



**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

3. SISTEMA EXPERIMENTAL Y MATERIALES

En este apartado se describen el dispositivo experimental y los materiales utilizados en el desarrollo de este estudio.

3. 1. Dispositivo experimental

3. 1. 1. Reometría

Los reómetros utilizados fueron tres, dependiendo del tipo de ensayo a realizar.

3. 1. 1. 1. HAAKE RS 100

Se trata de un reómetro de esfuerzo controlado que opera conectado a un ordenador que recoge y procesa los datos mediante un software propio. Se utiliza un baño termostático HAAKE C35 y un controlador de temperatura TC501 para mantener la muestra a la temperatura deseada. En los experimentos que superaban las dos horas y a temperaturas más altas de 20°C se utilizó una cámara con unas gotas de agua para crear un ambiente saturado de humedad y evitar la evaporación de la muestra.

El reómetro de esfuerzo controlado (**Fig. 3. 1. 1**) fija un esfuerzo de cizalla y mide la deformación resultante, a diferencia de otros reómetros, que controlan el gradiente de velocidad y miden el esfuerzo. Esto resulta ventajoso, ya que los reómetros de este tipo son capaces de aplicar esfuerzos de cizalla muy pequeños, con lo cual pueden medir deformaciones mucho menores. El RS 100 permite realizar ensayos a esfuerzo controlado no oscilatorios y oscilatorios. Está diseñado de forma que es capaz de proporcionar una sensibilidad elevada, incluso a esfuerzos de cizalla muy pequeños, lo cual es muy interesante para medir la viscoelasticidad lineal de los fluidos. Esto es posible gracias a que el esfuerzo de cizalla es proporcionado por un motor de torsión de inercia muy baja. La utilización de un cojinete de aire asegura una transmisión del esfuerzo casi sin fricción. Las especificaciones técnicas del aparato son las siguientes:

- Rango de torsión: 10^{-6} – 0,01 N·m (resolución de torsión = $2 \cdot 10^{-8}$ N·m)
- Mínima deflexión angular: $6 \cdot 10^{-6}$ rad
- Rango de velocidad rotacional: 0,01-500 rpm (resolución de velocidad = 0,001 rpm)
- Rango de deformación: 0,0001-100 (resolución = 10^6 impulsos por revolución)

-
- Rango de frecuencia: $2,15 \cdot 10^{-4}$ – 100 Hz



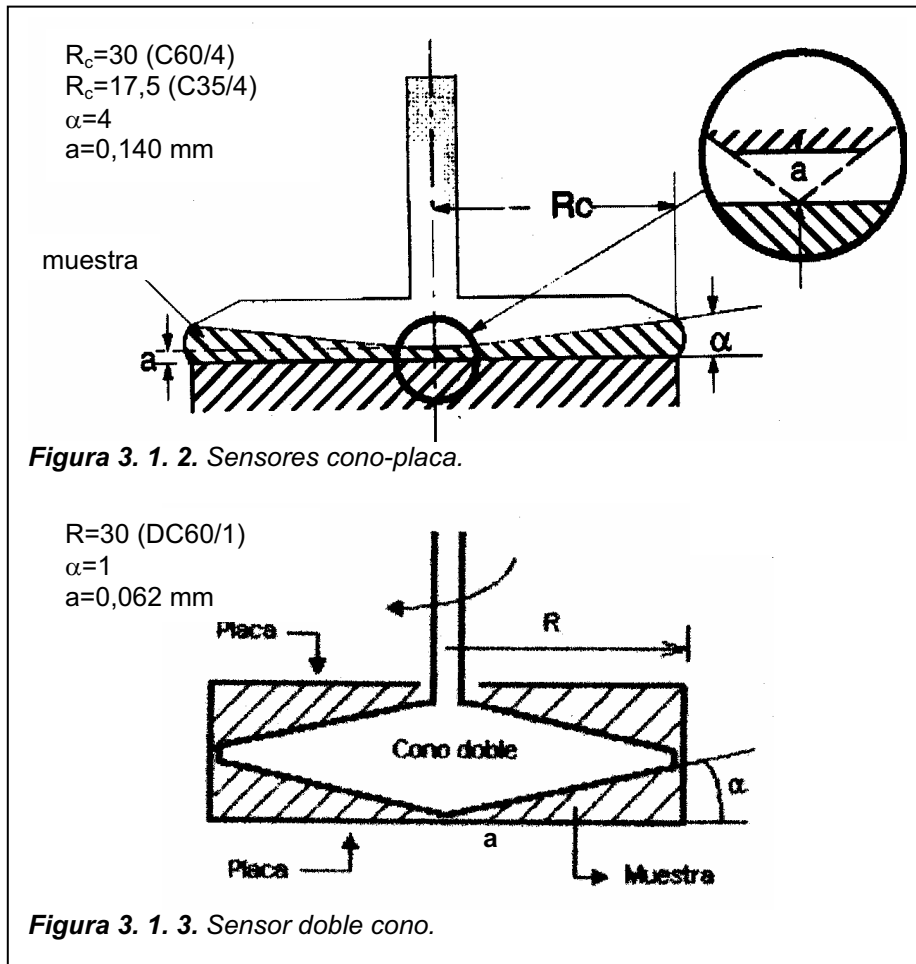
Figura 3. 1. 1. Reómetro RS 100.

