



**FACULTAT DE QUÍMICA
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA**

TESIS DOCTORAL

**REOLOGÍA DE ESPESANTES CELULÓSICOS
PARA PINTURAS AL AGUA:
MODELIZACIÓN Y MECANISMO
DE ESPESAMIENTO ASOCIATIVO**

Alicia Maestro Garriga
Barcelona, Diciembre de 2002

Programa de doctorado de Ingeniería Química Bienio 1998-2000

Memoria presentada por Alicia Maestro Garriga, Ingeniera Química, para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química.

Alicia Maestro Garriga

La presente Tesis ha sido realizada en el Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia de la Universitat de Barcelona, bajo la dirección del Dr. José M^a Gutiérrez González y la Dra. Carmen González Azón, los cuales autorizan su presentación:

Dr. José M^a Gutiérrez González

Dra. Carmen González Azón

Barcelona, Diciembre de 2002

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. OBJETIVOS Y ALCANCE.....	5
2. INTRODUCCIÓN.....	9
2. 1. Reología.....	9
<u>2. 1. 1. Viscosidad de flujo estacionario.....</u>	15
<u>2. 1. 2. Tixotropía.....</u>	20
2. 1. 2. 1. Definición.....	20
2. 1. 2. 2. Descripción del fenómeno.....	21
2. 1. 2. 3. Caracterización de los fluidos tixotrópicos.....	22
2. 1. 2. 4. Modelos estructurales de tixotropía.....	25
<u>2. 1. 3. Viscoelasticidad: viscoelasticidad lineal.....</u>	32
2. 1. 3. 1. Caracterización de los materiales viscoelásticos.....	33
2. 1. 3. 2. Análogos mecánicos de los materiales viscoelásticos.....	40
2. 1. 3. 3. Espectro de tiempos de relajación.....	46
2. 1. 3. 4. Principio de superposición temperatura-tiempo.....	47
2. 2. Pinturas al agua.....	49
<u>2. 2. 1. Ventajas e inconvenientes de las pinturas en base acuosa.....</u>	49
<u>2. 2. 2. Componentes de las pinturas en base acuosa.....</u>	52
<u>2. 2. 3. Clasificación de las pinturas en base acuosa.....</u>	54
<u>2. 2. 4. Modificadores de la reología.....</u>	57
2. 2. 4. 1. Modificadores reológicos. Teorías sobre el espesamiento.....	58
2. 2. 4. 2. Modificadores reológicos utilizados en pinturas al agua.....	63
2. 2. 4. 3. Interacción de los polímeros asociativos con otros componentes de las pinturas.....	77

3. SISTEMA EXPERIMENTAL Y MATERIALES	83
3. 1. Dispositivo experimental	83
<u>3. 1. 1. Reometría</u>	83
3. 1. 1. 1. HAAKE RS 100.....	83
3. 1. 1. 2. HAAKE RS 150.....	87
3. 1. 1. 3. HAAKE ROTOVISCO CV20.....	87
<u>3. 1. 2. Viscosimetría capilar</u>	89
<u>3. 1. 3. Tensión interfacial</u>	90
3. 2. Materiales	91
3. 3. Procedimiento	92
<u>3. 3. 1. Preparación de disoluciones</u>	92
<u>3. 3. 2. Ensayos oscilatorios</u>	92
<u>3. 3. 3. Determinación de la viscosidad estacionaria vs. gradiente de velocidad</u>	93
<u>3. 3. 4. Medida de la tixotropía</u>	93
<u>3. 3. 5. Viscosimetría capilar</u>	94
<u>3. 3. 6. Medida de la tensión interfacial</u>	95
<u>3. 3. 7. Diagrama de fases</u>	96
4. CORRELACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	97
4. 1. Medida de la tensión interfacial	97
4. 2. Viscosimetría capilar	99
4. 3. Viscoelasticidad lineal	103
<u>4. 3. 1. Resultados experimentales (HMHEC)</u>	103
<u>4. 3. 2. Ajuste de los resultados (HMHEC)</u>	105
4. 3. 2. 1. Modelo.....	105
4. 3. 2. 2. Mecanismo de resolución.....	112
4. 3. 2. 3. Parámetros de ajuste.....	113

