

00568

1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN INGENIERIA
FACULTAD DE QUÍMICA

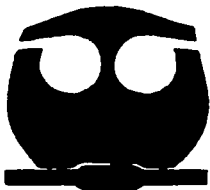
COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE POLÍMEROS
ASOCIATIVOS Y SUS PROPIEDADES DE SUPERFICIE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
(POLÍMEROS)

P R E S E N T A
I.Q. LOURDES YENIN CARAM SALAS

DIRECTOR DE TESIS: DR. OCTAVIO MANERO BRITO



MÉXICO, D. F.

2003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



AGRADECIMIENTOS

A mi segundo hogar la UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MÉXICO,
Gracias.

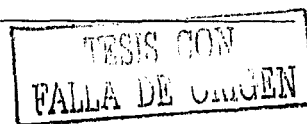
A la Facultad de Química, por formarme como profesionista,
Gracias.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por el apoyo durante mi estancia,
Gracias.

A mis padres por todos los valores que me han inculcado, por mi formación como
profesionista, por haberme apoyado siempre, por ser mis amigos y les dedico esto
con mucho amor,
Gracias.

A mis Hermanas por el apoyo, la comprensión, por estar ahí siempre y ser
incondicionales, Gracias.

B





A ti Oscar por el apoyo, la comprensión y todo el amor que me haz brindado,

Gracias.

A mis amigos Oscar, José, Blanca, Cris, Katia, Fausto, René, Edtson, Enrique, Arturo, Horacio, Manuel, Erick, Juan Carlos, Vero y a todos los que no recuerdo ahora por su amistad, Gracias.

A mi asesor de Tesis Dr. Octavio Manero Brito, por el apoyo, sus conocimientos y sobre todo por pertenecer a su equipo de trabajo,

Gracias.

A Enrique Chávez y Fernando Bautista, por los conocimientos, el apoyo y su amistad,

Gracias.

C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



A CONACYT por la beca-crédito otorgada.

A DGEP el complemento de beca otorgado.

Al proyecto NC-204 por el apoyo recibido durante el apoyo recibido.

GRACIAS.

D

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



RESÚMEN

Los polímeros modificados hidrofólicamente están constituidos por tres partes en su estructura: un monómero funcional carboxilo, un monómero insoluble en agua y un monómero asociativo funcional uretano. El conocimiento de su comportamiento reológico y termodinámico es aún incipiente.

En este trabajo, se presenta el comportamiento reológico y de superficie de un polímero asociativo, modificado hidrofólicamente, en función del pH y el alcalinizante. El conjunto de parámetros, bajo diferentes valores de pH permite establecer una correspondencia entre la estructura molecular en solución y propiedades de transporte y equilibrio.

Este trabajo se dividió en dos partes para tratar de explicar el comportamiento del sistema HASE ("hydrophobically modified alkali-soluble emulsion") y alcalinizante: la parte fisicoquímica y los estudios reológicos.

a)Fisicoquímica

Estos estudios contienen *diagramas de fase*, que mostraron que al adicionar al sistema un tercer componente, con HLB de 12.4 de carácter hidrofílico, la solubilidad aumenta a bajas temperaturas, ya que las moléculas se encuentran hidratadas. Al incrementar la temperatura de la solución las fuerzas de interacción entre el agua y la parte hidrofílica se debilitan gradualmente y el balance hidrofílico-lipofílico se modifica de manera que las moléculas de tensoactivo se asocian en agregados mayores y en este caso la solución se separa en dos fases. A partir de determinaciones de *tensión superficial* se obtuvieron datos de presión superficial y aplicando la ecuación de Volmer se obtuvo evidencia de que la porción del macromonómero es alrededor de $40 \frac{A^2}{mol}$, lo cual indica que la



constitución hidrofóbica del polímero esta construida por 1 ó 2 moles de macromonómero por mol de polímero.

b) Estudios reológicos

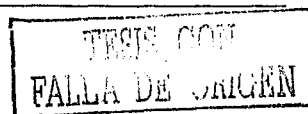
Todos los datos experimentales presentados fueron obtenidos en un Reómetro AR-1000N de TA Instruments de esfuerzo controlado, utilizando un cono de 60 mm de diámetro y 2° de ángulo y la cantidad de muestra utilizada por experimento fue de alrededor de 2 ml. Este reómetro tiene la capacidad de medir la fuerza normal, que es proporcional a la primer diferencia de esfuerzos normales. Los sistemas estudiados fueron disoluciones de Polímero HASE comercial al 2%. La prueba aplicada a estos sistemas fue flujo de corte en estado estacionario con geometrías de cono y plato. Para los sistemas de disolución de polímero HASE se aplicaron también las pruebas de flujo cortante transitorio y flujo oscilatorio (barrido de frecuencias y deformaciones). Se trabajó en la adecuación de un modelo reológico que incluye una derivada codeformacional para el tensor de esfuerzos y está acoplado con una ecuación cinética que toma en cuenta la formación y destrucción de estructura. El modelo se modificó para predecir los dos modos de relajamiento del sistema que manifiestan la presencia de un espectro de tiempos de relajamiento.



CONTENIDO

Introducción	1
CAPÍTULO I	
1.1 Modificadores reológicos	3
1.2 Función de los espesantes	3
1.3 Agentes tensoactivos	6
1.4 Tensión superficial en soluciones acuosas	7
1.5 Concentración de asociación crítica	9
1.6 Clasificación de espesantes	9
1.7 Espesantes asociativos modificados	11
1.8 Polímeros asociativos HASE	12
1.9 Comportamiento reológico de un espesante en función del pH	13
CAPÍTULO II	
2.1 Características del HASE (Primal TT-935)	14
CAPÍTULO III	
3.1 Reología	17
3.2 Viscoelasticidad lineal	19
3.3 Análisis oscilatorio de pequeña amplitud	21
3.4 Modelos reológicos mecánicos	24
3.5 Modelo de Maxwell	24
3.6 Modelo de Kelvin	26
3.6 Modelos reológicos cinéticos	27
3.7 Modelo de Fredrickson	28

G





CAPÍTULO IV

4.1 Diseño experimental	30
4.2 Preparación de reactivos	30
4.3 Comportamiento reológico en función del pH	31
4.4 Comportamiento de espesantes asociativos a régimen estacionario	32
4.5 Comportamiento de espesantes asociativos a régimen transitorio	33
4.6 Viscosidad en función del pH y tipo de alcalinizante	34

CAPÍTULO V

5.1 Modelo multimodal	34
-----------------------	----

CAPÍTULO VII

6.1 Análisis de resultados	39
6.2 Pruebas de viscosidad vs pH	42
6.3 Flujo oscilatorio	44
6.4 Espectro de tiempos de relajación	46
6.5 Relajación de esfuerzos	48
6.6 Inicio de flujo	51
6.7 Módulo de relajación	56

Conclusiones	58
--------------	----



Apéndice I	
Bibliografía	60
Apéndice II	
Tensión superficial de equilibrio	63
Apéndice III	
Ecuaciones	66
Apéndice IV	
Propiedades de los materiales	68
Apéndice 5	
Simbología	69



INTRODUCCIÓN

El comportamiento reológico de los polímeros en emulsión solubles en álcalis (HASE) ha sido intensamente estudiado desde hace 15 años. Una de las razones es su uso en aplicaciones para pinturas, recubrimientos, tratamiento de aguas y mejoras en la recuperación del petróleo, entre otras donde la eficiencia del espesante juega un papel importante. Las propiedades de soluciones acuosas de los polímeros asociativos son muy importantes ya que se relacionan directamente con la eficiencia de los espesantes asociativos. Esencialmente, estos polímeros consisten de moléculas con grandes cadenas hidrofílicas a las cuales se incorporan algunas terminales hidrofóbicas. En soluciones acuosas semidiluidas en presencia de cantidades moderadas de tensoactivos, pueden formar estructuras de redes tridimensionales.

Las estructuras dinámicas de redes asociativas se forman por interacciones hidrofóbicas en los sistemas HASE, que han sido investigadas por un número de técnicas como la superposición de flujo oscilatorio y flujo cortante a esfuerzo controlado, estas técnicas han sido propuestas para dar información de los balances entre la disminución de entrelazamientos y asociaciones intermoleculares dentro del corte. El modelamiento de los comportamientos reológicos de polímeros asociativos se concentran principalmente en sistemas uretanos etoxilados, HEUR a pH bajos que tienen un comportamiento parecido al modelo de Maxwell. Se descubrió que los sistemas HASE son más complejos, ya que la dinámica de estos sistemas se complica por los entrelazamientos moleculares.

El comportamiento reológico de polímeros asociativos tipo HASE o celulósicos modificados, HMHEC requieren la elaboración de los espectros de tiempos de relajación que capturan el proceso de relajación de cadenas largas e implica que permanece un desentrelazamiento de grupos hidrofóbicos del polímeros tipo HASE. Para estos objetivos nosotros empleamos una versión multimodal que combina una ecuación reológica de estado con una ecuación cinética, ya que



representa los procesos de ruptura y reformación, de la estructura y ésta se modifica por flujo. En los rangos de deformación lineal se reduce al modelo multimodal Maxwell. Las ecuaciones constitutivas se proponen en base a los datos experimentales en estado estacionario (flujo cortante y flujo oscilatorio) y en flujo transitorio (relajación de esfuerzos, inicio de flujo y módulo de relajación).



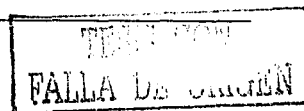
CAPITULO 1

1.1 MODIFICADORES REOLÓGICOS^{5,7}

Aditivos reológicos son todos aquellos materiales que tienen como función regular las propiedades reológicas tales como la viscosidad, y la elasticidad en un medio continuo. Éstos son de fácil incorporación y se presentan en el mercado en las siguientes formas: carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa (HEC), emulsión soluble en álcalis hidrofóticamente modificada (HASE), uretano-etoxilado hidrofóticamente modificada (HEUR) y los espesantes acrílicos asociativos de poliuretano (HEURASE). Los modificadores reológicos en el campo de los recubrimientos proporcionan viscosidades elevadas a bajas concentraciones y comportamientos pseudoplásticos. Los modificadores reológicos se clasifican en asociativos y no asociativos. Los espesantes no asociativos actúan únicamente en agua, son principalmente derivados celulósicos: hidroxietil celulosa (HEC), hidroxipropil metil celulosa (HPMC), carboximetil celulosa (CMC). Los espesantes asociativos son polímeros solubles en agua que contienen grupos hidrofóuticos capaces de formar agregados tipos micelas como son: Uretanos-etoxilados hidrofóticamente modificado (HEUR), Hidroxietil celulosa hidrofóticamente modificado (HHEC) y emulsión soluble en un alcalinizante hidrofóticamente modificado (HASE).

1.2 FUNCIÓN DE LOS ESPESANTES^{1,26,28}

Los polímeros solubles en agua son más eficientes para controlar la viscosidad. En este caso el comportamiento reológico es función no solamente de la concentración del polímero, sino también de su peso molecular, de la flexibilidad de su estructura y de las cargas del polímero en solución.





Los fenómenos que se presentan comúnmente son la floculación, defloculación y adsorción:

Efecto de floculación: este mecanismo contribuye al incremento de viscosidad a baja rapidez de corte. Este efecto se presenta en los espesantes poliméricos asociativos en fase acuosa ya que forman redes de agregación de grupos hidrofóbicos, similares a los fenómenos de micelización de tensoactivos en soluciones diluida (Fig. 1.1).

Adsorción en fase dispersa: la adsorción se lleva a cabo cuando el espesante aparece en la superficie del látex en solución acuosa. En ausencia del látex es necesario adicionar un agente tensoactivo con eslabones de polímero de óxido de etileno y grupos hidrofóbicos que pueden ser adsorbidos en la superficie de la partícula. A altas concentraciones los espesantes adsorben la parte hidrófoba, es decir, las moléculas se anclan en un solo punto dejando que otras partes hidrófobas disponibles adsorban a otras partículas.

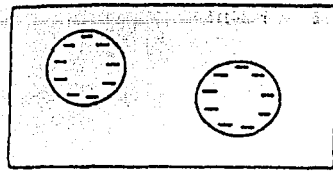
En la superficie de un látex saturado las partes hidrófobas libres son capaces de asociarse con las moléculas de espesante presente en la solución y formar redes extensas. Las partículas del látex proveen fuertes entrecruzamientos en el centro de los espesantes hidrófobos, que dependen del tamaño de partícula del látex e hidrofobicidad, así como de los tensoactivos presentes en la disolución.

La adsorción en fase dispersa depende de la arquitectura de la molécula, el tamaño de la partícula, peso molecular y la polidispersidad, los cuales tienen un papel determinante de cada estado; como el aumento de la concentración del espesante.

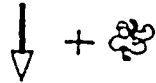
Efecto del tamaño hidrófobo en la adsorción del espesante: la adsorción está en función de la parte hidrocarbonada y la concentración del espesante en fase acuosa; entre más grande sean las moléculas del espesante adsorbido en la superficie de saturación del látex aumentará el tamaño de la terminal hidrófoba, que se relaciona con un incremento de la viscosidad.



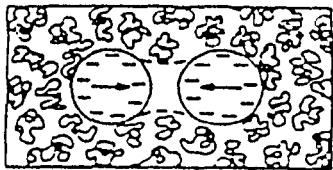
Espesantes asociativos



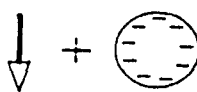
Partículas de látex
Carga estabilizada



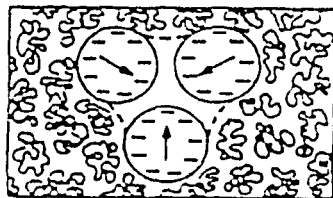
Polimero soluble en agua



Doblete



particula de látex



Triplete



Figura 1.1. Restricción de volumen en relación al mecanismo de floculación



1.3 TENSIÓN SUPERFICIAL EN SOLUCIONES ACUOSAS

La presencia de un soluto afecta la tensión superficial. Para el caso de soluciones acuosas, se presenta tres tipos diferentes de variación de la tensión superficial en función de la composición de soluto (figura 1.2)

El comportamiento tipo A se observa un incremento en la tensión superficial al aumentar la composición, éste es característico de soluciones de electrolitos fuertes y azúcares. La curva tipo B es donde existe un decremento poco drástico de la tensión superficial, el cual se presenta en soluciones acuosas de ácidos grasos y alcoholes lineales de bajo peso molecular. La curva tipo C, donde la tensión superficial decrece rápidamente para después permanecer prácticamente constante, ocurre en soluciones de jabones y tensoactivos.

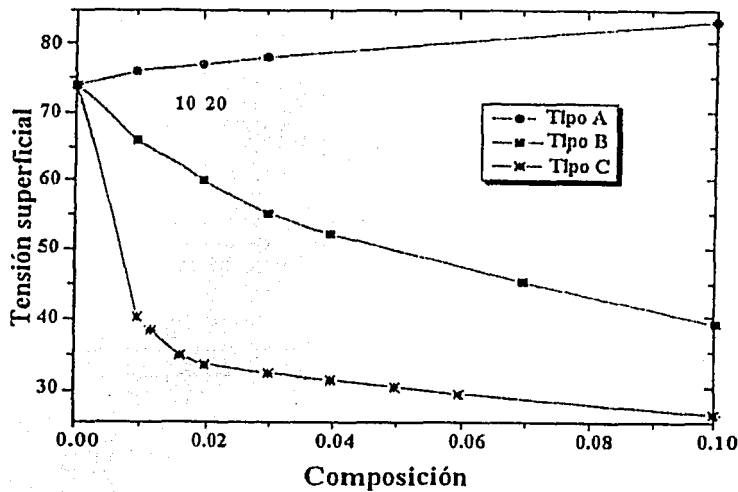
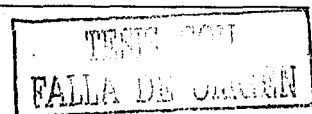


Figura 1.2 Tipos de curvas de tensión superficial vs composición de sistemas acuosos





1.4 AGENTES TENSOACTIVOS₈

Se conoce como agente tensoactivo (o anfifilo) a todo material capaz de abatir la tensión superficial de un disolvente de manera brusca. Esto es debido a que el tensoactivo se concentra en la superficie por la tendencia natural del sistema a alcanzar el estado de mínima energía.