Se utilizaron varios sensores (**Figs. 3. 1. 2** y **3. 1. 3**), dependiendo del rango de viscoelasticidad de las muestras que se pretendían medir.

Algunas de las muestras cuya viscoelasticidad está en el límite del rango de dos sensores se midieron con ambos y se comprobó que el resultado era el mismo. Los sensores usados se enumeran a continuación.

- *Sensor doble cono-placa DC 60/1*. El número 60 indica el diámetro del sensor en milímetros, mientras que 1 es el ángulo entre la placa y el cono. Se utiliza para las muestras de viscoelasticidad más pequeña, ya que, al ser un cono doble, presenta doble superficie de medida y, por tanto, es más sensible (**Fig. 3. 1. 3**).
- *Sensor cono-placa C 60/4* (**Fig. 3. 1. 2**). Se utiliza para las muestras de viscoelasticidad media.

- Sensor cono-placa C 35/4 (Fig. 3.1.2). Se utiliza para las muestras de mayor viscoelasticidad.



Las fotos de los tres sensores se incluyen en las Figs. 3. 1. 4, 3. 1. 5 y 3. 1. 6.



Figura 3. 1. 4. *Fotografía sensor DC 60/1.*



Figura 3. 1. 5. *Fotografía sensor C 60/4.*



Figura 3. 1. 6. *Fotografía sensor C 35/4.*

3. 1. 1. 2. HAAKE RS 150

Este reómetro fue adquirido por el laboratorio durante el período de realización de este trabajo de investigación. Es muy similar al RS 100 en cuanto a forma de operación y prestaciones, pero con mejoras importantes. Entre ellas, cabe destacar un aumento significativo de la resolución de deformación, con 10^7 impulsos por revolución, y la capacidad de aplicar un par de fuerzas menor, de hasta 10^{-7} Nm, lo cual permite aplicar esfuerzos más pequeños que el RS 100 con una mayor precisión.

Otra mejora importante está relacionada con el modo de trabajo a gradiente controlado. Aunque ambos reómetros son, en principio, de esfuerzo controlado, en teoría también se puede trabajar con ellos controlando el gradiente. Sin embargo, en la práctica el control del gradiente que se consigue con el RS 100 es bastante deficiente, ya que se producen oscilaciones importantes en torno al gradiente fijado. En cambio, el RS 150 controla muy bien el gradiente, y se consiguen resultados muy reproducibles.

Debido al aumento del rango de medida y a la mejora del modo de operación a gradiente controlado, se decidió llevar a cabo en este reómetro los experimentos de viscosidad de flujo estacionario y tixotropía.

Los complementos utilizados (sensores, baño termostático, software...) son los mismos que los usados con el RS 100, ya que son totalmente compatibles.

3. 1. 1. 3. HAAKE ROTOVISCO CV20

Este reómetro (**Fig. 3. 1. 7**) trabaja en régimen de gradiente controlado. No permite el control del esfuerzo de cizalla.

