubles convencionales en muchas aplicaciones, una de ellas es el área de pinturas y recubrimientos.

## **2.3. Clasificación de los polímeros hidrosolubles asociativos**

Los polímeros asociativos se clasifican de acuerdo a su naturaleza química, origen, estructura y modo de síntesis como se muestra a continuación:

### **2.3.1. Clasificación según la estructura del copolímero (localización de los grupos hidrófobos)**

Según este criterio, se presentan 3 grandes tipos de polímeros hidrosolubles asociativos.

### 2.3.1.1. Los polímeros telequéricos

Estos contienen dos grupos hidrófobos situados a cada extremo de la cadena macromolecular. Un ejemplo de esta clase de polímeros son los derivados del polioxietileno (POE) que tiene dos cadenas alifáticas hidrocarbonadas [8-11].



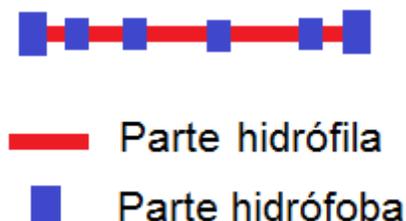
### 2.3.1.2. Los polímeros multiunión

Estos copolímeros están compuestos por varios grupos hidrófobos repartidos a lo largo de la cadena macromolecular ya sea en forma aleatoria o en bloques. Los ejemplos típicos de esta familia de polímeros son los derivados de los polímeros de origen natural y poliacrilamidas modificadas hidrófobamente [9, 12-14].



### 2.3.1.3. Los polímeros combinados

En estos copolímeros, es una combinación de los dos anteriores, es decir los grupos hidrófobos se presentan tanto a los extremos como al interior de la cadena hidrófila, los grupos hidrófobos que se encuentran a lo largo de la cadena se pueden encontrar en forma aleatoria o en bloques [15-18].



## **2.3.2. Clasificación según la naturaleza química del esqueleto hidrosoluble**

### **2.3.2.1. Derivados de los polímeros naturales**

Los ejemplos más comunes de este tipo de polímeros asociativos se encuentran en los derivados de celulosa, dentro de esta familia se tienen polímeros espesantes a base de hidroxietilcelulosa (HEC) [19, 20], hidroxipropilcelulosa (HPC) [21, 30], anhidroglucosa [23], Guar [24], etc. A pesar de poseer en algunos casos carácter polielectrolítico, la mayoría de esta clase de polímeros asociativos son de carácter neutro y pueden ser modificados hidrófobamente por reacción química entre sus funciones hidroxilos y un halogenuro de alquilo, un cloruro de ácido, un anhídrido de ácido, un isocianato o un epóxido con cadena larga hidrocarbonada ( $C_{10} - C_{24}$ ). En ciertos casos los injertos hidrófobos pueden ser derivados fluorocarbonados. La síntesis se efectúa en solución o en medio heterogéneo, esta última es la más utilizada a nivel industrial porque no conduce a un aumento de la viscosidad contrariamente a la primera vía de síntesis [21, 22, 25]. Entre sus ventajas en la industria de pinturas y recubrimientos se tiene el amplio rango de aplicaciones, adelgazamiento por corte para una fácil aplicación del producto, compatibilidad con colorantes, entre otras. Por otro lado sus desventajas son el flujo y nivelación, salpicaduras con rodillo, efecto en la resistencia al agua y a la lavabilidad, influencia negativa en el brillo y ataque por microorganismos [26].

### **2.3.2.2. Derivados del polioxietileno (H.E.U.R.)**

Los polímeros H. E. U. R. (Hydrophobically modified ethoxylated urethane) se constituyen de polioxietileno (parte hidrófila) con injertos de cadenas alquílicas hidrófobas utilizando funciones de grupos uretano [27, 28]. Entre las ventajas se encuentra el excelente flujo y nivelación, ligero adelgazamiento por corte, salpicaduras con rodillo minimizadas, brillo y rápida formación de película. La desventaja que presentan es la pérdida de viscosidad en el almacenaje.

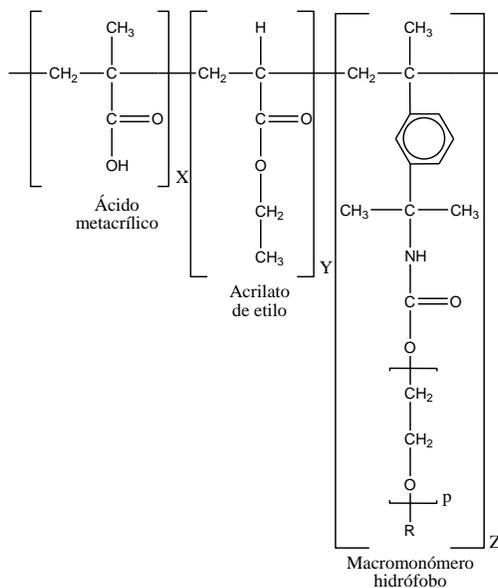
### **2.3.2.3. Derivados de la poliacrilamida**

Esta categoría se encuentra constituida principalmente por la familia de las poliacrilamidas [29, 30, 31]. La vía de síntesis de estos polímeros asociativos más empleada consiste en la utilización de monómeros hidrófobos, obteniendo así polímeros con

multiuniones. Sin embargo también existe en la literatura la copolimerización de la acrilamida (AM) con un monómero anfífilo. El esqueleto hidrófilo del copolímero está compuesto ya sea enteramente de acrilamida, o de acrilamida y un segundo monómero hidrófilo que puede ser neutro (vinilpirolidina) o cargado (carboxilato, sulfonato). En ciertos casos, el carácter hidrófilo del copolímero puede ser aumentado hidrolizando después de la copolimerización [32, 34]. En dicha síntesis se utiliza la técnica de copolimerización por radicales libres de la acrilamida con un monómero hidrófobo o uno anfífilo [8, 9, 14]. Entre sus ventajas destaca su excelente tixotropía y adelgazamiento por corte. Por otro lado sus desventajas son que requiere de temperatura de procesamiento mínima y corte adecuado [26].

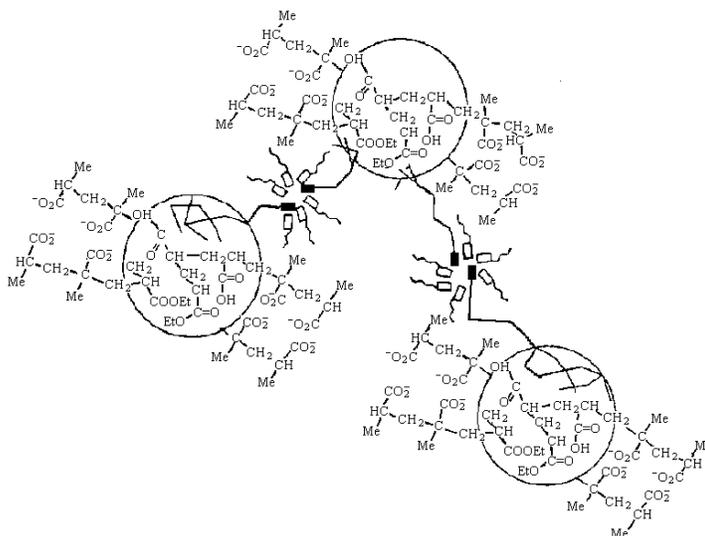
#### **2.3.2.4. Polímeros H.A.S.E. (Hydrophobically modified Alkali Soluble Emulsion)**

Son polímeros sintetizados por polimerización en emulsión, solubles en medio alcalino, formado por un esqueleto con grupos carboxilo (ácido metacrílico, ácido acrílico, etc), uno parcialmente hidrófobo (acrilatos, metacrilatos, etc) y un tercer monómero hidrófobo asociativo (1 – 3 % mol) distribuido aleatoriamente a lo largo de la cadena (Figura 2.3) [35,36]. El espesamiento que producen se debe, en parte al aumento del volumen efectivo debido a la hidratación, estiramiento y entrecruzamiento entre las cadenas del polímero. No obstante la causa principal de espesamiento es debido a la interacción entre los grupos hidrófobos, hidrófilos y las partículas de látex, si las hay. Después de la polimerización, los polímeros se encuentran en forma de látex y son susceptibles a cambios en pH; a pH entre 3 y 5 los grupos carboxilo se encuentran sin carga, por lo que el polímero es insoluble en la solución acuosa; a pH alto (entre 6 y 12) los grupos carboxilo se ionizan, por lo que se facilita su solubilidad en el agua [37,38].



**Figura 2.2.** Representación de un polímero tipo HASE.

A alta concentración de polímero en el medio, **se** produce una estructura tipo red entre las cadenas de polímero y las asociaciones hidrófobas, esto incrementa significativamente la viscosidad de la solución. En la Figura 2.4 se muestra la estructura de un polímero HASE. La viscosidad se ve incrementada debido a las asociaciones hidrófobas así como a las repulsiones electrostáticas.



**Figura 2.3.** Estructura química de un polímero HASE.

Ésta clase de polímeros ha sido estudiada con anterioridad, especialmente por Jenkins *et al.* a un polímero HASE sintetizado empleando un surfactante aniónico. Le realizaron estudios de calorimetría [38], reología en estado estacionario y dinámico [39, 40], estudios de fluorescencia utilizando pireno como sonda [41, 42] estudios de RMN [43], de dispersión de luz [44] y soluciones salinas [45, 46].

Sus ventajas en el área de pinturas y recubrimientos son muchas, entre ellas el fuerte adelgazamiento por corte, evitan la sedimentación y colgado, accesible en cuanto a costos y buenas propiedades de aspersion. Sus desventajas son su sensibilidad al pH y el efecto en la resistencia al agua y a la lavabilidad [21].

### **2.3.3. Clasificación según la naturaleza química de los grupos hidrófobos**

#### **2.3.3.1. Grupos hidrófobos hidrocarbonados**

La gran mayoría de los polímeros asociativos poseen dentro de su composición hidrófoba grupos alquílicos o hidrocarbonados, típicamente con cadenas de 8, 16 y 22 carbonos [48, 49]. Los grupos aromáticos son raramente empleados, por sus propiedades cromóforas se emplean esencialmente en la caracterización de los copolímeros con multiuniones.

#### **2.3.3.2. Grupos hidrófobos fluorocarbonados**

Estos grupos presentan un carácter hidrófobo mayor al presentado por los grupos hidrocarbonados. Las asociaciones son más importantes y aparecen a concentraciones de grupos hidrófobos y concentraciones en polímero más pequeñas que para el caso de los derivados hidrocarbonados [50].

#### **2.3.3.3. Grupos termosensibles**

Los polímeros asociativos termoespesantes son polímeros donde el poder espesante aparece por la elevación de la temperatura [51]. Su comportamiento es obtenido por copolímeros que contienen una parte de la cadena macromolecular que es hidrosoluble a temperatura ambiente pero se vuelve insoluble a temperaturas elevadas.

#### **2.3.4. Clasificación según el método de síntesis**

La obtención de un polímero hidrosoluble hidrófobamente modificado se da de acuerdo a diferentes rutas:

- Modificación química de un polímero preexistente. Este método es también empleado para introducir grupos hidrófobos en las cadenas del copolímero, se introducen sitios iónicos para aumentar el carácter hidrófilo del copolímero.
- Copolimerización de un monómero hidrófilo y de un monómero hidrófobo.
- La combinación de los dos métodos precedentemente citados, es decir una copolimerización seguida de una modificación química.

A continuación se presentará una breve explicación para cada uno de los dos primeros puntos.

##### **2.3.4.1. Modificación química de un polímero ya existente**

Para la modificación química, se hace uso de las reactividades de ciertos grupos portados por el polímero para fijar los grupos hidrófobos. Es ideal para la preparación de series homólogas de polímeros con idénticos grados de polimerización.

La modificación química se ha aplicado casi exclusivamente a los polímeros con grupos hidroxilos (derivados de la celulosa, POE y funciones carboxílicas) [20, 26, 52], por lo que es evidente que es la única vía posible de síntesis de polímeros asociativos de origen natural.

##### **2.3.4.2. Copolimerización de monómeros hidrófilo e hidrófobo**

Para la copolimerización de monómeros hidrófobo e hidrófilo se utilizan diversas técnicas de polimerización como son: polimerización micelar, emulsión, solución y microemulsión.

###### **2.3.4.2.1. Polimerización micelar**

Se utiliza para polimerizar uno o varios monómeros hidrófilos y un monómero hidrófobo. Para solubilizar el monómero hidrófobo en el medio de reacción acuoso se utiliza un tensoactivo que forma micelas [13, 14, 53], y agua como medio continuo. El

crecimiento de la cadena polimérica se lleva a cabo tanto en el medio disperso (fase acuosa) como en las micelas.

#### **2.3.4.2.2. Polimerización en emulsión**

La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo complejo, debido a la cantidad de componentes presentes en la formulación que influyen tanto el proceso como el producto final. En ésta técnica se hace uso de agua como medio continuo, tensoactivo para la formación de micelas hinchadas con monómero, monómero insoluble en la fase acuosa e iniciador soluble en la fase acuosa. Se obtiene un látex con partículas de entre 100 y 500 nm de diámetro. Los polímeros HASE se sintetizan mediante ésta técnica [54].

#### **2.3.4.2.3. Polimerización en solución**

Este método emplea un disolvente que disuelve al/los monómero(s) e iniciador y al final de la reacción, el polímero formado puede ser o no soluble en el disolvente utilizado. Con el uso de disolventes se mejora el control térmico, pero trae otras dificultades como es la transferencia al disolvente [54].

Para la síntesis de polímeros asociativos, es necesario el uso de un disolvente que sea común para los monómeros hidrófilo e hidrófobo, sin embargo dichos disolventes son pocos (metanol, etanol, cloroformo, acetona, formamida), por lo que algunas veces es necesario el uso de una mezcla de disolventes que podría ocasionar una disminución en el grado de polimerización [55]. Con este tipo de polimerización se esperan copolímeros con los grupos hidrófobos distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica [23]. El uso de ésta técnica en la síntesis de polímeros asociativos ha sido estudiado por el grupo del Dr. Jiménez en CIQA con el uso de acrilamidas y monómeros e iniciadores hidrófobos [18, 55, 56]. Jiménez *et al.*, obtuvieron resultados positivos al sintetizar polímeros con estructuras de tipo telequérico, multiunión y combinado que lograron buenas propiedades espesantes en solución.

Recientemente se desarrolló un trabajo por este mismo grupo, con el uso de los monómeros comúnmente utilizados en la síntesis de polímeros H.A.S.E. (ácido metacrílico, acrilato de etilo, macromonómero hidrófobo) y un iniciador hidrófobo a altos

porcentajes de sólidos; se logró sintetizar las tres diferentes microestructuras señaladas además de presentar buenas propiedades espesantes y buen rendimiento debido a la técnica utilizada [56].

## **2.4. Polielectrolitos**

Un polielectrolito es un polímero que se disocia en especies cargadas en solución. Comúnmente se utiliza éste término para referirse a sistemas de polímeros que consisten de macroiones ó macromoléculas que portan grupos ionicos unidos covalentemente a su estructura, los cuales deben ser compensados por contraiones para garantizar la electroneutralidad del sistema. Dado lo anterior, se puede decir que cualquier macromolécula se puede transformar en un polielectrolito, uniendo a ésta un número razonable de grupos funcionales capaces de ionizarse como lo son grupos que contienen  $\text{COO}^-$ ,  $\text{-NH}_3^+$ ,  $\text{-CSS}^-$ ,  $\text{=NH}_2^+$ ,  $\text{-SO}_3^-$ , entre otros. La mayoría de los polielectrolitos comerciales son sintetizados por policondensación y polimerización por adición de alquenos funcionalizados.

### **2.4.1. Polielectrolitos asociativos**

Las investigaciones en torno a los polímeros asociativos han llevado en muchos casos a que el uso del monómero hidrófobo a altas concentraciones tenga consecuencias tales como problemas de separación de fases (el polímero se vuelve insoluble en agua) debido a las interacciones hidrófobas entre las cadenas hidrocarbonadas y las moléculas de agua; esto ocasiona que las cadenas sin carga colapsen y precipiten en la solución [57,58], por lo que se ha buscado introducir cargas al esqueleto polimérico, es decir: polielectrolitos [59, 60].

Los polielectrolitos hidrófobamente modificados presentan buenas propiedades asociativas de los grupos hidrófobos (intra e intermoleculares) y la expansión electrostática de iones en las moléculas del polímero. En la literatura se encuentran estudios para polielectrolitos asociativos sintetizados por diversas técnicas, entre las que destaca la polimerización micelar debido a que favorece la incorporación del monómero hidrófobo en forma de bloques, a diferencia de una polimerización homogénea, donde los grupos

hidrófobos se presentan aleatoriamente a lo largo de la cadena. Kujawa *et al.*, obtuvieron polielectrolitos asociativos en estructura tipo multiunión por polimerización micelar, encontraron buena estabilidad térmica con la presencia de cargas en el sistema [59]; Ye *et al.*, sintetizaron polielectrolitos asociativos por polimerización micelar y realizaron un estudio donde variaron la cantidad de monómero ionizable (en su caso ácido acrílico) y observaron que al agregar cargas en las cadenas de polímero se mejoraba la solubilidad del polímero, la repulsión electrostática de los grupos iónicos resultaba en una expansión de la cadena que favorecía las asociaciones intermoleculares entre los grupos hidrófobos [60].

Los polímeros HASE mencionados anteriormente, son estructuras asociativas polielectrolíticas con ácido metacrílico en su interior. Dicho carácter polielectrolítico permite que el poder espesante de éstos se deba tanto a su poder asociativo como a la expansión hidrodinámica que sufre en contacto con el agua. Éstos se manejan con regularidad en la industria por su bajo costo (alto poder espesante a baja concentración de polímero en el medio), sin embargo, a pesar de obtener buenos resultados, su síntesis se limita a estructuras de tipo multiunión, ya que al tratar de sintetizar otro tipo de microestructuras (tipo telequérico o combinado) se presenta desestabilidad de la emulsión con el uso de iniciadores con alta hidrófobicidad. Éste punto es muy importante, debido a que la presente investigación se centra en obtener polímeros con mejores propiedades espesantes mediante la obtención de estructuras de tipo telequérico (con grupos hidrófobos a los extremos de la cadena) o combinada (grupos hidrófobos tanto a los extremos como al interior de la cadena hidrófila) los cuales han demostrado tener mejores propiedades espesantes que las de tipo multiunión [18,25].

## **2.5. Polimerización en solución**

Con el fin de encontrar nuevas rutas de obtención de polímeros asociativos, se ha estudiado la polimerización en solución para dicha síntesis. La polimerización en solución para polímeros asociativos es un proceso homogéneo en el cual intervienen los monómeros, el iniciador y un disolvente que puede ser común para los monómeros hidrófobo e hidrófilo; sin embargo los disolventes capaces de realizar ésta tarea son escasos (metanol, etanol, cloroformo, acetona, formamida) y algunas veces es necesario el uso de una mezcla de disolventes que traería como consecuencia la disminución del grado de polimerización.

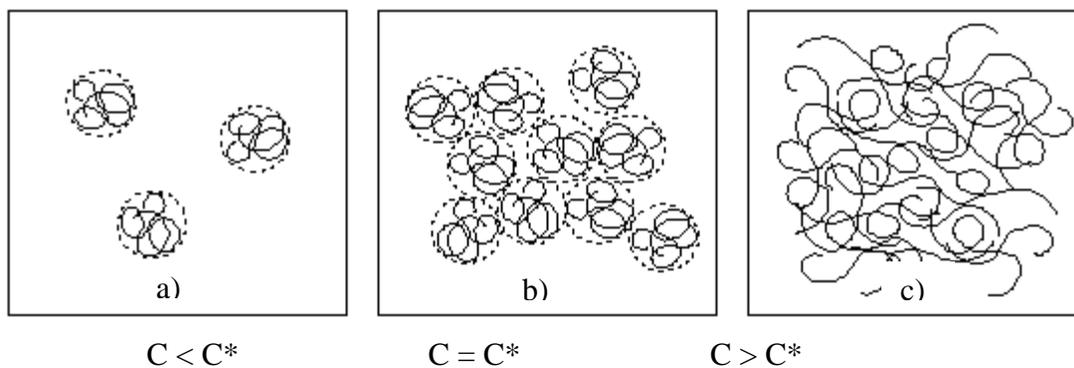
Ésta técnica ha sido estudiada con anterioridad por el grupo del Dr. Jiménez en CIQA, donde obtuvieron buenos resultados con el uso de acrilamidas y monómeros e iniciadores hidrófobos. Jiménez *et al.* obtuvieron estructuras del tipo telequérico, multiunión y combinado con el uso de acrilamida, N, N – dialquilaminas (monómeros di-sustituidos) e iniciadores hidrófobos mono y di sustituidos mediante polimerización en solución, que presentaron buenas propiedades espesantes, sobre todo con el iniciador mono-sustituido[18]. En publicaciones posteriores, trabajaron con monómeros e iniciadores hidrófobos mono-sustituidos debido a que presentaron mejores propiedades viscosas [55]. Además, en estudios previos se estudió la copolimerización de ácido metacrílico – co – acrilato de etilo – co – monómero hidrófobo mediante polimerización en solución; se lograron obtener polímeros con conversiones aceptables trabajando con 70% en sólidos al inicio de la reacción [56].

Al trabajar en un proceso homogéneo, aparecen dificultades como la posible transferencia de cadena con el disolvente, sin embargo en el presente trabajo de investigación se utiliza etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) como disolvente, cuyo enlace  $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{OH}$  no se disocia a la temperatura de reacción ( $70\text{ }^\circ\text{C}$ ), por lo que es muy poco probable que ocurra éste fenómeno.

## **2.6. Propiedades reológicas de los polímeros asociativos en solución acuosa**

### **2.6.1. Influencia de la concentración de polímero**

La concentración del polímero en la solución juega un papel muy importante debido a que está directamente relacionado con las interacciones hidrófobas que se establecen en el sistema. Así, si la concentración de polímero  $C$  es menor a la concentración crítica de agregación ( $C^*$ ), la interacción hidrófoba se da únicamente al interior de una misma molécula (régimen diluido), si la concentración aumenta  $C > C^*$ , se favorecen las interacciones intra e intermoleculares (régimen semidiluido) [61], como se muestra en la Figura 2.4. Estas interacciones entre las cadenas de polímero son las responsables de la alta viscosidad presentada en la solución, ya que permiten la formación de redes tridimensionales, transitorias y reversibles que generan “virtualmente” un volumen hidrodinámico mayor.

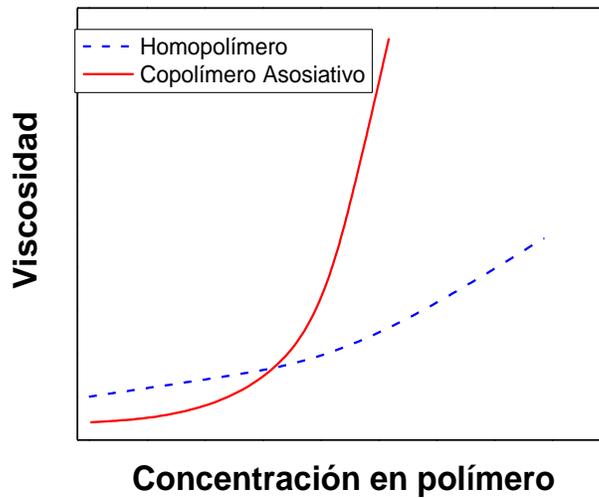


**Figura 2.4.** Transición régimen diluido / régimen semi-diluido

a) régimen diluido            b) inicio de la transición    c) régimen semi-diluido

El régimen semidiluido además, presenta dos dominios: el semidiluido no entrelazado, donde ya existen asociaciones intermoleculares pero no se presenta interpenetración entre las cadenas, y el semidiluido entrelazado en el cual las cadenas se enredan. La transición entre los dos se da a una concentración de inicio de entrelazamiento, simbolizada con  $C_e$  que se presenta a valores 5 a 10 veces superiores a  $C^*$ . Entre  $C^*$  y  $C_e$ , la viscosidad tiene un incremento moderado debido a que las cadenas de polímero no forman suficientes entrelazamientos eficaces. Por encima de  $C_e$ , la viscosidad de la solución tiene un incremento abrupto en función de la concentración, porque los entrelazamientos disminuyen la movilidad de las cadenas (reptación).

Si comparamos el comportamiento reológico exhibido por un polímero asociativo hidrosoluble con uno sin modificaciones hidrófobas (homopolímero), se puede observar que a concentraciones pequeñas del copolímero asociativo solamente se presentan interacciones intramoleculares, por lo que la viscosidad es menor que la de su homopolímero correspondiente sin grupos hidrófobos (Figura 2.5), en cambio a mayores concentraciones se presentan interacciones de carácter intermolecular y por consecuencia la viscosidad toma valores por encima de los del homopolímero. A concentraciones de polímero altas, la tendencia de viscosidad presenta una pendiente de aproximadamente 4; en éste punto, las cadenas de polímero se encuentran inmóviles, por lo que ya no hay rompimiento de asociaciones hidrófobas y la solución se comporta como un gel.



**Figura 2.5.** Variación de la viscosidad en función de la concentración para un polímero no modificado hidrófobamente (----) y para un polímero asociativo (-).

### 2.6.2. Influencia de la naturaleza y cantidad de los grupos hidrófobos

La incorporación de grupos hidrófobos en una cadena macromolecular hidrosoluble se sitúa entre dos límites. La concentración de grupos hidrófobos debe ser lo bastante importante para inducir propiedades espesantes en las soluciones acuosas de los polímeros, permaneciendo lo suficientemente pequeña para conservar la solubilidad en el agua de las macromoléculas. Estos límites son función de la parte hidrófila de la macromolécula y de los segmentos hidrófobos incorporados.

#### 2.6.2.1. Influencia de la longitud del grupo hidrófobo

La longitud del grupo hidrófobo es una variable que ha recibido mucha atención debido a que afecta directamente las propiedades espesantes del polímero. Tirtaatmadja *et al.* estudiaron el efecto de ésta variable sobre las propiedades viscoelásticas para un polímero H.A.S.E., donde utilizaron monómeros hidrófobos con diferentes cadenas alquílicas (12, 16 y 28). Encontraron que las asociaciones hidrófobas incrementaban en fuerza al incrementar la longitud de la cadena hidrófoba y esto afectaba tanto el número de asociaciones como la densidad de uniones [37]. Tam *et al.* estudiaron el efecto que tiene el espacio entre el esqueleto polimérico y el grupo hidrófobo, donde variaron la cantidad de

grupos etoxilados en el macromonómero; encontraron que la máxima eficiencia de espesamiento correspondía al polímero con contenido de etoxilados intermedio [61].

### **2.6.2.2. Influencia de la concentración de monómero hidrófobo**

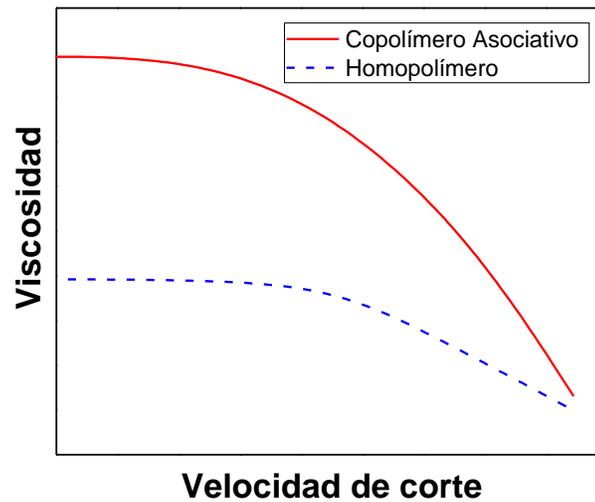
Como se mencionó anteriormente, la concentración de monómero hidrófobo es de suma importancia, ya que puede llevar a la estructura polimérica a los dos límites permitidos: presentar insolubilidad en agua ó no mostrar poder asociativo en solución. Al respecto, Abdala *et al.* encontraron que la concentración de macromonómero hidrófobo tiene un importante impacto en la viscosidad del sistema; ellos variaron la concentración de hidrófobo en 0.3, 1 y 1.9% mol de éste respectivamente, obteniendo mejores propiedades con la concentración intermedia [62]. Lo anterior se atribuyó a que a baja concentración de hidrófobo se presentaron propiedades asociativas débiles, mientras que a altas concentraciones de macromonómero se veían favorecidas las interacciones de tipo intramolecular sobre las de tipo intermolecular.

### **2.6.3. Influencia de la velocidad de corte**

El efecto de la velocidad de corte en las propiedades reológicas de los espesantes asociativos es importante de acuerdo al uso final de éstos. Las velocidades de corte alcanzadas por el espesante denotarán si el recubrimiento es idóneo para aplicarse por aspersión, brocha o rodillo por ejemplo.

Al incrementar la velocidad de corte del polímero en solución, las interacciones intermoleculares de los grupos hidrófobos son eliminadas. A esfuerzos de corte mayores, la viscosidad del polímero asociativo cae hasta alcanzar un valor de viscosidad similar al de su polímero homólogo no modificado (Figura 2.6).

El fenómeno es reversible, por lo que al dejar reposar la muestra, las interacciones intermoleculares volverán a formarse, aumentando la viscosidad de la solución.

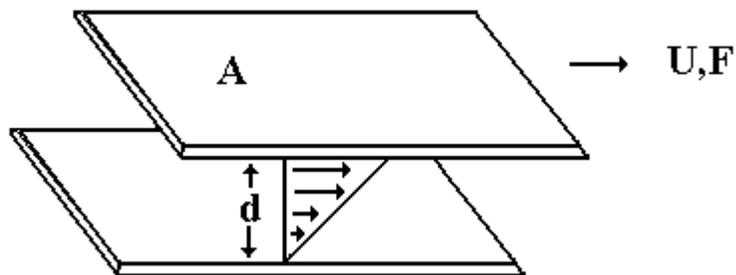


**Figura 2.6.** Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte para un homopolímero (---) y un polímero asociativo (-).

## 2.7. Medidas reológicas en régimen estacionario

### 2.7.1. Viscosidad en estado estacionario (Newtoniana)

Supongamos un fluido comprendido entre dos planos paralelos infinitos separados una distancia  $d$  (Figura 2.7). El plano de abajo está inmóvil y el otro plano se desplaza a una velocidad uniforme  $U$  bajo la acción de una fuerza  $F$ .



**Figura 2.7.** Desplazamiento placa sobre placa.

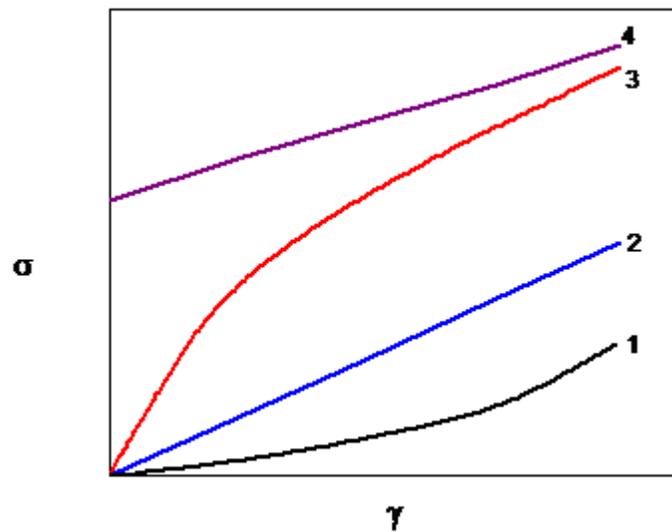
Este desplazamiento se comunica a las placas de fluido inferiores que se pueden desplazar las unas con las otras. Solo las placas de fluido directamente en contacto con la

superficie inmóvil no se desplazan. La fuerza por unidad de superficie que es necesaria para producir ese movimiento es  $F/A$ , cuya notación es el esfuerzo de corte ( $\sigma$ ) y es proporcional al gradiente de velocidad  $\dot{\gamma}$  (velocidad de corte)  $U/d$ . Si doblamos la fuerza, doblaremos la velocidad de corte. La constante de proporcionalidad  $\eta$  es nombrada viscosidad.

La ley de Newton describe ese movimiento del fluido con la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{\eta U}{d} \quad (\text{Ecn. 2.1})$$

Los fluidos para los cuales la viscosidad es independiente del esfuerzo de corte son llamados fluidos Newtonianos. Pero muchos de los fluidos no son Newtonianos. La Figura 2.8 muestra diferentes tipos de comportamientos para la variación de  $\sigma$  con  $\dot{\gamma}$ :



- |                     |                        |
|---------------------|------------------------|
| 1. Fluido dilatante | 2. Fluido Newtoniano   |
| 3. Pseudoplástico   | 4. Plástico de Bingham |

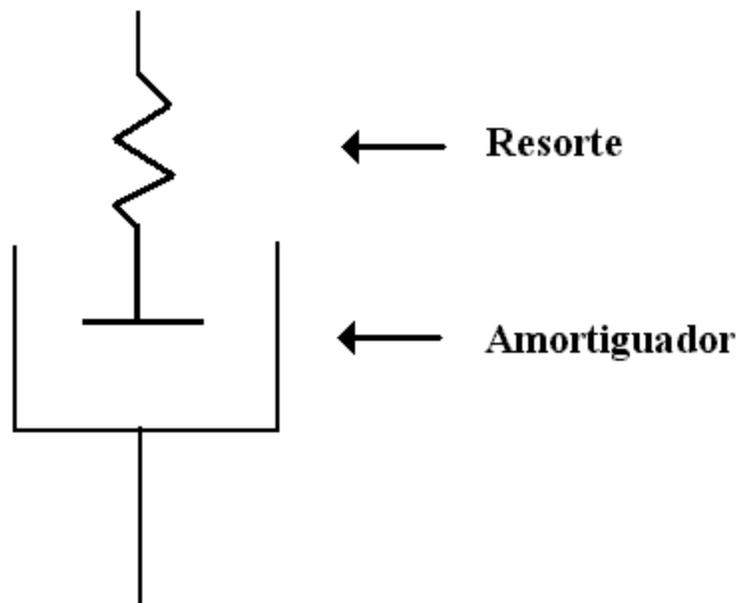
**Figura 2.8.** Diferentes tipos de fluidos.