Los tensoactivos son materiales que en solución presentan una concentración mayor en la superficie de contacto con relación al seno del líquido (bulto). Estos solutos, aún en bajas concentraciones, son capaces de alterar drásticamente la energía interfacial del solvente; su estructura molecular se constituye por dos partes; una parte hidrofóbica repulsiva al agua, normalmente un hidrocarburo de cadena larga y una región hidrofílica atractiva al agua. Estas moléculas se concentran en la interfase con el fin de satisfacer sus naturalezas opuestas. Una vez saturada la superficie, la opción energética es formar agregados o micelas en el seno del líquido de la solución como se observa en la figura 1.3 La tensión superficial disminuye al incrementar la concentración del anfifilo, hasta tomar un valor constante y es el punto donde se inicia la formación de micelas conocida como concentración micelar crítica.

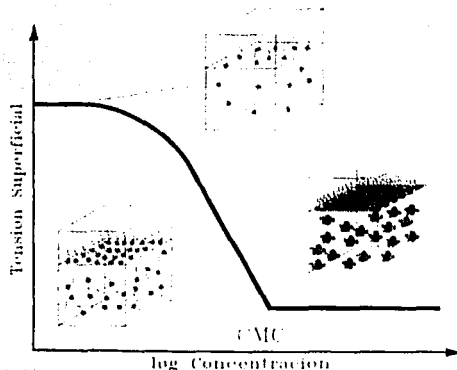
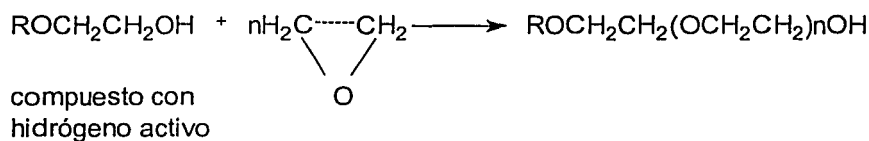


Figura 1.3 Proceso de formación de micelas



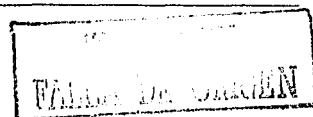
Los tensoactivos se clasifican de acuerdo a su estructura química en: aniónicos (carga negativa), catiónicos (carga positiva), no iónicos (sin carga) y anfotéricos (ambas cargas).

Tensoactivos no iónicos: No se disocian en solución acuosa, por lo que son dependientes del pH y de la dureza del agua. La solubilidad de la molécula en agua proviene de grupos polares solubilizantes como óxido de etileno o aminas. Los tensoactivos no iónicos se preparan mediante la adición de óxido de etileno a alcoholes grasos, ácidos grasos, alquilfenoles mercaptanos grasos, aminas grasas y polioles; el óxido de etileno se adiciona al radical hidróxilo al momento en que se rompe el anillo y se regenera el grupo hidróxilo:



Los compuestos etoxilados presentan comportamientos similares con respecto a la temperatura, exhiben solubilidad inversa (consiste en la presencia de puntos críticos de solubilidad inferior) y por lo tanto la solubilidad depende del grado de hidratación que alcance la parte hidrofílica. Se requieren de 4 a 6 grupos de óxido de etileno como mínimo para generar tensoactivos solubles en agua. El comportamiento de estos materiales y sus propiedades básicas dependen de la longitud de la cadena etoxilada. Los tensoactivos que se encuentran generalmente disponibles no son sustancias uniformes; son mezclas de sustancias homólogas, por lo que existe una distribución en pesos moleculares con un peso molecular promedio que caracteriza al producto.

La solubilidad en agua es el resultado de la hidratación de las uniones de éter pertenecientes a la cadena polioxi-etilénica; la porción hidrofílica forma puentes de hidrógeno con el agua, de aquí que un aumento en el número de moléculas de





óxido de etileno, presente una mayor solubilidad, la cual decrece con el incremento de temperatura ya que los puentes de hidrógeno se debilitan de tal forma que a un valor determinado, la solución se separa en dos fases líquidas en una zona llamada punto de enturbiamiento (cloud point).

1.5 CONCENTRACIÓN DE ASOCIACIÓN CRÍTICA^{4,6}

A concentraciones bajas si se adiciona el espesante asociativo HASE (contiene una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica) a la fase acuosa, una porción del anfifilo se disolverá en el seno del líquido y otra se adsorberá en la superficie, con la cadena hidrocarbonada alineada a la interfase y la parte hidrofílica incorporada a la fase acuosa.

A medida que se aumenta la cantidad de anfifilo, la superficie se recubre con este material, en todo momento existe un equilibrio entre el tensoactivo que se reparte entre el seno del líquido y la superficie. Cuando la superficie se ha saturado completamente, el sistema en el seno del líquido tiende al estado de mínima energía agregándose en unidades más complejas llamadas micelas. A la concentración en el cual el monómero se asocia para formar agregados coloidales o micelares se le denomina concentración de asociación crítica (CAC). En este punto la tensión superficial no cambia con la concentración del anfifilo, la superficie esta completamente cubierta y los agregados micelares permanecen en el bulto.

1.6 CLASIFICACIÓN DE LOS ESPESANTES^{6,18,26,28}

Los espesantes pueden clasificarse de varias formas: si son orgánicos o inorgánicos, solubles o hinchables, derivados naturales o sintéticos, no iónicos o aniónicos (solubles en agua o en álcalis) y en asociativos o no-asociativos (tabla 1.1).

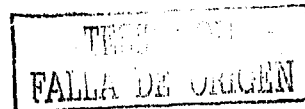




Tabla 1.1 CLASIFICACIÓN DE ESPESANTES

ORGÁNICOS

- No-asociativos (Espesan la fase acuosa únicamente)
 - Derivados Naturales
 - * Celulósicos no iónicos (HEC hidroxietilcelulosa, MC metil celulosa, EHEC etil hidroxietil celulosa HPMC hidroxipropilmetil celulosa, etc.).
 - * Celulósicos aniónicos (CMC carboximetil-celulosa).
 - * Otros polisacáridos (alginates, dextran, guar, etc.)
 - Polimeros Sintéticos
 - * Solubles o hinchables en alcali (acrilicos generalmente.)
 - * No iónicos (pVOH poli-(alcohol vinílico), pAM poli-(acrilamida), pEO poli-(óxido de etileno), etc.)

- Espesantes asociativos (Se asocian con la fase dispersa)
 - Derivados Naturales
 - *No iónicos (hidroxietil celulosa modificada hidrofóticamente) HMHEC
 - Polímeros Sintéticos
 - *No iónicos Uretanos y polioles (HEUR, HPAM)
 - *Aniónicos. emulsiones solubles en álcali modificadas hidrofóticamente (HASE).

INORGÁNICOS

- Arcillas (atapulguita, bentonita)



1.7 ESPESANTES ASOCIATIVOS MODIFICADOS^{7,26,28}

Los espesantes asociativos son polímeros solubles en agua que contienen grupos hidrofóbicos capaces de formar micelas y ser adsorbidos en la superficie del látex y de otras partículas dispersas en agua. Los espesantes asociativos pueden formar una red, envolviendo tanto las partículas dispersas como la fase acuosa. Este mecanismo del espesante evita la floculación que se presenta en los espesantes convencionales, lo cual proporciona un mayor control reológico de las formulaciones y permite una mejor formación de película. Por todas estas razones los espesantes asociativos han cobrado gran importancia en la industria de pinturas y recubrimientos.

Las asociaciones intermoleculares de las terminales hidrofóbicas de los espesantes asociativos son similares a las asociaciones de los tensoactivos para formar micelas.

Estructuralmente a pH elevado, el polímero asociativo presenta carácter hidrofílico, por lo que se solubiliza; a medida que se adiciona alcalinizante a un copolímero con grupos carboxilo la solución se va neutralizando y las moléculas poliméricas comienzan a hidratarse presentando una expansión debido a una repulsión electrostática de cargas del carbanión. Las cadenas etoxiladas también son hidrofílicas, por lo que se espera que la molécula sea fuertemente hidratada. Las terminales hidrofóbicas al final de la cadena etoxilada son atraídas por otra terminal o superficie hidrofóbica presente.



1.8 POLIMEROS ASOCIATIVOS TIPO (HASE)^{1,4,5,7,20}

Las emulsiones solubles en álcali modificadas hidrofóbicamente son espesantes que comúnmente se basan en un alto contenido de copolímeros acrílicos cuyas cadenas laterales contienen tensoactivos. La cadena de polióxido de etileno permite a los grupos hidrofóbicos formar asociaciones complejas y ser adsorbidos en las superficies de las partículas de látex.

El mecanismo de espesamiento del HASE combina los mecanismos convencionales y las asociaciones; debido a que estos pertenecen a los hidrofóbicamente modificados que pueden interactuar con los alcalinizantes hinchándolos por efecto de disociación o protonación de la macromolécula. En solución diluida y en ausencia de tensoactivo hay asociación intramolecular significativa, pero cuando la concentración aumenta, se forman agregados intermoleculares y finalmente una red de agregación (fig. 1.4).

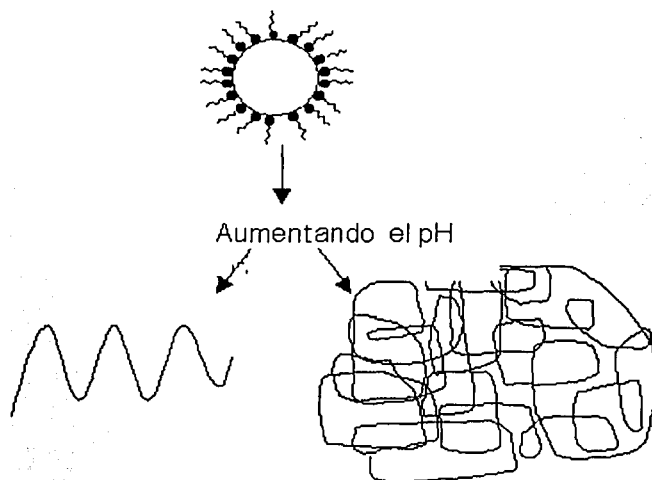


Figura 1.4. Espesante soluble o hinchable en alcalinizante



1.9 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE UN ESPESANTE EN FUNCIÓN DEL pH ²¹

El comportamiento reológico de estos sistemas, a una rapidez de corte constante de 1s^{-1} , puede dividirse en tres zonas (fig. 1.5), la zona I a bajos pH no presenta cambios significativos en la viscosidad. La zona II presenta un cambio considerable de viscosidad a un pH donde se protona y se disocia la molécula polimérica. La zona III presenta una viscosidad máxima sin cambios significativos, por lo que el incremento de la viscosidad es independiente del pH y se representa por una planicie.

En la zona I no se cuenta con una buena interacción polímero-solvente. Las interacciones que predominan son polímero-polímero. Al continuar adicionando el alcalinizante (zona II) comienza la asociación del polímero-solvente (fenómeno de hinchamiento del espesante), que se ve afectada por el incremento de la viscosidad y un cambio de fase, en función del material alcalino o electrolito. La zona III se inicia cuando la molécula llega al un punto de saturación máxima hasta lograr un equilibrio interacción polímero-solvente, donde los cambios de viscosidad no son considerables y el hinchamiento de la molécula es máximo.

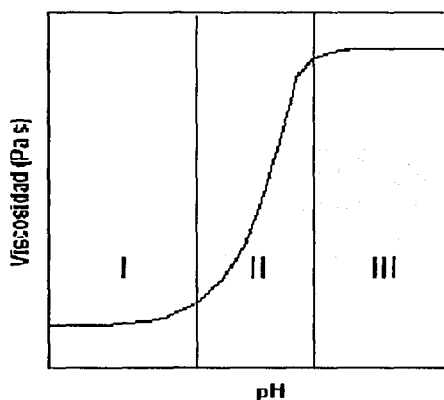


Figura 1.5 Comportamiento del espesante TT-935 al adicionar una base como función del pH (concentración de alcalinizante): zona I (pH ácidos), zona II (pH ácidos-básicos), zona III (pH básicos).



CAPÍTULO II

2.1 CARACTERÍSTICAS DEL PRIMAL TT-935 ⁽¹³⁾

El Primal TT-935 pertenece a la familia de los HASE y es un espesante acrílico hinchable al contacto con álcalis, empleado para pinturas de interiores base agua. Es un espesante sintético el cual provee a bajo costo un alto desempeño en comparación con los espesantes celulósicos utilizados para la formulación de pinturas en interiores. El Primal TT-935 cuenta con una resistencia al ataque de microbios y enzimas. De este modo no existe una pérdida de la viscosidad, que es uno de los problemas principales en la fabricación de pinturas (tabla 2.1).

Tabla 2.1 propiedades físicas convencionales de pinturas

Tipo	Emulsión soluble en álcalis hidrofólicamente modificada
Apariencia	Líquido blanco lechoso
Contenido de no volátiles	30% en peso
pH	3.2
Viscosidad determinada en Brookfield Modelo LTV, 6 rpm, husillo 2	30 cps máxima
Densidad @ 25°C	1.06 Kg/L húmedo 1.2 Kg/L seco

Alternativa de alto desempeño.- El Primal elimina problemas de salpicado y propiedades de no goteo en las pinturas base agua. Las pinturas espesadas exclusivamente con Primal salpican mucho menos que los demás espesantes de pintura con el grado de menor viscosidad de HEC, normalmente empleada en recubrimiento de interiores.



Ventajas de desempeño.- El Primal TT-935 espesa a través de mecanismos asociativos y del hinchamiento en sistemas alcalinos (interacciones). El espesante varía su formulación dependiendo del recubrimiento del látex en particular (tipo de lote y empleo). Sin tener en cuenta la formulación, se compara favorablemente con las propiedades más comunes de HEC que normalmente es empleado como espesante de pinturas de látex.

Reología.- El Primal es un espesante sintético que produce un comportamiento pseudoplástico. Proporciona menor viscosidad a una alta rapidez de corte que cuando se aplica con brocha o rodillo. Mantiene una viscosidad mayor a bajas rapidez de corte, produciendo un buen nivelado en la superficie aplicada.

Resistencia a los microorganismos y enzimas.- Por ser un polímero acrílico sintético, el Primal es resistente a los microorganismos y enzimas, ya que estos afectan la calidad de los espesantes celulósicos que llevan como consecuencia la pérdida de viscosidad. La figura 2.1 muestra el efecto de contaminación microbiana como espesantes para pinturas.

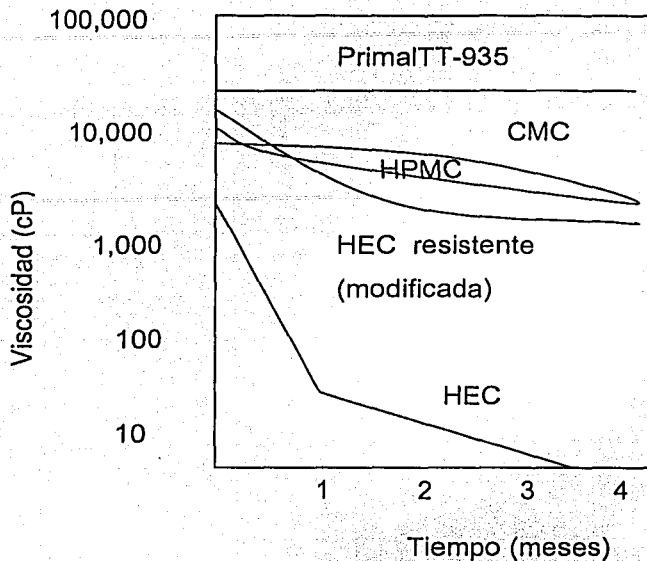


Figura 2.1. Efecto de la contaminación microbiológica en soluciones de espesante⁽²³⁾

Facilidad y conveniencia del manejo.- El Primal TT-935 proporciona una emulsión de baja viscosidad, fácil de verter o bombear. El Primal TT-935 puede agregarse directamente a la pintura sin diluirla o presolubilizarla, posteriormente se le adiciona la cantidad de alcalinizante necesaria hasta alcanzar la viscosidad requerida en las pinturas en un intervalo de viscosidad Brookfield de (12 rpm, husillo 4).