El sensor utilizado (**Fig. 3. 1. 8**) es un cilindro con base cónica, basado en un sistema *Couette*, es decir que el cilindro que gira es el exterior, mientras que el interno permanece estático, a diferencia de los dos anteriores. La **Fig. 3. 1. 9** presenta una foto del mismo.

Este reómetro se utilizó para llevar a cabo experimentos de tixotropía, a gradiente controlado, antes de disponer del RS 150. Aunque la mayoría de los experimentos realizados se repitieron luego con el RS 150, que permitía un mayor rango de gradientes, se

creyó interesante conservar los resultados para comprobar que se llega a las mismas conclusiones con los dos reómetros.



Figura 3. 1. 7. Reómetro HAAKE CV 20.

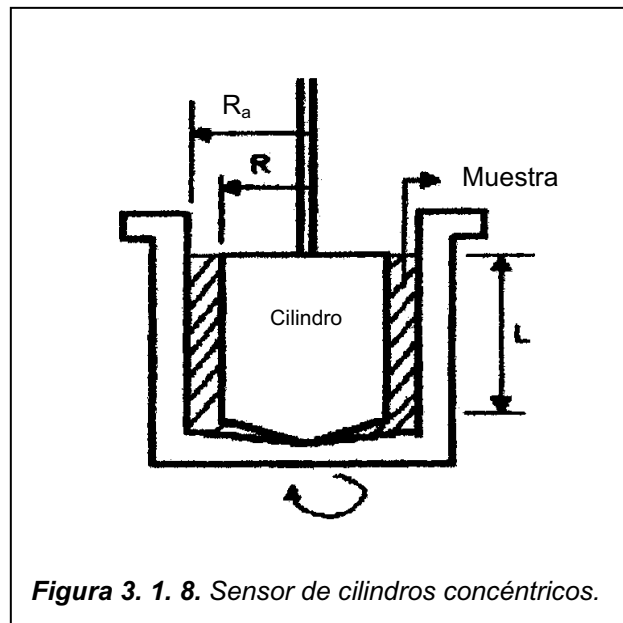


Figura 3. 1. 8. Sensor de cilindros concéntricos.

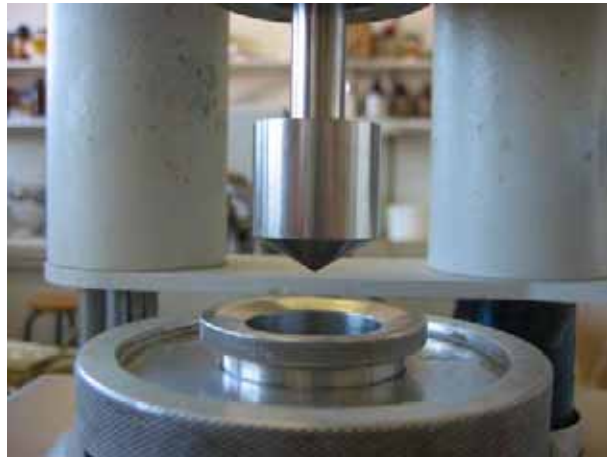


Figura 3. 1. 9. Fotografía sensor de cilindros concéntricos.

3. 1. 2. Viscosimetría capilar

Para hallar la viscosidad intrínseca de las soluciones de polímeros se utilizó un viscosímetro capilar del tipo Ubbelohde, suministrado por SCHOTT-GERÄTE, del número 53203/0c. El esquema se ilustra en la **Fig. 3. 1. 10**, y la fotografía, en la **Fig. 3. 1. 11**. Este viscosímetro tiene un diámetro de capilar de 0,46 mm, y su zona de medición está entre 0,5-3 mm²/s (cSt), que, considerando que las disoluciones acuosas tienen densidad 1000 kg/m³, se corresponde con viscosidades entre 0,5 y 3·10⁻³ Pa·s.