## 2.8. Medidas reológicas en régimen oscilatorio

### 2.8.1. Viscosidad en estado dinámico

Numerosos autores se interesaron en la determinación de las propiedades viscoelásticas de soluciones de polímeros asociativos, es decir, a la medida de los módulos dinámicos de conservación ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ). La determinación de estos gradientes dinámicos es comúnmente realizada con el objeto de caracterizar un gel físico obtenido a partir de soluciones concentradas de polímeros asociativos.

Recordemos brevemente que si un material viscoelástico se comporta como un líquido de Maxwell (Figura 2.9), 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).



**Figura 2.9.** Representación esquemática de un líquido de Maxwell.

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

$$G' = G_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{Ecn. 2.2})$$

$$G'' = G_0 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{Ecn. 2.3})$$

Donde:

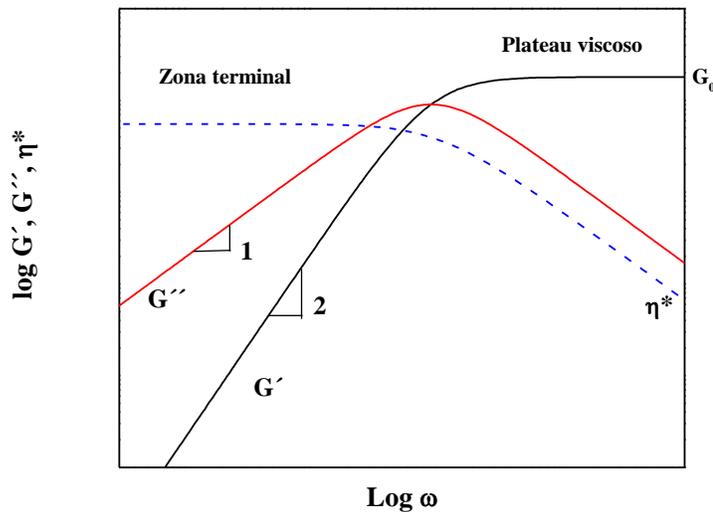
$G_0$  = es el módulo plateau

$\omega$  = frecuencia (rad.s<sup>-1</sup>)

$\tau$  = es el tiempo de relajación del sistema

La representación esquemática de 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,  $\eta^*$ , se muestra en la Figura 2.10 y está definida por:

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (\text{Ecn.2.4})$$



**Figura 2.10.** Evolución de  $G'$ ,  $G''$  y  $\eta^*$  en función de  $\omega$  para un líquido de Maxwell.

En la Figura 2.10 se presenta la evolución de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) en función de la frecuencia. Sobre esta figura se observa que en la zona terminal  $\eta^*$  es independiente de la frecuencia e igual a  $\eta_0$  lo que equivale a escribir:

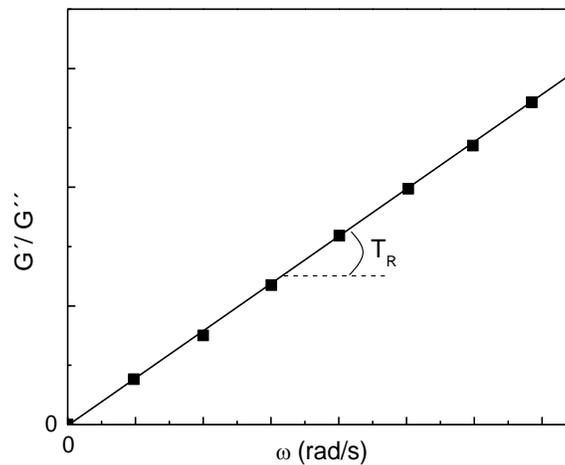
$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta^* = \eta_0 \quad (\text{Ecn. 2.5})$$

El dominio de la viscoelasticidad lineal se evaluó por una medición de  $G'$  y  $G''$  en función del esfuerzo a diferentes frecuencias. El barrido de frecuencias se efectuó posteriormente al esfuerzo en el cual se encontraron los dos módulos constantes.

Los tiempos de relajación obtenidos a partir del punto de intersección de  $G'$  y  $G''$  son sobreestimados. Para obtener el tiempo de relajación más largo, se utiliza la relación siguiente, válida en el límite asintótico de las bajas frecuencias.

$$T_R = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left( \frac{1}{\omega} \frac{G'}{G''} \right) \quad (\text{Ecn. 2.6})$$

Graficando  $G'/G''$  en función de  $\omega$ , se obtiene una recta en donde la pendiente representa  $T_R$  (Figura 2.11).

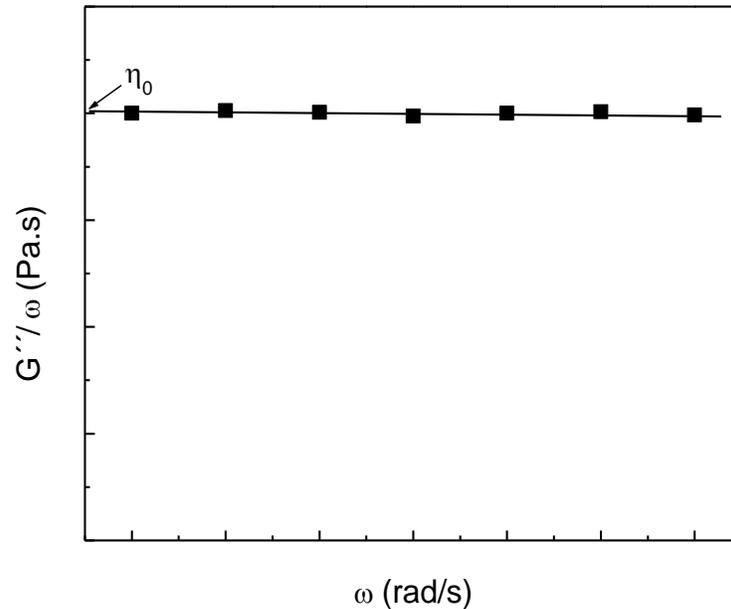


**Figura 2.11.** Representación de la determinación del tiempo de relajación terminal ( $T_R$ ) a partir de la variación de  $G'/G''$  en función de la frecuencia ( $\omega$ ).

La viscosidad a frecuencia cero se obtiene ya sea por extrapolación de la viscosidad medida bajo flujo o a partir del módulo complejo de cizalla según:

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left( \frac{G''}{\omega} \right) \quad (\text{Ecn. 2.7})$$

Una representación de esta determinación se presenta en la Figura 2.12.



**Figura 2.12.** Representación de la determinación de  $\eta_0$  a partir de la variación de  $G''/\omega$  en función de la frecuencia ( $\omega$ ).

## 2.9. Influencia del tensoactivo

Existen en la literatura diversos estudios que observan la influencia que tiene el tensoactivo sobre las propiedades reológicas de soluciones de polímeros asociativos. Los resultados apuntan a que debido a las interacciones polímero – surfactante, dicha influencia es muy importante, sobre todo en el poder espesante de los polímeros asociativos. Al hacer estudios de viscosidad a soluciones poliméricas asociativas variando la concentración de tensoactivo, se obtiene una curva en forma de campana, donde se observa un incremento en la viscosidad asociado al hecho de que al añadir moléculas de tensoactivo al sistema, se permite la formación de dominios hidrófobos y formación de micelas polímero – surfactante. Con esto se logra el reforzamiento de redes con su respectivo cambio en

viscosidad, hasta llegar a un máximo en la curva, que corresponde a la concentración óptima de tensoactivo. Después de este valor, la viscosidad disminuye debido a un incremento en el número de moléculas de tensoactivo, por lo que los grupos hidrófobos se solubilizan con el tensoactivo y la red se dispersa. La viscosidad alcanzada a altas concentraciones de tensoactivo es similar a la que presentan los polímeros hidrosolubles no modificados [63 – 65].

El efecto de tensoactivos en los polímeros asociativos se ha estudiado con anterioridad. Chen *et al.* estudiaron las interacciones que se presentan en un polímero H.A.S.E. en régimen semidiluido al agregar dodecil sulfato de sodio (SDS); encontraron que a baja concentración de SDS no ocurría interacción entre el SDS y los grupos hidrófobos que pendían del polímero por lo que dichos grupos formaban agregados. Al incrementar el SDS comenzaba la formación de micelas con los grupos hidrófobos, por lo que la viscosidad de la solución incrementaba, sin embargo al haber un exceso de SDS en el sistema, los grupos hidrófobos se distribuían en diferentes micelas y se generaban más hidrófobos aislados, por lo que la viscosidad de la solución disminuía significativamente [66].

González *et al.* estudiaron el efecto del tensoactivo en poliacrilamidas hidrófobamente modificadas; después de estudios reológicos en régimen oscilatorio ellos sugieren que el fuerte incremento en la viscosidad en presencia de SDS se debe a un incremento en el tiempo de vida media de las interacciones preexistentes en lugar de un incremento en la densidad de uniones [67].

Lau *et al.* estudiaron el efecto de tensoactivos en un polielectrolito H.A.S.E. Encontraron que la naturaleza del tensoactivo influye en las interacciones que se dan con el polímero y por lo tanto afecta la viscosidad aparente y el módulo elástico. En el caso del tensoactivo aniónico (SDS) observaron que éste estabilizaba las uniones hidrófobas y creaba agregados de polímero-surfactante que incrementaban la estructura tipo red y por ende incrementaba el valor de  $G'$ . Para el tensoactivo catiónico hexadeciltrimetilamonio (CTAB) encontraron fuerte atracción electrostática entre los cationes del surfactante y el esqueleto polimérico, por lo que se reducía la posibilidad de que los grupos hidrófobos “colgantes” interactuasen con el esqueleto polimérico y formasen redes; esto ocasionó una rápida reducción en los valores de  $G'$ . Con el tensoactivo neutro (TX-100) no se

presentaban interacciones electrostáticas, lo que incrementaba la disponibilidad de sitios de unión hidrófoba y aumentaba la habilidad del polímero de crear redes, sin embargo, al incrementar la concentración de tensoactivo se rompían los dominios hidrófobos y se destruía la red formada. Por todo lo anterior, estos autores enfatizan la importancia de permitir las asociaciones intermoleculares a través de la liberación de “sitios de unión” y para ello aconsejan controlar el tipo y la cantidad de tensoactivo a utilizar [68].

### **2.10. Influencia de sales**

El adicionar sales a una estructura polimérica de tipo polielectrolito, elimina la repulsión electrostática entre las cargas de las cadenas poliméricas, lo cual provoca que la cadena se enrolle y rompa las interacciones intermoleculares; esto resulta en una reducción significativa de la viscosidad y la elasticidad del sistema. Estudios realizados por Tan *et al.* arrojaron que al incrementar la concentración de sal en sistemas HASE (Hydrophobic associative soluble emulsion), se rompían las redes intermoleculares y el tiempo de relajación más largo disminuía, sin embargo el tiempo de vida (tiempo de relajación corto) de las uniones hidrófobas incrementaba debido a un aumento en el número de agregación de dichas uniones dentro del sistema [61].

Otros estudios por Tan *et al.* en 2001 revelaron que al incrementar la concentración de sal en el sistema, el comportamiento elástico dominaba al comportamiento viscoso del polímero, y fue atribuido a la conversión de asociaciones intramoleculares a intermoleculares [44]. Areli Velázquez en su tesis de maestría encontró también que al agregar cloruro de sodio (NaCl) a polielectrolitos, no se observó disminución de la viscosidad y en algunos casos hubo aumento de ésta, este comportamiento lo atribuyó a la cantidad y longitud del monómero hidrófobo utilizado en la síntesis de los polielectrolitos [56].

### **2.11. Influencia de sal y tensoactivo**

En estudios tempranos, Kaczmariski *et al.* analizaron el efecto de tensoactivos y sal en polímeros asociativos de tipo HASE y HMHEC; encontraron que los tensoactivos neutros no incrementaban significativamente la viscosidad de las soluciones, en comparación con tensoactivos iónicos (como el SDS) donde si se observaba un aumento

drástico en la viscosidad de los sistemas. Así mismo, observaron que al adicionar NaCl al sistema HASE, se reducía la viscosidad, mientras que en el HMHEC no disminuía, por el contrario incrementaba drásticamente en valores cercanos a la concentración micelar crítica (CMC) del SDS. Además los valores máximos alcanzados en viscosidad excedían a aquellos libres de NaCl, caso contrario a lo que sucedió con el polímero HASE que estudiaron. Por su parte Tan *et al.* estudiaron el efecto de SDS y sal en soluciones de un polímero H.A.S.E. Encontraron que la adición de sal protege las especies iónicas cargadas negativamente a lo largo de la cadena polimérica, con lo cual se reducen las interacciones repulsivas de las moléculas de SDS, por lo que más moléculas de SDS pueden unirse a las asociaciones hidrófobas produciendo uniones más fuertes y en mayor cantidad [44].

El presente trabajo de investigación busca complementar el estudio reológico que se ha venido desarrollando para discernir el comportamiento de los polielectrolitos asociativos sintetizados en ausencia y presencia de los aditivos típicos en el campo de pinturas y recubrimientos (sales y tensoactivos). Por lo tanto, se presenta el estudio reológico en estado estacionario y oscilatorio en presencia de SDS y además el estudio reológico en presencia de SDS y sal (NaCl) para todos los polímeros sintetizados.

# Capítulo III

## 3.1. Justificación

El método de síntesis de los polímeros HASE es la polimerización en emulsión, sin embargo la estabilidad del sistema no se ha logrado controlar cuando se utiliza iniciadores hidrófobos, una posible explicación de esta desestabilización es que el iniciador hidrófobo se localiza en las gotas de monómero lo que causa que éste no llegue al sitio de reacción (micelas) y el polímero formado precipite. Por tal motivo, se buscan otras alternativas de síntesis (mediante el uso de los monómeros utilizados en síntesis de polímeros HASE) que permitan la formación de estructuras de tipo telequérico, multiunión y combinado. Una posible alternativa para éste problema es la polimerización en solución, que permitirá un mejor resultado con respecto a los obtenidos en emulsión.

Asímismo se propone un estudio reológico completo que analice los regímenes de concentración de polielectrolitos asociativos con microestructuras de tipo telequérico, multiunión y combinado. Se pretende analizar el efecto de aditivos como sales y tensoactivos en dichas microestructuras y así conocer a detalle el comportamiento reológico de los espesantes en solución acuosa.

### **3.2. Hipótesis.**

La técnica de polimerización en solución permitirá obtener polielectrolitos asociativos con microestructuras de tipo telequérico y combinado con el uso de iniciadores hidrófobos lineales sin los problemas de desestabilización que exhibe la polimerización en emulsión.

Las propiedades espesantes de los polielectrolitos asociativos en solución acuosa no se verán afectadas (disminución de la viscosidad) por la adición de sal (NaCl).

### **3.3. Objetivo General.**

Sintetizar y caracterizar modificadores reológicos de tipo polielectrolito, con diferente microestructura y alto contenido de sólidos (70 % en peso) utilizando la polimerización en solución.

### **3.4. Objetivos Específicos.**

- Estudiar el comportamiento reológico de los polielectrolitos en soluciones acuosas.
- Estudiar el comportamiento reológico de la adición de tensoactivo al polielectrolito
- Estudiar el comportamiento reológico de la adición de sal (NaCl) a los polielectrolitos.
- Estudiar el comportamiento reológico de la adición de tensoactivo y de sal a los polielectrolitos.

# Capítulo IV

## Síntesis y Caracterización

### 4.1. Reactivos.

Los reactivos utilizados en éste trabajo se describen en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Características de los reactivos utilizados.

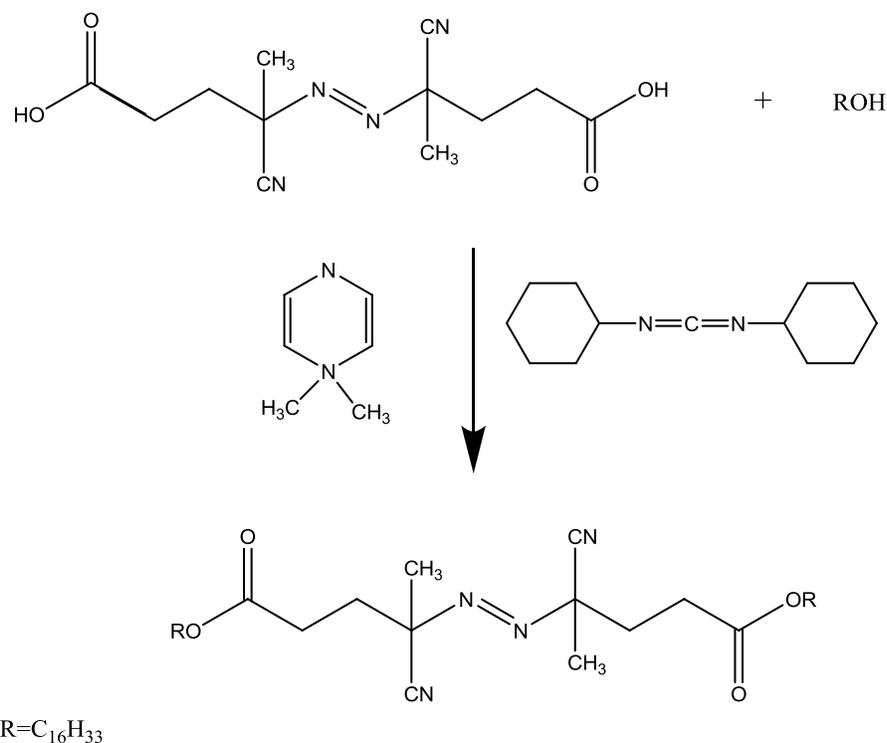
Reactivo	Pureza	Proveedor
ácido 4, 4-azobiscianovalérico	≥ 98 %	Fluka
1 - Hexadecanol	99 %	Sigma – Aldrich
N, N - dicitclohexilcarbodiimida	99 %	Fluka
4 - dimetilaminopiridina	≥ 98 %	Fluka
Cloruro de acrililo	97 %	Fluka
Trietilamina	99.5 %	Aldrich
Ácido Clorhídrico	37.6 %	J. T. Baker
Bicarbonato de sodio		Aldrich
Cloruro de sodio	≥ 99.5 %	Fluka
Éter anhidro		J. T. Baker
Ácido Metacrílico		Aldrich
Acrilato de Etilo		Aldrich
Acrilato de hexadecilo	≥ 99.5 %	Sigma Aldrich
Acrilato de estearilo	≥ 99.5 %	Sigma Aldrich
Cloroformo deuterado	99.8 %	Aldrich
Metanol deuterado		Aldrich
Dodecil sulfato de sodio	99.8 %	Aldrich
Tetrahidrofurano anhidro	99.9 %	Tedia
Acetona	industrial	J. T. Baker
Metanol	industrial	J. T. Baker
Etanol absoluto		Aldrich
Hexano	industrial	Jalmex

Hidróxido de amonio	99%	Fluka
Dimetilformamida	99%	Aldrich

## 4.2. Síntesis.

### 4.2.1. Síntesis de los iniciadores hidrófobos ACVA<sub>16</sub> y ACVA<sub>18</sub>.

El iniciador hidrófobo se sintetizó según el método reportado por Pérez *et al* [18], el cual consiste en funcionalizar el iniciador azoico ácido 4, 4-azobiscianovalérico (ACVA) con una reacción de esterificación entre el ACVA y el alcohol correspondiente a la cadena alquílica deseada, dando como resultado el iniciador hidrófobo lineal ACVA<sub>16</sub> o ACVA<sub>18</sub> respectivamente. A manera de ejemplo, la Figura 4.1 presenta el esquema de la reacción del iniciador hidrófobo ACVA<sub>16</sub>.



**Figura 4.1.** Esquema de la reacción de síntesis del iniciador hidrófobo lineal ACVA<sub>16</sub>.

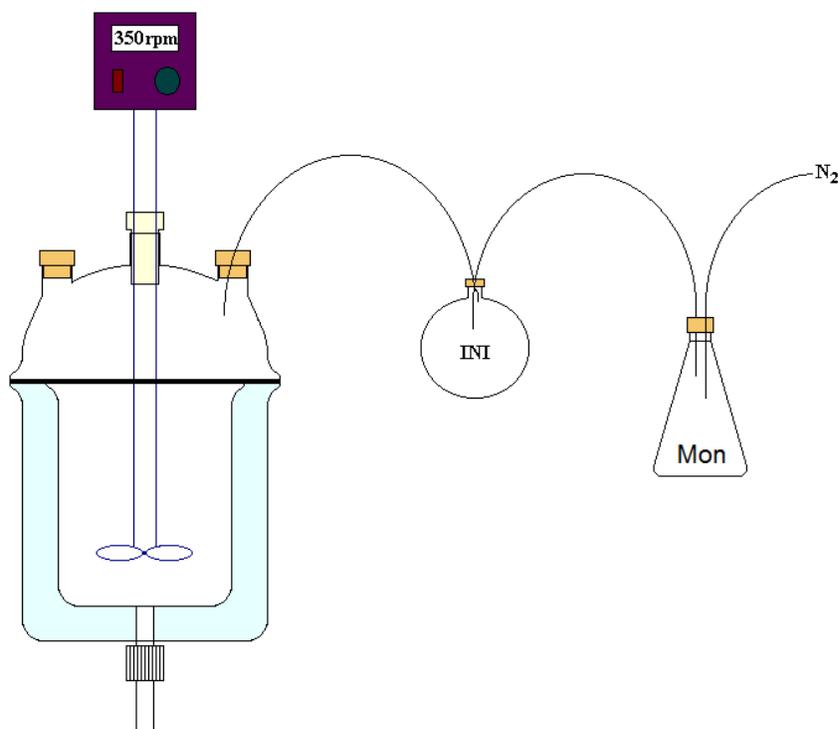
El procedimiento de síntesis de los iniciadores fue el siguiente: en un matraz bola de 3 bocas de 1000 mL equipado con agitación magnética se introdujeron 25 g (0.0892 moles) de ácido 4,4-azobiscianovalérico y 0.1871 moles del alcohol con la cadena alquílica

deseada (1-hexadecanol ó 1-octadecanol, respectivamente) previamente disueltos en 750 mL de tetrahidrofurano (THF). A ésta solución se le agregó gota a gota desde un embudo de adición 38.604 g (0.1871 moles) de dicitclohexilcarbodiimida como agente de acoplamiento y 0.4882 g (0.004 moles) de 4- dimetilaminopiridina como catalizador de la reacción en 120 mL de THF, por un lapso de 2 horas, manteniendo la temperatura del sistema a 3°C con un baño de hielo. Una vez terminada la adición, se continuó la reacción a temperatura ambiente por 12 horas suplementarias. La mezcla de reacción es filtrada y el filtrado es concentrado en un rotavapor donde se elimina la mayor cantidad de THF. Se precipita en metanol por 12 horas en frío. Se obtiene un polvo blanco que posteriormente se filtra para eliminar el metanol y se lava con acetona. El polvo se secó en una estufa de vacío y se caracterizó por RMN.

#### **4.2.2. Síntesis de los polielectrolitos asociativos y de control.**

Los polielectrolitos asociativos con diferentes microestructuras así como el polielectrolito de control (o referencia) sin grupos hidrófobos, se sintetizaron vía polimerización en solución utilizando etanol como disolvente, al 70 % en peso de sólidos. En los polímeros de tipo multiunión y combinado, se utilizaron los macromonómeros hidrófobos acrilato de hexadecanilo ( $MM_{16}$ ) y acrilato de estearilo ( $MM_{18}$ ) de acuerdo a la longitud de cadena hidrófoba deseada; además las estructuras de tipo telequérico y combinado, contienen iniciadores hidrófobos  $ACVA_{16}$  y  $ACVA_{18}$ .

Los polielectrolitos modificados hidrófobamente y el de control fueron sintetizados en un reactor equipado con chaqueta de calentamiento con el fin de mantener una temperatura constante en el medio de reacción con la ayuda de circulación de agua proveniente de un baño de calentamiento. Además, una tapa con 3 bocas esmeriladas en donde se coloca un refrigerante para el reflujo. El equipo de agitación está constituido por un motor mecánico, una flecha de vidrio y una propela de teflón. El sistema de reacción se presenta en la Figura 4.2.



**Figura 4.2.** Sistema de reacción para la polimerización en solución.

Para un fácil manejo y discusión de los polímeros sintetizados, se utilizó una nomenclatura en la cual se hace referencia al tipo de estructura y longitud de cadena hidrófoba. En la Tabla 4.2 se presenta la nomenclatura usada para los diferentes polímeros sintetizados.

**Tabla 4.2.** Nomenclatura de los polímeros sintetizados.

Nomenclatura	Polielectrolito	Longitud de la cadena hidrófoba	Concentración de monómero hidrófobo
T-16	Telequéllico	16	
T-18	Telequéllico	18	
M-16 (1)	Multiunión	16	1% mol
M-16 (2)	Multiunión	16	2% mol
M-18 (1)	Multiunión	18	1% mol
M-18 (2)	Multiunión	18	2% mol

C-16 (1)	Combinado	16	1% mol
C-16 (2)	Combinado	16	2% mol
C-18 (1)	Combinado	18	1% mol
C-18 (2)	Combinado	18	2% mol

#### 4.2.2.1. Síntesis del polielectrolito de control.

Para la síntesis del polímero de control, el cual contienen AMA-co-AE en el bloque central, se empleó el iniciador azoico ácido 4, 4-azobiscianovalérico (ACVA). El procedimiento se describe a continuación.

Se utilizó un reactor de vidrio enchaquetado de 200 mL equipado con agitación magnética y condensación. La temperatura de reacción se controló por medio de un circulador de agua. El reactor se cargó inicialmente con las cantidades estipuladas de AMA, AE, DMF y etanol (reservando una parte de éste para disolver el iniciador ACVA posteriormente). Se procedió a la desgasificación con nitrógeno por un lapso de media hora. Transcurrido el tiempo, se calentó el reactor a 70 °C (temperatura de reacción); se adicionó la cantidad de iniciador disuelta en etanol y se inició la polimerización por un lapso de 2 horas. Finalizada la reacción, se adiciona THF al reactor para disolver el polímero y posteriormente precipitarlo en hexano y decantarlo. Por último el polímero se seca en una estufa de vacío a 50 °C y se pesa para determinar la conversión final. Las cantidades de reactivo en gramos utilizadas en la síntesis del polielectrolito de control se muestran en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Formulación para la síntesis del polielectrolito de control.

	ACVA	AMA	AE
Reactivo	(g)	(g)	(g)
<b>Polímero</b>			
<b>Referencia</b>	0.9106	48.5768	55.9232

#### 4.2.2.2. Síntesis de los polielectrolitos telequélidos.

La síntesis de los polímeros de tipo telequélido, se llevó a cabo de manera similar al método utilizado para los polímeros de control, empleando el iniciador hidrófobamente modificado ACVA<sub>16</sub>. Estos polímeros contienen AMA-co-AE en el bloque central y el iniciador hidrófobo con los grupos carbonados a los extremos. De igual manera, las reacciones se llevaron a cabo variando las cantidades de AMA, AE, ACVA, DMF y etanol. La Tabla 4.4 muestra la relación de cantidades de reactivos utilizadas en la síntesis de los dos polímeros telequélidos obtenidos.

**Tabla 4.4.** Formulación para la síntesis de los polielectrolitos de tipo telequélido.

Reactivo	ACVA <sub>16</sub> (g)	ACVA <sub>18</sub> (g)	AMA (g)	AE (g)
<b>Polímero</b>				
<b>T-16</b>	2.463		48.5677	56.45
<b>T-18</b>		2.653	48.6185	56.43

#### 4.2.2.3. Síntesis de los polielectrolitos multiunión.

Los polímeros de tipo multiunión, se sintetizaron de igual manera que los antes descritos, usando ACVA como iniciador. Para tener los bloques hidrófobos repartidos a lo largo de la cadena, se utilizó como tercer monómero el acrilato de hexadecanilo ó el acrilato de estearilo (de acuerdo a la longitud de cadena hidrófoba deseada). Las cantidades de reactivos usados en estas polimerizaciones, se presentan en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5.** Formulación para la síntesis de los polielectrolitos de tipo multiunión.

Reactivo	ACVA (g)	AMA (g)	AE (g)	MM16 (g)	MM18 (g)
<b>Polímero</b>					
<b>M-16(1% mol MM16)</b>	0.946	44.96	52.29	7.7856	
<b>M-16(2% mol MM18)</b>	0.8892	41.818	48.61	14.598	
<b>M-18(1% mol MM16)</b>	0.8767	44.863	52.1507		8.0352
<b>M-18(2% mol MM18)</b>	0.866	40.7015	48.6238		15.02

#### 4.2.2.4. Síntesis de los polielectrolitos combinados.

La síntesis de estos polímeros se realizó del mismo modo que los anteriores, usando uno de los iniciadores hidrófobos ACVA<sub>16</sub> o ACVA<sub>18</sub> para tener partes hidrófobas a los extremos y uno de los monómeros hidrófobos MM16 o MM18 para tener bloques hidrófobos a lo largo de la cadena polimérica. La Tabla 4.6 muestra las cantidades utilizadas en estas polimerizaciones.

**Tabla 4.6.** Formulación para la síntesis de los polielectrolitos de tipo combinado.

Reactivo	ACVA <sub>16</sub> (g)	ACVA <sub>18</sub> (g)	AMA (g)	AE (g)	MM16 (g)	MM18 (g)
<b>Polímero</b>						
C-16 (1% mol MM16)	2.458		44.96	55.29	8.11	
C-16 (2% mol MM18)	2.3093		41.81	48.62	14.59	
C-18 (1% mol MM16)		2.6436	44.863	52.1977		8.0352
C-18 (2% mol MM18)		2.4734	41.615	48.3417		15.0768

### 4.3. Caracterización.

Para constatar la presencia de los iniciadores y polímeros sintetizados, se realizó la caracterización correspondiente. Los métodos utilizados y los resultados obtenidos se presentan a continuación

#### 4.3.1. Resonancia magnética nuclear.

Para la caracterización de los iniciadores hidrófobos y los polielectrolitos sintetizados en el presente trabajo, se utilizó un espectrofotómetro FT-NMR JEOL ECLIPSE de 300 MHz.

Las muestras para medición por <sup>1</sup>H RMN se prepararon mediante el siguiente procedimiento. Se pesaron 0.01 gramos de muestra y 0.99 gramos de cloroformo deuterado (para los iniciadores hidrófobos) ó metanol deuterado (para los polímeros). La solución se agitó y se depositó en un tubo de RMN. Las muestras se analizaron en el equipo y se obtuvieron los espectros correspondientes.

### 4.3.2. Cromatografía de gases.

Se utilizó ésta técnica para lograr obtener una medida más exacta de las conversiones alcanzadas en las polimerizaciones.

La cromatografía de gases con detector de ionización de flama, es una técnica que constituye una herramienta potente para separar, identificar y cuantificar los componentes volátiles y semivolátiles de mezclas complejas. Sin embargo, el uso de éste método se emplea cuando los componentes de la mezcla problema son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400°C. Para los polímeros asociativos, la temperatura de medición fue de 240°C. Además, se utilizó dimetilformamida como solvente estándar. A modo explicativo, se inyecta una pequeña cantidad de muestra (~ 1 microlitro) a separar en una corriente de un gas inerte a elevada temperatura, ésta corriente de gas atraviesa una columna cromatográfica que separa los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas líquido), de adsorción (cromatografía gas sólido) o una mezcla de ambos. Los componentes separados emergen de la columna a intervalos discretos y pasan a través de algún sistema de detección adecuado.

El equipo de medición es un comatógrafo de gases modelo 6890 con detector FID (detector de ionización de flama). La columna de empaque es HP-Innowax de 25 metros de longitud, un diámetro interno de 0.2 mm y espesor de película de 0.2 µm.

