



**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

4. CORRELACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4. 1. Medida de la tensión interfacial

Las medidas de tensión interfacial se llevaron a cabo para demostrar que la hidroxietil celulosa hidrofóbicamente modificada, HMHEC, realmente se asocia para formar agregados micelares, tal como hacen otros polímeros asociativos. Es necesario realizar este experimento previo ya que la discusión de resultados parte de la base de que existen estas asociaciones hidrofóbicas. Además, como la reología de soluciones de HMHEC se va a comparar con la obtenida para otros polímeros asociativos mucho más estudiados, como son los uretanos etoxilados hidrofóbicamente modificados o HEURs, previamente debe probarse que su comportamiento es al menos similar.

Las medidas de tensión interfacial entre soluciones acuosas de HMHEC y tolueno se llevaron a cabo a diferentes concentraciones y a temperatura ambiente, mediante un tensiómetro *KRÜS K12*, tal y como se explica en el apartado 3. 3. 6. Los resultados se grafican en la **Fig. 4. 1. 1**. Los datos numéricos se tabulan en el **Apéndice I. 1**. La concentración se muestra en las unidades que se utilizan habitualmente en este tipo de representaciones.

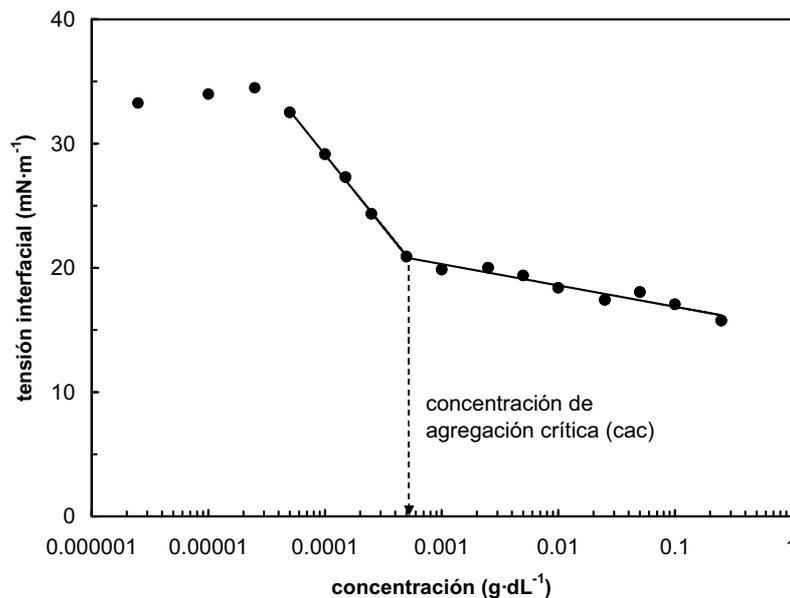


Figura 4. 1. 1. Tensión interfacial entre soluciones acuosas de HMHEC y tolueno.

El cambio de pendiente de las líneas rectas obtenidas implica que existe alguna clase de asociación hidrofóbica en el rango de concentraciones de partes por millón, *ppm*. La concentración a la cual se observa este cambio de pendiente se puede denominar concentración de agregación crítica (*cac*), por analogía con la concentración micelar crítica de tensioactivos (*cmc*). Esta concentración es muy pequeña, en torno a los $0,0005 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$, mucho menor que la normalmente observada para tensioactivos convencionales. Alrededor de esta concentración, las moléculas individuales de polímero empiezan a asociarse en agregados semejantes a las micelas de tensioactivos.

Como la *cac* observada es muy pequeña, se espera que estos agregados sean independientes entre sí y se puedan mover individual y libremente en el seno de la solución. En este sentido, pueden ser identificados con las micelas en forma de flor descritas en la bibliografía para los HEURs.

4. 2. Viscosimetría capilar

La viscosidad de disoluciones diluidas de HECs de varios pesos moleculares y de la HMHEC se midió en un viscosímetro capilar Ubbelohde. La viscosidad reducida $\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ y la viscosidad inherente $\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/c$ se tabulan en el **Apéndice I. 2** y se representan frente a la concentración en las **Figs. 4. 2. 1** y **4. 2. 2** para calcular la viscosidad intrínseca, que es la ordenada en el origen del tramo lineal de ambas representaciones.

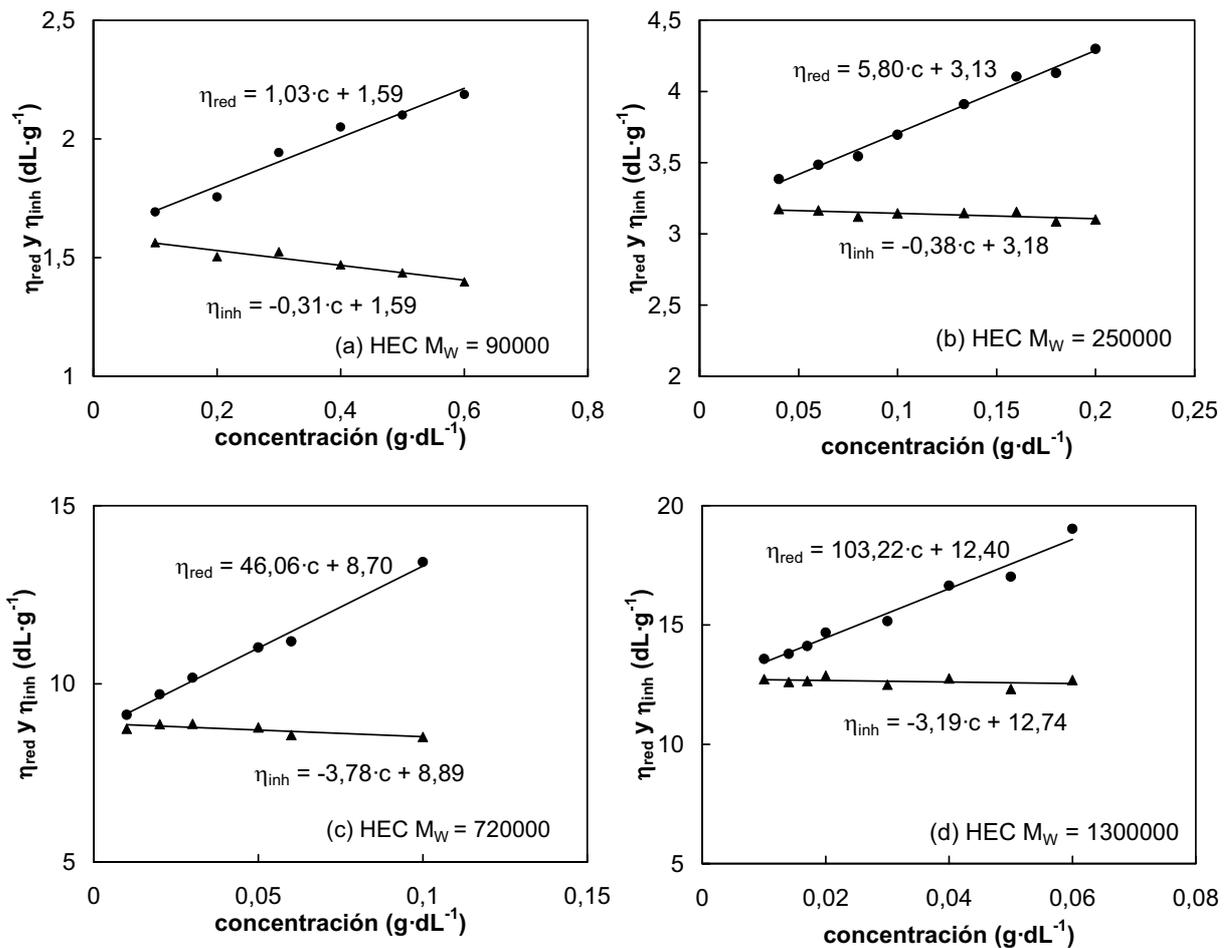


Fig. 4. 2. 1. Viscosidad reducida y viscosidad inherente vs. concentración para las HECs de distintos pesos moleculares. $T = 25^\circ\text{C}$.

El fuerte incremento de viscosidad reducida observado a partir de $0,15 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ para las soluciones de HMHEC (**Fig. 4. 2. 2**) se atribuye a que a esta concentración empiezan a existir asociaciones intermicelares, con lo que comienza a formarse una estructura de red micelar tridimensional. **Reuvers (1999)** relaciona este brusco incremento de viscosidad reducida, que él observa cuando trabaja con HEURs, con la formación de micelas a partir de

moléculas individuales, y no con la interconexión de micelas entre sí. Sin embargo, de las medidas de tensión interfacial (apartado 4.1) se concluye que las micelas de HMHEC existen a concentraciones mucho más pequeñas. De hecho, **Nishikawa** y colaboradores (1998) también encuentran, esta vez mediante experimentos de fluorescencia, que la HMHEC ya está formando pequeñas asociaciones a concentraciones tan bajas como $0,001 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, que es la concentración menor utilizada por estos autores. Del mismo modo, **Yekta et al. (1995)**, estudiando los HEURs, obtienen asociaciones hidrofóbicas a concentraciones de unos pocos *ppm*. Por tanto, el incremento de viscosidad no puede ser debido a la agregación de moléculas individuales en micelas, y tiene que ser el resultado de la interconexión de las micelas existentes. Además, los resultados presentados en este trabajo son más acordes con la idea ampliamente aceptada de transiciones lazo-puente o el paso de asociaciones intramicelares a intermicelares a medida que se incrementa la concentración. A concentraciones muy bajas de HMHEC, hasta unos $0,0005 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$, que es la *cac* (apartado 4.1) las moléculas están independientemente disueltas en el medio acuoso. A concentraciones bajas, pero superiores a la *cac*, como todavía hay pocas micelas, éstas son independientes y pueden moverse libremente en el seno del fluido, porque predominan los enlaces intramicelares (cada molécula de polímero tiene todos sus grupos hidrófobos en el mismo agregado micelar). A partir de una concentración que se sitúa en torno a los $0,15 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$, comienza una transición gradual de enlaces intra a intermicelares, formándose cada vez más puentes entre las micelas que dan lugar a una red tridimensional.

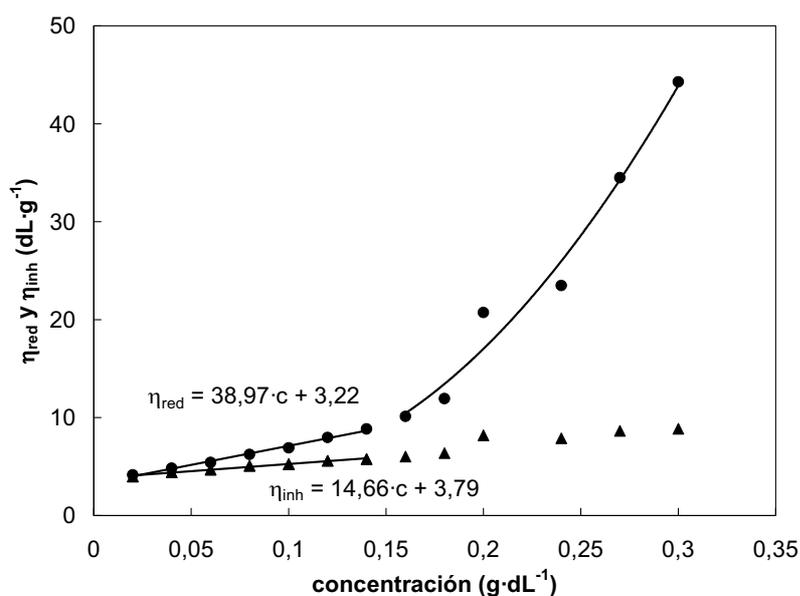


Fig. 4. 2. 2. Viscosidad reducida y viscosidad inherente de soluciones de HMHEC. $T = 25^{\circ}\text{C}$.

La ecuación de *Huggins*

$$\eta_{red} = [\eta] + k'[\eta]^2 C_p, \quad (\text{Ec. 4. 2. 1})$$

donde C_p es la concentración del polímero, se aplicó al rango lineal de las curvas para todos los polímeros celulósicos estudiados, de forma que, conociendo $[\eta]$, el coeficiente de *Huggins* k' podía calcularse. Los valores calculados de $[\eta]$ y k' se listan en la **Tabla 4. 2. I**. En general, k' se sitúa en el intervalo 0,3-0,5 para polímeros disueltos en buenos disolventes [**Stickler y Sütterlin (1989)**]. El valor mayor hallado para las soluciones de HMHEC, de 3,27, es una indicación de que existen asociaciones entre las moléculas de polímero.

Tabla 4. 2. I. Viscosimetría capilar.

polymer	$[\eta]$	k'
HEC9	1,59	0,41
HEC25	3,16	0,59
HEC72	8,80	0,59
HEC130	12,56	0,65
HMHEC	3,51	3,27

La viscosidad intrínseca es una medida del volumen hidrodinámico de los polímeros en el límite de bajas concentraciones, y está relacionada con el peso molecular. Esta relación puede ser descrita por la expresión de *Kuhn* para una molécula de cadena lineal [**Ullmann's (1991)**]:

$$[\eta] = KM_w^\alpha \quad (\text{Ec. 4. 2. 2})$$

El comportamiento de las cuatro HECs estudiadas puede ser ajustado a esta expresión, siendo $\alpha = 0,80$, como puede apreciarse en la **Fig. 4. 2. 3**. Sin embargo, el resultado obtenido para la HMHEC se desvía del ajuste, presentando un valor menor. El hecho de obtener una viscosidad intrínseca menor que la esperada para su peso molecular puede relacionarse con la reducción de volumen producida por un empaquetamiento más compacto de las moléculas de HMHEC por asociaciones hidrofóbicas intramoleculares, tal como proponen **Sau y Landoll (1989)**. Aunque la viscosidad intrínseca $[\eta]$ se relaciona normalmente con moléculas individuales, probablemente éste no es el caso para las soluciones de HMHEC, porque los experimentos de medida de la tensión interfacial indican que existen pequeñas agregaciones a concentraciones mucho menores que las usadas para

obtener la viscosidad reducida. Por tanto, tal y como **Nishikawa** y colaboradores (**1998**) argumentan, ésta no es la viscosidad intrínseca verdadera, sino que describe las propiedades de pequeños agregados de varias moléculas de polímero, ya que tanto estos autores para la HMHEC como **Yekta et al. (1995)** para los HEURs encuentran asociaciones hidrofóbicas a concentraciones de unos pocos *ppm*. Según Nishikawa, las agregaciones micelares de HMHEC son muy pequeñas --son, de hecho, pseudomicelas-- debido al gran impedimento estérico que produce el largo y rígido esqueleto de celulosa, que limita el número de hidrófobos que pueden unirse en el mismo agregado, a diferencia de lo que ocurre con los HEURs, cuyo esqueleto de polióxido de etileno (PEO) es flexible. Sus conclusiones están de acuerdo con los resultados del presente trabajo: la *cac* encontrada es muy pequeña, y la falta de estabilización de la tensión interfacial después de la *cac* indica la presencia de micelas muy pequeñas.

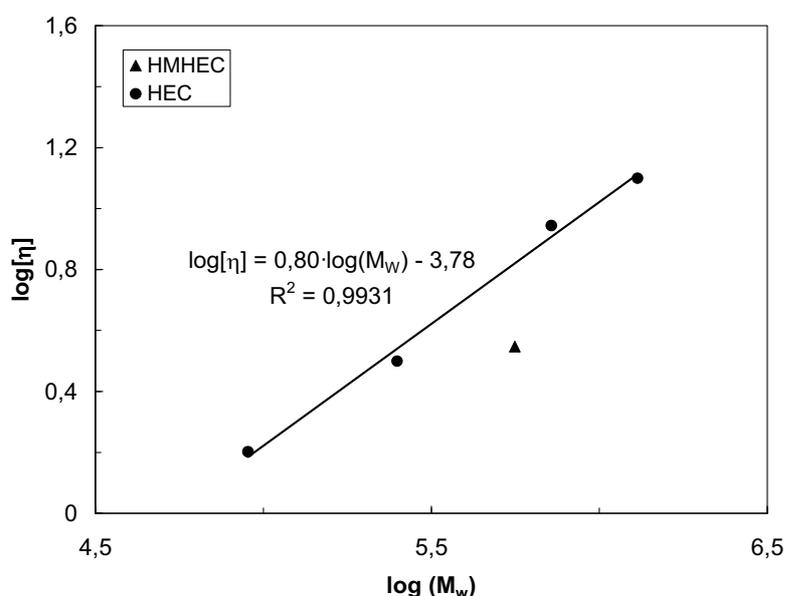


Figura 4. 2. 3. $\text{Log}[\eta]$ vs. $\text{log}(M_w)$ para los polímeros celulósicos estudiados.

En conclusión, las moléculas de HMHEC están individualmente disueltas en agua hasta una concentración alrededor de $0,0005 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$, a partir de la cual se empiezan a formar pequeños agregados pseudomicelares, formados mayoritariamente por enlaces intramicelares. A medida que se incrementa la concentración, se produce una transición de enlaces intra a intermicelares, aumentando el número de puentes entre micelas, con lo cual comienza a formarse una red micelar tridimensional. Éste es, cualitativamente, el mismo comportamiento que **Alami et al. (1996)** observaron al estudiar los HEURs.

4. 3. Viscoelasticidad lineal

4. 3. 1. Resultados experimentales (HMHEC)

Los resultados experimentales de los barridos de frecuencia de las soluciones acuosas de HMHEC a diferentes temperaturas y concentraciones se tabulan en su totalidad en el **Apéndice II. 1**. En este apartado se muestran en forma de gráfica sólo algunos ejemplos, en las **Figs. 4. 3. 1 a 4. 3. 3**.

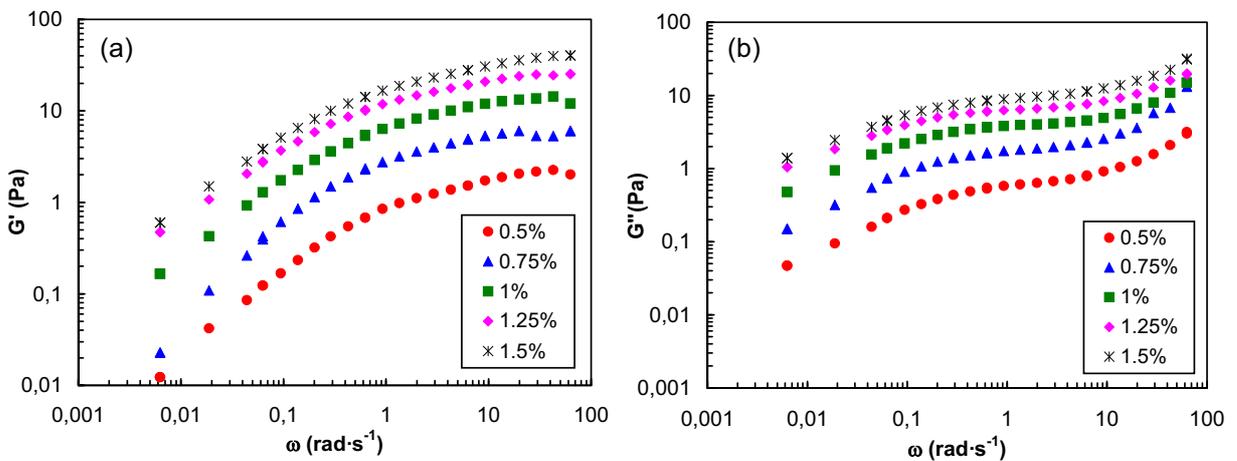


Figura 4. 3. 1. Barridos de frecuencias de soluciones acuosas de HMHEC a diferentes concentraciones. $T = 5^{\circ}\text{C}$. (a) G' vs. frecuencia ω ; (b) G'' vs. frecuencia ω .

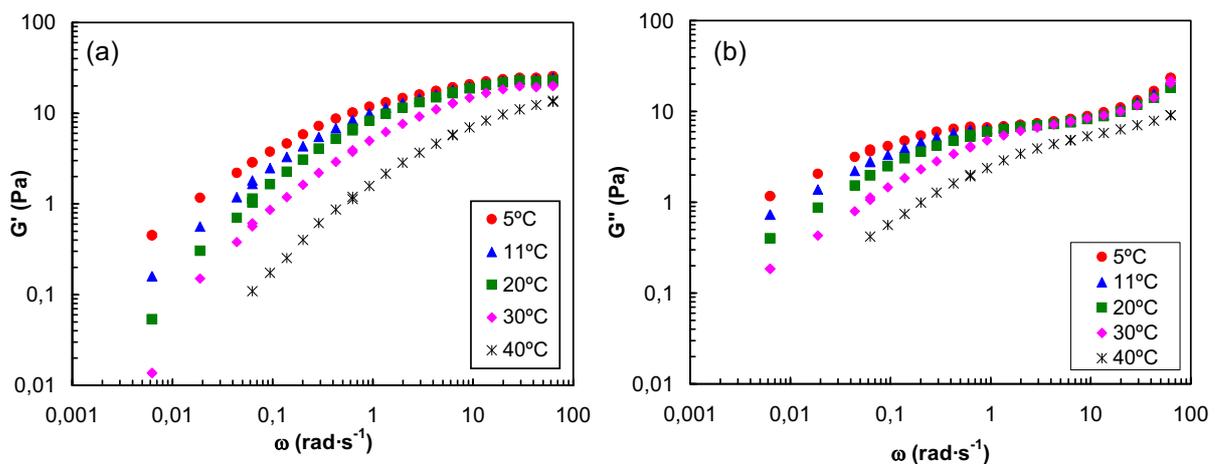


Figura 4. 3. 2. Barridos de frecuencias de soluciones acuosas de 1,25%HMHEC a diferentes temperaturas. (a) G' vs. frecuencia ω ; (b) G'' vs. frecuencia ω .

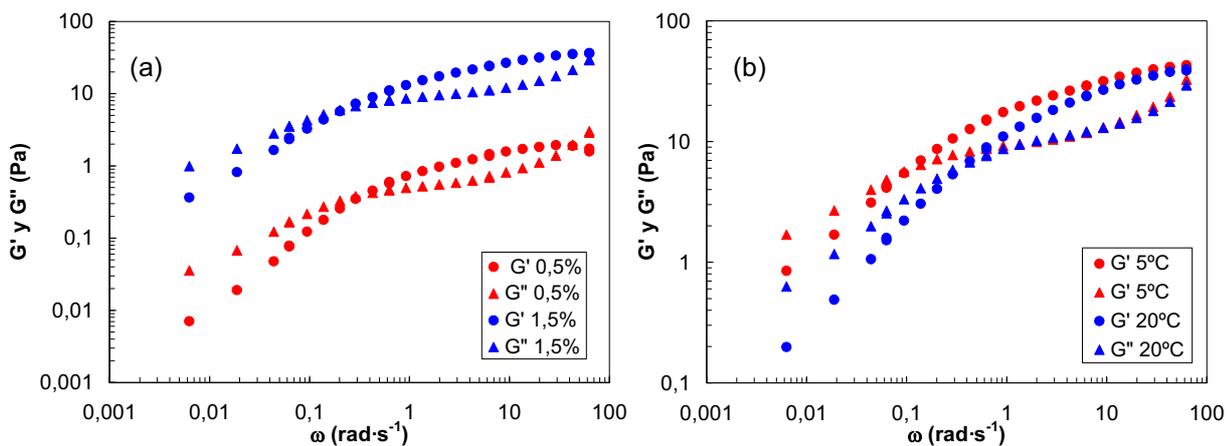


Figura 4.3.3. Barridos de frecuencias de soluciones acuosas de HMHEC. (a) $T = 11^{\circ}\text{C}$ y concentraciones de 0,5% y 1,5%; (b) $[\text{HMHEC}] = 1,5\%$ y temperaturas de 5 y 20°C .

En la **Fig. 4.3.1** se observa que al aumentar la concentración G' y G'' se desplazan hacia valores superiores en todo el rango de frecuencias. Sin embargo, la **Fig. 4.3.2** muestra que al disminuir la temperatura las curvas de G' y G'' se desplazan a valores superiores sólo en el rango de frecuencias bajas, mientras que para frecuencias altas los resultados se mantienen aproximadamente iguales.

En la **Fig. 4.3.3** se han representado juntos G' y G'' para observar lo que ocurre con el cruce de ambas funciones al variar la temperatura y la concentración. En la **Fig. 4.3.3 (a)** parece observarse que la frecuencia de cruce no se ve sensiblemente modificada al variar la concentración de HMHEC. En cambio, se produce un incremento de la frecuencia de cruce al aumentar la temperatura, tal y como muestra la **Fig. 4.3.3 (b)**.

Como puede verse, utilizando las curvas de forma gráfica sólo pueden usarse los resultados a modo comparativo, sin poder cuantificar la viscoelasticidad, y siempre se tienen que comparar resultados de experimentos realizados en las mismas condiciones. Si la viscoelasticidad se quiere cuantificar, es importante poder hallar funciones matemáticas que describan estas curvas por medio de unos pocos parámetros. Conociéndolos, se pueden calcular los resultados que se obtendrían para cualquier tipo de ensayo de viscoelasticidad, no sólo barridos de frecuencia. Si, además, estos parámetros tienen sentido físico, pueden ser de gran utilidad para una mejor comprensión del carácter viscoelástico de las muestras y pueden ser relacionados con su estructura y el mecanismo de espesamiento. En el apartado siguiente se expone el modelo que se ha elegido para describir la viscoelasticidad de la HMHEC.

4. 3. 2. Ajuste de los resultados (HMHEC)

4. 3. 2. 1. Modelo

Los datos obtenidos en los barridos de frecuencia de las soluciones de HMHEC se intentaron ajustar a un modelo de viscoelasticidad lineal. Inicialmente se pensó que un modelo de *Maxwell* simple reproduciría los resultados de la celulosa asociativa, ya que una extensa bibliografía demuestra que polímeros parecidos, pero tipo HEUR, presentan un solo tiempo de relajación [Alami *et al.* (1996); Annable y Buscall (1993); Jenkins *et al.* (1991); Tam *et al.* (1998)]. Sin embargo, los resultados no son satisfactorios. Esto puede verse si se representan G' y G'' frente a ω en escala logarítmica, junto con las curvas teóricas que implicaría un modelo de *Maxwell*, tomando como tiempo de relajación λ el inverso de la frecuencia de cruce y como G el valor de G' a frecuencias elevadas (Fig. 4. 3. 4). De esta figura se desprende que el ajuste no es bueno. Haciendo logaritmos de las Ecs. 2. 1. 40 y 2. 1. 41 se deduce que un modelo sencillo de *Maxwell* implicaría que las funciones mostradas de esta forma fueran, a bajas frecuencias, rectas de pendientes 2 y 1, respectivamente, ya que en ese caso el denominador de la fracción tendería a 1. Es evidente que, para la HMHEC, las pendientes no son éstas, sino que son menores, lo cual indica que hay una cierta dispersión en el tiempo de relajación. Eso, sin tener en cuenta, de momento, la subida que se produce en G'' a elevadas frecuencias.

Otro método ampliamente utilizado para comprobar la capacidad del modelo de *Maxwell* para describir las propiedades viscoelásticas de soluciones de polímeros es presentar los resultados en un gráfico *Cole-Cole*, en el que se muestra G'' frente a G' . Para este modelo, la expresión matemática de esta relación es:

$$G''(\omega) = \left[G'(\omega)G_{\infty} - G'(\omega)^2 \right]^m \quad (\text{Ec. 4. 3. 1})$$

donde $m = 0,5$. Los datos de un fluido de *Maxwell* describirían un perfecto semicírculo representados de esta manera. Es evidente que esto no es así (Fig. 4. 3. 5). En consecuencia, no es suficiente un solo tiempo de relajación, por lo que se debe trabajar con una distribución de tiempos de relajación. A esta misma conclusión han llegado diversos autores que también han trabajado con celulosas asociativas [Svanholm *et al.* (1997); Karlson *et al.* (2000)].

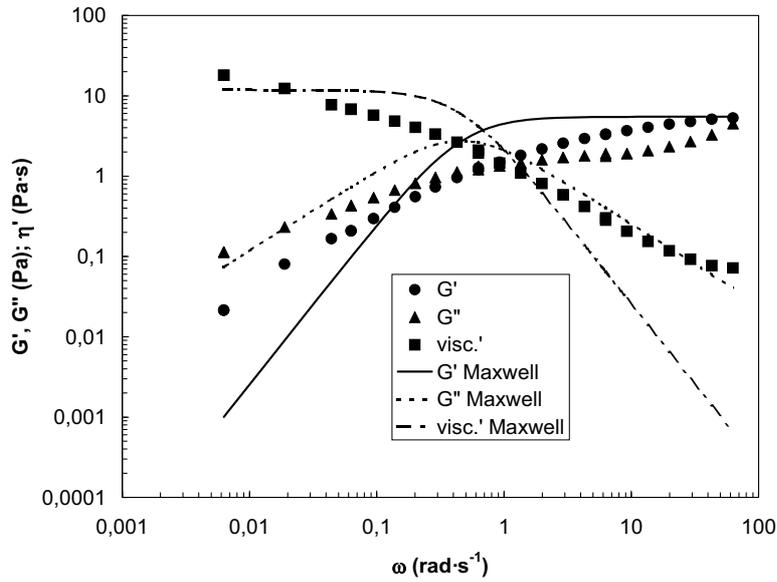


Figura 4. 3. 4. Barrido de frecuencias HMHEC 0,75%, $T = 20^\circ\text{C}$. Los puntos son los resultados experimentales, y las líneas corresponden al ajuste a un modelo de Maxwell simple con λ igual al inverso de la frecuencia de cruce y G igual a G' a frecuencia elevada.

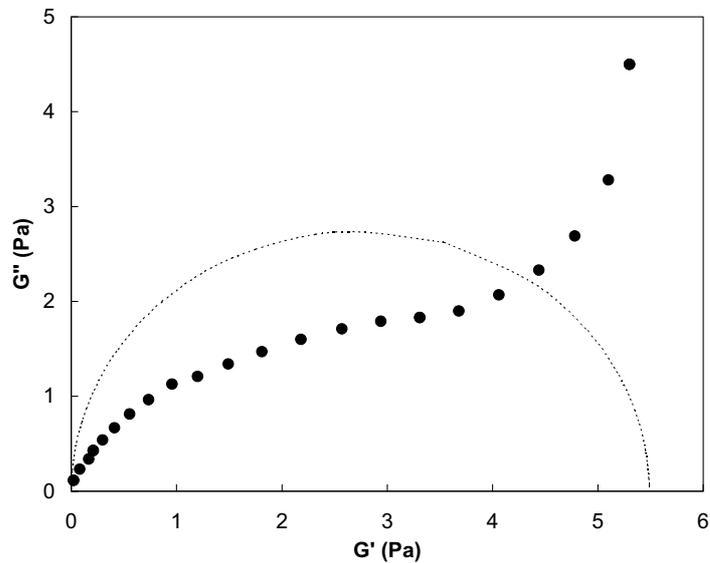


Figura 4. 3. 5. Barrido de frecuencias HMHEC 0,75%, $T = 20^\circ\text{C}$. Representación tipo Cole-Cole. Los puntos son los resultados experimentales, y las líneas corresponden al ajuste a un modelo de Maxwell simple con λ igual al inverso de la frecuencia de cruce y G igual a G' a frecuencia elevada.

Svanholm et al. (1997) atribuyeron este comportamiento a la rigidez del esqueleto de celulosa, ya que observaron la existencia de una distribución de tiempos de relajación relativamente ancha al trabajar con HMHEC y con HEURs aromáticos, que son bastante rígidos. El esqueleto de los HEURs alifáticos consiste en una cadena de polióxido de etileno (PEO), que es muy flexible. La localización de los hidrófobos es conocida en los HEURs, ya que depende de la posición de los grupos uretano. Los HEURs telequéricos, que son los que presentan un solo tiempo de relajación, tienen únicamente dos grupos hidrófobos, localizados en los extremos de la cadena lineal de PEO. En consecuencia, cuando un extremo hidrófobo que forma parte de una micela **[Fig. 4. 3. 6 (a)]** la abandona, la cadena entera puede relajarse porque el puente entre micelas que ese enlace formaba ha quedado totalmente destruido. Por lo tanto, el tiempo de relajación de la cadena puede relacionarse con el inverso de la velocidad de salida de un grupo hidrofóbico de la micela, tal y como **Annable et al. (1993)** propusieron en su teoría. El tiempo de relajación depende de la longitud del grupo hidrofóbico, y está poco influenciado por la longitud del esqueleto de PEO **[Xu et al. (1996)]**, debido a que las cadenas flexibles de PEO pueden adaptarse sin dificultad a todas las configuraciones. Como los grupos hidrófobos son todos iguales y las micelas son aproximadamente del mismo tamaño, existe una única velocidad de salida del hidrófobo de su micela y, por tanto, un único tiempo de relajación.

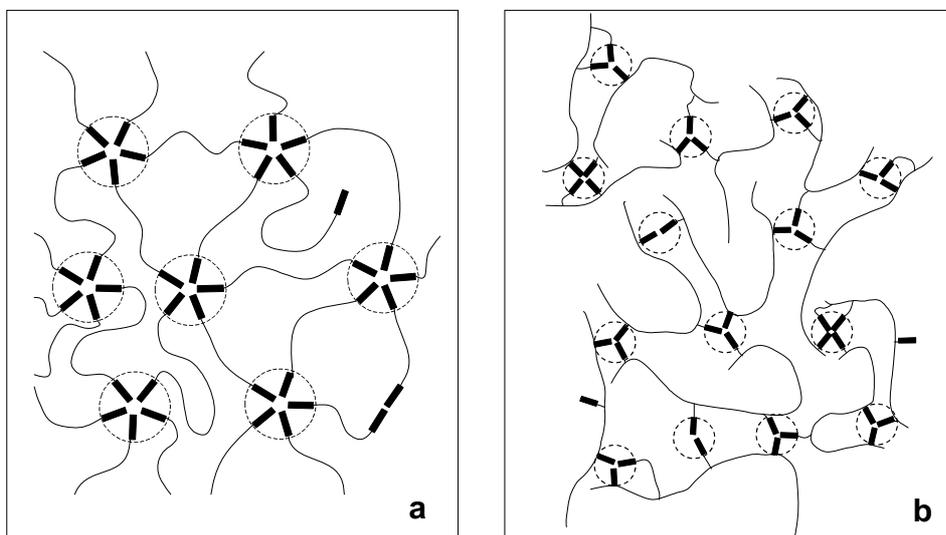


Figura 4. 3. 6. Red micelar en solución (a) para un HEUR lineal telequérico con grupos fuertemente hidrofóbicos, mayores que C12; (b) para HMHEC.

Sin embargo, en la molécula de HMHEC los grupos hidrófobos están distribuidos aleatoriamente a lo largo del esqueleto celulósico **[Fig. 4. 3. 6 (b)]**, ya que, cuando se

añaden a la molécula de HEC, pueden reaccionar con todos los -OH disponibles, aunque por razones estéricas haya posiciones más favorecidas que otras, como los -OH de cadenas oligoméricas de óxido de etileno [Zhang (2001)]. Como se ha dicho, el esqueleto celulósico es bastante rígido, de forma que se pueden generar tensiones en una cadena, que estiren de los hidrófobos de las micelas y, por tanto, promuevan su salida de las mismas, afectando al tiempo de relajación. La tensión que tiene que soportar un hidrófobo depende de su posición en la cadena de celulosa. Como resultado, se observa una distribución de tiempos de relajación.

Del trabajo de Xu *et al.* (1997) se desprende otra razón para que se observe una distribución de tiempos de relajación en las soluciones acuosas de HMHEC: estos autores encuentran que es necesaria una distribución de tiempos de relajación para ajustar la viscoelasticidad de HEURs lineales, pero no telequéricos, sino con estructura de peine, es decir, con hidrófobos aleatoriamente distribuidos a lo largo de la cadena de PEO. Mientras que en los HEURs telequéricos la salida de un hidrófobo de su micela necesariamente implica la relajación total de la cadena y la ruptura del enlace elásticamente efectivo, en los polímeros tipo peine la completa relajación de la molécula necesita de la salida de más de un hidrófobo [Fig. 4. 3. 6 (b)]. Como los hidrófobos están distribuidos aleatoriamente a lo largo del esqueleto hidrofílico y pueden participar en varias o en la misma micela, existe una distribución de tiempos de relajación.

Las dos razones expuestas por Svanholm y Xu no están necesariamente en conflicto, y ambas pueden contribuir a la presencia de una distribución de tiempos de relajación en las soluciones acuosas de HMHEC.

La Fig. 4. 3. 4 muestra que el módulo de pérdidas $G''(\omega)$ presenta dos subidas. Esto implica dos procesos de relajación, una relajación a tiempos largos relacionada con la salida del hidrófobo de la micela y otra relajación a tiempos muy cortos (frecuencias elevadas). En principio, no se esperaba este resultado, ya que toda la bibliografía existente al inicio de este trabajo ajustaba la viscoelasticidad de los polímeros asociativos HEUR a un único proceso de relajación y no a dos. Sin embargo, los datos experimentales de algunos autores [Tam *et al.* (1998)] muestran una incipiente subida de G'' a frecuencias elevadas, tal y como se produce con la HMHEC, aun cuando no hacen ninguna discusión sobre ello en su artículo. Además, artículos posteriores [Ng *et al.* (2000); Tan *et al.* (2000)] encuentran y discuten los dos procesos de relajación hallados, respectivamente, para soluciones de HEURs y HASE (polímeros hinchables hidrofóticamente modificados).

Ng y Tan y colaboradores, que forman parte del mismo grupo de investigación, argumentan que otros autores a veces no observan el proceso de relajación a tiempos cortos debido a limitaciones experimentales, ya que ocurre a frecuencias elevadas, que pueden quedar fuera del rango de frecuencias utilizado. Ellos intentan explicar la presencia de dos procesos de relajación contradiciendo la teoría propuesta por **Annable y Buscall (1993)**, ampliamente aceptada en la actualidad y ya mencionada en esta memoria, que afirma que el tiempo de relajación observado --equivalente al observado por ellos a frecuencias medias o bajas-- se relaciona con la salida de los hidrófobos de las micelas. Ellos dicen que esto no puede ser ya que este tiempo es mucho mayor que el observado para tensioactivos convencionales, y debería ser del mismo orden, ya que se trata igualmente del tiempo de vida de las uniones de hidrófobos a sus micelas. Por tanto, estos autores defienden que el proceso de relajación relacionado con la salida del hidrófobo de la micela es el observado a frecuencias elevadas, y el proceso de relajación observado a frecuencias menores, más lento, está relacionado con la relajación de toda la red tridimensional.

Sin embargo, hay experimentos de RMN [**Petit-Agnely y Iliopoulos (1999)**] que demuestran que el tiempo de vida de los hidrófobos en las micelas es efectivamente mucho mayor para polímeros asociativos que para tensioactivos convencionales. Esta diferencia es atribuida a que la dinámica de asociación se hace considerablemente más lenta debido a que el largo esqueleto del polímero asociativo limita los movimientos moleculares de las cadenas hidrófobas enlazadas.

Por otro lado, **Annable y Buscall (1993)** encuentran tres tiempos de relajación claramente diferenciados cuando tres HEURs con cadenas hidrófobas de diferente longitud están presentes en una misma solución. Además, estos tres tiempos se corresponden con los tiempos de relajación individuales cuando estos autores trabajan con soluciones de cada HEUR independientemente. Estos resultados parecen indicar que el tiempo de relajación observado está efectivamente relacionado con el tiempo de vida de los hidrófobos en las micelas, ya que éste depende de la longitud de la cadena alquílica. Si estuviera relacionado con la relajación de toda la red, como **Ng y Tan** proponen, se debería observar un tiempo de relajación medio al mezclar HEURs con cadenas alquílicas de diferente longitud.

A la luz de estos argumentos y en base a los resultados obtenidos en el presente trabajo, se sigue aceptando la teoría de **Annable y Buscall**, aunque efectivamente se observa un proceso de relajación corto que no es descrito por ellos.

De este modo, se considera que el espectro de relajación observado a frecuencias medias corresponde a la salida de los hidrófobos de sus micelas, y el proceso de relajación rápida se atribuye a movimientos rápidos de las cadenas no enlazadas, y puede seguir el modelo de **Rouse (1953)** u otros modelos que tienen en cuenta la rigidez de la molécula o interacciones hidrodinámicas, como el modelo de **Zimm (1956) [Ferry (1980)]**. Esta última conclusión se corrobora con los resultados obtenidos en experimentos en los cuales se trabaja con soluciones de HMHEC + tensioactivo, que serán presentados en el apartado **4. 6**. Al añadir gran cantidad de tensioactivo, las interacciones entre los grupos hidrófobos de las moléculas de polímero desaparecen, por lo que las cadenas se pueden mover libremente en el seno de la solución, tal y como se ha explicado en el punto **2. 2. 4. 3** de la Introducción. En este caso, se mostrará en el apartado **4. 6. 2** que el proceso de relajación a tiempos largos desaparece, porque ya no hay red micelar, y se observa un comportamiento de *Rouse*, propio de movimientos de las cadenas aisladas.