<u>4. 3. 3. Dependencia de los parámetros de ajuste con la variables temperatura y concentración. Relación con el mecanismo de espesamiento (HMHEC).</u>	127
4. 3. 3. 1. G_N^0 vs. temperatura y concentración.....	127
4. 3. 3. 2. λ_M vs. temperatura y concentración.....	142
4. 3. 3. 3. $\ln\sigma$ vs. temperatura y concentración.....	152
4. 3. 3. 4. η_∞ vs. temperatura y concentración.....	159
<u>4. 3. 4. Determinación de las curvas maestras</u>	161
<u>4. 3. 5. Viscoelasticidad de las celulosas no asociativas. Comparación con la HMHEC.</u>	165
4. 3. 5. 1. Resultados experimentales de los polímeros celulósicos hidrofílicos...	165
4. 3. 5. 2. Influencia de la concentración y la temperatura. Comparación con la HMHEC.....	169
4. 3. 5. 3. Efecto del peso molecular y los sustituyentes.....	171
4. 4. Viscosidad de flujo estacionario	173
<u>4. 4. 1. Resultados experimentales (HMHEC)</u>	173
<u>4. 4. 2. Ajuste de los resultados</u>	175
<u>4. 4. 3. Influencia de la concentración y la temperatura</u>	179
4. 4. 3. 1. Influencia de la concentración.....	179
4. 4. 3. 2. Influencia de la temperatura.....	180
<u>4. 4. 4. Comparación con las celulosas no asociativas</u>	186
4. 4. 4. 1. Resultados experimentales.....	186
4. 4. 4. 2. Discusión. Comparación con la HMHEC.....	188
4. 5. Tixotropía	192
<u>4. 5. 1. Resultados experimentales HMHEC y celulosas hidrofílicas. Comparación</u>	192
<u>4. 5. 2. Modelo de ajuste (HMHEC)</u>	198
<u>4. 5. 3. Dependencia de los parámetros de ajuste con el gradiente</u>	209
4. 5. 3. 1. Viscosidad de equilibrio η_e vs. gradiente inicial y final.....	209
4. 5. 3. 2. Viscosidad inicial η_i vs. gradiente inicial y final.....	211
4. 5. 3. 3. Constante cinética k vs. gradiente inicial y final.....	214
4. 6. Influencia de los tensioactivos. Interacción HMHEC-SDS	218
<u>4. 6. 1. Diagrama de fases</u>	218
<u>4. 6. 2. Medidas reológicas</u>	221
<u>4. 6. 3. Discusión de la interacción entre HMHEC y SDS</u>	237

5. CONCLUSIONES.....	241
5. 1. Conclusiones derivadas de las medidas de tensión interfacial y viscosimetría capilar.....	241
5. 2. Conclusiones derivadas de los ensayos de viscoelasticidad lineal.....	241
5. 3. Conclusiones de las medidas de viscosidad de equilibrio vs. gradiente.....	243
5. 4. Conclusiones del estudio de la tixotropía.....	244
5. 5. Conclusiones de la interacción polímero-tensioactivo.....	245
6. RECOMENDACIONES.....	247
7. GLOSARIO.....	249
8. BIBLIOGRAFÍA.....	255
APÉNDICES. TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	265
Apéndice I. Tensión interfacial y viscosimetría capilar.....	265
<i><u>AI. 1. Tensión interfacial.....</u></i>	<i>265</i>
<i><u>AI. 2. Viscosimetría capilar.....</u></i>	<i>265</i>
Apéndice II. Viscoelasticidad lineal.....	267
<i><u>AII. 1. Viscoelasticidad lineal HMHEC.....</u></i>	<i>267</i>
<i><u>AII. 2. Viscoelasticidad lineal derivados celulósicos no asociativos.....</u></i>	<i>283</i>
Apéndice III. Viscosidad estacionaria.....	286
<i><u>AIII. 1. Viscosidad estacionaria HMHEC.....</u></i>	<i>286</i>
<i><u>AIII. 2. Viscosidad estacionaria derivados celulósicos no asociativos.....</u></i>	<i>288</i>