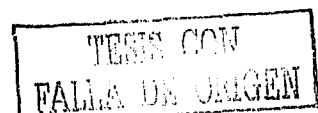


CAPÍTULO III

3.1 REOLOGÍA^{27,28}

La reología es el estudio de cómo los materiales responden a una deformación y se basa en los conceptos de elasticidad y viscosidad. La elasticidad es la habilidad de un material para almacenar la energía debido a la deformación y se relaciona con la capacidad del mismo para recuperar su forma original. La viscosidad por su parte, es una medida de la habilidad del material para resistirse al flujo y refleja la capacidad del material para disipar la energía de deformación durante el flujo. Los materiales responderán a una fuerza aplicada exhibiendo ya sea un comportamiento predominante viscoso, elástico o viscoelástico, siendo este último una combinación de ambos mecanismos.

En el caso de las mediciones reológicas, la deformación de un material se relaciona con los componentes del esfuerzo. La deformación se refiere a los cambios en las dimensiones del material con respecto a una dimensión del material sin deformar. El esfuerzo es la fuerza deformacional aplicada al material por unidad de área. En términos de la relación esfuerzo-deformación existen dos leyes fundamentales que describen el comportamiento mecánico de sólidos ideales y fluidos viscosos. Para sólidos ideales, la ley de Hooke es comúnmente utilizada para relacionar esfuerzos y deformación. La ley de Hooke establece que si una deformación (de corte o extensional) es aplicada, se desarrollará un esfuerzo en el material que será directamente proporcional a la deformación; la constante de proporcionalidad se conoce como el módulo del material y es una medida de la rigidez del material o de la habilidad del mismo para resistirse a la deformación; la región en donde el módulo es independiente de la deformación se conoce como la región hookeana del material. Por otra parte la ley de Newton de la viscosidad es utilizada para describir el comportamiento mecánico de un líquido puramente viscoso; esta ley establece que el esfuerzo aplicado es proporcional a





la rapidez de deformación (rapidez de corte); la constante de proporcionalidad se conoce como viscosidad y es independiente de la rapidez de corte para un fluido Newtoniano.

Los polímeros fundidos y sus soluciones muchas veces exhiben lo que se conoce como comportamiento no newtoniano, lo cual implica que la viscosidad en estos casos es una función de la rapidez de corte o de deformación. Muchos materiales poliméricos muestran un decremento de viscosidad al incrementarse la rapidez de corte, fenómeno conocido como pseudoplasticidad o adelgazamiento por corte (shear thinning). La viscosidad puede también incrementarse con la rapidez de corte, lo que se conoce como dilatancia o engrosamiento por corte (shear thickening). Estas características de flujo se atribuyen a la naturaleza viscosa del material. El comportamiento de los materiales bajo las condiciones de corte debe ser caracterizado para conocer más a fondo cómo va a responder el material a las condiciones específicas de procesamiento. En general, la caracterización reológica implica el estudio del flujo y la deformación de los materiales no newtonianos empleando para las mediciones reológicas de flujos cortantes dos métodos conocidos, como son el flujo cortante y el análisis oscilatorio de pequeña amplitud⁽¹⁾

La caracterización reológica implica el estudio del flujo y la deformación de materiales no newtonianos tales como: hule, plásticos fundidos, soluciones poliméricas, pastas, fluidos electrorreológicos, fluidos biológicos, materiales compuestos (pinturas y adhesivos). Estos materiales exhiben una variedad de propiedades reológicas tan sorprendentes que la mecánica de fluidos clásica y la elasticidad no son capaces de describir.

En la mecánica clásica, las propiedades de los materiales permiten definir fácilmente las ecuaciones constitutivas básicas que gobiernan el comportamiento de cada pequeño elemento material. Investigaciones posteriores en este campo, usualmente involucran la combinación de estas ecuaciones con la ecuación de conservación de cantidad de movimiento, para flujos o deformaciones complejas⁽²⁾



En reología las ecuaciones constitutivas para la mayoría de los materiales son desconocidas y las que se conocen frecuentemente involucran funciones complejas; la forma de las ecuaciones para los materiales viscoelásticos es tan diferente de las formas clásicas que deben combinarse la mecánica continua con la teoría molecular, así como realizar mediciones para una gran variedad de flujos y deformaciones.

3.2 VISCOELASTICIDAD LINEAL^{24,25,27,28}

El término viscoelástico se aplica a materiales que presentan propiedades viscosas y elásticas cuando se someten a una pequeña deformación.

En materiales viscosos, los esfuerzos internos son funciones solamente de la rapidez de deformación instantánea. Un material elástico desarrolla esfuerzos que solo son función de la deformación instantánea. En materiales viscoelásticos, el esfuerzo es función no solamente de la deformación, sino además de su historia de deformación anterior. Por lo que a estos materiales se les denomina fluidos con memoria, debido a que las deformaciones previas influyen el estado actual del esfuerzo.

La forma de caracterizar el comportamiento de los líquidos viscoelásticos es a través de mediciones de las funciones materiales viscoelásticas lineales. La validez de estas funciones está restringida a deformaciones y rapidez de deformación de pequeña amplitud. El comportamiento de cualquier material se aproximará al lineal si este está sujeto a pequeñas deformaciones o rapidez de deformación (figura 3.1).

La ecuación constitutiva más simple de un líquido que presente características viscosas y elásticas conjuntamente es el modelo de Maxwell:

$$\tau + \lambda \frac{\partial \tau}{\partial t} = \eta_0 \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad 3.1$$



donde τ es el esfuerzo, λ es el tiempo característico del material, η_0 es la viscosidad newtoniana, y γ es la deformación.

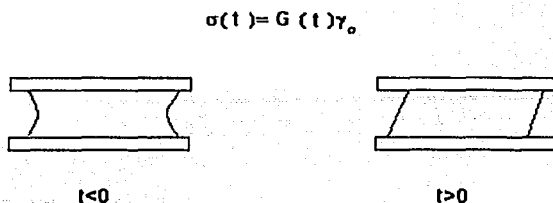


figura 3.1 aplicando una deformación pequeña

En sistemas con una historia de deformaciones de corte suficientemente lentas o pequeñas, el esfuerzo y la deformación están relacionadas a través de $G(t)$. Para una historia simple de deformación $\gamma(t)$, se cumple:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-s) \frac{d\gamma(s)}{ds} ds \quad 3.2$$

A nivel local esto significa que la perturbación fuera del equilibrio es siempre tan pequeña que las respuestas a los impulsos de deformaciones anteriores son aditivas.

Por otro lado el módulo dinámico complejo en función de la frecuencia de deformación, $G^*(\omega)$, se expresa en términos de los módulos de pérdida, $G''(\omega)$ y de almacenamiento, $G'(\omega)$; los cuales comúnmente se determinan mediante experimentos de corte oscilatorio donde

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad 3.3$$

Estas cantidades están relacionadas con $G(t)$ a través de la función de deformación,

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad 3.4$$

donde



$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt \quad 3.5$$

donde

$$G'(0) = G'(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} G''(\omega) \ln(\omega) d \ln(\omega) \quad 3.6$$

Similarmente para la respuesta a una rapidez de corte γ^* pequeña y constante se cumple que

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad 3.7$$

donde η_0 es el cociente entre el esfuerzo de corte de estado estacionario y la frecuencia.

3.3 ANÁLISIS OSCILATORIO DE PEQUEÑA AMPLITUD (OSCILACIONES SINUSOIDALES)^{24,25,27,28}

Uno de los métodos utilizados comúnmente para caracterizar el comportamiento reológico de un material consiste en un análisis mecánico-dinámico en el cual se aplica una deformación oscilatoria a la muestra a analizar y se mide el esfuerzo sinusoidal resultante⁽³⁾. Como se mencionó anteriormente, los límites de la respuesta esfuerzo-deformación son el sólido hookeano, que representa un material 100% elástico y un fluido newtoniano, que representa un material 100% viscoso. La figura 2.2 muestra las ondas de esfuerzo y deformación durante la oscilación para materiales completamente viscosos y completamente elásticos.

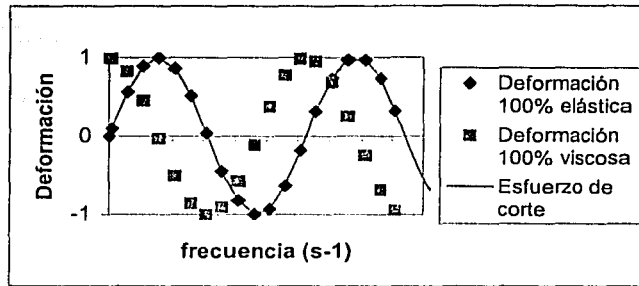


figura 2.2 Ondas de esfuerzo y deformación

La mayoría de los polímeros no manifiestan estos comportamientos ideales, sino que manifiestan un comportamiento localizado entre estos dos límites, por lo que son denominados viscoelásticos. Para el caso de una prueba oscilatoria, la figura representa el campo de flujo y las funciones materiales correspondientes.

$$V_x = \gamma[\cos(\omega t)]y$$

3.8

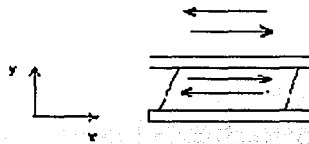


figura 2.3 Prueba oscilatoria

Funciones materiales	Ecuaciones
$\eta'(\omega), \eta''(\omega)$	$\tau_{xy} = -\eta' \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = -\eta'' \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t)$
$G'(\omega) = \eta''(\omega) * \omega$ $G''(\omega) = \eta'(\omega) * \omega$	$\tau_{xy} = -G' \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) = -G'' \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$



Descomponiendo la onda del esfuerzo en dos ondas de la misma frecuencia , una en fase con la onda de deformación ($\sin(\omega t)$) y la otra 90° fuera de fase con respecto a esta onda ($\cos(\omega t)$). De esta manera

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0' \sin(\omega t) + \tau_0'' \cos(\omega t) \quad 3.9$$

Esta descomposición sugiere dos módulos: el módulo en fase o módulo elástico, llamado módulo de almacenamiento:

$$G' = \frac{\tau_0'}{\gamma_0} \quad 3.10$$

y el módulo fuera de fase o módulo viscoso, llamado módulo de pérdida:

$$G'' = \frac{\tau_0''}{\gamma_0} \quad 3.11$$

Se puede observar que esto permite relacionar ambos módulos mediante el ángulo de defasamiento:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad 3.12$$

El módulo complejo se define con la notación de números complejos correspondientes a una parte real y otra imaginaria:

$$\tau_0 = |G^*| \gamma_0 \quad 3.13$$

Donde G^* es un número complejo con G' y G'' como sus partes real e imaginaria respectivamente.

$$G^* = G' + iG'' \quad 3.14$$

Sin embargo, físicamente no hay nada imaginario en G'' , de hecho es una energía disipada en cada ciclo de deformación por unidad de volumen.

$$|G^*| = \left(G'^2 + G''^2 \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad 3.15$$

Si se descompone nuevamente el esfuerzo, el valor de τ'' se encontrará en fase con la onda de la rapidez de deformación, como se muestra anterior. La



viscosidad dinámica η' , se define como el cociente de esfuerzo viscoso, τ_o'' y la rapidez de deformación, $\dot{\gamma}_o$

$$\eta' = \frac{\tau_o''}{\dot{\gamma}_o} = \frac{G''}{\omega} \quad 3.16$$

Se puede definir, al igual que se hizo con el módulo, una parte elástica que representa la viscosidad compleja η''

$$\eta'' = \frac{\tau_o'}{\dot{\gamma}_o} = \frac{G'}{\omega} \quad 3.17$$

y la viscosidad compleja se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad 3.18$$

Nuevamente su magnitud es la que comúnmente se reporta, la cual se expresa como

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta')^2 - (\eta'')^2} = \left[\left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 \right] = \frac{1}{\omega} |G^*| \quad 3.19$$

3.4 MODELO REOLÓGICOS MECÁNICOS_{24,27,29}

3.5 MODELO DE MAXWELL

En este modelo a tiempos cortos, bajo un esfuerzo el resorte se deforma primeramente (comportamiento elástico) y después a tiempos largos, se deforma el amortiguador (comportamiento viscoso).

La formulación diferencial del modelo de Maxwell escalar es

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = \eta_o \dot{\gamma} \quad 3.20$$



donde η es la viscosidad constante y τ_d es el tiempo de relajación de esfuerzos.

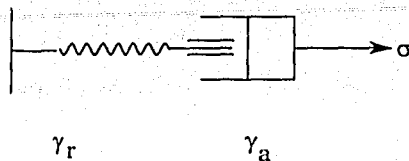


figura 2.5 Modelo mecánico de Maxwell

Donde el módulo complejo de Maxwell representa las dos contribuciones: la parte elástica y la parte viscosa.

$$G^*(i\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} + i G_0 \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} = G' + iG'' \quad 3.21$$

donde G_0 es el módulo elástico a altas frecuencias, G' es el módulo elástico, G'' es el módulo viscoso y ω es la frecuencia.

A bajas frecuencias el material se comporta como un líquido, esto es donde domina G'' , mientras que a altas frecuencias, el comportamiento es el de un sólido, esto es, el módulo elástico, G' , es mayor que G'' . En estado estacionario, el modelo de Maxwell se reduce al modelo newtoniano, por lo que es incapaz de predecir adelgazamiento o espesamiento cortante o extensional. Tampoco predice la diferencia de esfuerzos normales. Para deformaciones en estados transitorios, por ejemplo cuando un fluido es sometido súbitamente a un esfuerzo cortante (escalón de esfuerzos), el modelo de Maxwell predice que

$$\gamma = \gamma_0 + \sigma \frac{t}{\eta_0} \quad 3.22$$

En experimentos de relajación de esfuerzos el modelo predice que el decaimiento del esfuerzo con el tiempo es monoexponencial, esta ecuación se obtiene al integrar la ecuación 3.20.

$$\sigma = \sigma_{ss} \left(1 - e^{-t/\lambda} \right) \quad 3.24$$



donde σ_{ss} es el esfuerzo a estado estacionario. Este modelo predice que a tiempos cortos domina la respuesta elástica del material, mientras que a tiempos largos domina la respuesta viscosa.

3.6 MODELO DE KELVIN

Este modelo se obtiene considerando los esfuerzos de un elemento elástico (ley Hooke) y un elemento viscoso (ley Newton) colocados en paralelo para producir una deformación como se observa en la figura 2.6.

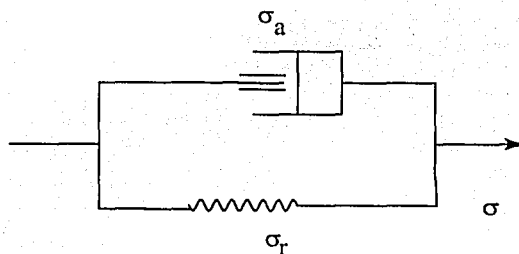


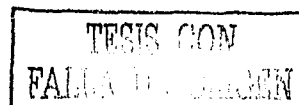
figura 2.6 Modelo de Kelvin

La formulación diferencial del modelo de Kelvin escalar es

$$\sigma = \eta_0 \dot{\gamma} + G_0 \gamma \tag{3.25}$$

Para experimentos dinámicos este modelo predice que el módulo elástico es proporcional a la frecuencia, el cual se observa en geles y hules entrecruzados. En estado estacionario, el modelo de kelvin predice un comportamiento Newtoniano. Para el flujo producido por un escalón de esfuerzo la solución de la ecuación 3.25 es

$$\gamma(t) = G_0 \left(1 - e^{-t/\lambda} \right) \tag{3.26}$$





En este caso la deformación se incrementa monotónicamente desde cero hasta una deformación máxima. Por otro lado el modelo no predice ni tixotropía ni tixotropía negativa.