Para realizar la medición de la conversión obtenida por cromatografía de gases, se recuperaron muestras de la mezcla de reacción inicial y la mezcla de reacción al finalizar la polimerización. Estas muestras se disolvieron en etanol y se introdujeron al equipo para su medición. Una vez obtenidos los resultados de las muestras inicial y final, se obtuvieron las conversiones finales de cada monómero aplicando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conversión monómero} = \frac{\left( \frac{A_{i \text{ monómero}}}{A_{i \text{ estándar}}} - \frac{A_{f \text{ monómero}}}{A_{f \text{ estándar}}} \right)}{\frac{A_{i \text{ monómero}}}{A_{i \text{ estándar}}}} * 100$$

Donde:

$A_{i \text{ monómero}}$  es el área del monómero en la muestra inicial

$A_{i \text{ estándar}}$  es el área del solvente estándar en la muestra inicial

$A_{f \text{ monómero}}$  es el área del monómero en la muestra final

$A_{f\text{ estándar}}$  es el área del solvente estándar en la muestra final

### 4.3.3. Cromatografía de permeación en gel.

Para conocer los pesos moleculares de los polielectrolitos asociativos obtenidos, se utilizó la técnica de cromatografía de permeación en gel con un sistema Agilnet PL-GPC 50 bajo las siguientes condiciones:

Columnas: 2 x Agilent PLgel, 5  $\mu\text{m}$ , MIXED-C 300 mm  $\times$  7.5 mm

Eluyente: Tetrahidrofurano

Flujo: 1 mL/min

Temperatura: 40  $^{\circ}\text{C}$

Volumen de inyección: 100  $\mu\text{L}$

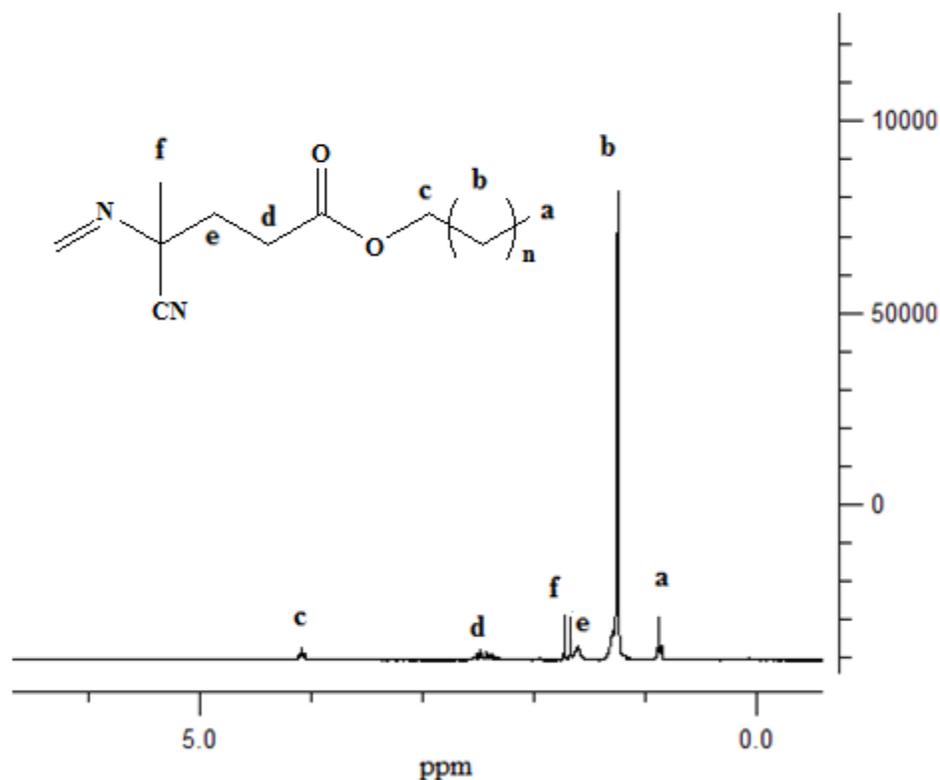
Detector: PL-GPC 50 con índice de refracción integrado

Las muestras a analizar se prepararon pesando 0.01 gramos de la muestra y 0.99 gramos de THF anhidro. Éstas muestras se modificaron metilando los grupos ácido de la estructura polimérica mediante el uso de timetilsilildiazometano mediante la técnica utilizada por Couvreur *et al.* [72], la cual consiste en agregar una o algunas gotas del reactivo antes mencionado hasta que la muestra cambie a un color amarillento y permanezca así después de agitar. Posteriormente la muestra se hizo pasar por un filtro de 0.2  $\mu\text{m}$  y se colocó en el vial portamuestras de gpc.

## 4.4. Resultados y Discusión.

### 4.4.1. Iniciadores hidrófobos ACVA<sub>16</sub> y ACVA<sub>18</sub>.

Los rendimientos obtenidos por gravimetría para los iniciadores hidrófobos ACVA<sub>16</sub> y ACVA<sub>18</sub> fueron de 46.1% y 54.94% respectivamente. En la Figura 4.3 se presentan el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para el iniciador ACVA<sub>16</sub>.



**Figura 4.3.** Espectro de RMN para el iniciador hidrófobamente modificado ACVA<sub>16</sub>.

Cabe señalar que para el iniciador ACVA<sub>18</sub> se observaron las mismas señales a los mismos desplazamientos, siendo distinta la integración de la señal indicada con la letra b, la cual aumenta con el número de protones en la cadena hidrocarbonada. La Tabla 4.7 presenta las asignaciones para cada señal del espectro. Se observa claramente a 4.1 ppm la señal de protón del metileno anexo al grupo ácido que evidencia el acoplamiento de la cadena hidrocarbonada.

**Tabla 4.7.** Asignaciones para las señales de RMN <sup>1</sup>H del iniciador hidrófobo ACVA<sub>16</sub>.

	Desplazamiento químico (ppm)	Integración (H)	Multiplicidad
CH <sub>3</sub> – CH <sub>2</sub>	0.8	3	T
CH <sub>3</sub> – (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub>	1.25	26	M
C – CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub>	1.6	2	Dt

$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CN}$	1.7	3	S
$\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$	2.5	4	M
$\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO}$	4.1	2	T

#### 4.4.2. Polielectrolitos asociativos.

Se presenta la conversión obtenida por gravimetría y por la técnica de cromatografía de gases con detector de ionización de flama.

La medición por gravimetría se realizó pesando el polímero obtenido después de su purificación y secado. La Tabla 4.8 resume los resultados obtenidos para las conversiones finales de los polímeros sintetizados.

**Tabla 4.8.** Conversiones por gravimetría y por cromatografía de gases para los polielectrolitos asociativos sintetizados.

Polímero	Conversión gravimetría	Conversión CG-EM		
		%X AMA	%X AE	%X MM
Referencia	86.22%	-	-	-
T-16	96.46%	-	-	-
T-18	95.19%	-	-	-
M-16 (1% mol MM16)	98.20%	94.98	79.11	80.25
M-16 (2% mol MM18)	92.46%	98.76	84.64	90.73
M-18 (1% mol MM16)	97.52%	99.59	93.37	81.35
M-18 (2% mol MM18)	96.13%	100.00	91.73	79.18
C-16 (1% mol MM16)	93.76%	97.31	90.85	84.56
C-16 (2% mol MM18)	98.35%	96.34	89.32	81.45
C-18 (1% mol MM16)	98.73%	97.90	80.86	85.28
C-18 (2% mol MM18)	97.58%	92.28	88.52	83.25

#### 4.4.3. Pesos moleculares.

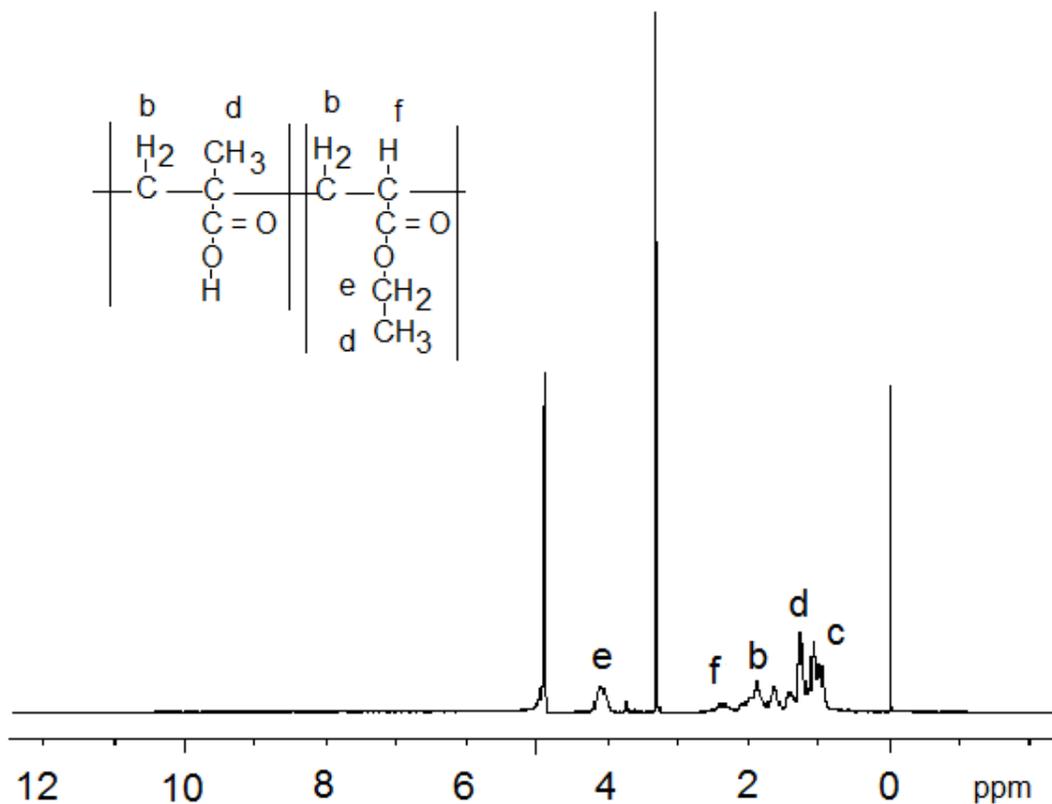
En la Tabla 4.9 se presenta los pesos moleculares obtenidos por GPC para los polielectrolitos del presente estudio.

**Tabla 4.9.** Pesos moleculares obtenidos por GPC para los polielectrolitos asociativos sintetizados.

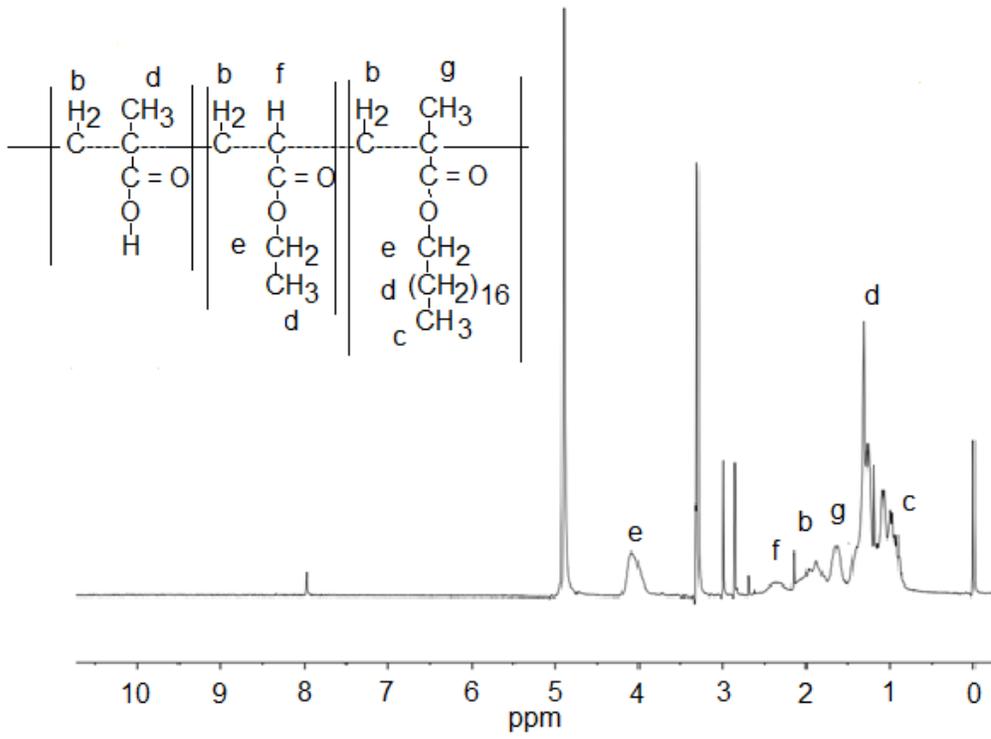
Polielectrolito	Peso molecular g/mol (GPC)
Referencia	154 631
T-16	150 586
T-18	282 209
M-16 (1% mol MM18)	105 425
M-16 (2% mol MM18)	79 475
M-18 (1% mol MM18)	104 635
M-18 (2% mol MM18)	113 012
C-16 (1% mol MM18)	94 139
C-16 (2% mol MM18)	165 654
C-18 (1% mol MM18)	148 986
C-18 (2% mol MM18)	116 869

En la Figura 4.4 se presenta el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para el polielectrolito de control sin grupos hidrófobos, el cual contiene AMA – co – AE en su estructura. Se observa un desplazamiento de aproximadamente 0.9, las señales correspondientes a los metilos del acrilato de etilo, a  $\sim 2$  ppm se presenta la señal del metileno de la cadena principal, a un desplazamiento de  $\sim 4$  se presenta la señal de los metilenos del acrilato de etilo. Por su parte, la Figura 4.5 muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para el polielectrolito M-18 (2) a modo de ejemplo. Aquí se observan señales similares a las mostradas para el polímero de

referencia y se observan señales empalmadas entre 1 y 2 ppm, correspondientes a los metilenos de la cadena hidrocarbonada del macromonómero hidrófobo.



**Figura 4.4.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN para el polielectrolito de control.



**Figura 4.5.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN para el polielectrolito M-18 (2).

# Capítulo V

## 5.1. Estudio Reológico.

En el presente capítulo se abordan temas relacionados con las propiedades reológicas en solución acuosa de los polielectrolitos asociativos sintetizados a lo largo del presente trabajo de investigación. Se realizó un estudio en estado estacionario que permitió encontrar los regímenes de concentración de los polielectrolitos asociativos sintetizados, así como un estudio en estado oscilatorio que permitió relacionar directamente algunos parámetros reológicos con la estructura del polímero estudiado. Por lo anterior y para mayor comprensión de los resultados obtenidos, ésta sección se divide en dos partes: la primera presenta el estudio reológico en estado estacionario y la segunda en estado oscilatorio.

## 5.2. Preparación de las muestras.

### 5.2.1. Preparación de las muestras en agua.

Las muestras se prepararon pesando cantidades determinadas de polímero (diferentes porcentajes en peso) y disolviendo éstas en agua desionizada. Para que la disolución fuera posible, se neutralizaron las muestras a un pH de aproximadamente 9 agregando gota a gota una solución de hidróxido de amonio al 30%. Las muestras se mantuvieron en agitación por un lapso de 24 horas y se mantuvieron en reposo por 24 horas más. A estas muestras les llamamos “soluciones madre”, debido a que de ellas se parte para la preparación de las muestras a analizar.

### 5.2.2. Preparación de las muestras con NaCl.

Para preparar las muestras con sal, se utilizó cada solución madre y se le agregó la cantidad necesaria de NaCl para alcanzar la concentración más alta (0.5 M); ésta solución se agitó por 24 horas y con ella se hicieron las diluciones correspondientes (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 M). Las soluciones se agitaron por 24 horas y se dejaron reposar por 24 horas más.

### 5.2.3. Preparación de las muestras con tensoactivo (SDS).

Para preparar las muestras, se utilizó cada solución madre y se le agregó la cantidad necesaria de SDS para alcanzar la concentración más alta (3 ó 10 mM, según la estructura de cada polímero), ésta solución se agitó por 24 horas y con ella se hicieron las diluciones correspondientes a cada estructura:

Telequéllico	0.5, 1, 2 y 3 mM SDS
Multiunión	2, 4, 6, 8 y 10 mM SDS
Combinado	2, 4, 6, 8 y 10 mM SDS

Las soluciones se agitaron por 24 horas y se dejaron en reposo por 24 horas más.

### 5.2.4. Preparación de las muestras con NaCl y SDS.

Para preparar las muestras, se utilizó cada solución madre y se le agregó la cantidad necesaria de NaCl para alcanzar la concentración más alta (0.3 M); ésta solución se agitó por 24 horas y con ella se hicieron las diluciones correspondientes (0.05, 0.1, 0.2 y 0.3M). Las soluciones se agitaron por 24 horas y se dejaron reposar por 24 horas más. A cada solución de polímero/NaCl se le agregó SDS a una concentración de 10 mM, se agitó y se mantuvo en reposo. Se hicieron las diluciones correspondientes (2, 4, 6, 8 y 10 mM). Las soluciones se agitaron por 24 horas y se dejaron reposar por 24 horas más.

### 5.3. Equipo de medición.

Las muestras se analizaron en un reómetro marca Anton Paar Physica MCR 501, se utilizó la geometría cono-plato (50 mm  $2^\circ$ ), La temperatura de medición fue de  $25 \pm 0.04$  °C. En las mediciones en estado estacionario, el intervalo de medición de velocidades de corte fue de 0.0001 a  $1000 \text{ s}^{-1}$  (éste intervalo máximo fue necesario en las muestras que presentaron mayor viscosidad). Para el caso de las mediciones en estado dinámico u oscilatorio, el intervalo de frecuencias utilizado comenzó en 0.01 rad/s hasta 50 rad/s (una vez más, dicho intervalo cambiaba con la viscosidad observada en las soluciones).

#### 5.4. Estudio reológico en estado estacionario.

Los parámetros de entrada para el análisis en estado estacionario que se utilizaron fueron: 30 puntos de medición con intervalos de 20 segundos. La velocidad de corte inicial varió de acuerdo a la viscosidad preliminar observada en las muestras; es decir, en las muestras poco viscosas (viscosidad muy parecida a la del agua) se inició con  $10 \text{ s}^{-1}$  y hasta  $1000 \text{ s}^{-1}$ , las muestras con alta viscosidad se iniciaron con  $0.0001 \text{ s}^{-1}$  y hasta  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

##### 5.4.1. Regímenes de concentración.

La importancia de un estudio que muestre los diferentes regímenes de concentraciones para los polímeros asociativos, reside en el imperioso conocimiento de la concentración necesaria para lograr un buen comportamiento espesante por parte de éstos, ya que la concentración del polímero en la solución se relaciona directamente con las interacciones hidrófobas que se establecen en el sistema. Se sabe que si la concentración de polímero  $C$  es menor a la concentración crítica de agregación ( $C^*$ ), la interacción hidrófoba se da únicamente al interior de una misma molécula, si la concentración aumenta  $C > C^*$ , se favorecen las interacciones intra e intermoleculares [52].

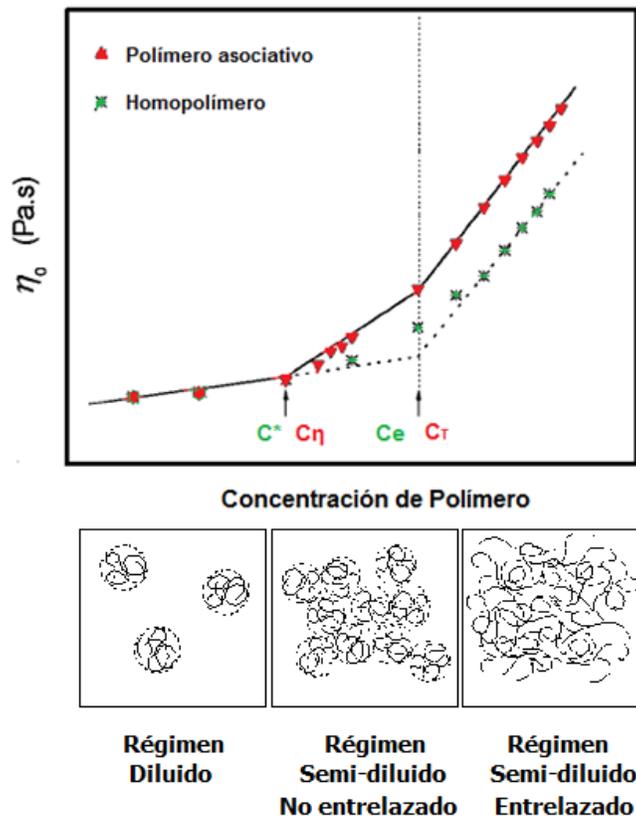
Con el fin de estudiar el comportamiento reológico de los polielectrolitos asociativos del presente estudio y obtener los regímenes de concentración de éstos, se realizaron pruebas reológicas a un barrido de concentraciones para cada polímero.

Antes de analizar a fondo los resultados, es necesario recalcar las principales características del comportamiento reológico de polímeros no modificados. Cuando se discuten las propiedades dinámicas de soluciones de cadenas de polímero lineal, se distinguen cuatro regímenes de concentración [69-71].

- (i) El régimen diluido  $C < C^*$  para lo cual la viscosidad extrapolada a velocidades de corte cero ( $\eta_0$ ) es del orden del solvente.
- (ii) El régimen semidiluido no entrelazado  $C^* < C < C_e$ , en este régimen, la viscosidad incrementa moderadamente. Note que la relación de  $C_e/C^*$  es generalmente del orden de 5 – 10.
- (iii) El régimen semidiluido entrelazado  $C_e < C < C^{**}$ , las propiedades de viscosidad son descritas por el modelo de reptación y la viscosidad sigue una ley de potencia de la concentración de polímero con un exponente cercano a 4.

(iv) El régimen concentrado, comienza más allá de  $C^{**}$ , el modelo de reptación todavía se lleva a cabo, pero el comportamiento de la escala se hace diferente. En la Figura 5.1 se presentan estos regímenes.

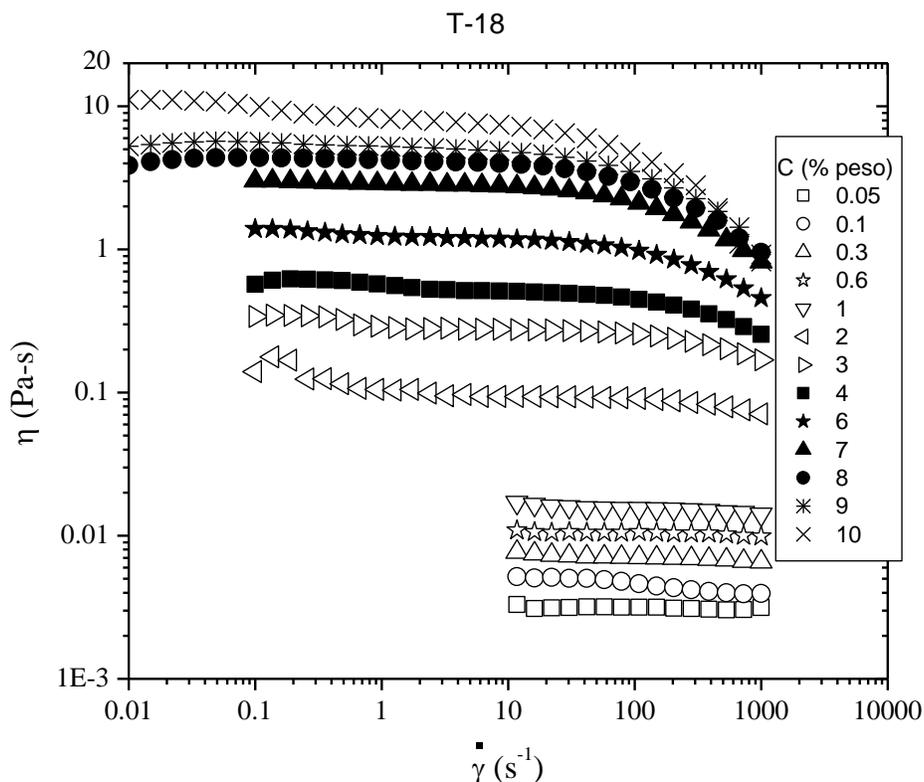
*Nota: Para el caso de polímeros asociativos, la concentración crítica de agregación se representa con  $C_{\eta}$  (este valor se determina cuando la viscosidad del polímero asociativo sobrepasa al del polímero de referencia), la concentración de entrelazamiento con  $C_T$  y la concentración del régimen concentrado  $C_C$ .*



**Figura 5.1.** Esquema de los regímenes de concentración.

En la Figura 5.2 se presenta la variación log-log de la viscosidad aparente ( $\eta$ ) en función de la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) para el polielectrolito telequérico T-18 a diferentes concentraciones de polímero ( $C$ ). En el régimen diluido ( $C \leq 1$  % en peso), el sistema es newtoniano, es decir que no hay variación de la viscosidad con la velocidad de corte, a concentraciones más elevadas ( $C \geq 2$  % en peso), los sistemas presentan un comportamiento newtoniano seguido de uno pseudoplástico (disminución de la viscosidad

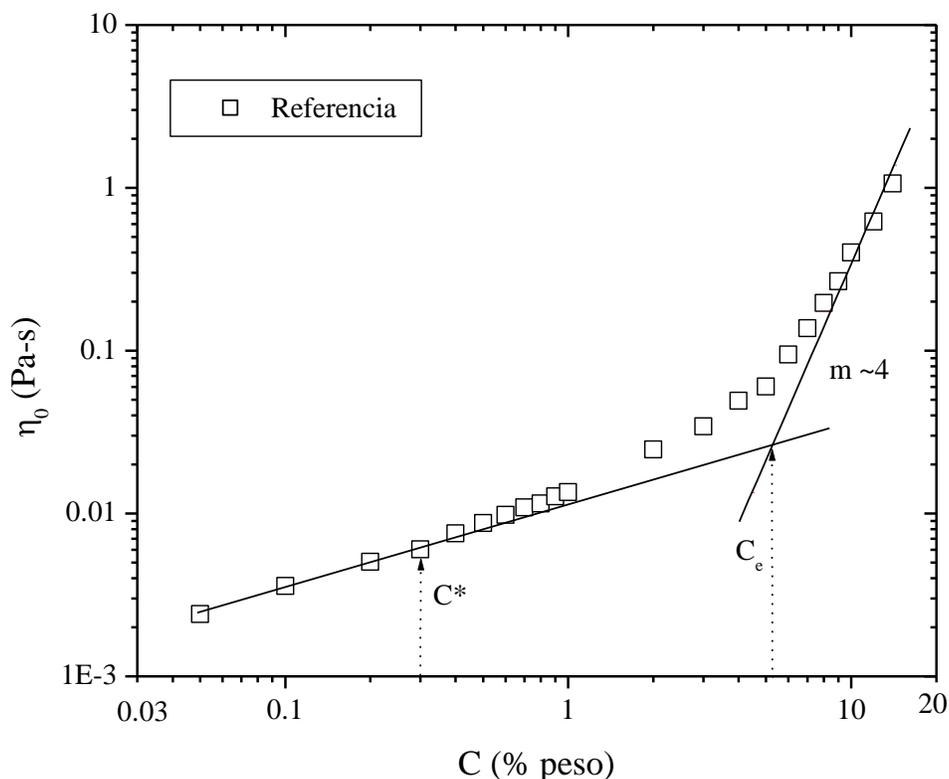
en función de la velocidad de corte), el comportamiento pseudoplástico se va incrementando a medida que se aumenta la concentración de polímero. Este es un comportamiento clásico de los polímeros y se observa en todos los otros sistemas estudiados.



**Figura 5.2.** Viscosidad aparente ( $\eta$ ) en función de la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) a diferentes concentraciones de polímero (C) para el polielectrolito T-18.

Para el polielectrolito de control sin modificaciones hidrófobas, se realizó un barrido de concentraciones de polímero de 0.05 a 14 % en peso. La Figura 5.3 presenta la variación log-log de la viscosidad extrapolada a velocidades de corte cero ( $\eta_0$ ) en función de la concentración de polímero (C). Se observan que el valor  $C^*$  es de 0.3 % en peso, mientras que el valor de  $C_e$  es de aproximadamente 5 % en peso, se observa también que arriba de  $C_e$  (régimen semidiluido entrelazado) los valores presentan una línea recta con una pendiente de aproximadamente 4, esto ha sido observado por otros investigadores utilizando otros polímeros asociativos. Éste polímero se toma como referencia al discutir

más adelante la influencia de los bloques hidrófobos y la microestructura en los polímeros asociativos.

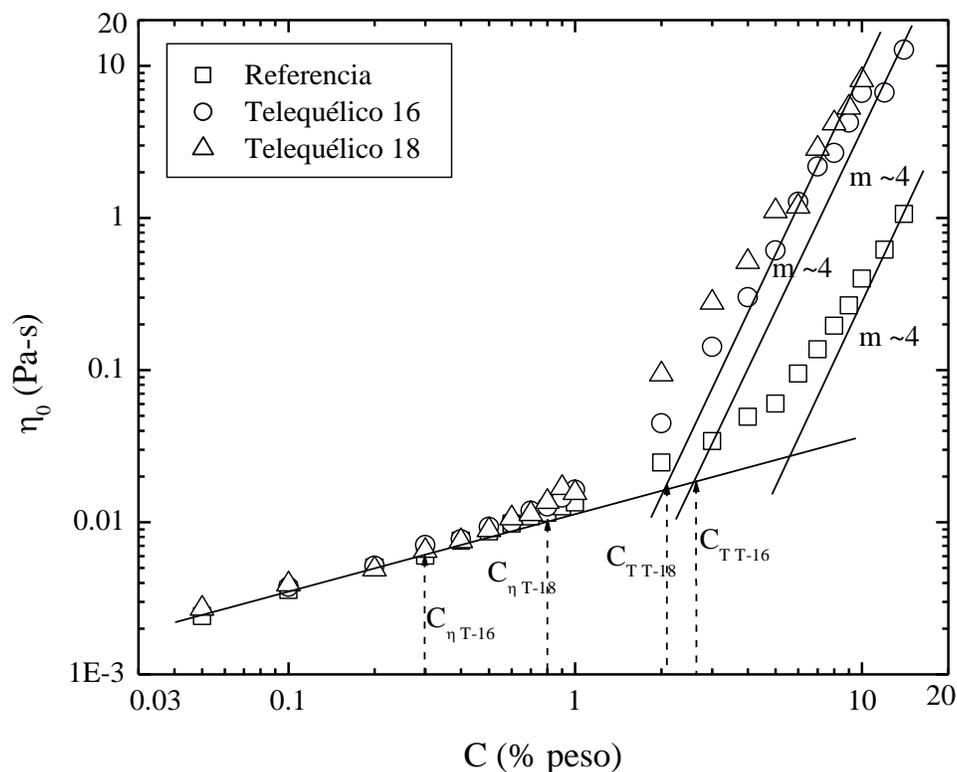


**Figura 5.3.** Viscosidad extrapolada a velocidades de corte cero ( $\eta_0$ ) en función de la concentración de polímero (C) para el polielectrolito de referencia.

#### 5.4.1.1. Influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada del iniciador hidrófobo.

Para estudiar el efecto de la longitud de la cadena hidrocarbonada del iniciador hidrófobo, se presenta en la Figura 5.4 la variación log-log de  $\eta_0$  en función de C para los polielectrolitos telequéricos con 16 y 18 carbonos, además se incluye el polielectrolito de control para comparación. Se observa que la  $C_\eta$  de T-16 aparece a una C = 0.3% peso, éste valor es el mismo que presenta el polielectrolito de control, mientras que para T-18 la  $C_\eta$  se encuentra a C = 0.8% peso. Este desplazamiento del régimen diluido de T-18 puede ser debido a que a concentraciones inferiores a su  $C_\eta$ , las interacciones intramoleculares de los

grupos hidrófobos son muy fuertes, por lo que las cadenas poliméricas se mantienen en forma de ovillo en un rango más amplio de concentraciones. Además, se observa que la concentración de entrelazamiento  $C_T$  para el polielectrolito T-18 se presenta a menor concentración que para el polielectrolito T-16, con lo que se afirma que al incrementar la longitud de la cadena hidrófoba se incrementa la viscosidad en la solución, ya que se presenta el régimen semidiluido entrelazado a  $C$  más bajas, debido a las interacciones intermoleculares que forman redes hidrófobas tridimensionales. Finalmente a concentraciones superiores a  $C_T$  ambos polielectrolitos exhiben comportamientos lineales con una pendiente cercana a 4.



**Figura 5.4.**  $\eta_0$  en función de la  $C$  para los polielectrolitos telequéricos T-16 y T-18. Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.

#### **5.4.1.2. Influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada del monómero hidrófobo.**

Como se observó en el capítulo de anterior, se sintetizaron polielectrolitos asociativos variando la longitud de la cadena hidrocarbonada en el monómero hidrófobo, en similares condiciones de reacción, esto con el fin de observar las similitudes o diferencias del comportamiento reológico del polímero. A continuación se presentan los gráficos comparativos para evaluar el efecto que tiene la longitud hidrófoba en polielectrolitos de tipo multiunión y combinado, para esto se agruparon los resultados de la siguiente forma:

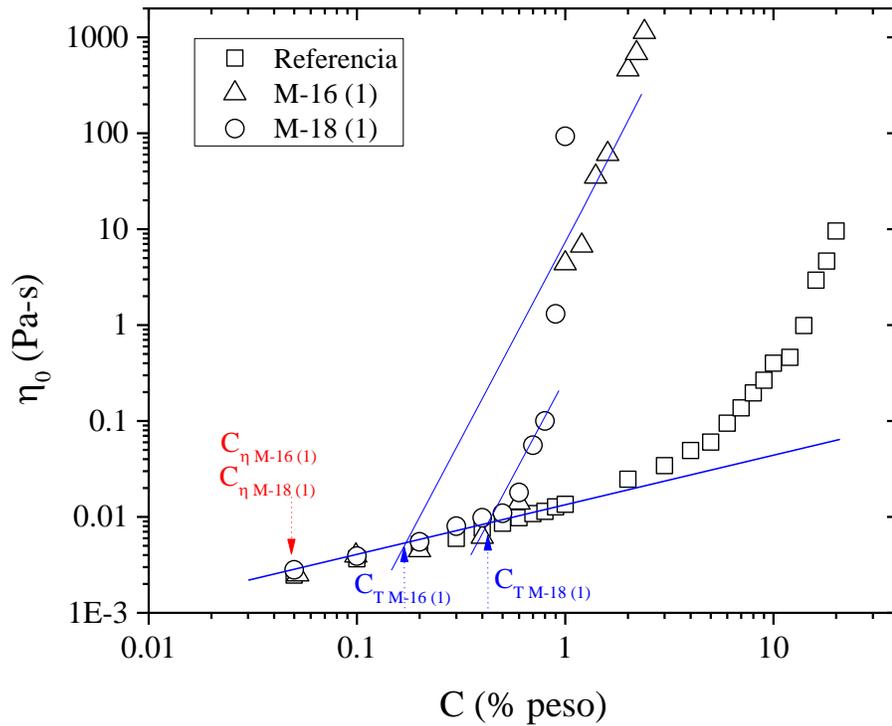
M-16 (1) y M-18 (1)

M-16 (2) y M-18 (2)

C-16 (1) y C-18 (1)

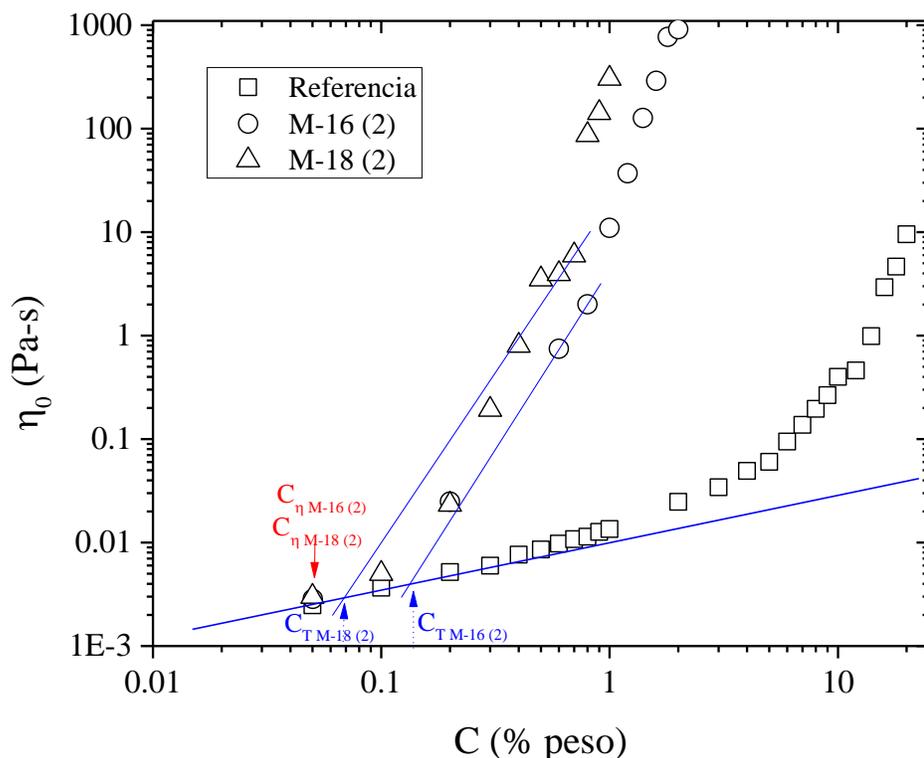
C-16 (2) y C-18 (2)

La Figura 5.5 muestra la variación log-log de  $\eta_0$  en función de C para los polielectrolitos multiunión M-16 (1) y M-18 (1), además se incluye el polielectrolito de referencia para comparación. Prácticamente no se observa el régimen diluido para ambos polielectrolitos, debido a que la viscosidad de éstos sobrepasa a la viscosidad del polímero de referencia en la mínima concentración estudiada (0.05 % de polímero), sin embargo si se observan el régimen semidiluido y el inicio del régimen concentrado. La concentración  $C_T$  marca el inicio de entrelazamiento en ~0.18% peso para el polímero M-16 (1), mientras que para el polímero M-18 (1) empieza en ~0.4% peso.