Apéndice IV. Tixotropía	290
<u>AIV. 1. Resultados reómetro CV 20</u>	290
AIV. 1. 1. Tixotropía celulosas no asociativas.....	290
AIV. 1. 2. Tixotropía HMHEC.....	293
<u>AIV. 2. Resultados reómetro RS 150. HMHEC</u>	298
Apéndice V. Reología de soluciones HMHEC + (80% agua + 20% butoxietanol)	312
<u>AV. 1. Viscoelasticidad lineal</u>	312
<u>AV. 2. Viscosidad estacionaria</u>	312
<u>AV. 3. Tixotropía</u>	313
Apéndice VI. Influencia de los tensioactivos. Interacción HMHEC-SDS	314
<u>AVI. 1. Celulosas no asociativas + SDS</u>	314
<u>AVI. 2. HMHEC + SDS</u>	319
AVI. 2. 1. Viscoelasticidad lineal.....	319
AVI. 2. 2. Viscosidad estacionaria.....	325
<u>AVI. 3. HMHEC + NaBr</u>	326
AVI. 3. 1. Viscoelasticidad lineal.....	326
AVI. 3. 2. Viscosidad estacionaria.....	326

RESUMEN

Las pinturas al disolvente están siendo sustituidas por pinturas en base acuosa por razones medioambientales y de seguridad e higiene. Las propiedades de una pintura están influenciadas por su comportamiento reológico. En concreto, el conocimiento y control de la variación de la viscosidad de equilibrio con el gradiente de velocidad y la cinética de esta variación (tixotropía) de una pintura son relevantes para prevenir la sedimentación dentro del envase, facilitar su aplicación y asegurar una buena calidad del recubrimiento final. Para que una pintura al agua tenga la reología adecuada se necesita, en general, la adición de espesantes. Con este fin se utilizan principalmente dos tipos de polímeros: los hidrofílicos, entre los que destacan los derivados de la celulosa, que espesan por entrecruzamientos de cadenas, y los polímeros asociativos, consistentes en un esqueleto hidrofílico modificado mediante la adición de grupos hidrófobos, cuyo espesamiento es producido principalmente por la asociación de estos grupos en micelas, interconectadas entre sí por la cadena hidrófila. Entre ellos cabe destacar los uretanos etoxilados e hidrofóticamente modificados (HEURs) y las celulosas asociativas, como la hidroxietil celulosa hidrofóticamente modificada (HMHEC). El estudio del mecanismo de espesamiento de las soluciones acuosas de estos polímeros es importante para comprender su comportamiento en una pintura totalmente formulada. La viscoelasticidad lineal de estas disoluciones está relacionada con el mecanismo de espesamiento, por lo que resulta interesante su análisis. Una vez comprendido el mecanismo de espesamiento de soluciones espesante-agua, se puede ir complicando el sistema, añadiendo un tercer componente, como, por ejemplo, un tensioactivo, y así sucesivamente. El mecanismo de espesamiento de los HEURs ha sido ampliamente estudiado por diversos autores, mientras que sólo hay algunos estudios con HMHECs que, además, únicamente están hechos a modo cualitativo.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, en este trabajo se ha estudiado y modelizado la viscoelasticidad lineal de soluciones acuosas de una HMHEC, así como la evolución de la viscosidad estacionaria con el gradiente de velocidad y la tixotropía. También se ha analizado cómo se modifican estos resultados al añadir un tercer componente que suele estar presente en las pinturas en base acuosa, como es un tensioactivo, en concreto, el dodecilsulfato de sodio, SDS. Estos resultados se comparan con los obtenidos en este mismo trabajo con polímeros celulósicos no asociativos y con los hallados por otros autores con HEURs. Las diferencias se relacionan con los distintos mecanismos de espesamiento.