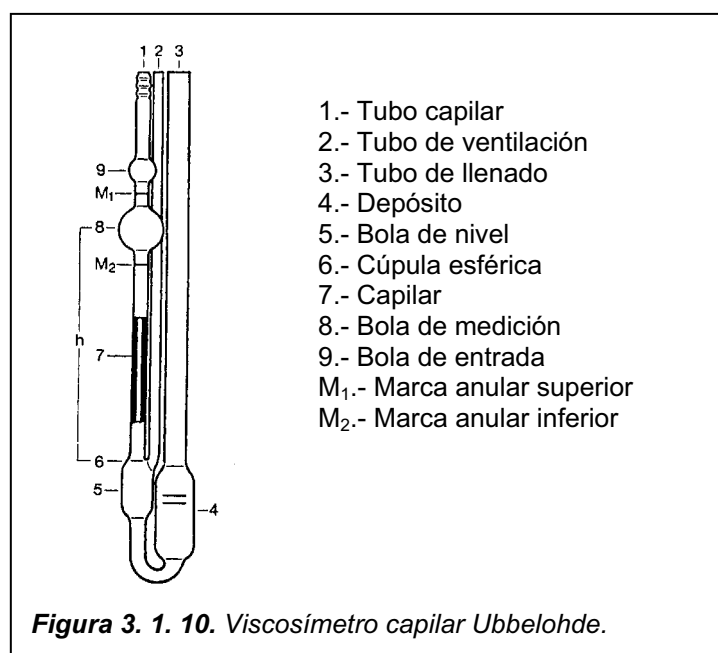


Figura 3. 1. 10. Viscosímetro capilar Ubbelohde.

Está provisto de un sistema de medición automática de la serie AVS/S *ViscoClock*, que facilita la medida y reduce los errores.



Figura 3. 1. 11. Viscosímetro capilar Ubbelohde.

3. 1. 3. Tensión interfacial

Para medir la tensión interfacial se utilizó un tensiómetro *KRÜS K12*, y un anillo de platino-iridio de diámetro 20 mm con un alambre de 0,3 mm de diámetro. Este tensiómetro dispone de un sistema de medición automática, de manera que se puede programar la medida y se obtiene directamente en pantalla la tensión interfacial, una vez introducidos los datos pertinentes. En el apartado de procedimiento experimental se explicará con más detalle este dispositivo.

3. 2. Materiales

Todas las sustancias utilizadas fueron suministradas por *Aldrich*.

Los espesantes estudiados se listan en la **Tabla 3. 2. I**, junto con su peso molecular (M_w), sustitución molar (MS) y grado de sustitución (DS). Los polímeros se recibieron en estado sólido y se utilizaron disueltos en agua sin ningún otro tratamiento previo.

Tabla 3. 2. I. Espesantes usados en los experimentos.

	acrónimo	M_w (g·mol ⁻¹)	DS	MS
2-hidroxiethyl celulosa	HEC9	90000	1.5	2.5
2-hidroxiethyl celulosa	HEC25	250000	1.0	2.0
2-hidroxiethyl celulosa	HEC72	720000	1.5	2.5
2-hidroxiethyl celulosa	HEC130	1300000	1.5	2.5
2-hidroxiethyl metil celulosa	HPMC	86000	1,8-2,0 (metoxi)	0,2-0,3 (hidroxipropil)
2-hidroxiethyl celulosa, hidrofólicamente modificada con grupos hexadecil.	HMHEC	560000	2.0	2.7-3.4

Otros compuestos utilizados se listan en la **Tabla 3. 2. II**.

Tabla 3. 2. II. Otros compuestos empleados en la experimentación.

	acrónimo	fórmula
dodecilsulfato de sodio	SDS	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na
éter monobutílico del etilenglicol (butoxietanol)	BE	CH ₂ OHCH ₂ OC ₄ H ₉
Bromuro de sodio	-	NaBr
Tolueno	-	C ₆ H ₅ CH ₃

3. 3. Procedimiento

3. 3. 1. Preparación de disoluciones

Se utilizó agua desionizada posteriormente purificada mediante un sistema *Millipore MilliQ* para preparar las soluciones de polímero. El agua se agitó y calentó hasta unos 40°C. Seguidamente, el polímero se añadió poco a poco en función de evitar la formación de agregados que dificultarían el proceso de disolución. La agitación se mantuvo un tiempo mínimo de dos horas y las soluciones se dejaron equilibrar durante, al menos, 24 horas antes de realizar cualquier medición, para asegurar una completa hidratación. Es importante realizar correctamente la disolución, porque, si no es así, parte del polímero queda en forma de agregados suspendidos en el medio, y no contribuye al espesamiento, con lo cual los resultados experimentales obtenidos quedan modificados.