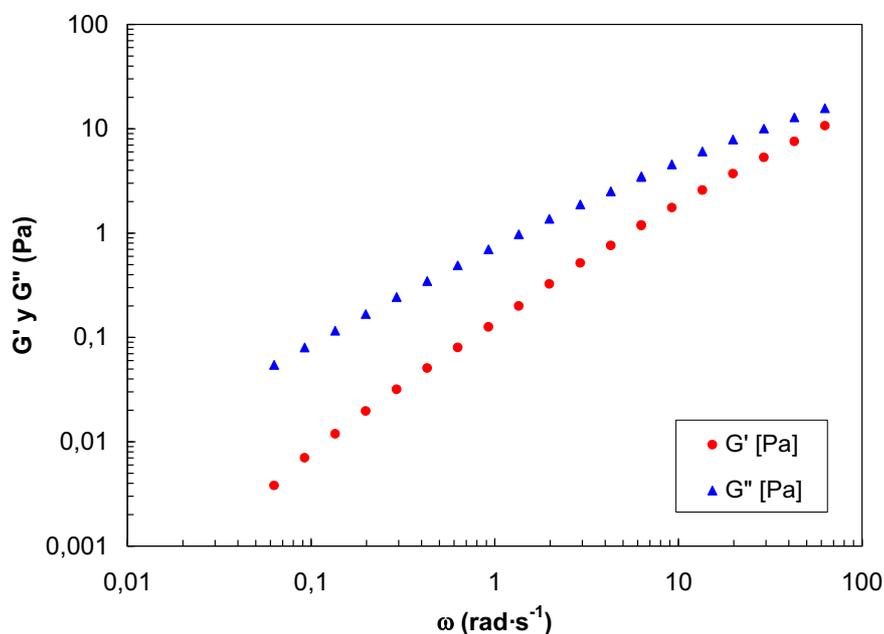


Figura 4. 3. 7. Barrido de frecuencias HMHEC 1,5% en 80% agua + 20% butoxietanol. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Esta relajación a frecuencias intermedias también desaparece si se añade a la disolución un 20% de butoxietanol, como se desprende de la **Fig. 4.3.7**, porque este éter hace el disolvente más afín a los grupos hidrófobos y, por tanto, destruye la asociación micelar.

Para describir la relajación observada a frecuencias medias se propone la utilización del modelo de *Maxwell* generalizado, suponiendo una distribución logarítmica del tiempo de salida de los hidrófobos de sus micelas $[H(\ln\lambda)]$ en torno a un tiempo de relajación medio, λ_M , con una desviación estándar σ , según la ecuación **[Maestro et al. (2002)]**:

$$H(\ln\lambda) = \frac{G_N^0}{\ln\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln\lambda - \ln\lambda_M)^2}{2(\ln\sigma)^2}\right\} \quad (\text{Ec. 4.3.2})$$

de forma que se requieren tres parámetros para describir el espectro: el tiempo de relajación medio λ_M , la desviación estándar, σ , y el módulo de *plateau*, G_N^0 , correspondiente al valor de G' a frecuencias altas, donde se observa un *plateau* o estabilización de G' en torno a un determinado valor. Como se verá más adelante, G_N^0 está relacionado con la densidad numérica de cadenas elásticamente activas.

El conocimiento del proceso de relajación de *Rouse* es pobre, debido a limitaciones experimentales, ya que ocurre a tiempos tan cortos que están en gran parte fuera del rango de frecuencias usado. En consecuencia, los parámetros de *Rouse* no pueden conocerse separadamente y se reducen a un único parámetro que tiene unidades de viscosidad y que, por ello, se ha llamado viscosidad a frecuencia infinita, η_∞ . Este parámetro será sólo tenido en cuenta en el ajuste de G'' , debido a que en la curva de G' no llega a verse en ningún caso una segunda subida. Así, el modelo para describir la viscoelasticidad lineal de las soluciones acuosas de HMHEC sigue las ecuaciones:

$$G' = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln\lambda) \frac{(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln\lambda \quad (\text{Ec. 4.3.3})$$

$$G'' = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln\lambda) \frac{\omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln\lambda + \omega\eta_\infty \quad (\text{Ec. 4.3.4})$$

siendo $H(\ln\lambda)$ descrito por la **Ec. 4.3.2**. En consecuencia, basta conocer cuatro parámetros (λ_M , σ , G_N^0 y η_∞), todos con sentido físico, para tener completamente caracterizada la viscoelasticidad lineal de la HMHEC.

En la **Fig. 4. 3. 8** pueden verse un par de muestras de la aplicación de este modelo, en las cuales se observa que el ajuste es satisfactorio para todo el rango de frecuencias ensayado. El resto de curvas ajustadas se mostrarán en apartados posteriores.

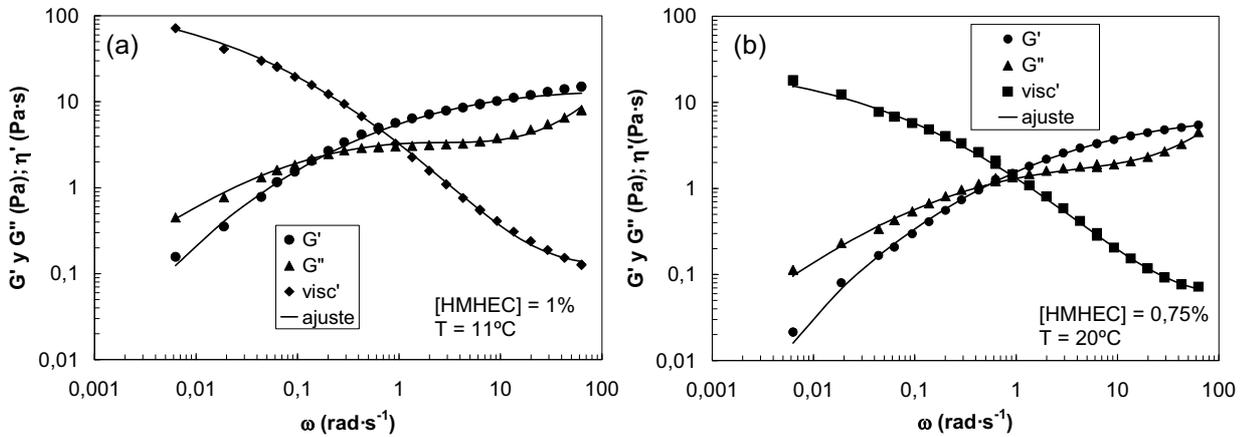


Figura 4. 3. 8. Ejemplos de ajustes de los barridos de frecuencias de soluciones acuosas de HMHEC según el modelo propuesto (a) [HMHEC] = 1%; T = 11°C; (b) [HMHEC] = 0,75%; T = 20°C.

4. 3. 2. 2. Mecanismo de resolución

La resolución del modelo consiste en hallar los cuatro parámetros que mejor reproduzcan simultáneamente los resultados experimentales de la componente elástica (G') y la componente viscosa (G'') en todo el rango de frecuencias ensayadas. El programa de cálculo se ha construido sobre la hoja de cálculo *EXCEL* de *Microsoft Office*. Este programa dispone de un optimizador propio (*solver*) que permite maximizar o minimizar una celda objetivo variando los valores de otras celdas mediante un proceso iterativo. Además, este programa permite introducir las restricciones que se crean convenientes para el cálculo.

La celda a minimizar ha sido la suma de errores relativos de G' y G'' para cada frecuencia, de modo que se ha minimizado la siguiente expresión:

$$\varepsilon_T = \sum_i |\varepsilon_{G'}| + \sum_i |\varepsilon_{G''}| = \sum_i \left| \frac{G'(\omega_i)_{calc} - G'(\omega_i)_{exp}}{G'(\omega_i)_{exp}} \right| + \sum_i \left| \frac{G''(\omega_i)_{calc} - G''(\omega_i)_{exp}}{G''(\omega_i)_{exp}} \right| \quad (\text{Ec. 4. 3. 5})$$

Los parámetros a modificar en cada iteración fueron λ_M , σ , G_N^0 y η_∞ . $G'(\omega_i)$ y $G''(\omega_i)$ para cada frecuencia se hallaron mediante integración numérica por el método de *Simpson 3/8* de las funciones:

$$G'(\omega) = \frac{G_N}{\ln \sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{(\ln \lambda - \ln \lambda_M)^2}{2(\ln \sigma)^2}\right\} \frac{(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln \lambda \quad (\text{Ec. 4. 3. 6})$$

$$G''(\omega) = \frac{G_N}{\ln \sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{(\ln \lambda - \ln \lambda_M)^2}{2(\ln \sigma)^2}\right\} \frac{\omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln \lambda + \omega\eta_\infty \quad (\text{Ec. 4. 3. 7})$$

Las funciones subintegrales a cada frecuencia ω_i se resolvieron para tiempos de relajación logarítmicamente equiespaciados $\ln \lambda_k$, centrados en $\ln \lambda_M$ y abarcando un rango de $\pm 3 \ln \sigma$. La hoja de cálculo se dispuso de tal modo que, para cada iteración, la modificación de los incrementos de tiempo se hacía automáticamente para acomodarse a los nuevos parámetros de tiempo medio y desviación estándar.

Las restricciones del modelo se dispusieron para permitir únicamente valores positivos de λ_M , σ , G_N y η_∞ .

4. 3. 2. 3. Parámetros de ajuste

Los resultados experimentales obtenidos en los barridos de frecuencias de HMHEC a las concentraciones de 0,5%, 0,75%, 1%, 1,25% y 1,5% y temperaturas de 5, 11, 15, 20, 30 y 40°C se ajustaron al modelo propuesto. Se tienen varias réplicas de todos los experimentos. Los parámetros de ajuste resultantes se muestran en la **Tabla 4. 3. I**. En las **Figs. 4. 3. 9 a 4. 3. 20** se muestran todos los resultados experimentales y los ajustes resultantes de hallar la media de los parámetros para todas las réplicas. Se han representado juntos los ensayos a la misma temperatura. Para mayor claridad, se muestran separadamente G' y G'' , pero, evidentemente, los parámetros de ajuste utilizados son los mismos para ambos, en las mismas condiciones de concentración y temperatura.

Tabla 4. 3. I. Parámetros de ajuste resultantes del modelo propuesto.

0,50%						0,75%					
	G_{∞}	λ_M	$\ln(\sigma)$	η_{∞}	$G(0)$		G_{∞}	λ_M	$\ln(\sigma)$	η_{∞}	$G(0)$
5°C	2,78	0,300	2,25	0,044		5°C	6,81	0,662	1,91	0,160	
	2,05	0,430	2,10	0,043			5,79	0,660	1,87	0,140	
11°C	1,81	0,510	1,83	0,042		11°C	7,43	0,507	2,15	0,075	
	3,18	0,454	1,87	0,043			6,70	0,400	2,00	0,069	
15°C	2,13	0,280	1,87	0,039		15°C	6,43	0,350	2,03	0,058	
	1,77	0,218	1,85	0,034			5,73	0,360	2,03	0,060	
20°C	1,61	0,240	1,75	0,035		20°C	6,15	0,212	2,20	0,058	
	1,77	0,174	1,89	0,032			5,79	0,227	1,82	0,060	
30°C	1,37	0,086	2,10	0,030		30°C	5,54	0,053	2,16	0,038	
	1,91	0,077	2,88	0,027			6,34	0,094	2,13	0,050	
40°C	0,41	0,094	1,60	0,027	0,007	40°C	3,67	0,046	1,85	0,037	0,020
	0,50	0,123	1,56	0,030	0,028		3,07	0,057	1,62	0,037	0,010
	0,65	0,183	1,28	0,027	0,027		2,88	0,059	1,58	0,038	0,009
1,00%						1,25%					
	G_{∞}	λ_M	$\ln(\sigma)$	η_{∞}	$G(0)$		G_{∞}	λ_M	$\ln(\sigma)$	η_{∞}	$G(0)$
5°C	15,69	0,840	2,11	0,22		5°C	31,55	0,450	2,54	0,323	
	14,43	0,500	2,18	0,23			32,40	0,460	2,57	0,290	
	16,45	0,730	2,19	0,23			24,31	0,606	2,31	0,303	
11°C	13,60	0,560	2,27	0,120		11°C	27,56	0,420	2,25	0,300	
	13,84	0,460	2,32	0,116			26,50	0,440	2,41	0,280	
15°C	20,17	0,159	2,99	0,096		15°C	22,30	0,486	2,29	0,270	
	14,53	0,366	2,34	0,105			24,70	0,340	2,13	0,290	
	14,40	0,370	2,34	0,110			27,64	0,320	2,23	0,259	
20°C	13,46	0,191	2,36	0,086		20°C	22,73	0,298	2,24	0,228	
	19,56	0,220	2,53	0,099			29,02	0,257	2,23	0,284	
30°C	15,65	0,034	2,72	0,059		30°C	26,01	0,298	2,12	0,248	
	12,54	0,086	2,39	0,067			18,79	0,119	2,15	0,190	0,014
	14,03	0,078	2,57	0,067			23,48	0,184	1,99	0,270	
40°C	15,22	0,067	2,62	0,068		40°C	24,12	0,198	2,03	0,248	
	11,41	0,026	2,18	0,045			18,13	0,035	1,98	0,084	0,048
	8,85	0,055	1,88	0,056			15,60	0,036	2,59	0,130	0,005
	9,30	0,037	2,00	0,055	0,086		19,94	0,038	2,30	0,070	0,001
1,50%											
	G_{∞}	λ_M	$\ln(\sigma)$	η_{∞}	$G(0)$						
5°C	47,44	0,347	2,69	0,435							
	41,94	0,390	2,52	0,402							
11°C	41,64	0,276	2,42	0,384							
	47,84	0,321	2,65	0,394							
15°C	44,32	0,230	2,47	0,39							
	42,31	0,283	2,43	0,367							
20°C	70,13	0,096	2,96	0,413							
	45,68	0,152	2,42	0,341							
	56,17	0,228	2,38	0,474							
30°C	63,29	0,048	2,82	0,270							
	44,50	0,069	2,40	0,271							
	32,00	0,098	2,34	0,026							
40°C	48,85	0,130	2,19	0,400							
	37,29	0,018	2,16	0,109							
	47,90	0,008	3,14	0,131							

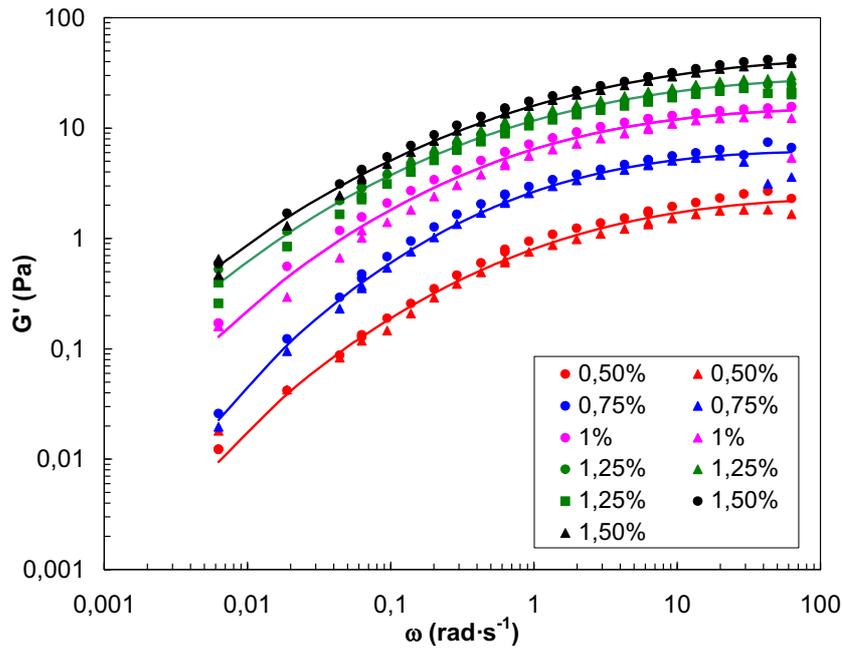


Figura 4. 3. 9. Módulo de almacenamiento G' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 5^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

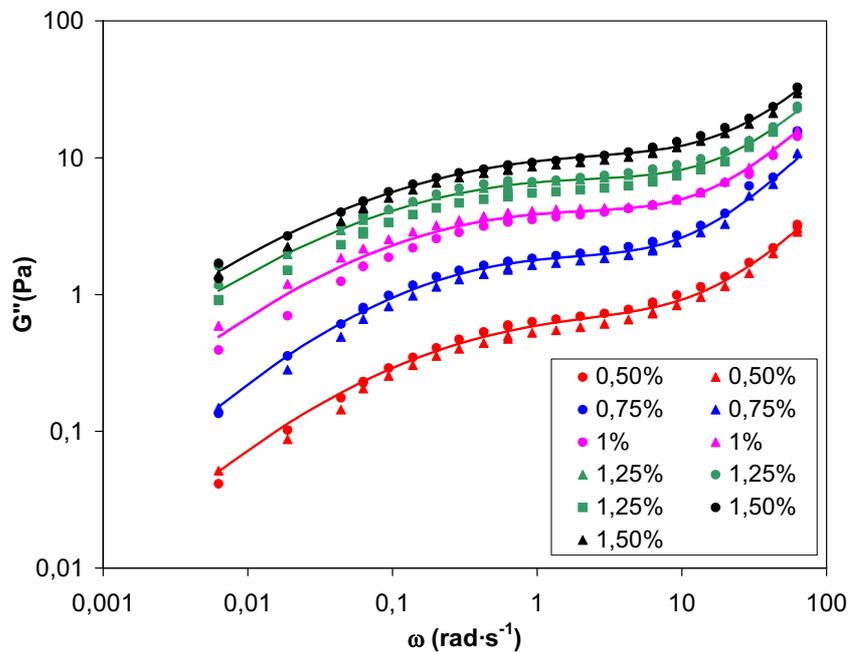


Figura 4. 3. 10. Módulo de pérdidas G'' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 5^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

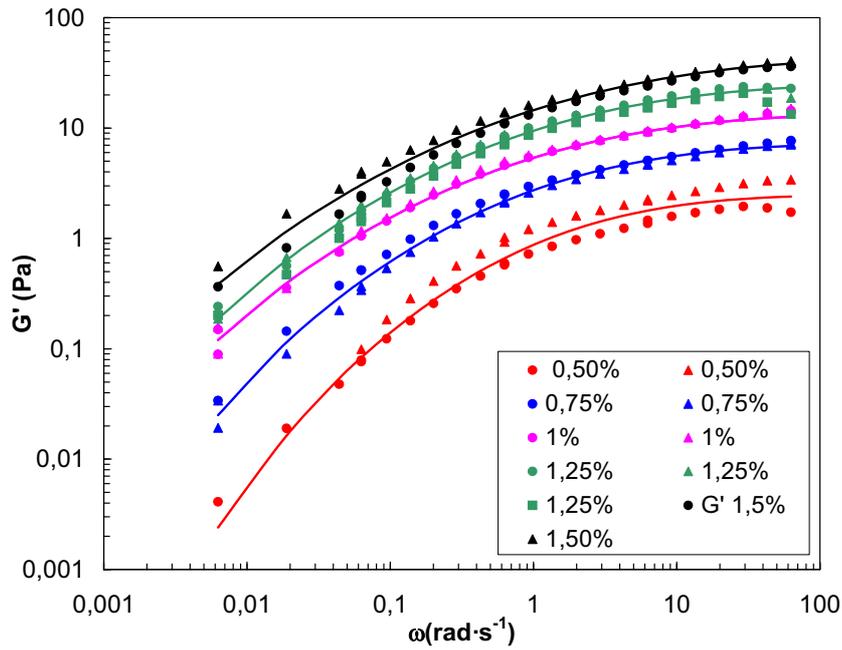


Figura 4.3.11. Módulo de almacenamiento G' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 11^\circ\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

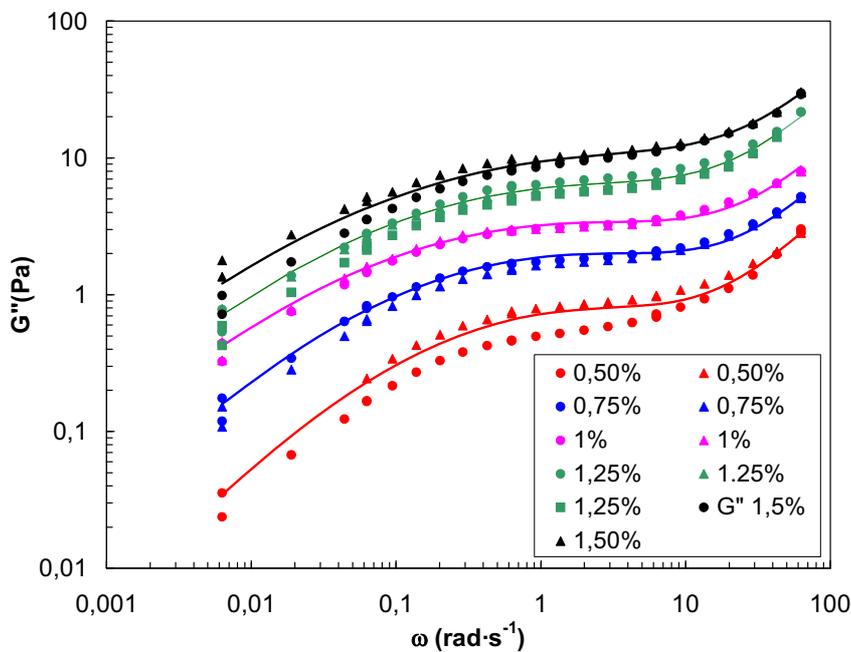


Figura 4.3.12. Módulo de pérdidas G'' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 11^\circ\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

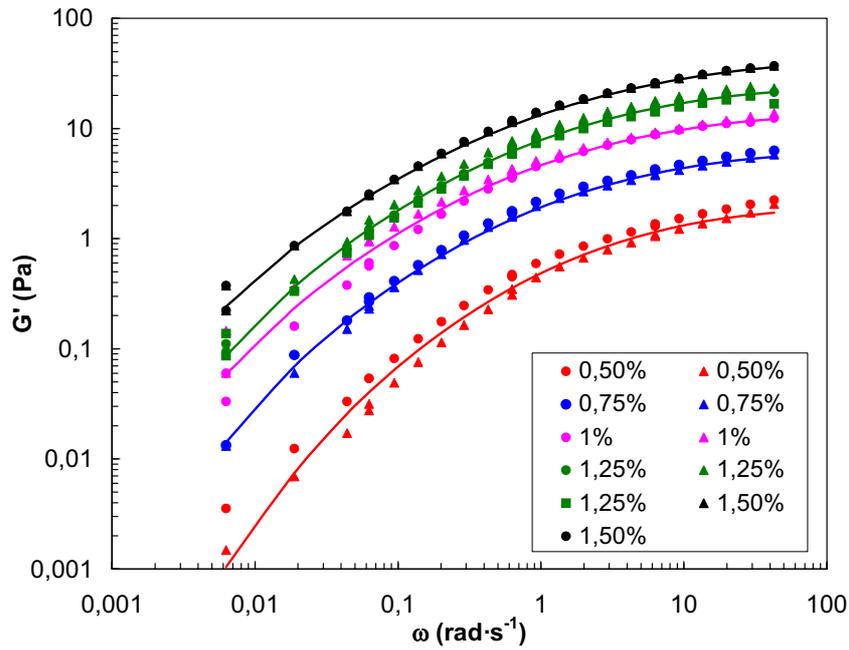


Figura 4.3.13. Módulo de almacenamiento G' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 15^\circ\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

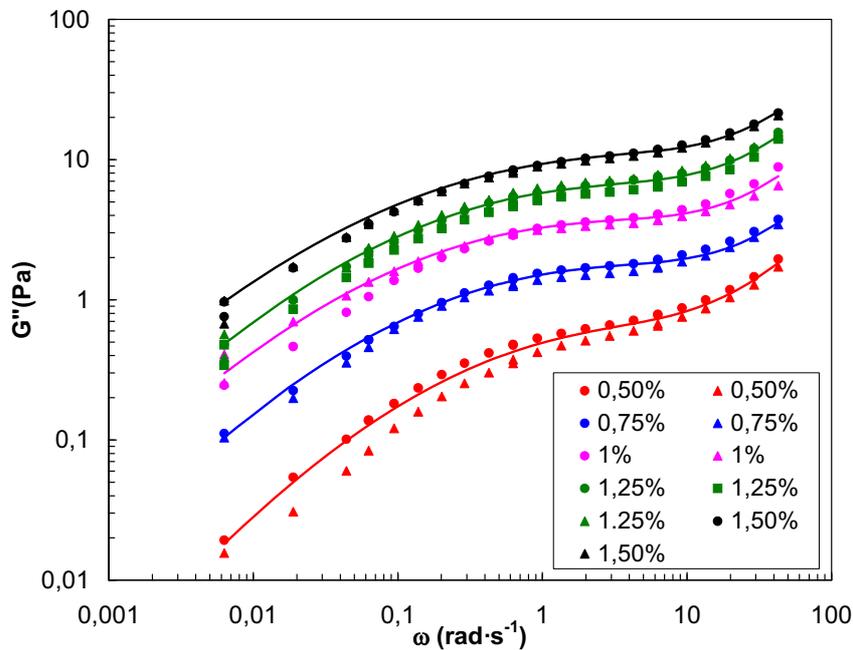


Figura 4.3.14. Módulo de pérdidas G'' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 15^\circ\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

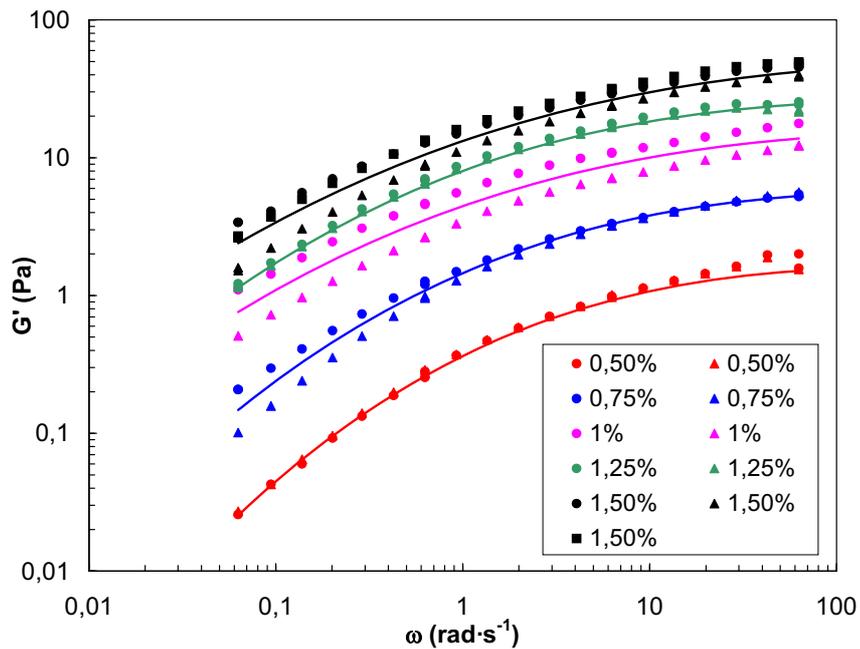


Figura 4.3.15. Módulo de almacenamiento G' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 20^\circ\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

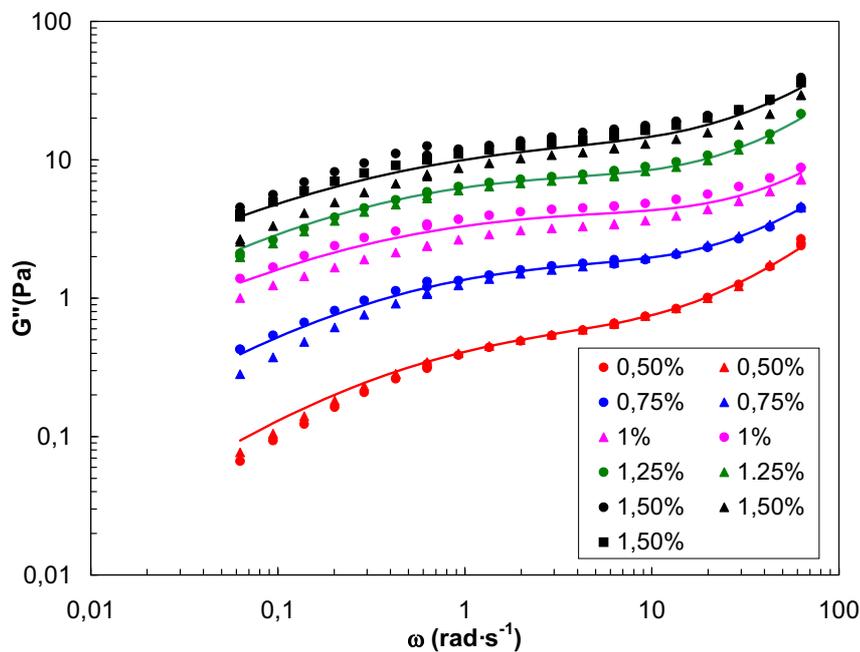


Figura 4.3.16. Módulo de pérdidas G'' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 20^\circ\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

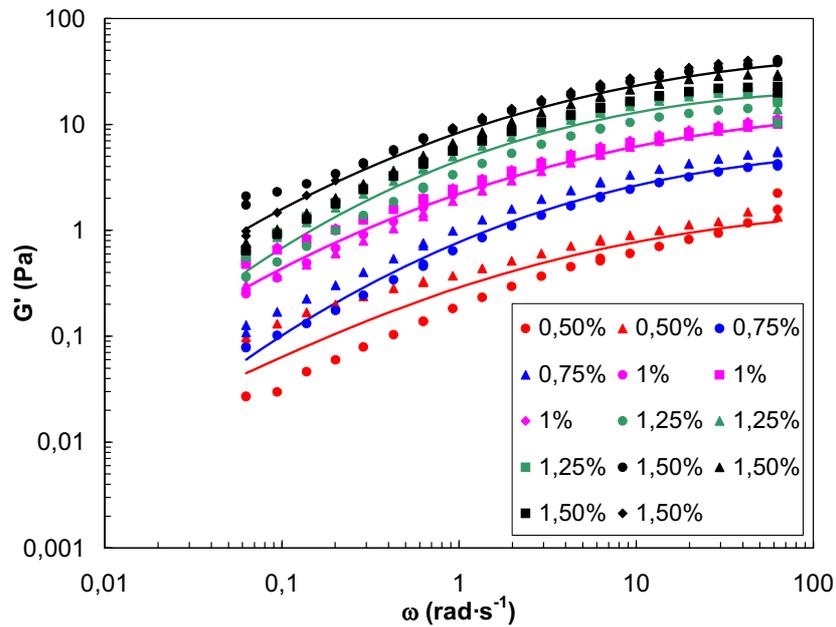


Figura 4. 3. 17. Módulo de almacenamiento G' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 30^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

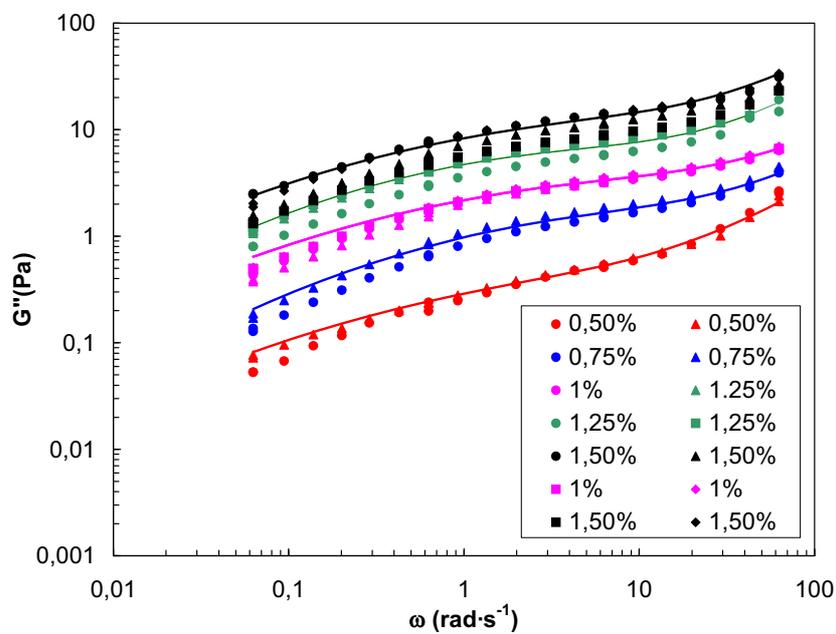


Figura 4. 3. 18. Módulo de pérdidas G'' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 30^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

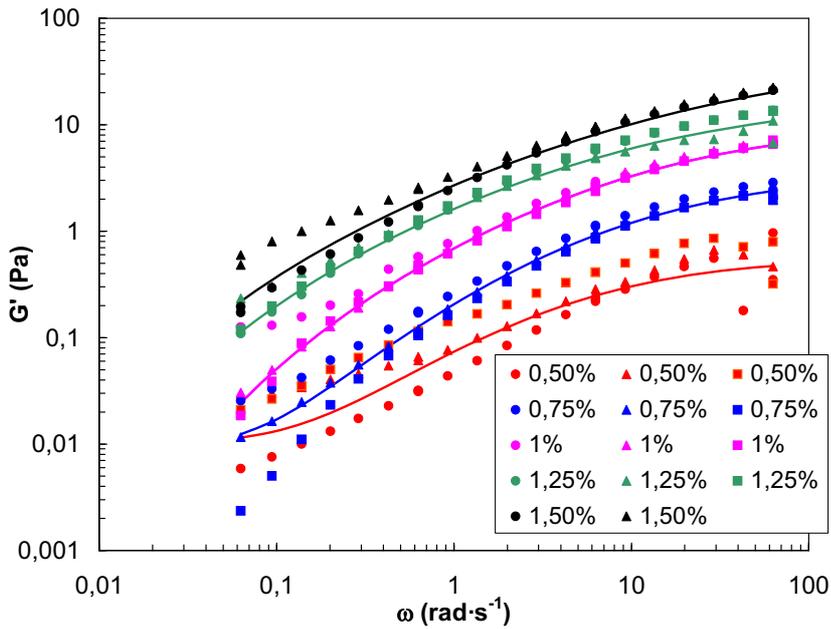


Figura 4.3.19. Módulo de almacenamiento G' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 40^\circ\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

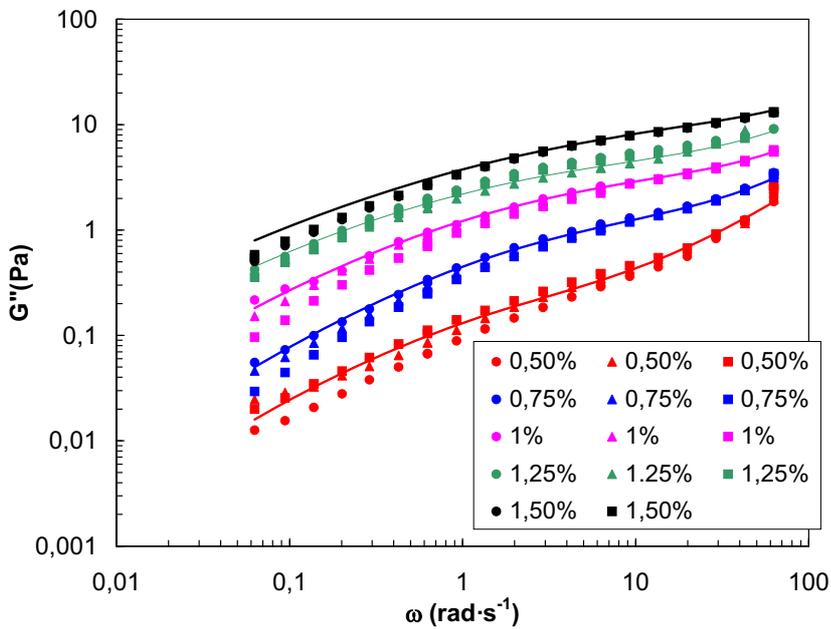


Figura 4.3.20. Módulo de pérdidas G'' de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 40^\circ\text{C}$. Las líneas continuas corresponden al ajuste al modelo propuesto.

En las figuras se ve que el ajuste propuesto es, en general, bueno para todas las concentraciones y temperaturas en el rango de frecuencias ensayadas. Sólo aparecen pequeñas tendencias en algunas curvas, sobre todo cuando se trabaja a la temperatura más alta (40°C) y a la concentración más baja (0,5%). **Badiger et al. (2000)** realizaron ensayos reológicos para la etil hidroxietil celulosa hidrofóbicamente modificada (EHMHEC), y vieron que a partir de unos 40°C se producía un cambio en el comportamiento, con un descenso muy acusado de la viscosidad. Comprobaron, mediante apreciación visual directa y medidas de turbidez, que a unos 45-50°C la EHMHEC se separa en dos fases, una rica y otra pobre en polímero. Supusieron que la separación de fases se producía de forma local a temperaturas algo inferiores, de forma que los agregados ricos en polímero formados, de alta viscosidad, fluían con cierta facilidad en el seno de la fase pobre en espesante y, por tanto, de viscosidad muy inferior, lo que macroscópicamente se traducía en una disminución importante de la viscosidad del sistema. Cabe pensar en la posibilidad de que a la HMHEC le ocurra algo similar. Se prepararon varias disoluciones a distintas concentraciones de HMHEC en agua, y se mantuvieron durante varias horas a diferentes temperaturas, desde 20 hasta 60°C, para intentar detectar separación de fases. La comprobación se hizo visualmente, y en ningún caso se detectó separación. Por consiguiente, la temperatura de separación de fases, si existe, debe estar lo suficientemente lejos de 40°C como para no ser ésta la causa de las desviaciones que se producen. En todo caso, hay que tener en cuenta otros factores que pueden influir en el ajuste del modelo a elevadas temperaturas y concentraciones pequeñas.

En primer lugar, la viscosidad de la HMHEC a altas temperaturas y bajas concentraciones es pequeña. Esto significa que la permanencia en el rango de viscoelasticidad lineal durante el experimento está menos garantizada, sobre todo a las frecuencias menores. A estas frecuencias, en las cuales el tiempo de ensayo es muy grande y por tanto la muestra tiene más tiempo para fluir, incluso el menor esfuerzo que el reómetro es capaz de fijar puede producir una deformación superior a la máxima admitida para permanecer en el rango lineal. En el procedimiento experimental se ha explicado que se llevaron a cabo pruebas preliminares de barridos de esfuerzos para visualizar la zona lineal, pero esto sólo se hizo a las frecuencias de 0,1, 1 y 10 Hz, ya que se decidió que el hacerlo también a 0,01 y 0,001 Hz hubiera alargado en exceso la experimentación y hubiera producido problemas de evaporación de agua en el reómetro, con la consiguiente concentración de la disolución. Esto se traduce en que en estos casos la fiabilidad de los resultados experimentales es menor, y puede verse en los gráficos, en los que se observa que la dispersión de las réplicas es mayor a medida que se disminuye la frecuencia.

Por otro lado, el hecho de que el tiempo de relajación medio sea pequeño para las altas temperaturas, se traduce en que el rango de frecuencias ensayadas está desplazado respecto a la inversa de este tiempo. Esto significa que la función distribución de tiempos de relajación está situada en un extremo del rango de medida y sólo una parte de la misma es determinante en la reconstrucción de las funciones viscoelásticas. Por eso el ajuste tiene un error mayor y los parámetros de ajuste hallados son menos fiables. En la práctica, esto se traduce en que el ajuste de un experimento determinado será mejor cuanto más centrado esté el cruce de las curvas G' y G'' en el rango de frecuencias ensayadas.

Estas dos razones que se acaban de exponer son la explicación de que para las temperaturas mayores se haya partido de una frecuencia de 0,01 Hz (0,0628 rad·s⁻¹) en los ensayos, mientras que a las temperaturas más bajas se ha creído conveniente estudiar las funciones viscoelásticas desde una frecuencia de 0,001 Hz (0,00628 rad·s⁻¹), aunque esto supusiera un tiempo de ensayo mucho mayor. A altas temperaturas no tenía sentido trabajar a frecuencias tan pequeñas, ya que los resultados obtenidos no eran reproducibles por no estar en el rango lineal y, además, no eran de importancia a la hora de hallar los parámetros de ajuste, por estar muy alejados del tiempo medio de relajación. En cambio, para las temperaturas más bajas, como el cruce y, por tanto, el tiempo de relajación medio se producía a frecuencias mucho menores, estos datos eran muy importantes y, además, mucho más reproducibles, porque las deformaciones obtenidas eran más pequeñas.

En la **Tabla 4. 3. I** puede verse que para las temperaturas más altas se ha necesitado añadir un nuevo parámetro ($G(0)$) para reproducir los resultados a frecuencias bajas. Este parámetro es el límite del módulo de almacenamiento cuando la frecuencia tiende a cero, y es característico de los sólidos viscoelásticos. Sin embargo, no se le ha dado relevancia, porque es necesario en estos casos, en los que se ha dicho que el resultado a frecuencias pequeñas es menos fiable. Por ello, puede ser que la presencia de este $G(0)$ sea sólo consecuencia de una cierta desviación de la linealidad. Si se observan las **Figs. 4. 3. 17** y **4. 3. 19**, en las que se representan los datos a las temperaturas más altas, pueden verse réplicas en las que se produce un aplanamiento de G' a frecuencias bajas, que implicaría un $G(0)$, en contraposición con réplicas en las que esto no se produce. En consecuencia, cabría pensar que se deba sólo a una desviación de la linealidad. Para temperaturas inferiores, no es necesario utilizar un $G(0)$. Esto puede ser debido a que realmente no existe, pero también puede ser que, como para estas temperaturas las curvas se desplazan hacia la izquierda, esto es, a frecuencias inferiores, este parámetro esté lo suficientemente alejado

del rango de frecuencias ensayado como para no tener influencia en los resultados. De hecho se ha comprobado que, si se añade, el ajuste prácticamente no se ve afectado. En conclusión, lo único que puede decirse es que puede existir un $G(0)$, pero las limitaciones de experimentación impiden calcular de forma precisa su valor.

Las **Figs. 4. 3. 21 a 4. 3. 26** muestran las distribuciones logarítmicas de tiempos de relajación $H(\ln\lambda)$ calculadas a partir de la **Ec. 4. 3. 2**, utilizando los parámetros G_N^0 , λ_M y σ . Estas curvas incluyen sólo la relajación debida a la salida de los hidrófobos de las micelas. No incluyen el proceso rápido de relajación de *Rouse* porque, como ya se ha dicho, los parámetros de *Rouse* no se pueden conocer separadamente, y se incluyen todos en el parámetro η_∞ . En realidad, el espectro global de relajación es la suma de ambas contribuciones. Por otro lado, las figuras muestran las distribuciones logarítmicas completas, que cubren siete órdenes de magnitud, pero, por supuesto, estas curvas son sólo significativas en el rango de frecuencias estudiadas, aunque, como se verá más tarde, pueden extenderse a un rango más amplio, el cubierto por las curvas maestras. Obtenido el espectro de tiempos de relajación, ya se está en disposición de calcular cualquier función viscoelástica.