**Figura 5.5.**  $\eta_0$  en función de la  $C$  para los polielectrolitos multiunión M-16 (1) y M-18 (1). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.

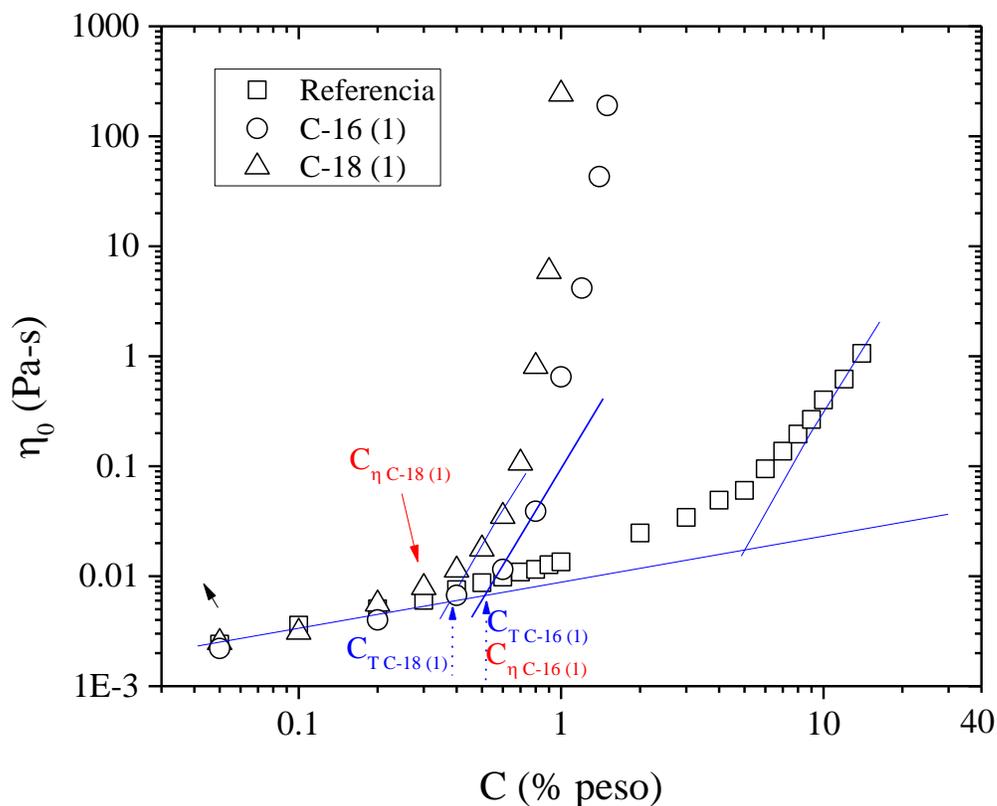
La Figura 5.6 muestra la variación log-log de  $\eta_0$  en función de  $C$  para los polielectrolitos multiunión M-16 (2) y M-18 (2). Al igual que en el caso anterior, no se observa el régimen diluido en ambos polímeros debido a que éste se encuentra a concentraciones más bajas a las estudiadas. El inicio de entrelazamiento se presenta a una concentración de polímero de  $\sim 0.07\%$  peso para el polímero M-18(2) y de  $\sim 0.15\%$  peso para el M-18 (1). Ésta diferencia se debe precisamente a el tamaño de la cadena hidrófoba, siendo más factible el logro de las interacciones intermoleculares para el polímero cuyas cadenas hidrocarbonadas son mayores (M-18). Después del régimen semidiluido se llega al régimen concentrado, en el cual se exhiben viscosidades altas debido a la poca o nula movilidad de las cadenas en la solución.



**Figura 5.6.**  $\eta_0$  en función de la C para los polielectrolitos multiunión M-16 (2) y M-18 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.

A continuación se presenta en la Figura 5.7 la variación de  $\eta_0$  en función de C para los polielectrolitos de tipo combinado C-16 (1) y C-18 (1). A diferencia de los polielectrolitos con multiuniones, éstos tienen grupos hidrófobos en ambos extremos de la cadena polimérica. Se esperaría que tuvieran mayor capacidad para interactuar y por lo tanto para entrelazarse. Sin embargo los resultados arrojan que la concentración de inicio de entrelazamiento o  $C_T$  se presenta a  $\sim 0.5\%$  peso para el C-16 (1) y a  $\sim 0.4\%$  peso para el C-18 (1). Este comportamiento contrario se podría explicar por el hecho de que al haber más grupos hidrófobos por cadena, la capacidad de interacción intramolecular es más fuerte, por lo que las cadenas poliméricas continuarían en su forma de ovillo con mayor firmeza antes de comenzar a interactuar con otras cadenas. Una vez sobrepasada esa concentración “límite”, se observa que la viscosidad de ambos polímeros comienza a incrementar de

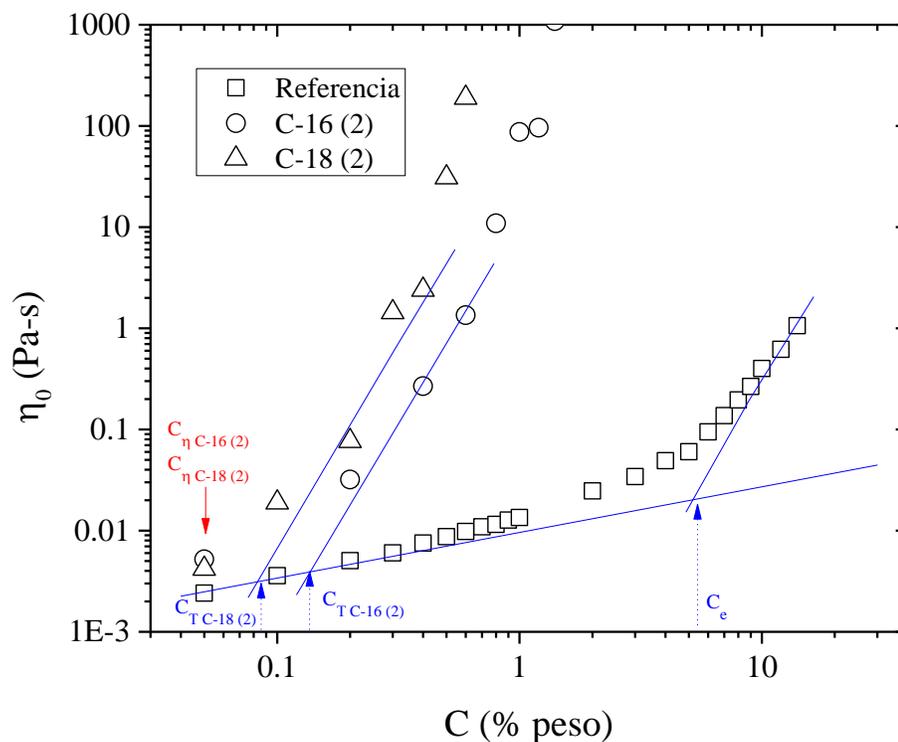
forma abrupta, presentándose el régimen concentrado (poca movilidad de las cadenas) a muy baja concentración de polímero.



**Figura 5.7.**  $\eta_0$  en función de la  $C$  para los polielectrolitos combinados C-16 (1) y C-18 (1). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.

En la Figura 5.8 se presenta la variación log-log de  $\eta_0$  en función de  $C$  para los polielectrolitos combinados C-16 (2) y C-18 (2), se presenta el polielectrolito de control para comparación. El régimen diluido para ambos polímeros se presenta a concentraciones menores a las estudiadas, por lo que  $C_{\eta}$  se identificó en 0.05% peso en los dos casos. El inicio de entrelazamiento se presenta a una concentración de polímero de  $\sim 0.15\%$  peso para C-16 (2) y de  $\sim 0.09\%$  peso para C-18 (2). Éstos resultados también satisfacen la hipótesis establecida que emite que al ser mayor la longitud hidrocarbonada del macromonómero hidrófobo se prestaría a lograr inicio de formación de redes tridimensionales con mayor

facilidad, a menor concentración de polímero y por lo tanto se lograrían obtener mayores valores de viscosidad.

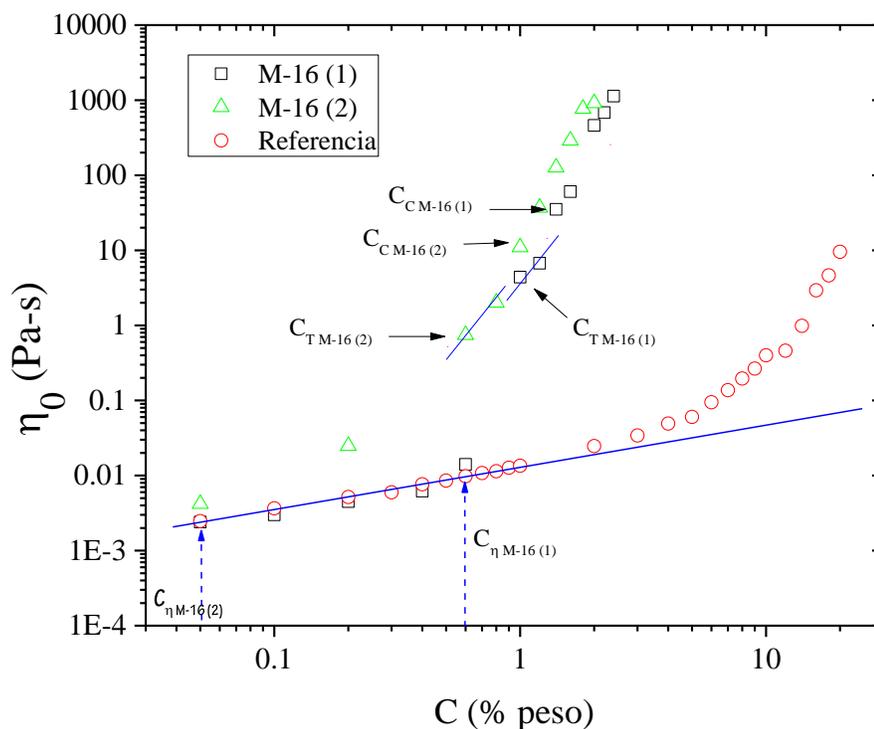


**Figura 5.8.**  $\eta_0$  en función de la C para los polielectrolitos multiunión C-16 (2) y C-18 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.

#### 5.4.1.3. Influencia de la cantidad de grupos hidrófobos.

En la Figura 5.9 se presenta la variación log-log de  $\eta_0$  en función de C para los polielectrolitos de tipo multiunión-16 con 1% y 2% mol de macromonómero hidrófobo, además el polielectrolito de control se muestra para comparación. En la región de concentraciones estudiada no se observa el régimen diluido para el polielectrolito M-16(2), esto no quiere decir que no exista, solamente que se encuentra a concentraciones menores a las estudiadas; para el caso del polielectrolito M-16 (1) este régimen se desplaza hasta una concentración de 0.6 % en peso. Además, se observa que la concentración del régimen semidiluido entrelazado  $C_T$  para el polielectrolito M-16 (2) se presenta a menor concentración que para el polielectrolito M-16 (1), una posible explicación podría ser que

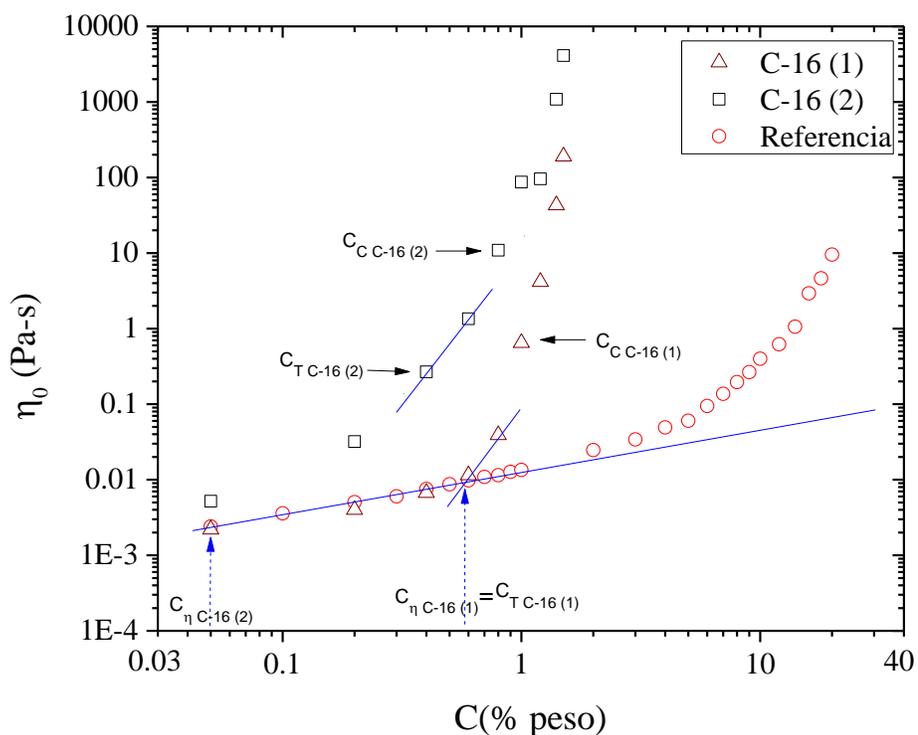
debido a la mayor cantidad de grupos hidrófobos (para el caso de M-16(2), se necesitan cantidades menores de polímero para poder llegar al régimen semidiluido entrelazado, mientras que para el caso del polielectrolito M-16(1) (con menor cantidad de monómero hidrófobo) es necesaria una concentración más grande de polímero para poder alcanzar dicho régimen. A concentraciones superiores a  $C_T$  ambos polielectrolitos exhiben comportamientos lineales con una pendiente cercana a 4, después de la cual se presenta el régimen concentrado.



**Figura 5.9.**  $\eta_0$  en función de la C los polielectrolitos M-16 (1) y M-16 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.

La Figura 5.10 muestra la variación log-log de  $\eta_0$  en función de C para los polielectrolitos de tipo combinado-16 con 1 y 2% mol de macromonómero hidrófobo, el polielectrolito de control se presenta para comparación. Se observa el mismo comportamiento que para el caso de los polielectrolitos M-16(1 y 2), es decir, el polielectrolito con mayor cantidad de monómero hidrófobo no presenta el régimen diluido, mientras que el de menor cantidad de hidrófobo lo presenta hasta una concentración de 0.6

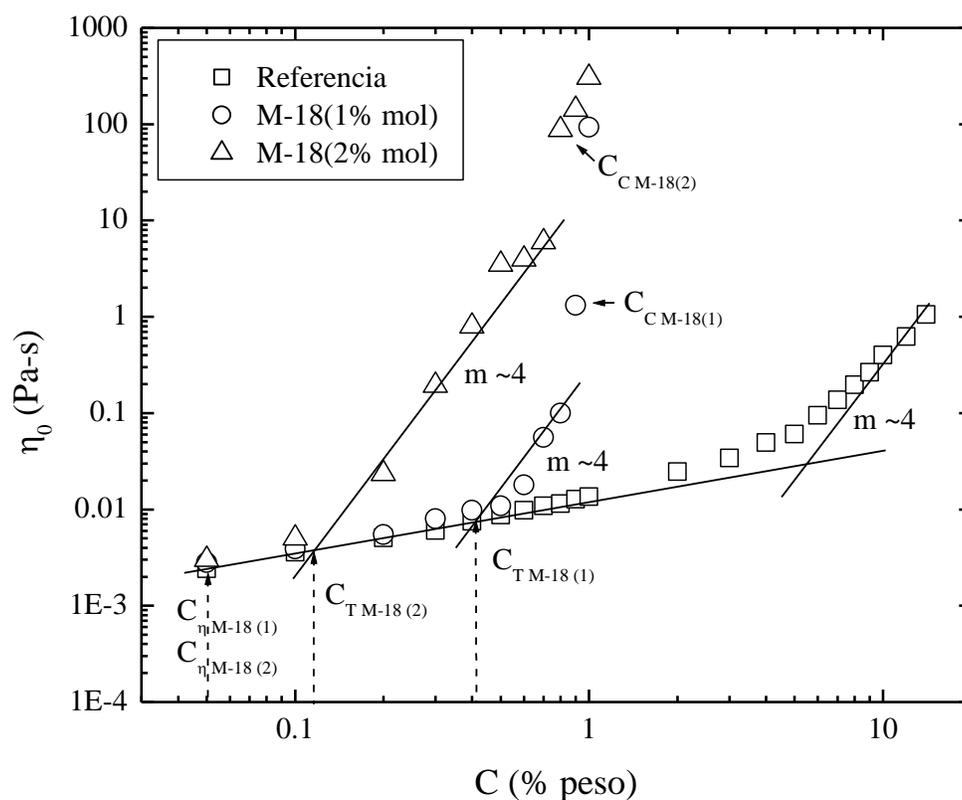
% en peso. Esto como ya fue explicado anteriormente puede ser debido a la mayor cantidad de grupos hidrófobos por cadena polimérica, lo cual permite asociaciones intermoleculares a menores concentraciones de polímero. Se observa que el régimen semi-diluido no entrelazado para el C-16 (2) presenta un incremento más notorio en la viscosidad del sistema que el C-16 (1), debido también a la mayor cantidad de grupos hidrófobos por cadena. También se observa que el inicio del régimen semi-diluido entrelazado comienza a una  $C \sim 0.4$  % para el polielectrolito C-16 (2), mientras que para el C-16 (1) se presenta hasta una  $C \sim 0.6$ %, con lo cual se corrobora que la cantidad de grupos hidrófobos por cadena polimérica está directamente relacionada con el poder espesante ejercido en el sistema.



**Figura 5.10.**  $\eta_0$  en función de la C para los polielectrolitos C-16 (1) y C-16 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.

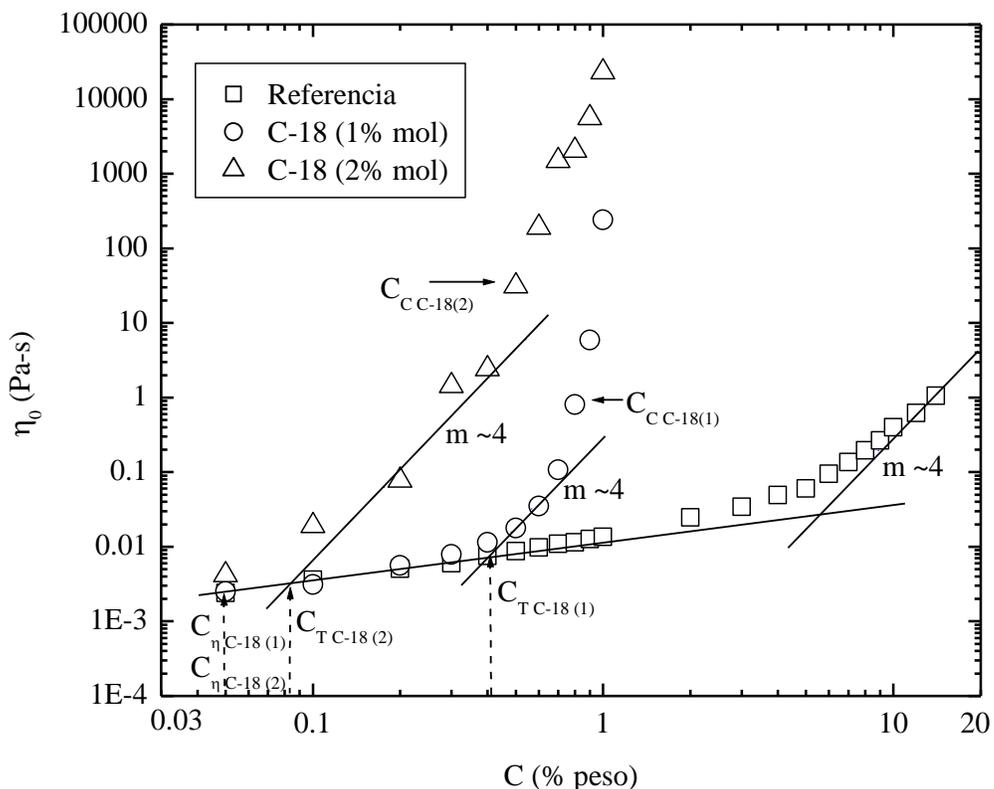
La Figura 5.11 presenta la variación log-log de  $\eta_0$  en función de C para los polielectrolitos con multiuniones M-18 (1) y M-18 (2), se presenta el polielectrolito de

control para comparación. Se observa que los polielectrolitos M-18 (1) y M-18 (2) no presenta un régimen diluido a las concentraciones estudiadas, éste posiblemente se encuentra a concentraciones más bajas. El régimen semidiluido no entrelazado ( $C_T$ ) se presenta a concentraciones más bajas para el polielectrolito M-18(2) ( $C \approx 0.1$  % en peso) con respecto al polielectrolito M-18(1) ( $C \approx 0.4$  % en peso), esto demuestra el poder espesante más fuerte cuando se tiene mayor cantidad de grupos hidrófobos en la cadena. Después de  $C_T$  los polielectrolitos asociativos exhiben un incremento abrupto en la viscosidad de la solución (régimen semidiluido entrelazado) con una pendiente cercana a 4. En este caso los polielectrolitos presentan también el régimen concentrado ( $C_c$ ) los cuales aparecen a  $C \approx 0.8$  y  $0.9$  % en peso para las muestras M-18(2) y M-18(1) respectivamente.



**Figura 5.11.**  $\eta_0$  en función de la  $C$  para los polielectrolitos M-18(1) y M-18(2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.

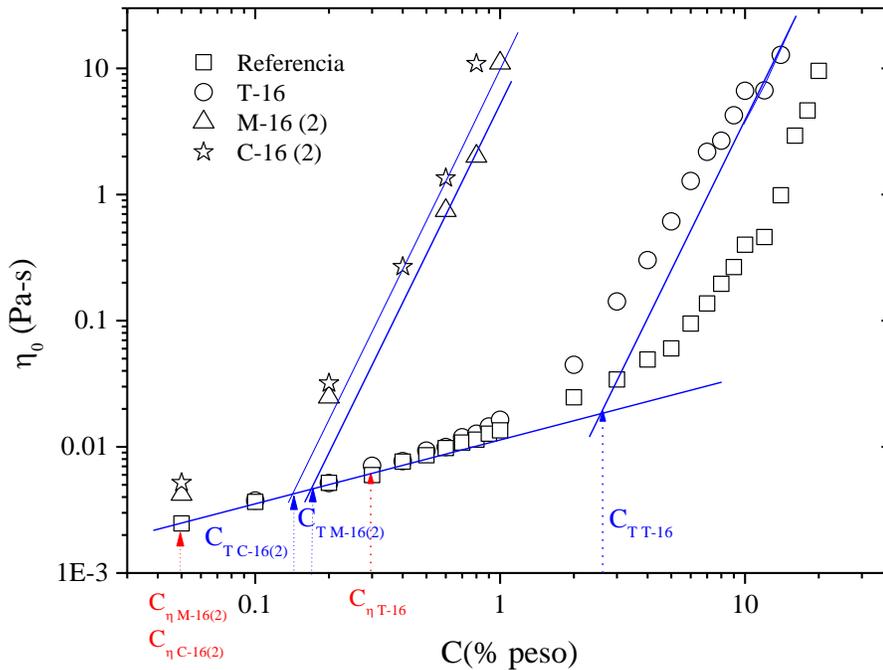
En la Figura 5.12 se presenta la variación log-log de  $\eta_0$  en función de  $C$  para los polielectrolitos combinados C-18 (1) y C-18 (2), se presenta el polielectrolito de control para comparación. Se observa que estos polielectrolitos presentan los mismos resultados que en el caso anterior (Figura 5.11) es decir, los polielectrolitos no presentan régimen diluido, además que presenta el régimen concentrado ( $C_c$ ), éste se presenta a concentraciones más bajas que el anterior ( $C \approx 0.5$  y  $0.8$  para C-18(2) y C-18(1) respectivamente), esto posiblemente se deba a la mayor cantidad de grupos hidrófobos en la cadena, además de la localización de éstos.



**Figura 5.12.**  $\eta_0$  en función de la  $C$  para los polielectrolitos C-18(1) y C-18(2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.

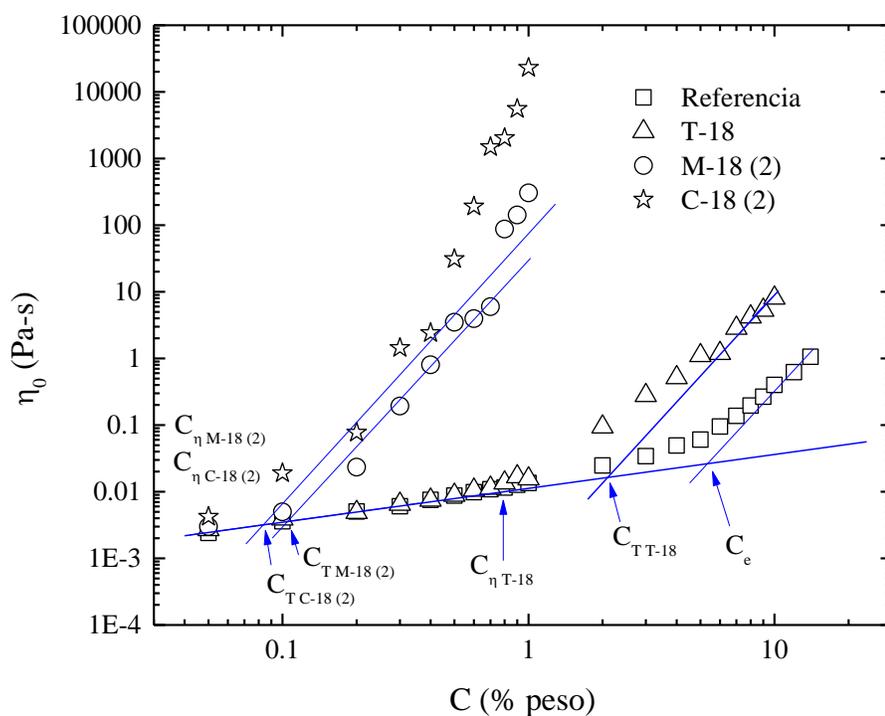
#### 5.4.1.4. Influencia de la microestructura.

La microestructura del polímero asociativo es de suma importancia en términos de formación de redes tridimensionales. Es por esto que a continuación se presenta una breve comparativa entre polielectrolitos telequérico, multiunión y combinado cuya única diferencia es precisamente el tipo de microestructura polimérica. La Figura 5.13 presenta la variación de  $\eta_0$  en función de C para los polielectrolitos T-16, M-16 (2) y C-16 (2). El comportamiento final es el esperado, es decir, se observa inicio de régimen semidiluido a mucho menor concentración para los polielectrolitos con estructuras de tipo multiunión y combinado (0.05% peso de polímero para ambos casos). Además, el inicio de entrelazamiento ocurre a  $\sim 0.15\%$  peso para el polímero combinado y a  $\sim 0.18\%$  peso para el polímero con multiuniones, mientras tanto el polímero telequérico exhibe entrelazamiento hasta  $\sim 3\%$  peso de polímero. Ésta diferencia radica principalmente en la microestructura de los polímeros que directamente afecta el tipo de redes transitorias que se formarían.



**Figura 5.13.**  $\eta_0$  en función de la C para los polielectrolitos T-16, M-16 (2) y C-16 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.

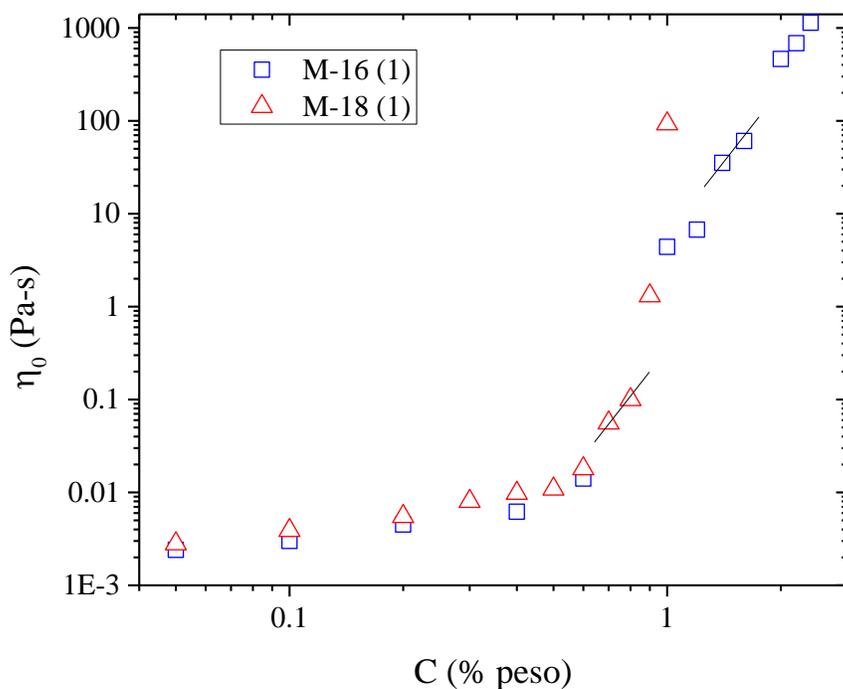
La Figura 5.14 muestra la variación de  $\eta_0$  en función de la C para los polielectrolitos T-18, M-18 (2) y C-18 (2). Se sigue la tendencia mostrada para el caso anterior, observándose mejores viscosidades para el polielectrolito combinado C-18 (2), seguido del M-18 (2) y por último el de tipo telequérico T-18. Una vez más la concentración de inicio de entrelazamiento exhibida por el polímero combinado se presenta en  $\sim 0.08\%$  peso, el polímero multiunión la presenta hacia  $\sim 0.1\%$  en peso; como se observa a pesar de que no es una diferencia muy significativa, los valores de viscosidad alcanzados sí que se diferencian hasta en un orden de magnitud a concentraciones superiores a  $0.4\%$  en peso. La microestructura que forma el polielectrolito combinado sería mejor estructurada y más homogénea que la formada con los polímeros multiunión. Además, el polímero telequérico presenta un pobre poder espesante en comparación con las otras microestructuras.



**Figura 5.14.**  $\eta_0$  en función de la C para los polielectrolitos T-18, M-18 (2) y C-18 (2). Se presenta el polielectrolito de referencia con fines comparativos.

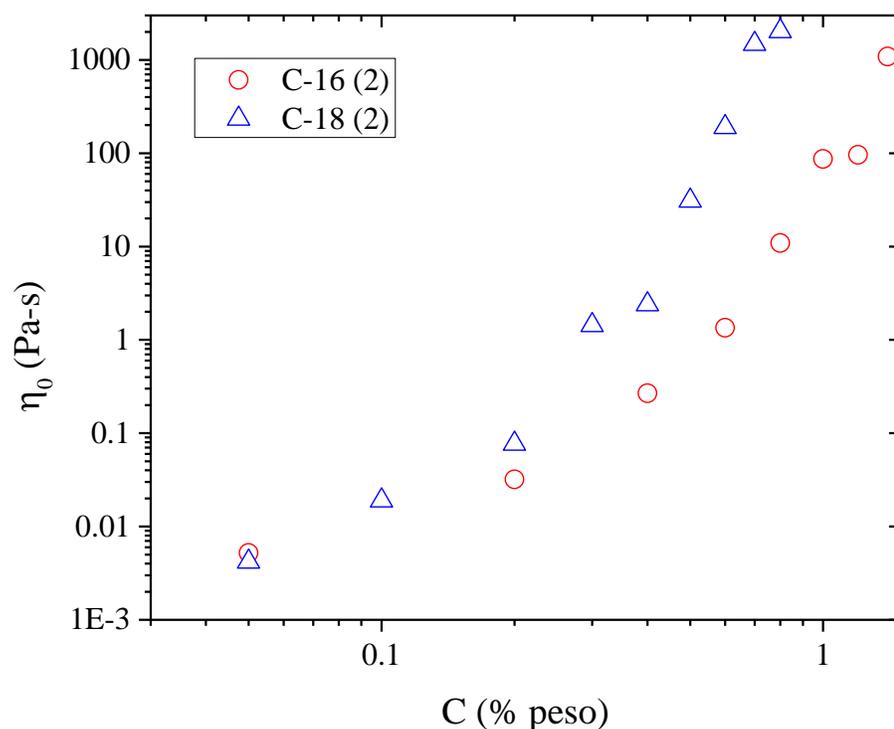
#### 5.4.1.5. Análisis de efecto en las propiedades reológicas del peso molecular en polímeros asociativos.