3.7 MODELOS REOLÓGICOS CINÉTICOS₂₄

En estos modelos se supone que el material posee estructura y que ésta cambia con el flujo. El comportamiento reológico no lineal de estos materiales puede ser descrito por un conjunto de ecuaciones:

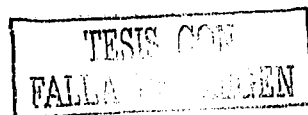
$$\underline{\sigma}(t) = f_1(\underline{D}(t), x(t)) \quad 3.27$$

$$\frac{dx(t)}{dt} = f_2(\underline{D}(t), x(t)) \quad 3.28$$

En estas ecuaciones, $\underline{\sigma}$ es el tensor de esfuerzos, x es un parámetro estructural y \underline{D} es el tensor de rapidez de deformación. La ecuación 3.27 expresa el esfuerzo instantáneo en función de la cinemática instantánea y del parámetro estructural, donde el grado de estructura lo proporciona el número de enlaces transitorios, los cuales contribuyen al comportamiento reológico dependiente del tiempo. La ecuación 3.28 describe la evolución temporal del parámetro estructural como función de la cinética instantánea y del grado de estructura presente en el tiempo. Esta ecuación representa una cinética de rompimiento-reformación de primer orden.

El comportamiento reológico es tan complejo que hay que construir un espectro empírico de tiempos de relajación para obtener buenas predicciones. Ya que entre más complicado sea el modelo es menor el número de soluciones analíticas que se puede obtener y es mayor el número de constantes.

En la actualidad existen varios modelos reológicos propuestos para líquidos poliméricos y suspensiones, los cuales consideran cambios en la microestructura del material. La mayoría de los modelos cinéticos estructurales reportados, poseen





la misma forma matemática. En general la ecuación constitutiva de estos modelos se puede escribir como:

$$\underline{\underline{\Sigma}} + \hat{\tau} \underline{\underline{\Sigma}}^{\nabla} = \underline{\underline{\Xi D}} \quad 3.29$$

donde $\underline{\underline{\Xi}}$ es una función de estructura, $\underline{\underline{\Sigma}}^{\nabla}$ es una derivada del tensor de esfuerzos, $\hat{\tau}$ un tiempo de relajación de esfuerzos. Por lo que la ecuación de evolución de la estructura se puede generalizar como:

$$\frac{dx}{dt} = F(1 - x) + Hx + L \quad 3.30$$

donde F es la función de formación, H es la función de destrucción y L está relacionada con la reformación de la estructura debida al flujo. En la siguiente tabla se presentan las expresiones para los modelos cinéticos reportados:

Modelo	F	H	L	τ	$\underline{\underline{\Xi}}$	Observaciones
Fredrickson	$\frac{1}{\tau_c}$	$k\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}}$	$\frac{k\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}}}{\varphi_0} \varphi_{\infty}$	0	$\frac{1}{\varphi(t)}$	$x = \frac{\varphi}{\varphi_0}$
Marucci	$\frac{1}{\tau_c}$	$-\frac{k}{\tau_c} \sqrt{\frac{\text{tr}\underline{\underline{\sigma}}}{2G'}}$	0	$\tau_c x^{1.4}$	$2\tau_c$	$\underline{\underline{\Sigma}} = \frac{\underline{\underline{\sigma}}}{G_0 x^{1.4}}$
Williams	$\frac{1}{\tau_c}$	$b\dot{\gamma}^m$	0	$\tau_{co} x$	$G_0 \tau_{co} x$	

Funciones y constantes de algunos modelos respecto al modelo generalizado

3.8 MODELO DE FREDRICKSON₂₄

Este modelo utiliza como parámetro estructural la fluencia φ (inverso de la viscosidad). La razón para usar la fluencia como parámetro estructural es que la



ecuación que se obtiene es de un orden menor al de la ecuación que utiliza la viscosidad. La ecuación de evolución de la estructura está dada por

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{(\varphi_0 - \varphi)}{\lambda} + k(\varphi_0 - \varphi_\infty)\underline{\sigma} : \underline{D} \quad 3.31$$

donde λ es el tiempo de reconstrucción de la estructura, φ_0 es el inverso de la viscosidad límite de rapidez de corte cero, φ_∞ es el inverso de la viscosidad en el límite de velocidades de corte muy altas y k es una constante. En este caso la función de destrucción de estructura depende de la energía disipada $\underline{\sigma} : \underline{D}$, que es función del trabajo para destruir la microestructura. La ecuación para la estructura está acoplada a una ecuación constitutiva newtoniana generalizada (ecuación 3.29).

En estado estacionario el modelo de Fredrickson predice adelgazamiento al corte con una pendiente muy próxima a la unidad y un esfuerzo de cedencia aparente cuando φ_0 tiende a cero.



CAPÍTULO IV

DISEÑO EXPERIMENTAL

El siguiente capítulo será orientado a la experimentación realizada durante el trabajo de tesis.

Material

2-amino, 2-metil, 1-propanol (AMP)

Espesante asociativo tipo HASE (Primal TT-935)

Equipos:

Potenciómetro (Solution Analyzer modelo 5800-05) \pm 0.005

Electrodo de Ag/AgCl

Agitador magnético (Thermolyne modelo S-7805).

Reómetro con velocidad controlada (T.A. Instruments modelo AR-1000N).

Reómetro con deformación controlada (Rheometrics scientific 3LS MOD 1A).

4.1 PREPARACIÓN DE REACTIVOS

Se prepararon las siguientes soluciones en matraces aforados: 2-Amino, 2-metil, 1-propanol (AMP) 0.5 M. soluciones de primal TT-935 al de 2% peso; permitiendo reposar durante 48 hrs. Para que la disolución alcanzara el equilibrio.



4.2 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO EN FUNCIÓN DEL PH

Calibración del potenciómetro .- Se llevó acabo con dos soluciones amortiguadoras a $\text{pH}=4.0\pm 0.05$ y $\text{pH}=10.0\pm 0.05$ obteniendo una sensibilidad mecánica de 99%.

Diseño experimental

En este experimento se determinó el comportamiento del primal TT-935 al añadir un alcalinizante a la solución inicial 2% primal TT-935 (trayectoria de pH ácidos a básicos). El equipo se muestra en la figura 4.1

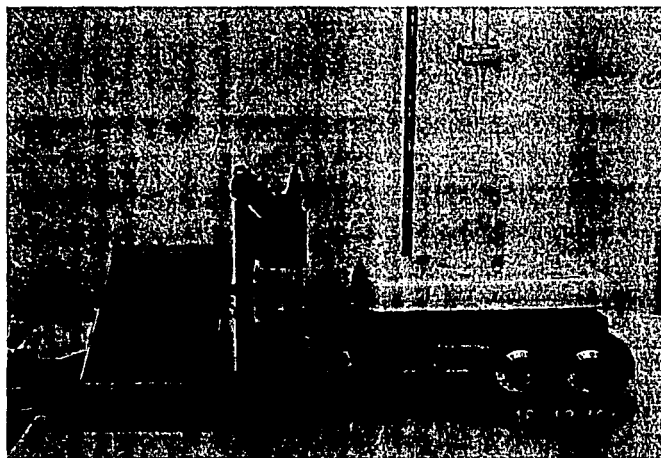


Figura 4.1 Instalación del equipo para el experimento I

Procedimiento.- En un soporte universal se colocó una bureta de 50 mL con solución básica, el electrodo (Ag/AgCl) fué soportado en un mango móvil con el fin de medir el pH de la disolución que se encuentra en un frasco de 150 mL con agitador magnético para homogeneizar la muestra. Se adicionó en intervalos de aproximadamente 0.2 mL a la muestra original (2% de primal TT-935) y se determinó el pH en cada adición.



4.3 COMPORTAMIENTO DE ESPESANTES ASOCIATIVOS (HASE TT-935) A RÉGIMEN ESTACIONARIO

Diseño experimental

Los datos experimentales a régimen estacionario fueron obtenidos en un Reómetro AR-1000N de TA Instruments de esfuerzo controlado, utilizando una geometría de cono y plato de 60 mm de diámetro y 2° de ángulo y la cantidad de muestra que se empleó por experimento, fué de alrededor de 2 ml. Este reómetro tiene la capacidad de medir la fuerza normal. Se estudiaron disoluciones de polímero HASE comercial al 2% en presencia diferentes alcalinizantes. Se realizaron pruebas de flujo de cortante en estado estacionario y movimientos oscilatorios de pequeña amplitud a las diferentes muestras.



Figura 4.2 reómetro AR-1000 N de T.A.



4.4 COMPORTAMIENTO DE ESPESANTES ASOCIATIVOS (HASE TT-935) A RÉGIMEN TRANSITORIO

Los datos experimentales fueron obtenidos en un Reómetro 3LS MOD 1A de Rheometrics Scientific de deformación controlada, con una geometría de cono y plato de 50 mm de diámetro y 2.28° de ángulo, la cantidad de muestra por experimento fue de alrededor de 3 ml. Los sistemas estudiados fueron disoluciones de polímero HASE comercial al 2% en peso en presencia del alcalinizante. Las pruebas aplicadas a estos sistemas fueron de relajación de esfuerzos, inicio de flujo y módulo de relajamiento.

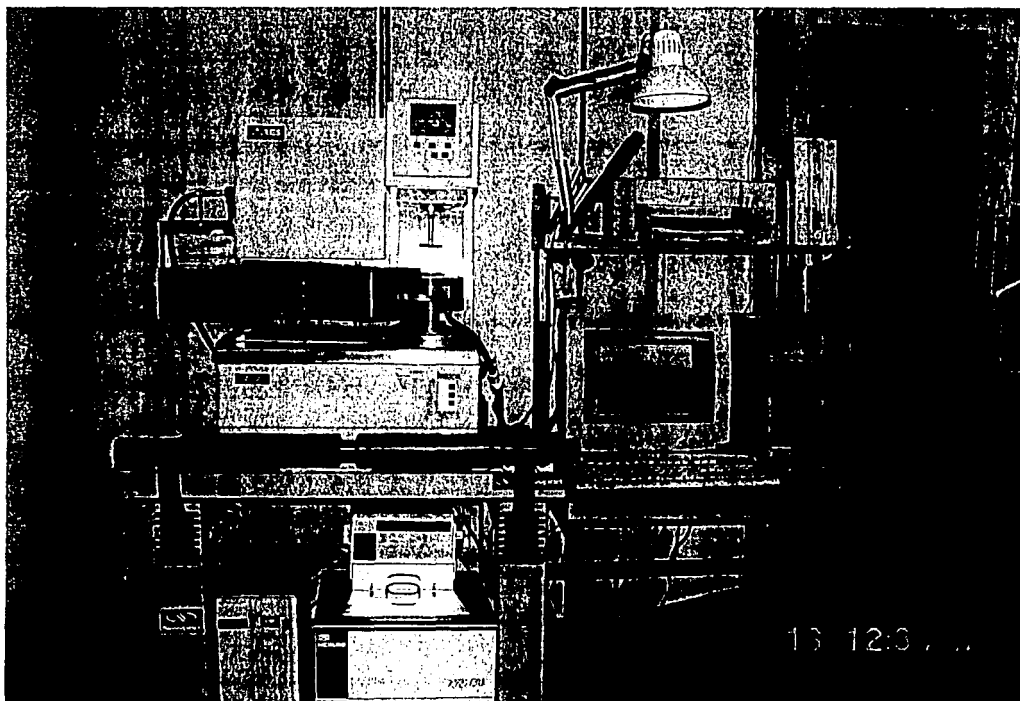


Figura 4.3 Reómetro Ares



4.5 VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DEL PH Y TIPO DE ALCALINIZANTE

Se estudió el comportamiento reológico del espesante, en función de diferentes alcalinizantes y volumen de base, a una rapidez de corte de $(0.1 \text{ s}^{-1}, 1 \text{ s}^{-1}, 10 \text{ s}^{-1}, 100 \text{ s}^{-1})$.

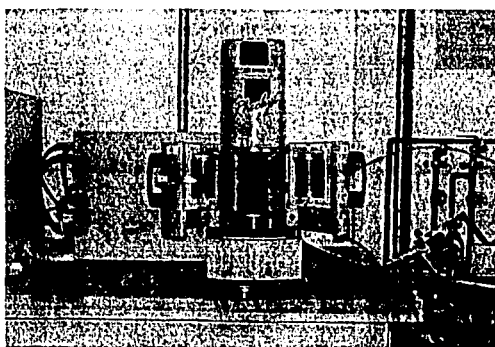
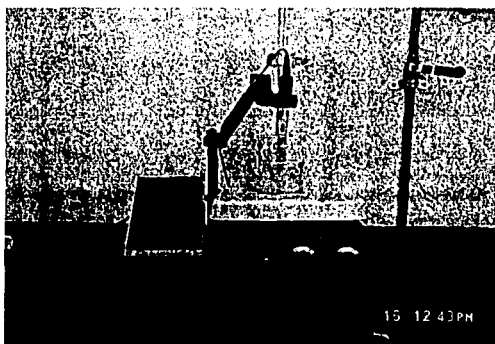


Figura 4.4 Equipo experimental empleado para las determinaciones de pH y viscosidad

Procedimiento experimental.- A las muestras del experimento anterior también se les determinó la viscosidad en cada adición de alcalinizante, en un intervalo de rapidez de corte de 0.01 s^{-1} a 300 s^{-1} , para obtener el comportamiento del espesante asociativo.



CAPITULO V

MODELO MULTIMODAL_{2,11,24}

En este capítulo se presenta el modelo desarrollado en esta tesis, así como sus predicciones. Con la finalidad de mostrar su capacidad predictiva.

Las ecuaciones del modelo en términos de las contribuciones a los esfuerzos correspondientes de los modos son.

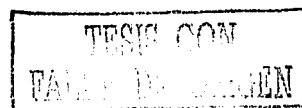
$$\underline{\underline{\tau}} = \sum_{i=1}^n \underline{\underline{\tau}}_i \quad 5.1$$

$$\underline{\underline{\tau}}_i + \lambda'_i(\underline{\underline{\tau}}_i, \underline{\underline{D}}) \overset{\nabla}{\underline{\underline{\tau}}}_i = 2 Go_i \lambda'_i(\underline{\underline{\tau}}_i, \underline{\underline{D}}) \underline{\underline{D}} \quad 5.2$$

$$\lambda'_i(\underline{\underline{\tau}}_i, \underline{\underline{D}}) = \eta_i \underline{\underline{\tau}}_i / Go_i = A_i^{-1} \lambda_{oi} \quad 5.3$$

$$\frac{dA_i}{dt} = \frac{1}{\lambda_i} (1 - A_i) + \frac{1}{Go_i} \left(\lambda_{oi} / \lambda_{\infty i} - A_i \right) \underline{\underline{\tau}}_i : \underline{\underline{D}} \quad 5.4$$

Donde $\underline{\underline{\tau}}$ y $\underline{\underline{D}}$ son los tensores de esfuerzo y rapidez de deformación, respectivamente, $\overset{\nabla}{\underline{\underline{\tau}}}$ es la derivada convectiva superior del tensor de esfuerzos y λ'_i , η_i y Go_i son del modo i el tiempo de relajación, la viscosidad y el módulo elástico de corte respectivamente. A_i es un parámetro estructural y los tres tiempos $\lambda_o, \lambda_{\infty}, \lambda$ son el tiempo de relajación de Maxwell, los tiempos de relajación a alta frecuencia y el tiempo de relajación de estructura, respectivamente. i se refiere a la distribución de modos del espectro de tiempos de relación, cuando i es igual a uno el sistema es unimodal. Para un modelo unimodal, la ecuación 5.2 es la ecuación convectiva de Maxwell con una variable del tiempo de relajación, que es función de la escalar A . La ecuación 5.4 proyecta





los cambios de estructura por flujo, a través de la ecuación cinética que representa los procesos de destrucción y reconstrucción de estructura. El primer término de la derecha está dominado por el tiempo característico λ y está identificado con el proceso de reconstrucción de estructura. El segundo término representa el rompimiento de la estructura.