Cuando se utilizaron otros compuestos, como tensioactivos, NaBr o el butoxietanol, se preparó primero una solución acuosa de estos compuestos, y seguidamente se le añadió el polímero tal como se ha explicado previamente.

Las soluciones se utilizaron durante un tiempo no superior a una semana para evitar los efectos de la degradación enzimática que sufren las celulosas.

3. 3. 2. Ensayos oscilatorios

Los barridos de frecuencias se realizaron con los reómetros RS 100 y RS 150, desde 0,001 hasta 10 Hz, excepto para las muestras de viscoelasticidad menor, en las que el intervalo de frecuencias fue de 0,01 a 10 Hz. Se llevaron a cabo a esfuerzos bajos, para asegurar la permanencia en el rango de viscoelasticidad lineal. Para ello se mantuvieron las deformaciones por debajo del 20%.

Además, para fijar los esfuerzos a los que se debía trabajar para asegurar la permanencia en el rango lineal, antes de cada experimento se realizaron ensayos preliminares de barridos oscilatorios de esfuerzos a las frecuencias de 0,1, 1 y 10 Hz, en los que se visualizaba G^* . De este modo se detectaba el intervalo de esfuerzos correspondiente a la zona lineal para cada una de estas tres frecuencias, en el cual G^* permanecía constante, como una línea horizontal, independientemente del esfuerzo aplicado.

Seguidamente, en los ensayos de barridos de frecuencias, para cada uno de los dos intervalos situados entre las tres frecuencias de las pruebas preliminares, es decir, entre 0,1-1Hz y 1-10 Hz, se eligió un esfuerzo que se había comprobado que aseguraba la permanencia en el rango lineal para ambos extremos de frecuencia. Así el comportamiento lineal quedaba asegurado. Para las frecuencias de 0,01 y 0,001 no se realizaron estos ensayos preliminares, para no alargar en exceso la experimentación y evitar problemas de evaporación en el reómetro, y se fijó como esfuerzo cortante el correspondiente al límite inferior de linealidad a 0,1 Hz.

En todas las medidas viscoelásticas se controló la temperatura mediante el controlador TC501, también de la casa HAAKE, conectado al software del reómetro. Se admitió un error máximo de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

3. 3. 3. Determinación de la viscosidad estacionaria vs. gradiente de velocidad

Todas las medidas se llevaron a cabo en el reómetro RS 150, en el modo de control del gradiente, utilizando el sensor adecuado para cada caso según la viscosidad de la muestra y controlando la temperatura mediante el TC501 con una desviación máxima de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Las curvas de viscosidad estacionaria vs. gradiente se obtuvieron mediante un barrido de gradientes de velocidad entre 0,07 y 5000 s^{-1} , siempre que fuera posible. Para algunas muestras no se podían alcanzar gradientes tan elevados, debido a que la viscosidad a estos gradientes era demasiado alta e implicaba un par de fuerzas que el reómetro no era capaz de suministrar. Cada gradiente de velocidad se mantuvo durante un cierto tiempo hasta que la variación del esfuerzo con el tiempo $(d\sigma/\sigma)/dt$ fue menor de 0,005%. Entonces, se consideraba que se había llegado al estado estacionario y se daba por bueno el último dato de viscosidad, se tomaba nota del mismo y se pasaba al gradiente siguiente. Este proceso puede programarse con el software del reómetro de manera que se lleva a cabo automáticamente.

