



**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

5. CONCLUSIONES

5.1. Conclusiones derivadas de las medidas de tensión interfacial y viscosimetría capilar

1.- Las medidas de tensión interfacial de soluciones acuosas diluidas de HMHEC indican que este polímero está molecularmente disuelto hasta una concentración de alrededor de $5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$, llamada concentración de agregación crítica, *cac*. A partir de esta concentración, las moléculas se asocian a través de sus grupos hidrófobos en agregados pseudomicelares. Los agregados formados son muy pequeños, debido a impedimentos estéricos y a la rigidez del esqueleto de celulosa. Esta misma conclusión se desprende de la comparación de la viscosidad intrínseca de la HMHEC con la de las HEC no asociativas.

2.- Las medidas de viscosimetría capilar indican un fuerte incremento de viscosidad de las soluciones de HMHEC a partir de $0,15 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$. Este incremento se atribuye a que alrededor de esta concentración, las micelas existentes, que a concentraciones menores son independientes entre sí y pueden moverse libremente, empiezan a interconectarse entre sí a través del esqueleto hidrofílico del polímero, debido al paso de enlaces intramicelares a intermicelares, formando una red micelar tridimensional, tal como ocurre con otros espesantes asociativos.

5.2. Conclusiones derivadas de los ensayos de viscoelasticidad lineal

1.- Los resultados de los ensayos oscilatorios de las soluciones de HMHEC no se ajustan a un modelo de *Maxwell* sencillo, a diferencia de los que ocurre con los espesantes tipo HEUR telequéricos. Las diferencias entre estos dos grupos de polímeros asociativos se atribuyen a la rigidez del esqueleto de celulosa y a la estructura de peine de la HMHEC, con los grupos hidrófobos distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena de polímero.

2.- Las funciones viscoelásticas de las soluciones acuosas de HMHEC puede ser ajustadas mediante un modelo de *Maxwell* generalizado que asume dos procesos de relajación diferenciados: un proceso de relajación lenta, descrito por una distribución logarítmica de tiempos de relajación en torno a un tiempo medio, relacionado con la salida de los grupos hidrófobos de las micelas, más un proceso de relajación rápida, descrito por

un único parámetro y relacionado con movimientos rápidos tipo *Rouse* de las cadenas de polímero individuales.

3.- Para describir las funciones viscoelásticas de la HMHEC según el modelo propuesto se requieren cuatro parámetros: tres de ellos están relacionados con la salida de los hidrófobos de sus micelas, y son: un tiempo de relajación medio, λ_M ; una desviación estándar en torno a este tiempo medio, σ , y un módulo de *Plateau*, G_N^0 . El último parámetro, η_∞ , incluye los parámetros de *Rouse* en un único valor, ya que el conocimiento de esta relajación es pobre, debido a limitaciones experimentales, porque ocurre a frecuencias muy elevadas. Como tiene unidades de viscosidad, se denomina viscosidad a frecuencia infinita.

4.- El módulo de *Plateau*, G_N^0 , se incrementa con la concentración, tal y como ocurre en los espesantes HEUR, debido a transiciones de enlaces intra- a intermicelares.

5.- La temperatura prácticamente no influye en G_N^0 . Este hecho es atribuido a que el efecto directo de la temperatura queda enmascarado por la disminución de la densidad numérica de cadenas elásticamente efectivas, ν , de forma que ambos efectos prácticamente se compensan.

6.- Tal y como ocurre para los HEURs con el tiempo de relajación de *Maxwell* sencillo, el tiempo de relajación medio del modelo propuesto para la HMHEC, λ_M , sigue una dependencia de *Arrhenius* con la temperatura, debido a los movimientos térmicos.

7.- El tiempo de relajación medio, λ_M , no se ve influido por la concentración, a diferencia de lo que ocurre con los HEURs. Esto parece ser debido a la estructura de peine de la HMHEC, que tiene los grupos hidrófobos distribuidos a lo largo de la cadena celulósica, cosa que dificulta la formación de superpuentes y da lugar a una estructura más ramificada.

8.- La desviación estándar de la distribución logarítmica de tiempos de relajación, $\ln\sigma$, parece no estar influida por la temperatura, indicando que la forma de la distribución no cambia, y sólo se desplaza en el eje de tiempos al variar el tiempo medio de relajación.