En estado estacionario, la versión unimodal de la ecuación 5.4 se reduce a (ver apéndice I):

$$\frac{1 + \left(\frac{\lambda}{G_0}\right) \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}\right) \left(\frac{\dot{\gamma}}{D}\right)}{1 + \left(\frac{\lambda}{G_0}\right) \left(\frac{\dot{\gamma}}{D}\right)} \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma} + \lambda_0} = 2 G_0 \lambda_0 D \quad 5.5$$

Para deformaciones pequeñas de flujo la ecuación 5.5 se reduce al modelo lineal de Maxwell. En flujos oscilatorios de pequeña amplitud, la versión multimodal de la ecuación 5.5 proporciona una expresión bien conocida de los módulos de almacenamiento y pérdida.

$$G' = \sum_{i=1}^n G_{oi} \frac{w \lambda_{oi}^2}{1 + w^2 \lambda_{oi}^2} \quad 5.6$$

$$G'' = \sum_{i=1}^n G_{oi} \frac{w \lambda_{oi}}{1 + w^2 \lambda_{oi}^2} \quad 5.7$$

En flujo cortante simple en estado estacionario, la predicción de la viscosidad a partir de la versión de la ecuación multimodal 5.5 es:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sum_{i=1}^n \eta_{oi} \frac{\left[1 + 4 \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_{\infty i}}\right) \lambda_{oi}^2 \dot{\gamma}^2\right]^{\frac{1}{2}} - 1}{2 \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_{\infty i}}\right) \lambda_{oi}^2 \dot{\gamma}} \quad 5.8$$



En relajación de esfuerzos, después de detener el esfuerzo cortante simple, la expresión siguiente está dada por una solución analítica de las ecuaciones (5.1-5.4):

$$\tau = \sum_{i=1}^n \tau_{ssi} \exp\left(\frac{t}{\lambda_{oi}} + \lambda_i \left(\frac{1}{\lambda_{oi}} - \frac{1}{\lambda_{ssi}}\right) \left(1 - \exp^{-t/\lambda_i}\right)\right) \quad 5.9$$

En la ecuación 5.9 el subíndice ss representa el estado estacionario anterior a la interrupción del flujo, dada la rapidez de corte $\dot{\gamma}$, cuando la relajación de esfuerzos es monoexponencial la ecuación 5.9 se reduce a la expresión:

$$\frac{\tau}{\tau_{ss}} = \exp\left(-t/\lambda_o\right) \quad 5.10$$

Aquí, el tiempo característico λ_o es mayor al tiempo de relajación del sistema. Para una rapidez de corte arbitraria, la ecuación 5.9 tiene dos límites para tiempos cortos y tiempos largos:

$$\tau = \tau_{ssi} \exp\left(-t/\lambda_{ss}\right) \quad \text{a } t \rightarrow 0 \quad 5.11$$

$$\tau = \sum_{i=1}^n \tau_{ssi} \exp\left(\frac{t}{\lambda_{oi}} + \lambda_i \left(\frac{1}{\lambda_{oi}} - \frac{1}{\lambda_{ssi}}\right)\right) \quad \text{a } t \rightarrow \infty \quad 5.12$$

Para la relajación de esfuerzos multimodal, al graficar $\log \frac{\tau}{\tau_{ss}}$ vs tiempo de la ecuación 5.12 obtenemos la pendiente que es $1/\lambda_o$ que es un tiempo característico de relajación igual al tiempo de relajación de Maxwell y la ordenada al origen es $\lambda_i \left(\frac{1}{\lambda_{oi}} - \frac{1}{\lambda_{ssi}}\right)$ depende de las tres constantes de tiempos de relajación λ_o, λ y λ_{ss} de la que únicamente λ es una variable desconocida. Para expansiones multimodales las constantes de tiempos de relajación λ_{oi} y λ pueden evaluarse de manera sencilla.



Para el módulo de relajación de esfuerzos, esta prueba se realiza al aplicarle una deformación a una muestra inicialmente en reposo durante un tiempo. De las ecuaciones 5.2 y 5.4 obtenemos la siguiente solución analítica:

$$G(t) = \sum G_{oi} \exp\left(\frac{-t}{\lambda_{oi}} - \lambda_i \left(\frac{1}{\Delta t} - \frac{1}{\lambda_{oi}}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right)\right)\right) \quad 5.13$$

Donde Δt es el tiempo experimental del proceso de deformación. El valor numérico según las evidencias experimentales es alrededor de 0.05 s para varios sistemas. Los límites a tiempos cortos y largos de $G(t)$ pueden expresarse como:

$$G(t) = G_o \exp\left(-\frac{t}{\Delta t}\right) \quad \text{a } t \rightarrow 0 \quad 5.14$$

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_{oi} \exp\left(\frac{-t}{\lambda_{oi}} - \lambda_i \left(\frac{1}{\Delta t} - \frac{1}{\lambda_{oi}}\right)\right) \quad \text{a } t \rightarrow \infty \quad 5.15$$

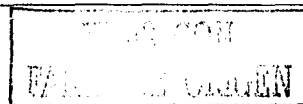
Cuando el tiempo de deformación es muy corto, la pendiente inicial es pronunciada y a tiempos largos consideramos un proceso de relajación con varios modo. Para casos donde el sistema es multimodal se emplea un método gráfico con la ecuación 5.15, al graficar $\log \frac{G(t)}{G_o}$ vs tiempo, se trazan diferentes líneas

con pendiente $\left(-\frac{1}{\lambda_o}\right)$ y la intersección $-\lambda \left(\frac{1}{\Delta t} - \frac{1}{\lambda_o}\right)$.

La ecuación 5.15 para una expresión unimodal:

$$G(t) = \left[G_o \exp\left(-\frac{t}{\lambda_o}\right) \right] \left[\exp\left(-\lambda \left(\frac{1}{\Delta t} - \frac{1}{\lambda_o}\right)\right) \right] = G_l h(\gamma) \quad 5.16$$

Donde $G(t)$ es el módulo de relajación lineal y $h(\gamma)$ es una función de amortiguamiento; para valores $\lambda \geq \Delta t$ la función disminuye, mientras que para valores de λ menores al tiempo de deformación, el módulo dependiente del tiempo se aproxima al límite viscoelástico lineal G_N .





La función de amortiguamiento está definida comúnmente como:

$$h(\gamma) = \exp(-K\gamma) \quad 5.17$$

Donde K es la coeficiente de amortiguamiento. En este caso el coeficiente de amortiguamiento es inversamente proporcional a la deformación.

Algunas veces, al incrementar la deformación, el módulo dependiente del tiempo se aproxima a la constante de intersección o al valor límite. En este caso, el coeficiente de amortiguamiento es inversamente proporcional a la deformación.

Para el inicio de flujo, donde un flujo se le somete a una rapidez de corte constante hasta alcanzar el equilibrio, tenemos dos expresiones numéricas derivadas de las ecuaciones 5.1-5.4, validas para tiempos cortos o largos:

$$\eta^+(t) = \sum_{i=1}^n G_{oi} \left[\frac{1}{\lambda_{\infty i}} \exp^{-t/\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_{oi}} \left(1 - \exp^{-t/\lambda_i} \right) \right]^{-1} \quad \text{a } t \rightarrow 0 \quad 5.19$$

$$\eta^+(t) = \sum_{i=1}^n G_{oi} \left[\frac{1}{\lambda_{\infty i}^2} \exp^{-2t/\lambda_i} + \gamma \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_{\infty i}} \right) \left(1 - \exp^{-2t/\lambda_i} \right) \right]^{-1/2} \quad \text{a } t \rightarrow \infty \quad 5.20$$

La ecuación 5.19 da una aproximación a tiempos cortos que representa la respuesta elástica del material, de ahí que el crecimiento de la η^+ es monótonico creciente, ya que la destrucción de la estructura es despreciable.

La ecuación 5.20 representa el experimento a tiempos largos, en este caso se tiende al estado estacionario, esto es, representa el equilibrio entre los procesos de destrucción y construcción de la estructura.



CAPITULO VI

RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 PRUEBAS DE VISCOSIDAD VS pH_{21,22}

Se realizaron pruebas de viscosidad a diferentes pH para conocer el comportamiento del espesante asociativo tipo HASE en presencia de un alcalinizante (hidróxido de potasio, KOH y 2-amino 2-metil 1-propanol, AMP). La figura 6.1 muestra el sistema 2% de Primal TT-935+Agua+KOH (0.5 M). La zona 1 finaliza en el punto de concentración de asociación crítica (comienzo de formación de micelas). La zona 2 se ubica en un intervalo de pH 6.9 a 7.7, se comprueba que existe mayor desarrollo de la molécula al interaccionar con el espesante (interacción polimero-solvente relacionada con el incremento sorpresivo de la viscosidad) hasta llegar a una viscosidad límite de 4 Pa·s a un pH alrededor 7.5. La molécula polimérica se protona y disocia de manera lenta, ya que presenta un fenómeno de gelación local (interacción solvente-solvente) que desaparece mediante agitación reaccionando los grupos hidróxilo con los grupos K⁺ (potasio) para formar la sal. Al momento de irse anclando en la molécula se observa un incremento de viscosidad que puede relacionarse con el aumento del volumen molecular por repulsión de cargas.

En el sistema HASE 2%+AMP (figuras 6.1) el comportamiento es típico (tres zonas): la zona 1 no presenta gelación local lo que indica que es buen disolvente, la concentración de asociación crítica se ubica en un pH de 7 a una viscosidad de 0.4 Pa·s. A pH superiores (7.2) comienza la interacción polimero-solvente (hinchamiento de la cadena polimérica) provocando un aumento de viscosidad que alcanza alrededor de 4.7 Pa·s. En la zona 3 no presenta cambio significativo de viscosidad hasta alcanzar la viscosidad límite (5 Pa·s). El incremento de la viscosidad en este sistema es mayor en comparación al anterior.

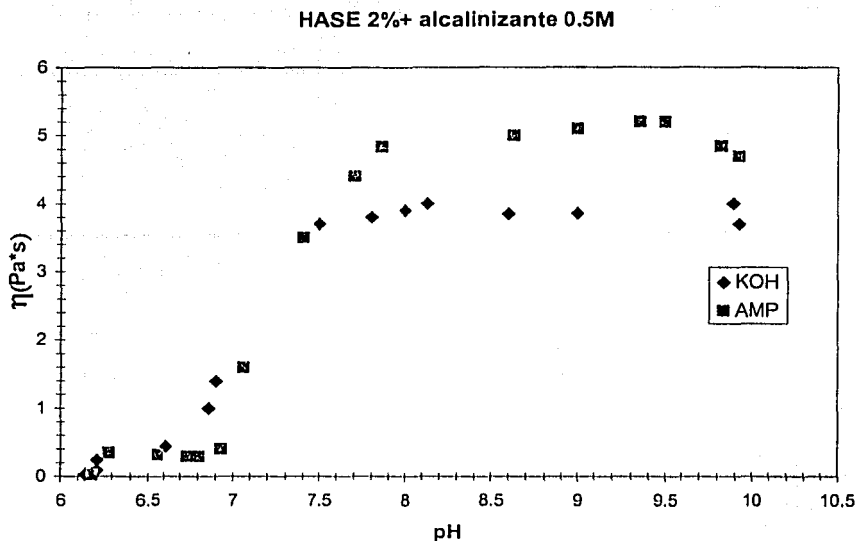


Figura 6.1 Comportamiento experimental de viscosidad vs pH con diferentes alcalinizantes (KOH y AMP)

Se decidió trabajar con el sistema HASE 2%+AMP, ya que la estabilidad de las propiedades se logra alcanzar en 1 semana. Al transcurso de las semanas las determinaciones de viscosidad cortante y la viscosidad compleja fueron prácticamente constantes, la parte newtoniana de ambos experimentos fué de 5.1 a un pH de 9.5. Para el sistema de HASE 2%+KOH, no se observó una estabilidad de las propiedades reológicas, ya que las determinaciones de viscosidad de corte y la viscosidad compleja se modifican al transcurso de las semanas en un intervalo de 3.5-4.2 a un pH de 9.5.

Estos resultados se comprueban con las evidencias experimentales de Tirtaatmadja, Colloid Polymer Sci., 1999, 277, 276-281.



6.2 ESPECTRO DE TIEMPOS DE RELAJACIÓN,

Los materiales reales están formados por elementos que tienen una sola viscosidad, pero esta tiene contribuciones de muchos modos. Porque los polímeros asociativos tienen una distribución de tamaños de moléculas de diferente peso molecular. Esta distribución está relacionada con el espectro de tiempos de relajación.

En este caso se elaboró un espectro de tiempos de relajación con el sistema HASE 2%+AMP 0.5M, considerando la ecuación 6.1 y se obtuvo el espectro de la figura 6.2, tomando en cuenta los modos respectivos de las viscosidades de flujo cortante y compleja.

$$H(\ln \lambda) = \frac{G_N}{\ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln \lambda - \ln \lambda_M)^2}{2(\ln \sigma)^2} \right] \quad 6.1$$

σ varianza

λ_M tiempo de relajación promedio

G_N módulo elástico

Se modelaron los sistemas de viscosidad cortante y viscosidad compleja, para obtener los modos correspondientes para cada experimento con un margen de error no mayor al 5%, el número de modos se seleccionaron previamente del espectro de la figura 6.2.

En la figura 6.3 se muestran los modos seleccionados para las viscosidades de flujo cortante y compleja.



HASE 2%+AMP 0.5M

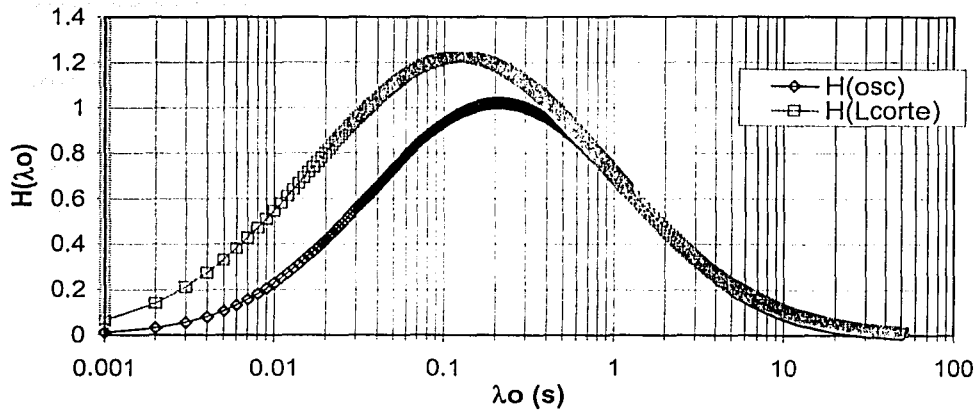


Figura 6.2 Espectro de tiempo de relajación teórico con la ecuación 6.1 para la viscosidad de cortante y la viscosidad compleja.

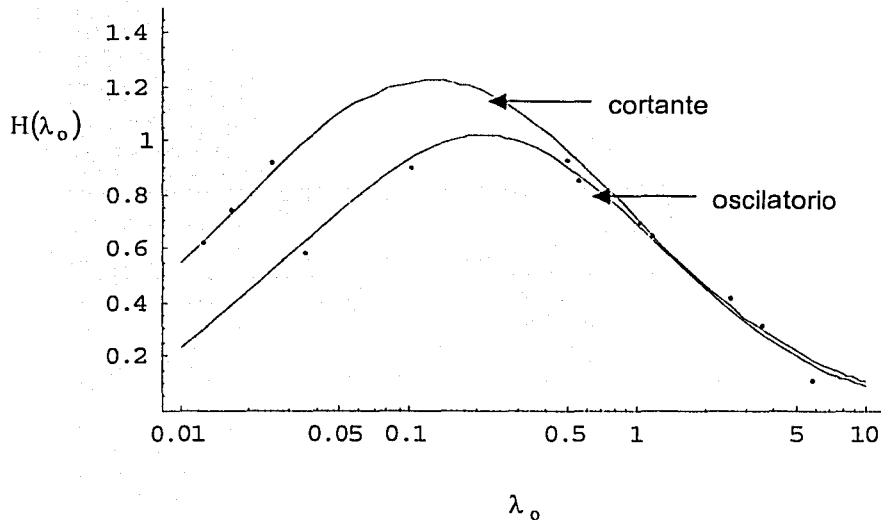
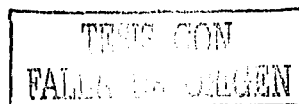


Figura 6.3 Espectro de tiempo de relajación de viscosidad de cortante— y viscosidad compleja—, con los modos seleccionados respectivamente ••.





6.3 FLUJO OSCILATORIO^{12,14,21}

En la figura 6.4 se representan los datos experimentales en un rango de temperatura de 5°C a 25°C, se observa que al aumentar la temperatura los puntos de cruce se desplazan hacia la derecha. Para el modelamiento de este sistema se realiza la curva maestra a una temperatura de referencia de 20°C.

