



**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

1. OBJETIVOS Y ALCANCE

La calidad de una pintura está ampliamente influida por su comportamiento reológico. Por ello, el análisis de su reología, a parte del interés científico que pueda tener en sí mismo, tiene una aplicación directa, ya que la reología es determinante tanto del aspecto que presenta la pintura en el envase, como de su facilidad de aplicación y calidad del recubrimiento final.

La variación de la viscosidad de una pintura con el gradiente de velocidad y la cinética de esta variación (tixotropía) son importantes para conseguir un buen nivelado sin descolgamiento y facilitar la aplicación, así como para prevenir la sedimentación durante el almacenamiento. Por eso es interesante conocerlas y tener un buen control sobre ellas. La viscoelasticidad lineal de una pintura influye principalmente en las etapas de su vida en las cuales está sometida a bajos esfuerzos, esto es, durante el almacenamiento y una vez depositada sobre la superficie a recubrir. Su estudio es interesante sobre todo porque las propiedades viscoelásticas pueden relacionarse con la estructura y el mecanismo de espesamiento que tiene lugar. El conocimiento del mecanismo de espesamiento facilita la etapa de formulación de la pintura.

En una pintura hay muchos componentes, que pueden interaccionar entre sí, modificando las propiedades viscoelásticas de la mezcla. Principalmente, se encuentran la resina, el disolvente y, si es el caso, el pigmento, pero además las pinturas al agua necesitan la adición de espesante para conseguir el comportamiento reológico adecuado, y de otros muchos aditivos que les dan las propiedades deseadas para cada aplicación concreta. Si se quiere comprender cómo actúa un espesante sobre una pintura, se debe partir del sistema más sencillo posible, esto es, de una disolución acuosa de polímero espesante. Una vez comprendido el mecanismo de espesamiento que tiene lugar, podrá estudiarse cómo se ve influido por la presencia de otros componentes y las posibles interacciones de los mismos.

Los espesantes tradicionalmente utilizados en pinturas al agua, como los derivados hidrofílicos de la celulosa, que espesan el medio debido a entrecruzamientos de las cadenas, presentan algunos problemas, como un mal nivelado, por lo que están siendo sustituidos en los últimos años por polímeros modificados mediante la introducción de grupos hidrófobos, y espesan el medio debido a la asociación de estos grupos en agregados micelares, que a su vez quedan interconectados entre sí por el esqueleto hidrofílico

formando una red tridimensional. Este tipo de espesamiento se denomina espesamiento asociativo. La viscoelasticidad y el mecanismo de espesamiento de polímeros asociativos tipo HEUR (uretanos etoxilados hidrofóticamente modificados) han sido ampliamente estudiados por diversos autores, debido a que la viscoelasticidad lineal puede ser descrita de forma sencilla, esto es, por un modelo de *Maxwell* simple. Sin embargo, el uso de otros espesantes asociativos, como las celulosas modificadas hidrofóticamente, se está extendiendo en el campo de las pinturas en base acuosa. El estudio de la viscoelasticidad de estas celulosas asociativas sólo se ha llevado a cabo cualitativamente, por lo que es interesante estudiarla con mayor profundidad, y relacionarla con el mecanismo de espesamiento de estos polímeros.

Asimismo, la tixotropía de los polímeros asociativos utilizados en pinturas tampoco ha sido cuantificada. Su estudio facilitaría una mejor comprensión y control del comportamiento de la pintura durante el pintado y el nivelado.

Una vez comprendido el mecanismo de espesamiento de los sistemas espesante-agua, puede verse cómo influye un tercer componente que suele haber siempre en las pinturas al agua, como es el tensioactivo, ya que se añade durante la polimerización en emulsión de la resina. Es previsible que el tensioactivo interaccione con los grupos hidrófobos del espesante asociativo.

Así pues, y teniendo en cuenta estas consideraciones, los objetivos de este trabajo son:

1. Estudiar el mecanismo de espesamiento de disoluciones acuosas de celulosas asociativas, en particular, de la hidroxietil celulosa hidrofóticamente modificada con grupos hexadecil (HMHEC), y analizar cómo afectan las variables temperatura y concentración en este mecanismo. Para alcanzar este objetivo se utilizan técnicas reológicas; más concretamente, se realiza el estudio de la viscoelasticidad lineal, de forma que se pueden establecer una serie de subobjetivos, que son:

- a. Desarrollar unas ecuaciones de ajuste de las variables de viscoelasticidad en las cuales se necesiten sólo unos pocos parámetros, a ser posible, con**

significado físico, para describir el comportamiento viscoelástico lineal de la HMHEC. Es interesante conseguir esto porque, en primer lugar, se pueden comparar entre sí los parámetros hallados con varias muestras distintas. Así, no es necesario superponer curvas de funciones viscoelásticas, sino que es posible comparar numéricamente los parámetros que las describen. En segundo lugar, al tener sentido físico, se puede estudiar la relación que tienen éstos con el mecanismo de espesamiento, y ver si los valores de estos parámetros son coherentes con el mecanismo propuesto.

- b. Analizar la influencia de las variables concentración y temperatura en estos parámetros de ajuste.** Este análisis pretende ayudar a dilucidar cómo influyen estas variables en el mecanismo de espesamiento.
- c. Comparar los resultados de viscoelasticidad lineal de la HMHEC con los obtenidos con celulosas no asociativas.** De este modo se pretende relacionar las diferencias de comportamiento reológico con el distinto mecanismo de espesamiento de los dos grupos de celulosas, las asociativas y las no asociativas.

2. Estudio y cuantificación de la variación de la viscosidad con el gradiente de velocidad y de la cinética de esta variación (tixotropía) del sistema espesante-agua.

Este objetivo general se concreta en los subobjetivos siguientes:

- a. Análisis de la viscosidad de flujo estacionario de disoluciones de HMHEC y de celulosas no asociativas (*shear thinning*).** El cambio de viscosidad se relacionará con los cambios estructurales producidos por el gradiente. Asimismo, se analizará cómo influyen las variables temperatura y concentración en las curvas de viscosidad de flujo estacionario.
- b. Como el cambio de la estructura y, por tanto, de la viscosidad, al variar el gradiente, no se produce de forma instantánea, se propone un estudio comparativo de la tixotropía de las celulosa asociativa HMHEC y las no asociativas (HEC o hidroxietil celulosas y HPMC o hidroxipropil metil celulosa).** Las diferencias de comportamiento se pretenden explicar mediante el distinto mecanismo de espesamiento.
- c. Desarrollo de un modelo para cuantificar la tixotropía de soluciones acuosas de HMHEC.** Esta cuantificación puede ser útil como punto de partida para predecir

la evolución con el tiempo de las propiedades reológicas de una pintura una vez haya sido aplicada, y, por tanto, prevenir problemas de escurrido y nivelado.

- d. Análisis de los parámetros del modelo** y estudio de su evolución con la temperatura y la concentración.

3. Estudiar cómo la presencia de un tensioactivo modifica el comportamiento reológico de disoluciones acuosas de celulosas asociativas y no asociativas. Se pretende así relacionar los resultados con la influencia que tienen las interacciones polímero-tensioactivo sobre el mecanismo de espesamiento. También se estudiará el diagrama de fases del sistema agua-espesante-tensioactivo, así como la influencia de las variables temperatura y concentración.