9.- $\ln\sigma$ aumenta ligeramente con la concentración, indicando que la distribución se hace más ancha. De los hidrófobos distribuidos a lo largo de la cadena de polímero, algunos parecen estar situados en posiciones favorables para formar enlaces intermicelares y participar en la red, de manera que son éstos los que forman cadenas elásticamente

efectivas a concentraciones bajas, y la dispersión de los tiempos de relajación es relativamente pequeña. Al aumentar la concentración, otros grupos hidrófobos empiezan a formar enlaces intermicelares. La mayor variedad de uniones que forman cadenas elásticamente efectivas produce un ensanchamiento de la distribución de tiempos de relajación.

10.- El parámetro relacionado con relajaciones de *Rouse*, η_{∞} , disminuye con la temperatura, debido a que el movimiento *browniano* facilita la relajación, y aumenta con la concentración, porque el mayor número de cadenas presentes en la disolución dificulta la relajación.

11.- Se pueden construir *curvas maestras* de las funciones de viscoelasticidad lineal de la HMHEC para todas las concentraciones estudiadas, escalando las funciones únicamente en el eje de frecuencias mediante el tiempo de relajación medio, y escalando a su vez η_{∞} .

12.- El estudio de la viscoelasticidad lineal de las celulosas no asociativas muestra que, a concentraciones altas de polímero, se producen entrecruzamientos de las cadenas, y, a medida que se disminuye la concentración, el modelo de viscoelasticidad es más cercano a uno de tipo *Rouse*, porque las interacciones entre moléculas son cada vez menores. Los entrecruzamientos son más importantes cuanto más largo es el polímero.

5. 3. Conclusiones de las medidas de viscosidad de equilibrio vs. gradiente

1.- La efectividad de espesamiento de la HMHEC es mayor que la de las celulosas no asociativas, debido a la formación de estructura derivada de la asociación micelar.

2.- Las curvas de viscosidad de flujo estacionario o de equilibrio vs. gradiente de velocidad muestran una zona plana a gradientes bajos seguida de una disminución de la viscosidad con el gradiente o zona de *shear thinning* para todas las celulosas estudiadas, excepto para la no asociativa de bajo peso molecular HEC9, cuyo comportamiento es prácticamente *newtoniano* en todo el rango de gradientes estudiados.

3.- El *shear thinning* es más marcado para la celulosa asociativa que para las hidrofílicas, debido a la destrucción de la red micelar producida por el gradiente, que provoca una fuerte disminución de la viscosidad.

4.- Las curvas de viscosidad estacionaria del polímero HMHEC pueden ser ajustadas mediante un modelo de *Cross* para concentraciones a partir de 0,75%. A concentraciones menores se observa una zona de aumento de la viscosidad con el gradiente o *shear thickening* a gradientes intermedios, atribuida a transiciones de enlaces intra- a intermicelares inducidas por el gradiente. Las otras celulosas no asociativas que presentan *shear thinning* también pueden ser ajustadas a un modelo de *Cross*.

5.- Al aumentar la concentración de HMHEC las curvas de viscosidad estacionaria se desplazan hacia valores mayores, indicando un incremento de la viscosidad en todo el rango de gradientes, atribuido al refuerzo de la red micelar producido por un mayor número de micelas y de puentes entre ellas.

6.- La viscosidad a gradiente cero η_0 sigue una dependencia tipo *Arrhenius* con la temperatura, porque depende del movimiento térmico de las moléculas, mientras que la viscosidad a gradientes elevados tiende a hacerse independiente de T , debido a que los movimientos térmicos quedan enmascarados por la influencia del gradiente.

5. 4. Conclusiones del estudio de la tixotropía

1.- Las soluciones de HMHEC presentan tixotropía debido a la modificación hidrofóbica de la celulosa asociativa, porque el mecanismo de espesamiento principal de este polímero es la asociación micelar, y las transiciones de enlaces intra- a intermoleculares son procesos lentos controlados por difusión. Las celulosas no asociativas no presentan tixotropía a las concentraciones ensayadas, porque espesan por entrecruzamientos de cadenas, que son procesos rápidos.

2.- Como la HMHEC es un fluido viscoelástico, los efectos de la elasticidad se observan conjuntamente con la tixotropía, por lo que un modelo utilizado para describir la tixotropía debe tener en cuenta ambos fenómenos.