La figura 6.5 presenta la curva maestra del sistema HASE+AMP 0.5M a diferentes temperaturas (temperatura de referencia 20°C). El sistema se modelo con un espectro de 10 tiempos de relajación de la figura 6.2, que modelan la curva del sistema con un error menor al 5% con las siguientes ecuaciones:

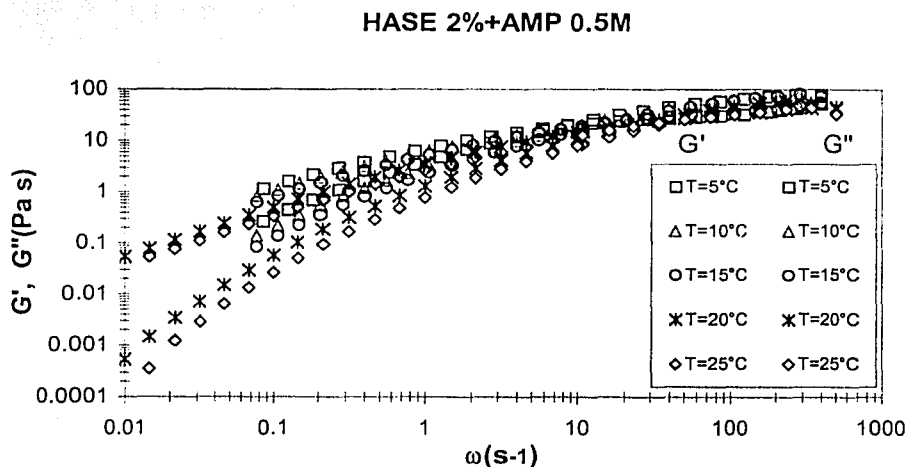
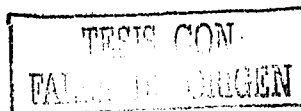


Figura 6.4 Curvas experimentales de módulo de almacenamiento y módulo de pérdida a diferentes temperaturas.





$$G'(w) = \sum_{i=1}^{10} G_{0i} \frac{w^2 \lambda_{oi}^2}{1 + w^2 \lambda_{oi}^2} = G_{01} \frac{w^2 \lambda_{o1}^2}{1 + w^2 \lambda_{o1}^2} + G_{02} \frac{w^2 \lambda_{o2}^2}{1 + w^2 \lambda_{o2}^2} + G_{03} \frac{w^2 \lambda_{o3}^2}{1 + w^2 \lambda_{o3}^2} + G_{04} \frac{w^2 \lambda_{o4}^2}{1 + w^2 \lambda_{o4}^2} + \dots$$

$$G''(w) = \sum_{i=1}^{10} G_{0i} \frac{w \lambda_{oi}}{1 + w^2 \lambda_{oi}^2} = G_{01} \frac{w \lambda_{o1}}{1 + w^2 \lambda_{o1}^2} + G_{02} \frac{w \lambda_{o2}}{1 + w^2 \lambda_{o2}^2} + G_{03} \frac{w \lambda_{o3}}{1 + w^2 \lambda_{o3}^2} + G_{04} \frac{w \lambda_{o4}}{1 + w^2 \lambda_{o4}^2} + \dots$$

Tabla 6.1 Modos del espectro de tiempos de relajación para las pruebas de flujo oscilatorio (puntos seleccionados de la figura 6.3)

G_{oi} (Pa)	λ_{oi} (s)
27	0.004
25	0.005
17	0.034483
9	0.1
1.9	0.49
0.7	1
0.56	1.162791
0.17	2.5
0.09	3.571429
0.02	6.882353



HASE 2%+AMP 0.5M

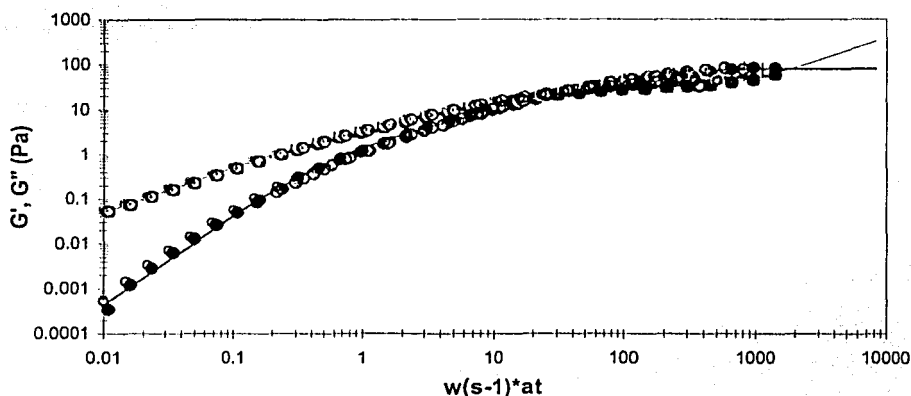


Figura 6.5 Curva maestra experimental de módulos de almacenamiento $\circ\circ\circ$ y pérdida $\bullet\bullet\bullet$ vs la predicción del modelo — .

6.4 VISCOSIDADES DE FLUJO CORTANTE Y OSCILATORIO_{2,11,19,24}

Para el sistema HASE 2%+AMP se presentan la viscosidad cortante y la viscosidad compleja como funciones de la rapidez de corte y la frecuencia. La viscosidad de flujo cortante muestra una región newtoniana a rapidez de corte inferiores de 0.6 s^{-1} , la viscosidad compleja presenta una región de viscosidad constante a frecuencias menores de 5 rad/s . Para rapidez de corte mayores de 1000 se observa que ambas viscosidades siguen la ley de potencia con una pendiente de -1 . En la figura 6.6 se observa que en la región donde sufre adelgazamiento al corte, las curvas de viscosidad compleja y viscosidad de corte no coinciden, lo cual indica que la regla de Cox-Merz no se cumplen.



VISCOSIDAD COMPLEJA

$$|\eta^*| = \frac{\sum_{i=1}^{10} \sqrt{G_i'^2 + G_i''^2}}{\omega}$$

VISCOSIDAD DE CORTE

Los modos se obtienen considerando el espectro y las siguientes ecuaciones:

$$\eta_{12} = \sum_{i=1}^{12} G_{oi} \frac{\left[1 + 4\lambda_{oi}^2 \dot{\gamma}^2\right]^{1/2} - 1}{2\lambda_{oi} \dot{\gamma}^2} = G_{o1} \frac{\left[1 + 4\lambda_{o1}^2 \dot{\gamma}^2\right]^{1/2} - 1}{2\lambda_{o1} \dot{\gamma}^2} + G_{o2} \frac{\left[1 + 4\lambda_{o2}^2 \dot{\gamma}^2\right]^{1/2} - 1}{2\lambda_{o2} \dot{\gamma}^2} + \dots$$

Tabla 6.2 Modos del espectro de tiempos de relajación para las pruebas de flujo cortante

G_{oi} (Pa)	λ_{oi} (s)
90	0.003125
70	0.00555556
65	0.00769231
50	0.0125
45	0.01666667
37	0.02325581
1.58	0.55555556
0.17	2.5
0.09	3.57142857
0.02	6.88235294
90	0.003125
70	0.00555556



HASE 2%+AMP 0.5M

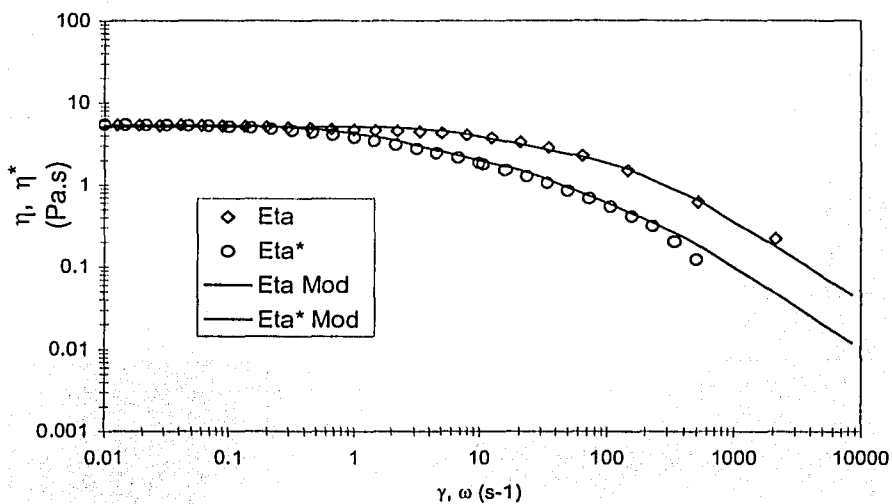


Figura 6.6 Datos experimentales de flujo cortante $\diamond\diamond$ y flujo oscilatorio $\circ\circ\circ$ vs la predicción del modelo — .

6.5 RELAJACIÓN DE ESFUERZOS_{2,11,19,24}

La prueba de relajamiento de esfuerzos, consiste en aplicar una rapidez de corte a la muestra hasta alcanzar el equilibrio, repentinamente se cesa el movimiento y se mide el decaimiento del esfuerzo.

Con la ecuación 5.12, se obtienen la pendiente y la ordenada al origen para obtener los modos del espectro de tiempos (ver capítulo anterior).



$$\frac{\tau}{\tau_{ssi}} = \sum_{i=1}^6 \exp(-G_{oi}(\varphi_{oi}t + \lambda(\varphi_{ssi} - \varphi_{oi})(1 - \exp(-t/\lambda_i)))$$

$$\ln(\tau) = \sum_{i=1}^6 \tau_{ssi} \left[-\frac{t}{\lambda_{oi}} - \lambda_i \left(\frac{1}{\lambda_{ssi}} - \frac{1}{\lambda_{oi}} \right) (1 - \exp(-t/\lambda_i)) - \frac{t}{\lambda_{oi}} - \lambda_i \left(\frac{1}{\lambda_{ssi}} - \frac{1}{\lambda_{oi}} \right) (1 - \exp(-t/\lambda_i)) \right]$$

Tabla 6.3 Modos para las pruebas de relajación de esfuerzos

λ_o (s)	λ (s)	λ_{ss} (s)	τ_{ssi} (Pa)
1.1655	0.6	0.2	0.0788
1.2891	0.63	0.2	0.3775
1.8953	0.7	0.2	4.008
2.5428	0.8038	0.2	4.967
2.832	0.809	0.2	8.805
2.8744	0.81	0.2	8.9

En la figura 6.7 se observa que para rapidez de corte menores de 0.5 s⁻¹ aproximadamente, la relajación de esfuerzos es monoexponencial, el esfuerzo normalizado coincide con los datos experimentales. Para rapidez de corte mayores que 0.5 s⁻¹, las curvas de relajación no son monoexponenciales. Primero decaen rápidamente, luego pasan por una región de transición y finalmente decaen más lentamente. Los tiempos de relajación lento y rápido, se pueden obtener con las pendientes y ordenadas de las curvas de relajación. El tiempo de relajación rápido es muy sensible a la rapidez de corte aplicada en estado estacionario, esto es, depende del estado de la fluidez previo a la relajación.

Por otro lado, el tiempo de relajación lento es independiente del estado estacionario previo a la relajación y se puede interpretar como el tiempo de relajación de Maxwell. Por lo tanto, a tiempos largos se tienen pendientes paralelas cuya ordenada al origen es función de la magnitud de G_o , λ_o , λ .

El modelo predice un decaimiento monoexponencial cuando la rapidez de corte aplicada es menor que 0.01 s⁻¹ y un decaimiento que no es monoexponencial con



dos tiempos de relajación a tiempos cortos y a tiempos largos, cuando la rapidez aplicada excede este valor (figura 6.8).

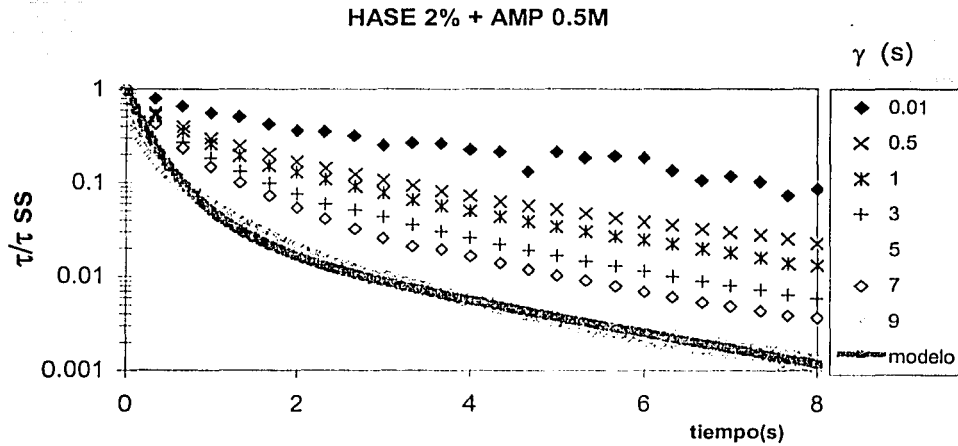


Figura 6.7 Datos experimentales de las pruebas de relajación de esfuerzos a diferentes rapidez de corte vs la predicción del modelo multimodal

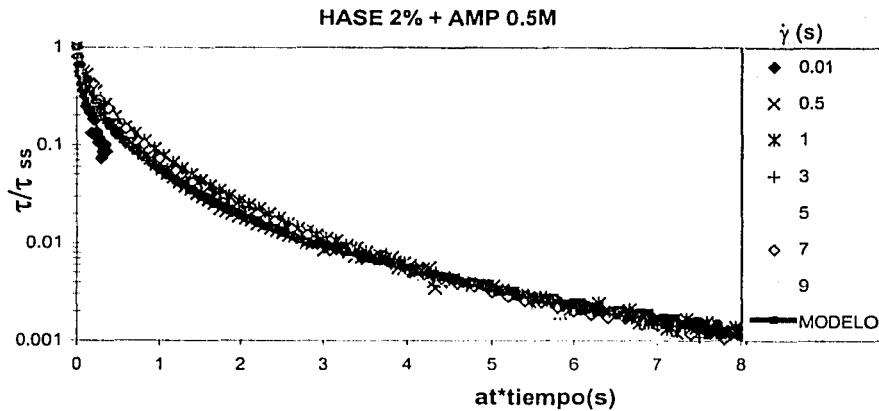
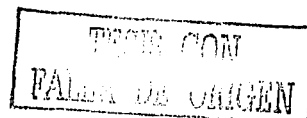


Figura 6.8 Curva maestra de relajación de esfuerzos (rapidez de corte de referencia 9 s^{-1}) vs la predicción del modelo multimodal.





6.6 INICIO DE FLUJO_{2,11,19,21,24}

En esta prueba el fluido es sometido a un flujo cortante simple manteniendo la rapidez de corte constante en función del tiempo hasta que alcance el estado estacionario.

La aproximación a tiempos cortos representa la respuesta elástica del material, de ahí que el coeficiente de crecimiento del esfuerzo sigue un comportamiento monótono creciente debido a que la destrucción de estructura es despreciable. Y para tiempos largos tiende al estado estacionario, donde representa el equilibrio entre los procesos de destrucción y de construcción de estructura.

$$\frac{\tau(t)}{\tau_{ss}} = \frac{\eta(t)}{\eta_{ss}} = \frac{\lambda(t)}{\lambda_{ss}}$$

A tiempos cortos

$$\varphi(t) = \sum_{i=1}^6 \varphi_{oi} + (\varphi_{\infty i} - \varphi_{oi}) \exp(-t/\lambda_i)$$

$$\frac{1}{\lambda(t)} = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{\lambda_{oi}} + \left(\frac{1}{\lambda_{\infty i}} - \frac{1}{\lambda_{oi}} \right) \exp(-t/\lambda_i) + \frac{1}{\lambda_{oi}} + \left(\frac{1}{\lambda_{\infty i}} - \frac{1}{\lambda_{oi}} \right) \exp(-t/\lambda_i)$$

A tiempos largos

$$\varphi(t) = \sum_{i=1}^6 \left[\varphi_{\infty i}^2 \exp(-2t/\lambda_i) + k \lambda \varphi_{\infty i} \gamma^2 (1 - \exp(-2t/\lambda_i)) \right]^{1/2}$$

$$\frac{1}{\lambda(t)} = \sum_{i=1}^6 \left[\frac{1}{\lambda_{\infty i}^2} \exp(-2t/\lambda_i) + \frac{1}{G_{oi}} \frac{\lambda_i}{\lambda_{\infty i}} \gamma^2 (1 - \exp(-2t/\lambda_i)) \right]^{1/2}$$

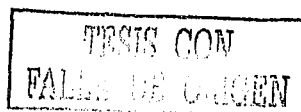


Tabla 6.4 Modos para las pruebas de relajación de esfuerzos (pendiente y ordenada al origen)

λ_0 (s)	λ (s)	λ_∞ (s)	G_0 (Pa)
1.1655	0.6	0.2	0.01
1.2891	0.63	0.3	0.02
1.8953	0.7	0.4	0.05
2.5428	0.8038	1.275	0.07
2.832	0.809	1.5	0.17
2.8744	0.81	1.6	1.47

En la figura 6.9 a y b se muestra la gráfica de la influencia de la rapidez de corte, se mantienen constantes las constantes del modelo. Se observa que para rapidez de corte pequeñas $\dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$, el crecimiento del esfuerzo con el transcurso del tiempo es monótono (comportamiento Maxwelliano). Para rapidez de corte intermedias presenta un máximo en $3 < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$, el cual incrementa con el aumento de la rapidez de corte; sin embargo muestra un mínimo que se incrementa con la rapidez de corte aplicada hasta un valor máximo y luego decrece hasta desaparecer a una velocidad alta $100 < \dot{\gamma} < 200 \text{ s}^{-1}$. El máximo desaparece conforme aumenta la rapidez de corte $\dot{\gamma} > 500 \text{ s}^{-1}$.