En estas figuras puede verse que los espectros de tiempos de relajación obtenidos para las diferentes concentraciones y temperaturas quedan ordenados, en general centrados en un tiempo de relajación medio λ_M aproximadamente constante para una misma temperatura. El área bajo la curva va aumentando con la concentración de HMHEC, de manera que las curvas del espectro se van desplazando verticalmente.

El estudio de la dependencia de los parámetros de ajuste con las variables concentración y temperatura se hará en el apartado siguiente.

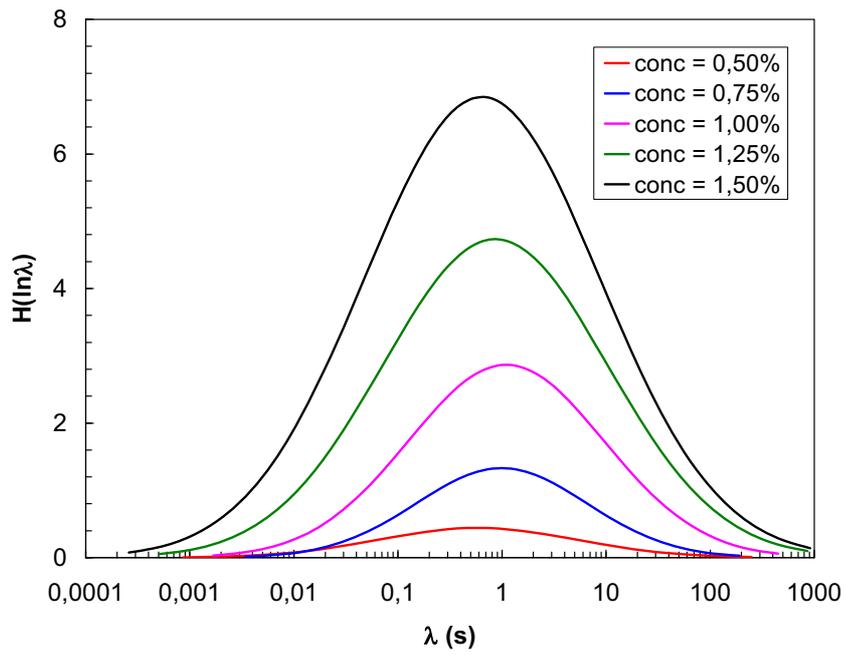


Figura 4. 3. 21. Distribuciones logarítmicas de tiempos de relajación obtenidas a partir de los parámetros de ajuste de las **Figs. 4. 3. 9** y **4. 3. 10**, a 5°C.

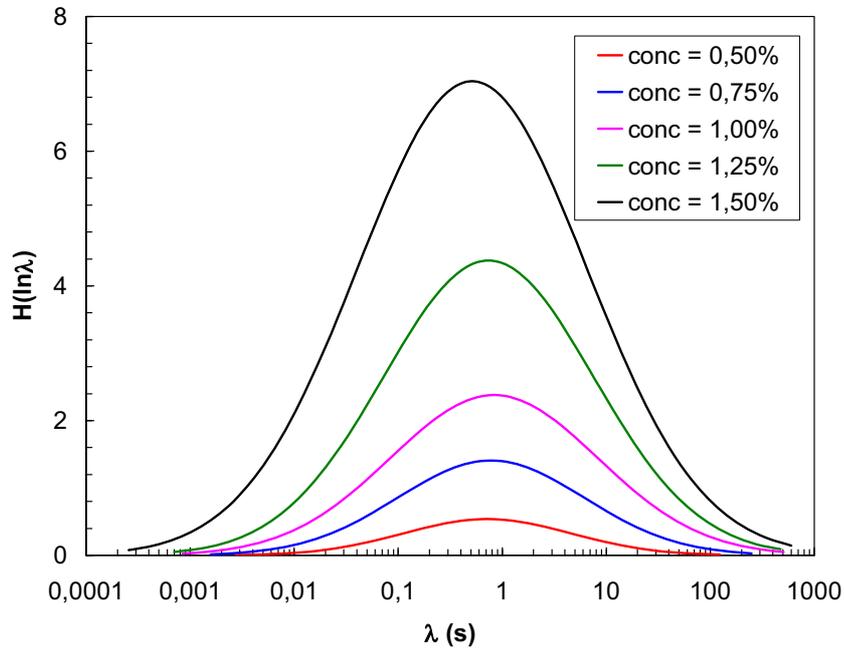


Figura 4. 3. 22. Distribuciones logarítmicas de tiempos de relajación obtenidas a partir de los parámetros de ajuste de las **Figs. 4. 3. 11** y **4. 3. 12**, a 11°C.

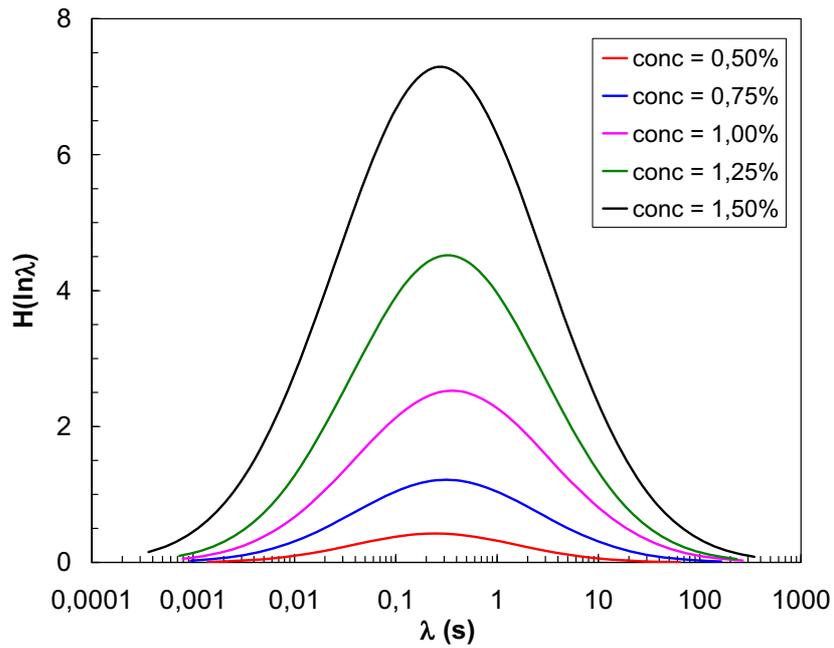


Figura 4. 3. 23. Distribuciones logarítmicas de tiempos de relajación obtenidas a partir de los parámetros de ajuste de las **Figs. 4. 3. 13** y **4. 3. 14**, a 15°C.

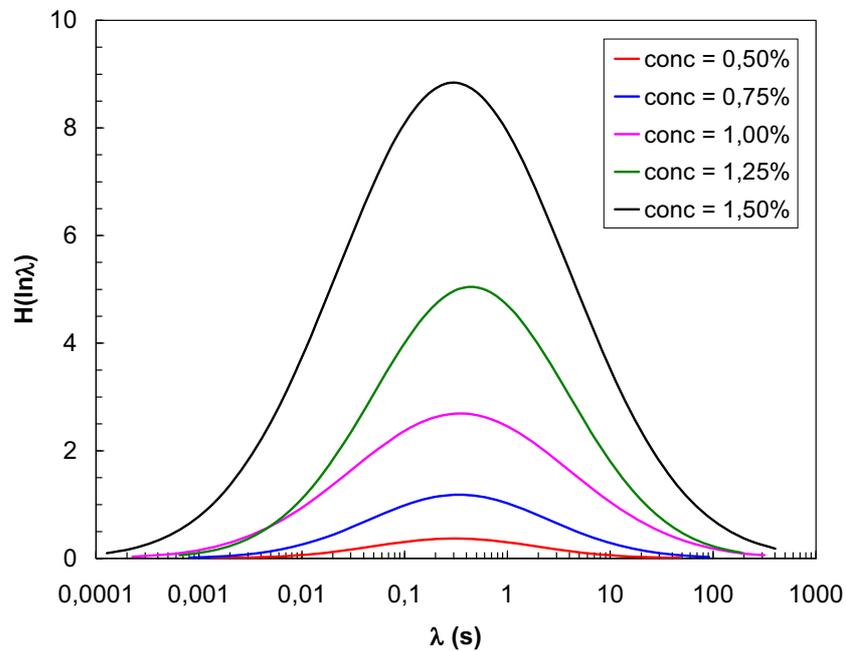


Figura 4. 3. 24. Distribuciones logarítmicas de tiempos de relajación obtenidas a partir de los parámetros de ajuste de las **Figs. 4. 3. 15** y **4. 3. 16**, a 20°C.

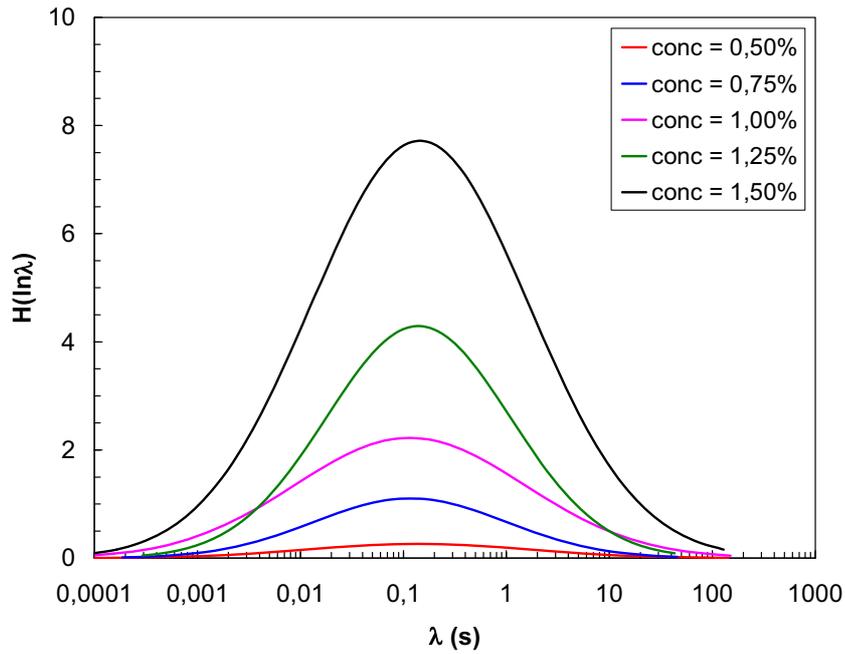


Figura 4. 3. 25. Distribuciones logarítmicas de tiempos de relajación obtenidas a partir de los parámetros de ajuste de las **Figs. 4. 3. 17** y **4. 3. 18**, a 30°C.

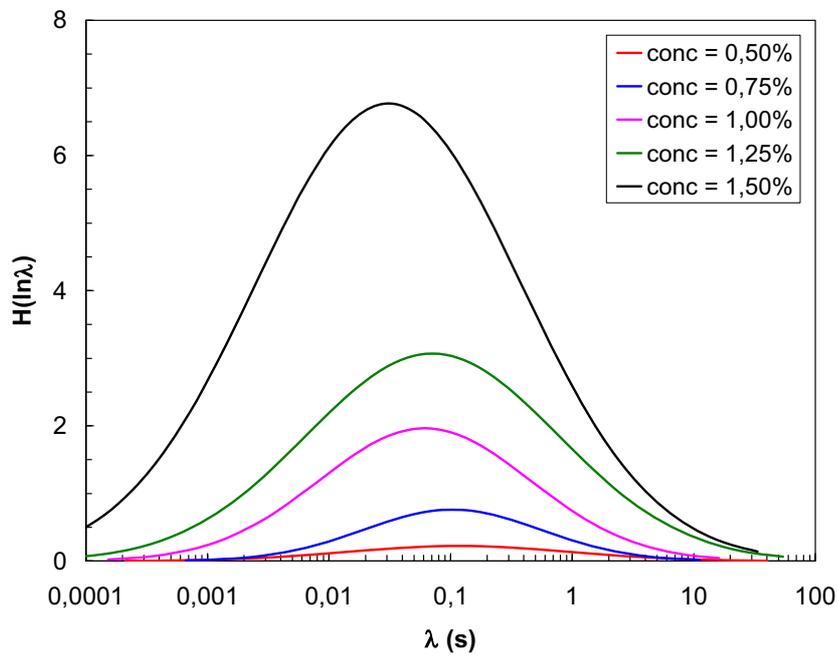


Figura 4. 3. 26. Distribuciones logarítmicas de tiempos de relajación obtenidas a partir de los parámetros de ajuste de las **Figs. 4. 3. 19** y **4. 3. 20**, a 40°C.

4. 3. 3. Dependencia de los parámetros de ajuste con la variables temperatura y concentración. Relación con el mecanismo de espesamiento (HMHEC)

En este punto se verá la dependencia con la temperatura y la concentración de los parámetros del ajuste de las funciones viscoelásticas halladas para la HMHEC. Para ello se realizará un tratamiento estadístico cuando se crea necesario.

4. 3. 3. 1. G_N^0 vs. temperatura y concentración

En primer lugar se estudia la variación del módulo de *plateau* al cambiar la concentración y la temperatura. En la **Tabla 4. 3. I** puede verse que G_N^0 aumenta mucho al incrementar la concentración de espesante, pero no sufre gran variación al aumentar la temperatura, excepto para 40°C, donde parece que disminuye. En todo caso, ya se ha visto que para 40°C los resultados son menos fiables, ya que el error del ajuste es mucho mayor. A continuación se hará un estudio de la dependencia de este parámetro con la temperatura y la concentración.

a) G_N^0 vs. temperatura

Los resultados de los ensayos de viscoelasticidad lineal, junto con los ajustes, se presentan en las **Figs. 4. 3. 27 a 4. 3. 36** ordenados de forma que los experimentos realizados a una misma concentración y diferentes temperaturas se presentan sobre el mismo gráfico. En ellos puede verse que las curvas de los módulos de pérdidas y almacenamiento a diferentes temperaturas están más separadas a bajas frecuencias y se van acercando unas a otras a frecuencias mayores. Las curvas de G' tienen una cierta tendencia a converger en el infinito, estabilizándose aproximadamente alrededor del mismo valor, excepto para 40°C. Este valor es el del parámetro G_N^0 . La tendencia de estas curvas corrobora el hecho, ya observado en la **Tabla 4. 3. I**, de que no hay gran variación de G_N^0 con la temperatura, sobre todo si se compara con su gran dependencia con la concentración.

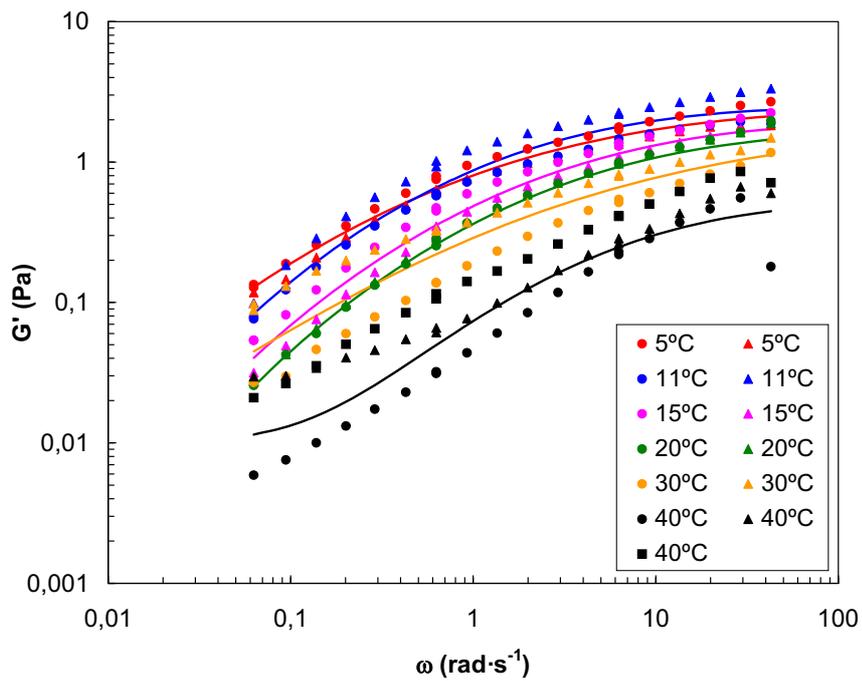


Figura 4. 3. 27. Módulo de almacenamiento G' ; $[\text{HMHEC}] = 0,5\%$. Varias temperaturas. Ajuste al modelo propuesto.

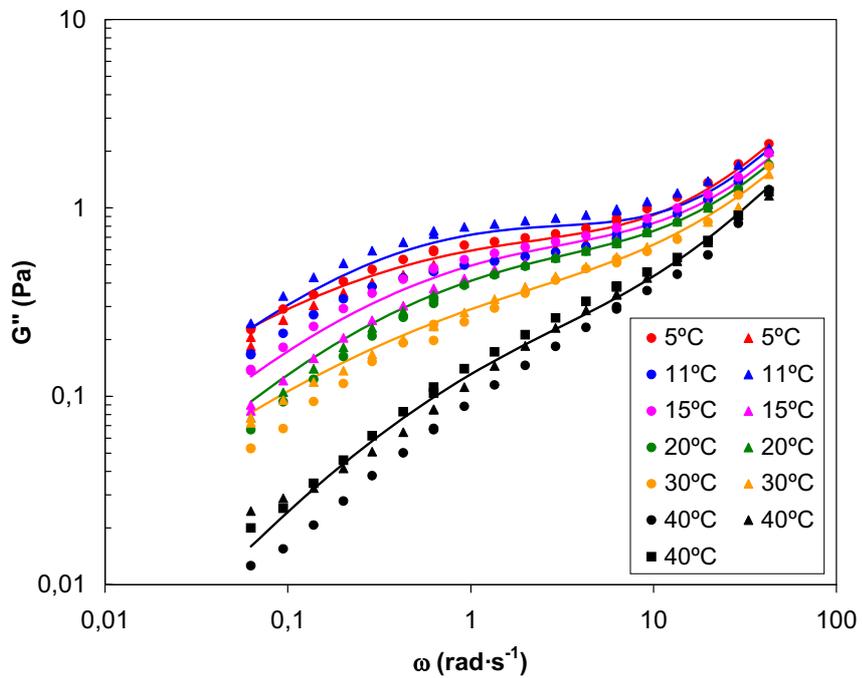


Figura 4. 3. 28. Módulo de pérdidas G'' ; $[\text{HMHEC}] = 0,5\%$. Varias temperaturas. Ajuste al modelo propuesto.

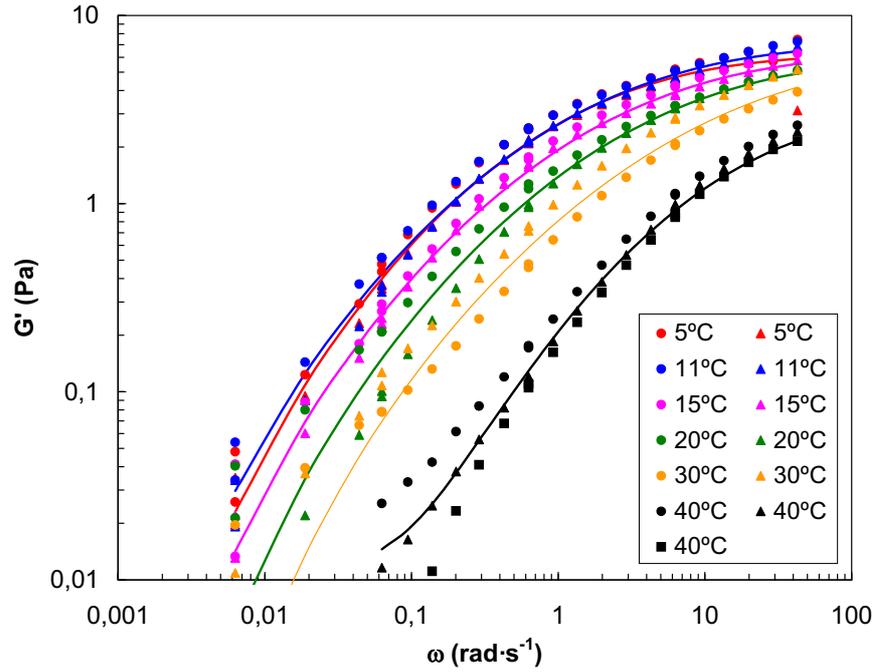


Figura 4. 3. 29. Módulo de almacenamiento G' ; $[\text{HMHEC}] = 0,75\%$. Varias temperaturas. Ajuste al modelo propuesto.

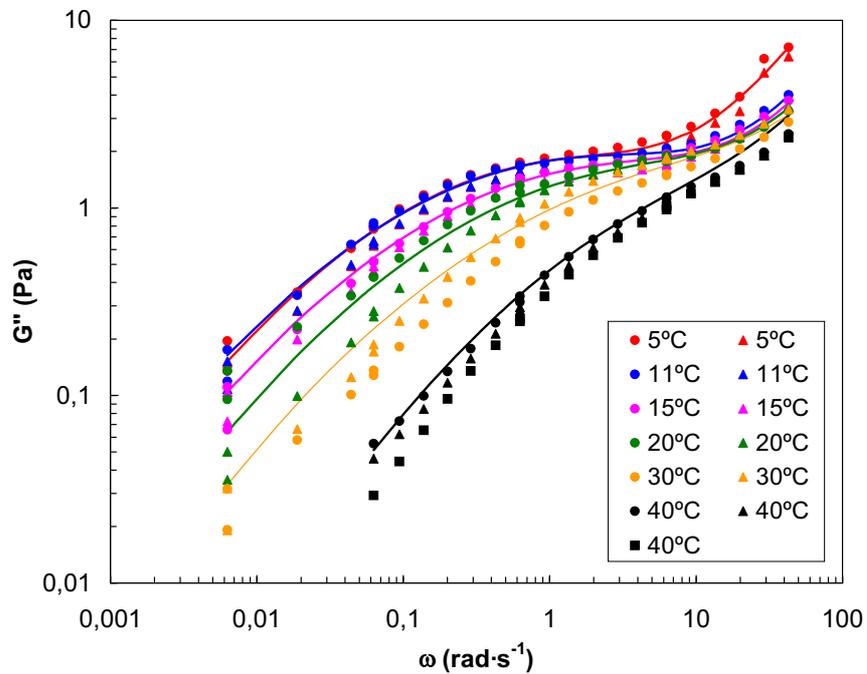


Figura 4. 3. 30. Módulo de pérdidas G'' ; $[\text{HMHEC}] = 0,75\%$. Varias temperaturas. Ajuste al modelo propuesto.

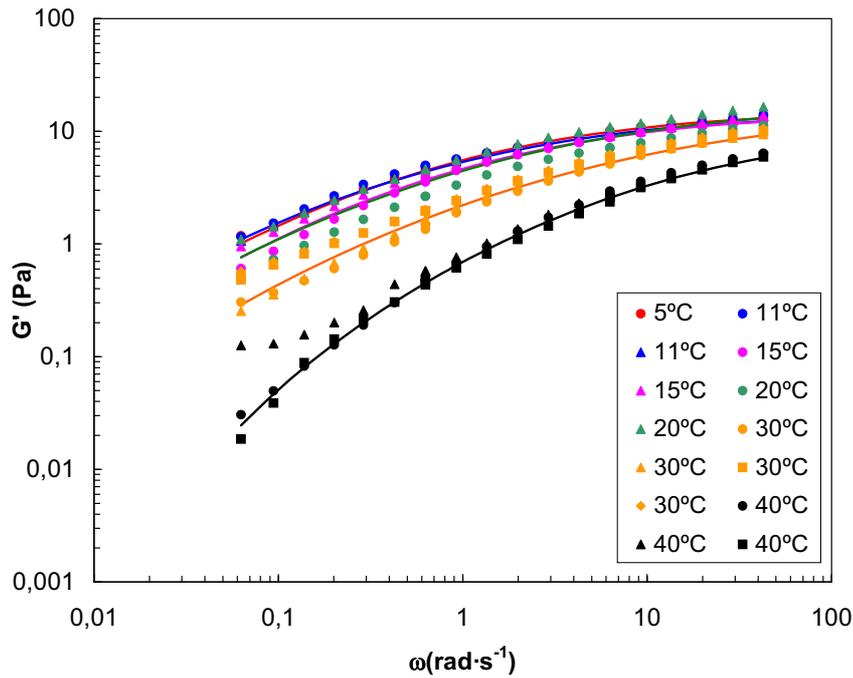


Figura 4. 3. 31. Módulo de almacenamiento G' ; [HMHEC] = 1%. Varias temperaturas. Ajuste al modelo propuesto.

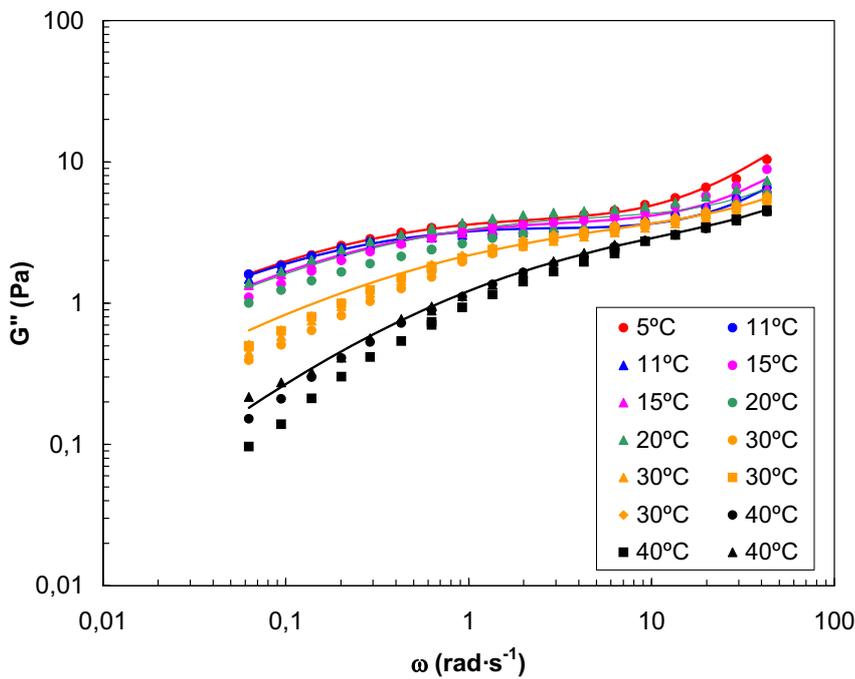


Figura 4. 3. 32. Módulo de pérdidas G'' ; [HMHEC] = 1%. Varias temperaturas. Ajuste al modelo propuesto.

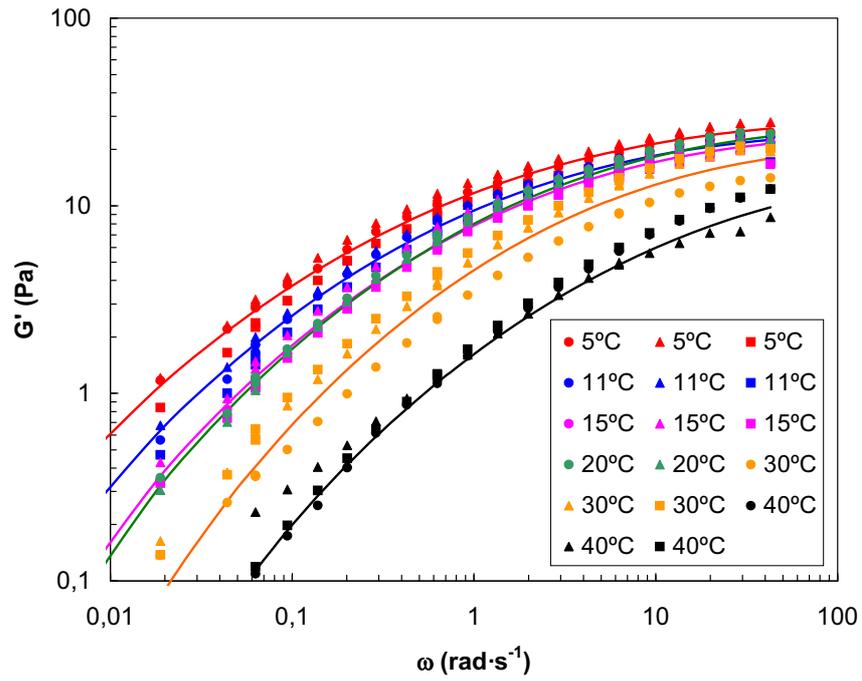


Figura 4.3.33. Módulo de almacenamiento G' ; [HMHEC] = 1,25%. Varias temperaturas. Ajuste al modelo propuesto.

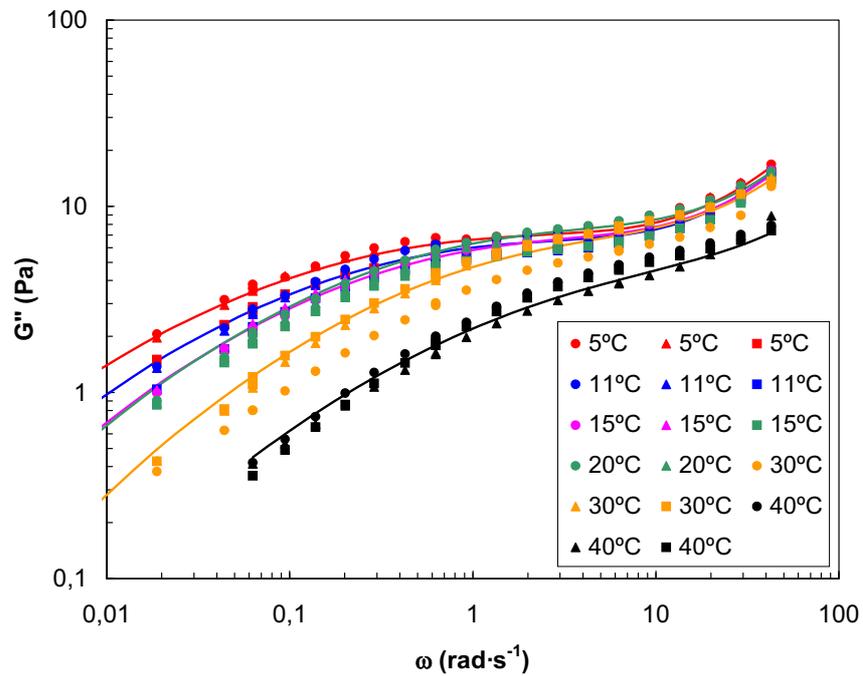


Figura 4.3.34. Módulo de pérdidas G'' ; [HMHEC] = 1,25%. Varias temperaturas. Ajuste al modelo propuesto.

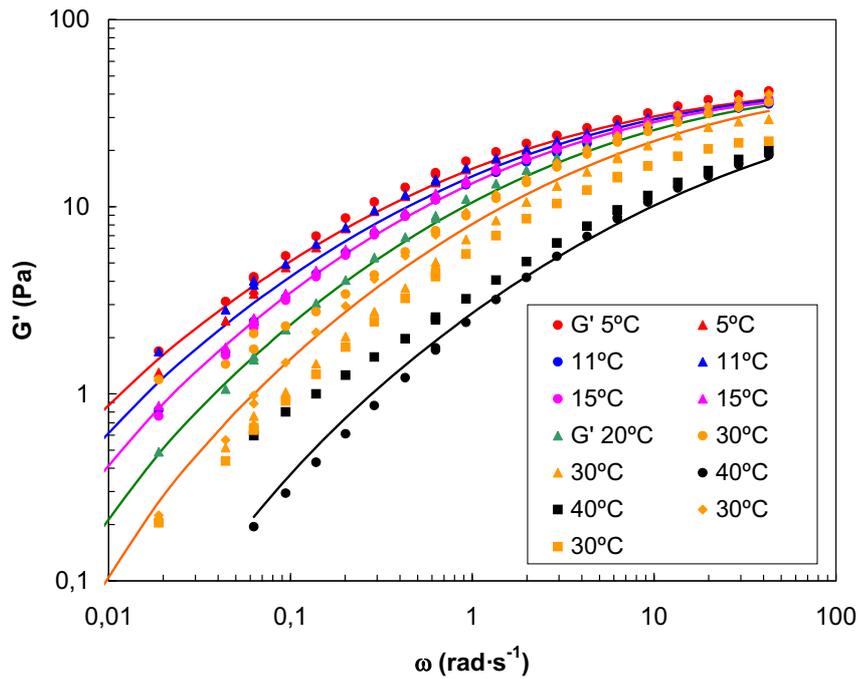


Figura 4. 3. 35. Módulo de almacenamiento G' ; $[\text{HMHEC}] = 1,5\%$. Varias temperaturas. Ajuste al modelo propuesto.

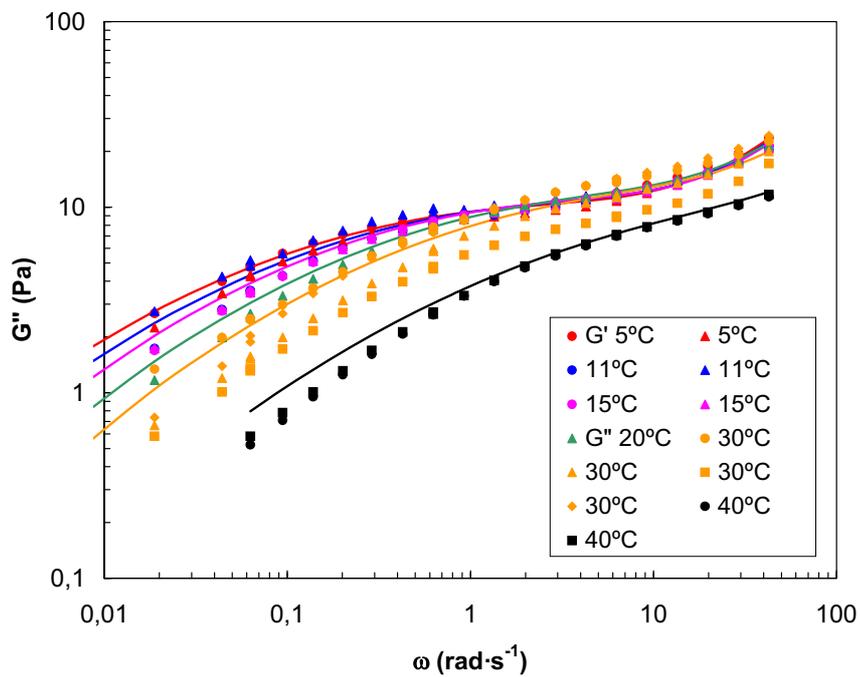


Figura 4. 3. 36. Módulo de pérdidas G'' ; $[\text{HMHEC}] = 1,5\%$. Varias temperaturas. Ajuste al modelo propuesto.

Se ha llevado a cabo un tratamiento estadístico de los resultados para comprobar si los valores de G_N^0 hallados para las diferentes temperaturas a cada una de las concentraciones son estadísticamente iguales o su diferencia es significativa. Para ello, se han seguido los siguientes pasos:

- 1.- Cálculo de la media de G_N^0 de las diferentes réplicas.
- 2.- Cálculo del estimador de la varianza.

3.- Cálculo del estimador de la desviación estándar media S_p para cada concentración. Para ello se considera que la desviación estándar es aproximadamente la misma para cada concentración, ya que el sistema experimental no varía. Para hallar S_p se ha aplicado la expresión:

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (N_i - 1)S_i^2}{\sum_{i=1}^k N_i - k}} \quad (\text{Ec. 4. 3. 8})$$

Siendo N_i el número de réplicas para cada temperatura a una concentración determinada y k el número de temperaturas ensayadas.

4.- Aplicación a cada concentración del test estadístico de la **Tabla 4. 3. II** para las dos temperaturas de medias más diferentes entre sí [**Himmelblau (1968)**].

Tabla 4. 3. II. Test de comparación de las medias.

Hipótesis	Desviac.stand.	Test a realizar implica igualdad estadística	Variables
$\mu_A = \mu_B$	$\sigma_A \approx \sigma_B$ desconoc.	$ X_{MA} - X_{MB} < t_{(1-\alpha/2)} S_p \sqrt{\left(\frac{N_A + N_B}{N_A N_B}\right)}$	$S_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (N_i - 1)S_i^2}{\sum_{i=1}^k N_i - k}}$

5.- Si del test se deriva que las dos medias son iguales, se considera que el resto también lo son. Si son distintas, se elimina de la serie la media más alejada del resto de valores y se repite el proceso a partir del punto 3.

Procediendo de este modo, para cada concentración se obtienen los resultados siguientes:

• 0,5% HMHEC

Tabla 4. 3. III. G_N^0 para concentración 0,5%.

T	G_N^0	G_{NM}^0	S_i^2
5°C	2,78		
	2,05	2,42	0,266
11°C	1,81		
	3,18	2,50	0,938
15°C	2,13		
	1,77	1,95	0,065
20°C	1,61		
	1,77	1,69	0,0133
30°C	1,37		
	1,91	1,64	0,146
40°C	0,410		
	0,503		
	0,651	0,782	0,116

• $S_p=0,487$

Para 11°C y 40°C:

$$|G_{N_{MA}}^0 - G_{N_{MB}}^0| = 1^{er} \text{ miembro} = 1,72$$

$$t_{(1-\alpha/2)} S_p \sqrt{\frac{N_A + N_B}{N_A N_B}} = 2^{o} \text{ miembro} = 1,05$$

1,72 > 1,05 ⇒ No son iguales. Se elimina T=40°C.

• $S_p=0,534$

Para 11°C y 30°C:

$$1^{er} \text{ miembro} = 0,855$$

$$2^{o} \text{ miembro} = 1,37$$

0,855 < 1,37 ⇒ **Son iguales excepto T = 40°C.**

• 0,75% HMHEC

Tabla 4. 3. IV. G_N^0 para concentración 0,75%.

T	G_N^0	G_{NM}^0	S_i^2
5°C	6,81		
	5,79	6,30	0,520
11°C	7,43		
	6,70	7,07	0,266
15°C	6,43		
	5,73	6,08	0,245
20°C	6,15		
	5,79	5,97	0,065
30°C	5,54		
	6,34	5,94	0,320
40°C	3,67		
	3,07		
	2,88	3,21	0,170

• $S_p=0,503$

Para 11°C y 40°C:

$$1^{er} \text{ miembro} = 3,85$$

$$2^{o} \text{ miembro} = 1,08$$

3,85 > 1,08 ⇒ No son iguales. Se elimina T=40°C.

• $S_p=0,533$

Para 11°C y 30°C:

$$1^{er} \text{ miembro} = 1,36$$

$$2^{o} \text{ miembro} = 1,25$$

1,36 > 1,25 ⇒ No son iguales. Se elimina T = 11°C.

• $S_p=0,540$

Para 5°C y 30°C:

$$1^{er} \text{ miembro} = 0,360$$

$$2^{o} \text{ miembro} = 1,49$$

0,360 < 1,49 ⇒ **Son iguales excepto T = 11°C y 40°C.**

• **1 % HMHEC**

Tabla 4. 3. V. G_N^0 para concentración 1%.

T	G_N^0	G_{NM}^0	S_i^2
5°C	15,7		
	14,4		
	16,5	15,5	1,04
11°C	13,6		
	13,8	13,7	0,0291
15°C	20,2		
	14,5		
	14,4	16,4	10,8
20°C	13,5		
	19,6	16,5	18,6
30°C	15,7		
	12,5		
	14,0		
	15,2	14,4	1,94
40°C	11,4		
	8,85		
	9,30	9,89	1,87

• $S_P=2,17$

Para 20°C y 40°C:

1^{er} miembro = 6,66

2^{o} miembro = 4,37

$6,66 > 4,37 \Rightarrow$ No son iguales. Se elimina T=40°C.

Para 11°C y 20°C:

• $S_P=2,31$

1^{er} miembro = 2,79

2^{o} miembro = 5,24

$2,79 < 5,24 \Rightarrow$ **Son iguales excepto T = 40°C.**

• **1,25 % HMHEC**

Tabla 4. 3. VI. G_N^0 para concentración 1,25%.

T	G_N^0	G_{NM}^0	S_i^2
5°C	31,6		
	32,4		
	24,3	29,4	19,8
11°C	27,6		
	26,5		
15°C	22,3	25,5	7,74
	24,7		
	27,6		
20°C	22,7	25,0	6,11
	29,0		
	26,0	27,5	4,53
30°C	18,8		
	23,48		
40°C	24,1	22,1	8,47
	18,1		
	15,6		
	19,9	17,9	4,75

• $S_P=2,99$

Para 5°C y 40°C:

1^{er} miembro = 11,5

2^{o} miembro = 5,37

$11,5 > 5,37 \Rightarrow$ No son iguales. Se elimina T=40°C.

Para 5°C y 30°C:

• $S_P=5,07$

1^{er} miembro = 7,29

2^{o} miembro = 9,37

$7,29 < 9,37 \Rightarrow$ **Son iguales excepto T = 40°C.**

• **1,5 % HMHEC**

Tabla 4. 3. VII. G_N^0 para concentración 1,5%.