3. 3. 4. Medida de la tixotropía

Para medir la tixotropía se utilizó el ensayo de saltos de gradiente, es decir, se estudió la evolución de la viscosidad con el tiempo cuando el gradiente de velocidad se cambia de forma que puede considerarse instantánea. El gradiente inicial se mantuvo hasta que se

consiguió el estado estacionario, es decir, hasta que no se observó cambio de la viscosidad con el tiempo. Entonces, el gradiente se cambió en forma de función escalón a un nuevo gradiente, que se mantuvo durante 15 minutos, durante los cuales se tomó medida de la viscosidad a intervalos pequeños de tiempo, de unos pocos segundos. En los casos en que no se observaba una tixotropía significativa se consideró que con 10 minutos de toma de medida de la viscosidad era suficiente. Se realizaron ensayos de saltos de gradiente tanto desde un gradiente elevado a otro inferior, es decir, experimentos de construcción de estructura, como de un gradiente pequeño a otro mayor, esto es, experimentos de destrucción de estructura.

Los experimentos de tixotropía se llevaron a cabo en el reómetro RS 150, y la temperatura se controló, como en los otros ensayos, admitiendo un error máximo de $\pm 0,2^\circ\text{C}$, mediante el controlador TC 501. Antes de disponer del reómetro RS 150 se llevaron a cabo algunos ensayos de saltos con el CV 20. De hecho, los ensayos de saltos de gradiente para las celulosas no asociativas, así como algunos con la HMHEC, están hechos con este reómetro. Los experimentos con la celulosa asociativa se repitieron con el RS 150, ya que permitía un rango más amplio de gradientes y un mejor control de la temperatura. Los resultados con el CV 20 se conservan a modo comparativo, para comprobar que se llega a las mismas conclusiones independientemente del reómetro utilizado.

3. 3. 5. Viscosimetría capilar

Las disoluciones a caracterizar mediante el viscosímetro capilar Ubbelohde se prepararon mediante una disolución madre concentrada de polímero en agua, a partir de la cual fueron obteniéndose soluciones cada vez más diluidas. Cada una de las soluciones se introducía en el Ubbelohde y se dejaba atemperar en un baño termostático a $25\pm 0,2^\circ\text{C}$ durante 10 min. Mediante el sistema automático AVS/S *ViscoClock*, se midió el tiempo que tardaba en pasar un volumen fijo de muestra a través del capilar del viscosímetro, midiendo el tiempo de paso del nivel de líquido entre dos marcas del Ubbelohde. Se realizaron cinco mediciones para cada muestra, obteniéndose una media de los cinco tiempos de paso a través del capilar. El mismo procedimiento se llevó a cabo también para el disolvente puro, que en este caso es agua.

La viscosidad intrínseca se obtiene por extrapolación a concentración $c = 0$ de la viscosidad específica reducida (η_{sp}/c) o de la viscosidad inherente ($\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/c$), según **[Ullmann's (1991)]**:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{sp}}{c} \right] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right] \quad (\text{Ec. 3. 3. 1})$$

La viscosidad específica se define como el cociente

$$\eta_{sp} = \frac{t\rho - t_w\rho_w}{t_w\rho_w} \quad (\text{Ec. 3. 3. 2})$$

donde t y ρ son el tiempo y la densidad de la disolución y t_w y ρ_w son los del disolvente, en este caso agua. Para disoluciones muy diluidas puede considerarse $\rho \approx \rho_w$. En consecuencia, la **Ec. 3. 3. 2** puede simplificarse según:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_w}{t_w} \quad (\text{Ec. 3. 3. 3})$$

Por otro lado, la viscosidad relativa (η_{rel}) se puede calcular como:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_w} \cong \frac{t}{t_w} \quad (\text{Ec. 3. 3. 4})$$

Por tanto, para calcular la viscosidad intrínseca se representan η_{sp}/c y $\ln\eta_{rel}/c$ frente a la concentración. Esta representación suele ser lineal, y la intersección con el eje de ordenadas, que debe coincidir para ambas representaciones, es la viscosidad intrínseca.

3. 3. 6. Medida de la tensión interfacial

Las disoluciones utilizadas para medir la tensión interfacial se prepararon con agua *Millipore MilliQ* que fue posteriormente destilada dos veces, para así eliminar cualquier tipo de impureza que pudiera modificar la tensión interfacial.