Del estudio experimental de la viscoelasticidad lineal de soluciones de HMHEC resulta que, a diferencia de los HEURs, cuya viscoelasticidad lineal puede ser descrita por un modelo de *Maxwell* simple, el comportamiento viscoelástico de la HMHEC es más complejo y requiere la introducción de un espectro de tiempos de relajación, que es el resultante de la suma de dos relajaciones claramente diferenciadas: una relajación a tiempos relativamente largos, relacionada con el tiempo de salida de los hidrófobos de las micelas, tal y como hacen otros autores con los HEURs, y que en este caso sigue una distribución logarítmica de tiempos de relajación, más una relajación a tiempos muy cortos, relacionada con movimientos de tipo *Rouse* de las cadenas individuales. De este modo, se necesitan cuatro parámetros para describir la viscoelasticidad lineal de las soluciones acuosas de HMHEC. Tres de ellos corresponden a la relajación más lenta, y son el módulo de *Plateau*, G_N^0 , el tiempo medio de relajación, λ_M , y la desviación estándar de la distribución en torno a ese tiempo, σ . El cuarto parámetro incluye todos los parámetros de *Rouse*, que no pueden ser conocidos independientemente por limitaciones experimentales, y tiene unidades de viscosidad, por lo que es llamado viscosidad a frecuencia infinita, η_∞ . Los cuatro parámetros se pueden conocer con cierta precisión y tienen sentido físico, y con ellos se pueden ajustar los resultados experimentales.

La necesidad de introducir una distribución logarítmica de tiempos de relajación se atribuye a que en la HMHEC los hidrófobos están aleatoriamente distribuidos a lo largo de la cadena de celulosa, que tiene una cierta rigidez, a diferencia de los HEURs telequímicos, cuyo esqueleto es flexible y tiene situados los grupos hidrófobos en posiciones terminales. Las distintas posiciones de los grupos hidrófobos y las tensiones ejercidas sobre ellos afectan a su velocidad de salida de la micela y, por tanto, al tiempo de relajación, que, según la teoría de la red micelar, se corresponde con el inverso de esta velocidad.

Se estudia la evolución de los cuatro parámetros del modelo de viscoelasticidad lineal propuesto con las variables temperatura y concentración, para comprender el mecanismo de espesamiento de este polímero asociativo, y se observa que al aumentar la concentración de polímero se incrementan significativamente los valores de G_N^0 y de η_∞ , mientras que λ_M no se ve apenas afectado; σ también crece ligeramente. El aumento de la temperatura prácticamente no afecta a G_N^0 y σ , mientras que produce un descenso de λ_M de tipo *Arrhenius*, al tiempo que η_∞ también disminuye.

A la vista de estos resultados, se propone que el mecanismo de espesamiento de la HMHEC es, como el de los HEURs, el de la formación de una red micelar, pero con ciertas diferencias, causadas por la distinta arquitectura de la molécula. Los hidrófobos de las cadenas de polímero se asocian entre ellos formando agregaciones micelares. A bajas concentraciones, la mayoría de los enlaces son intramicelares, con lo que las micelas se mueven independientemente en el medio acuoso. Al ir aumentando la concentración de polímero se facilita el paso a enlaces intermicelares, y G_N^0 aumenta, como ocurre con los HEURs. El tiempo medio de relajación λ_M no varía con la concentración, cosa que parece indicar que, a diferencia de los HEURs, no se forman superpuentes, como consecuencia de la distribución aleatoria de varios hidrófobos a lo largo de la cadena, que crea una estructura más ramificada. La participación en la red de los hidrófobos menos probables al aumentar la concentración de HMHEC provoca un aumento de σ . La influencia de la temperatura indica que los movimientos térmicos producen un descenso de λ_M con T según *Arrhenius*, como ocurría con los HEURs, y, al mismo tiempo, disminuyen la densidad numérica de cadenas elásticamente efectivas, lo que hace que no se observe gran variación en G_N^0 . La temperatura no parece influir en σ .