El peso molecular de un polímero influye en las propiedades viscoelásticas que exhibe en solución acuosa, debido a su mayor volumen hidrodinámico. Sin embargo, al hablar de polímeros asociativos, ésta característica podría influir poco en la propiedad de espesamiento en relación al aumento de la viscosidad debido a las asociaciones de tipo intermolecular. Para observar el efecto del peso molecular de los polímeros asociativos sintetizados en el presente trabajo de investigación, en la Figura 5.15 se compara  $\eta_0$  en función de C para los polímeros M-16 (1) y M-18 (1), cuyos pesos moleculares en número son 105 000 y 104 600 respectivamente; por lo anterior el peso molecular no es una variable en ésta comparación. Se observa claramente que aunque a baja concentración de polímero no se percibe efecto de la longitud de cadena hidrófoba, a partir de 1% peso de polímero el M-18 (1) presenta una viscosidad mayor (más de un orden de magnitud) que la presentada por si similar M-16 (1); es decir, la longitud de cadena hidrófoba es la responsable de valores tan distantes en viscosidad.



**Figura 5.15.**  $\eta_0$  en función de C para los polielectrolitos M-16 (1) y M-18 (1).

Por otra parte, la Figura 5.16 muestra  $\eta_0$  en función de la C para los polímeros C-16 (2) y C-18 (2) con pesos moleculares en número de 166 000 y 117 000 respectivamente. En éste caso tenemos que el polímero con menor longitud de cadena hidrófoba (16) presenta un mayor peso molecular que su similar con longitud hidrófoba de 18. La viscosidad de cada polímero es muy diferente, ya que los valores alcanzados por el C-18 (2) superan por mucho a los alcanzados por C-16 (2), por lo que se deduce que el incremento en la viscosidad de la solución - si bien puede estar influenciada por el peso molecular del polímero -, se debe en mayor medida en éste caso a la longitud de la cadena del monómero hidrófobo y a su capacidad de formar asociaciones.

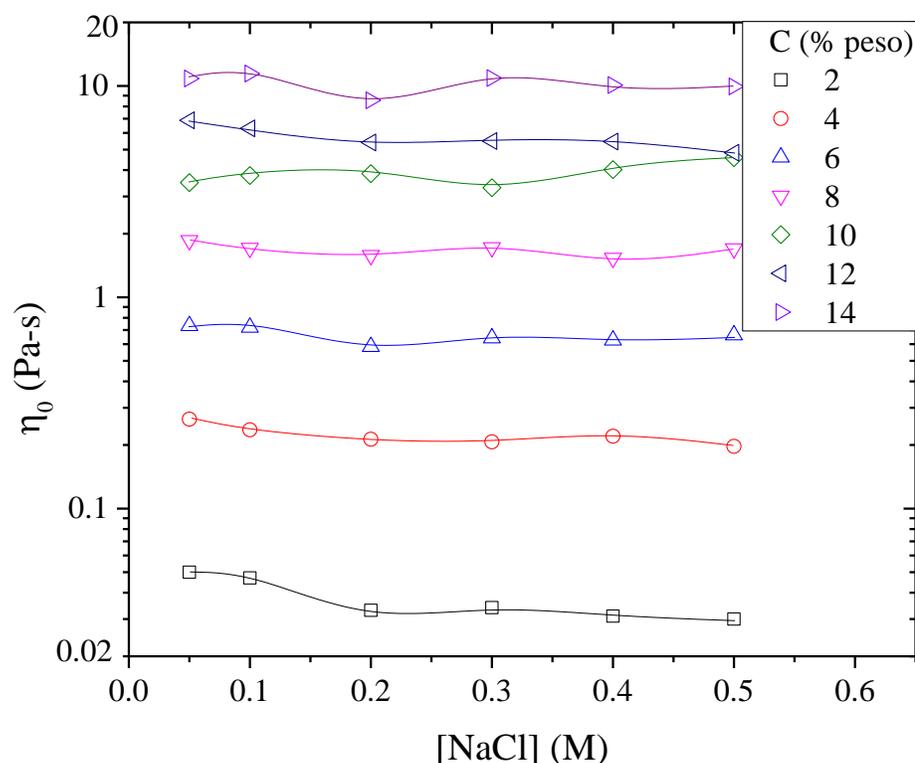


**Figura 5.16.**  $\eta_0$  en función de C para los polielectrolitos C-16 (2) y C-18 (2).

#### 5.4.2. Influencia de la sal NaCl.

La Figura 5.17 presenta la variación de  $\eta_0$  en función de la concentración de NaCl [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito T-16. Se observa una ligera disminución de la viscosidad con la concentración de NaCl a porcentajes

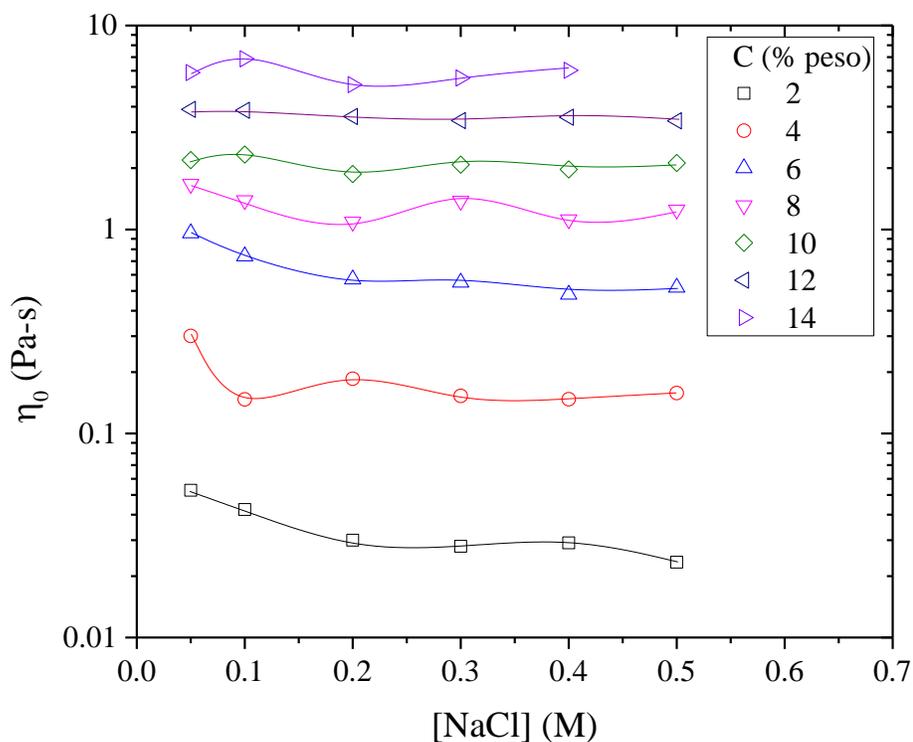
en peso bajos (2% peso de polímero). Esto debido probablemente a que en dichas concentraciones de polímero en el medio, las uniones hidrófobas son escasas (no hay presencia de entrelazamiento entre cadenas), por lo que la sal rompe las repulsiones electrostáticas en la solución, las cadenas de polímero se enrollan y el volumen hidrodinámico disminuye. A mayores concentraciones de polímero ( $C > 10\%$  peso) hay una mayor cantidad de uniones hidrófobas de tipo intermolecular, por lo que posiblemente la sal actúa como un reforzante de dichas uniones, evitando la desasociación de éstas, por lo que la viscosidad permanece constante.



**Figura 5.17.**  $\eta_0$  en función de la concentración de NaCl a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito T-16.

En la Figura 5.18 se presenta  $\eta_0$  en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito T-18. Se observa el mismo comportamiento que para el polímero T-16, es decir, disminución en la viscosidad al

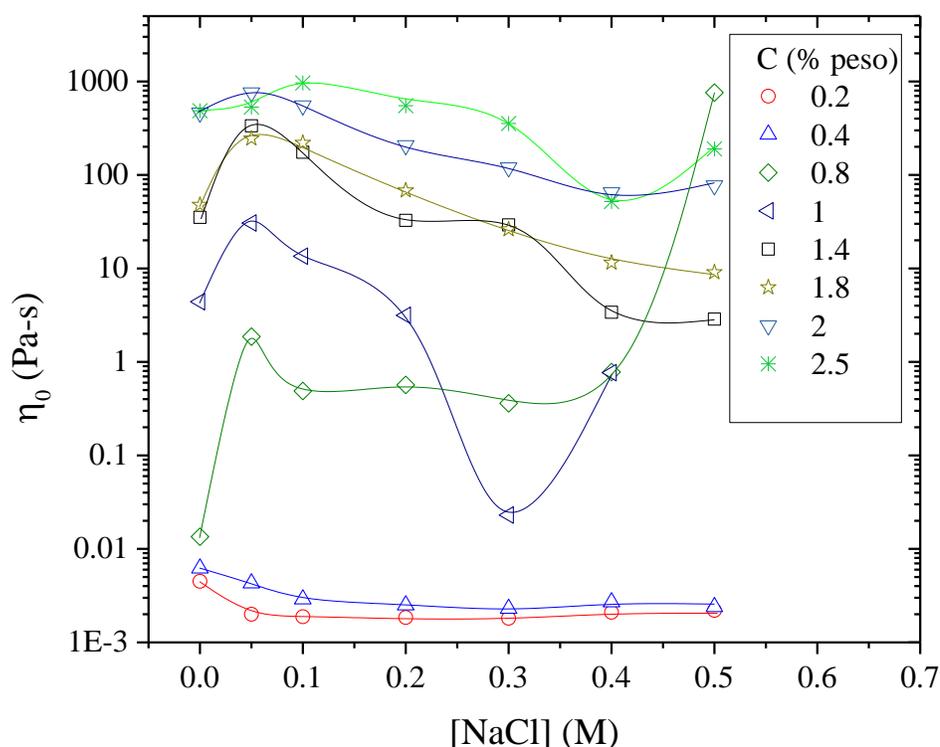
incrementar la concentración de NaCl a concentraciones bajas de polímero en el medio (<1% peso), después se observa que la sal no afecta la viscosidad del sistema ( $C > 1\%$  peso).



**Figura 5.18.**  $\eta_0$  en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito T-18.

La Figura 5.19 presenta la variación de  $\eta_0$  en función de la [NaCl] diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-16 (1). Se observa que a concentraciones de polímero por debajo de 0.4% peso, la viscosidad disminuye al incrementar la concentración de NaCl, esto debido a que a dicha concentración se encuentra el régimen diluido, por lo que las cadenas se encuentran aisladas las unas de las otras, por lo que al haber NaCl en el medio, se rompen las repulsiones electrostáticas y la viscosidad cae. Sin embargo, por encima de 0.8% peso de polímero, el comportamiento cambia completamente; a partir de dicha concentración, se encuentra que la viscosidad aumenta al incrementar la concentración de NaCl en el sistema, con máximos observados a 0.05 M ó 0.1 M de sal. Éste comportamiento se debe posiblemente a que al haber mayor cantidad de

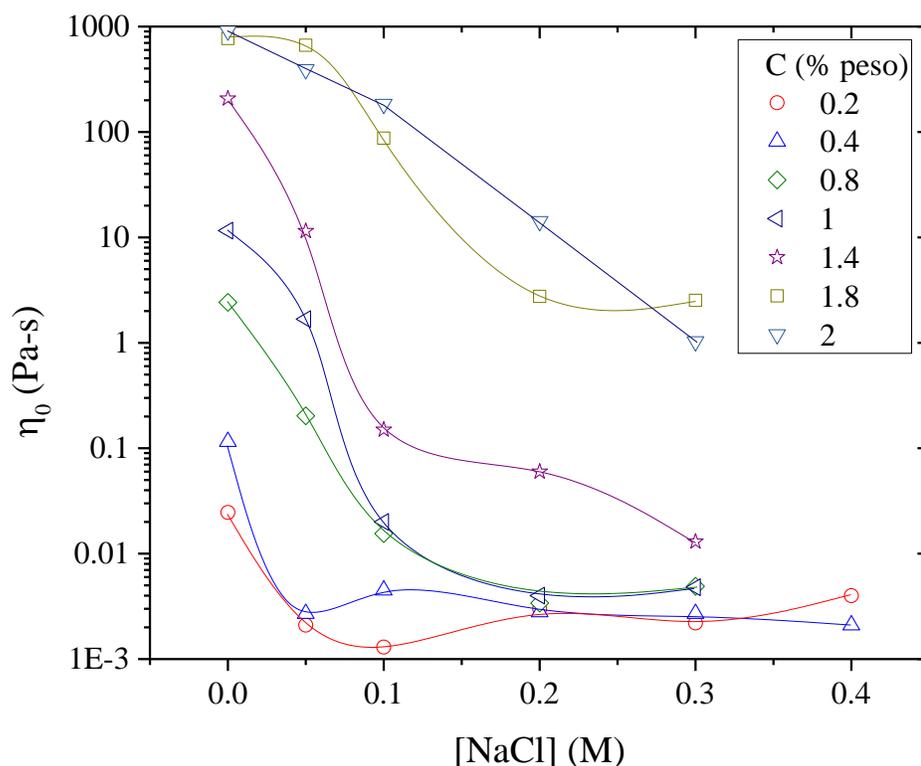
grupos hidrófobos en el medio, la sal presente actúe como refuerzo en las asociaciones hidrófobas, permitiendo la formación de nuevas uniones o incrementando el tiempo de duración de éstas. A concentraciones más elevadas de sal ( $C = 0.1$  ó  $0.2$  M) se observa una disminución de la viscosidad en todas las muestras estudiadas, esto posiblemente sea debido que la sal saturó los grupos hidrófobos y el exceso de ésta se va al medio disperso, provocando la ruptura de las repulsiones electrostáticas de la cadena polimérica, dando como consecuencia la disminución de la viscosidad.



**Figura 5.19.**  $\eta_0$  en función de la  $[\text{NaCl}]$  a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-16 (1).

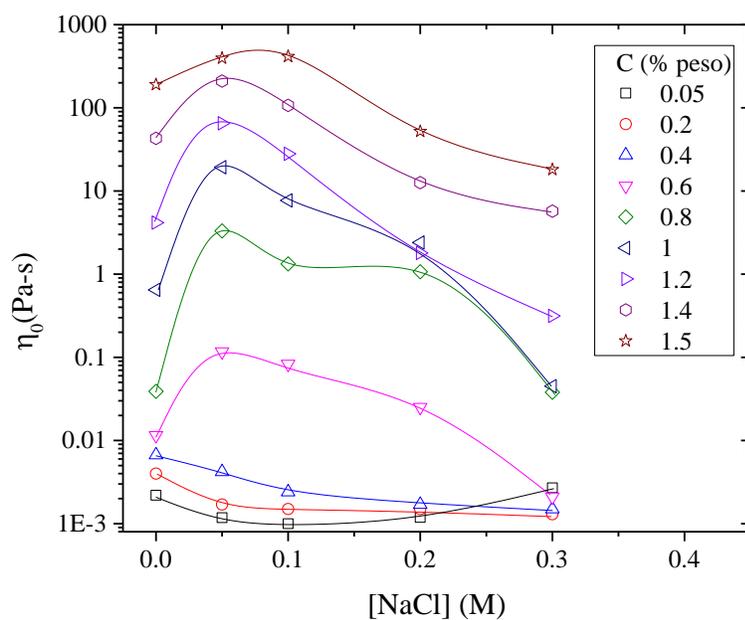
En la Figura 5.20 se presenta  $\eta_0$  en función de la  $[\text{NaCl}]$  a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-16 (2). Se observa que para todas las concentraciones de polímero, la viscosidad disminuye de forma radical al incrementar la concentración de NaCl. Esos resultados son inesperados, porque se pensaría que al tener más grupos hidrófobos en el sistema, la viscosidad en presencia de sal se vería

menos afectada (viscosidad inalterada o aumento de ésta a concentraciones elevadas de sal), pero en este caso se observa una fuerte disminución de la viscosidad sin que se presente aumento de ésta como en el caso de la muestra M-16(1).

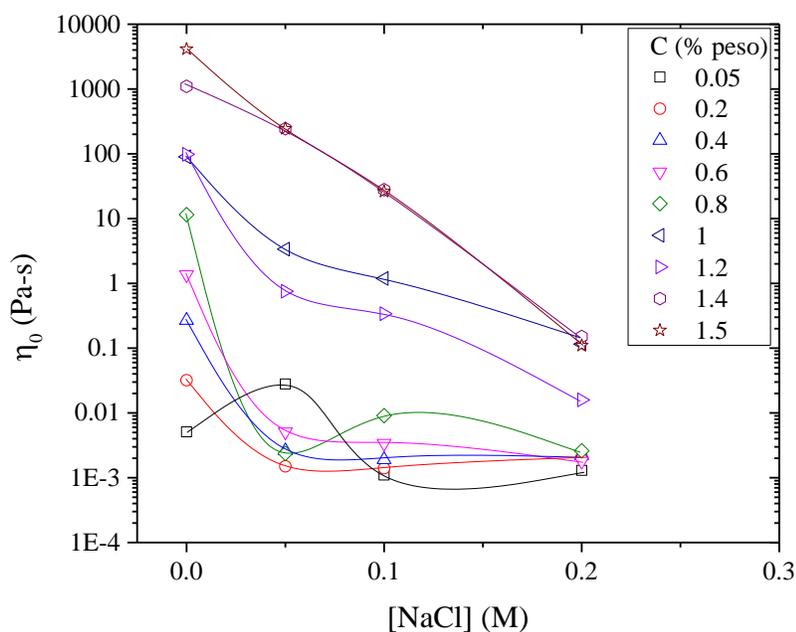


**Figura 5.20.**  $\eta_0$  en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-16 (2).

La Figura 5.21 muestra la variación de  $\eta_0$  en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito C-16 (1). Se observa un comportamiento parecido al mostrado por el polímero M-16 (1), presentándose un máximo en la viscosidad con 0.05 M de NaCl. Como se dijo antes, dichos máximos se observan por encima de cierta concentración de polímero (>0.6% peso). Por su parte, el comportamiento del polímero C-16 (2) se presenta en la Figura 5.22 donde se muestra  $\eta_0$  en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero. A diferencia del caso anterior, éste polímero exhibe un comportamiento similar al polielectrolito M-16 (2).

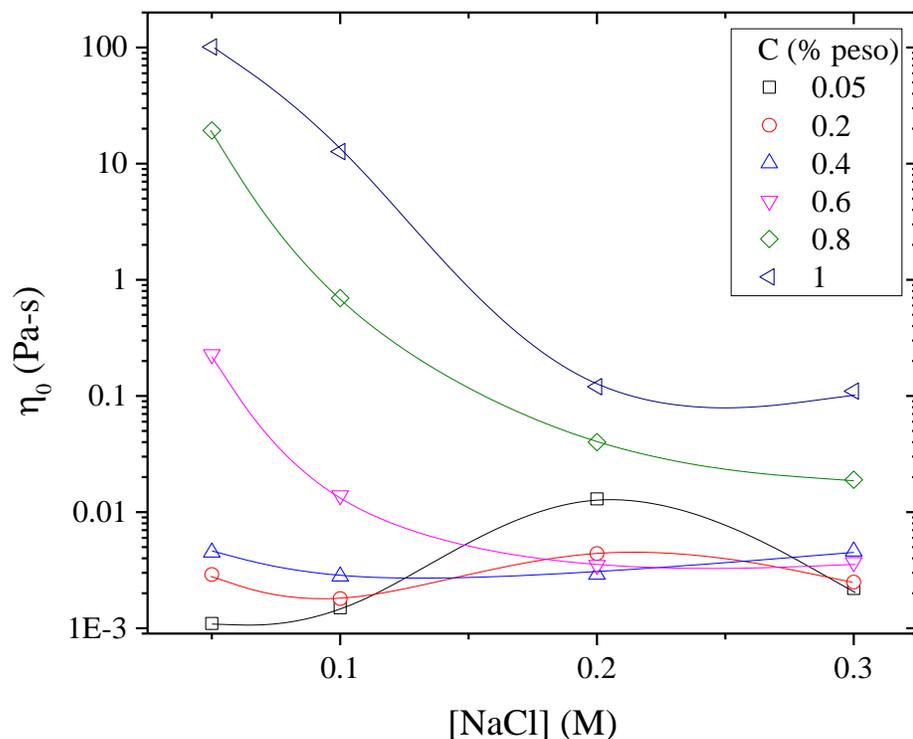


**Figura 5.21.**  $\eta_0$  en función de la  $[\text{NaCl}]$  a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito C-16 (1).



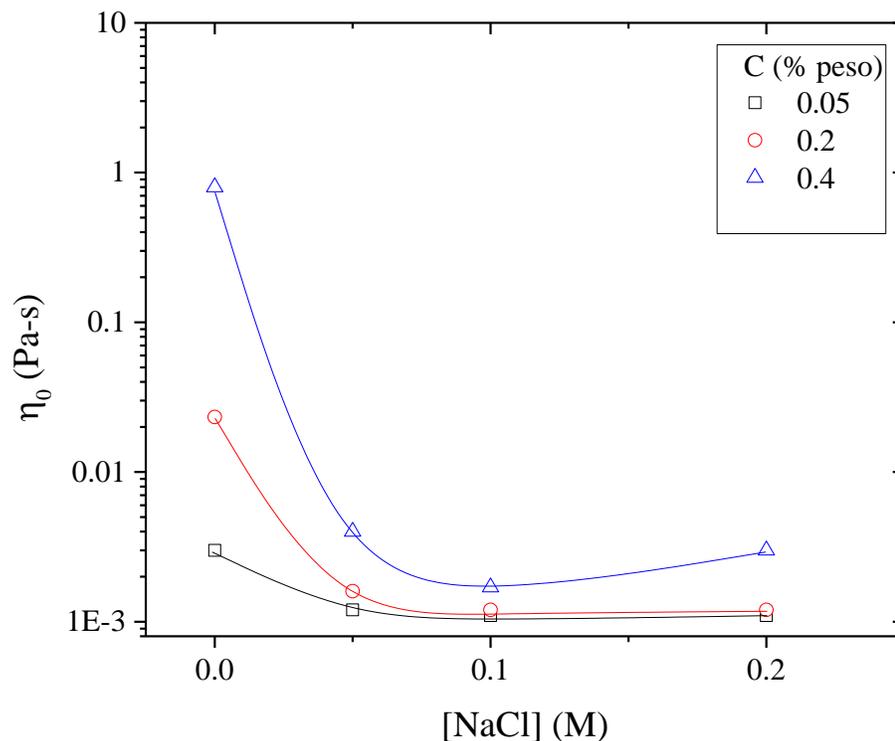
**Figura 5.22.**  $\eta_0$  en función de la concentración de NaCl a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito C-16 (2).

En la Figura 5.23 se muestra la variación de  $\eta_0$  en función de la  $[\text{NaCl}]$  a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-18 (1). Aquí se presenta un ligero incremento en la viscosidad a concentraciones bajas de polímero (0.05 y 0.2% peso) con máximo en 0.2 M de NaCl, sin embargo a partir de una  $C=0.4\%$  peso, la viscosidad disminuye con la concentración de sal.



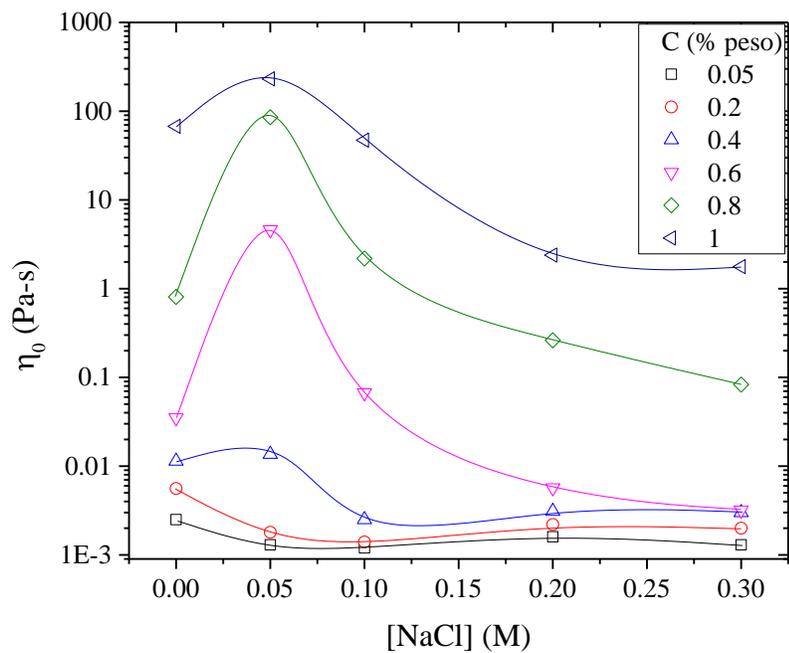
**Figura 5.23.**  $\eta_0$  en función de la  $[\text{NaCl}]$  a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-18 (1).

La Figura 5.24 muestra  $\eta_0$  en función de la concentración de NaCl a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-18 (2). Aquí se observa que para todas las concentraciones de polímero estudiadas, la viscosidad presenta una disminución muy marcada al incrementar la concentración de NaCl; posiblemente, al igual que en el caso del polímero C-16 (2), la mayor cantidad de hidrófobos afecta el comportamiento de dicho polímero en presencia de sal.

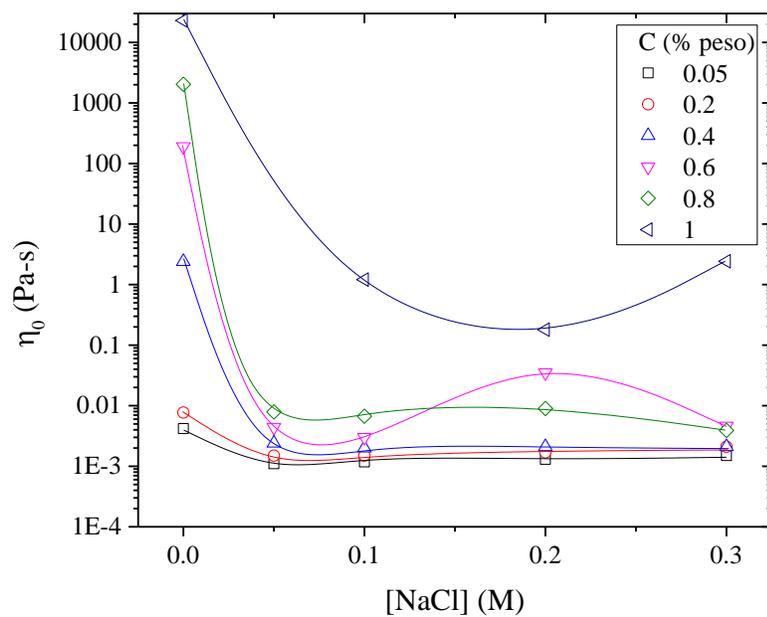


**Figura 5.24.**  $\eta_0$  en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito M-18 (2).

La Figura 5.25 presenta la variación de  $\eta_0$  en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito C-18 (1). Se observa un incremento en la viscosidad aparente al incrementar la concentración de sal a 0.05 M, después de lo cual disminuye. Éste comportamiento es el mismo comportamiento observado para los polímeros M-16 (1) y C-16 (1) y se atribuye a que la sal a bajas concentraciones, actúa reforzando las asociaciones hidrófobas. En la Figura 5.26 se muestra la variación de  $\eta_0$  en función de la [NaCl] a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito C-18 (2). Aquí se presenta el mismo comportamiento que para el caso del polímero C-16 (2) y M-18 (2), es decir, una caída muy marcada en la viscosidad de las soluciones al incrementar la concentración de sal, posiblemente debido a la concentración de hidrófobos en el polímero.



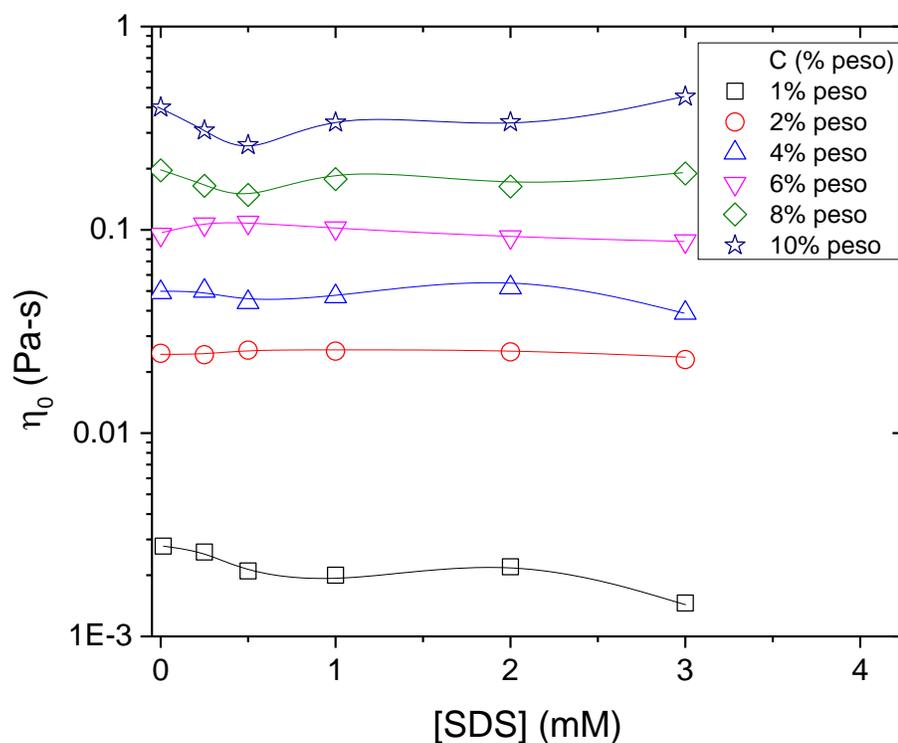
**Figura 5.25.**  $\eta_0$  en función de la  $[\text{NaCl}]$  a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito C-18 (1).



**Figura 5.26.**  $\eta_0$  en función de la  $[\text{NaCl}]$  a diferentes concentraciones en peso de polímero para el polielectrolito C-18 (2).

### 5.4.3. Influencia del tensoactivo.

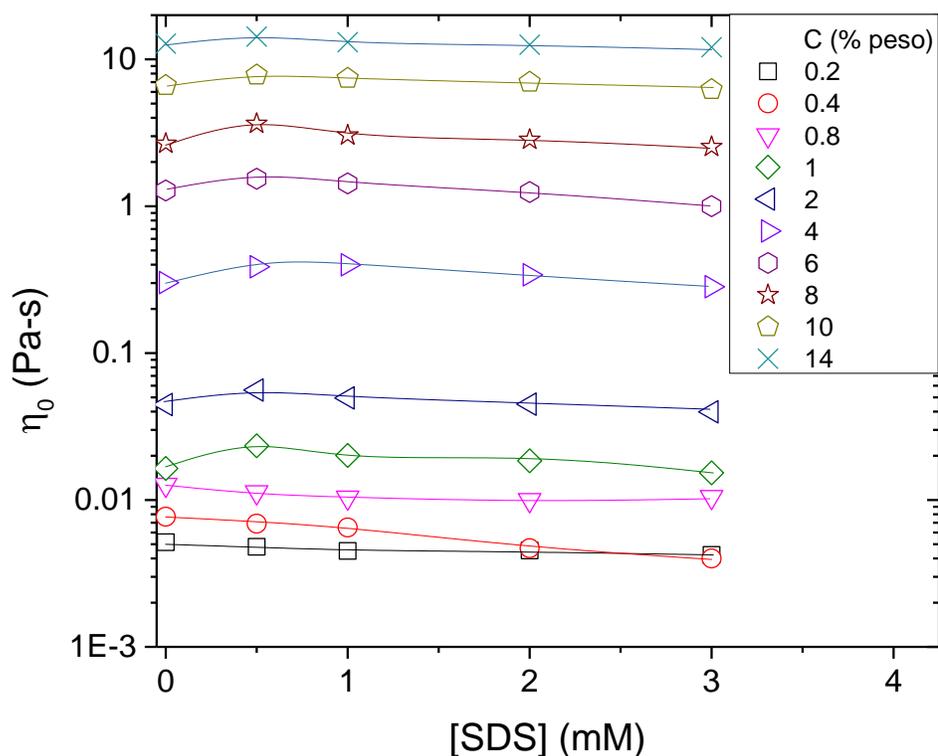
En la Figura 5.27 se presenta la variación de la viscosidad extrapolada a velocidades de corte cero ( $\eta_0$ ) en función de la concentración de SDS ([SDS]), para el polielectrolito de referencia al 70% de sólidos a diferentes concentraciones de polímero (1 – 10% peso). Se observa un comportamiento lineal en la mayoría de las muestras estudiadas, donde la viscosidad no se observa significativamente afectada con la concentración de SDS; dicho comportamiento es esperado debido a que éste polímero no contiene grupos hidrófobos que pudieran provocar cambios en la viscosidad con el SDS.