T	G_N^0	G_{NM}^0	S_i^2
5°C	47,4		
	41,9	44,7	15,1
11°C	41,6		
	47,8	44,7	19,2
15°C	44,3		
	42,3	43,3	2,02
20°C	70,1		
	45,7		
	56,2	57,3	150
30°C	63,3		
	44,5		
	32,0		
40°C	48,9	47,2	167
	37,3		
	47,9	42,6	56,3

• $S_p=9,96$

Para 20°C y 40°C:

1^{er} miembro = 14,7

2^o miembro = 20,6

14,7 < 20,6 ⇒ **Son iguales.**

Estos resultados parecen indicar que, efectivamente, G_N^0 prácticamente no varía o disminuye ligeramente al cambiar la temperatura, excepto para 40°C, en que la disminución es mucho más notable. Aunque a 0,5% la estadística diga que G_N^0 no varía, siendo rigurosos en realidad se observa una ligera tendencia a disminuir, pero en los demás casos esta tendencia no es tan clara. En la **Fig. 4. 3. 37** se han representado como puntos las medias de las réplicas, mientras que se muestra como una recta horizontal el valor de G_N^0 resultante de promediar todos los experimentos, a la misma concentración y diferentes temperaturas, cuyas G_N^0 son estadísticamente iguales.

Si se calcula la desviación estándar de la media, que indicará la desviación respecto del valor real que puede haber existido al calcularla, se puede representar el intervalo de confianza de la media. Este intervalo se representa como líneas discontinuas en la **Fig. 4. 3. 37**. Los resultados individuales no tienen por qué estar dentro del intervalo, ya que éste será más estrecho cuantas más temperaturas se hayan ensayado y más réplicas se hayan hecho. Por ejemplo, si ahora se realizaran experimentos a temperaturas intermedias, cada una con su réplica, se tendría un intervalo de confianza de la media mucho más pequeño, mientras que la dispersión de los resultados individuales no habría cambiado. Aún así, puede apreciarse que la mayoría de los puntos están situados dentro de los intervalos de confianza, cosa que apoya la conclusión de que G_N^0 varía poco con la temperatura.

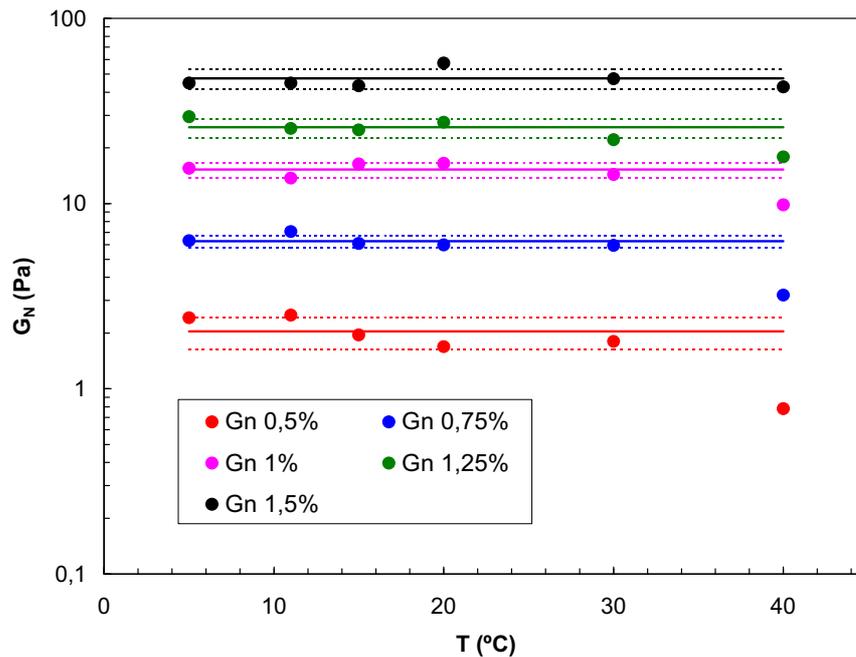


Figura 4. 3. 37. G_N^0 vs. T para diferentes concentraciones de HMHEC. Los puntos representan las medias de las réplicas. Las líneas continuas, los valores medios derivados de suponer que G_N^0 no varía con la temperatura. Las líneas discontinuas se corresponden con el intervalo de confianza de la media.

b) G_N^0 vs. concentración

De la **Tabla 4. 3. I** se desprende que G_N^0 aumenta al incrementar la concentración de HMHEC en agua. La variación de G_N^0 con la concentración también puede intuirse si se observan las **Figs. 4. 3. 9 a 4. 3. 20**, presentadas en el apartado anterior. En ellas se han representado juntas las curvas para la misma temperatura y diferentes concentraciones. Se observa que, para la misma temperatura, G' presenta la misma forma pero se desplaza a valores mayores al aumentar la concentración, de manera que la zona de *plateau* también queda desplazada. Esto es coherente con el hecho de que G_N^0 hallado en el ajuste a una distribución logarítmica aumente al aumentar la concentración. En las **Figs. 4. 3. 21 a 4. 3. 26**, presentadas en el punto anterior, el espectro de tiempos de relajación queda ordenado de forma que el área bajo la curva, que se corresponde con G_N^0 , crece con la concentración. En la **Fig. 4. 3. 38** se han representado juntos todos los espectros obtenidos para todas las concentraciones y temperaturas, de forma que se muestran con el mismo color los procedentes de muestras a la misma concentración y diferentes temperaturas. En este gráfico se ve que los espectros a la misma concentración quedan agrupados, de manera que sus máximos se mueven aproximadamente en torno al mismo valor de $H(\ln\lambda)$,

presentando únicamente un desplazamiento lateral, debido al cambio de temperatura. Sin embargo, al aumentar la concentración, se ve un claro incremento del espectro. Este hecho apoya la conclusión de que G_N^0 prácticamente no varía con T , pero sí con la concentración.

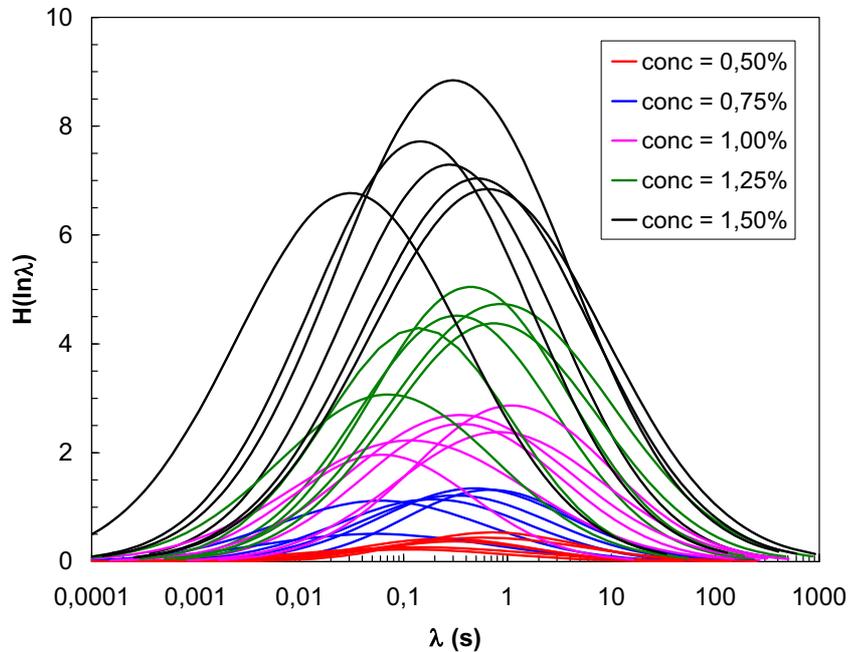


Figura 4. 3. 38. $H(\ln\lambda)$ para diferentes concentraciones y temperaturas de HMHEC. Todas las temperaturas se han representado con el mismo color.

Para cuantificar la variación de G_N^0 con la concentración, se han tomado los valores medios hallados para cada concentración de celulosa a las temperaturas en que se habían obtenido resultados estadísticamente iguales, y se han representado en la **Fig. 4. 3. 39(a)** frente al tanto por ciento de HMHEC en agua. Además se muestra el intervalo de confianza de la media. El valor real debe estar situado dentro de este intervalo. Se ha buscado una función sencilla que pueda reproducir los resultados, y se ha visto que el mejor ajuste corresponde a una exponencial. Para obtener una función lineal de esta exponencial se ha representado $\ln G_N^0$ frente a $\ln[\text{HMHEC}]$. En la **Fig. 4. 3. 39(b)** puede verse que la linealización es muy buena, ya que la regresión reproduce muy bien los resultados y no se observan tendencias, aun cuando los puntos vienen de unos datos que no se obtienen directamente, sino que proceden en primer lugar del ajuste a una distribución logarítmica, y en segundo lugar de hacer una media a todas las temperaturas. Por tanto, G_N^0 depende de la concentración elevada a un exponente igual a 2,84.

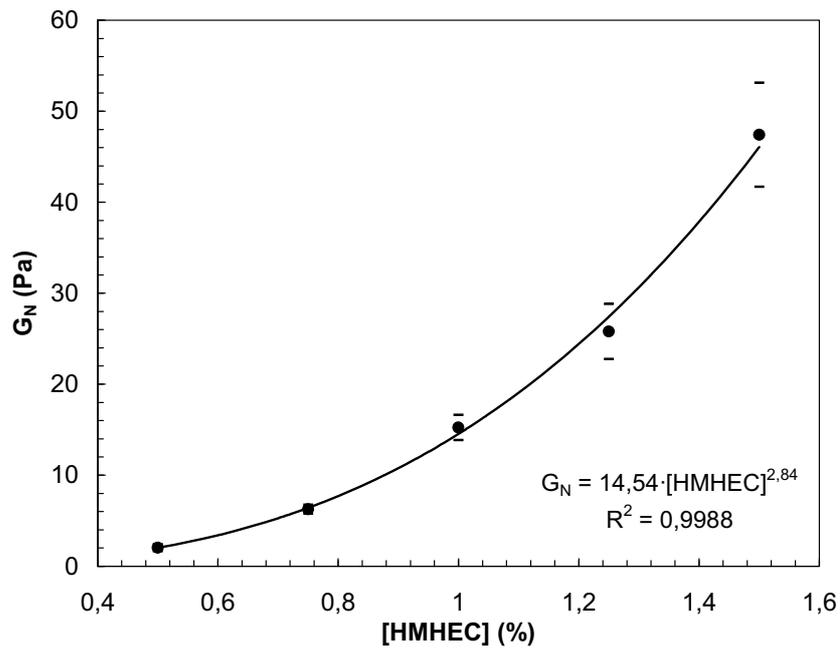


Figura 4. 3. 39(a). G_N^0 media vs. concentración de HMHEC. Se ha representado también el intervalo de confianza de la media. La línea continua corresponde a una función exponencial, cuya expresión se incluye en el gráfico.

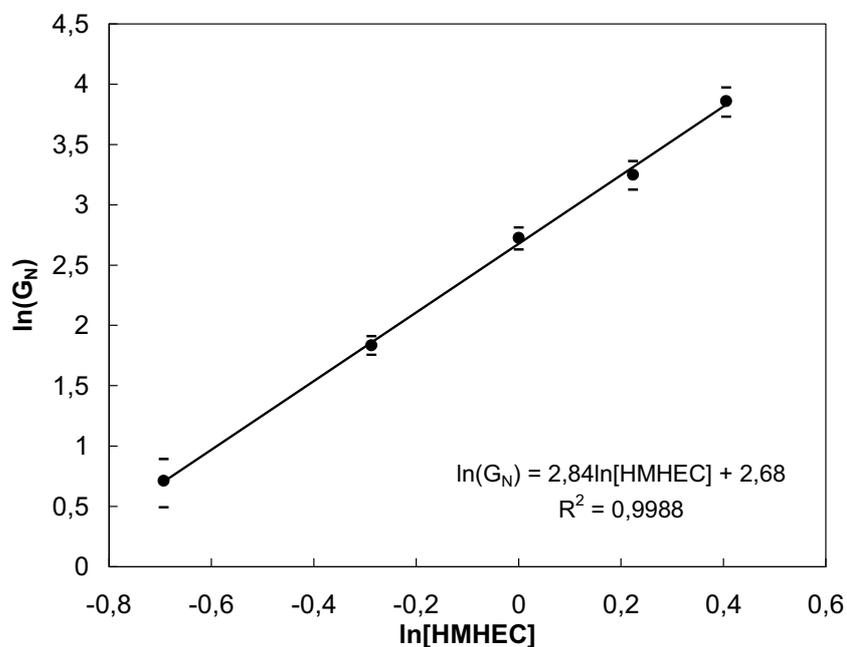


Figura 4. 3. 39(b). $\ln G_N^0$ media vs. $\ln[HMHEC]$. Se ha representado también el intervalo de confianza de la media. La línea continua corresponde a una regresión lineal cuya expresión se incluye en el gráfico.

c) Análisis de la dependencia de G_N^0 con las variables estudiadas

El módulo *plateau*, G_N^0 , puede ser relacionado con la densidad numérica de cadenas elásticamente efectivas, ν , de acuerdo con la ecuación [Annable et al. (1994)]:

$$G_N^0 = \nu k T \quad (\text{Ec. 4. 3. 9})$$

tal y como **Green y Tobolsky (1946)** predicen en su *teoría de la red transitoria*, basada en la teoría de las uniones elásticas (*rubber theory*), siendo k la constante de *Boltzmann*. Las cadenas elásticamente efectivas son las que forman parte de la red, al estar unidas unas con otras. Se considera un segmento elásticamente efectivo aquél que une dos nudos de la red. Por tanto, en el caso de espesantes asociativos, las cadenas elásticamente efectivas son aquéllas que unen dos micelas que actúan como nudos de la red micelar [Annable et al. (1996)].

Tanaka y Edwards (1992) aplicaron la teoría de la red transitoria a sus sistemas poliméricos, y consideraron dos situaciones posibles para las cadenas de polímero. Por un lado, las elásticamente efectivas, que están unidas a cadenas vecinas por ambos extremos, expandiendo la red, y por otro, las enlazadas sólo por un extremo, manteniendo el otro extremo libre. El número total de cadenas n , que depende únicamente de la concentración molar, es la suma de las efectivas más las no efectivas. Estos autores relacionaron ν y n mediante la expresión:

$$\nu = n \left(\frac{W(M)^2 e^{E_m/kT}}{1 + W(M)^2 e^{E_m/kT}} \right) \quad (\text{Ec. 4. 3. 10})$$

donde E_m es la energía de activación del enlace y $W(M)$ es una función del peso molecular, que Tanaka y Edwards aproximaron a la unidad para pesos moleculares grandes. Cuando $E_m \gg kT$, la cantidad entre paréntesis puede ser sustituida por la unidad. Esto quiere decir que en estos casos el número de cadenas con un extremo libre es despreciable y prácticamente todas son elásticamente activas, con lo que ν puede ser sustituido por n en la **Ec. 4. 3. 9**. Como el número de cadenas es proporcional a la concentración, se deduce que, para este caso, G_N^0 también debería aumentar linealmente con la misma. Por tanto, la teoría de la red transitoria, tal y como la aplican Tanaka y Edwards, predice una dependencia lineal de G_N^0 con la concentración.

Annable et al. (1993) vieron que para los HEUR esta dependencia no era lineal, sino cuadrática o incluso mayor a concentraciones bajas, lo que implica una influencia mucho más acusada de la concentración en G_N^0 que la que propusieron Tanaka y Edwards, cosa que sólo puede ser debida, si se admite la **Ec. 4.3.9**, a que el número de cadenas elásticamente efectivas se incrementa con la concentración de HEUR presente, no siendo igual a n , sino sensiblemente menor, a concentraciones bajas, y acercándose a n a medida que se aumenta la concentración. Para explicar este fenómeno, Annable, paralelamente al grupo de **Yekta et al. (1993)**, introdujo la teoría de la red micelar, ampliamente aceptada en la actualidad [**Tam et al. (1998)**; **Zhang et al. (1996)**]. Según esta teoría, a bajas concentraciones hay una gran cantidad de enlaces intramoleculares e intramicelares, es decir, de tipo lazo, que, al pasar a concentraciones más altas, se van transformando en intermicelares o de tipo puente y, por tanto, elásticamente activos. El fortalecimiento de la red tridimensional no es debido sólo al aumento de n propiciado por una mayor concentración de polímero, sino que, además, las cadenas de polímero pasan de formar parte de una única micela a conectar micelas entre sí y reforzar la red (transición lazo- puente). Por eso el aumento de G_N^0 con la concentración es mayor que el que predice la teoría de la red transitoria. Para la HMHEC, los resultados experimentales indican que $G_N^0 = 14,5 \cdot [\text{HMHEC}]^{2,84}$, con lo que la dependencia es cercana a la cúbica. Esto implica que para la HMHEC también existe una transición de enlaces intramoleculares e intramicelares a intermicelares o tipo puente al ir aumentando la concentración, tal y como pasa con los HEUR y, en general, con los espesantes asociativos.

Con respecto a la dependencia de G_N^0 con la temperatura, **Annable et al. (1993)** vieron que G_N^0 aumentaba linealmente con la temperatura y, por tanto, si se admitía la **Ec. 4.3.9**, ν permanecía constante. En el caso de la HMHEC, esto no ocurre así. Para este polímero, G_N^0 es constante o disminuye muy ligeramente con la temperatura. En cualquier caso, no aumenta. La única forma de que esta conclusión sea compatible con la **Ec. 4.3.9** es que ν disminuya con la temperatura, y en un sentido tal que ambos efectos se vean más o menos compensados, de manera que, globalmente, el módulo *plateau* no se vea significativamente alterado. Por tanto, se concluye que al aumentar la temperatura ν disminuye debido al movimiento *Browniano*, y este efecto enmascara --y en algunos casos parece que sobrepasa ligeramente-- el efecto directo de la temperatura. Este comportamiento ha sido observado también para otros polímeros [**Larson (1999)**]. La conclusión, por tanto, no es que las interacciones entre las moléculas del polímero no se vean afectadas por la temperatura y permanezcan invariables, sino que son influidas en sentidos opuestos, uno que fortalece la red y otro que la desfavorece.

4. 3. 3. 2. λ_M vs. temperatura y concentración

En este apartado se estudia la influencia de la temperatura y la concentración de una disolución de HMHEC en el tiempo de relajación medio del espectro λ_M . En la **Tabla 4. 3. I**, al igual que en la **Fig. 4. 3. 3**, se puede observar que este tiempo disminuye claramente al aumentar la temperatura, mientras que al variar la concentración no parece que, en general, cambie demasiado. A continuación se analiza en detalle si esta apreciación visual preliminar es correcta o no.

a) λ_M vs. concentración

En la **Fig. 4. 3. 21** del punto **4. 3. 2. 3** se muestran las funciones $H(\ln\lambda)$ para distintas concentraciones de HMHEC a la temperatura de 5°C. Puede apreciarse que todas las distribuciones logarítmicas están centradas en torno a un tiempo aproximadamente constante, correspondiente al tiempo medio de relajación, de manera que el gráfico es prácticamente simétrico, con las curvas unas sobre las otras debido al aumento de G_N^0 derivado del incremento de la concentración. Se observa lo mismo para el resto de temperaturas (**Figs. 4. 3. 22 - 25**) excepto para 40°C, donde se aprecia una disminución del tiempo medio al aumentar la concentración (**Fig. 4. 3. 26**).

Se ha realizado un tratamiento estadístico de los resultados similar al hecho con G_N^0 , para comprobar si los valores de λ_M hallados para las diferentes concentraciones a temperatura constante son estadísticamente iguales o su diferencia es significativa. Para ello, se ha operado de forma análoga al caso anterior. De este análisis se obtienen las **Tablas 4. 3. VIII a 4. 3. IX**.

En el análisis estadístico se ve que, en general, el tiempo de relajación medio no varía con la concentración, excepto a las concentraciones extremas y la temperatura de 40°C. Puede verse que en varios casos para la concentración de 1,5% desciende, pero no sucede así para 15 y 30°C. También puede observarse visualmente en las tablas que, aunque para la temperatura de 40°C el tiempo medio desciende con la concentración, no sucede así a las demás temperaturas. Ya se ha visto que a 40°C los resultados de los ajustes no son muy fiables. En consecuencia, del estudio estadístico no se puede concluir que el tiempo medio varíe con la concentración, pero tampoco se puede afirmar con seguridad que no varía, con lo cual, de este análisis no se puede extraer demasiada información. Para aclarar este punto

se representan en la **Fig. 4. 3. 40** los λ_M hallados como media de las diferentes réplicas. Las líneas continuas son los tiempos medios λ_{MM} resultantes de suponer que λ_M no depende de la concentración. Tal y como se hizo con G_N^0 , se incluye el intervalo de confianza de la media. Como antes, los puntos individuales no tienen por qué estar dentro de este intervalo, aunque la mayoría sí que lo están, pese a no quedar tan claro como con G_N^0 . De la figura se desprende que el tiempo de relajación disminuye claramente con la temperatura, pero no se puede decir ni que aumente ni que disminuya con la concentración, excepto a la temperatura de 40°C, temperatura a la que desciende. Por tanto, a falta de una tendencia clara, no se considera variación del tiempo de relajación medio con la concentración.

• **HMHEC T=5°C**

Tabla 4. 3. VIII. λ_M para $T = 5^\circ\text{C}$.

Conc.	λ_M	$\ln(\lambda_M)$	$\ln(\lambda_{MM})$	S_i^2
0,5%	0,300	-1,20		
	0,430	-0,844	-1,02	6,48E-02
0,75%	0,662	-0,412		
	0,660	-0,416	-0,414	4,58E-06
1%	0,840	-0,174		
	0,500	-0,693		
	0,730	-0,315	-0,394	7,20E-02
1,25%	0,450	-0,799		
	0,460	-0,777		
1,5%	0,606	-0,501	-0,692	2,75E-02
	0,347	-1,06		
	0,390	-0,942	-1,00	6,82E-03

• $S_P=0,20$

Para 0,5% y 1%:

1^{er} miembro = 0,63

2^o miembro = 0,42

0,63 > 0,42 \Rightarrow No son iguales. Se elimina 0,5%.

Para 1% y 1,5%:

• $S_P=0,18$

1^{er} miembro = 0,61

2^o miembro = 0,41

0,61 > 0,41 \Rightarrow No son iguales. Se elimina 1,5%.

Para 1% y 1,25%:

• $S_P=0,20$

1^{er} miembro = 0,41

2^o miembro = 0,30

0,30 < 0,41 \Rightarrow **Son iguales excepto 0,5 y 1,5%.**

• **HMHEC T=11°C**

Tabla 4. 3. IX. λ_M para $T = 11^\circ\text{C}$.

Conc.	λ_M	$\ln(\lambda_M)$	$\ln(\lambda_{MM})$	S_i^2
0,5%	0,510	-0,673		
	0,454	-0,790	-0,732	6,76E-03
0,75%	0,662	-0,412		
	0,660	-0,416	-0,798	2,81E-02
1%	0,840	-0,174		
	0,500	-0,693		
	0,730	-0,315	-0,678	1,93E-02
1,25%	0,420	-0,868		
	0,440	-0,821		
1,5%	0,486	-0,722	-0,803	5,56E-03
	0,276	-1,27		
	0,321	-1,14	-1,21	1,14E-02

• $S_P=0,11$

Para 1% y 1,5%:

1^{er} miembro = 0,53

2^o miembro = 0,28

0,53 > 0,28 \Rightarrow No son iguales. Se elimina 1,5%.

Para 1% y 1,25%:

• $S_P=0,11$

1^{er} miembro = 0,12

2^o miembro = 0,26

0,12 < 0,26 \Rightarrow **Son iguales excepto 1,5%.**

• **HMHEC T=15°C**

Tabla 4. 3. X. λ_M para $T = 15^\circ\text{C}$.

Conc.	λ_M	$\ln(\lambda_M)$	$\ln(\lambda_{MM})$	S_i^2
0,5%	0,280	-1,27		
	0,218	-1,52	-1,39	3,13E-02
0,75%	0,350	-1,05		
	0,360	-1,02	-1,04	3,97E-04
1%	0,159	-1,84		
	0,366	-1,01		
	0,370	-0,994	-1,28	2,35E-01
1,25%	0,340	-1,08		
	0,320	-1,14		
	0,298	-1,21	-1,14	4,36E-03
1,5%	0,230	-1,47		
	0,283	-1,26	-1,37	2,15E-02

• $S_p=0,28$

Para 0,75% y 1,5%:

1^{er} miembro = 0,33

2^o miembro = 0,65

0,33 < 0,65 \Rightarrow **Son iguales.**

• **HMHEC T=20°C**

Tabla 4. 3. XI. λ_M para $T = 20^\circ\text{C}$.

Conc.	λ_M	$\ln(\lambda_M)$	$\ln(\lambda_{MM})$	S_i^2
0,5%	0,240	-1,43		
	0,174	-1,75	-1,58	5,17E-02
0,75%	0,212	-1,55		
	0,227	-1,48	-1,52	2,34E-03
1%	0,191	-1,66		
	0,220	-1,51	-1,59	9,99E-03
1,25%	0,257	-1,36		
	0,298	-1,21	-1,29	1,10E-02
1,5%	0,0960	-2,34		
	0,152	-1,88		
	0,228	-1,48	-1,90	1,85E-01

• $S_p=0,27$

Para 1,25% y 1,5%:

1^{er} miembro = 0,62

2^o miembro = 0,61

0,62 > 0,61 \Rightarrow No son iguales. Se elimina 1,5%.

Para 1% y 1,25%:

• $S_p=0,14$

1^{er} miembro = 0,30

2^o miembro = 0,38

0,30 < 0,38 \Rightarrow **Son iguales excepto 1,5%.**

• **HMHEC T=30°C**

Tabla 4. 3. XII. λ_M para $T = 30^\circ\text{C}$.

Conc.	λ_M	$\ln(\lambda_M)$	$\ln(\lambda_{MM})$	S_i^2
0,5%	0,0861	-2,45		
	0,0772	-2,56	-2,51	6,11E-03
0,75%	0,0533	-2,94		
	0,0943	-2,36	-2,65	1,64E-01
1%	0,0344	-3,37		
	0,0862	-2,46		
	0,0782	-2,55		
	0,0670	-2,70	-2,77	1,71E-01
1,25%	0,119	-2,13		
	0,184	-1,69		
	0,198	-1,62	-1,81	7,58E-02
1,5%	0,0484	-3,04		
	0,0692	-2,67		
	0,0983	-2,33		
	0,130	-2,04	-2,52	1,89E-01

• $S_p=0,37$

Para 1% y 1,25%:

1^{er} miembro = 0,95

2^o miembro = 0,64

0,95 > 0,64 \Rightarrow No son iguales. Se elimina 1,25%.

Para 1% y 1,5%:

• $S_p=0,39$

1^{er} miembro = 0,25

2^o miembro = 0,64

0,25 < 0,64 \Rightarrow **Son iguales excepto 1,25%.**

• **HMHEC T=40°C**

Tabla 4. 3. XIII. λ_M para $T = 40^\circ\text{C}$.

Conc.	λ_M	$\ln(\lambda_M)$	$\ln(\lambda_{MM})$	S_i^2
0,5%	0,0944	-2,36		
	0,123	-2,10		
	0,183	-1,70	-2,05	1,12E-01
0,75%	0,0461	-3,08		
	0,0571	-2,86		
	0,0593	-2,83	-2,93	1,79E-02
1%	0,0258	-3,67		
	0,0549	-2,90		
	0,0367	-3,30	-3,9	1,48E-01
1,25%	0,0352	-3,35		
	0,0360	-3,33		
	0,0380	-3,28	-3,32	1,26E-03
1,5%	0,0179	-4,04		
	0,00810	-4,78	-4,41	2,74E-01

• $S_p=0,301$

Para 0,5% y 1,5%:

1^{er} miembro = 2,35

2^o miembro = 0,672

2,35 > 0,672 \Rightarrow No son iguales. Se elimina 1,5%.

Para 0,5% y 1,25%:

• $S_p=0,262$

1^{er} miembro = 1,27

2^o miembro = 0,610

1,27 > 0,610 \Rightarrow No son iguales. Se elimina 0,5%.

Para 0,75% y 1,25%:

• $S_p=0,24$

1^{er} miembro = 0,397

2^o miembro = 0,570

0,397 > 0,570 \Rightarrow **Son iguales excepto 0,5% y 1,5%.**

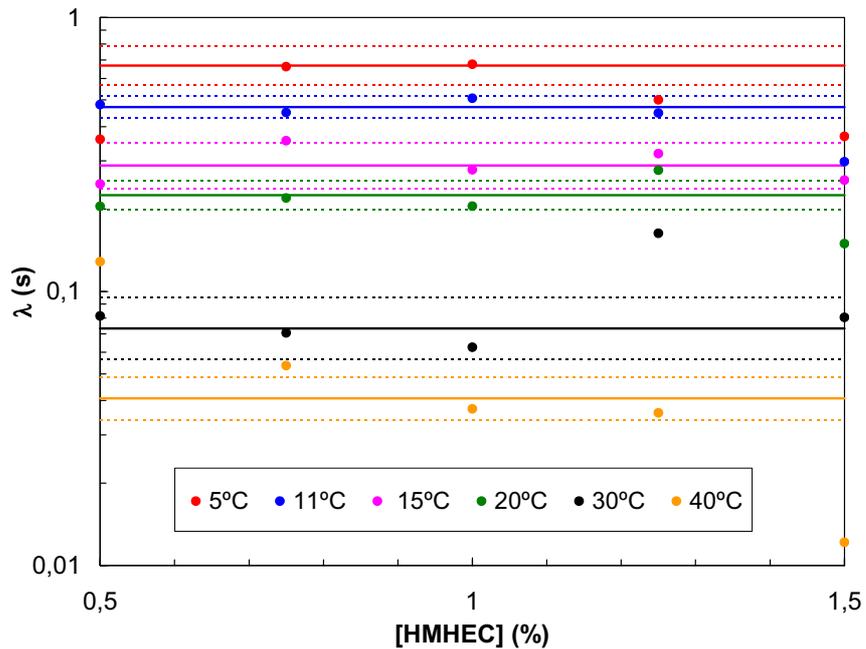


Figura 4. 3. 40. Tiempo de relajación vs. concentración de HMHEC, a diferentes temperaturas. Los puntos representan las medias de las réplicas. Las líneas continuas, los valores medios derivados de suponer que λ_M no varía con la concentración. Las líneas discontinuas se corresponden con el intervalo de confianza de la media para un 95% de probabilidad.

b) λ_M vs. temperatura

Una vez vista la dependencia del tiempo de relajación medio con la concentración, se estudia cómo influye en él la temperatura. Para ello se representan en las **Figs. 4.3.41 a 4.3.45** los espectros $H(\ln\lambda)$ derivados de los parámetros de ajuste para distintas temperaturas. Se puede apreciar que los espectros ya no quedan centrados en un mismo tiempo medio, como sucedía a diferentes concentraciones (**Figs. 4.3.21 a 4.3.26**), sino que se desplazan hacia tiempos de relajación más cortos al aumentar la temperatura. El desplazamiento vertical que se produce es debido a las pequeñas variaciones de G_N^0 , que ya se ha visto en el apartado anterior que no son importantes. Puede parecer que hay una oscilación mayor porque el valor máximo del espectro depende no sólo de G_N^0 , sino también de la desviación estándar de la distribución, σ , parámetro que también se ha ajustado y, por tanto, presenta un error. Como G_N^0 es el área bajo la curva, si σ es mayor, el espectro es más ancho y, por tanto, el valor máximo de $H(\ln\lambda)$ es menor. Por tanto, la dispersión de este valor máximo es la resultante de las dispersiones de G_N^0 y σ . En todo caso, aunque parezca en estos gráficos que esta variación pueda ser importante, en la **Fig. 4.3.38** del apartado **4.3.3.1**, en la que se han representado todos los espectros juntos, se ven claramente agrupados por concentraciones, y poco influidos por la temperatura, como ya se ha discutido ampliamente en el apartado anterior.

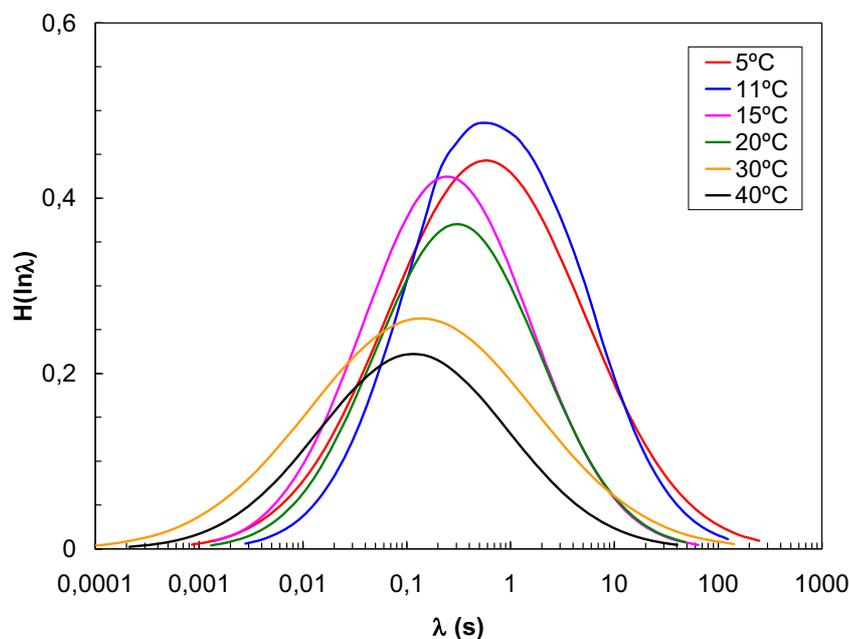


Figura 4.3.41. Distribución logarítmica de tiempos de relajación. $[HMHEC] = 0,5\%$. Diferentes temperaturas.

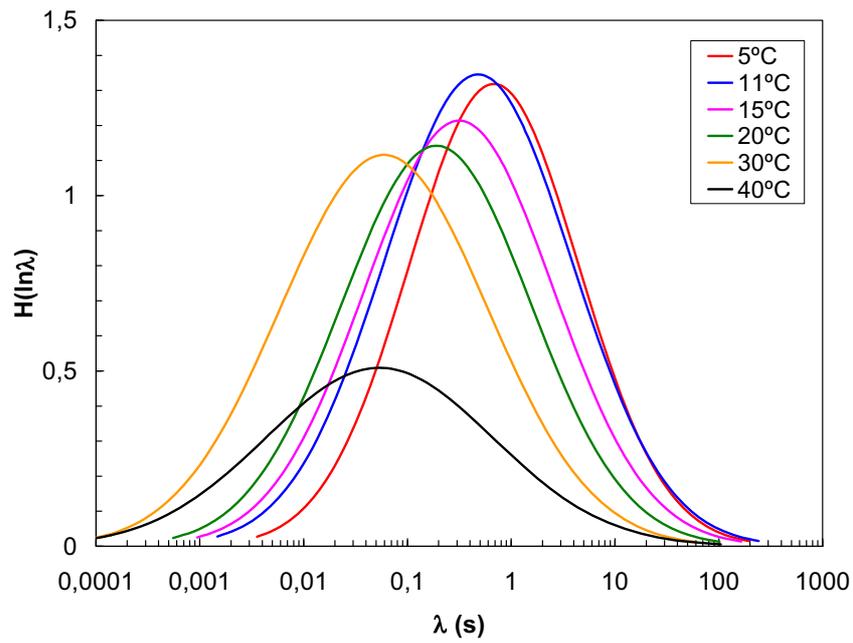


Figura 4. 3. 42. Distribución logarítmica de tiempos de relajación. $[HMHEC] = 0,75\%$. Diferentes temperaturas.

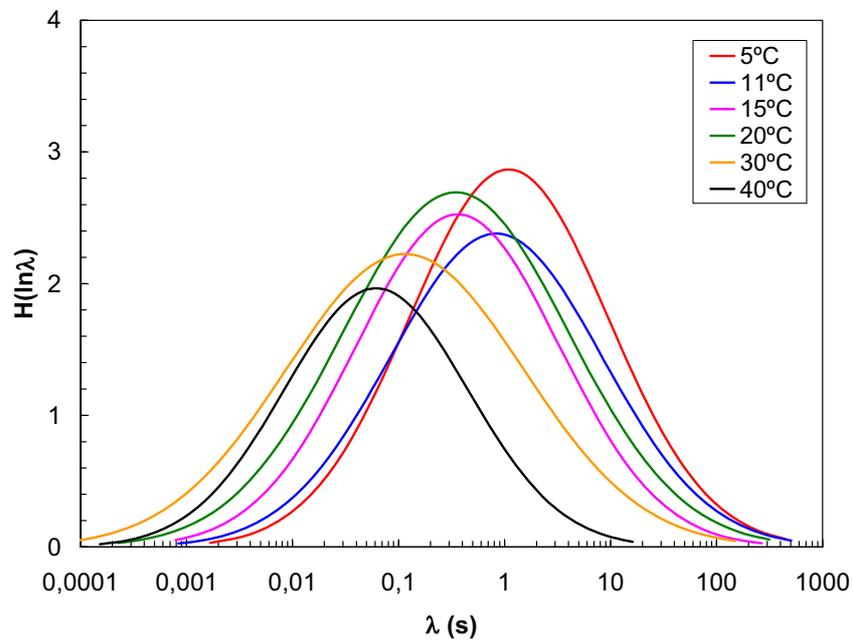


Figura 4. 3. 43. Distribución logarítmica de tiempos de relajación. $[HMHEC] = 1\%$. Diferentes temperaturas.

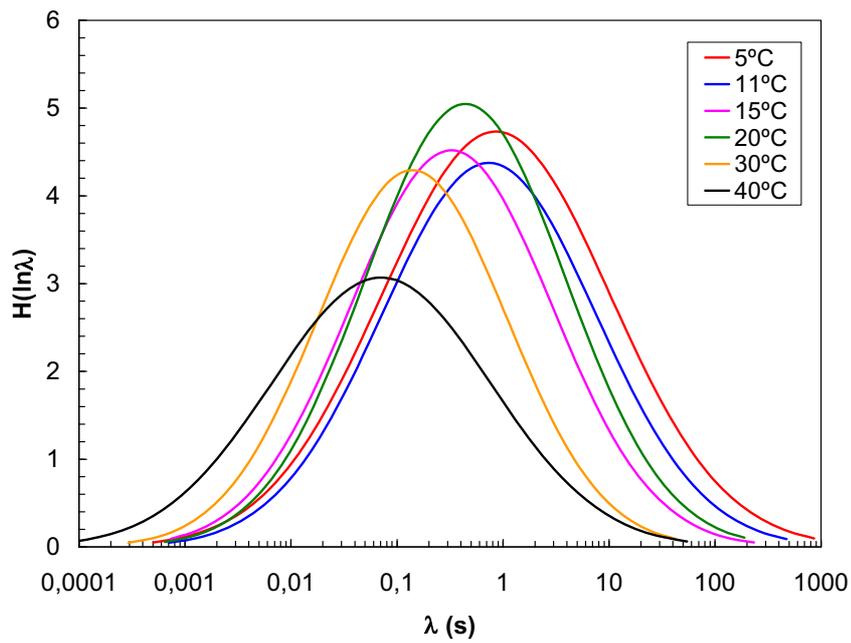


Figura 4.3.44. Distribución logarítmica de tiempos de relajación. $[HMHEC] = 1,25\%$. Diferentes temperaturas.

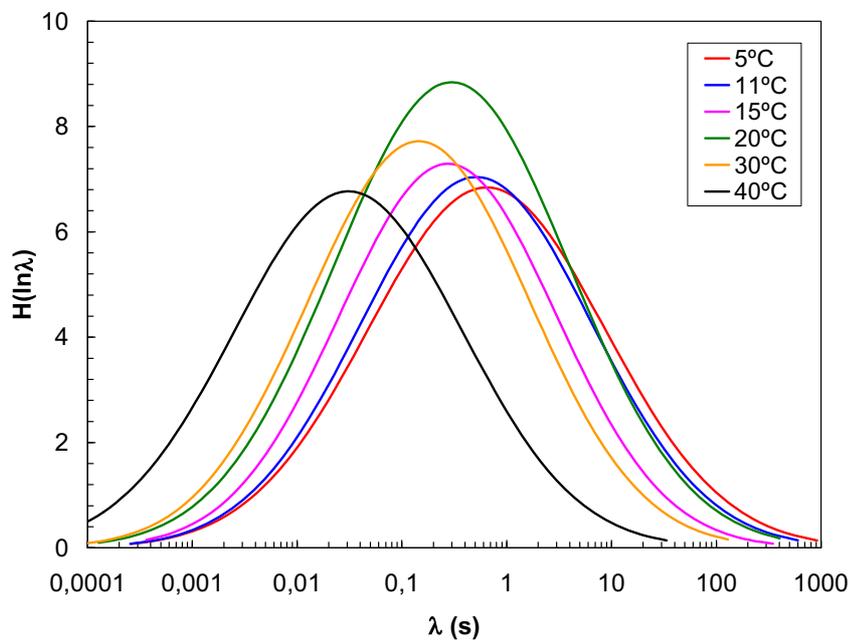


Figura 4.3.45. Distribución logarítmica de tiempos de relajación. $[HMHEC] = 1,5\%$. Diferentes temperaturas.

c) Análisis de la dependencia de λ_M con las variables estudiadas

La teoría de la *reptación*, de acuerdo con el modelo de **Doi-Edwards (1986)**, predice que el tiempo de relajación relacionado con la *reptación* depende de la concentración elevada a la potencia $3/2$. **Annable et al. (1993)**, aunque rechazan la reptación como mecanismo de relajación y proponen la teoría de la red micelar como alternativa, también encuentran experimentalmente un aumento del tiempo de relajación con la concentración. **Tam et al. (1998)** comprobaron, mediante técnicas de fluorescencia, que el tamaño de las micelas de HEUR no varía en un amplio rango de concentraciones, lo cual implica que la energía de activación o energía necesaria para extraer un hidrófobo de su micela (E_m) y, por tanto, el tiempo de relajación relacionado con ella, no se ve modificado. En consecuencia, el aumento del tiempo de relajación que se produce en estos polímeros debe ser debido a otras causas. Esta dependencia es atribuida a la presencia de *superpuentes* en la red micelar a bajas concentraciones. Estos superpuentes se forman por la unión de varias micelas de funcionalidad 2, de modo que cada micela está conectada sólo por dos cadenas de polímero a dos micelas vecinas, resultando en una estructura lineal, tal y como se muestra en la **Fig. 4. 3. 46**, con lo cual varias micelas forman parte de una misma cadena elásticamente efectiva. Bajo la acción de un esfuerzo, este superpuente puede romperse por $2j$ puntos, siendo j el número de micelas implicadas. Por tanto, cuanto más largo es el superpuente, mayor probabilidad de ruptura presenta, porque tiene más puntos por los que se puede romper, y su tiempo de relajación disminuye. A concentraciones bajas de espesante, las micelas están muy separadas entre sí, con lo cual es más probable que existan estos superpuentes, ya que una micela tiene pocas alrededor con las que unirse. A concentraciones mayores, una micela está rodeada por mayor cantidad de micelas, por lo que se facilita la transición lazo-puente, con lo que se incrementa la funcionalidad de las micelas y, por tanto, la formación de enlaces intermicelares, que acortan los puentes (**Fig. 4. 3. 46**). Entonces, el número de puntos por los que puede romperse una cadena elásticamente efectiva es menor y, por tanto, el tiempo de relajación aumenta.