3.- El modelo de *Mewis* y *Schryvers*, fijando el orden cinético $n = 2$, ajusta adecuadamente los experimentos de construcción de estructura o ensayos de saltos de un gradiente elevado a otro menor. Sin embargo, la asunción *newtoniana* $\eta_i(\dot{\gamma}_i) = \eta_e(\dot{\gamma}_0)$ usada por estos autores no es válida en este caso, porque, aunque el mecanismo de espesamiento principal es debido a asociaciones hidrofóbicas, también hay una cierta contribución de interacciones de cadenas y entrecruzamientos, que son fenómenos rápidos.

4.- El parámetro cinético de evolución de la viscosidad con el tiempo al aplicar ensayos de saltos de gradiente, k , puede ser redefinido como $k_n = k(\eta_e - \eta_i)^2$. Definido así, es independiente de las condiciones iniciales. De este modo, k_n sólo depende de la estructura de equilibrio asociada al nuevo gradiente de velocidad aplicado, por lo que decrece con el gradiente a gradientes de velocidad elevados y toma un valor constante a gradientes lo suficientemente pequeños como para no producir destrucción de estructura.

5.- Según el modelo de *Mewis* modificado, son necesarios tres parámetros para describir la evolución de la viscosidad con el tiempo en los experimentos de construcción de estructura: la viscosidad de equilibrio η_e , que puede determinarse mediante un ensayo de viscosidad estacionaria; la viscosidad inicial, η_i , que debe ser hallada en cada caso porque la asunción *newtoniana* no puede admitirse; y la constante cinética k_n , que incluye conjuntamente la viscoelasticidad y la tixotropía propiamente dicha. Este parámetro es independiente de las condiciones iniciales y, en realidad, tampoco depende del gradiente final, sino de la estructura de equilibrio que se corresponde con ese gradiente.

5. 5. Conclusiones de la interacción polímero-tensioactivo

1.- El tensioactivo SDS interacciona principalmente con los grupos hidrófobos de la HMHEC, y no con el esqueleto hidrofílico, ya que no se observa ninguna influencia de la presencia de SDS en las soluciones de polímeros no asociativos, ni en la reología ni en el comportamiento fásico.

2.- La carga del SDS no influye en la interacción con la HMHEC, ya que experimentos realizados con NaBr no indicaron ningún tipo de influencia en el comportamiento de las soluciones.

3.- La formación de micelas mixtas de SDS-HMHEC produce una desviación del espectro de tiempos de relajación, propuesto como una distribución logarítmica para soluciones de HMHEC pura, debido a que se forman micelas con distintas relaciones $[SDS] / [HMHEC]$ y diferentes números de agregación, con distintos tiempos de vida.

4.- El efecto del SDS no depende de la concentración absoluta de tensioactivo, sino de la relación entre el número de moléculas de SDS y el número de grupos hidrófobos del polímero presentes en solución.

5.- La adición de SDS produce espesamiento hasta un máximo, alrededor de $[\text{SDS}] / [\text{HMHEC}] \cong 0,08$, para concentraciones de HMHEC por encima de 1,2%. Alrededor de esta misma relación, se observa separación de fases a concentraciones menores de polímero.

6.- En la zona anterior al máximo de espesamiento, aparecen micelas mixtas a medida que se añade SDS. Esto produce un aumento del número de micelas presentes, con lo que las distancias entre ellas disminuyen, favoreciéndose el paso de enlaces intra- a intermicelares. Este hecho refuerza la red a concentraciones altas de HMHEC y provoca separación de fases a bajas concentraciones, porque la fuerte atracción entre las micelas produce la expulsión del exceso de agua, que forma una fase poco viscosa que queda en la superficie.

7.- Un aumento de la concentración de SDS por encima del máximo de espesamiento, causa la formación de un exceso micelas mixtas, en las cuales el número de hidrófobos procedentes del polímero disminuye progresivamente. Entonces, el número de puentes entre micelas disminuye, hasta que se alcanza una situación en la que cada grupo hidrófobo queda cubierto por su propia micela de SDS, con lo que ya no interacciona con el resto de grupos. En ese momento, las soluciones de polímero responden de forma esencialmente idéntica a como lo haría un polímero no asociativo. Se observan comportamientos de tipo *Rouse* y *Zimm*, debido a movimientos rápidos de cadenas independientes.