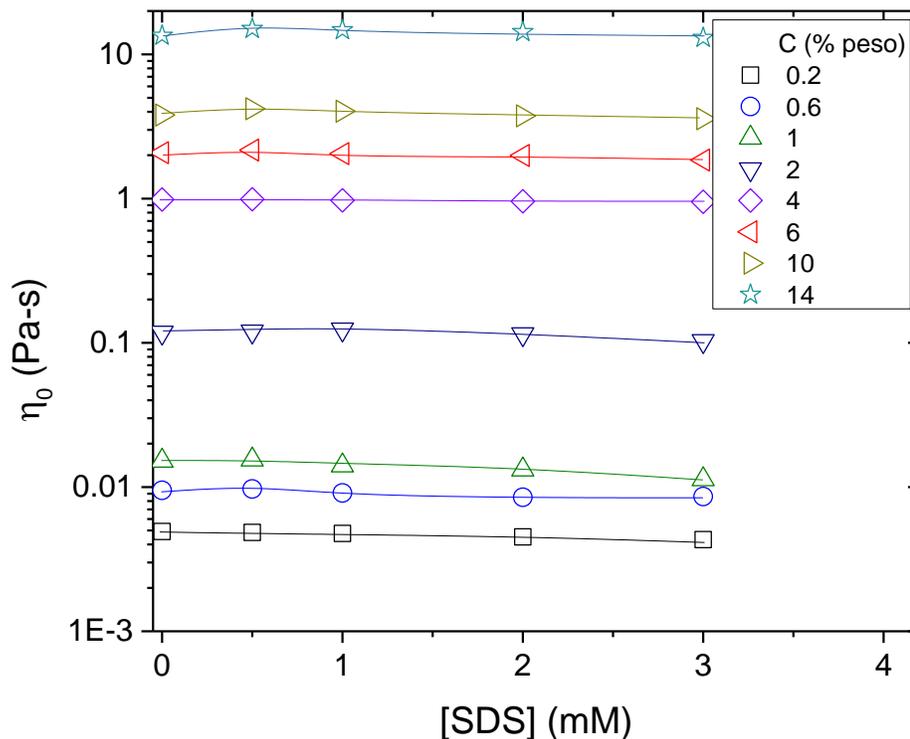
**Figura 5.27.**  $\eta_0$  en función de la concentración de SDS ([SDS]) para el polielectrolito de referencia a diferentes concentraciones de polímero.

La Figura 5.28 presenta la variación de la viscosidad extrapolada a velocidades de corte cero ( $\eta_0$ ) en función de la [SDS], para el polielectrolito de tipo Telequérico T-16. Se observa un máximo en la viscosidad a 0.05 mM de SDS, lo que es coherente ya que debido a la baja concentración de grupos hidrófobos por cadena (2), las uniones hidrófobas

se saturan rápidamente con moléculas de SDS, las cuales comienzan a solubilizar cada grupo hidrófobo por separado destruyendo las uniones. El mismo comportamiento ocurre con el polielectrolito T-18 expuesto en la Figura 5.29, donde se observa una tendencia lineal de la viscosidad con el [SDS] con un máximo en 0.05 mM de SDS. Como se comentó, la baja cantidad de hidrófobos limita las interacciones intermoleculares responsables de la formación de redes.



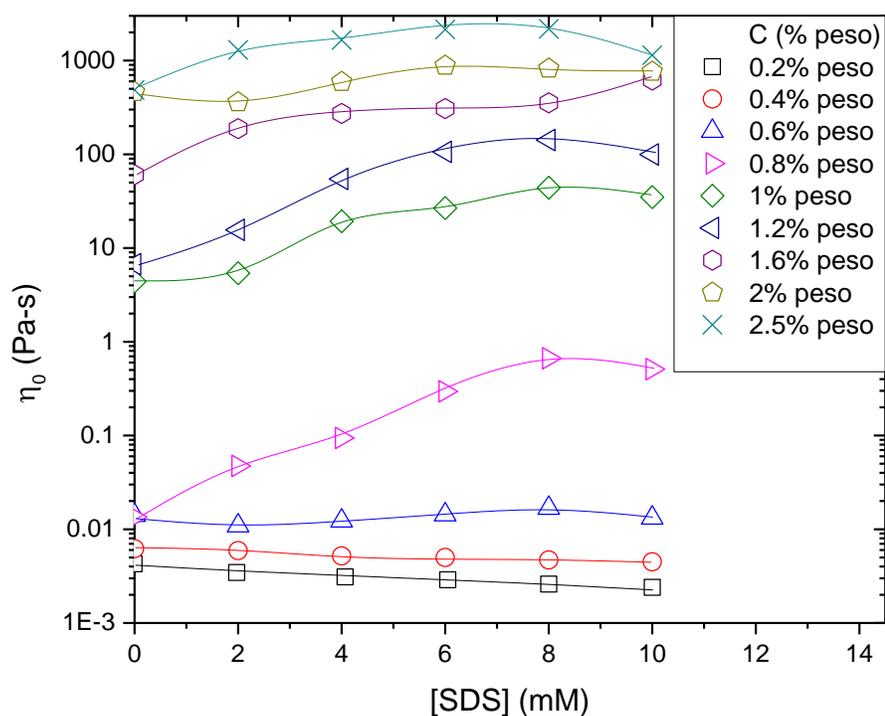
**Figura 5.28.**  $\eta_0$  en función de la [SDS] para el polielectrolito telequímico T-16 a diferentes concentraciones de polímero.



**Figura 5.29.**  $\eta_0$  en función de la [SDS] para el polielectrolito telequérico T-18 a diferentes concentraciones de polímero.

La Figura 5.30 presenta la variación  $\eta_0$  en función de la [SDS], para el polielectrolito de tipo multiunión M-16 (1). Mientras que a bajas concentraciones de polímero no se observa un incremento en la viscosidad con la concentración de tensoactivo, a concentraciones altas de polímero se observa un comportamiento de tipo campana en el cual se incrementan hasta en un orden de magnitud los valores de viscosidad al agregar 8 mM de SDS en todos los casos. A concentraciones de polímero bajas las cadenas poliméricas se encuentran aisladas, por lo que los grupos hidrófobos de éstas interactúan entre ellos en una forma poco extendida (ovillo); al agregar tensoactivo (SDS), las moléculas de éste viajan hacia las asociaciones hidrófobas, las estabilizan y sirven como un refuerzo que contrae aún más la configuración de la cadena, por lo que la viscosidad de la solución se ve afectada (disminuye). Lo anterior se acentúa a mayor concentración de SDS. Por el contrario, a altas concentraciones de polímero el tensoactivo actúa totalmente

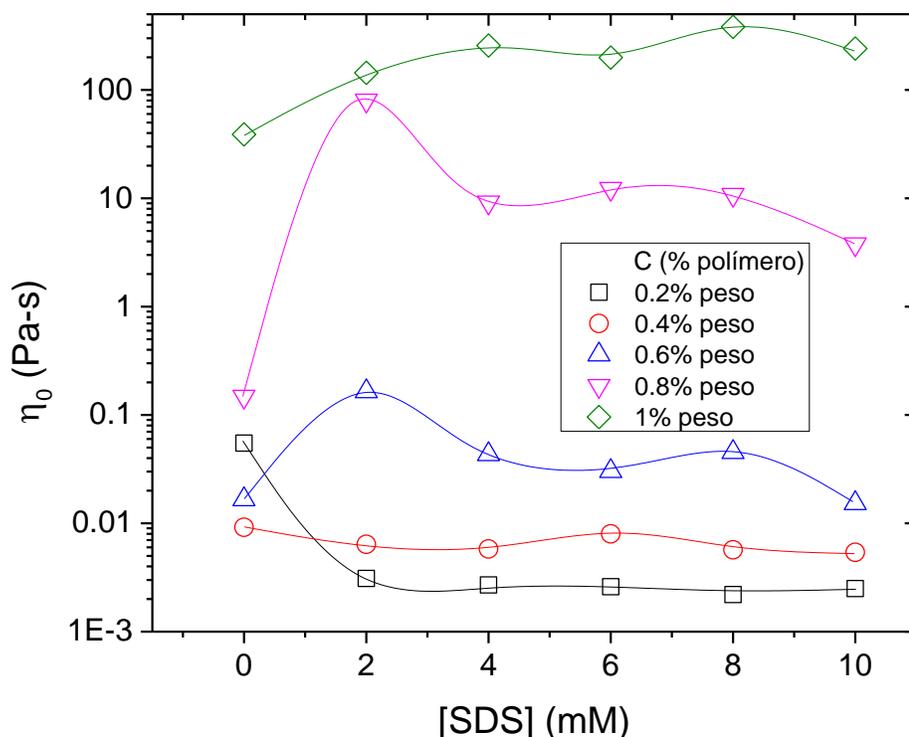
diferente (incrementa la viscosidad de las soluciones) debido precisamente a la concentración de polímero en el medio. Al haber mayor densidad de cadenas poliméricas, éstas comienzan a interactuar las unas con las otras (régimen semidiluido), permitiendo las interacciones intermoleculares y por ende la formación de redes tridimensionales. El SDS entonces, permite que dichas interacciones tengan mayor duración debido a que refuerza dichas uniones. Sin embargo, al incrementar la concentración de SDS por encima de cierta “concentración óptima”, las moléculas de tensoactivo comienzan a disolver de forma individual cada grupo hidrófobo, destruyendo las redes formadas y logrando que la viscosidad disminuya.



**Figura 5.30.**  $\eta_0$  en función de la [SDS] para el polielectrolito M-16 (1) a diferentes concentraciones de polímero.

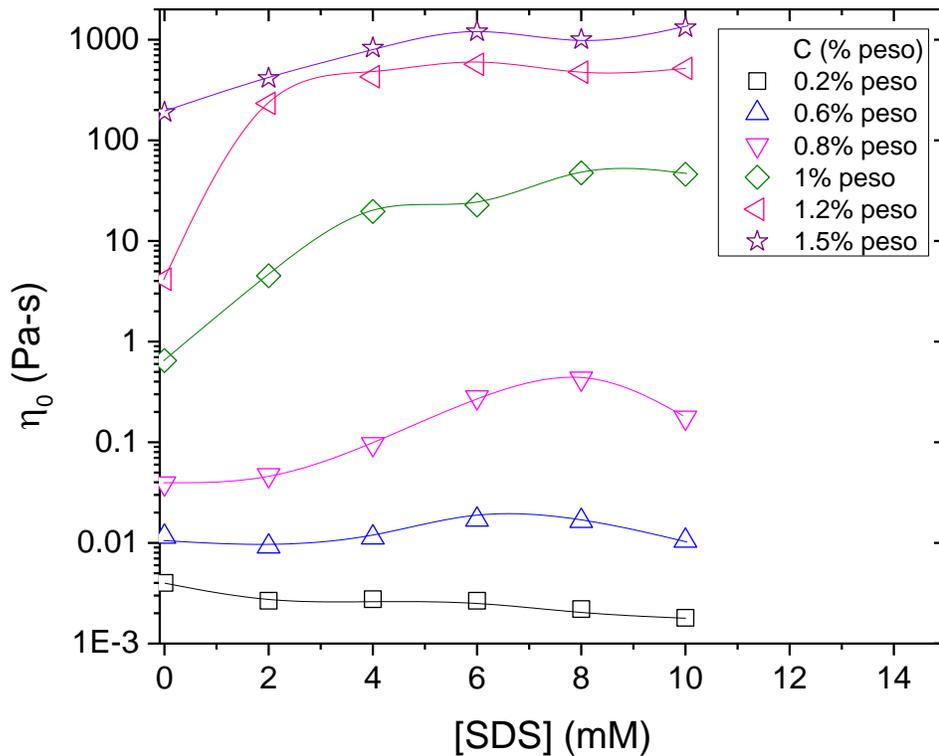
La Figura 5.31 presenta la variación de  $\eta_0$  en función de la [SDS], para el polielectrolito de tipo multiunión M-18 (1). A bajas concentraciones de polímero se observa una disminución de la viscosidad al incrementar la concentración de éste,

posiblemente debido a la baja ó nula densidad de uniones intermoleculares por la poca cantidad de polímero en el medio. Se observa un incremento en la viscosidad al aumentar la concentración de polímero por encima de 0.6% peso. Esto se sigue explicando como en el caso del polímero M-16 (1).



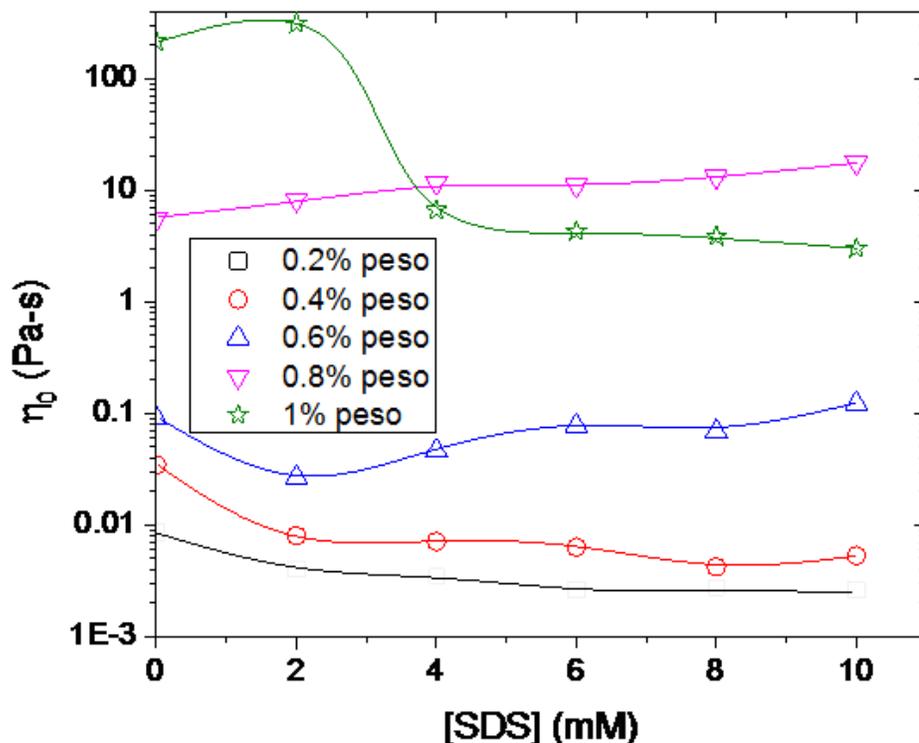
**Figura 5.31.**  $\eta_0$  en función de la [SDS] para el polielectrolito M-18 (1) a diferentes concentraciones de polímero.

A continuación se presenta el análisis en estado estacionario con SDS de los polímeros con microestructura de tipo combinado. La figura 5.32 muestra la variación de ( $\eta_0$ ) en función de la [SDS], para el polielectrolito de tipo combinado C-16 (1). Dicho polímero exhibe un comportamiento similar al observado en el polímero M-16 (1) tanto a bajas como a altas concentraciones de polímero en el medio. Éste comportamiento es coherente debido a que se esperaba lograr mejores resultados (mayor viscosidad, menor afectación por aditivos) con la estructura de tipo combinado.



**Figura 5.32.**  $\eta_0$  en función de la [SDS] para el polielectrolito C-16 (1) a diferentes concentraciones de polímero.

La Figura 5.33 muestra la variación de  $\eta_0$  en función de la [SDS] para el polielectrolito C-18 (1). Si bien es cierto que a alta concentración de polímero los valores de viscosidad incrementan con el aumento de SDS, se observa que no es muy significativo. Está claro que la longitud del grupo hidrófobo afecta el comportamiento del polímero final, ya que los polímeros con longitud hidrocarbonada de 16 logran comportamientos más significativos que sus similares con longitud de 18.

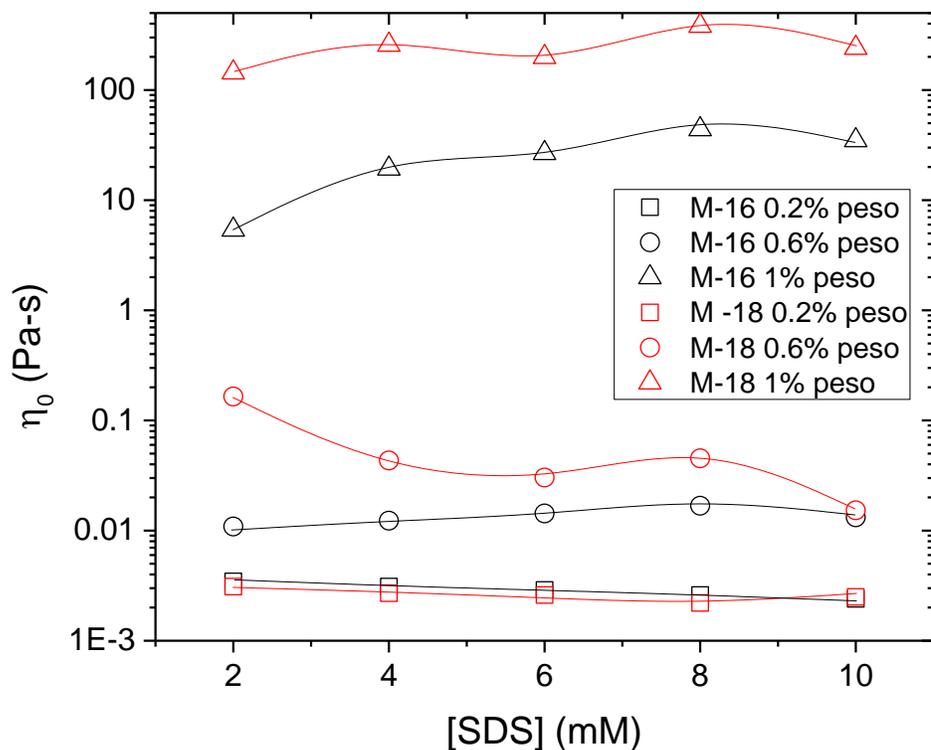


**Figura 5.33.**  $\eta_0$  en función de la [SDS] para el polielectrolito C-18 (1) a diferentes concentraciones de polímero.

#### 5.4.3.1. Influencia de la longitud de cadena hidrocarbonada.

Para observar el efecto de la longitud de cadena hidrocarbonada, la Figura 5.34 muestra la variación de  $\eta_0$  en función de la [SDS] para los polielectrolitos M-16 y M-18 a diferentes concentraciones en peso de polímero. A una concentración baja de polímero (0.2% peso) se observa un comportamiento similar entre éstas dos microestructuras, con valores ligeramente mayores por parte del M-16; a mayor concentración de polímero, el comportamiento comienza a diferir. A la concentración de polímero media mostrada (0.6% peso) se observa un comportamiento tipo campana para M-16 mientras que para M-18 se observa sólo la disminución en los valores de viscosidad, esto debido a que el máximo en viscosidad se presenta a concentraciones más bajas de tensoactivo. Para la concentración más alta (1% peso) se observa un comportamiento tipo campana para ambos polímeros, sin embargo el efecto del tensoactivo se muestra más evidente en las muestras del polímero M-

18. Esto debido probablemente a que la longitud hidrocarbonada del M-18 permitiría con mayor facilidad la formación de redes que incrementan la viscosidad del sistema.

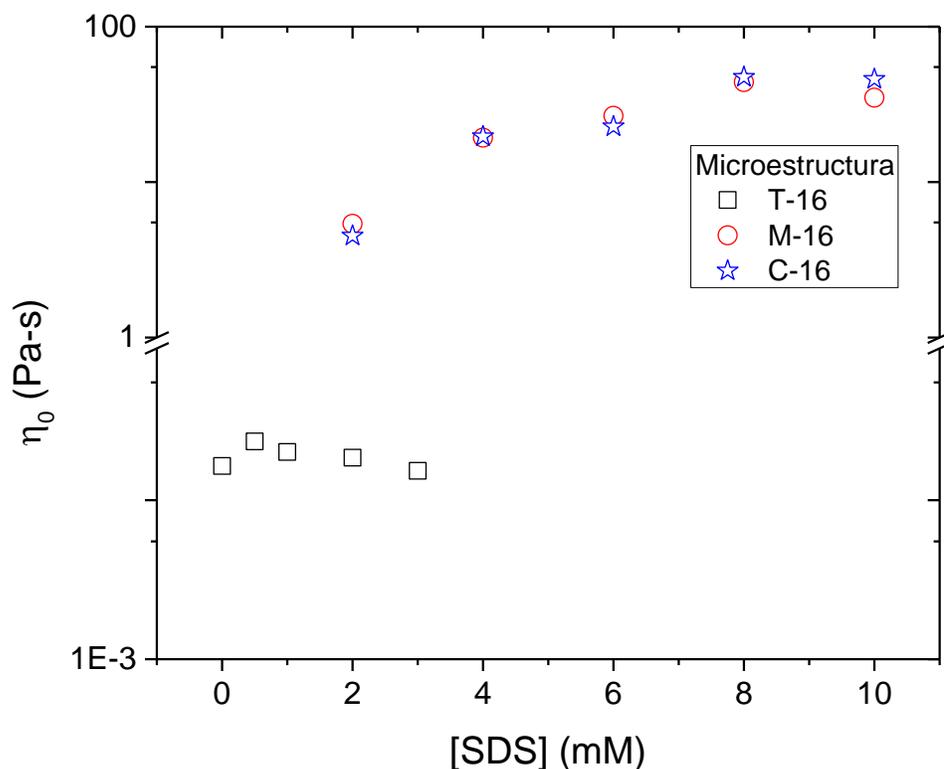


**Figura 5.34.**  $\eta_0$  en función de la [SDS] para los polielectrolitos M-16 y M-18 a diferentes concentraciones de polímero (0.2, 0.6 y 1% peso).

#### 5.4.3.2. Influencia de la microestructura.

La Figura 5.35 muestra la evolución de la viscosidad aparente con respecto a la concentración de SDS para las microestructuras de tipo telequérico, multiunión y combinado al 1% en peso de polímero. En ella se aprecia el efecto del tensoactivo en los diferentes tipos de estructuras poliméricas. Para el polímero telequérico se observan los valores más bajos de viscosidad alcanzados, sin embargo si se logra observar el comportamiento tipo campana con un máximo en 0.05 mM de SDS, esto debido precisamente a la poca cantidad de hidrófobos por cadena, con lo que las moléculas de tensoactivo saturan rápidamente las interacciones hidrófobas y la viscosidad cae. Los

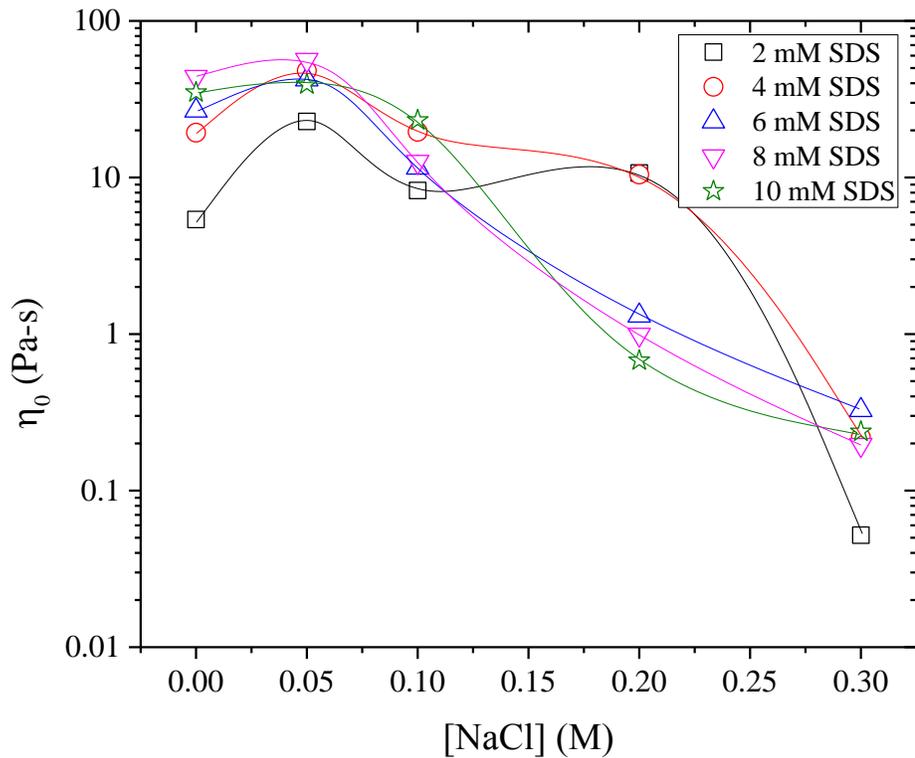
polímeros multiunión y combinado presentan un comportamiento muy parecido con máximo en 8 mM de SDS.



**Figura 5.35.**  $\eta_0$  en función de la [SDS] para los polielectrolitos T-16, M-16 y C-16 a 1% peso de polímero.

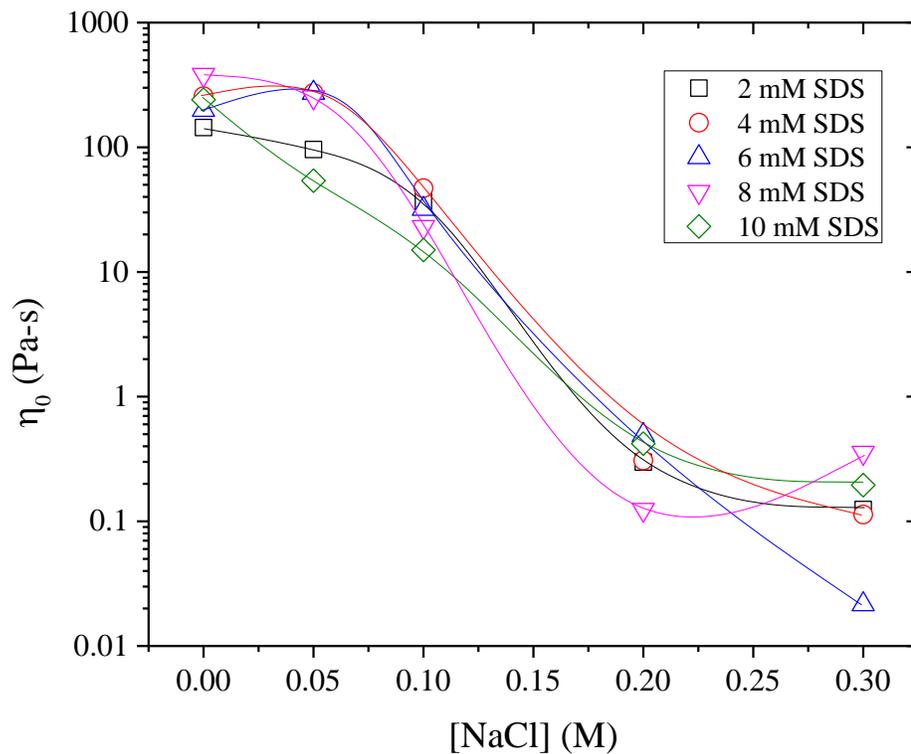
#### 5.4.4. Influencia de NaCl y tensoactivo.

En la Figura 5.36 se presenta la variación de  $\eta_0$  en función de [NaCl] para el polímero M-16 (1) al 1 % en peso de polímero con diferentes concentraciones de SDS. Se observa un incremento en la viscosidad de las muestras a 0.05 M de NaCl para todos los casos. Los valores alcanzados en viscosidad son mayores a los obtenidos en presencia de NaCl ó SDS de manera individual, lo que significa buen poder combinado de ambos aditivos que resulta en propiedades espesantes superiores. La disminución observada es en parte debido a la saturación de moléculas de SDS y a que las cargas en el sistema se neutralizan por el mayor contenido de NaCl.



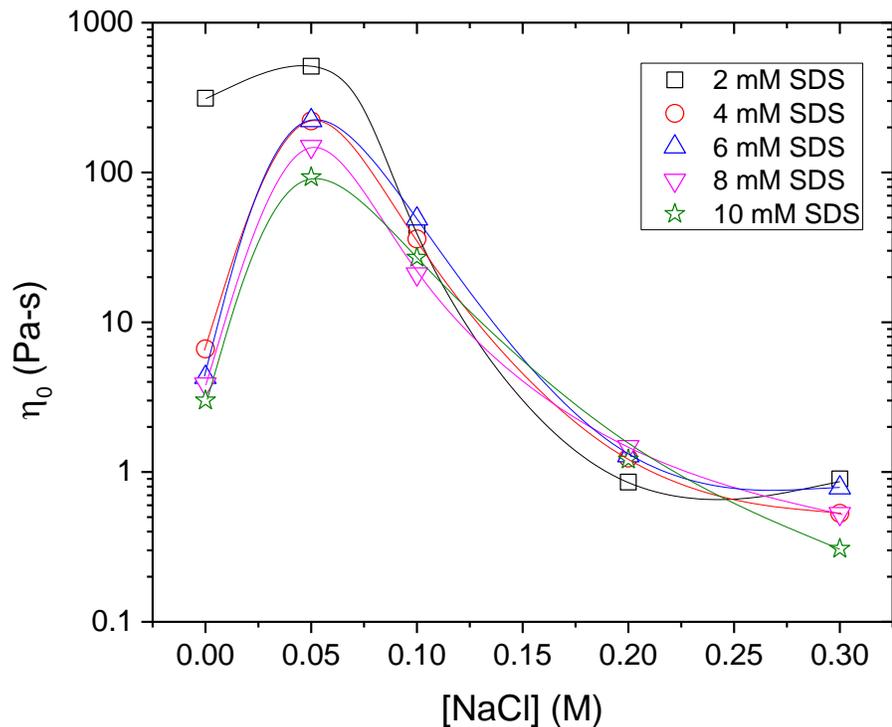
**Figura 5.36.**  $\eta_0$  en función de [NaCl] para el polímero M-16 (1) al 1% en peso de polímero y diferentes concentraciones de SDS.

La Figura 5.37 presenta un resumen de los resultados de variación de  $\eta_0$  en función de [NaCl] para el polímero M-18 (1) al 1 % en peso de polímero con diferentes concentraciones de SDS. En éste caso se observa que la viscosidad de las muestras disminuye al incrementar la concentración de NaCl sin importar la cantidad de SDS presente.



**Figura 5.37.**  $\eta_0$  en función de [NaCl] para el polímero M-18 (1) al 1% en peso de polímero y diferentes concentraciones de SDS.

La Figura 5.38 nos muestra la variación de  $\eta_0$  en función de [NaCl] para el polímero C-18 (1) al 1 % en peso de polímero con diferentes concentraciones de SDS. El comportamiento de éste polielectrolito es muy similar al observado para el M-16. Se presentan valores de viscosidad máximos a una concentración de NaCl de 0.05 M para todas las concentraciones de SDS estudiadas.



**Figura 5.38.**  $\eta_0$  en función de [NaCl] para el polímero C-18 (1) al 1% en peso de polímero y diferentes concentraciones de SDS.

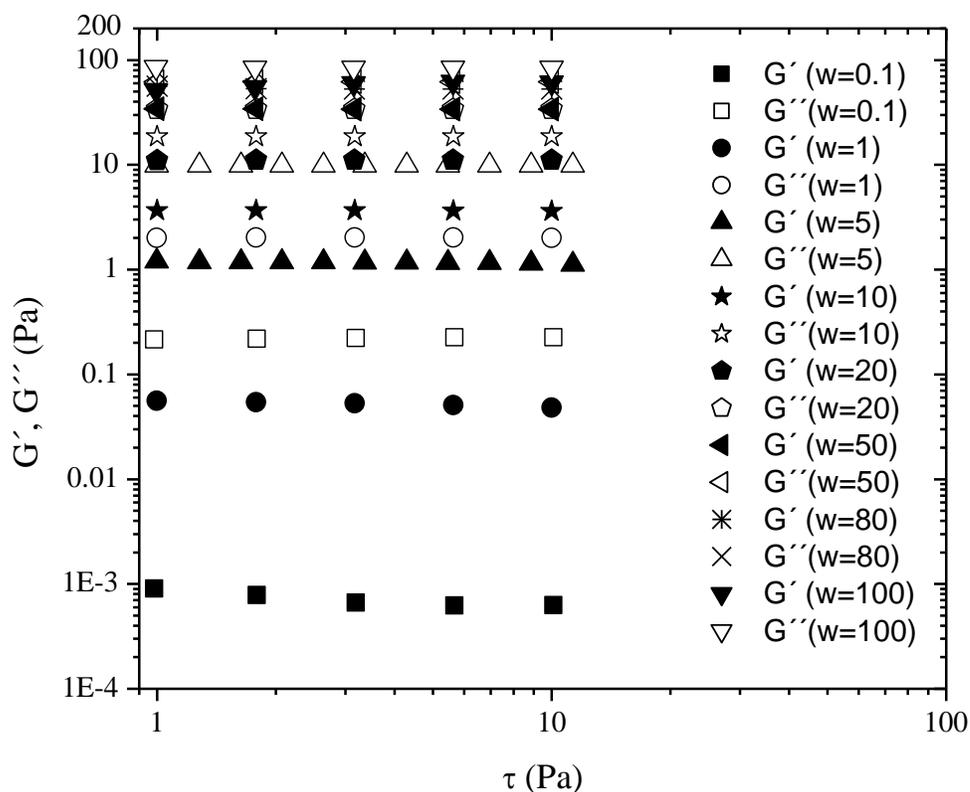
### 5.5. Estudio reológico en estado oscilatorio.

El estudio en estado oscilatorio o dinámico nos permite entender de mejor manera las asociaciones que están ocurriendo en la solución polimérica, así como la duración de las uniones. El tiempo de relajación se define como la duración media de las asociaciones hidrófobas y el módulo nos da una idea de la densidad de éstas uniones. Dado lo anterior, se pueden observar los cambios que están ocurriendo en el sistema cuando se agregan aditivos en diferentes concentraciones.

Para llevar a cabo el estudio dinámico, se utilizó la geometría cono-plato de 50 mm de diámetro y ángulo de  $2^\circ$  en el mismo equipo de medición, a las muestras que presentaron viscosidades superiores a 1 Pa·s en el estudio estacionario.