Los resultados obtenidos con la HMHEC no muestran incremento del tiempo de relajación con la concentración, lo cual parece indicar que el efecto de la presencia de superpuentes no es importante para la celulosa asociativa. Esto puede ser debido a que la probabilidad de que se formen estos superpuentes con la HMHEC es inferior que con los HEURs, al estar los hidrófobos distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena, en forma de peine, y ser, por tanto, más difícil la obtención de una estructura micelar lineal. Como cada molécula de espesante tiene varios hidrófobos, puede unirse por todos esos puntos,

que serían las “púas del peine”, a diferentes micelas, y en consecuencia tiende a formar una estructura más ramificada, con pocos superpuentes.

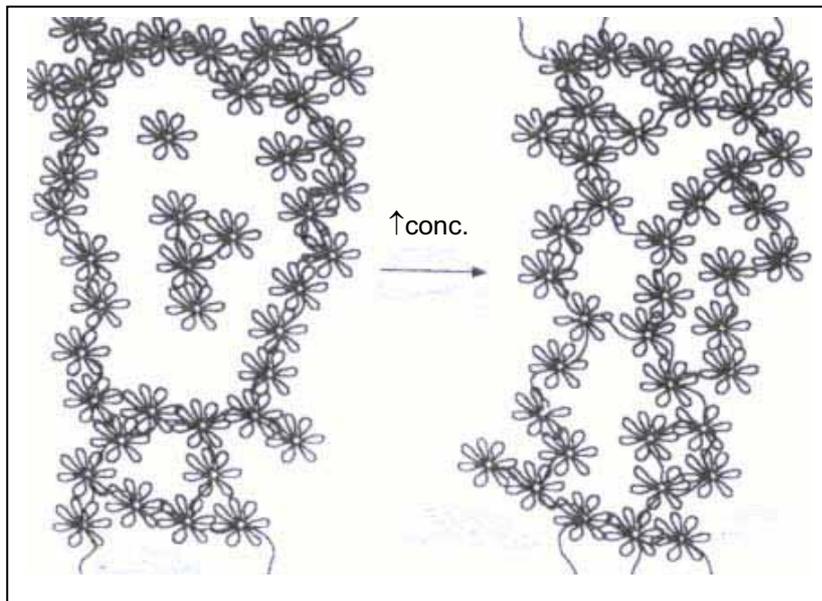


Figura 4.3.46. Acortamiento de superpuentes al aumentar la concentración de HEUR (Tam et al., 1998).

Si ya se ha visto que la variación que λ_M tiene con la concentración no es significativa, para cada temperatura se puede calcular un valor medio λ_{MM} resultante de hacer la media de los λ_M a todas las concentraciones. De las **Figs. 4.3.41 a 4.3.45** se desprende que el tiempo medio disminuye con la temperatura. Para analizar cómo es esta disminución, se puede representar λ_{MM} frente a T .

Annable et al. (1993) y **Tam et al. (1998)** sugieren una dependencia tipo *Arrhenius* del inverso del tiempo de relajación con la temperatura para espesantes HEUR. Como ya se ha visto, estos autores proponen que el proceso de relajación de los compuestos con hidrófobos terminales es debido a la salida de un grupo hidrófobo de un punto de unión. Llevaron a cabo un estudio en el que examinaron sistemas formados por mezclas de dos o tres HEURs con grupos terminales de diferentes longitudes, y encontraron que el sistema relajaba a tiempos bien definidos y correspondientes a aquellos de los polímeros individuales (hay que recordar que los HEUR siguen un modelo de *Maxwell* sencillo, con un solo tiempo de relajación). Con esto, descartaron la influencia de la reptación en el proceso, ya que si fuera así se hubiera obtenido un tiempo de relajación intermedio entre los de los polímeros presentes, y no relajaciones independientes. De este modo, propusieron que el

tiempo de relajación se corresponde con la inversa de la velocidad de salida (β) de una cadena terminal de una unión entre cadenas o, en este caso, la velocidad de salida de un hidrófobo de su micela, que, según la teoría de la red transitoria propuesta por **Tanaka y Edwards (1992)**, puede ser descrita por una expresión de la forma:

$$\beta = \lambda^{-1} = \omega_0 e^{\left(\frac{-E_m}{kT}\right)} \quad (\text{Ec. 4. 3. 11})$$

donde E_m es la energía necesaria para separar una cadena de un punto de unión, que puede, en estos sistemas, ser equiparada a la energía de enlace de un hidrófobo a su micela, y ω_0 es una frecuencia característica de vibración térmica. Annable calculó para el espesante HEUR con el que experimentó que E_m tiene un valor de $\cong 70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La **Fig. 4. 3. 47** es una representación de *Arrhenius* de λ_{MM} vs. T para la HMHEC. Los intervalos representados alrededor de cada punto muestran el intervalo de confianza para un 95% de probabilidad.

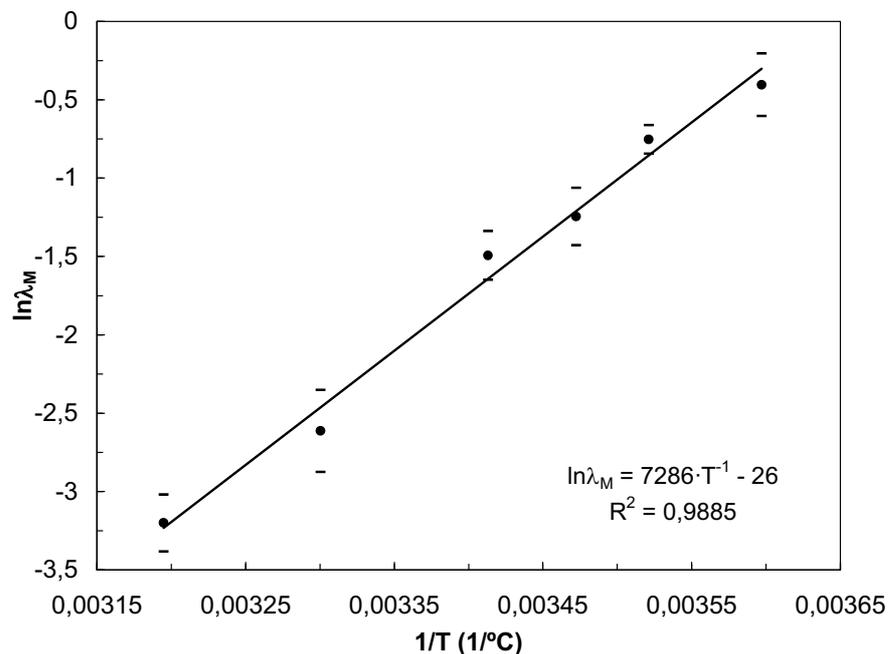


Figura 4. 3. 47. Representación de Arrhenius del tiempo medio de relajación frente a la temperatura.

Puede observarse que la linealización es buena y se obtiene un buen ajuste, tal y como ocurre con los HEURs [**Annable et al. (1994)**; **Tam et al. (1998)**], con lo que puede calcularse $E_m = 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Se observa que esta energía es del mismo orden que para los

HEURs. El buen ajuste, sin tendencias, y la correspondencia de E_m con la obtenida para HEURs, son un indicio más de que la viscoelasticidad lineal de la HMHEC puede ser descrita por la suma de dos procesos de relajación, uno a tiempos largos descrito por un modelo de *Maxwell* generalizado en el cual $H(\ln\lambda)$ tiene la forma de una distribución logarítmica y el otro debido a relajaciones rápidas de *Rouse*. Asimismo, son un indicio de que la conclusión de que el tiempo medio no varía con la concentración es también correcta, ya que la **Fig. 4. 3. 47** se ha hallado suponiendo esto.

4. 3. 3. 3. $\ln\sigma$ vs. temperatura y concentración

En este apartado se lleva a cabo la discusión de la dependencia de $\ln\sigma$ con la temperatura y la concentración de polímero del mismo modo en que se ha hecho con el módulo plateau y el tiempo de relajación medio en los puntos **4. 3. 3. 1** y **4. 3. 3. 2**, respectivamente. De la observación preliminar de la **Tabla 4. 3. I** se desprende que $\ln\sigma$ oscila alrededor de 2,2.

a) $\ln\sigma$ vs. temperatura

Para ver la dependencia de la desviación estándar de la distribución de tiempos de relajación con la temperatura se representan las medias de las réplicas de la **Tabla 4. 3. I** en la **Fig. 4. 3. 48**. En ella no se ha creído oportuno incluir los intervalos de confianza porque, al estar los puntos tan juntos, en torno al valor de 2,2, el gráfico quedaría confuso. Por tanto, para una mayor claridad visual, se omitirán, aunque se tendrán en cuenta en el análisis estadístico.

En este gráfico puede verse que, si bien $\ln\sigma$ sufre ciertas oscilaciones, se sitúa en torno a un valor constante, que no parece cambiar con la temperatura. Para comprobar esto numéricamente, se hará el análisis estadístico, tal y como se hizo con G_N^0 y λ_M . En las **Tablas 4. 3. XIV** a **4. 3. XVIII** se muestra este análisis.

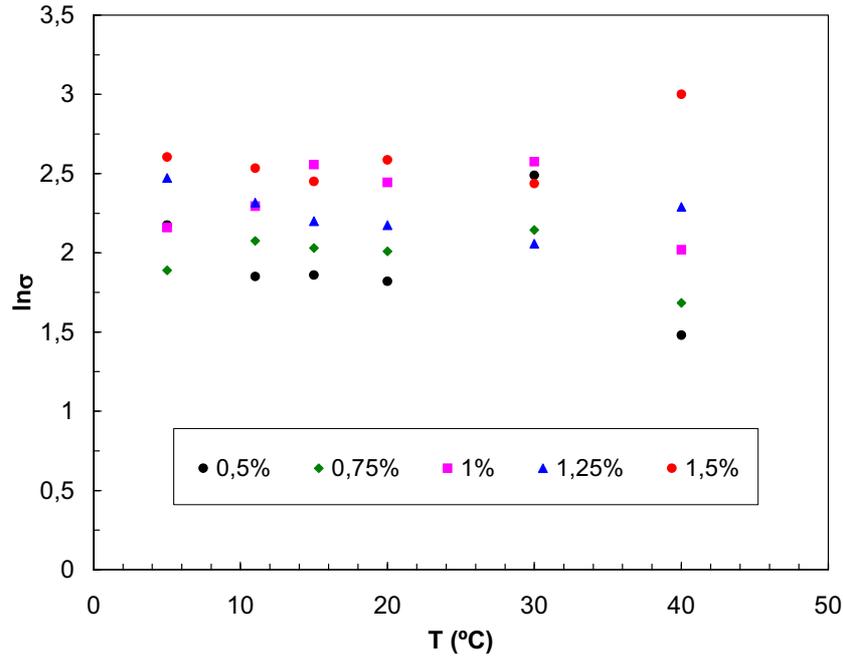


Figura 4. 3. 48. $\ln\sigma$ vs. temperatura T . Diferentes concentraciones.

• **0,5% HMHEC**

Tabla 4. 3. XIV. $\ln\sigma$, [HMHEC]=0,5%.

T	$\ln\sigma$	$\ln\sigma_M$	S_i^2
5°C	2,25		
	2,10	2,18	0,0113
11°C	1,83		
	1,87	1,85	0,000811
15°C	1,87		
	1,85	1,86	0,000210
20°C	1,75		
	1,89	1,82	0,00981
30°C	2,10		
	2,88	2,49	0,304
40°C	1,60		
	1,56		
	1,28	1,48	0,0304

• $S_p=0,235$

Para 30°C y 40°C:

$$|G_{\infty MA} - G_{\infty MB}| = 1^{er} \text{ miembro} = 1,01$$

$$t_{(1-\alpha/2)} S_p \sqrt{\frac{N_A + N_B}{N_A N_B}} = 2^{o} \text{ miembro} = 0,510$$

$1,01 > 0,510 \Rightarrow$ No son iguales. Se elimina $T=40^\circ\text{C}$.

• $S_p=0,255$

Para 11°C y 30°C:

$$1^{er} \text{ miembro} = 0,640$$

$$2^{o} \text{ miembro} = 0,660$$

$0,640 < 0,660 \Rightarrow$ Son iguales excepto $T = 40^\circ\text{C}$.

• **0,75% HMHEC**

Tabla 4. 3. XV. $\ln\sigma$, [HMHEC]=0,75%.

T	$\ln\sigma$	$\ln\sigma_M$	S_i^2
5°C	1,91		
	1,87	1,89	0,000811
11°C	2,15		
	2,00	2,08	0,0113
15°C	2,03		
	2,03	2,03	0,000110
20°C	2,20		
	1,82	2,01	0,0722
30°C	2,16		
	2,13	2,14	0,000522
40°C	1,85		
	1,62		
	1,58	1,68	0,0212

• $S_p=0,135$

Para 30°C y 40°C:

1^{er} miembro = 0,460

2^o miembro = 0,290

0,460 > 0,290 ⇒ No son iguales. Se elimina T=40°C.

• $S_p=0,130$

Para 5°C y 30°C:

1^{er} miembro = 0,250

2^o miembro = 0,330

0,250 < 0,330 ⇒ **Son iguales excepto 40°C.**

• **1% HMHEC**

Tabla 4. 3. XVI. $\ln\sigma$, [HMHEC]=1%.

T	$\ln\sigma$	$\ln\sigma_M$	S_i^2
5°C	2,11		
	2,18		
	2,19	2,16	0,00190
11°C	2,27		
	2,32	2,29	0,00133
15°C	2,99		
	2,34		
	2,34	2,56	0,141
20°C	2,36		
	2,53	2,45	0,0145
30°C	2,72		
	2,39		
	2,57		
	2,62	2,58	0,0191
40°C	2,18		
	1,88		
	2,00	2,02	0,0228

• $S_p=0,190$

Para 30°C y 40°C:

1^{er} miembro = 0,560

2^o miembro = 0,320

0,560 > 0,320 ⇒ No son iguales. Se elimina T=40°C.

• $S_p=0,200$

Para 5°C y 30°C:

1^{er} miembro = 0,420

2^o miembro = 0,369

0,420 > 0,369 ⇒ No son iguales. Se elimina T=5°C.

• $S_p=0,232$

Para 11°C y 30°C:

1^{er} miembro = 0,290

2^o miembro = 0,652

0,290 < 0,652 ⇒ **Son iguales excepto 40°C y 5°C.**

• **1,25% HMHEC**

Tabla 4. 3. XVII. $\ln\sigma$, [HMHEC]=1,25%.

T	$\ln\sigma$	$\ln\sigma_M$	S_i^2
5°C	2,54		
	2,57		
	2,31	2,47	0,0202
11°C	2,25		
	2,41		
	2,29	2,32	0,00693
15°C	2,13		
	2,23		
	2,24	2,20	0,00370
20°C	2,23		
	2,12	2,18	0,00610
30°C	2,15		
	1,99		
	2,03	2,06	0,00692
40°C	1,98		
	2,59		
	2,30	2,29	0,0931

• $S_p=0,160$

Para 30°C y 40°C:

1^{er} miembro = 0,230

2^o miembro = 0,314

0,230 < 0,314 ⇒ **Son iguales.**

• **1,5% HMHEC**

Tabla 4. 3. XVIII. $\ln\sigma$, [HMHEC]=1,5%.

T	$\ln\sigma$	$\ln\sigma_M$	S_i^2
5°C	2,69		
	2,52	2,61	0,0145
11°C	2,42		
	2,65	2,54	0,0265
15°C	2,47		
	2,43	2,45	0,000800
20°C	2,96		
	2,42		
30°C	2,38	2,58	0,105
	2,82		
	2,40		
40°C	2,34		
	2,19	2,44	0,0723
	2,16		
	3,14	2,65	0,480

• $S_p=0,325$

Para 30°C y 40°C:

1^{er} miembro = 0,210

2^o miembro = 0,636

0,210 < 0,636 ⇒ **Son iguales.**

Del análisis estadístico se desprende que $\ln\sigma$ se mantiene constante con la temperatura, excepto para los casos de 40°C, que ya han sido comentados en los estudios de los parámetros G_N^0 y λ_M . Por tanto, la dispersión de los tiempos de relajación en torno a un tiempo medio no sufre gran alteración al variar T .

b) $\ln \sigma$ vs. concentración

En la **Fig. 4. 3. 49** se muestran las medias de $\ln \sigma$ de las distintas réplicas frente a la concentración de HMHEC. Como en el caso anterior, no se han incluido los intervalos de confianza, en beneficio de la claridad del gráfico. Parece que $\ln \sigma$ se incrementa muy ligeramente con la concentración, excepto para 40°C, temperatura para la cual este aumento es mucho mayor. De nuevo, las conclusiones a esta temperatura parecen diferentes a las obtenidas con el resto. Se incluyen las tablas (**Tablas 4. 3. XIX a 4. 3. XXIV**), para que se puedan ver con claridad los resultados.

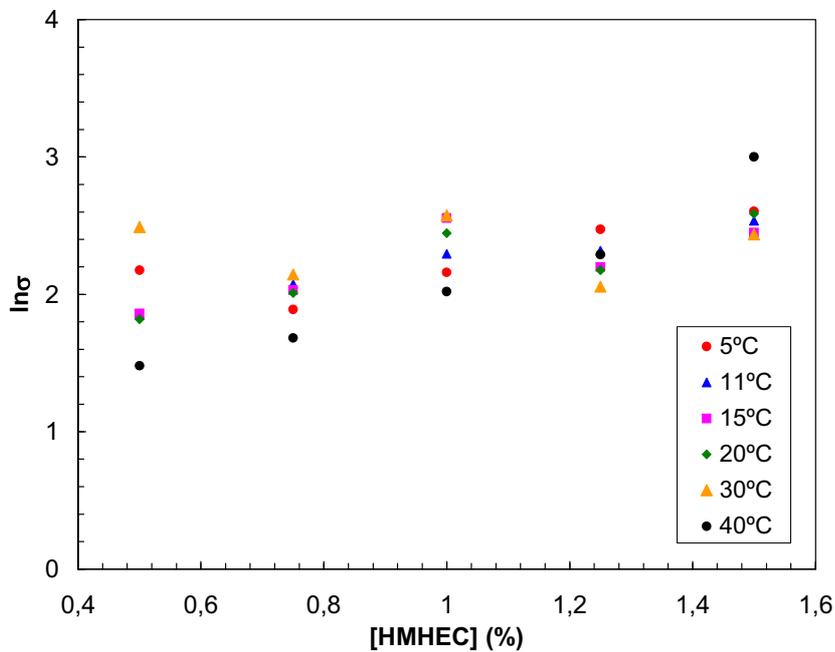


Figura 4. 3. 49. $\ln \sigma$ de HMHEC vs. concentración. Diferentes temperaturas.

• **5°C**

Tabla 4. 3. XIX. $\ln\sigma$, $T=5^\circ\text{C}$.

T	$\ln\sigma$	$\ln\sigma_M$	S_i^2
0,5%	2,25		
	2,10	2,18	0,0113
0,75%	1,91		
	1,87	1,89	0,000832
1%	2,11		
	2,18		
1,25%	2,19	2,16	0,00190
	2,54		
1,5%	2,57		
	2,31	2,47	0,0202
1,5%	2,69		
	2,52	2,61	0,0145

• **11°C**

Tabla 4. 3. XX. $\ln\sigma$, $T=11^\circ\text{C}$.

T	$\ln\sigma$	$\ln\sigma_M$	S_i^2
0,5%	1,83		
	1,87	1,85	0,000811
0,75%	2,15		
	2,00	2,08	0,0113
1%	2,27		
	2,32	2,29	0,00130
1,25%	2,25		
	2,41		
1,5%	2,29	2,32	0,00693
	2,42		
1,5%	2,65	2,54	0,0265

• **15°C**

Tabla 4. 3. XXI. $\ln\sigma$, $T=15^\circ\text{C}$.

T	$\ln\sigma$	$\ln\sigma_M$	S_i^2
0,5%	1,87		
	1,85	1,86	0,000210
0,75%	2,03		
	2,03	2,03	0,000100
1%	2,99		
	2,34		
1,25%	2,34	2,56	0,141
	2,13		
1,25%	2,23		
	2,24	2,20	0,00370
1,5%	2,47		
	2,43	2,45	0,000801

• **20°C**

Tabla 4. 3. XXII. $\ln\sigma$, $T=20^\circ\text{C}$.

T	$\ln\sigma$	$\ln\sigma_M$	S_i^2
0,5%	1,75		
	1,89	1,82	0,00984
0,75%	2,20		
	1,82	2,01	0,0722
1%	2,36		
	2,53	2,45	0,0145
1,25%	2,23		
	2,12	2,18	0,00610
1,5%	2,96		
	2,42		
1,5%	2,38	2,58	0,105

• **30°C**

Tabla 4. 3. XXIII. $\ln\sigma$, $T=30^\circ\text{C}$.

T	$\ln\sigma$	$\ln\sigma_M$	S_i^2
0,5%	2,10		
	2,88	2,49	0,304
0,75%	2,16		
	2,13	2,14	0,000502
1%	2,72		
	2,39		
1,25%	2,57		
	2,62	2,58	0,0191
1,25%	2,15		
	1,99		
1,5%	2,03	2,06	0,00690
	2,82		
1,5%	2,40		
	2,34		
1,5%	2,19	2,437	0,0723

• **40°C**

Tabla 4. 3. XXIV. $\ln\sigma$, $T=40^\circ\text{C}$.

T	$\ln\sigma$	$\ln\sigma_M$	S_i^2
0,5%	1,60		
	1,56		
0,75%	1,28	1,48	0,0304
	1,85		
0,75%	1,62		
	1,58	1,68	0,0212
1%	2,18		
	1,88		
1,25%	2,00	2,02	0,0228
	1,98		
1,25%	2,59		
	2,30	2,29	0,0931
1,5%	2,16		
	3,14	2,65	0,480

c) *Análisis de la dependencia de $\ln\sigma$ con las variables estudiadas*

De la evaluación de la variación del parámetro $\ln\sigma$ se puede concluir que no varía significativamente con la temperatura, y sufre un ligero incremento al aumentar la concentración. El mecanismo de espesamiento de la HMHEC debe ser capaz de explicar este comportamiento. Los hidrófobos de la hidroxietil celulosa hidrofóticamente modificada están distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena en forma de peine, a diferencia de los HEURs telequéricos, en los que hay sólo dos, que son terminales. De esta forma, aunque todos los hidrófobos pueden intervenir en la red micelar, habrá unos más probables, dependiendo de su distancia a los extremos del polímero de celulosa y a los hidrófobos vecinos. **Kaczmariski y Glass (1993)** proponen, a partir del estudio de disoluciones de HEUR con diferentes pesos moleculares y, en consecuencia, distintas longitudes entre hidrófobos, que los HEURs de menor peso molecular, con hidrófobos más cercanos entre sí, tienden a formar enlaces intramoleculares e intramicelares, mientras que los que tienen hidrófobos separados por cadenas largas participan de la red con más facilidad a concentraciones menores. Si esto es así también para la HMHEC, con sus hidrófobos distribuidos de forma aleatoria a lo largo de la cadena hidrofílica, hay hidrófobos en posiciones favorecidas, que son los que forman la red a concentraciones bajas, cuando hay pocas micelas muy alejadas entre sí y pocas cadenas elásticamente efectivas. En estos casos la dispersión del tiempo de relajación es relativamente pequeña. Al ir aumentando la concentración, aumenta la cantidad de micelas por unidad de volumen, con lo cual aumenta la probabilidad de que los hidrófobos en posiciones menos favorecidas pasen a intervenir en la red. La mayor variedad de hidrófobos que intervienen en cadenas elásticamente efectivas hace que haya una mayor dispersión del tiempo de relajación y, por tanto, $\ln\sigma$ aumenta.

El hecho de que la temperatura afecte al tiempo medio de relajación pero no a la desviación estándar parece indicar que, si bien T influye en la velocidad de salida de los hidrófobos de las micelas (**Ec. 4.3.11**), no tiene influencia sobre la probabilidad relativa de cada tipo de hidrófobo de pasar a formar parte de la red. Por tanto, la temperatura produciría sobre el espectro de tiempos de relajación sólo un desplazamiento horizontal, manteniendo su forma invariable.

4. 3. 3. 4. η_∞ vs. temperatura y concentración

En este apartado se verá la influencia de la concentración y la temperatura en el parámetro η_∞ , que ha sido llamado viscosidad a frecuencia infinita. Este parámetro está relacionado con procesos rápidos de relajación tipo *Rouse*. Hay que recordar que los parámetros de *Rouse* no se pueden conocer separadamente, debido a limitaciones experimentales, y se engloban todos en η_∞ . En la **Tabla 4. 3. I** se puede apreciar que η_∞ aumenta con la concentración, mientras que disminuye con la temperatura. A continuación se verá esto de forma más detallada.

a) η_∞ vs. temperatura

Para ver la variación de η_∞ con la temperatura, se hacen las medias de las viscosidades a gradiente infinito de las distintas réplicas presentadas en la **Tabla 4. 3. I** y estos valores se representan frente a la temperatura en la **Fig. 4. 3. 50**. Puede verse que η_∞ disminuye con la temperatura para todas las concentraciones, tal y como lo hacía el tiempo de relajación medio, debido a que el movimiento *Browniano* facilita también este proceso de relajación rápido.

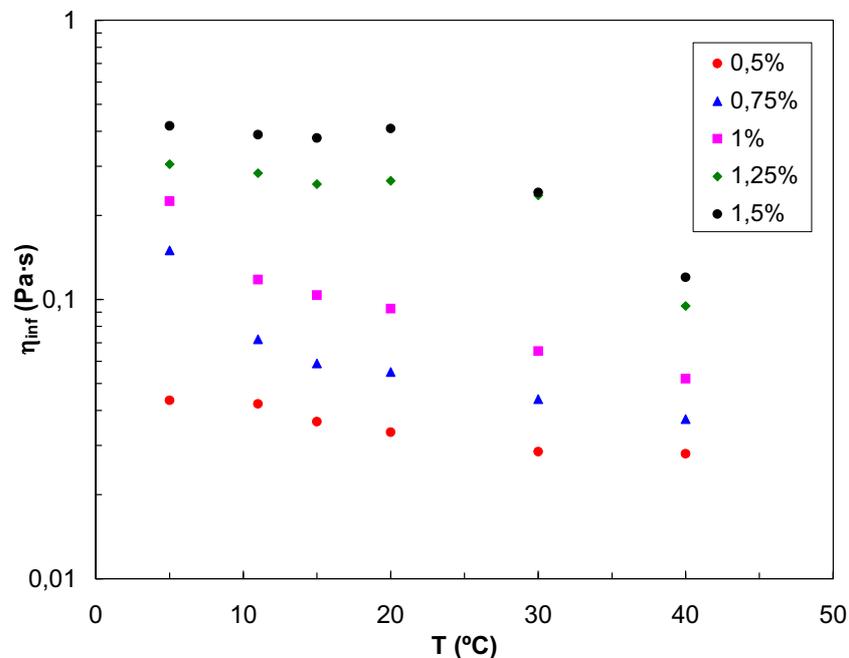


Figura 4. 3. 50. Viscosidad a frecuencia infinita de HMHEC vs. T. Diferentes concentraciones.

b) η_{∞} vs. concentración

Para estudiar la variación de η_{∞} con la concentración, se puede observar la **Fig. 4. 3. 50** del apartado anterior. Las curvas de este gráfico quedan ordenadas por concentraciones, desplazándose hacia valores mayores de viscosidad al incrementarse el tanto por ciento de celulosa asociativa presente en el medio. La **Fig. 4. 3. 51** muestra los mismos puntos que la **4. 3. 50**, pero presentados en este caso frente a la concentración. Puede verse que la dependencia de η_{∞} con la concentración es realmente importante, más que con la temperatura.

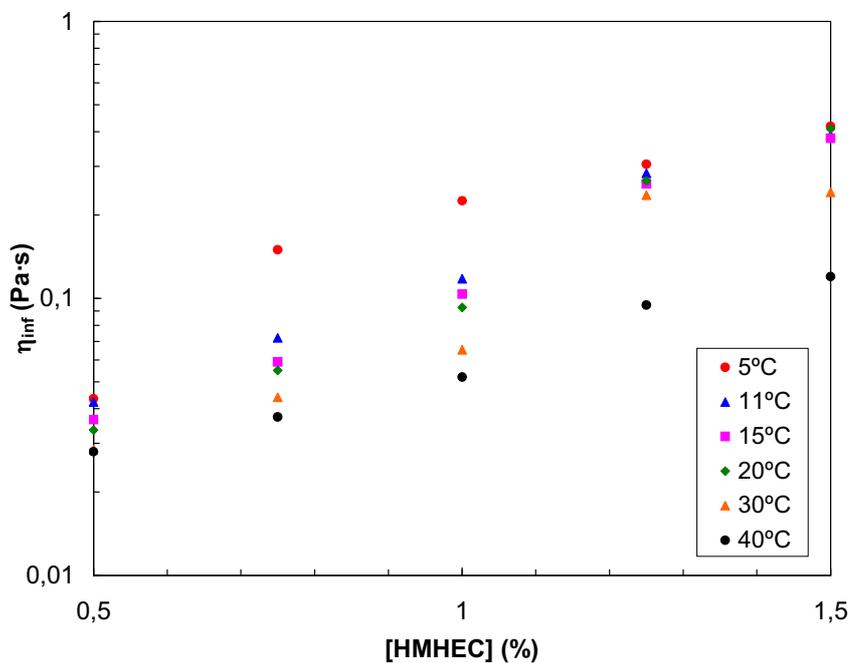


Figura 4. 3. 51. Viscosidad a frecuencia infinita de HMHEC vs. concentración. Diferentes temperaturas.

c) Análisis de la dependencia de η_{∞} con las variables estudiadas

La viscosidad a frecuencia infinita η_{∞} , que engloba los parámetros de *Rouse*, disminuye con la temperatura, debido a que el movimiento *Browniano* favorece el proceso de relajación. Por el contrario, cuando la concentración y, por tanto, el número de cadenas presentes en el medio se incrementa, la relajación de las cadenas se dificulta y η_{∞} aumenta.

4. 3. 4. Determinación de las curvas maestras

Para poder extender los resultados a un rango mayor de frecuencias, se construyeron *curvas maestras* mediante los datos obtenidos a las diferentes temperaturas. Como se ha visto que la forma del espectro no se ve modificada por la temperatura, el factor de desplazamiento horizontal a_T que debe multiplicar a la frecuencia tal y como se indica en la **Ec. 2. 1. 63** de la introducción, se puede definir simplemente como:

$$a_T = \frac{\lambda_M(T)}{\lambda_M(T_0)} \quad (\text{Ec. 4. 3. 12})$$

siendo T la temperatura experimental y T_0 la temperatura de referencia.

Como el módulo de *plateau* G_N^0 no está influenciado por la temperatura, sólo es necesario escalar horizontalmente --es decir, escalar la frecuencia-- mediante las **Ecs. 2. 1. 63** y **4. 3. 12**. No es necesario escalar $G'(\omega)$ ni $G''(\omega)$, excepto $G''(\omega)$ a altas frecuencias, debido a que hay que hacer un reajuste del parámetro global de *Rouse* η_∞ para obtener una buena superposición a las frecuencias mayores ya que η_∞ cambia con la temperatura. De este modo, la contribución de $\eta_\infty(T)$ en $G''(\omega)$ se resta de los resultados a la temperatura experimental T , y se añade el término de la frecuencia reducida, $a_T\omega$, multiplicado por $\eta_\infty(T_0)$ calculada para los experimentos desarrollados a la temperatura de referencia T_0 . Así, $G''(\omega)$ se escala según la ecuación:

$$G''(\omega)_{T_0} = G''(\omega)_T - \omega\eta_{\infty T} + a_T\omega\eta_{\infty T_0} \quad (\text{Ec. 4. 3. 13})$$

Las curvas maestras obtenidas de esta forma para cada concentración se muestran en las **Figs. 4. 3. 52** a **4. 3. 56**. Se ha elegido una temperatura de referencia de 20°C. Las líneas continuas muestran el ajuste al modelo propuesto con los parámetros que habían sido calculados previamente para los experimentos a 20°C. En el gráfico de concentración 0,5% no se incluyen los resultados a las temperaturas mayores, ya que la G_N^0 obtenida a estas temperaturas es menor que la esperada, y los datos no son demasiado fiables, como ya se ha comentado en apartados anteriores.

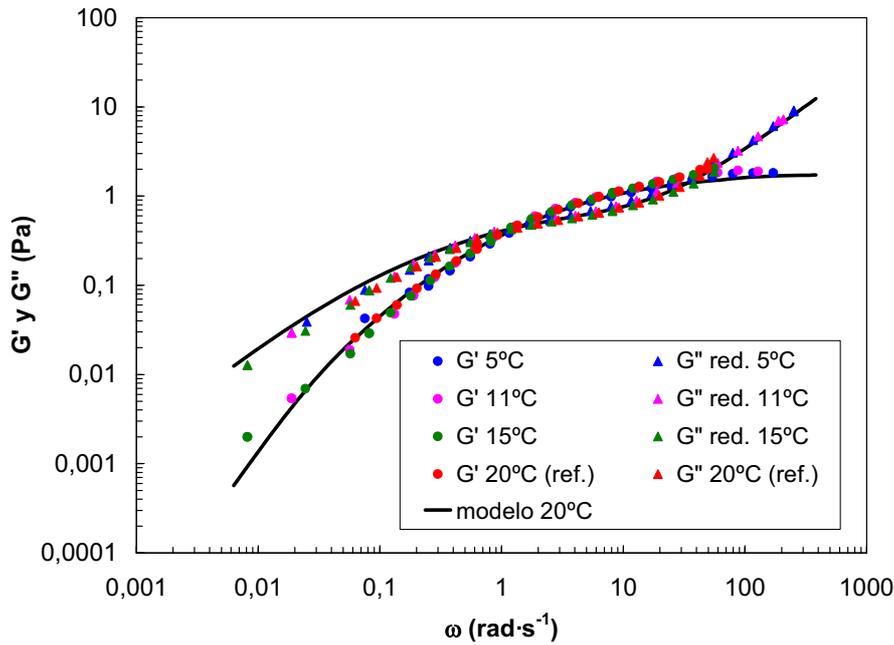


Figura 4. 3. 52. Curva maestra a la temperatura de referencia $T_{ref} = 20^{\circ}\text{C}$. Las líneas se corresponden con el ajuste del modelo obtenido en los experimentos a esa temperatura. $[\text{HMHEC}] = 0,5\%$.

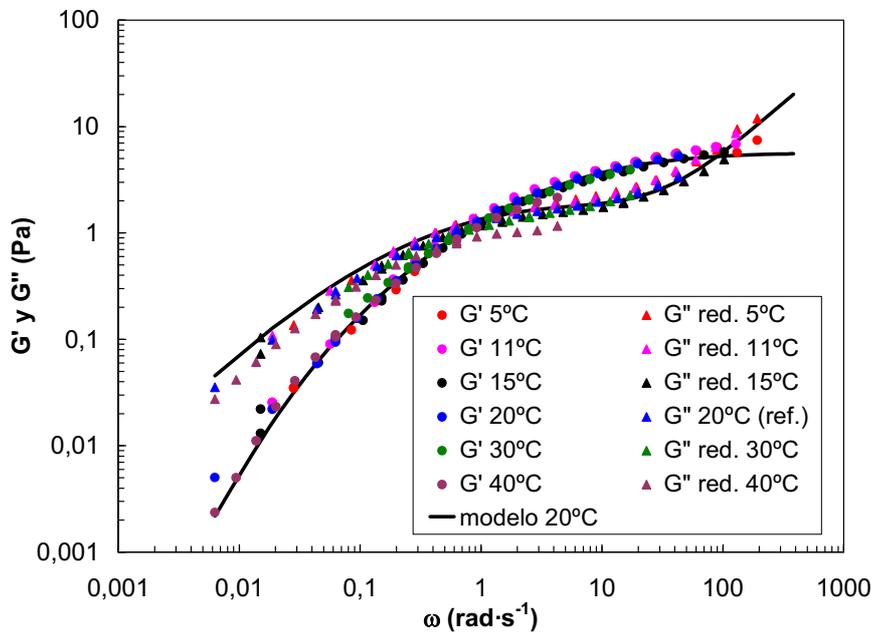


Figura 4. 3. 53. Curva maestra a la temperatura de referencia $T_{ref} = 20^{\circ}\text{C}$. Las líneas se corresponden con el ajuste del modelo obtenido en los experimentos a esa temperatura. $[\text{HMHEC}] = 0,75\%$.

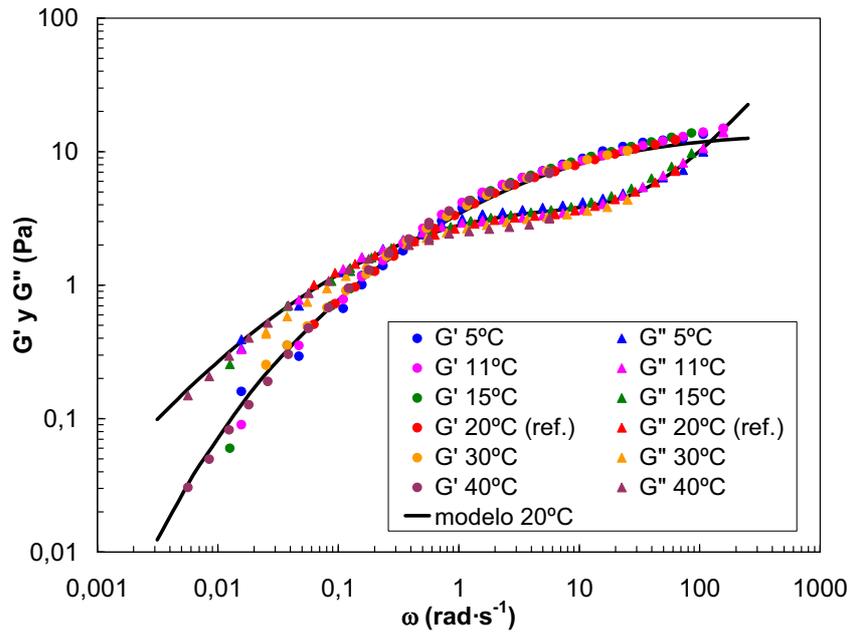


Figura 4. 3. 54. Curva maestra a la temperatura de referencia $T_{ref} = 20^\circ\text{C}$. Las líneas se corresponden con el ajuste del modelo obtenido en los experimentos a esa temperatura. [HMHEC] = 1%.

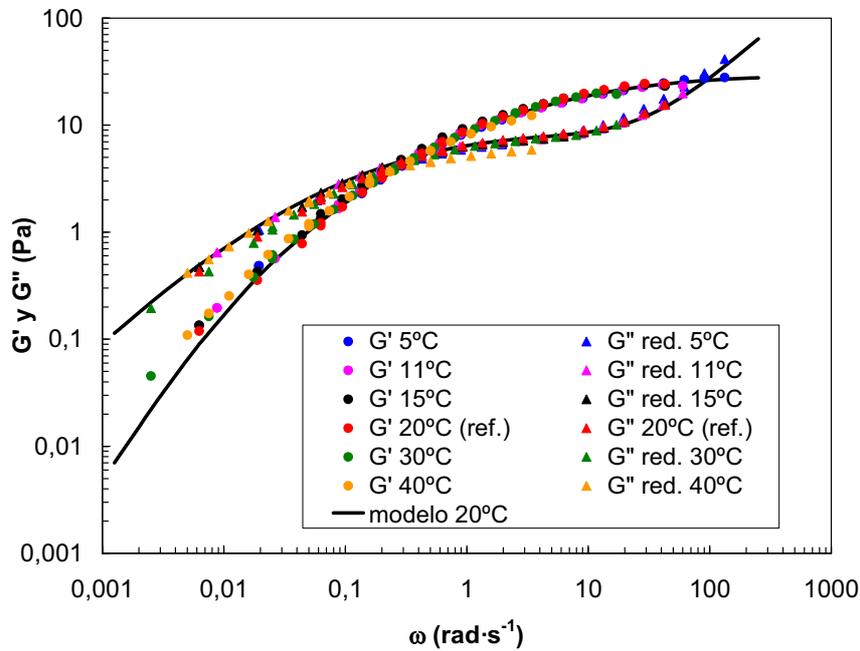


Figura 4. 3. 55. Curva maestra a la temperatura de referencia $T_{ref} = 20^\circ\text{C}$. Las líneas se corresponden con el ajuste del modelo obtenido en los experimentos a esa temperatura. [HMHEC] = 1,25%.