Se prepararon diversos recipientes con soluciones de distintas concentraciones de HMHEC, desde $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ g dL}^{-1}$ hasta $0,25 \text{ g dL}^{-1}$. Se utilizaron estas unidades porque son las habituales en publicaciones de medidas de tensión interfacial. A estas soluciones se les añadió tolueno, que es inmisible con agua. Estos preparados se deben dejar reposar 30 minutos para que la interfase tolueno-agua alcance el equilibrio, y luego se procede a la medición de la tensión interfacial, mediante la introducción en la fase acuosa de un anillo acoplado al tensiómetro *KRÜS K12*, y se deja equilibrar durante al menos 20 minutos más.

Entonces el recipiente empieza a separarse poco a poco del anillo tal y como muestra la **Fig. 3. 1. 11**, hasta el momento en que éste rompe la interfase y pasa a la fase orgánica. En ese momento, la máxima fuerza vertical que ha tenido que vencer el anillo queda automáticamente anotada y de este modo se obtiene la tensión interfacial. Este método está estandarizado como *ISO Standard 6889*.

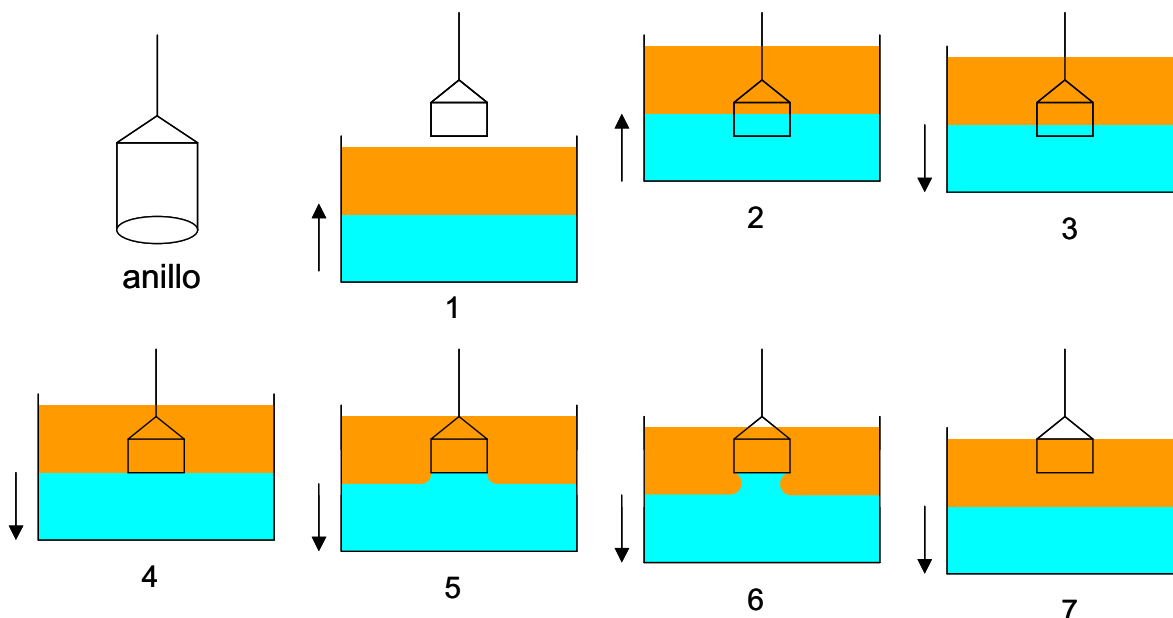


Figura 3. 3. 1. Procedimiento de medida de la tensión interfacial.

3. 3. 7. Diagrama de fases

Las soluciones acuosas de hidroxietil celulosa hidrofóbicamente modificada (HMHEC) y dodecilsulfato de sodio (SDS) preparadas para determinar el diagrama de fases de este sistema según el apartado 3. 3. 1, se acondicionaron a la temperatura de trabajo durante 24 h mediante inmersión en baño termostático. La observación de la separación de fases se hizo visualmente. Se consideró que ocurría separación de fases cuando aparecía un líquido de baja viscosidad flotando sobre un fluido mucho más viscoso, con apariencia de gel. En algunos casos se requirió centrifugar las muestras para apreciar la separación.