Para determinar los parámetros en régimen lineal, es decir, los parámetros en los cuales tanto el módulo de almacenamiento como el de pérdida no presentan variación con

respecto al esfuerzo de corte aplicado y a la frecuencia utilizada, se realiza un barrido a diferentes frecuencias en un rango de esfuerzos de corte en el cual se presente un comportamiento newtoniano. En la Figura 5.39 se presenta la variación de los módulos de conservación ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) en función del esfuerzo de corte ( $\tau$ ) a diferentes frecuencias ( $\omega$ ). Se observa que  $G'$ ,  $G''$  a todas las frecuencias estudiadas presentan un comportamiento Newtoniano, es decir no se observa variación de los módulos en función del esfuerzo; a partir de estos resultados se encontró el régimen lineal en el cual el esfuerzo y la frecuencia aplicados no son una variable en las mediciones. El esfuerzo aplicado para todas las mediciones de los módulos en función de la frecuencia fue de 5 Pa.

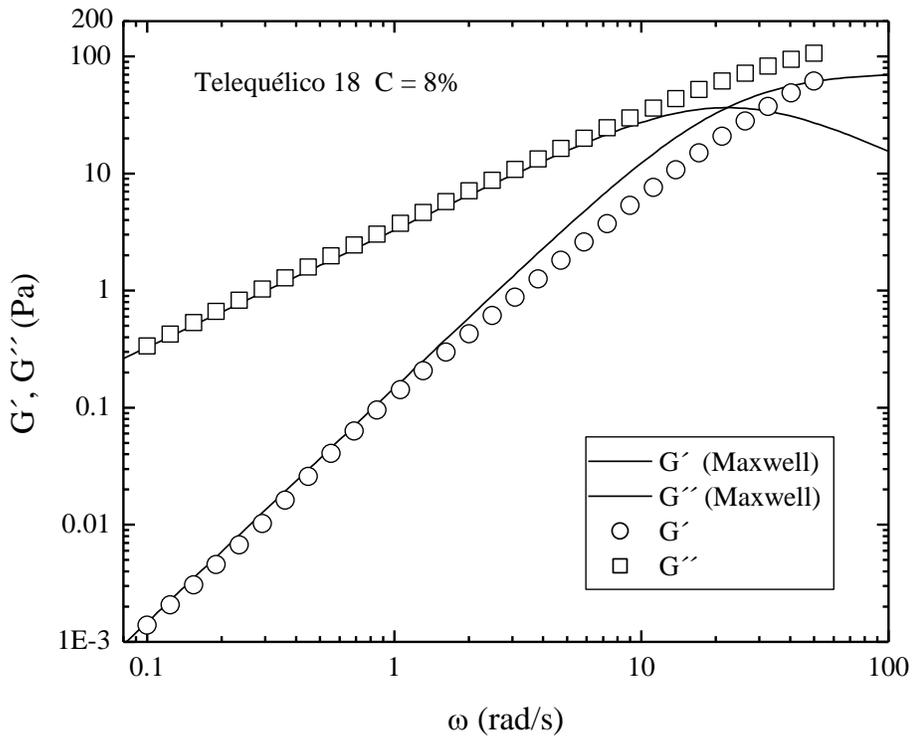


**Figura 5.39.** Variación de  $G'$  y  $G''$  en función del esfuerzo de corte ( $\tau$ ) a diferentes frecuencias ( $\omega$ ), para el polielectrolito Telequélito 18 al 5% en peso.

En la Figura 5.40 se muestran las dependencias típicas en función de la frecuencia del módulo de conservación ( $G'$ ) y del módulo de pérdida ( $G''$ ) para el modelo de Maxwell

adjunto a los datos experimentales. Para el modelo de Maxwell a bajas frecuencias, las variaciones de  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  en función de la  $\omega$  depende de  $\omega^2$  y  $\omega$  respectivamente. Las curvas de  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  cruzan a la frecuencia  $\omega_c$ . El inverso de  $\omega_c$  se toma como el tiempo característico del sistema. Es un hecho, que la comparación entre las variaciones experimentales de  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  y las variaciones calculadas a partir del modelo de Maxwell presentan desviaciones cerca de la frecuencia de cruce  $\omega_c$ . La forma de las curvas de  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  a altas frecuencias es indicativo de la ocurrencia de tiempos rápidos sobre impuestos en un proceso de relajación lento. En verdad, como se ha discutido anteriormente, los modelos actuales describen las dinámicas de los polímeros asociativos como múltiples procesos de relajación (al menos dos tiempos característicos). Se tiene que el tiempo de relajación determinado a partir de la frecuencia de cruce es menor que el tiempo de relajación más grande, el último viene siendo la cantidad física relevante para una comparación con los modelos.

El comportamiento reportado en la Figura 5.40 es general y se observa en la mayoría de las muestras analizadas. De hecho, el valor de las pendientes de las curvas de  $G''(\omega)$  para las muestras estudiadas es de 1.0, mientras que los valores de las curvas de  $G'(\omega)$  varía entre 2 y 1.8 para muestras con tiempos de relajación más largos.



**Figura 5.40.** Módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) en función de la frecuencia para la muestra telequéllico T-18 ( $C = 8\%$  en peso). Las líneas son el ajuste al modelo de Maxwell ( $T_R = 0.037$  s y  $G_0 = 96$ ).

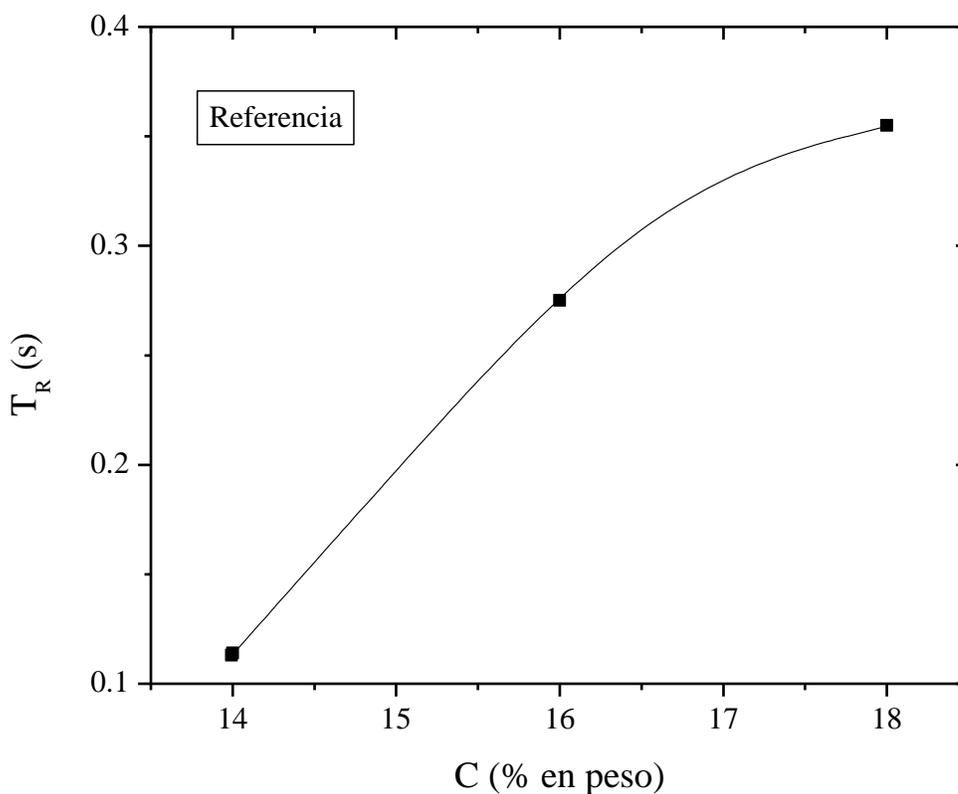
Para la determinación del tiempo de relajación y del módulo elástico, es necesario graficar  $G'/G''$  contra la frecuencia. El tiempo de relajación va a estar dado por la pendiente de la recta y una vez obtenido el tiempo se procede a obtener el módulo elástico a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta^* = \tau_R G_0$$

Una vez determinado el tiempo de relajación, se procedió a determinarlo a diferentes concentraciones para todas las muestras asociativas sintetizadas.

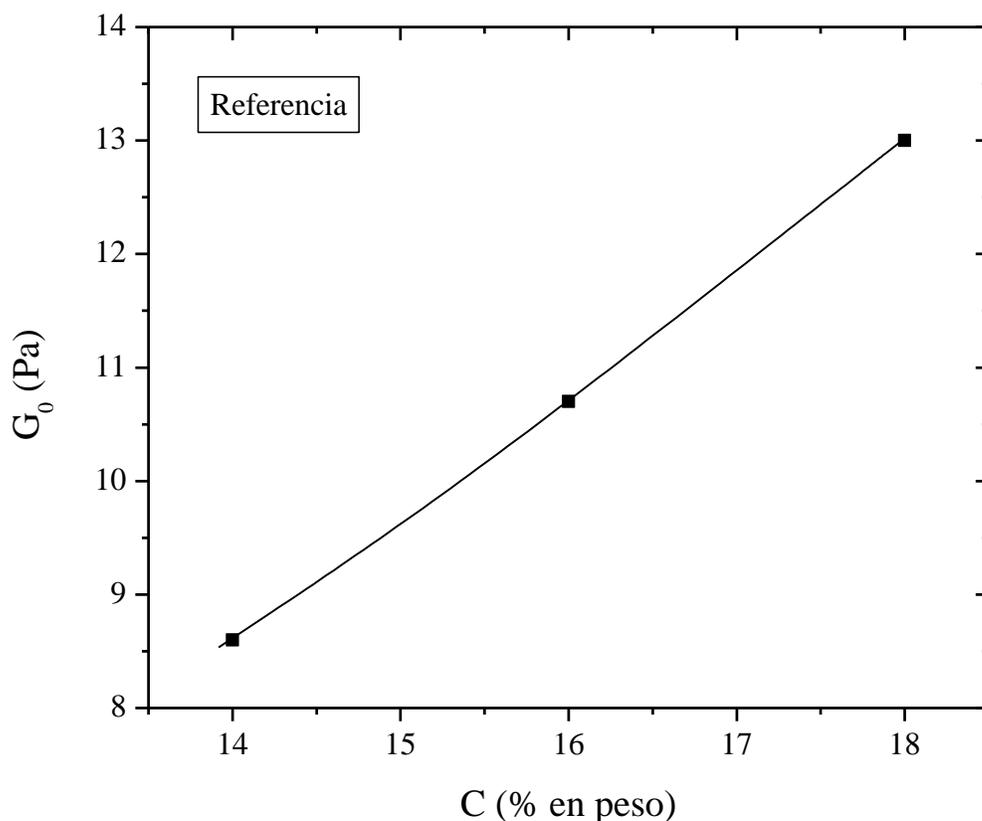
La Figura 5.41 presenta la evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ) en función de la concentración de polímero para la muestra de control. Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de polímero, se presenta un incremento casi lineal del tiempo de relajación. Esto se puede explicar por el hecho de que a medida que aumenta la

concentración de polímero, la movilidad de las cadenas será menor y por lo tanto el tiempo de unión de los grupos hidrófobos será mayor, dando como consecuencia los resultados observados.



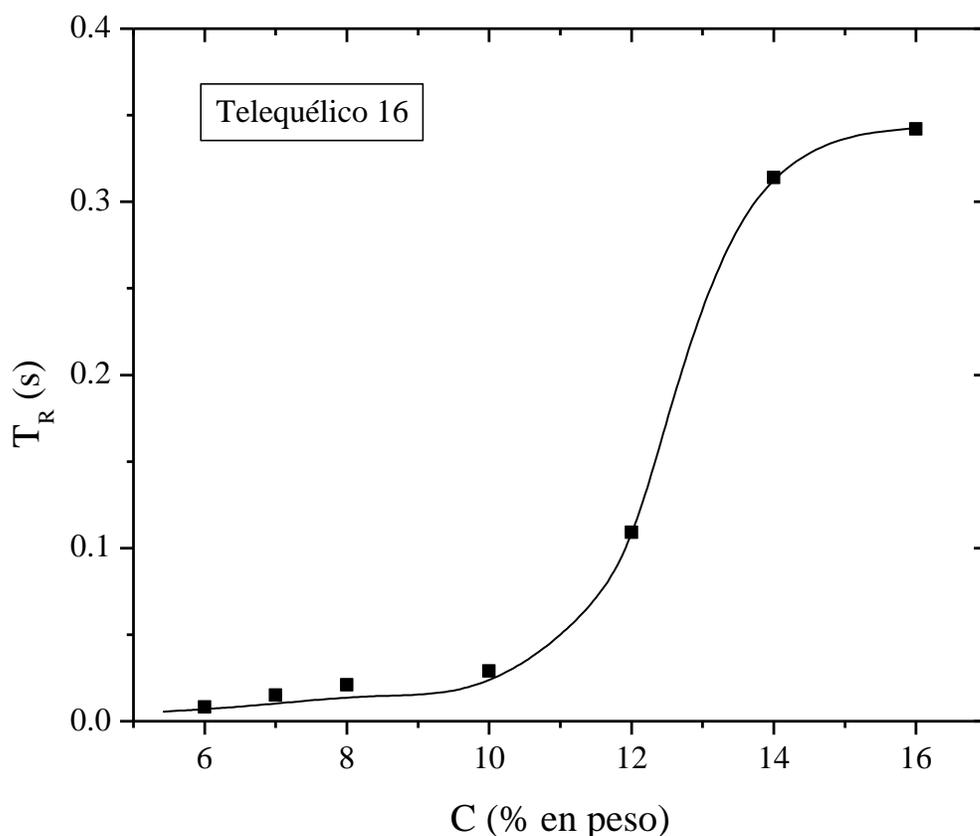
**Figura 5.41.** Variación del tiempo de relajación ( $T_R$ ) en función de C para el polímero de control.

La Figura 5.42 presenta los resultados obtenidos en el comportamiento del módulo elástico con la concentración de polímero para la muestra de control. Se observa el mismo comportamiento que en la Figura anterior (5.41), es decir un aumento en el módulo a medida que se incrementa la concentración. El comportamiento resultante en la evolución del tiempo de relajación y el módulo elástico se atribuye al incremento de la fracción molar de cadena y al desarrollo de uniones entre grupos hidrófobos.



**Figura 5.42.** Variación del Módulo ( $G_0$ ) en función de C para el polímero de control.

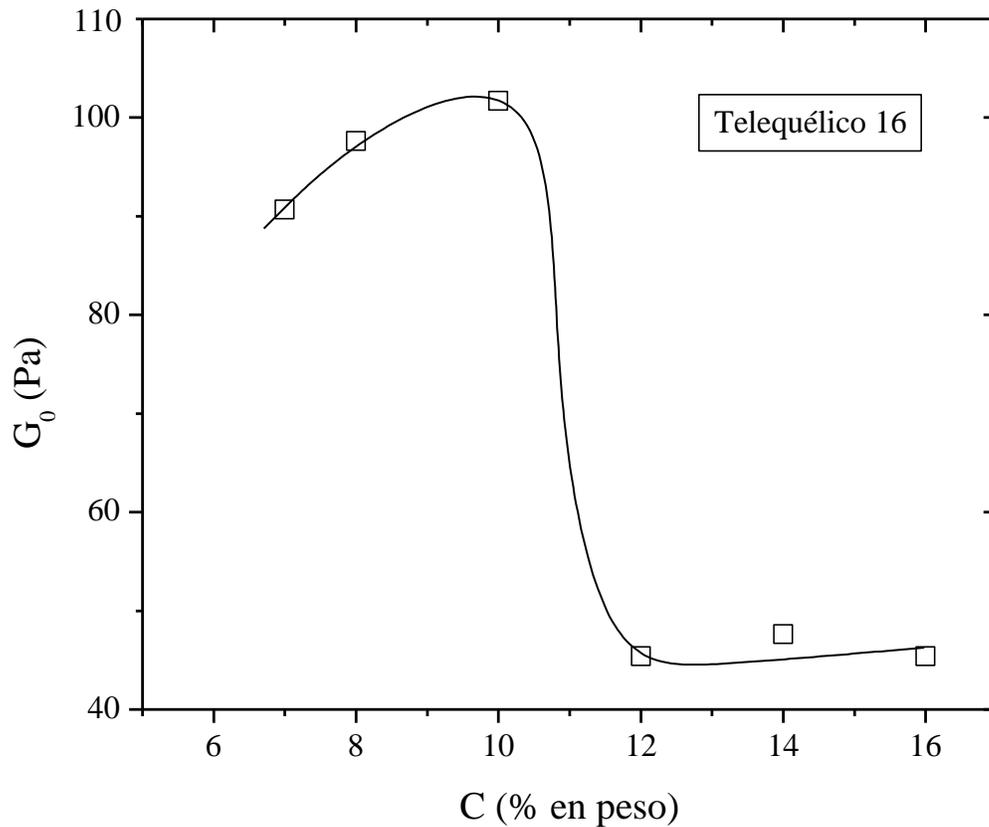
En la Figura 5.43 se presenta la evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ) en función de C para la muestra T-16. Se puede observar que a bajas concentraciones de polímero  $\leq 10$  % en peso,  $T_R$  aumenta ligeramente, esto podría deberse como se explicó anteriormente al hecho de que a estas concentraciones, el polímero se puede mover aún sin mucha dificultad permitiendo que se rompan fácilmente las uniones hidrófobas dando como consecuencia que se observen aumentos moderados de  $T_R$ . A medida que aumenta la concentración de polímero  $\geq 12$ , se observa un incremento más marcado de  $T_R$ , esto posiblemente se deba a que a estas concentraciones las cadenas se encuentran demasiado juntas para permitir el movimiento de éstas y aumentando el tiempo de unión de los grupos hidrófobos.



**Figura 5.43.** Variación del tiempo de relajación ( $T_R$ ) en función de  $C$  para el polímero telequémico T-16.

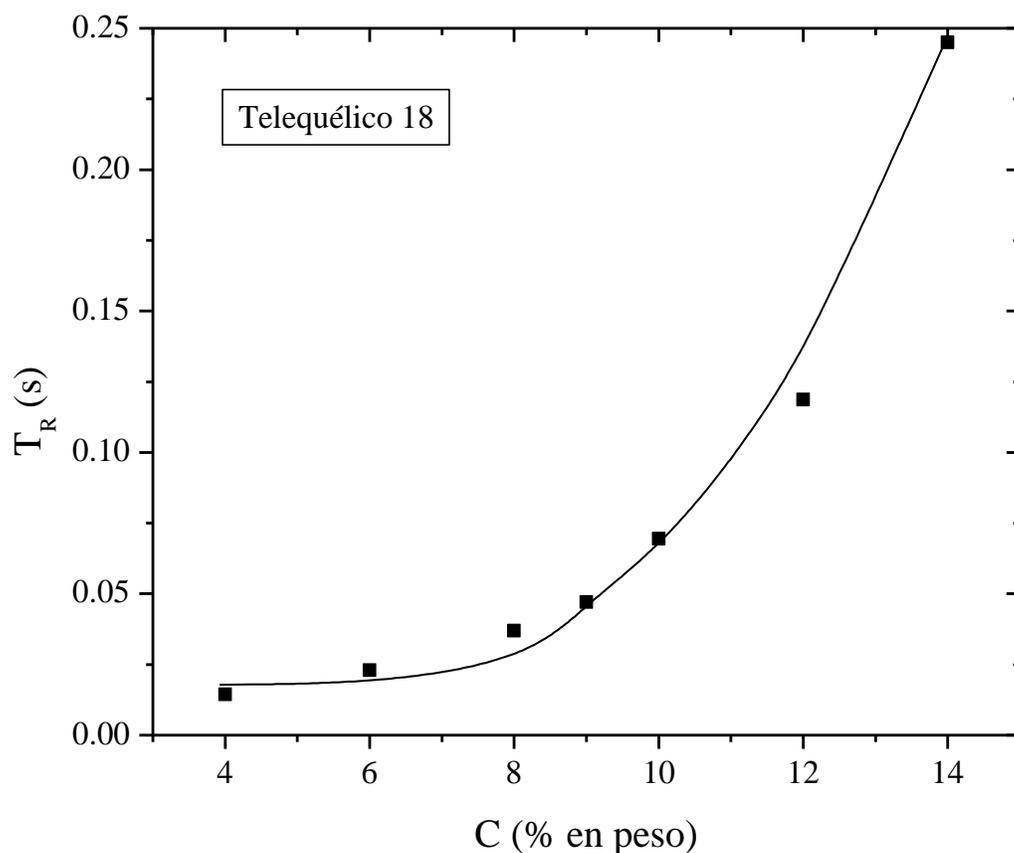
En la Figura 5.44 se presentan los resultados obtenidos en el comportamiento de  $G_0$  con  $C$  para el polielectrolito telequémico T-16. Se observa un máximo en la curva a una concentración de 10 % en peso seguido de una disminución de  $G_0$  a medida que se incrementa  $C$ . Esto podría explicarse de la siguiente manera, a medida que se aumenta  $C$  ( $\leq 10$  % en peso), se incrementa la cantidad de grupos hidrófobos por lo que existen más puntos de unión y por lo tanto se eleva  $G_0$ . A concentraciones más grandes ( $\geq 12$  % en peso), se observa un decrecimiento de  $G_0$ , esto posiblemente se debe a que debido a las altas concentraciones de polímero la mayoría de los grupos hidrófobos están unidos y los nuevos grupos hidrófobos que son agregados no logran formar uniones intermoleculares, por lo que la mayoría de éstas forma uniones intramoleculares, lo que da como resultado la

disminución de  $G_0$ , es importante notar que a estas concentraciones ( $\geq 12$  % en peso), se encuentra en el régimen de concentración semidiluido entrelazado en el cual las uniones que predominan son las de tipo intermoleculares que son las que favorecen el aumento de la viscosidad.



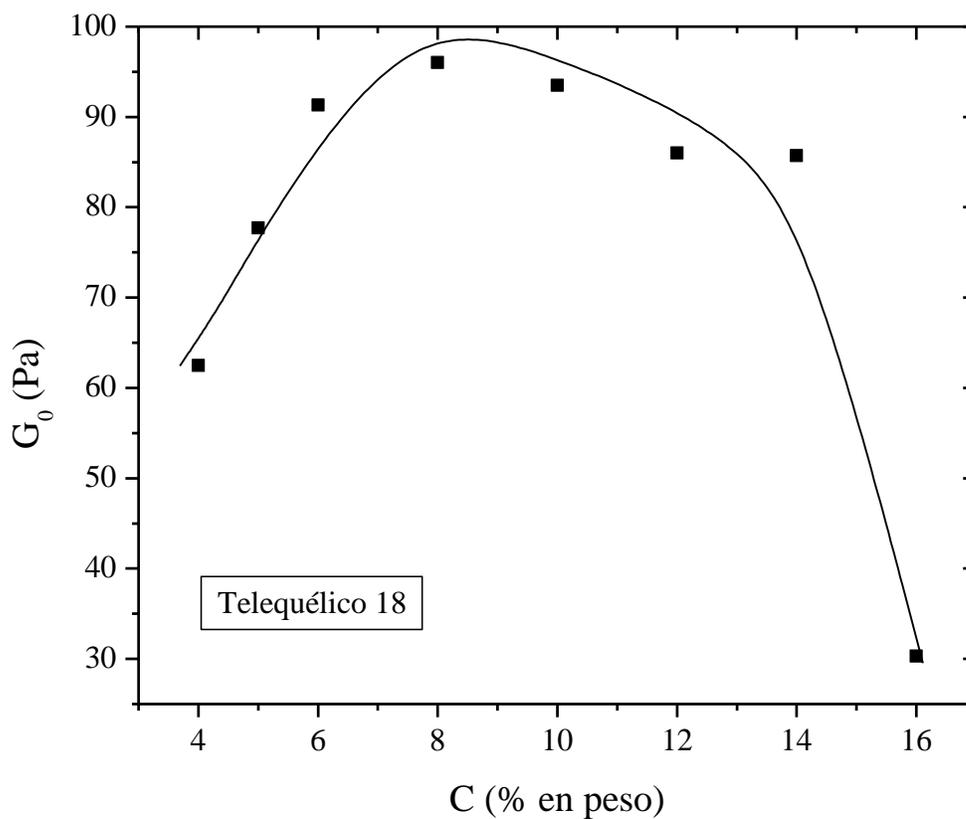
**Figura 5.44.** Variación del Módulo ( $G_0$ ) en función de C para el polímero telequérico T-16.

La evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ) en función de C para la muestra T-18 se presenta en la Figura 5.45. Se puede observar que presenta el mismo comportamiento que el observado en la Figura 5.43, es decir un aumento moderado de  $T_R$  a bajas C ( $\leq 7$  % en peso) a medida que aumenta la concentración de polímero  $\geq 8$  % en peso, observa un incremento más marcado de  $T_R$ , este comportamiento ya fue explicado anteriormente.



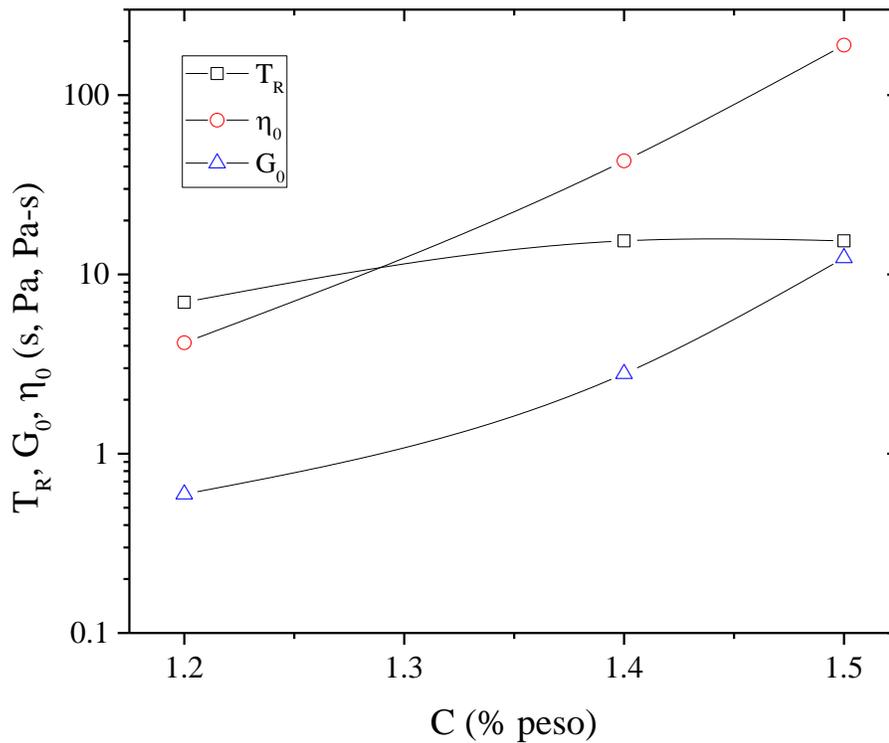
**Figura 5.45.** Variación del tiempo de relajación ( $T_R$ ) en función de C para el polímero telequérico T-18.

En la Figura 5.46 se presenta la evolución de  $G_0$  en función de C para la muestra T-18. Se puede observar que presenta el mismo comportamiento que el observado en la Figura 5.44, es decir un aumento de  $G_0$  a bajas C ( $\leq 8$  % en peso) a medida que aumenta la concentración de polímero  $\geq 10$  % en peso, se observa un decremento de  $G_0$ , este comportamiento ya fue explicado anteriormente.



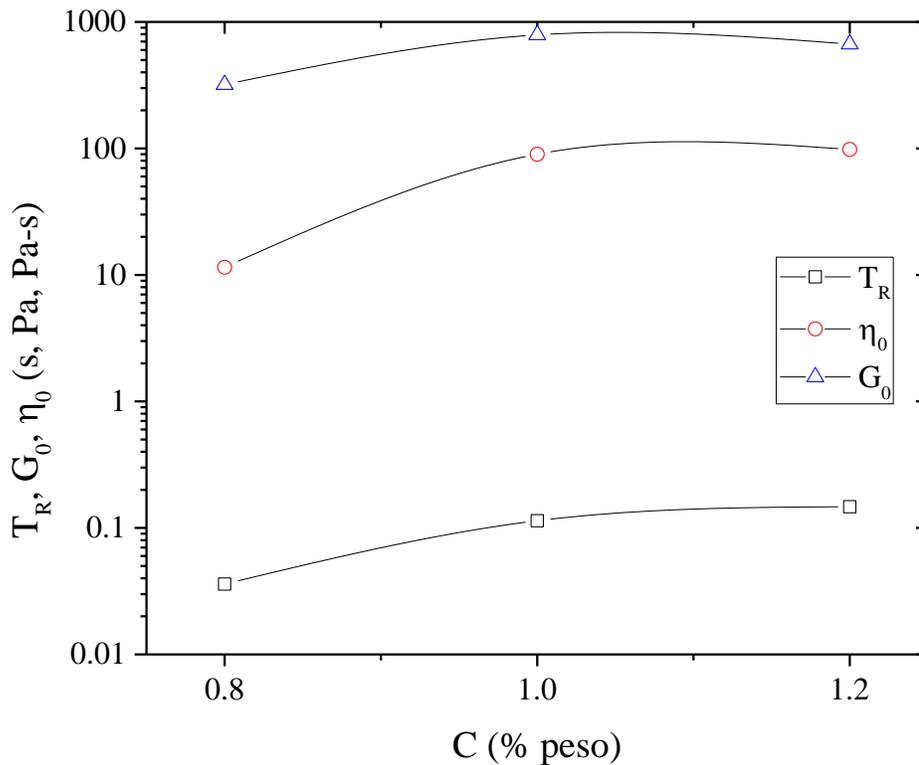
**Figura 5.46.** Variación del Módulo ( $G_0$ ) en función de  $C$  para el polímero telequérico T-18.

En la Figura 5.47 se presenta el tiempo de relajación, módulo y viscosidad aparente para el polielectrolito asociativo C-16 (1), se observa que tanto  $T_R$  como  $G_0$  se incrementan, aun cuando se están usando concentraciones de polímero relativamente pequeños (de 1.2 a 1.5 % en peso), estos incrementos dan como resultado un fuerte aumento de  $\eta_0$  de hasta casi de 2 órdenes de magnitud.



**Figura 5.47.** Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración polímero para la microestructura C-16 (1).

En la Figura 5.48 se presenta el tiempo de relajación, módulo y viscosidad aparente para el polielectrolito asociativo C-16 (2), se observa que también esta muestra presenta aumentos de  $T_R$ ,  $G_0$  y  $\eta_0$  menores en comparación con los reportados en la Figura 5.47, lo que es contrario a lo que se podría pensar inicialmente debido a la mayor cantidad de monómero hidrófobo, esto podría deberse a que a las concentraciones de estudio (0.8 a 1.2 % en peso) son muy pequeñas, y la mayoría de las interacciones son de tipo intramolecular por lo que el aumento de la viscosidad no es tan fuerte.

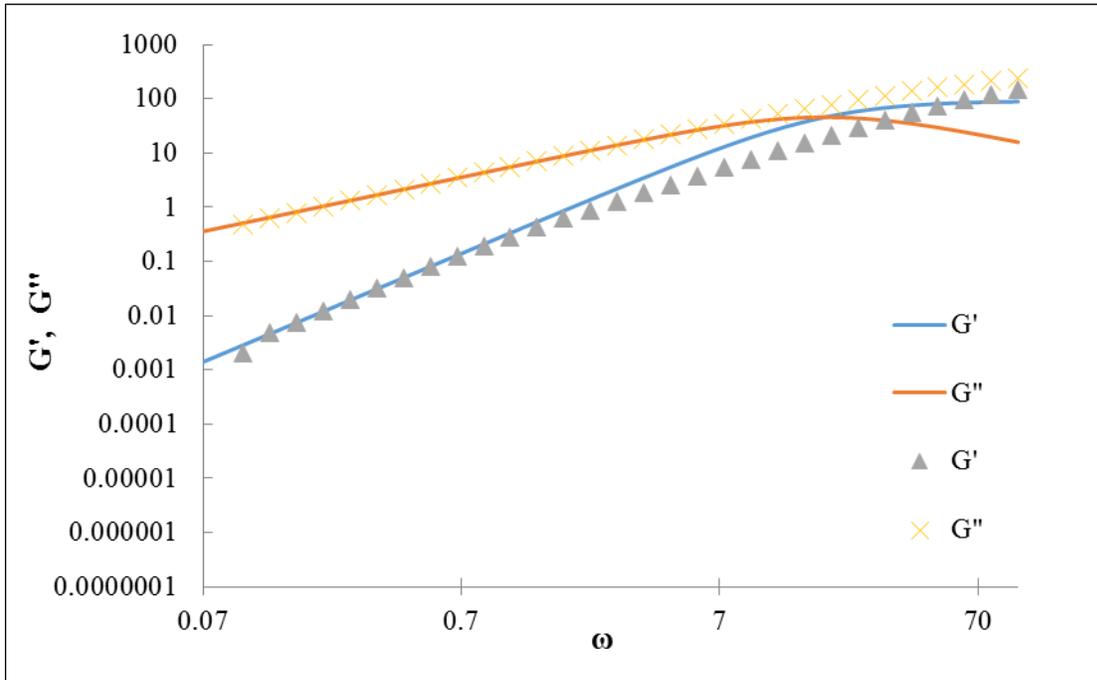


**Figura 5.48.** Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración polímero para la microestructura C-16 (2).

### 5.5.1. Influencia del NaCl.

El estudio reológico en estado oscilatorio para las muestras analizadas con NaCl se llevó a cabo de forma similar al anterior, es decir, se determinó el régimen lineal para establecer los parámetros de medición en todos los casos.

La Figura 5.49 muestra las dependencias típicas en función de la frecuencia del módulo de conservación ( $G'$ ) y del módulo de pérdida ( $G''$ ) para el modelo de Maxwell adjunto a los datos experimentales de la muestra T-16 al 10 % en peso de polímero con 0.1 M de NaCl. Se observa un buen ajuste de los datos experimentales a bajas frecuencias, por lo que el tiempo de relajación se determinó en esa zona. El comportamiento reportado en la Figura 5.49 se observa en las muestras de los polímeros de referencia, T-16 y T-18 analizadas. El valor de las pendientes de las curvas de  $G''(\omega)$  para las muestras estudiadas es de 1.0, mientras que los valores de las curvas de  $G'(\omega)$  varía entre 2 y 1.8.