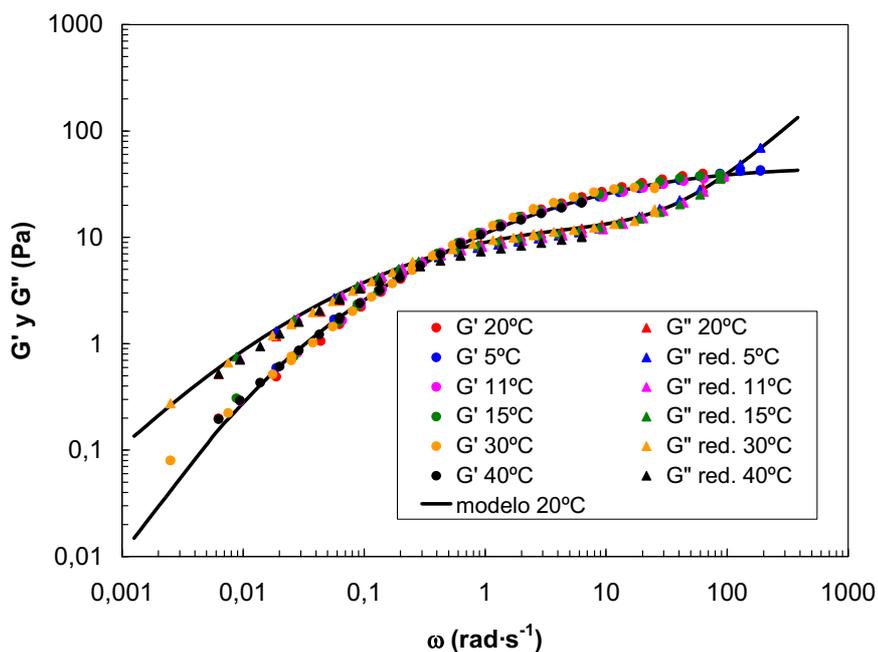


Figura 4. 3. 56. Curva maestra a la temperatura de referencia $T_{ref} = 20^{\circ}\text{C}$. Las líneas se corresponden con el ajuste del modelo obtenido en los experimentos a esa temperatura. $[\text{HMHEC}] = 1,5\%$.

En las figuras se observa que la curva maestra obtenida es razonablemente buena y que es correctamente ajustada por el modelo aplicado a 20°C . El hecho de que sólo se consiga aumentar el rango de frecuencias en una década, es debido a que el intervalo de temperaturas en el que se puede trabajar no es muy grande, a diferencia de cuando se trabaja con polímeros fundidos, por ejemplo, en que el rango de temperaturas es muy amplio y, por tanto, se puede obtener una extensión muy importante del rango de frecuencias al construir la curva maestra.

De todos modos, el hecho de obtener una curva maestra adecuada mediante los escalados propuestos y que esta curva quede bien ajustada por el modelo aplicado a la temperatura de referencia de 20°C corrobora el hecho de que el modelo propuesto es adecuado para describir el comportamiento reológico de soluciones acuosas de HMHEC.

4. 3. 5. Viscoelasticidad de las celulosas no asociativas

Comparación con la HMHEC

Con el fin de ver cómo afecta la presencia de grupos hidrófobos en el comportamiento viscoelástico, es interesante estudiar la viscoelasticidad de algunas celulosas no asociativas, para poder comparar los resultados obtenidos con los de la celulosa modificada. El mecanismo de espesamiento de uno y otro grupo es diferente, ya que en el primer caso es debido a la formación de una red micelar, y en el otro, se debe al volumen hidrodinámico y entrecruzamiento de cadenas. Habrá que comprobar cómo se traduce reológicamente el distinto mecanismo de espesamiento.

4. 3. 5. 1. Resultados experimentales de los polímeros celulósicos hidrofílicos

Se realizaron experimentos de viscoelasticidad lineal para varios derivados hidrofílicos de la celulosa: una hidroxipropil metil celulosa (HPMC) y dos hidroxietil celulosas (HEC), una de alto peso molecular (HEC130) y otra de bajo peso molecular (HEC9). Los barridos de frecuencias a las concentraciones y temperaturas ensayadas para cada una de las celulosas no asociativas se muestran en las **Figs. 4. 3. 57 a 4. 3. 62**. Los resultados numéricos se pueden encontrar tabulados en el **Apéndice II. 2**. Las concentraciones utilizadas para cada polímero espesante son aquéllas para las cuales se está dentro del rango de medida del reómetro y se obtienen viscosidades aproximadamente del mismo orden. No es posible comparar las mismas concentraciones porque, por ejemplo, una concentración del 1% de la hidroxietil celulosa de peso molecular 90000 (HEC9) apenas produce espesamiento del medio, con lo que la viscoelasticidad no se puede medir con precisión, mientras que para la hidroxietil celulosa de peso molecular 1300000 (HEC130) es difícil obtener concentraciones por encima del 2%, debido al gran aumento de viscosidad que se produce.

En las figuras se observa que se produce un desplazamiento importante del cruce hacia frecuencias mayores a medida que se disminuye la concentración de polímero en el medio, para las tres celulosas hidrofílicas, hasta que llega un momento en que las funciones G' y G'' no llegan a cruzarse. Asimismo, al bajar la concentración, se obtienen valores menores de G' y G'' (desplazamiento vertical). La temperatura tiene poca influencia en las propiedades viscoelásticas de las celulosas no asociativas, ocasionando sólo un ligero desplazamiento horizontal del cruce hacia frecuencias menores, y no produciendo prácticamente ningún desplazamiento vertical.

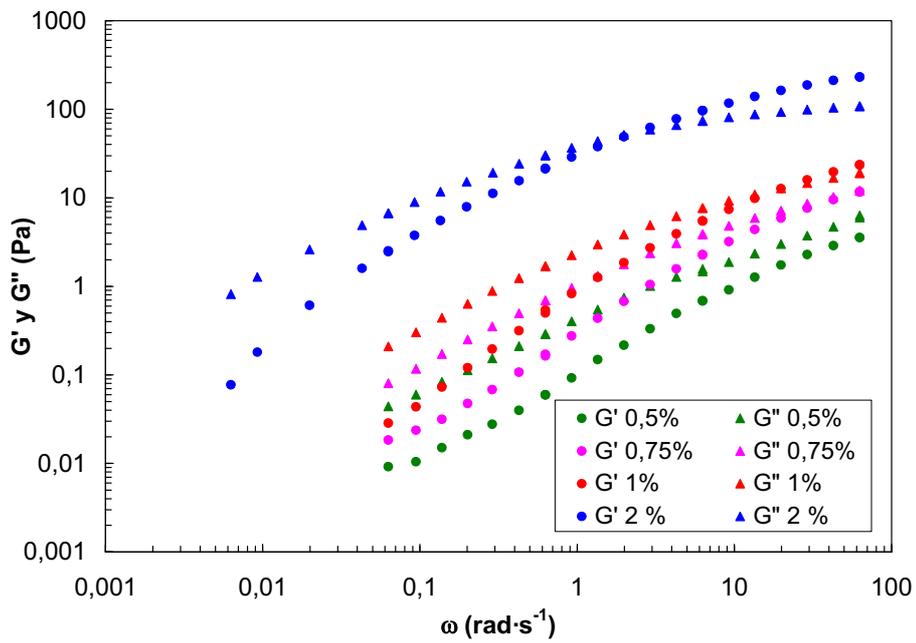


Figura 4. 3. 57. Barridos de frecuencia de HEC130. $T = 20^\circ\text{C}$. Diferentes concentraciones.

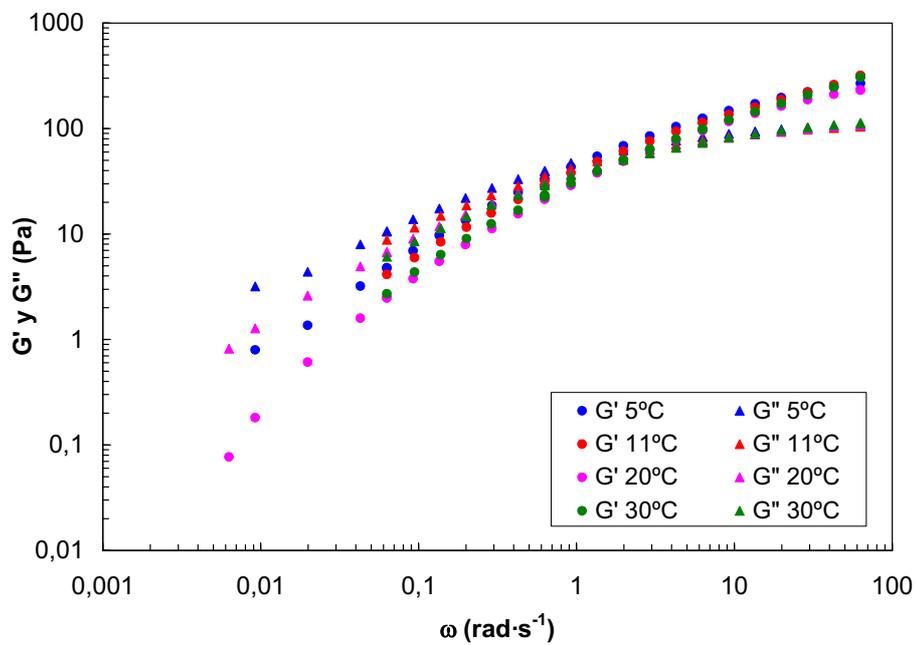


Figura 4. 3. 58. Barridos de frecuencia de HEC130. $[\text{HEC130}] = 1\%$. Diferentes temperaturas.

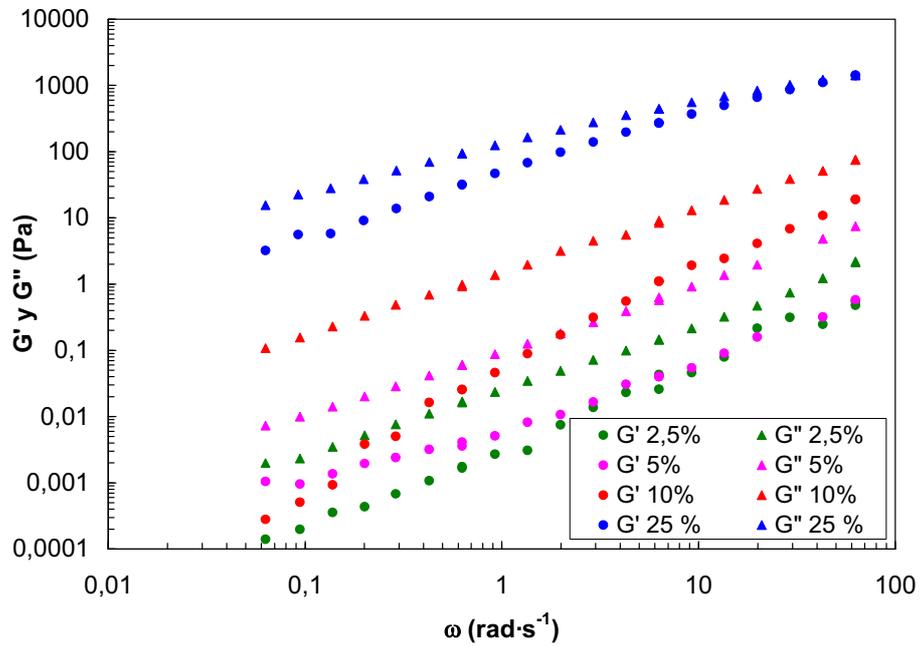


Figura 4. 3. 59. Barridos de frecuencia de HEC9. $T = 20^\circ\text{C}$. Diferentes concentraciones.

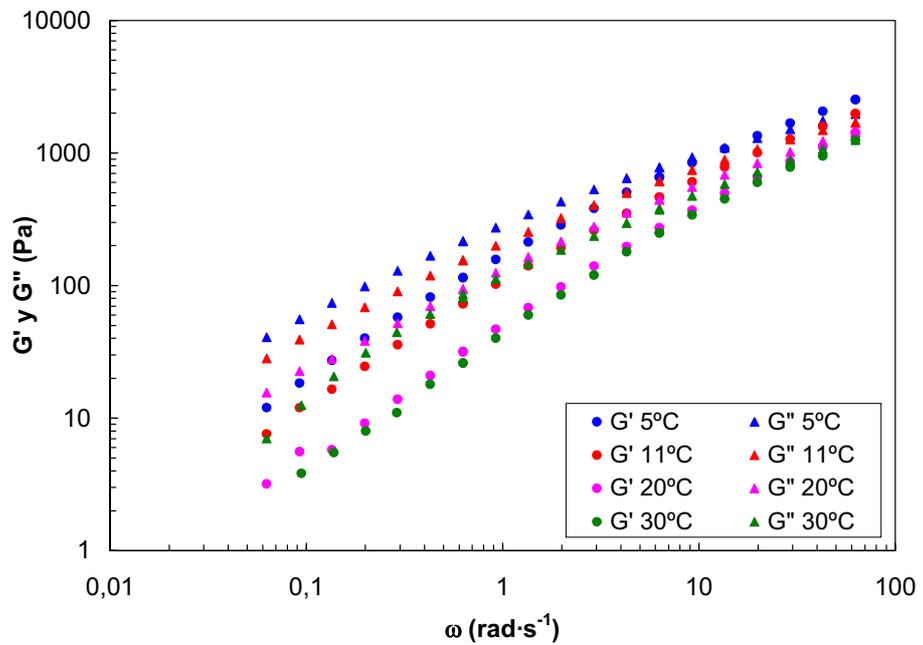


Figura 4. 3. 60. Barridos de frecuencia de HEC9. $[HEC9] = 25\%$. Diferentes temperaturas.

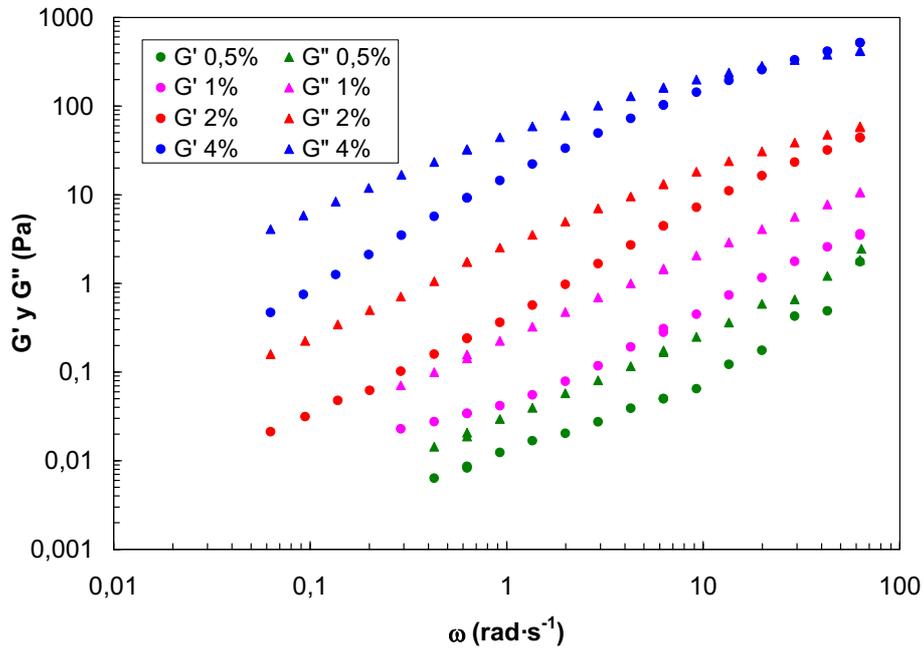


Figura 4. 3. 61. Barridos de frecuencia de HPMC. $T = 20^{\circ}\text{C}$. Diferentes concentraciones.

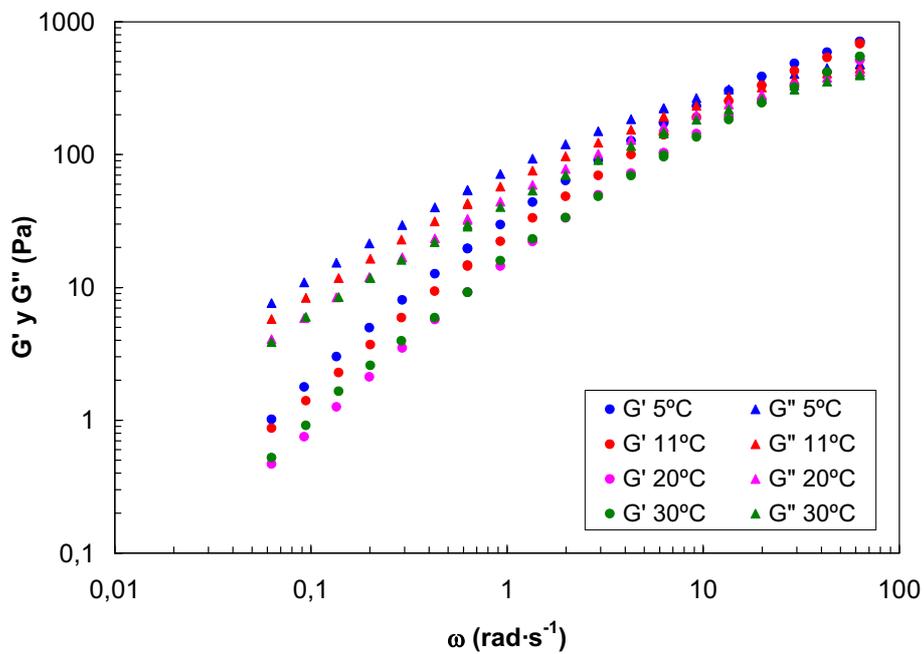


Figura 4. 3. 62. Barridos de frecuencia de HPMC. $[\text{HPMC}] = 4\%$. Diferentes temperaturas.

4. 3. 5. 2. Influencia de la concentración y la temperatura.

Comparación con la HMHEC

En las celulosas no asociativas se observa un desplazamiento vertical de las funciones viscoelásticas hacia valores mayores al aumentar la concentración (**Figs. 4. 3. 57, 4. 3. 59 y 4. 3. 61**), tal y como ocurría con las soluciones de HMHEC. Por otro lado, a diferencia de la celulosa asociativa, en las soluciones de estas celulosas hidrofílicas sí que se produce un importante descenso de la frecuencia de cruce de las funciones G' y G'' con la concentración, lo que implica que en este caso esta variable tiene una gran influencia en el espectro de tiempos de relajación. El diferente comportamiento reológico es debido al distinto mecanismo de espesamiento de celulosas asociativas y no asociativas. El espesamiento producido por la HMHEC, como ya se ha explicado ampliamente, se debe a la formación de una red micelar, por lo que la relajación de la red se produce por salida de los hidrófobos de las micelas. **Yekta et al. (1995)** comprobaron, mediante pruebas de fluorescencia, que el número de agregación de los hidrófobos de los HEURs en micelas no variaba en un amplio rango de concentraciones, y lo único que ocurría es que se formaban más micelas. Si se admite que esto se cumple también para la HMHEC, cabe pensar que la energía de asociación de un hidrófobo a su micela y, por tanto, el tiempo medio de relajación, no varíe, lo cual es coherente con los resultados obtenidos. El desplazamiento vertical de las funciones viscoelásticas que se produce en las soluciones de HMHEC al aumentar la concentración de polímero en solución, es debido al incremento del número de cadenas elásticamente efectivas, producido por el paso de interacciones intramicelares o tipo lazo, a intermicelares o tipo puente, capaces de unir micelas entre sí. Por otro lado, el espesamiento producido por las celulosas hidrofílicas es debido al entrecruzamiento de cadenas. Al aumentar la concentración, las moléculas de polímero están más cercanas y más enredadas, y aumentan los entrecruzamientos entre ellas, con lo que las moléculas vecinas permiten menos movilidad a la cadena de polímero. Por eso, bajo la acción de un esfuerzo se requiere más tiempo para adaptarse al flujo y, por tanto, para relajar, y el tiempo de cruce, relacionado con el tiempo de relajación, aumenta con la concentración.

La Teoría de **Rouse (1953)**, aplicable a la viscoelasticidad lineal de soluciones diluidas de polímeros lineales cuando las moléculas de polímero están lo suficientemente alejadas entre sí como para que no haya entrecruzamientos entre ellas, divide una molécula de polímero en segmentos, que pueden tener distintas posiciones en el espacio, debido a la flexibilidad que presentan los enlaces de la misma. Según Rouse, los diversos segmentos

de una molécula de polímero tienen una configuración espacial al azar cuando éste se encuentra en equilibrio. La acción de un gradiente de velocidad modifica esta configuración, por lo que la molécula ya no está en equilibrio, y se almacena energía libre en el sistema. El movimiento *Browniano* de los segmentos hace que se vuelva a adquirir la posición de equilibrio correspondiente a ese gradiente, con lo que se produce una relajación. Para esta teoría, G' y G'' tienen pendientes de 2 y 1, respectivamente, a bajas frecuencias, en escala logarítmica, y se hacen iguales y dependientes de $\omega^{1/2}$ a frecuencias altas, para polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares. La teoría de **Zimm (1956)**, que introduce en el modelo de Rouse las interacciones hidrodinámicas entre los distintos segmentos de una misma cadena, no predice una igualación de las funciones viscoelásticas, sino que según esta teoría G' es inferior a G'' para todas las frecuencias, y a altas frecuencias estas dos curvas discurren paralelas y dependientes de $\omega^{2/3}$. Estas teorías predicen razonablemente bien el comportamiento viscoelástico de polímeros muy diluidos, pero al ir aumentando la concentración, son cada vez menos capaces de reproducir los resultados experimentales, debido a que se incrementan las interacciones intermoleculares. Al ir aumentando la concentración de polímero, las moléculas ya no se mueven independientemente unas de otras, sino que empiezan a interactuar y a entrecruzarse de forma cada vez más importante, lo que hace más dificultosa su movilidad y aumenta la viscoelasticidad del sistema, cosa que se traduce, como vio experimentalmente Holmes, L.A. (1971) [referencia **Ferry (1980)**], en la aparición de una frecuencia de cruce, que disminuye a medida que se aumenta la concentración, y en un desplazamiento vertical de las curvas de G' y G'' . Parece ser que esto es lo que sucede con las celulosas no asociativas (**Figs. 4. 3. 57, 4. 3. 59 y 4. 3. 61**), sobre todo con la de mayor peso molecular, que, debido a la larga longitud de las cadenas, presenta más fácilmente entrecruzamientos. Estas celulosas se comportan como polímeros de *Rouse* o *Zimm* a concentraciones bajas, tal y como puede verse en las figuras, con diferencias en las pendientes de las curvas porque las distribuciones de pesos moleculares son más anchas, y, a medida que se aumenta la concentración, los entrecruzamientos entre las cadenas provocan un aumento de G' y G'' y la aparición de un cruce, que se desplaza a frecuencias cada vez menores. Esto es mucho más visible para la HEC130 que para la HEC9, porque al tener un peso molecular mayor y, por tanto, ser las cadenas mucho más largas, interactúan y se entrecruzan a concentraciones mucho menores. De hecho, los resultados obtenidos con la HEC9 a las concentraciones más bajas son poco fiables, debido a la baja viscoelasticidad observada. Para la HPMC, de peso molecular similar a la HEC9, se aprecia la presencia de entrecruzamientos a concentraciones a las que no se observan en soluciones de HEC9, lo

que parece indicar que las moléculas de este compuesto tienen más facilidad para interactuar entre sí.

En cuanto a la influencia de la temperatura en las funciones viscoelásticas de las celulosas no asociativas, en las **Figs. 4. 3. 58, 4. 3. 60 y 4. 3. 62** puede verse que es muy pequeña, produciéndose únicamente un ligero desplazamiento horizontal de las funciones hacia frecuencias mayores y, por tanto, tiempos de relajación menores. Pero este desplazamiento es menor que el observado para la HMHEC. Tal como pasaba con la HMHEC, no se observa ningún desplazamiento vertical apreciable. En las soluciones de HMHEC, el tiempo medio de relajación tiene una dependencia de *Arrhenius* con la temperatura (**Ec. 4. 3. 11**), tal como se ha visto en el apartado **4. 3. 3. 2**. Para que se produzca una relajación, se debe superar la energía de enlace de los hidrófobos a sus micelas. A mayor temperatura, las moléculas tienen más energía y, por tanto, alcanzan esta barrera energética con mayor facilidad, por lo que relajan a tiempos menores.

La pequeña disminución del tiempo de cruce con T en las celulosas hidrofílicas puede ser debida simplemente a un mayor movimiento *Browniano*, que facilita la relajación.

4. 3. 5. 3. Efecto del peso molecular y los sustituyentes

Los cuatro derivados de la celulosa HEC130, HEC9, HPMC y HMHEC tienen un comportamiento viscoelástico diferente, que debe ser coherente con el mecanismo de espesamiento propuesto. En primer lugar, de la comparación de las dos hidroxietil celulosas hidrofílicas de distinto peso molecular, se desprende que la eficiencia de la celulosa de peso molecular 1300000 (HEC130) es mucho mayor que la de la HEC9, de 90000, ya que se necesita del orden de 10 veces menos concentración para conseguir el mismo espesamiento (**Figs. 4. 3. 57 a 4. 3. 60**). Como las cadenas de HEC130 son mucho más largas, el entrecruzamiento de las cadenas aparece a concentraciones menores. El bajo peso molecular de la HEC9 hace que las interacciones intermoleculares sean pequeñas, por lo que es necesaria una concentración muy elevada para obtener un espesamiento y elasticidad importantes. Se observa básicamente comportamiento de *Zimm y Rouse*, aunque se ha llegado hasta una concentración del 25%. La eficiencia de la HPMC es inferior a la de la HEC130, pero muy superior a la de la HEC9, de peso molecular similar. Esto indica que las moléculas de HPMC interactúan más entre sí.

El peso molecular de la HMHEC es de 560000, es decir que es intermedio entre las dos hidroxietil celulosas hidrofílicas. Por tanto, si su mecanismo de espesamiento fuese el mismo, sus propiedades viscoelásticas deberían estar situadas entre las de HEC130 y HEC9. Sin embargo, el espesamiento producido por la celulosa asociativa es muy superior al de la HEC9, y similar al de la HEC130, de peso molecular muy superior, y su tiempo de cruce, relacionado con el tiempo de relajación, es mayor, pese a que su longitud de cadena es menos de la mitad. Esto es debido a que la modificación de la cadena de hidroxietil celulosa mediante la introducción de grupos hidrófobos aumenta mucho la eficiencia del espesante. Las interacciones entre moléculas no son por simples entrecruzamientos, sino que hay asociaciones de los hidrófobos en micelas, con lo que se forma una estructura tridimensional mucho más reforzada aunque las cadenas no sean tan largas, cosa que influye en gran medida en las propiedades viscoelásticas del fluido.

4. 4. Viscosidad de flujo estacionario

4. 4. 1. Resultados experimentales (HMHEC)

Los resultados experimentales de los barridos de gradiente de las soluciones acuosas de HMHEC a diferentes temperaturas y concentraciones se tabulan en su totalidad en el **Apéndice III. 1**. En este apartado se muestran en forma de gráfica sólo algunos ejemplos, para una misma temperatura y varias concentraciones en la **Fig. 4. 4. 1** y para varias temperaturas a la misma concentración en la **Fig. 4. 4. 2**.

En las figuras se observa un *plateau* a bajos gradientes, donde la viscosidad no depende del gradiente de velocidad y, por tanto, el comportamiento es *newtoniano*. Esto indica que en esta zona el gradiente no es lo suficientemente elevado como para producir destrucción de la estructura. A gradientes superiores se observa *shear thinning* o disminución de la viscosidad con el gradiente aplicado. En la **Fig. 4. 4. 1** se observa un ligero *shear thickening* o aumento de la viscosidad con el gradiente a la concentración de 0,5% para gradientes intermedios. A concentraciones superiores este *shear thickening* desaparece. Al ir aumentando la concentración, las curvas se desplazan hacia viscosidades mayores en todo el rango de gradientes. En la **Fig. 4. 4. 2** puede verse que el efecto de la temperatura es importante sobre todo a bajos gradientes, produciéndose una disminución de la viscosidad a bajo gradiente al aumentar T , mientras que la viscosidad tiende a ser independiente de la temperatura a gradientes elevados.

En los apartados siguientes se lleva a cabo un estudio detallado de las curvas de viscosidad en estado estacionario y su dependencia con las variables concentración y temperatura.

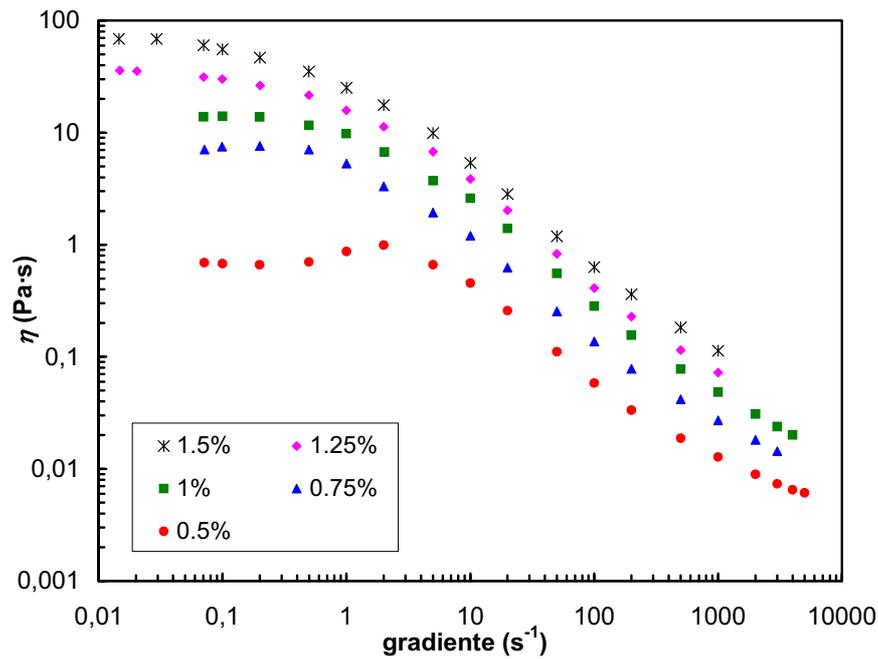


Figura 4. 4. 1. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 20^{\circ}\text{C}$.

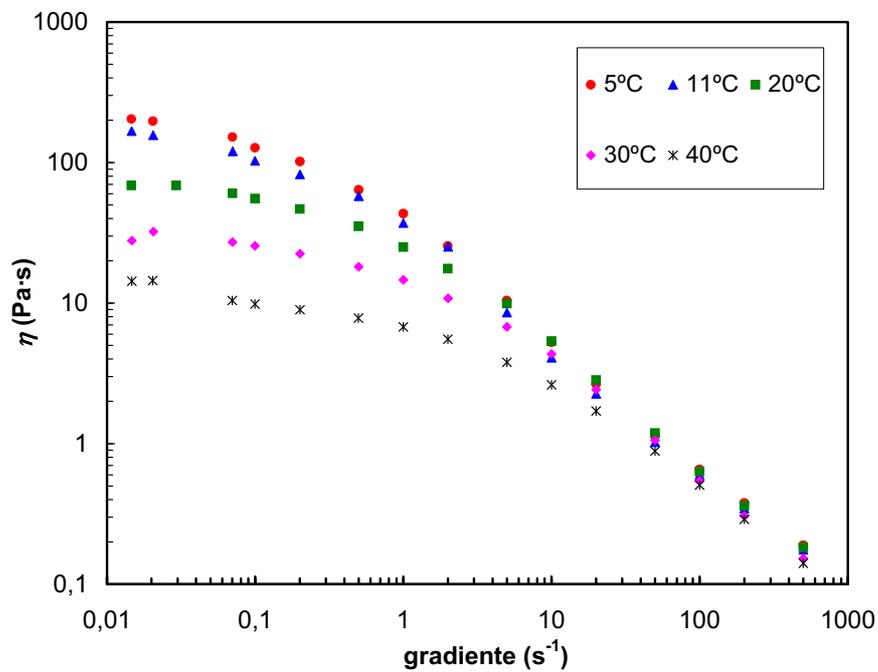


Figura 4. 4. 2. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de una solución acuosa de 1,5% HMHEC a varias temperaturas.

4. 4. 2. Ajuste de los resultados

Es interesante encontrar un modelo para ajustar las curvas de viscosidad de flujo estacionario o viscosidad de equilibrio vs. gradiente de velocidad. De este modo, pueden hallarse unos cuantos parámetros y estudiar cuantitativamente cómo se modifican éstos con la temperatura y la concentración. Se estudiaron varios modelos y se observó que el más adecuado para describir los resultados experimentales es el modelo de *Cross*, según la **Ec. 4. 4. 1**:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^m} \quad (\text{Ec. 4. 4. 1})$$

donde η_0 es el límite de la viscosidad a gradiente cero, correspondiente al valor de la viscosidad en la zona *newtoniana* a bajos gradientes. El modelo de *Cross* asume que a gradientes muy elevados, cuando la estructura ya está totalmente destruida, se alcanza otra zona newtoniana, donde la viscosidad es independiente del gradiente. Es la llamada viscosidad a gradiente infinito, η_{∞} . El parámetro $\dot{\gamma}_c$ se corresponde con el gradiente para el cual la viscosidad toma el valor medio entre η_0 y η_{∞} . El parámetro m es sencillamente un exponente. Las curvas ajustadas a este modelo para todas las concentraciones y temperaturas se muestran en las **Figs. 4. 4. 3 a 4. 4. 7**. Puede verse que el ajuste es bastante bueno para todos los casos, excepto cuando aparece *shear thickening* o aumento de la viscosidad de equilibrio con el gradiente, comportamiento que no puede ser reproducido por el modelo de *Cross*. Esto ocurre para la concentración de 0,5%.

Tal y como se desprende de las curvas, no se llega a gradientes lo suficientemente elevados como para observar la zona *newtoniana* a alto gradiente. Además, es comúnmente aceptado que al trabajar a gradientes tan elevados se puedan producir inestabilidades hidrodinámicas --aunque los resultados en este caso eran muy reproducibles y no se observó ningún tipo de oscilación ni ninguna otra evidencia de inestabilidad--. En consecuencia, aunque se va a utilizar en el ajuste, no se va a dar relevancia al valor numérico del parámetro η_{∞} calculado. Los valores de los parámetros utilizados en los ajustes se listan en la **Tabla 4. 4. 1**.

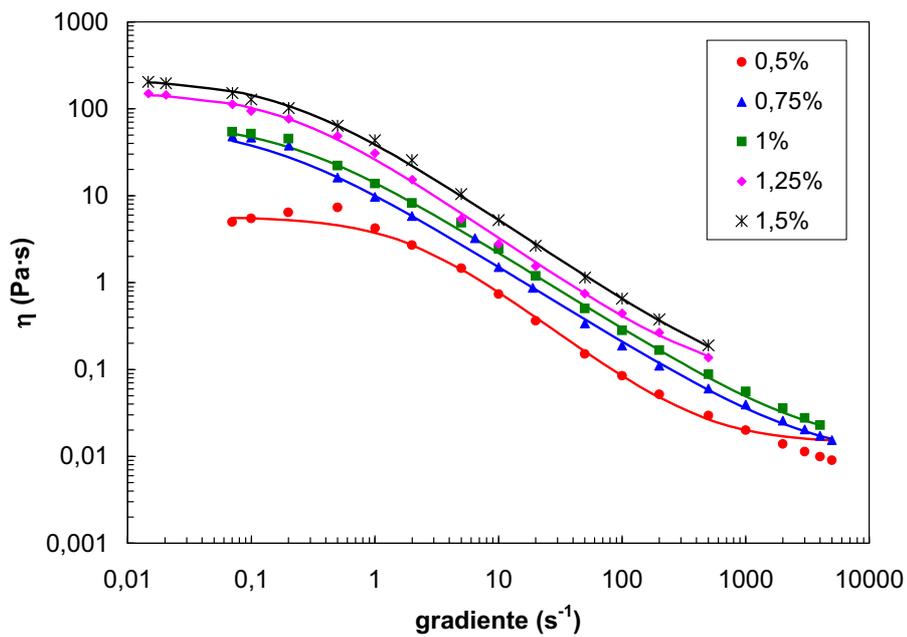


Figura 4. 4. 3. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 5^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas se corresponden con el ajuste al modelo de Cross.

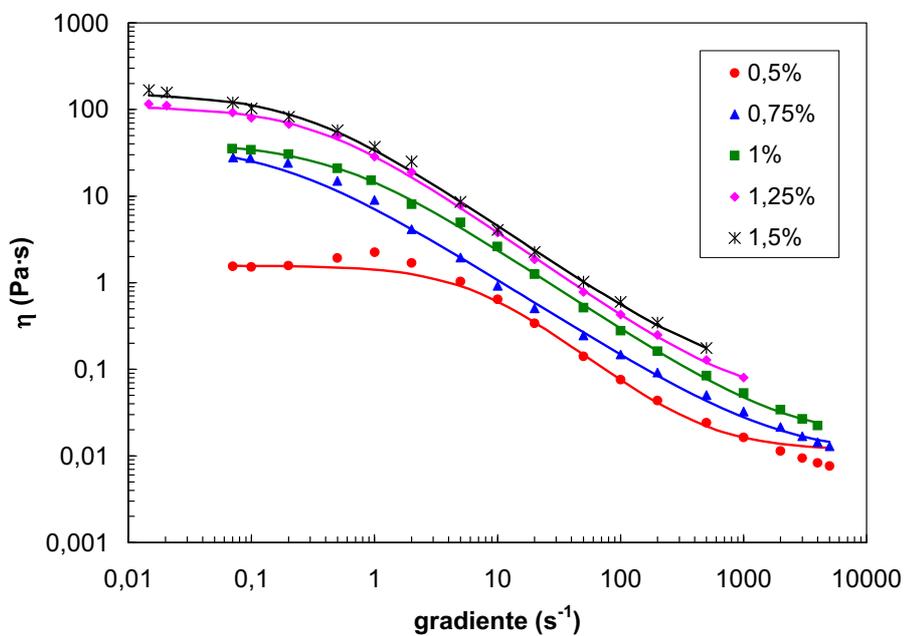


Figura 4. 4. 4. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 11^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas se corresponden con el ajuste al modelo de Cross.

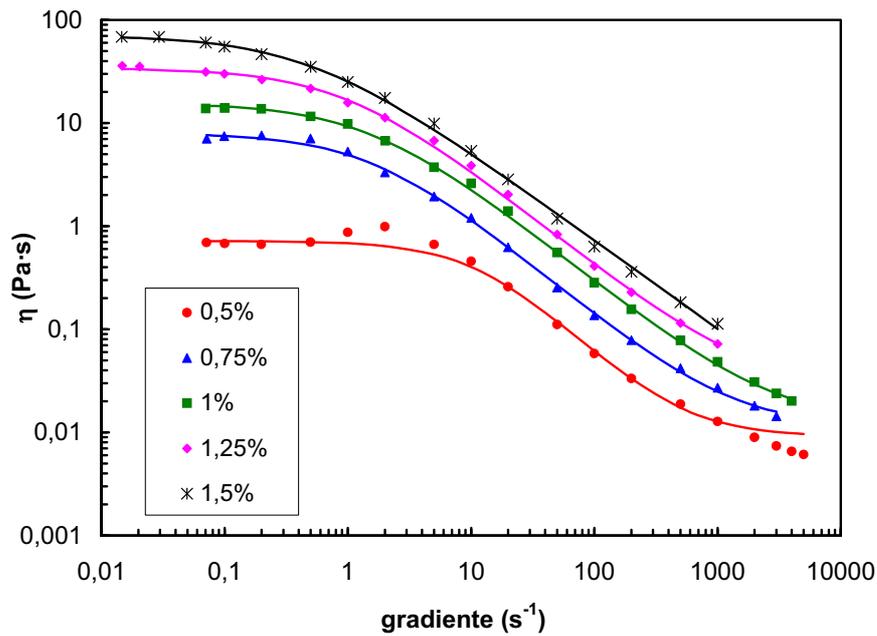


Figura 4. 4. 5. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 20^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas se corresponden con el ajuste al modelo de Cross.

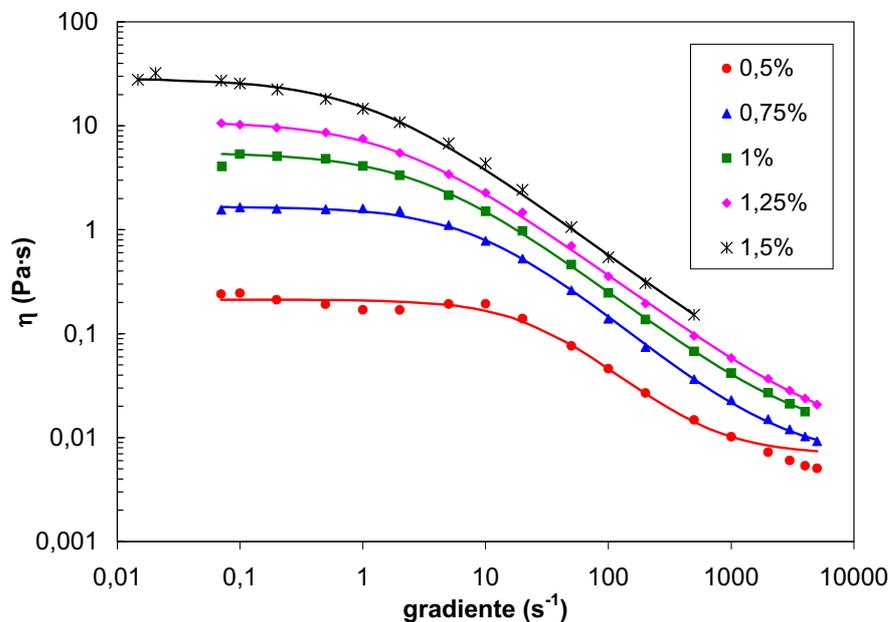


Figura 4. 4. 6. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 30^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas se corresponden con el ajuste al modelo de Cross.