Para intervalos mayores a 15 s, se observa un comportamiento no lineal, que concuerda con los datos obtenidos en la prueba flujo, los valores de viscosidad de corte son similares al inicio de flujo a tiempos mayores de 5 s, con un error menor al 5%.



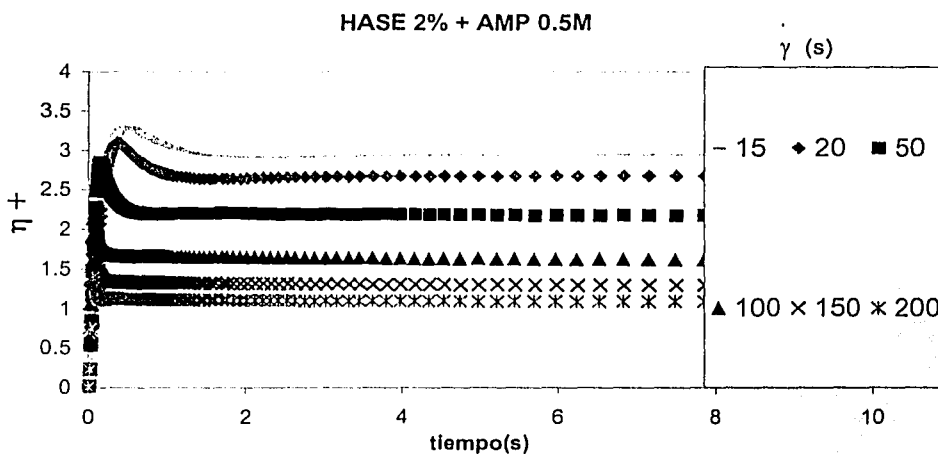
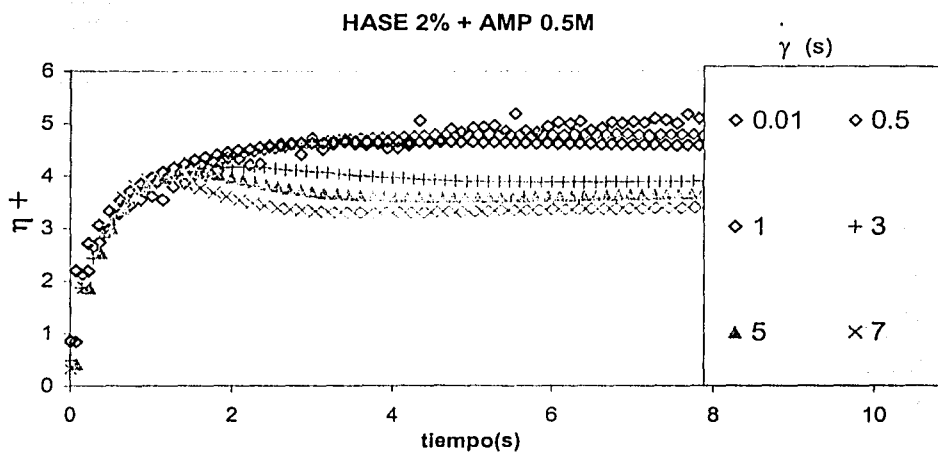


Figura 6.9 Datos experimentales de inicio de flujo del sistema HASE 2%+AMP 0.5M a) $\dot{\gamma} < 7 \text{ s}^{-1}$ y b) $\dot{\gamma} > 7 \text{ s}^{-1}$



En la figura 6.10 el inicio de flujo vs deformación $\gamma = (\dot{\gamma} * \text{tiempo})$, se observa que el máximo se localiza entre 1.4-2 unidades de deformación. Sin embargo para rapidez de corte mayores a 3 el máximo se desplaza hasta 5 unidades de deformación.

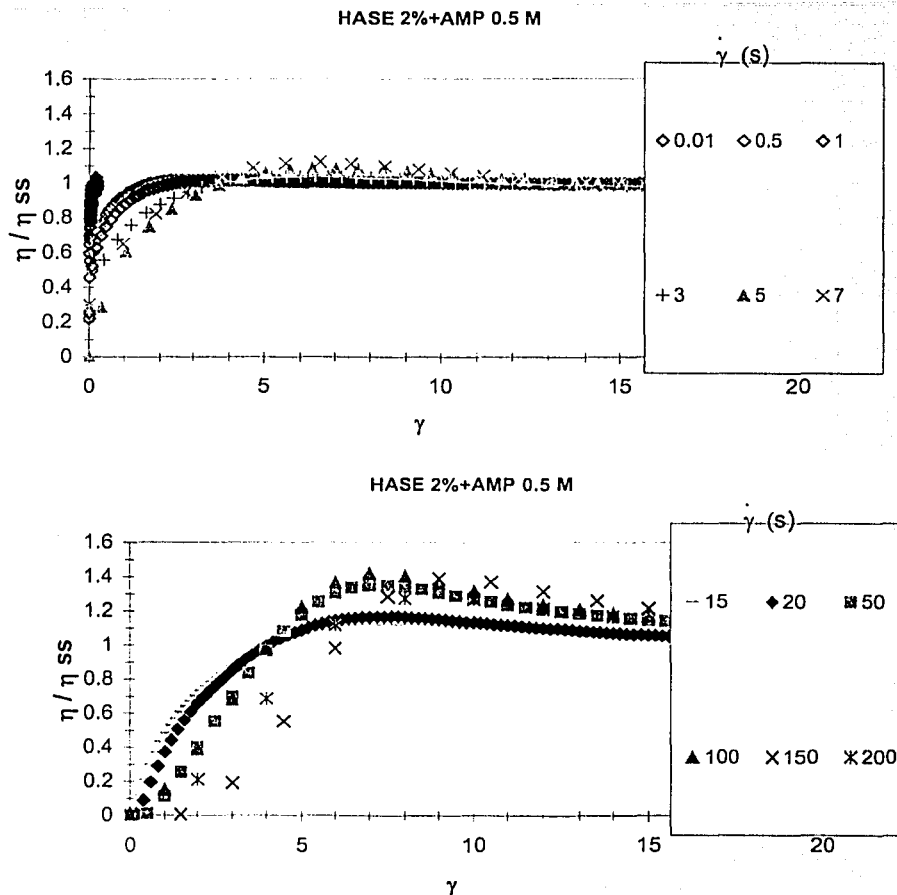


Figura 6.10 Viscosidad normalizada vs deformación a) $\dot{\gamma} < 7 \text{ s}^{-1}$ y b) $\dot{\gamma} > 7 \text{ s}^{-1}$



Al graficar viscosidad normalizada $\left(\frac{\eta}{\eta_{ss}}\right)$ vs tiempo, se observa en la figura 6.11, que a bajas rapidez de corte $\dot{\gamma} < 3 \text{ s}^{-1}$ no se presenta un máximo, conforme aumenta la rapidez de corte el punto máximo crece y se desplaza hacia la derecha $3 < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$, a rapidez de corte mayores a $100 < \dot{\gamma} < 200 \text{ s}^{-1}$, presenta un valor máximo y un mínimo, el máximo desaparece totalmente a rapidez de corte mayores de 500 s^{-1} .

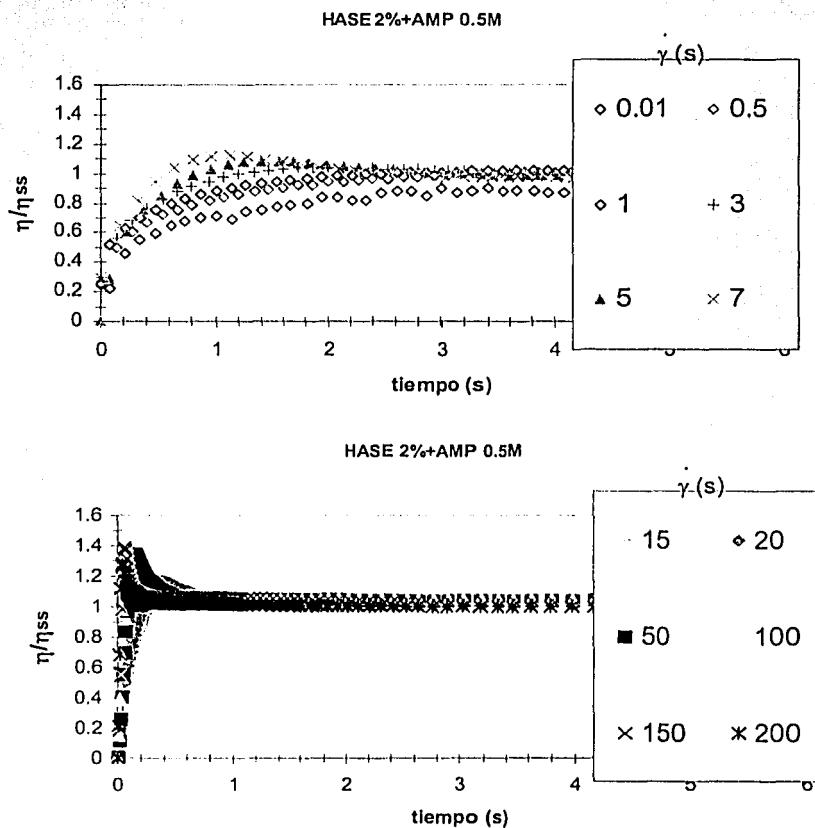


Figura 6.11 Viscosidad normalizada vs tiempo a) $\dot{\gamma} < 7 \text{ s}^{-1}$ y b) $\dot{\gamma} > 7 \text{ s}^{-1}$



6.7 MÓDULO DE RELAJACIÓN G(T)_{2,11,24}

En esta prueba la muestra está inicialmente en reposo, súbitamente sea deformada manteniendo la deformación por un periodo breve, t_1 , deteniendo a continuación el flujo en forma repentina y permitiendo que el esfuerzo relaje (figura 6.12)

Las ecuaciones para el modelo multimodal son:

$$G(t) = \sum_{i=1}^6 G_{oi}(t) \exp(-G_{oi}(\varphi_{oi}t + \lambda(\varphi(t_0) - \varphi_{oi})(1 - \exp(-t/\lambda_i)))$$

$$G(t) = \sum_{i=1}^6 G_{oi} \exp(-G_{oi}(\varphi_{oi}t + \lambda_i(\varphi(t_0) - \varphi_{oi})(1 - \exp(-t/\lambda_{ij}))) + G_{oi} \exp(-G_{oi}(\varphi_{oi}t + \lambda_i(\varphi(t_0) - \varphi_{oi})(1 - \exp(-t/\lambda_i)))$$

$$G(t) = \sum_{i=1}^6 G_{oi} \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i} + \lambda_i \left(\frac{1}{\lambda(t_0)} - \frac{1}{\lambda_{oi}}\right) (1 - \exp(-t/\lambda_{ij}))\right) + G_{oi} \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i} + \lambda_i \left(\frac{1}{\lambda(t_0)} - \frac{1}{\lambda_{oi}}\right) (1 - \exp(-t/\lambda_i))\right)$$

Tabla 6.5 Modos para las pruebas de módulo de relajación de esfuerzos (pendiente y ordenada al origen)

λ_o (s)	λ (s)	G_o (Pa)
0.017	0.122	0.02
0.025	0.142	0.09
0.197	0.388	0.17
0.437	0.391	1.58
0.833	0.529	37
2.857	0.564	45
3.333	0.622	50

En la figura 6.12 se muestra el módulo de relajación en función del tiempo, para una solución HASE 2%+AMP 0.5M medido a 20°C, después de una deformación instantánea. Se observa que para todo el sistema a diferentes deformaciones presenta el mismo comportamiento, las curvas se modelaron con un espectro de tiempos de relajación.

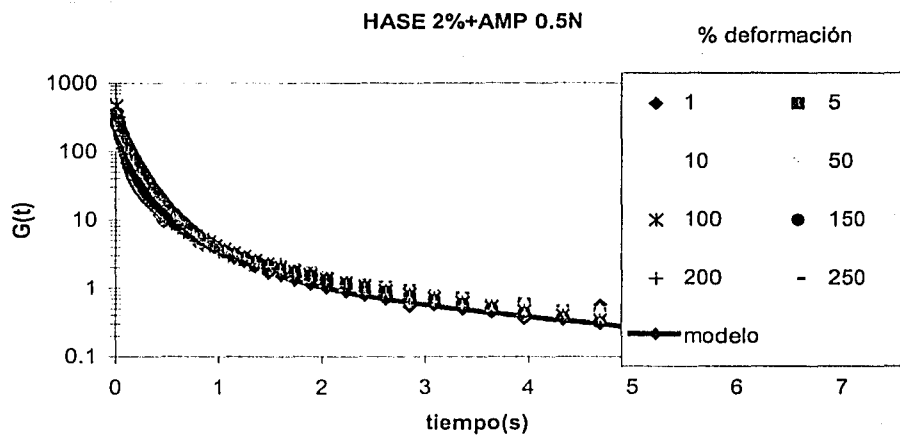


Figura 6.12 Datos experimentales del Módulo de relajación en comparación al modelo multimodal teórico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



CONCLUSIONES

- ✦ Las gráficas de espesantes asociativos HASE 2%+alcalinizante muestra las tres zonas típicas: la zona I a bajos pH no presenta cambios significativos de la viscosidad. La zona II comienza un cambio drástico de viscosidad y la zona III se representa por una viscosidad límite.
- ✦ Se determinó experimentalmente la viscosidad cortante y la viscosidad compleja del sistema HASE 2%+AMP 0.5M en función del tiempo (semanas) y no se observó un cambio apreciable, estas pruebas demuestran una mayor estabilidad del sistema.
- ✦ Los datos experimentales de viscosidad cortante y viscosidad compleja no sigue la regla de Cox Merz.
- ✦ El modelo predice cuantitativamente la relajación de esfuerzos para $\dot{\gamma} > 0.1 \text{ s}^{-1}$, empleando un solo espectro de relajación.



-
- ✦ La máxima rapidez de deformación se lleva a cabo en un intervalo de 6-7 s⁻¹.
 - ✦ Los módulos de relajación de esfuerzos muestran el mismo comportamiento experimental sin cambios, en todos los intervalos de deformación.
 - ✦ Los resultados obtenidos para la validación del modelo multimodal propuesto son buenos considerando el espectro de tiempos de relajación del sistema.
 - ✦ El modelo unimodal de Fernando Bautista₂₅ se empleó como base para proponer un modelo multimodal.

RECOMENDACIONES

Con base a los estudios experimentales se sugiere lo siguiente:

- ✦ Proponer el mismo estudio con otros espesantes asociativos para corroborar el modelo propuesto.
- ✦ Estudiar el comportamiento de este sistema con un tercer componente tensoactivo para un mejor control de las propiedades reológicas.
- ✦ Adicionar un cuarto componente para observar el cambio de las propiedades del sistema para reemplazar el espesante convencional (HEC) por el espesante asociativo (HASE) en pinturas y en recubrimientos.