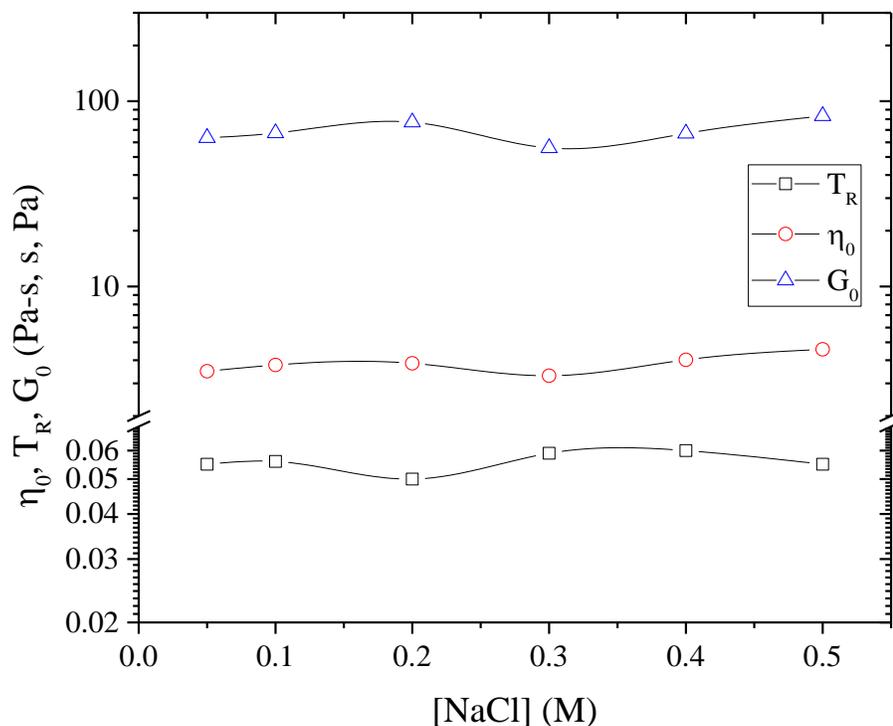


**Figura 5.49.** Módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) en función de la frecuencia para la muestra T-16 al 10 % en peso de polímero con 0.1 M de NaCl. Las líneas son el ajuste al modelo de Maxwell ( $T_R = 0.056$  s y  $G_0 = 91.4$  Pa).

A diferencia de los casos antes mencionados, la determinación de los tiempos de relajación para el caso de los polímeros de tipo multiunión y combinado fue diferente. En éstas microestructuras se observaron comportamientos distintos, es decir, los módulos de almacenamiento y pérdida no presentaron pendientes con valores cercanos a 2 y 1 respectivamente; sin embargo las curvas de  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  presentaron un cruce en la mayoría de los casos, con lo cual se pudo obtener el tiempo de relajación característico del sistema mediante la ecuación  $T_R = \frac{1}{\omega_{cruce}}$ .

La Figura 5.50 muestra la evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 10% peso del polímero T-16. Se observa una ligera disminución de la viscosidad aparente al incrementar la concentración de NaCl debido al rompimiento de las repulsiones

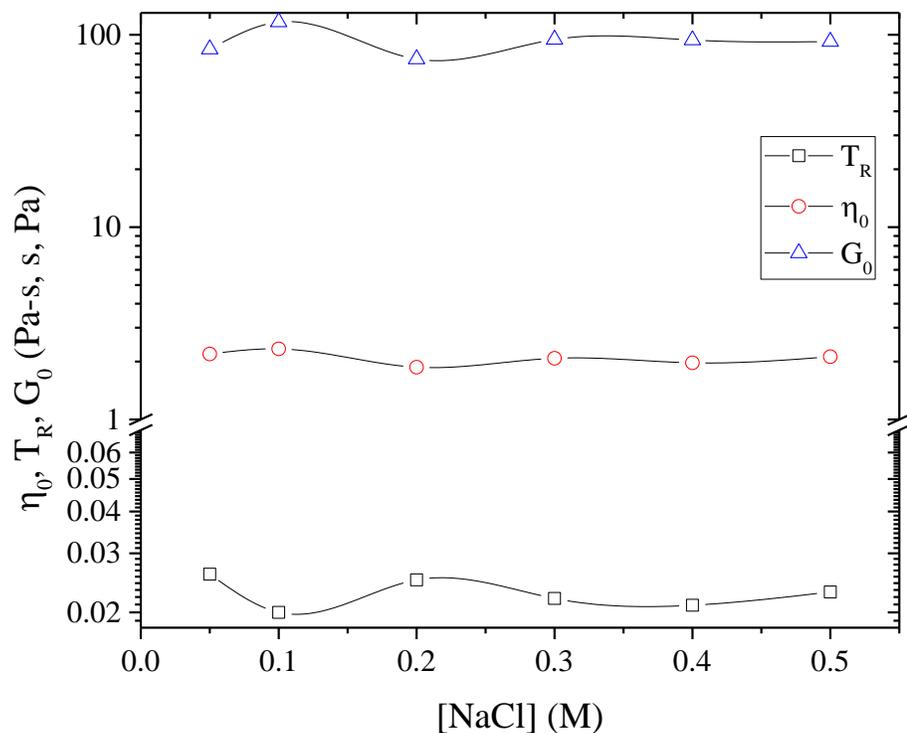
electrostáticas en el sistema; además, observamos una ligera oscilación en los datos del tiempo de relajación y el módulo al incrementar la concentración de sal, sin embargo en general se mantiene “constante” con lo que podemos concluir que, si bien la sal afecta un poco el comportamiento en la solución, no es de forma substancial.



**Figura 5.50.** Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 10% peso del polímero T-16.

La Figura 5.51 presenta el efecto de la sal (NaCl) en el tiempo de relajación, el módulo y la viscosidad aparente para el polielectrolito T-18 al 10% en peso. Se observa un comportamiento similar que para el polímero T-16, además se puede deducir formación de interacciones intermoleculares, puesto que el módulo presenta un ligero incremento junto con la viscosidad a una concentración de NaCl de 0.05 M. De igual forma se puede concluir

que la adición de sal a estas microestructuras no modifica en forma radical las propiedades en solución acuosa.

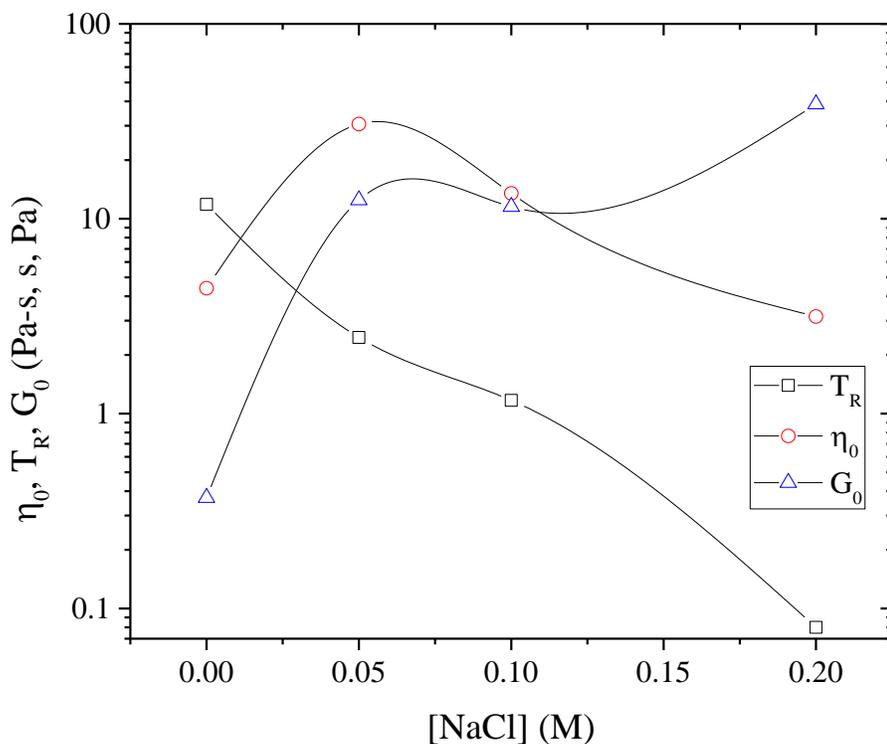


**Figura 5.51.** Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 10% peso del polímero T-

18.

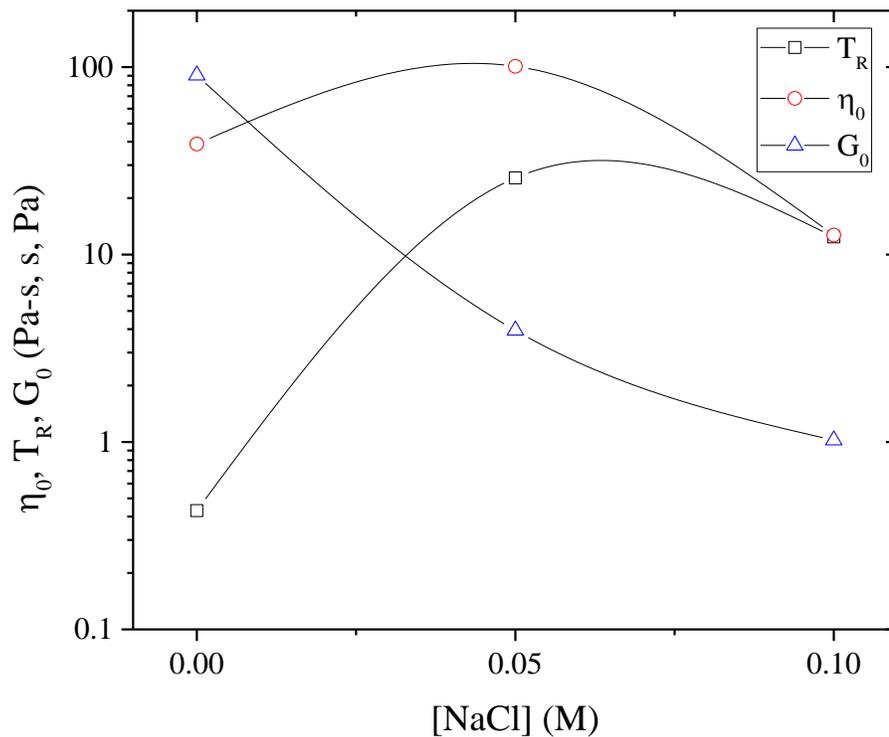
Para el análisis de los polielectrolitos de tipo multiunión y combinado, se eligió un porcentaje en peso de 1, para comparación entre ellos. La variación de  $T_R$ ,  $\eta_0$  y  $G_0$  para el polímero M-16 (1) se presenta en la Figura 5.52. Se observa un incremento en el módulo hacia concentraciones de sal por encima de 0.05 M, lo cual se atribuye a un incremento en el número de uniones hidrófobas activas. Dichas asociaciones podrían haber pasado de intermoleculares a intramoleculares debido a que la viscosidad del sistema disminuye después de 0.05 M de NaCl. También se observa una disminución del tiempo de duración de las uniones ( $T_R$ ) con la concentración de NaCl como consecuencia del rompimiento de

asociaciones por la repulsión electrostática entre las cargas en el sistema. Lo anterior ocasiona que el tiempo de vida de las uniones disminuya y la viscosidad del sistema caiga.



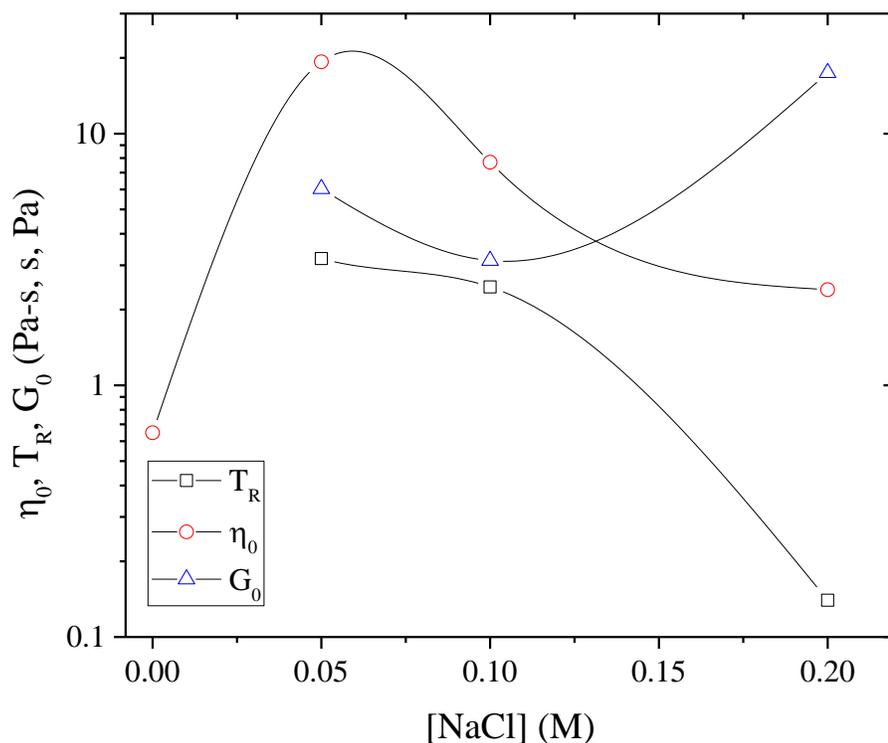
**Figura 5.52.** Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 1% peso del polímero M-16 (1).

La Figura 5.53 muestra la evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 1% peso del polímero M-18 (1). Aquí podemos observar un comportamiento de tipo campana para el tiempo de relajación, probablemente debido a que las uniones hidrófobas se ven reforzadas a una concentración de sal de 0.05 M, después de la cual dichas uniones se dispersan por la repulsión electrostática entre las cargas del sistema, ocasionando que las cadenas poliméricas se enrollen y disminuya la viscosidad de la solución. Esto se confirma con la disminución en  $G_0$ , que nos indica decremento en el número de uniones hidrófobas.



**Figura 5.53.** Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 1% peso del polímero M-18 (1).

La Figura 5.54 corresponde a la muestra al 1% peso del polímero C-16 (1), donde se muestra la variación de  $T_R$ ,  $\eta_0$  y  $G_0$  con respecto a la concentración de NaCl. Se presenta un comportamiento similar al visto en el polímero M-16 (1), posiblemente debido a la concentración de grupos hidrófobos en el medio. Se observa una clara disminución en el tiempo de relajación después de una concentración de NaCl de 0.05 M, y lo anterior se ve reflejado en la caída de viscosidad en el sistema. También se observa una disminución de  $G_0$  a 0.1 M de NaCl, lo cual indica una disminución en el número de uniones a esa concentración de sal; sin embargo se observa un incremento del módulo a 0.2 M de NaCl, posiblemente debido a formación de uniones intramoleculares.



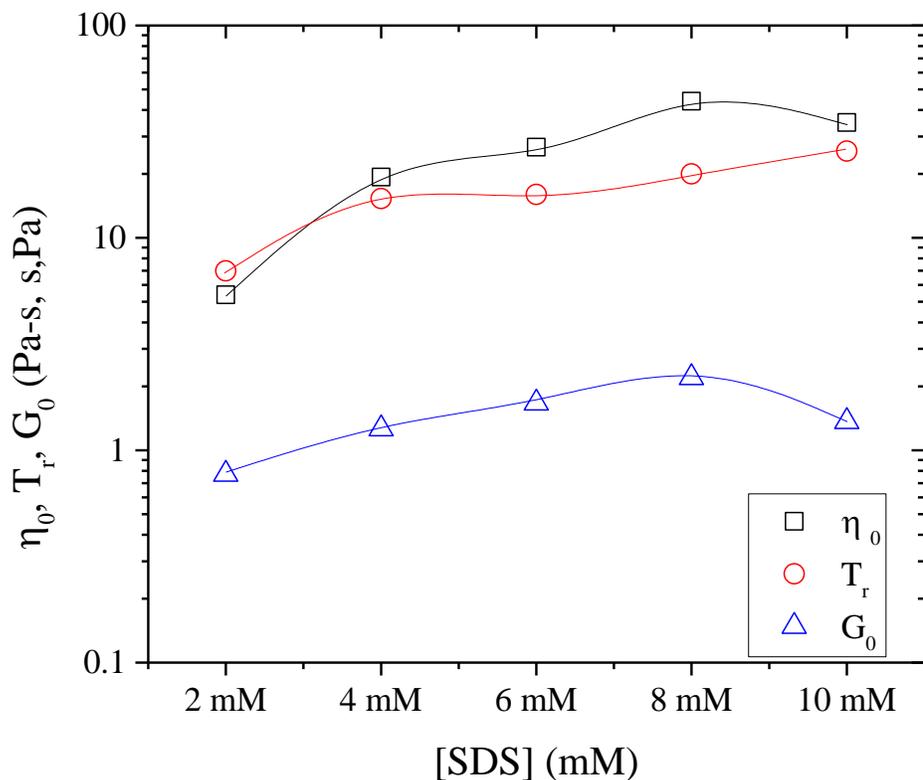
**Figura 5.54.** Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de NaCl para la muestra al 1% peso del polímero C-16 (1).

### 5.5.2. Influencia del tensoactivo.

En el estudio con tensoactivo, se seleccionaron aquellos polímeros cuyos resultados fueron favorables para los objetivos de la presente investigación, además de haber seleccionado sólo algunos porcentajes en peso de polímero.

La Figura 5.55 corresponde a la muestra al 1% peso del polímero M-16 (1), donde se observa la variación del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y Módulo ( $G_0$ ) con respecto a la concentración de SDS. Se observa un incremento constante en el tiempo de relajación a medida que incrementa la concentración de tensoactivo. Lo anterior debido a que el SDS presente en las asociaciones hidrófobas actúa como refuerzo de éstas e impide que se rompan fácilmente, la estructura en red se ve favorecida y consecuentemente la viscosidad de la solución incrementa. El módulo presenta una ligera disminución a 10

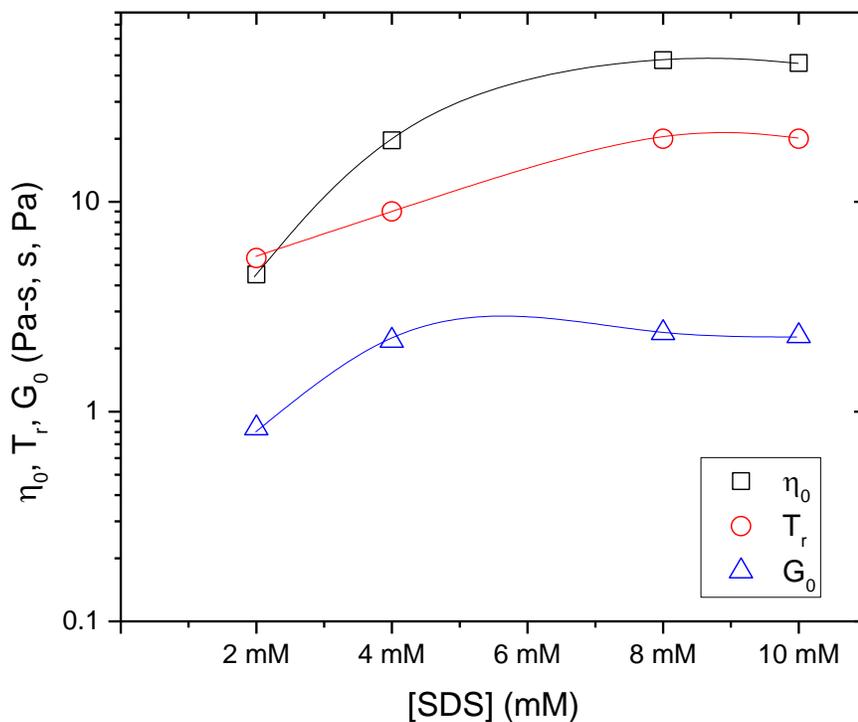
mM de SDS debido seguramente a la disolución de uniones hidrófobas por la saturación de SDS en el sistema.



**Figura 5.55.** Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de SDS para la muestra al 1% peso del polímero M-16 (1).

La Figura 5.56 presenta la variación del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y Módulo ( $G_0$ ) con respecto a la concentración de SDS para la muestra al 1% peso del polímero C-16 (1). En éste caso se presenta una evolución en la viscosidad de la solución al incrementar la concentración de SDS, lo que supone formación de redes transitorias a lo largo del sistema; éste comportamiento concuerda con los tiempos de relajación observados, los cuales también están en constante aumento debido al efecto que ejercen las moléculas de SDS en las uniones hidrófobas, reforzándolas y logrando que haya mayor duración de éstas. Además observamos el incremento del módulo hasta una concentración de 6 mM de SDS, después de la cual comienza a disminuir, el aumento nos

indica precisamente la formación de nuevas uniones hidrófobas debido a la presencia de tensoactivo en el sistema, que desplaza grupos hidrófobos que formarían uniones hidrófobas adicionales con menor número de agregación. La disminución en el módulo se debe a que al incrementar la concentración de SDS, las asociaciones hidrófobas se disipan por la saturación de tensoactivo.



**Figura 5.56.** Evolución del tiempo de relajación ( $T_R$ ), viscosidad aparente ( $\eta_0$ ) y módulo ( $G_0$ ) en función de la concentración de SDS para la muestra al 1% peso del polímero C-16

(1).

## *VI. Conclusiones*

1. La síntesis de los iniciadores hidrófobos lineales se llevó a cabo satisfactoriamente como lo muestran los espectros de  $^1\text{H}$  RMN.
2. Se sintetizaron tres tipos de familias de polímeros asociativos hidrosolubles a base de ácido metacrílico, acrilato de etilo y un macromonómero mediante copolimerización en solución vía radicales libres (telequéricos, multiuniones y combinados) empleando dos monómeros hidrófobos hexadecanilo ( $\text{MM}_{16}$ ) y acrilato de estearilo ( $\text{MM}_{18}$ ) y dos iniciadores hidrófobos con diferente longitud de cadena alquílica ( $\text{ACVA}_{16}$  y  $\text{ACVA}_{18}$ ).
3. Dentro de las propiedades reológicas en solución acuosa en régimen no lineal obtenidas para los tres tipos de familias de polielectrolitos hidrosolubles asociativos (telequéricos, multiuniones y de carácter combinado) sintetizados por polimerización en solución, se encuentran la formación de tres regímenes de concentración bien definidos:
  - Un primer régimen (diluido), en el cual a  $C < C_\eta$  las interacciones entre cadenas y la viscosidad están controladas esencialmente por interacciones intramoleculares. La extensión de este régimen varía de acuerdo a la localización y longitud de los grupos hidrófobos.
  - Un segundo régimen (semidiluido no entrelazado) a  $C_\eta < C < C_T$  donde el límite está dado por la  $C_\eta$ . Esta región está dominada por asociaciones intermoleculares hidrófobas.

- Un tercer régimen (semidiluido entrelazado) que ocurre a  $C > C_T$ . La  $C_T$  se presenta a concentraciones cercanas de  $C_e$  donde las cadenas del homopolímero se encuentran entrelazadas. Se tiene que el comportamiento de la  $\eta_0$  en función de la concentración de polímero ( $C$ ) esta descrita por líneas paralelas con un exponente cercano a 4 independiente del tipo y la localización de los grupos hidrófobos. En esta región, las asociaciones hidrófobas pueden ser completamente intermoleculares y en adición, el número de entrelazamientos incrementa fuertemente con la concentración.
4. En el estudio reológico en régimen estacionario de los polielectrolitos en solución acuosa se determinaron los regímenes de concentración de cada una de las estructuras estudiadas (telequélidos, multiuniones y combinadas).
  5. Los polielectrolitos combinados presentan un efecto sinérgico de los grupos hidrófobos tanto al extremo como al interior de la cadena, esto se ve reflejado en un mayor poder espesante que incrementa la viscosidad en comparación al polímero telequélido y con multiuniones de la misma serie.
  6. Las microestructuras de tipo multiunión y combinado presentan disminución de viscosidad en las muestras con baja concentración de polímero, sin embargo a alta concentración presentan incremento en la viscosidad con la adición de SDS. Las moléculas de SDS se agregan a las interacciones hidrófobas reforzándolas por lo que la viscosidad aumenta.
  7. En el estudio en estado oscilatorio se pudo comprobar el efecto del tensoactivo en las microestructuras de tipo multiunión y combinado. El SDS desplaza algunos grupos hidrófobos de las interacciones, por lo que éstos forman nuevas uniones que se reflejan en el incremento del módulo.
  8. El estudio con NaCl y SDS reveló un efecto combinado de éstos aditivos que permitieron obtener valores de viscosidad mayores para los polielectrolitos M-16 (1) y C-18 (1). Dicho efecto es mayor a bajas concentraciones de sal.

## VII. Bibliografía

1. <http://www.guardian.co.uk/life/feature/story/0,13026,1464050,00.html>
2. [http://wwwcta.ornl.gov/cta/Publications/ORNL\\_TM\\_2003\\_259.pdf](http://wwwcta.ornl.gov/cta/Publications/ORNL_TM_2003_259.pdf)
3. Kennedy D. *Science*. 2004; 304: 1565.
4. Kaczmarek, J. P.; Tarnag, M. R.; Ma, Z. Y.; Glass, J. E. *Colloids and surfaces A, Physicochem. Eng. Aspect*. 1999; 147: 39.
5. <http://macrogalleries/polyelectrolytes>
6. Fernández, I. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2008.
7. Tanaka, F.; Koga, T. *Computational and Theoretical Polymer Science*. 2000; 10: 259-267.
8. Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W.; François, J. *Macromolecules*. 1996; 29: 2229.
9. Maechling-Strasser, C.; Clouet, F.; François, J. *Polymer*. 1992; 33: 1021.
10. Maechling-Strasser, C.; François, J.; Clouet, F.; Tripette, C. *Polymer*. 1992; 33: 627 - 636.
11. Rao, B.; Uemura, Y.; Dyke, L.; McDonald, P. *Macromolecules*. 1995; 28: 531 - 538.
12. Amis, E. J.; Hu, N.; Seery, T. A. P.; Hogen-Esch, T. E.; Yassini, M.; Hwang, F. *Associative Thickeners*. 1996; 16: 279.
13. Jiménez, E. J.; Selb, J.; Candau, F. *Macromolecules*. 1999; 32: 8580.
14. Jiménez, E. J.; Selb, J.; Candau, F. *Langmuir*. 2000; 16: 8611.
15. Rico, J.; Jiménez, E. *Polym. Bull*. 2009; 62: 57.
16. Lara, A.C.; Rivera, C.; Jiménez, E. *Polym. Bull*. 2007; 58: 425 - 433.
17. Lara, A.C.; Rivera, C.; Jiménez, E. *Polym. Bull*. 2007; 59: 499 - 508.
18. Jiménez, E.; Cadenas, G.; Pérez, M.; Hernández, Y. *Macrom. Research*. 2004; 12: 451 - 458.
19. Tanaka R., M.J., Williams P.A., Phillips G.O., *Macromolecules*, 1992; 25: 1304-1310.

20. Dualeh A.J., S.C.A., *Macromolecules*, 1990; 23: 251-255.
21. Winnik, F.M., *Macromolecules*, 1989; 22: 734.
22. Winnik, F.M., *Macromolecules*, 1987; 20: 2745-2750.
23. Glinel K., H.J., Muller G. *Polymer*, 1999; 40: 7071-7081.
24. Aubry T., M.M., Argillier J-F., Audibert A., *Macromolecules*, 1998; 31: 9072-9074.
25. Winnik F.M., W.M.A., Tazuke S., Ober C.K., *Macromolecules*, 1987; 20: 38-44.
26. May, R.; Glass J.E. *Macromolecules*, 1996; 29: 4745-4753.
27. Maestro G., Alicia; Tesis Doctoral. 2002. Universidad de Barcelona.
28. Kumacheva, E.; Rharbi, Y.; Winnik, M.A.; Guo, L.; Tam, K.C.; Jenkins, R.D. *Langmuir*. 1997; 13: 182-186.
29. Duhamel J., Y.A., Hu Y.Z., Winnik M.A., *Macromolecules*, 1992; 25: 7024-7030.
30. Hill A., Candau.F., Selb J., *Macromolecules*, 1993; 26: 4521-4532.
31. Ezzell S.A., M.C.L., *Macromolecules*, 1992; 25: 1881-1886.
32. Biggs S., Selb.J., Candau F., *Polymer*, 1993; 34: 580-591.
33. McCormick C.L., N.T., Johnson C.B., *Polymer*, 1988; 29: 731-739.
34. McCormick C.L., S.L.C., *Macromolecules*, 1992; 25: 1896-1900.
35. Branham, K. D.; Davis, D. L.; Middleton, J. C.; McCormick, C. L. *Polymer*. 1994; 35: 4429.
36. Biggs, S.; Hill, A.; Selb J., Candau F. *J. Phys. Chem.*1992; 96: 1505.
37. Tirtaatmadja, V.; Tam, K. C.; Jenkins, R.D. *Langmuir*. 1999; 15: 7537 - 7545.
38. Seng, W.P.; Tam, K. C.; Jenkins, R.D.; Bassett, D.R. *Langmuir*. 2000; 16: 2151 - 2156.
39. Seng, W.P.; Tam, K. C.; Jenkins, R.D.; Bassett, D. R. *Macromolecules*. 2000; 33: 1727 - 1733.
40. Kumacheva, E.; Rharbi, Y.; Winnik, M.A.; Guo, L.; Tam, K.C.; Jenkins, R.D. *Langmuir*. 1997; 13: 182 - 186.
41. Araujo, E.; Rharbi, Y.; Huang, X.; Winnik, M.A.; Bassett, D.R.; Jenkins, R.D. *Langmuir*. 2000; 16: 8664 - 8671.
42. Petit, F.; Iliopoulos, I. ; Audibert, R. *Polymer*. 1998 ; 39: 751 - 753.

43. Dai, S.; Tam, K. C.; Jenkins, R.D.; Bassett, D.R. *Macromolecules*. 2000; 33: 7021 - 7028.
44. Tan, H.; Tam, K. C.; Jenkins, R.D. *J. of appl. polym. Sci.* 2001; 79: 1486 - 1496.
45. Dai, S.; Tam, K. C.; Jenkins, R.D. *Eur. Polym. J.* 2000; 36: 2671 - 2677.
46. Rubinstein, M.; Dobrynin, A. V. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 1999; 4, 83–87.
47. Rubinstein, M.; Dobrynin, A. V. *Macromolecules*. 1999; 32, 915 – 922.
48. Li, M.; Jiang, M.; Zhang, Y. X.; Fang, Q.; *Macromolecules*. 1997; 30: 470.
49. Wang, T.K.; Iliopoulos, I.; Audebert, R.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem)*. 1989; 30: 377 - 378.
50. Jiménez, E.; Selb, J.; Candau, F. *Macromolecules*. 2000; 33: 8720.
51. Hourdet D., L.F., Audebert R., *Polymer*, 1994; 35: 2624-2630.
52. G. Odian. 2004. Principles of polymerization. Cuarta Edición. Wiley Intescience.
53. Hill, A.; Candau, F.; Selb, J. *Macromolecules*. 1993; 26: 4521 - 4532.
54. Hill, A.; Candau, F.; Selb, J. *Macromolecules*. 1993; 26: 4521 - 4532.
55. González, V. J.; Jiménez, E. J. *Polym. Bull.* 2009; 62: 727 – 736.
56. Velazquez Garcia, Areli I. 2011. *Estudio del contenido de sólidos y propiedades reológicas de polielectrolitos asociativos con diferente microestructura obtenidos mediante polimerización en solución.* (Tesis de maestría - Centro de Investigación en Química Aplicada).
57. McCormick, C.L.; Middleton, J. C.; Cummins, D.F. *Macromolecules*. 1992; 25: 1201 - 1206.
58. McCormick, C. L.; Cummins, D. F. *Macromolecules*. 2005; 25: 1201.
59. Kujawa, P.; Audibert, A.; Selb, J.; Caudau, F. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2004; 42, 1640–1655.
60. Ye, L.; Huang, R.; Wu, J.; Hoffmann, H. *Colloid Polym Sci.* 2004; 282: 305–313.
61. Tam, K. C.; Farmer, M. L.; Jenkins, R. D.; Bassett, D. R. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1998; 36: 2275 – 2290.
62. Abdala, A.; Wu, W.; Olesen, K. R.; Jenkins, R. D.; Tonelli, A. E.; Khan, S. A. *Journal of Rheology*. 2004; 48: 979 – 994.
63. Persson, K.; Griffiths, P. C.; Stilbs, P.; *Polymer*. 1996; 37: 253 – 261.

64. Kopperud, H. M.; Hansen, F. K.; Nystrom, B. *Macromol. Chem. Phys.* 1998; 199: 2385-2394.
65. Hellebust, S.; Blokhous, A. M.; Nilsson, S. *Colloids and surfaces A.* 2004; 253: 113 – 138.
66. Chen, S; Siu, H; Duhamel, Journal of Phys. Chem. 2014; 118: 351–361.
67. González, V; Jiménez, E; J Polym Res. 2013; 20:254.
68. Lau, A; Tiu, C; Kealy, T. Korea-Australia Rheology Journal. 2002; 14: 1 – 9.
69. De Gennes, PG., *Scaling Concepts in Polymer Physic*; Cornell University Press: London, 1979.
70. Graessley, WW., *Polymer.* 1980; 21: 258.
71. Colby, RH.; Rubinstein M.; Daoud M. *J. Phys. II France* 1994; 4: 1299.
72. Couveur L.; Lefay C.; Belleney J.; Charleux B.; Guerret O.; Magnet S. *Macromolecules.* 2003; 36: 8260 – 8267