Para comparar el mecanismo de espesamiento de la HMHEC con el de celulosas hidrofílicas, se realizan ensayos de viscoelasticidad lineal con dos hidroxietil celulosas de diferentes pesos moleculares y una hidroxipropil metil celulosa. De su estudio se deriva que parecen seguir un modelo de *Rouse* a bajas concentraciones, modificado por la presencia de entrecruzamientos a concentraciones mayores, de forma más importante en cadenas más largas o más estiradas. La modificación del esqueleto hidrofílico con grupos hidrófobos produce un gran aumento de la eficiencia de este polímero, ya que estos grupos se asocian entre sí y se forma una estructura tridimensional, que hace incrementarse mucho los valores de las funciones viscoelásticas.

Este efecto se observa también al comparar las curvas de viscosidad de flujo estacionario vs. gradiente de velocidad halladas con las celulosas no asociativas y la HMHEC. Todas presentan *shear thinning*, comportamiento requerido por una pintura (excepto el polímero hidrofílico de menor peso molecular), pero la HMHEC es la que presenta una mayor eficiencia de espesamiento, debido a las asociaciones hidrofóbicas.

Las curvas de *shear thinning* pueden ser ajustadas mediante un modelo de *Cross*. Mientras que el aumento de la concentración produce un incremento de la viscosidad en todo el rango de gradientes debido a la presencia de más puentes entre micelas, el aumento de la temperatura influye sólo en la viscosidad a bajo gradiente, disminuyéndola a causa del

aumento de los movimientos térmicos. Los gradientes más altos enmascaran el efecto de estos movimientos térmicos y ya no se ve una dependencia con la temperatura.

El estudio comparativo de la evolución de la viscosidad con el tiempo al variar de forma instantánea el gradiente de velocidad de soluciones HMHEC y de celulosas no asociativas (ensayo de saltos de gradiente) indica que sólo las soluciones de HMHEC, y no las de las celulosas hidrofílicas, presentan tixotropía significativa. Esto es debido a que el mecanismo principal de espesamiento de la HMHEC, la asociación hidrofóbica, es lento, porque está controlado por la difusión de los grupos hidrófobos en el seno del fluido, mientras que el espesamiento de los polímeros hidrofílicos está producido por entrecruzamientos de cadenas, que son procesos mucho más rápidos. El ajuste de los resultados experimentales a un modelo de *Mewis*, modificado adecuadamente, permite describir la tixotropía en experimentos de construcción de estructura, o saltos de un gradiente alto a otro bajo. Para ello, la asunción *newtoniana* propuesta por este autor, que iguala la viscosidad en el instante inicial de cambio de gradiente a la de equilibrio al gradiente inicial, no puede aplicarse, debido a que, aunque el mecanismo principal de espesamiento es la interacción hidrofóbica, la longitud de las cadenas hace que también exista una cierta cantidad de entrecruzamientos. Se toma un orden cinético igual a 2, y se redefine la constante cinética de forma que sólo dependa de la estructura de equilibrio, y no de la historia previa del fluido.

La adición de SDS al sistema no produce ningún efecto en las celulosas no asociativas, y sí en la HMHEC, porque interacciona únicamente con los grupos hidrófobos del polímero. Su influencia depende de la relación entre la concentración de SDS y la concentración de grupos hidrófobos presentes. Al ir añadiendo SDS se refuerza la red micelar debido a la formación de micelas mixtas con una mayor interconexión entre ellas, hasta tal punto que en las soluciones más diluidas de HMHEC se produce separación de fases. A una cierta relación de $[SDS]/[HMHEC]$ se alcanza un máximo, a partir del cual las funciones viscoelásticas decrecen y va desapareciendo la tixotropía porque la funcionalidad de las micelas disminuye al tener cada vez menos grupos hidrófobos procedentes del polímero. En el momento en que cada grupo hidrófobo está rodeado por su propia micela de SDS, queda aislado del resto, y la red micelar se destruye por completo, por lo que se observan comportamientos de *Rouse* o *Zimm*, similares a los de polímeros no asociativos.

Los resultados de las mediciones de viscosidad estacionaria, tixotropía e influencia del SDS corroboran las conclusiones extraídas de los ensayos de viscoelasticidad lineal acerca del mecanismo de espesamiento de la HMHEC y de las peculiaridades que presenta frente al de los HEURs.