APÉNDICE I

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Aubry T. and Moan M., Rheological behavior of a hydrophobically associating water soluble polymer, *J. Rheol.* 1994, 38(6), 1681-1692.
- 2 Bautista F., Santos J., Puig J., Manero O., Understanding thixotropic and anti-thixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions I *Model*, 1999, 80, 93-113.
- 3 English R., Raghavan S., Jenkins R., Khan S., Associative polymers bearing n-alkyl-hydrophobes rheological evidence for microgel like behavior, *J. Rheol.*, 1999, 43(5), 1175-1194.
- 4 English R., H., Jenkins R., et. al. Solution of a hydrophobically modified alkali-soluble associative polymer, *J. Rheol.*, 1997, 41(2), 427-444.
- 5 Hulden M., A new class of alkali swellable associative thickeners, *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1994, 82, 263-277.
- 6 Kaczmarek Philip, Tarnng Ming-Ren, Ma Zeying,-et al. Surfactant and Salinity influences on associative thickener aqueous solution rheology, *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 147, 39-53.
- 7 Kastner U., The impact of rheological modifiers on water-borne coatings, *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering aspects*, 2001, 183/185, 805-821.
- 8 Krister Thuresson, Effect of hydrophobic modification of a nonionic cellulose derivative of the interaction with surfactants rheology, *J. Phy. Chem. B.*, 1997, 101, 6450-6459.
- 9 Maestro A., González C., Gutiérrez J., Rheological behavior of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose solutions: A linear viscoelastic model , *J. Rheol.*, 2002, 46(1), 127-143.



-
- 11 Manero O., Bautista F., Soltero J., Puig J., Dynamics of worm-like micelles: the Cox Merz rule, *J. Non-newtonian Fluid Mechanics*, 2002, 106, 1-15.
 - 12 Pham, Polymeric and Colloidal modes of relaxation latex dispersions containing associative triblock copolymers, *J. Rheol.*, 1999, 43(6), 1599-1615.
 - 13 Rohm and Haas company, *Polymer Resins and Monomers*, 1986, United States.
 - 14 Seng W., Tam K., Jenkins R., Rheological properties of model alkali soluble associative (HASE) polymer in ionic and nonionic surfactant solutions, *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering aspects*, 1999, 154, 365-382.
 - 15 Seung Kil, Sulfonamide based pH-sensitive polymeric micelles: physicochemical characteristics and pH-dependent aggregation, *Colloid and Surfaces: Physicochemical Engineering Aspects*, 2003, 214, 49-59.
 - 16 Sharon P., Yetka A., Winnik M., Effect of surfactant on viscoelasticity and shear thickening in aqueous solutions of hydrocarbon end capped poly(ethylene oxide), *J. Rheol.*, 2002, 46(2), 339-350.
 - 17 Tam K., Guo L., Jenkins R., Bassett D., Viscoelastic properties of hydrophobically modified alkali soluble emulsion in salt solutions, *Polymer*, 1999, 40, 6369-6379.
 - 18 Tam K., Jenkins R., Winnik A., Bassett D., A structural model of hydrophobically modified urethane -ethoxylate (HEUR) associative polymers in shear flows, *Macromolecules*, 1997, 30, 4149-4159.
 - 19 Tan H., Tam K., Jenkins R., Relaxation spectra and viscoelastic behavior of a model hydrophobically modified alkali-soluble emulsion (HASE) polymer in salt/SDS solution., *J. of colloid and interface science*, 2000, 231, 52-58.
 - 20 Tirtaatmadja V., Tam K., Jenkins R., Effects of temperature on flow dynamics of a model HASE associative polymer in nonionic surfactant solution, *Langmuir*, 1999, 15, 7537-7545.



-
- 21 Tirtaatmadja V., Tam K., Jenkins R., Rheological properties of model Alkali-soluble associative HASE polymers: Effects of Varying hydrophobe chain length, 1997, 30, 3270-3282.
 - 22 Tirtaatmadja V., Tam K., Jenkins R., Stability of a model alkali-soluble associative polymer in presence of a weak and strong base, *Colloid Polymer Sci.*, 1999, 277, 276-281.
 - 23 Tirtaatmadja V., Tam K., Jenkins R., Superposition of oscillations o steady shear flow as a technique for investigating the structure of associative polymers, *Macromolecules*, 1997, 30, 1426-1433.
 - 24 Ng W., Tam K., Jenkins R., Evaluation of intrinsic viscosity measurements of hydrophobically modified polyelectrolyte solutions, *European Polymer Journal*, 1999, 35, 1245-1252.
 - 25 Bautista Rico Fernando, Tesis Doctoral: Modelado del comportamiento complejo de soluciones de micelas elongadas y cristales líquidos liotrópicos, Universidad de Guadalajara, 1999.
 - 26 Ferry John, et al., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, 1967, United States.
 - 27 Glass Edward, et al., *Associative Polymer in aqueous solutions*, American Chemical Society, Vol 765, 2000.
 - 28 Macosko Christopher et al., *Rheology, Principles, measurement and applications*, Wiley-VCH, 1994, United States.
 - 29 Schulz P., et. al, *Polymer as rheological modifiers*, American Chemical Society, Vol 462, 1991.
 - 30 Barnes H., Hutton J., Walters K., *An introduction to rheology*, Elsevier Science, 1989, sexta edición, United States.



APÉNDICE II

TENSIÓN SUPERFICIAL DE EQUILIBRIO

Los datos de tensión superficial se obtuvieron en un tensiómetro de placas de Whilhemy. El sistema que se determinó fue HASE X%+AMP 0.5M en un intervalo de 0 a 2% a un pH fijo de 9.5.

Los sistemas convencionales siguen un comportamiento tipo isoterma de adsorción de Gibbs, que se emplea para determinar la cantidad de componentes adsorbidos en la interfase. En este caso no se conoce el peso molecular real del Primal TT-93, por lo que se propone el análisis de tensión superficial para conocer el área superficial del grupo hidrófobo. El tratamiento matemático se realizó mediante la ecuación de estado no ideal de tipo van der Waals, en la ecuación de Volmer, el factor de área se modifica por un factor volumétrico:

$$\pi(A - A_0) = RT$$

Donde A_0 es el área superficial por mol de soluto a condiciones de saturación superficial. En términos de la adsorción relativa, la ecuación anterior puede expresarse como:

$$\Gamma = \frac{X}{RT} \left(\frac{d\pi}{dc} \right)$$

Combinando la ecuación de adsorción de Gibbs con la ecuación de Volmer y las condiciones de equilibrio:

$$RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_m} = RT d(\ln(c))$$

Donde Γ_m es la superficie en exceso, R es la constante de gases, T es la temperatura, c es la concentración (% en peso).

La máxima superficie en exceso puede calcularse experimentalmente graficando $\ln\left(\frac{\pi}{c}\right)$ vs π , el inverso de la pendiente es el inverso $\Gamma_m RT$ y la ordenada al origen



es $\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)$ a dilución infinita. De la gráfica se obtiene el área que ocupa una molécula en la superficie, que se obtiene con el inverso de la adsorción:

$$A_{\min} = \frac{1}{\Gamma}$$

La concentración de asociación crítica (CAC) se puede determinar con la intersección entre la línea descendiente y la línea vertical como se puede observar en la figura 1. De acuerdo con la isoterma de adsorción de Gibbs, la disminución de la pendiente esta relacionada con la adsorción, hasta llegar a un punto constante, donde es el punto de máxima adsorción.

La acumulación de polímero en la superficie presenta una disminución microscópica de la tensión superficial. La actividad superficial de la macromolécula depende de las cadenas hidrofóbicas y del contenido de grupos carboxilo del macromonomero.

Traube^{John-Texter} encontró un número similar de moléculas absorbidas por unidad de área, con lo que se puede contrastar la superficie en exceso obtenida para los nonil fenoles y la calculada para el Primal TT-935. Los resultados de tensión superficial obtenidos con el método de anillo de DuNouy y analizados utilizando el modelo de Volmer permitieron demostrar que el Primal TT-935, se comporta como un tensoactivo de alto peso molecular. Y que presenta un área superficial en

exceso de 30 a $45 \frac{\text{Å}^2}{\text{mol}}$.

Los resultados de la literatura indican que el macromonomero junto a la cadena de polímero tienden a tomar una conformación más esférica ya que esta permite al polímero evitar las fuerzas repulsivas generadas entre la cadena hidrofóbica del macromonomero y el creciente número de iones en solución. Como consecuencia el radio hidrodinámico del asociativo se reduce y en la medida en que el macromonomero no esta expuesto al seno de la solución disminuye dramáticamente el efecto viscoso del polímero.

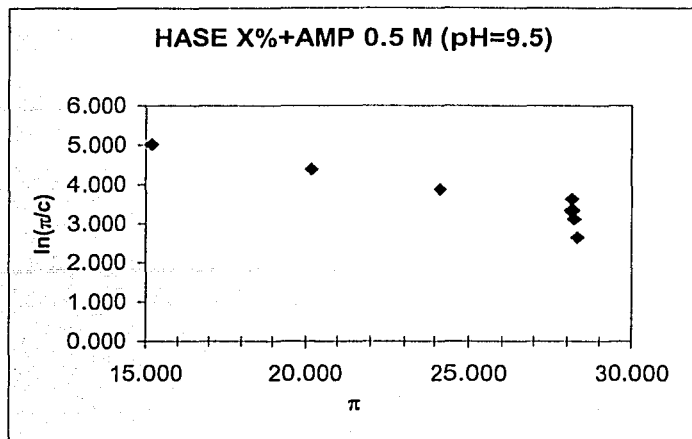


figura 1 Comportamiento de la presión superficial a diferentes concentraciones del primal TT-935, para obtener el área superficial.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



APÉNDICE III

La ecuación 5.4 se obtiene a partir de las ecuaciones 5.1-5.3

$$\underline{\underline{\sigma}} + \frac{\eta}{G_0} \underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{\sigma}} = 2 \eta \left(\underline{\underline{D}} + \lambda_j \underline{\underline{D}} \right) \quad \text{A 1.1}$$

$$\frac{d\eta^{-1}}{dt} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta} \right) + k \left(\frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta} \right) (\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}}) \quad \text{A 1.2}$$

Considerando un estado estacionario, la ecuación A 1.2

$$0 = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta} \right) + k \left(\frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta} \right) (\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}}) \quad \text{A 1.3}$$

multiplicando por $\eta_0 \lambda$

$$0 = \eta_0 \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta} \right) + k \lambda \eta_0 \left(\frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta} \right) (\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}}) \quad \text{A 1.4}$$

rearrreglando la ecuación A 1.4

$$0 = \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta} \right) + k \lambda \left(\frac{\eta_0}{\eta_\infty} - \frac{\eta_0}{\eta} \right) (\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}}) \quad \text{A 1.5}$$

$$\lambda_0 = \frac{\eta_0}{G_0} \quad \text{A 1.6}$$

$$\lambda_\infty = \frac{\eta_\infty}{G_\infty} \quad \text{A 1.7}$$

Sustituyendo la ecuación A 1.6, A 1.7 en A 1.5.



$$0 = \left(1 - \frac{\eta_o}{\eta}\right) + k \lambda \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_\infty} - \frac{\eta_o}{\eta}\right) (\underline{\sigma} : \underline{D}) \quad \text{A 1.8}$$

Factorizando $\frac{\eta_o}{\eta}$

$$\frac{\eta_o}{\eta} (1 + k \lambda (\underline{\sigma} : \underline{D})) = 1 + k \lambda \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_\infty}\right) (\underline{\sigma} : \underline{D}) \quad \text{A 1.9}$$

Despejando $\frac{\eta_o}{\eta}$ de la ecuación A 1.9

$$\frac{\eta_o}{\eta} = \frac{\left(1 + k \lambda \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_\infty}\right) (\underline{\sigma} : \underline{D})\right)}{\left(1 + k \lambda (\underline{\sigma} : \underline{D})\right)} \quad \text{A 1.10}$$

$$A = \frac{\eta_o}{\eta} \quad \text{A. 1.11}$$

multiplicando por $\frac{\eta_o}{\eta}$ la ecuación A 1.1

$$\frac{\eta_o}{\eta} \underline{\sigma} + \frac{\eta_o}{\eta} \frac{\eta}{G_o} \underline{\sigma}^\nabla = \frac{\eta_o}{\eta} 2 \eta \left(\underline{D} + \lambda_j \underline{D}^\nabla\right) \quad \text{A 1.12}$$

considerando la ecuación

$$A \underline{\sigma} + \frac{\eta_o}{G_o} \underline{\sigma}^\nabla = 2 \eta_o \left(\underline{D} + \lambda_j \underline{D}^\nabla\right) \quad \text{A 1.13}$$

sustituyendo la ecuación A 1.10 en A 1.13, obtenemos la ecuación general

$$\frac{1 + k \lambda \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_\infty}\right) (\underline{\sigma} : \underline{D})}{\left(1 + k \lambda (\underline{\sigma} : \underline{D})\right)} \underline{\sigma} + \frac{\eta_o}{G_o} \underline{\sigma}^\nabla = 2 \eta_o \left(\underline{D} + \lambda_j \underline{D}^\nabla\right) \quad \text{A 1.14}$$



APÉNDICE IV

PROPIEDADES DE LOS MATERIALES_{COLE PARMER}

Hidróxido de sodio (Baker Analyzed)

Fórmula condensada NaOH, peso molecular 40g/gmol, $\rho_{25^{\circ}\text{C}}=2.13\text{g/cm}^3$, grageas de color blanco, higroscópico y corrosivo, se utiliza para neutralizar ácidos y bases, para la elaboración de jabones.

Hidróxido de potasio (Química JVC)

Fórmula condensada KOH, peso molecular de 56g/gmol, $\rho_{25^{\circ}\text{C}}=2.13$, polvo o grageas de color blanco o ligeramente amarillo, muy higroscópico, se emplea como removedor de barniz y pinturas, es menos corrosivo que el hidróxido de sodio.

Trietanol amina (Baker Analyzed)

Fórmula condensada $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, peso molecular de 149.19g/gmol, $\rho_{25^{\circ}\text{C}}=1.124$, líquido viscoso traslúcido, muy higroscópico, ligero olor amoniacal, se torna café cuando es expuesto al aire y luz, se utiliza en la manufactura de resinas sintéticas

Amino metil propanol (Aldrich)

Fórmula condensada $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$, peso molecular 89.14g/gmol, $\rho_{20^{\circ}\text{C}}=0.934$, líquido de color transparente con ligero olor amoniacal, se emplea como alcalinizante.



APÉNDICE IV

SIMBOLOGÍA

η	Viscosidad de corte
φ	Fluencia cortante
φ_0	Fluencia en el límite de velocidad a corte cero
φ_∞	Fluencia en el límite de velocidad de corte altas
σ	Escalar del esfuerzo cortante
$\underline{\underline{\sigma}}$	Tensor de esfuerzos
$\text{tr} \underline{\underline{\sigma}}$	Traza del tensor de esfuerzos
$\underline{\underline{\Sigma}}$	Tensor de esfuerzos generalizado
$\underline{\underline{\nabla \Sigma}}$	Derivada del tensor de esfuerzos generalizado
N_1	Primera diferencia de esfuerzos normales
t	Tiempo
τ_d	Tiempo de relajación de esfuerzos
τ_c	Tiempo de reconstrucción de la estructura o tiempo de relajación del parámetro estructural
$\hat{\tau}$	Tiempo de relajación de esfuerzos generalizado
γ	Deformación
γ_r	Deformación del resorte
γ_a	Deformación del amortiguador
$\underline{\underline{D}}$	Tensor de velocidad de deformación
\underline{v}	Vector velocidad
$\dot{\gamma}$	Rapidez de corte



G_0	Módulo elástico a altas frecuencias
G''	Módulo viscoso
G'	Módulo elástico
G^*	Módulo complejo
w	Frecuencia
X	Parámetro estructural
Ξ	Función generalizada de la estructura
F	Función de construcción
H	Función de destrucción
L	Reformación de la estructura debida al flujo
k	Constante de destrucción de la estructura
m	Exponente de la ley de la potencia
b	Constante de ajuste del modelo de Williams
n_0	Número de puntos estructurales a tiempo cero
n	Número de puntos estructurales a tiempo t