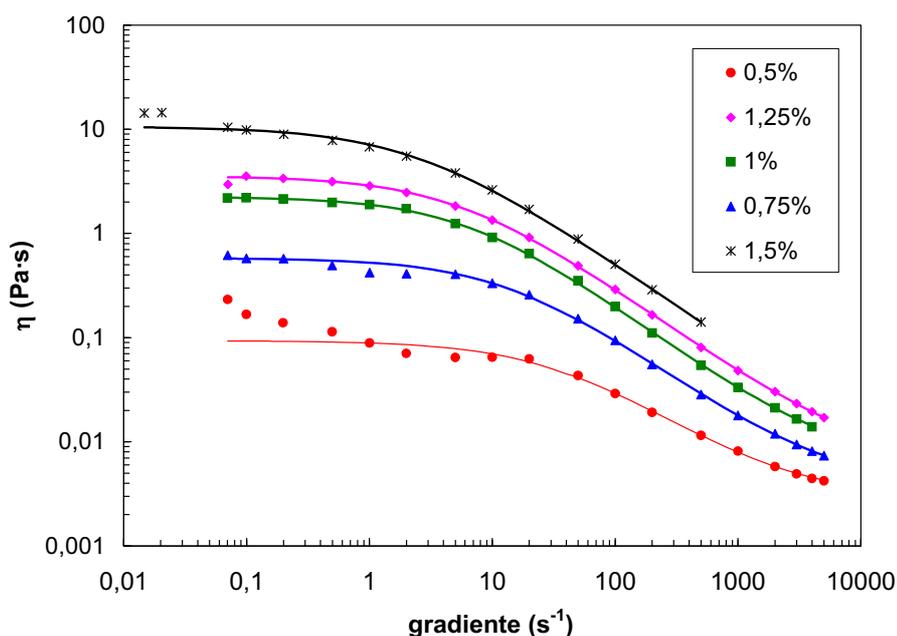


Figura 4. 4. 7. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de HMHEC a varias concentraciones y $T = 40^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas se corresponden con el ajuste al modelo de Cross.

Tabla 4. 4. I. Parámetros de ajuste resultantes del modelo de Cross.

0,50%					0,75%				
	η_0	m	$\dot{\gamma}_c$	η_{∞}		η_0	m	$\dot{\gamma}_c$	η_{∞}
5°C	5,72	1,09	1,79	0,014	5°C	75,10	0,88	0,12	0,010
11°C	1,57	1,15	6,55	0,011	11°C	40,20	0,90	0,18	0,010
20°C	0,72	1,19	11,94	0,009	20°C	7,96	0,99	1,61	0,011
30°C	0,21	1,16	28,62	0,007	30°C	1,67	0,99	8,94	0,006
40°C	0,09	0,85	34,75	0,003	40°C	0,58	0,86	13,85	0,004
1,00%					1,25%				
	η_0	m	$\dot{\gamma}_c$	η_{∞}		η_0	m	$\dot{\gamma}_c$	η_{∞}
5°C	71,48	0,89	0,21	0,012	5°C	154,96	0,98	0,20	0,071
11°C	41,40	0,94	0,51	0,015	11°C	108,63	1,00	0,36	0,041
20°C	15,56	0,95	1,52	0,012	20°C	33,94	0,95	0,96	0,026
30°C	5,51	0,90	3,30	0,009	30°C	11,05	0,87	1,99	0,009
40°C	2,25	0,88	6,59	0,006	40°C	3,55	0,85	5,52	0,006
1,50%									
	η_0	m	$\dot{\gamma}_c$	η_{∞}					
5°C	219,07	0,94	0,20	0,050					
11°C	153,88	0,97	0,27	0,074					
20°C	71,03	0,86	0,50	-					
30°C	28,57	0,88	1,14	0,014					
40°C	10,61	0,81	2,43	-					

4. 4. 3. Influencia de la concentración y la temperatura

En este apartado se estudia la influencia de las variables concentración y temperatura en la viscosidad de equilibrio o viscosidad en estado estacionario.

4. 4. 3. 1. Influencia de la concentración

En las **Figs. 4. 4. 3 a 4. 4. 7** se comparan las curvas de viscosidad de equilibrio para distintas concentraciones a cada una de las temperaturas experimentales. Se observa que al aumentar la concentración se incrementa la viscosidad en todo el rango de gradientes. Esto es atribuido a la presencia de un mayor número de agregados micelares, que favorece la formación de puentes y, por tanto, refuerza la red micelar y aumenta la viscosidad del sistema. En la **Fig. 4. 4. 8** se muestra el aumento de la viscosidad a gradiente cero η_0 con la concentración para diferentes temperaturas.

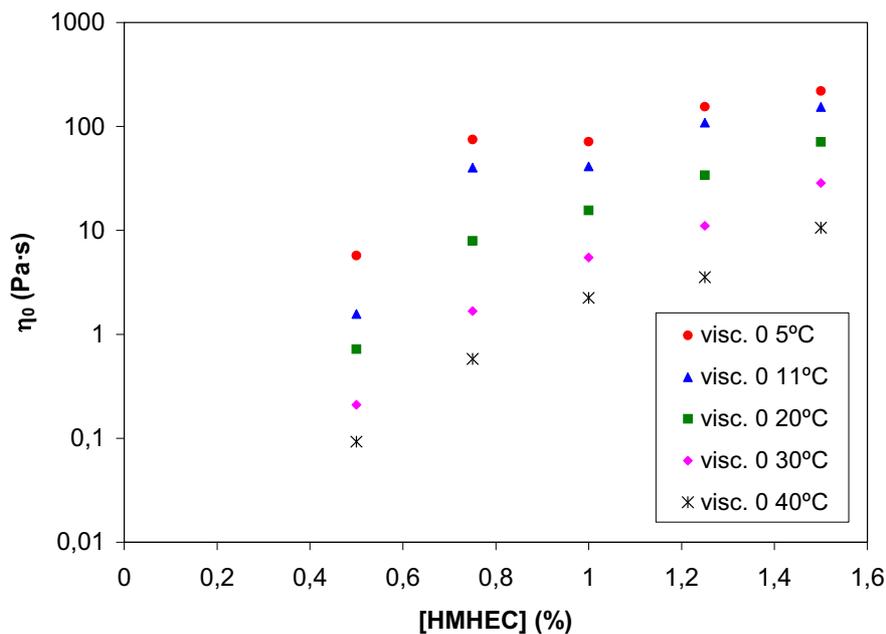


Figura 4. 4. 8. Viscosidad a gradiente cero η_0 vs. concentración de HMHEC.

Se observa *shear thinning* a todas las concentraciones. Sólo a la concentración menor se observa una zona de *shear thickening* a gradientes intermedios. **Tam et al. (1998)** atribuyen la zona intermedia de *shear thickening* observada en soluciones acuosas de HEURs a transiciones lazo-puente inducidas por el gradiente de velocidad. El gradiente favorece el estiramiento de las cadenas, que pueden, por tanto, asociarse más fácilmente a las micelas vecinas que, de otro modo, estarían demasiado alejadas. Así, cadenas cuyos extremos estaban ambos enlazados a la misma micela y, por tanto, formaban un lazo, se transforman en puentes, esto es, en cadenas elásticamente efectivas. A concentraciones mayores de 0,5% de HMHEC ya no se observa la región de *shear thickening*, probablemente debido a que cuando la concentración de micelas es lo suficientemente grande, éstas están cerca unas de otras y el número de puentes no está limitado por la distancia entre ellas. Como resultado, la elongación de las cadenas producida por gradientes intermedios, que favorece las interacciones hidrofóbicas intermicelares a bajas concentraciones, no tiene mucha influencia en el número de puentes cuando la concentración es alta [**Maestro et al. (2002 b)**].

Al aumentar la concentración se observa una disminución de $\dot{\gamma}_c$, indicando que el *shear thinning* comienza cada vez a gradientes menores, cosa que se puede observar directamente en las **Figs. 4.4.3 a 4.4.7**, ya que se produce un desplazamiento de las curvas hacia la izquierda al incrementarse la concentración de HMHEC.

4.4.3.2. Influencia de la temperatura

En las **Figs. 4.4.9 a 4.4.13** se muestran las curvas de viscosidad de equilibrio a la misma concentración y distintas temperaturas. En ellas puede apreciarse que la viscosidad a bajos gradientes disminuye con la temperatura, pero tiende a hacerse independiente de T a medida que se incrementa el gradiente. La viscosidad a gradiente cero sigue una dependencia de *Arrhenius* con T , de acuerdo con otros autores [**Annable y Buscall (1993)**], tal y como puede verse en las **Figs. 4.4.14 a 4.4.18**. A gradientes mayores esta dependencia de *Arrhenius* se pierde. Mientras que a bajo gradiente, en el rango *newtoniano*, la estructura formada y, por tanto, la viscosidad, depende del movimiento *browniano* o movimiento térmico, a gradientes más elevados la dependencia térmica es negligible ya que queda enmascarada por la influencia del gradiente, que es mucho mayor. En consecuencia, la viscosidad tiende a ser independiente de la temperatura.

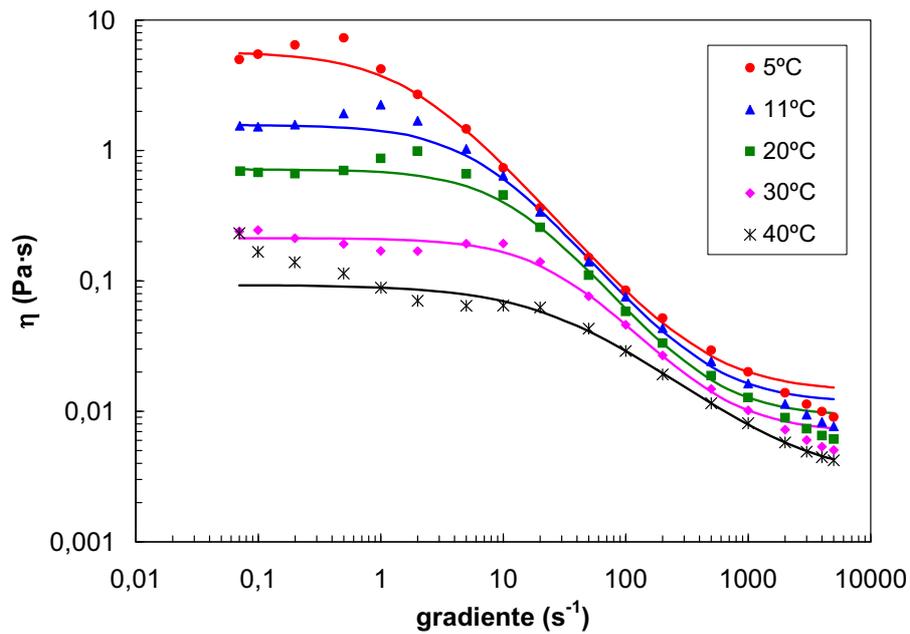


Figura 4. 9. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de 0,5% HMHEC a varias temperaturas. Las líneas continuas se corresponden con el ajuste al modelo de Cross.

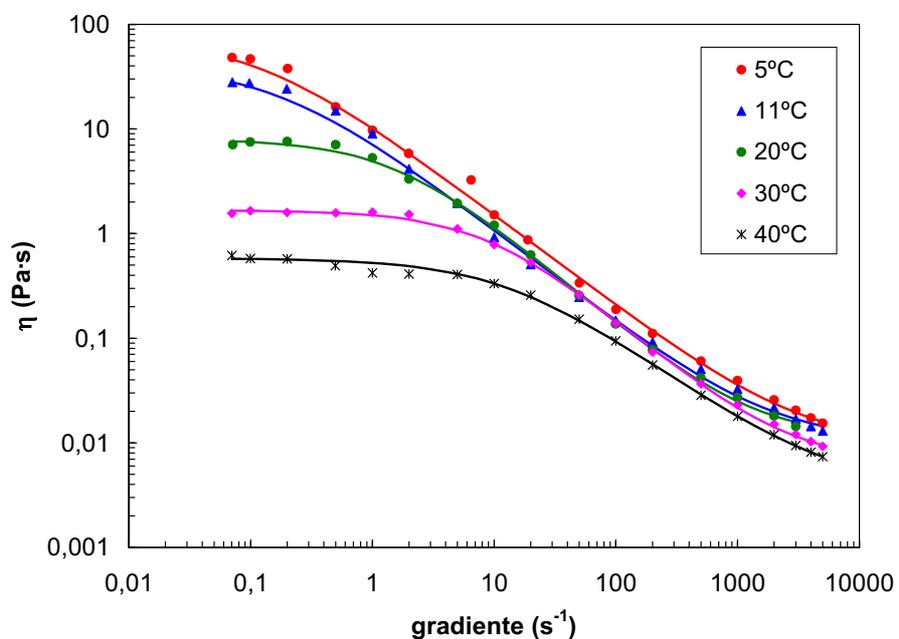


Figura 4. 10. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de 0,75% HMHEC a varias temperaturas. Las líneas continuas se corresponden con el ajuste al modelo de Cross.

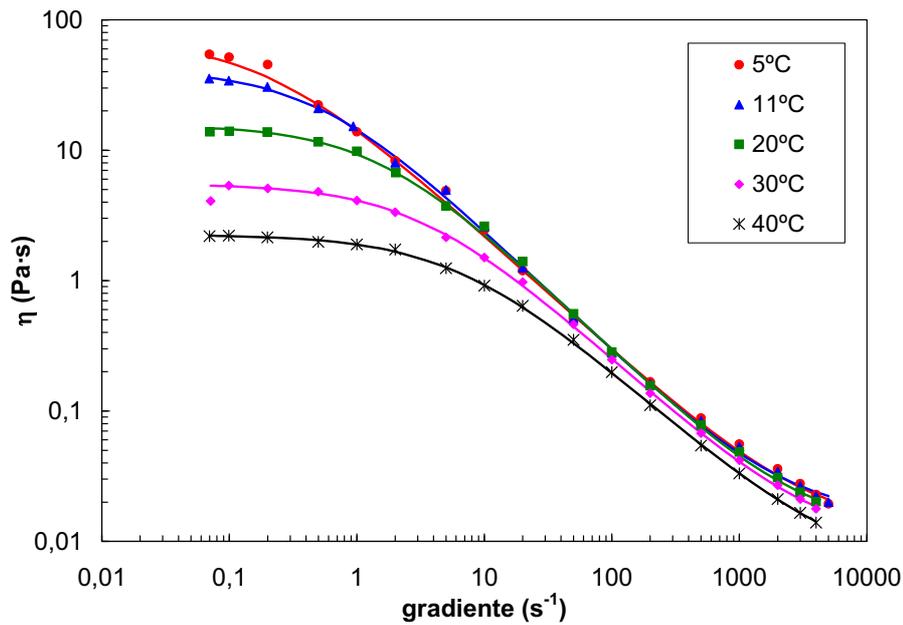


Figura 4. 4. 11. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de 1% HMHEC a varias temperaturas. Las líneas continuas se corresponden con el ajuste al modelo de Cross.

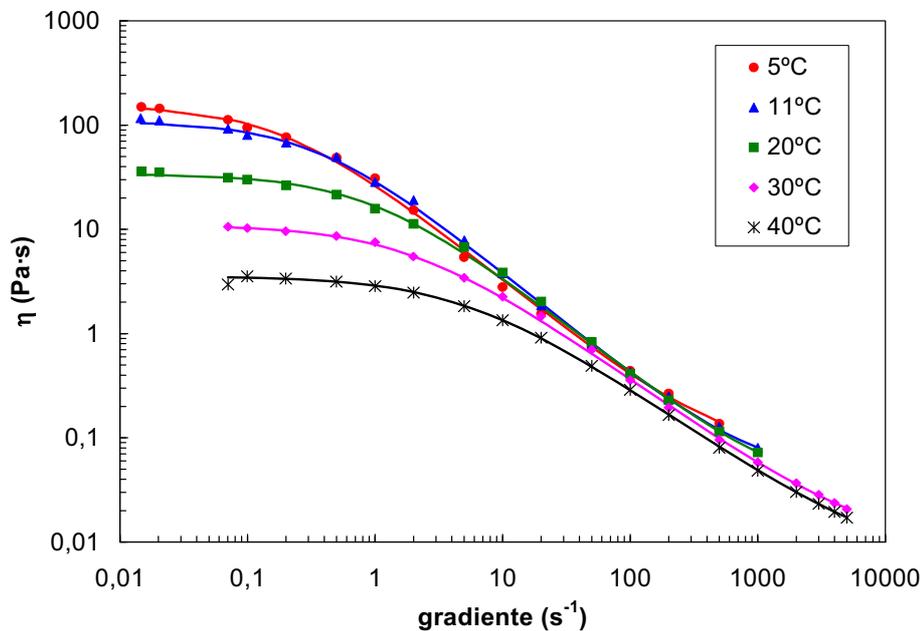


Figura 4. 4. 12. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de 1,25% HMHEC a varias temperaturas. Las líneas continuas se corresponden con el ajuste al modelo de Cross.

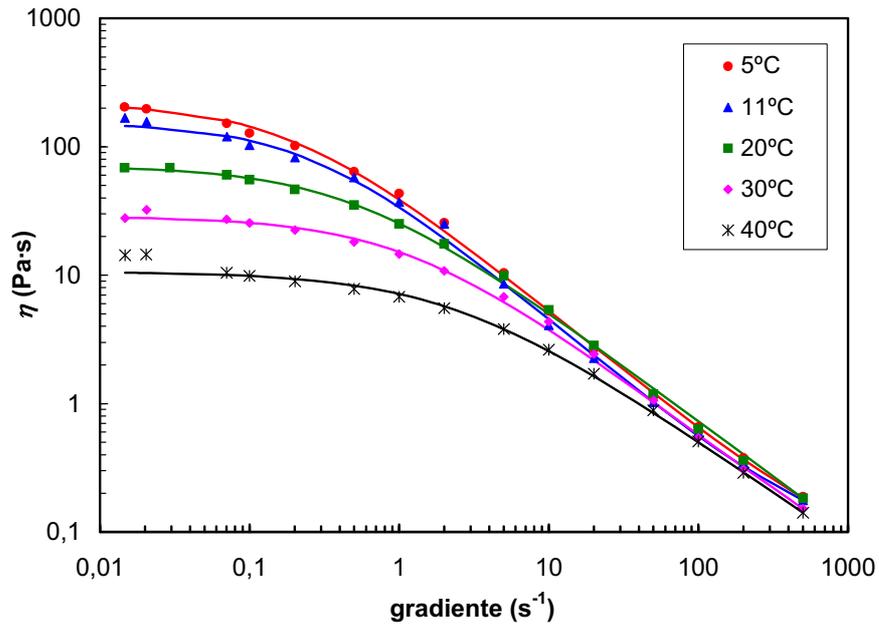


Figura 4. 4. 13. Viscosidad en estado estacionario vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de 1,5% HMHEC a varias temperaturas. Las líneas continuas se corresponden con el ajuste al modelo de Cross.

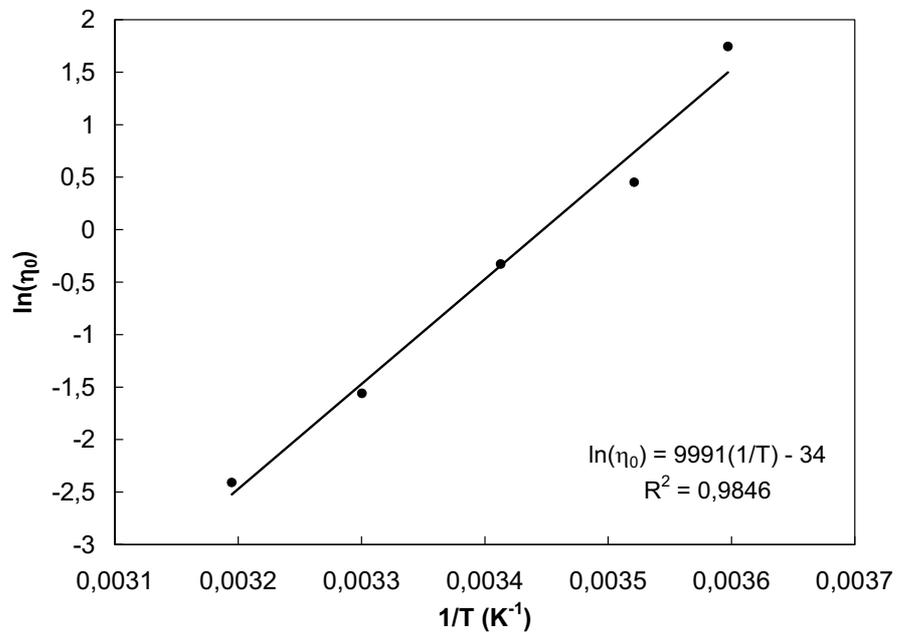


Figura 4. 4. 14. Representación de Arrhenius de η_0 vs. temperatura. $[HMHEC] = 0,5\%$.

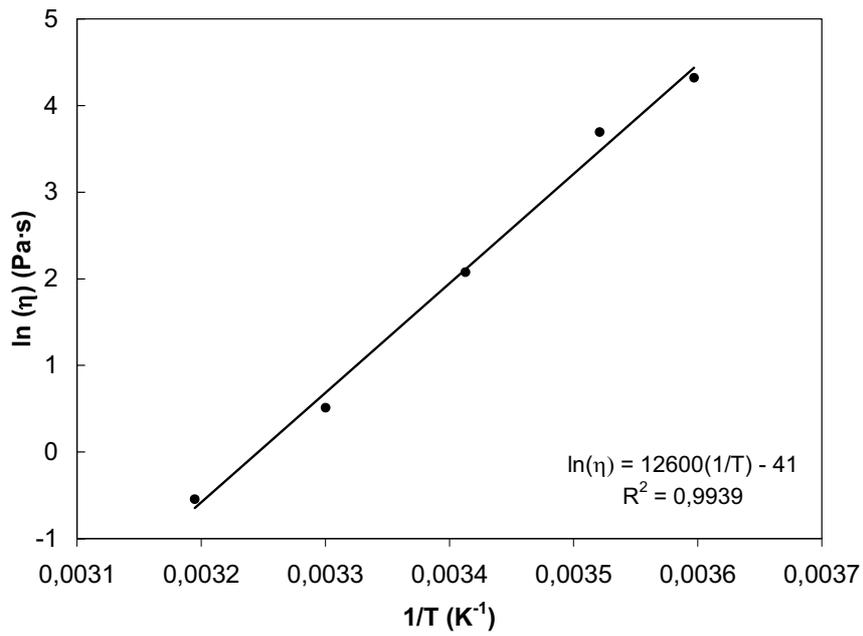


Figura 4. 4. 15. Representación de Arrhenius de η_0 vs. temperatura. [HMHEC] = 0,75%.

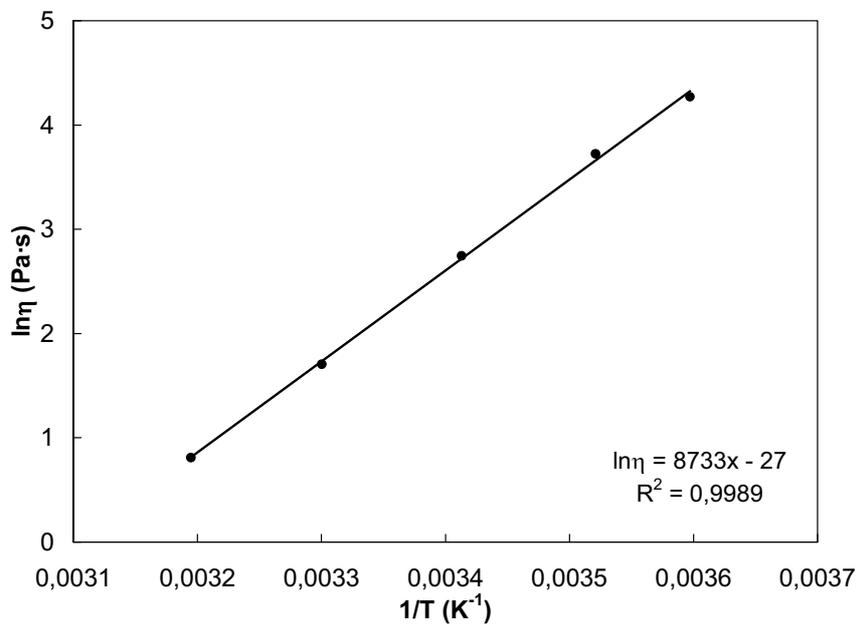


Figura 4. 4. 16. Representación de Arrhenius de η_0 vs. temperatura. [HMHEC] = 1%.

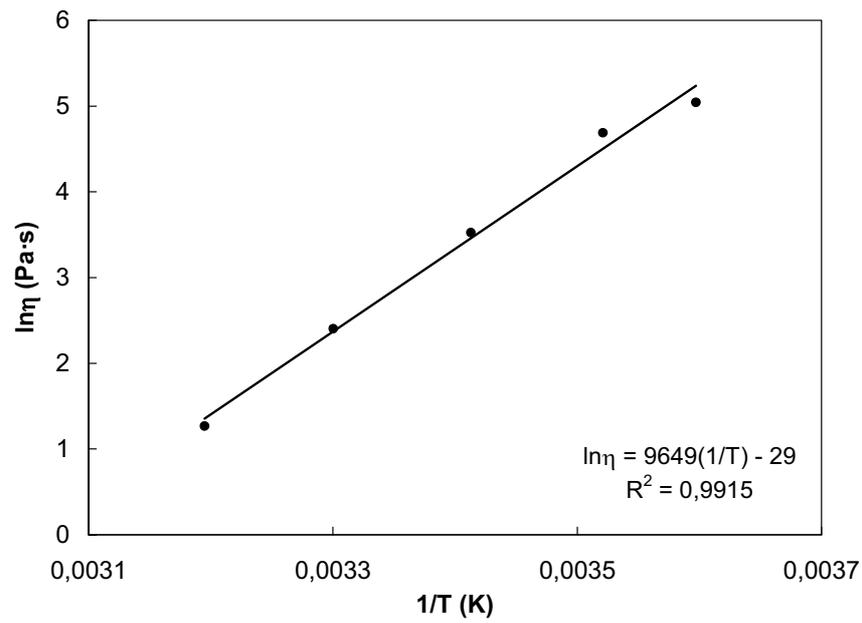


Figura 4. 4. 17. Representación de Arrhenius de η_0 vs. temperatura. [HMHEC] = 1,25%.

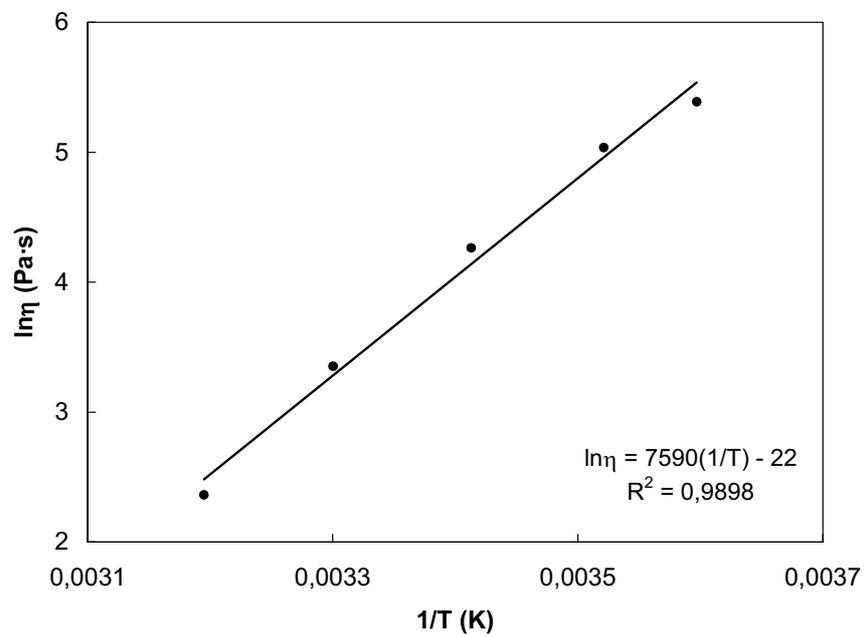


Figura 4. 4. 18. Representación de Arrhenius de η_0 vs. temperatura. [HMHEC] = 1,5%.

Se puede calcular una energía de activación, de forma análoga a como se hizo con el tiempo de relajación medio. Como media para todas las concentraciones, se obtiene una $E_m = 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que es del mismo orden que la obtenida con los tiempos de relajación, $E_m = 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Estas dos E_m no son iguales y, además, la obtenida a partir de la viscosidad a gradiente cero presenta una cierta dispersión con la concentración. Esto puede ser debido a que existe una distribución de tiempos de relajación, lo cual hace que la relación entre η_0 y λ_M no sea inmediata, sino que siga la **Ec. 2. 1. 60**:

$$\eta_0 = \eta' \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda H(\ln \lambda) d(\ln \lambda) \quad (\text{Ec. 2. 1. 60})$$

En esta ecuación intervienen una serie de tiempos de relajación individuales, cada uno con su energía de activación, aunque pueden no diferir demasiado unas de otras. De hecho, la viscosidad a gradiente cero no tendría por qué tener exactamente una relación de *Arrhenius* con T , a no ser que se suponga que las energías de activación de los distintos tiempos de la distribución no son muy diferentes entre sí. Aún así, puede verse que el ajuste de *Arrhenius* es bastante bueno. La dispersión con la concentración puede ser debida al hecho de que, aun cuando el tiempo de relajación medio no varía con la concentración, y tampoco, por tanto, la energía de activación media, sí que lo hacen los tiempos individuales, hecho que se demuestra porque la desviación estándar cambia ligeramente con la concentración. Esto hace que η_0 , calculada mediante la **Ec. 2. 1. 60**, se vea afectada.

4. 4. 4. Comparación con las celulosas no asociativas

4. 4. 4. 1. Resultados experimentales

La viscosidad de equilibrio frente al gradiente de velocidad de los polímeros celulósicos hidrofílicos estudiados se muestra en las **Figs. 4. 4. 19 a 4. 4. 21** para tres concentraciones cada uno. Los resultados numéricos se tabulan en el **Apéndice III. 2**. Se han elegido diferentes concentraciones para los distintos polímeros con el objetivo de mantenerse aproximadamente en el mismo rango de viscosidades. Si se trabajara, por ejemplo, con la HEC9 a las mismas concentraciones que con la HEC130, se obtendrían viscosidades tan pequeñas que estarían fuera del rango de medida del reómetro. En estas figuras se observa un comportamiento de *shear thinning* para la HEC130 y la HPMC. En cambio, la HEC9 presenta un comportamiento prácticamente *newtoniano* en todo el rango de gradientes

experimentales. Sólo se puede vislumbrar un ligero principio de *shear thinning* para los gradientes más elevados a la concentración de 10% de HEC9.

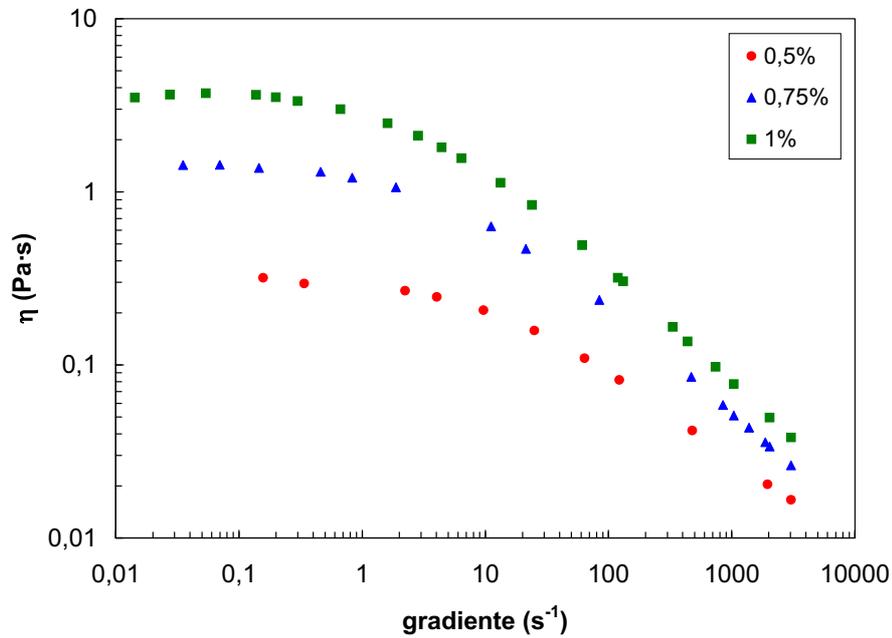


Figura 4. 4. 19. Viscosidad de equilibrio vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de HEC130 a diferentes concentraciones y $T = 20^{\circ}\text{C}$.

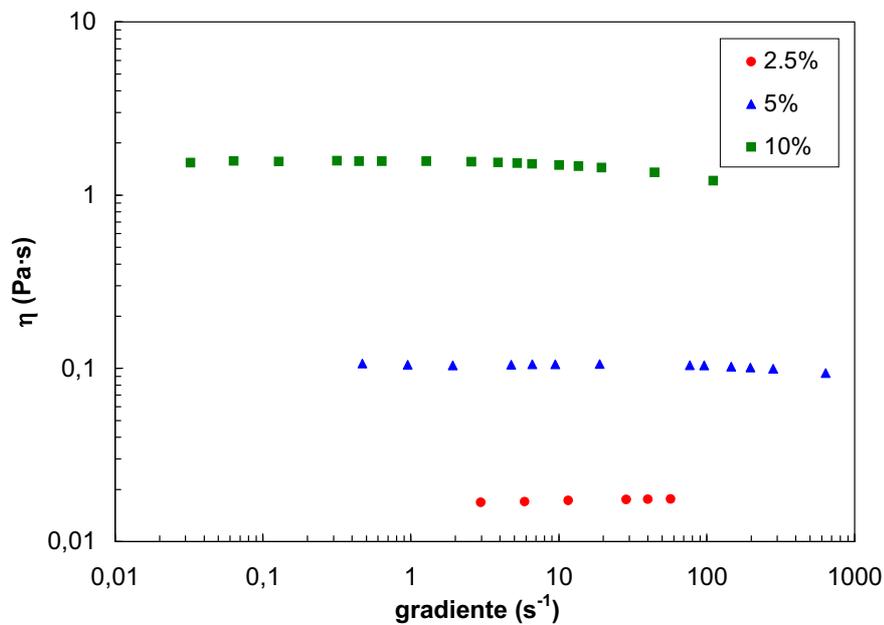


Figura 4. 4. 20. Viscosidad de equilibrio vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de HEC9 a diferentes concentraciones y $T = 20^{\circ}\text{C}$.

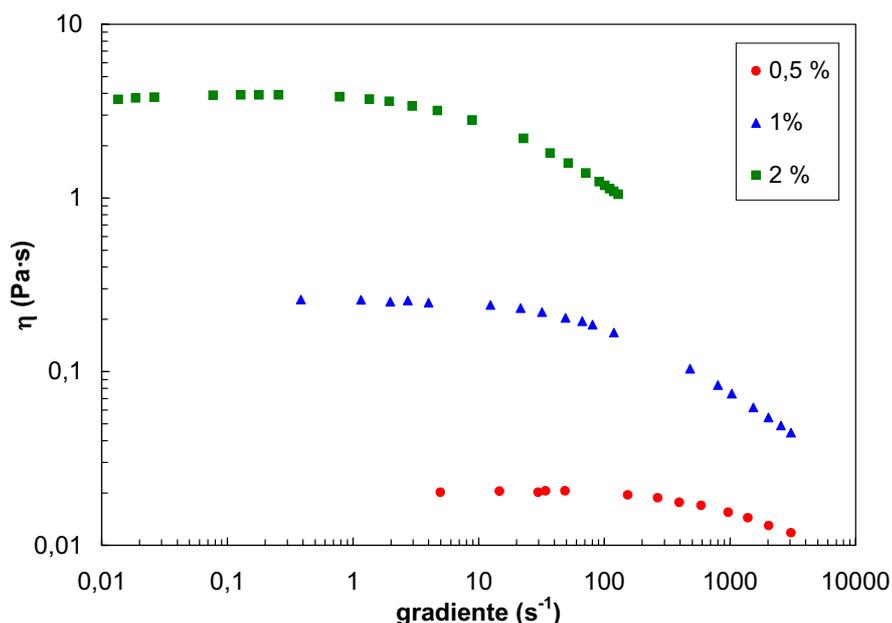


Figura 4. 4. 21. Viscosidad de equilibrio vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de HPMC a diferentes concentraciones y $T = 20^{\circ}\text{C}$.

4. 4. 4. 2. Discusión. Comparación con la HMHEC

Las curvas de viscosidad vs. gradiente de velocidad de los polímeros HEC130 y HPMC, que presentan *shear thinning*, se pueden ajustar correctamente mediante el modelo de Cross, tal y como se hizo con las soluciones de HMHEC (**Figs. 4. 4. 22 y 4. 4. 23**). Los parámetros de ajuste se tabulan en la **Tabla 4. 4. II**. La viscosidad a gradiente infinito no se incluye porque no se alcanzan gradientes lo suficientemente elevados como para poderla calcular.

Tabla 4. 4. II. Parámetros del modelo de Cross para los polímeros HEC130 y HPMC.

HEC130				HPMC			
	η_0	m	$\dot{\gamma}_c$		η_0	m	$\dot{\gamma}_c$
0,5%	0,32	0,67	22,15	0,5%	0,021	0,93	2000
0,75%	1,48	0,70	7,21	1%	0,26	0,79	226,34
1%	3,85	0,69	3,72	2%	3,88	0,93	22,51

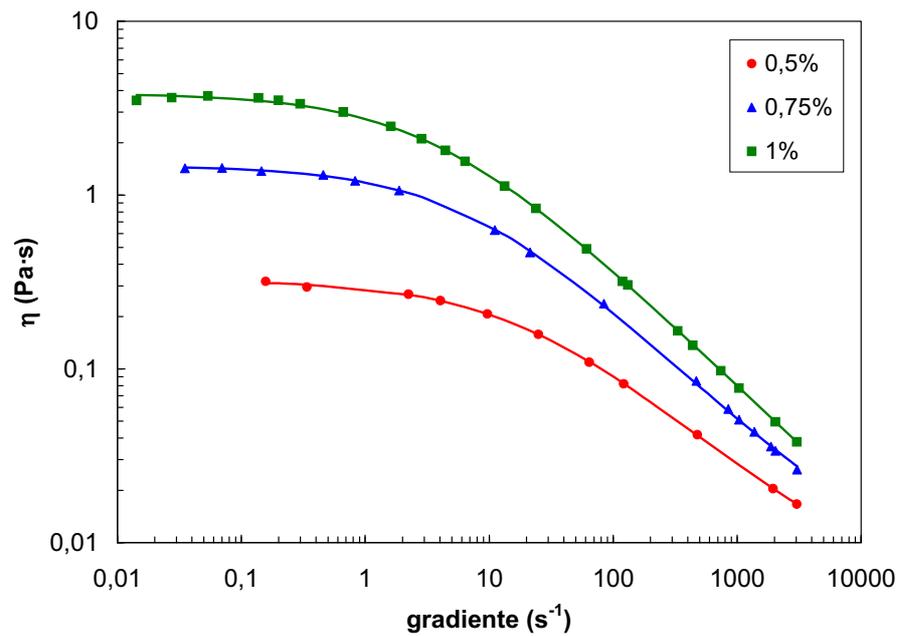


Figura 4. 4. 22. Ajuste al modelo de Cross de las curvas de viscosidad de equilibrio vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de HEC130 a diferentes concentraciones y $T = 20^{\circ}\text{C}$.

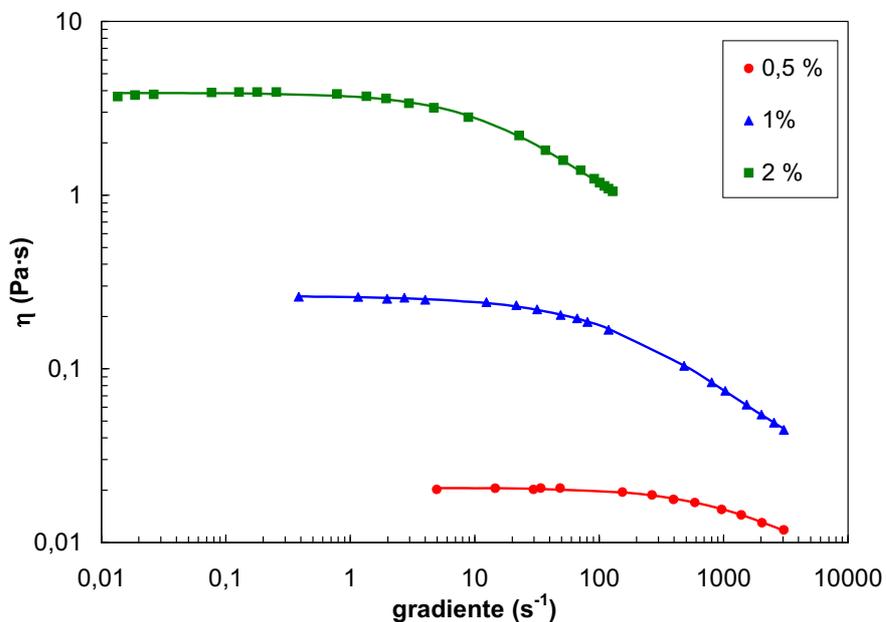


Figura 4. 4. 23. Ajuste al modelo de Cross de las curvas de viscosidad de equilibrio vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de HPMC a diferentes concentraciones y $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Si se comparan las **Figs. 4. 4. 19** y **4. 4. 20**, halladas, respectivamente, para la HEC130 y la HEC9, se observa que para obtener aproximadamente la misma viscosidad a gradiente cero se necesita una concentración mucho mayor del polímero de bajo peso molecular, HEC9. Por ejemplo, para conseguir una viscosidad a bajo gradiente del orden de 1 Pa·s, se necesita 10% de HEC9, pero sólo 0,75% de HEC130. Esto es debido al distinto peso molecular de ambos polímeros. Como el mecanismo de espesamiento de los polímeros hidrofílicos es el entrecruzamiento de las cadenas, cuanto más largas sean éstas más fácilmente se producirán estos entrecruzamientos y, en consecuencia, se necesitará una concentración menor para conseguir un determinado espesamiento. Por eso la eficiencia de la HEC130 es mucho mayor. La eficiencia de la HPMC es inferior a la de la HEC130, pero muy superior a la de la HEC9, que tiene un peso molecular parecido. Esto indica que una mayor sustitución de la cadena celulósica provoca más interacción entre las cadenas de polímero. Éstas son las mismas conclusiones a las que se ha llegado mediante el estudio de la viscoelasticidad lineal, en el apartado **4. 3. 5. 3**.

En la **Fig. 4. 4. 20** se observa que el comportamiento de la HEC9 es *newtoniano* en el rango de gradientes estudiado, lo cual indica que el gradiente crítico $\dot{\gamma}_c$ es muy elevado, mucho más alto que el de su homóloga de alto peso molecular, la HEC130. Esto parece lógico si se tiene en cuenta que los movimientos térmicos de las cadenas de polímero cortas son mucho más rápidos, porque se pueden mover con mucha más facilidad, con lo cual pueden compensar la destrucción de la estructura producida por el gradiente, y se necesita un gradiente mucho más elevado para producir una disminución de la viscosidad. Esto mismo, aunque en menor grado, también se observa al comparar la HEC130 con la HPMC, de peso molecular similar a la HEC9: las $\dot{\gamma}_c$ de la HPMC son mucho mayores, tal y como puede verse en la **Tabla 4. 4. II**.

Para discutir cómo se modifica el comportamiento de la viscosidad estacionaria al introducir grupos hidrofóbicos en el polímero, se presenta la **Fig. 4. 4. 24**. En ella se muestra la viscosidad estacionaria de soluciones de HEC130, HEC9 y HMHEC. Las concentraciones graficadas para cada polímero se han elegido para obtener una viscosidad a gradiente cero similar para todos ellos. En esta figura se observa que para obtener una η_0 de aproximadamente 1,3 Pa·s, se necesita una concentración del 10% de HEC9, pero sólo el 0,75% de HEC130 y el 0,5% de HMHEC. Como se ve, la eficiencia de espesamiento se modifica no sólo al incrementarse el peso molecular, cosa que produce más entrecruzamientos, sino que la modificación hidrofóbica también aumenta la eficiencia,

debido a la formación de la red micelar tridimensional. De hecho, se obtiene la misma η_0 con un 0,5% de HMHEC que con un 0,75% de HEC130, aun cuando el peso molecular de la HMHEC es mucho menor. Por otro lado, la HMHEC tiene el comportamiento de *shear thinning* más acusado de los tres, aun cuando no es la de mayor peso molecular, debido a que el gradiente de velocidad provoca la ruptura de los puentes entre micelas e induce transiciones de asociaciones inter- a intramicelares.

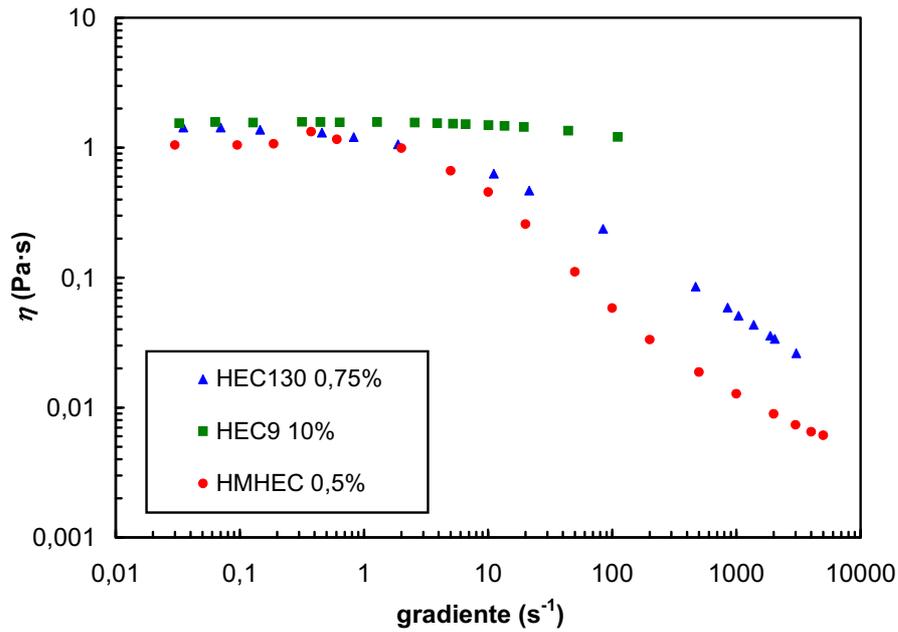


Figura 4. 4. 24. Viscosidad de equilibrio vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas de varios derivados celulósicos. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

4. 5. Tixotropía

4. 5. 1. Resultados experimentales HMHEC y celulosas hidrofílicas. Comparación

Una vez comprobado que la viscosidad de equilibrio o estacionaria cambia con el gradiente de velocidad, es interesante estudiar cómo es la cinética de esta variación. Esto se traduce en analizar la *tixotropía* de las disoluciones de polímero.

Se estudió la evolución de la viscosidad con el tiempo cuando el gradiente de velocidad cambia de forma que puede considerarse instantánea para soluciones acuosas de HPMC, HEC130 y HMHEC. Para las soluciones de HEC9 la determinación de estas curvas no tiene sentido porque en el rango de gradientes y concentraciones estudiadas este polímero se comporta como un fluido *newtoniano*. Para llevar a cabo este estudio se realizaron ensayos de saltos de gradiente de velocidad, partiendo del estado estacionario a un determinado gradiente inicial, y cambiando en forma de función escalón a un gradiente final, tal y como se describe en el capítulo 3. 3. 4, con el reómetro CV 20 para la HPMC y HEC130 y con el CV 20 y el RS 150 para la HMHEC. Los resultados para las celulosas no asociativas y algunos ejemplos para la HMHEC se muestran en las **Figs. 4. 5. 1 a 4. 5. 7**. En ellas se representa la evolución de la viscosidad, desde un tiempo $t = 0$ correspondiente al instante de cambio de gradiente, hacia la viscosidad de equilibrio del nuevo gradiente de velocidad aplicado. El resto de resultados se pueden encontrar en forma de tablas en el **Apéndice IV**.

La solución de HEC130 alcanza rápidamente la nueva viscosidad de equilibrio al cambiar el gradiente de velocidad, es decir, tiene una tixotropía muy rápida, tal y como muestra la **Fig. 4. 5. 1**. Tanto si se parte del reposo como si se parte de un gradiente elevado, e independientemente del gradiente final, la tixotropía es demasiado rápida para ser medida experimentalmente con un reómetro. Por tanto, diremos que no tiene tixotropía significativa. La **Fig. 4. 5. 2**, correspondiente a las soluciones de HPMC, muestra que la evolución de la viscosidad hacia la viscosidad de equilibrio correspondiente al nuevo gradiente de velocidad es también bastante rápida. Sólo se ve que tarda un poco más en alcanzarse la viscosidad de equilibrio al partir de un gradiente elevado a otro menor (de 600 a 8 s⁻¹). Sin embargo, esta evolución no es demasiado significativa, ya que se parte de una viscosidad de aproximadamente 0,5 Pa·s, correspondiente al gradiente de 600 s⁻¹ --que ya ha sido determinada en las curvas de *shear thinning* (**Fig. 4. 4. 21**)-- y se alcanza rápidamente una viscosidad muy cercana a la viscosidad de equilibrio, a partir de la cual el incremento es más progresivo.

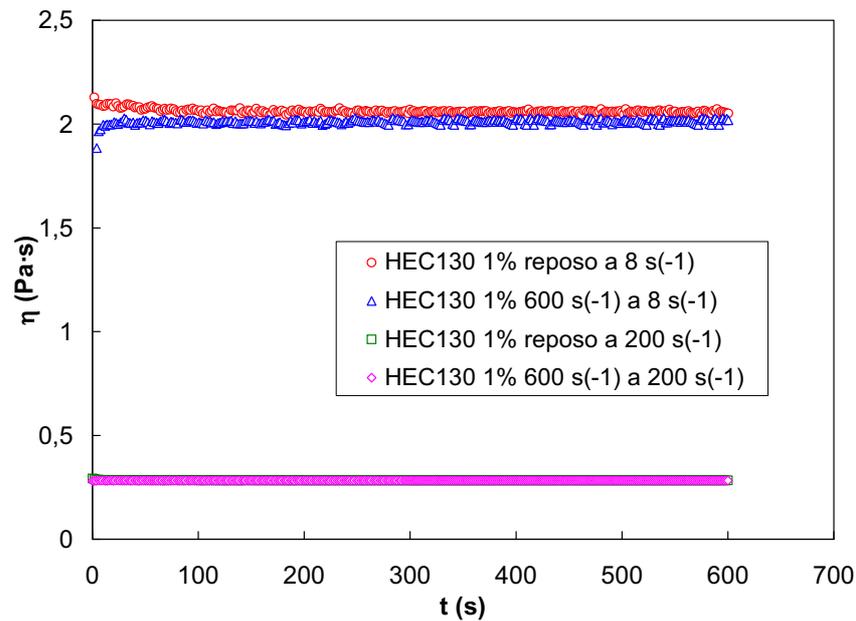


Figura 4. 5. 1. Evolución de la viscosidad con el tiempo al cambiar el gradiente de velocidad de forma que puede considerarse instantánea. Solución de HEC130 al 1%. $T = 20^{\circ}\text{C}$. Reómetro CV 20.

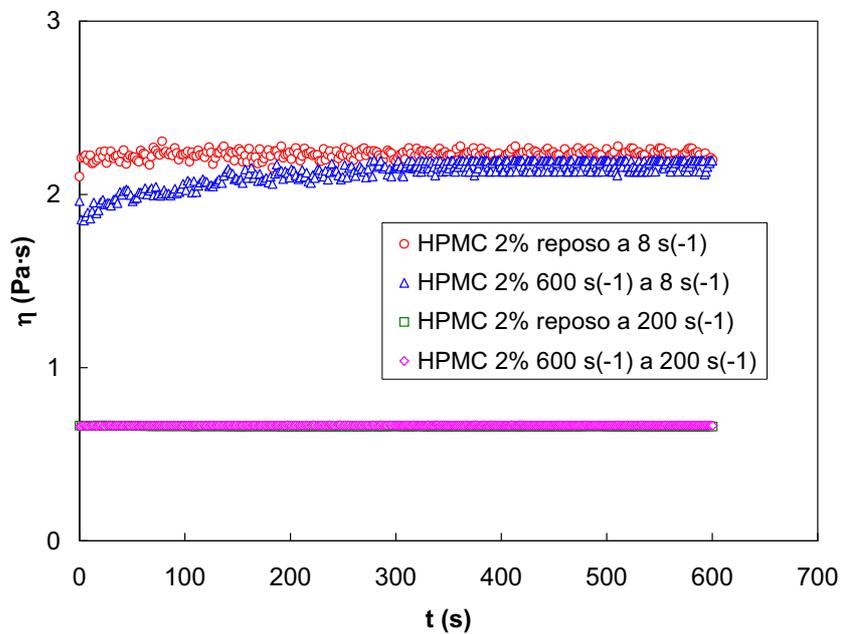


Figura 4. 5. 2. Evolución de la viscosidad con el tiempo al cambiar el gradiente de velocidad de forma que puede considerarse instantánea. Solución de HPMC al 2%. $T = 20^{\circ}\text{C}$. Reómetro CV 20.

En la **Fig. 4. 5. 3** se presenta a modo comparativo la evolución de la viscosidad con el tiempo para el salto de 600 a 8 s^{-1} de las distintas celulosas no asociativas estudiadas y la HMHEC. En esta figura se observa que para la HMHEC esta evolución es mucho más lenta, por lo que en este caso sí que puede considerarse que existe tixotropía significativa. Estas diferencias en el comportamiento están de acuerdo con otros estudios [**Kästner (1996, 2001)**], y son atribuidas al hecho de que el mecanismo de espesamiento de las celulosas no asociativas es debido a restricciones topológicas y entrecruzamientos entre las largas cadenas de polímero, tal y como se describe en el apartado **2. 2. 4. 1i)** de la introducción. Estos procesos son rápidos, lo cual quiere decir que al cambiar el gradiente las cadenas de polímero pueden adaptarse rápidamente a la nueva estructura de equilibrio, por lo que la viscosidad de equilibrio se alcanza enseguida. Por otro lado, aunque en las soluciones de HMHEC también existen restricciones topológicas y entrecruzamientos, ya que es igualmente un polímero lineal de alto peso molecular, al estar modificado con grupos hidrófobos el mecanismo de espesamiento principal es debido a interacciones hidrofóbicas. Por tanto, la recuperación de la viscosidad requiere la migración de los hidrófobos a través del medio hacia las micelas, proceso que está controlado por difusión y es, por tanto, lento. Por eso sólo esta celulosa tiene tixotropía significativa.

En los siguientes apartados se estudiará de forma exhaustiva la tixotropía de la HMHEC. Para ello, se han realizado diferentes ensayos de saltos de gradiente de velocidad con soluciones al 1% de HMHEC a 20°C . En las **Figs. 4. 5. 4 a 4. 5. 7** se muestran algunos ejemplos. Las **Figs. 4. 5. 4 y 4. 5. 5** muestran la evolución de la viscosidad con el tiempo cuando el gradiente cambia, de forma que puede considerarse instantánea, desde diferentes gradientes a un gradiente final de 25 s^{-1} . Estos ensayos están llevados a cabo, respectivamente, con el reómetro CV 20 y el RS 150. Se observa que ambas figuras son muy parecidas, de lo que se desprende que las conclusiones a las que se puede llegar son independientes del reómetro utilizado. Puede verse que las viscosidades iniciales dependen del gradiente de partida y con el tiempo convergen hacia la misma viscosidad de equilibrio, la correspondiente a 25 s^{-1} . No se alcanza exactamente la misma viscosidad para los dos reómetros, debido a que el CV 20 no fijaba el gradiente exactamente a 25 s^{-1} , sino que tenía un cierto error, y lo situaba alrededor de 24 s^{-1} . En ambas figuras se puede observar que cuando la función escalón de cambio de gradiente es ascendente (se incrementa el gradiente) se alcanza el equilibrio más rápidamente que cuando es descendente, es decir, cuando se pasa de un gradiente alto a otro menor [**Maestro et al. (2001)**]. Esto es debido a que al aumentar el gradiente en una solución de HMHEC, se pasa de un sistema más estructurado, en el cual hay gran número de enlaces entre moléculas, a un sistema más

desestructurado. En consecuencia, la cinética de destrucción de la estructura se ve favorecida por el gradiente de velocidad aplicado y, por tanto, es un proceso relativamente rápido. Por el contrario, al pasar de un gradiente elevado a otro menor, se debe producir la formación de la estructura. Para ello, los grupos hidrófobos de la HMHEC deben difundirse en el seno del fluido disolvente y enlazarse entre sí. Este proceso es más lento, y sólo se ve favorecido por el movimiento *browniano*, lo que se traduce en una variación de la viscosidad con el tiempo más gradual.

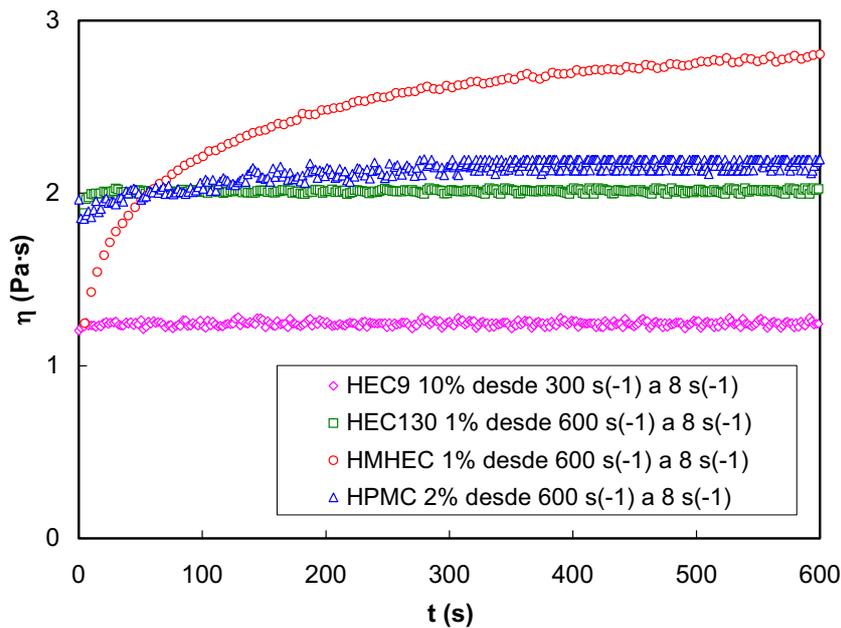


Figura 4. 5. 3. Evolución de la viscosidad con el tiempo al cambiar el gradiente de velocidad de forma que puede considerarse instantánea desde 600 s^{-1} a 8 s^{-1} para los distintos derivados celulósicos estudiados. $T = 20^\circ\text{C}$. Reómetro CV 20.

En la **Fig. 4. 5. 6** se presenta una muestra de los ensayos de saltos de HMHEC desde el gradiente más elevado que podía alcanzar el reómetro CV 20, esto es, 600 s^{-1} , a distintos gradientes menores. La **Fig. 4. 5. 7** corresponde a la misma representación, pero, en este caso, para los experimentos realizados con el reómetro RS 150, con el que se pueden alcanzar gradientes mayores, por lo que el gradiente de partida se ha fijado en 2000 s^{-1} , para partir así de una estructura más destruida y poder aplicar gradientes finales en un rango más elevado. En ambos casos se puede llegar cualitativamente a las mismas conclusiones, ya que ambas figuras tienen formas análogas. A tiempo cero la viscosidad es baja, porque se parte de un sistema altamente desestructurado, y esta velocidad evoluciona con el tiempo hacia la viscosidad de equilibrio, que es mayor cuanto menor es el gradiente aplicado.

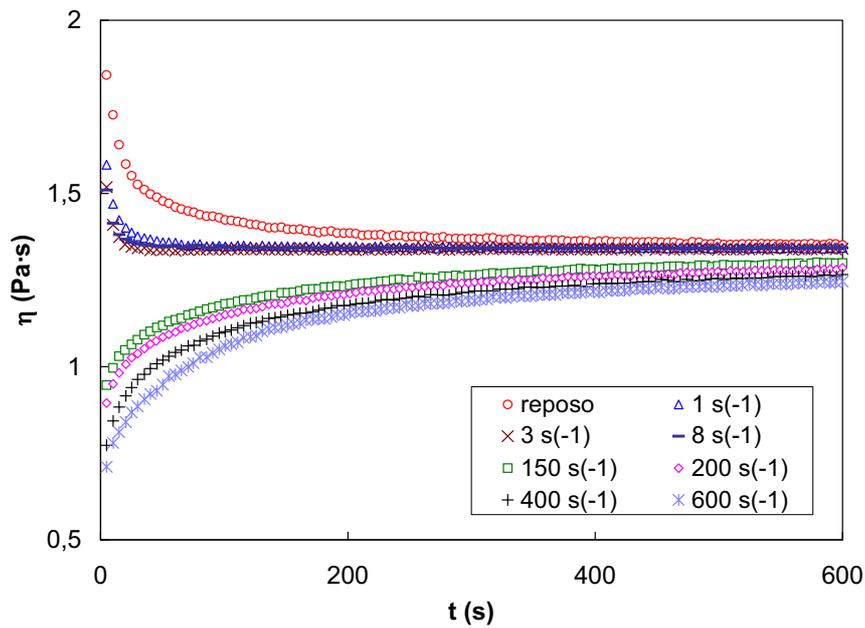


Figura 4. 5. 4. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde varios gradientes a 25 s^{-1} . HMHEC 1%, 20°C . Reómetro CV 20.

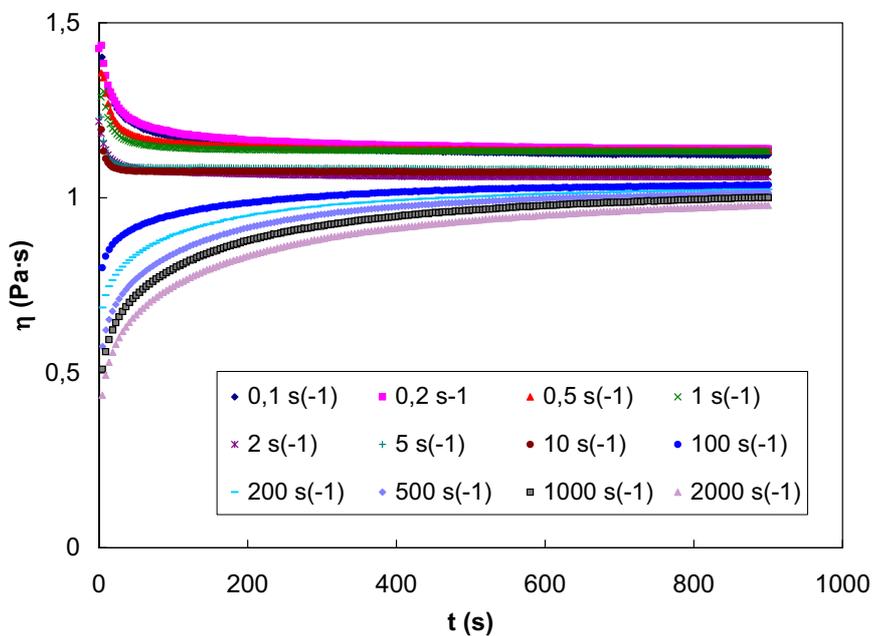


Figura 4. 5. 5. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde varios gradientes a 25 s^{-1} . HMHEC 1%, 20°C . Reómetro RS 150.

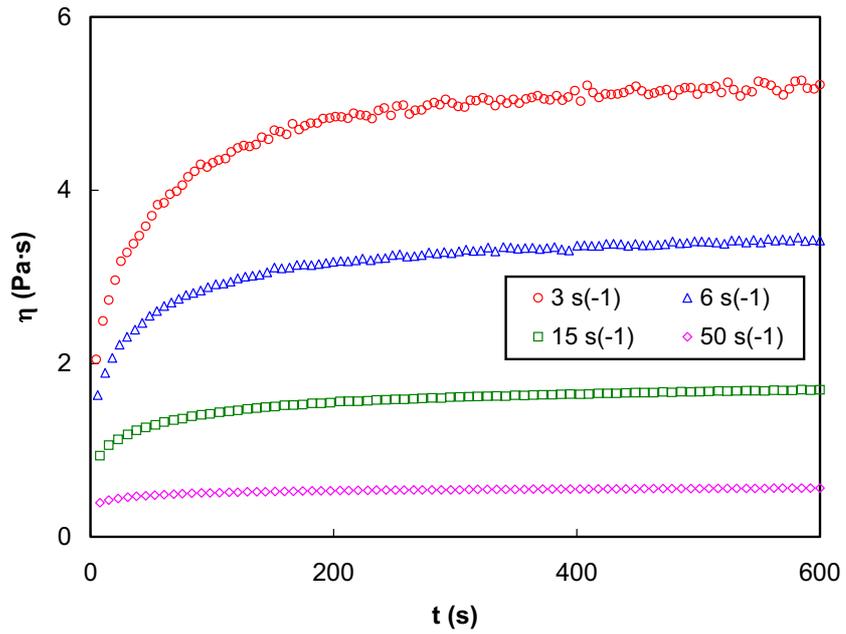


Figura 4. 5. 6. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde 600 s^{-1} a varios gradientes menores. HMHEC 1%, 20°C . Reómetro CV 20.

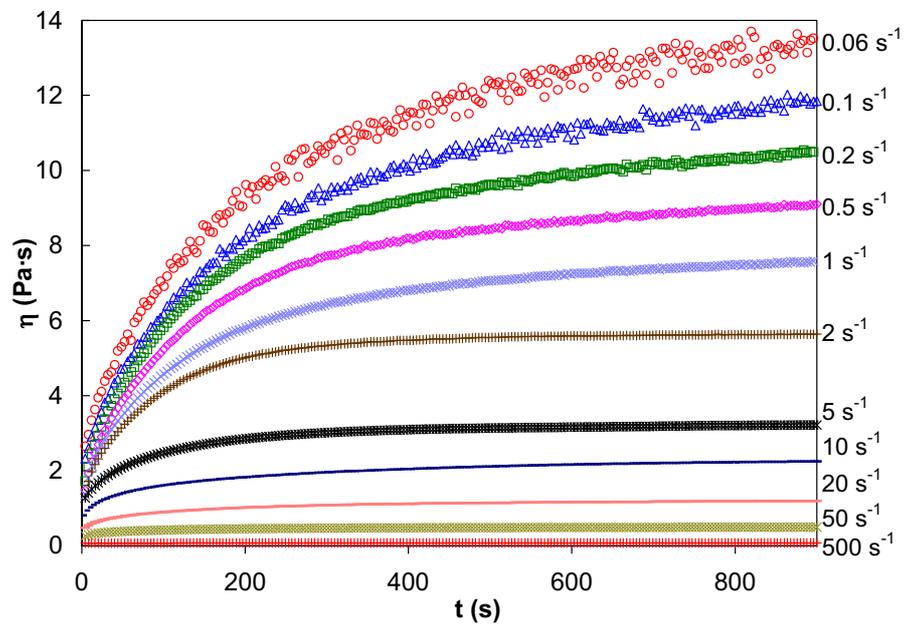


Figura 4. 5. 7. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde 2000 s^{-1} a varios gradientes menores. HMHEC 1%, 20°C . Reómetro RS 150.

En los apartados siguientes se estudia de forma detallada la tixotropía de las soluciones de HMHEC. Además, se desarrolla un modelo de ajuste de las curvas de ensayos de saltos de gradiente y se analiza cómo se modifican los parámetros de ajuste con el gradiente. Seguidamente, se relaciona el modelo hallado con el mecanismo de espesamiento de la HMHEC.

4. 5. 2. Modelo de ajuste (HMHEC)

Puede resultar interesante encontrar un modelo que sirva para ajustar la tixotropía de las soluciones de HMHEC. Además de ser útil a la hora de comprender el mecanismo de espesamiento de esta celulosa asociativa, la elaboración de este modelo sería un primer paso para ayudar a que la formulación de nuevas pinturas y barnices se lleve a cabo de forma más sistemática y racional.

Como se ha visto, se realizaron a cabo experimentos de saltos de gradiente de velocidad desde un gradiente pequeño a uno alto (experimentos de destrucción de estructura), y de un gradiente alto a uno menor (experimentos de construcción de estructura). La **Fig. 4. 5. 8** muestra las curvas obtenidas cuando el gradiente cambia de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a gradientes superiores (destrucción de estructura). La viscosidad decrece con el tiempo, tendiendo hacia la nueva viscosidad de equilibrio, debido a la destrucción de estructura producida por el gradiente. No obstante, no decrece continuamente, sino que, sobre todo para gradientes finales relativamente bajos, a tiempos cortos se observa en algunos casos un ligero aumento (*overshoot*), lo cual indica la presencia de elasticidad [**Bautista et al. (1999); Barnes (1997)**], de acuerdo con las conclusiones del apartado **5. 3**, y de acuerdo también con la documentación sobre la HMHEC hallada en la bibliografía [**Karlson et al. (2000); Svanholm et al. (1997); Brown (1994); Sau and Landoll (1989); Goodwin et al. (1989); Landoll (1982)**]. Aunque este *overshoot* no es tan evidente a gradientes superiores a 10 s^{-1} , esto es sólo debido a que el gradiente enmascara parcialmente el efecto de la elasticidad. Por tanto, si se busca un modelo para describir el comportamiento tixotrópico, éste debe incluir la viscoelasticidad. Varios autores han combinado con éxito elasticidad y tixotropía [**Bautista et al. (1999); Quemada (1999); Barnes (1997); Mewis (1979); Acierno et al. (1976)**]. Algunos, como Quemada o Bautista, obtienen modelos relativamente sencillos mediante la utilización de un modelo de *Maxwell* simple para describir la viscoelasticidad, modificado adecuadamente para incluir la tixotropía. Sin embargo, cuando se utiliza un modelo de *Maxwell* generalizado, las ecuaciones obtenidas son bastante complejas y, por tanto, difíciles de utilizar en la práctica.

Como se ha visto en el apartado **5. 3**, y de acuerdo con otros autores [**Karlson et al. (2000)**; **Svanholm et al. (1997)**], la viscoelasticidad lineal de las soluciones acuosas de HMHEC no puede ser descrita por un modelo de *Maxwell* sencillo. En este trabajo la viscoelasticidad lineal ha quedado caracterizada mediante la utilización de un espectro de tiempos de relajación que es el resultado de la suma de dos procesos de relajación (ver apartado **4. 3. 2**): una relajación a tiempos largos con una distribución logarítmica de tiempos de relajación, relacionada con el tiempo de vida de las interacciones hidrofóbicas, más un proceso de relajación relacionado con relajaciones rápidas de tipo *Rouse* [**Maestro et al. (2002)**]. Por tanto, el ajuste de los experimentos de destrucción de la **Fig. 4. 5. 8** mediante un modelo *tixoelástico*, es decir, que combine tixotropía y viscoelasticidad, requeriría el desarrollo de un modelo bastante complejo, cosa que no es el objetivo de este estudio. El objetivo es el desarrollo de algún modelo que permita cuantificar el cambio de la viscosidad con el tiempo de forma sencilla con sólo unos pocos parámetros, que pueda ser aplicable en la práctica en la formulación de pinturas. Por otro lado, los ensayos en los que se pasa de un gradiente elevado a otro bajo, en los cuales hay formación de estructura, y no los de destrucción, son los más interesantes a la hora de estudiar el comportamiento de una pintura durante su utilización, sobre todo durante su aplicación, de la que dependerá la calidad del recubrimiento final, ya que en general la pintura pasa de una cizalla elevada, producida durante su aplicación a pistola, brocha o rodillo, a estar sometida únicamente al esfuerzo cortante producido por su propio peso, una vez está sobre la superficie a recubrir. En realidad, el ensayo debería realizarse a esfuerzo controlado, pero se ha llevado a cabo a gradiente controlado debido a que este tipo de equipos suele estar más disponible en las empresas de pinturas. Un ejemplo de experimentos de construcción de estructura son las **Figs. 4. 5. 6** y **4. 5. 7**. Aunque, por supuesto, estas curvas están también influenciadas por la elasticidad, su forma parece indicar que se puede usar una única constante cinética global que incluya conjuntamente la tixotropía propiamente dicha y la elasticidad, cosa que parece interesante para realizar una primera cuantificación de la tixotropía de un polímero asociativo, ya que, aunque en la bibliografía se han encontrado publicaciones que mencionan la presencia de tixotropía de polímeros asociativos, ninguna de ellas la cuantifica.

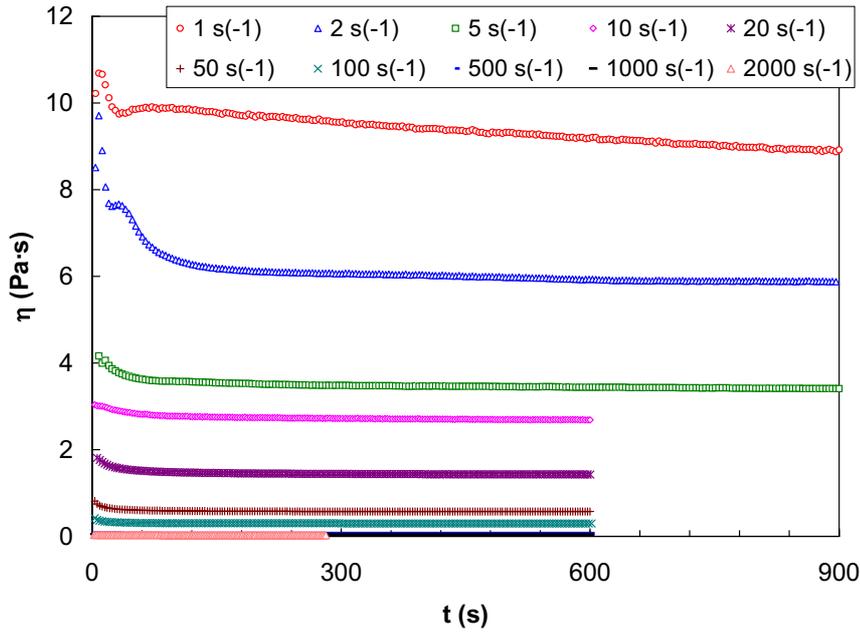


Figura 4. 5. 8. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde $0,1 \text{ s}^{-1}$ a varios gradientes superiores. HMHEC 1%, 20°C . Reómetro RS 150.

Debido a las razones arriba mencionadas, se cuantificaron únicamente los experimentos de construcción de estructura. Para ello se utilizó un modelo fenomenológico (ver capítulo 2.1.2.4 de la introducción), desarrollado por *Mewis* y *Schryvers* [Barnes (1997)]. Este modelo propone que la velocidad de variación de la viscosidad cuando el gradiente de velocidad se modifica de forma que puede considerarse instantánea desde un gradiente inicial $\dot{\gamma}_0$ (en estado estacionario o de equilibrio) a un nuevo gradiente $\dot{\gamma}_1$ depende de la diferencia entre la viscosidad de equilibrio correspondiente a ese nuevo gradiente y el valor actual de la viscosidad, según la ecuación:

$$\frac{d\eta}{dt} = k [\eta_e(\dot{\gamma}_1) - \eta]^n \tag{Ec. 4. 5. 1}$$

Esta función se integra como:

$$\eta = \eta_e - (\eta_e - \eta_i) \left[(n-1)kt(\eta_e - \eta_i)^{n-1} + 1 \right]^{1/(1-n)} \tag{Ec. 4. 5. 2}$$

donde η_e es la viscosidad de equilibrio al nuevo gradiente de velocidad establecido $\dot{\gamma}_1$, η_i es la viscosidad inicial --a tiempo cero-- que tiene el fluido justo en el instante en el que se ha cambiado el gradiente al nuevo gradiente de velocidad $\dot{\gamma}_1$, y k y n son, respectivamente, la constante y el orden cinéticos. *Mewis* y *Schryvers* hacen entonces la asunción *newtoniana*

$\eta_i(\dot{\gamma}_1) = \eta_e(\dot{\gamma}_0)$, cosa que hace que el uso de la **Ec. 4.5.2** sea más simple porque es más fácil medir la viscosidad de equilibrio al gradiente inicial $\eta_e(\dot{\gamma}_0)$ que la viscosidad inicial al gradiente final $\eta_i(\dot{\gamma}_1)$. Esta igualdad asume que la viscosidad al inicio del período de nuevo gradiente se puede considerar igual a la viscosidad al final del período de estado estacionario inicial, es decir que el sistema es *newtoniano* entre estas condiciones y la viscosidad es sólo función de la estructura y no una función del gradiente de velocidad y la estructura. En este caso, como en el primer instante de cambio de gradiente la estructura aún no ha tenido tiempo de modificarse, ambas viscosidades se pueden igualar. Sin embargo, tal y como *Mewis* señala, esto es sólo válido para gradientes de velocidad elevados.

La **Fig. 4.5.9** muestra los ajustes de las curvas de la **Fig. 4.5.7** mediante el modelo de *Mewis* y *Schryvers*, pero con algunas modificaciones. En primer lugar, al hacer los ajustes de los resultados experimentales se vio que el orden cinético n podía ser considerado $n \cong 2$. En segundo lugar, el modelo era incapaz de ajustar los resultados si se usaba la asunción newtoniana propuesta por *Mewis*. Por tanto, no se dio a η_i ningún valor fijo sino que se le permitió variar libremente. Como resultado, la **Ec. 4.5.2** queda modificada según:

$$\eta = \eta_e + \frac{1}{\frac{1}{\eta_i - \eta_e} - k t} \quad (\text{Ec. 4.5.3})$$

En este caso se requieren tres parámetros para ajustar las curvas: la viscosidad de equilibrio al nuevo gradiente de velocidad, η_e , la viscosidad inicial, a tiempo $t = 0$, a ese nuevo gradiente, η_i , y la constante cinética, k .

Para realizar los ajustes se construyó una hoja de cálculo en el programa EXCEL, utilizando la herramienta SOLVER de forma análoga a como se hizo con el ajuste de la viscoelasticidad lineal. Se variaron los parámetros de SOLVER fijando como objetivo la minimización de la suma de errores entre los resultados experimentales y los calculados mediante la función de ajuste. La **Fig. 4.5.9**, en la que se representan los experimentos realizados desde 2000 s^{-1} a gradientes inferiores, muestra que el ajuste es bastante bueno para todos los gradientes finales ensayados. Si se ajustan las curvas de la **Fig. 4.5.6**, realizadas mediante el reómetro CV 20, desde 600 s^{-1} a gradientes inferiores, se concluye que el modelo es igualmente bueno (**Fig. 4.5.10**). A partir de ahora se utilizarán únicamente los resultados hallados con el RS 150.

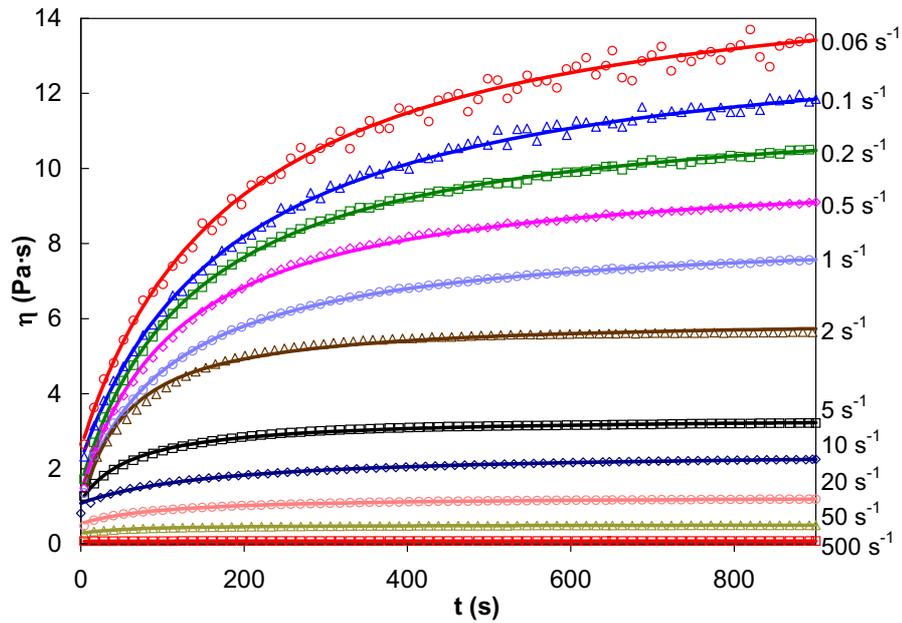


Figura 4. 5. 9. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde 2000 s^{-1} a varios gradientes menores. HMHEC 1%, 20°C . Reómetro RS 150. Las líneas continuas corresponden al ajuste propuesto.

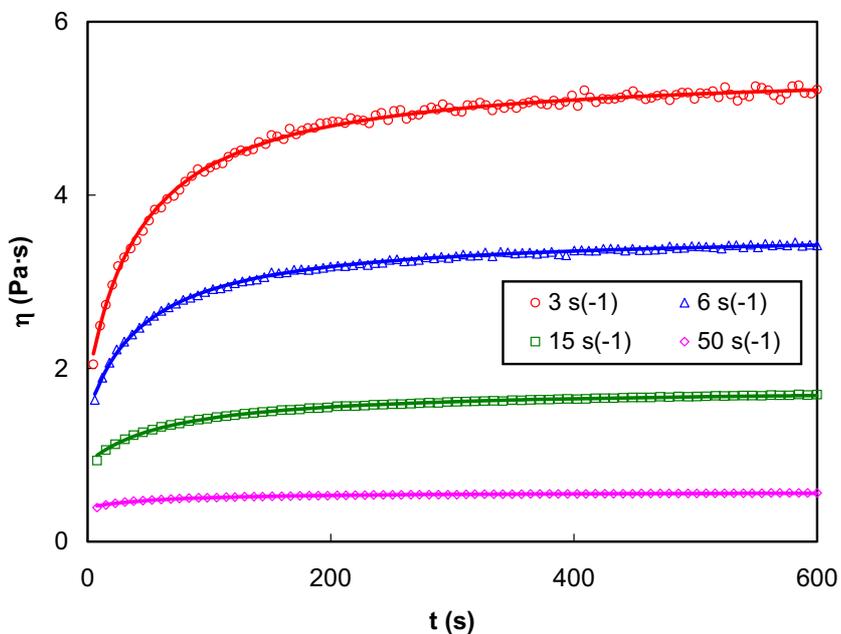


Figura 4. 5. 10. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde 600 s^{-1} a varios gradientes menores. HMHEC 1%, 20°C . Reómetro CV 20. Las líneas continuas corresponden al ajuste propuesto.

En las **Figs. 4.5.11 a 4.5.18** se observan los diferentes ajustes de la evolución de la viscosidad con el tiempo de todos los ensayos de saltos de gradiente de velocidad realizados, desde varios gradientes iniciales a un gradiente final determinado inferior. Se presentan en escala logarítmica para una mayor claridad de la figura. Se puede apreciar en general una buena correspondencia del modelo con los resultados experimentales en todos los casos, lo cual indica que el modelo parece ser apropiado para describir la tixotropía de las soluciones acuosas de HMHEC.

En la **Tabla 4.5.1** se muestran los valores numéricos de los parámetros de ajuste hallados para todos los experimentos de construcción de estructura realizados con la HMHEC 1% y 20°C, correspondientes a las figuras.

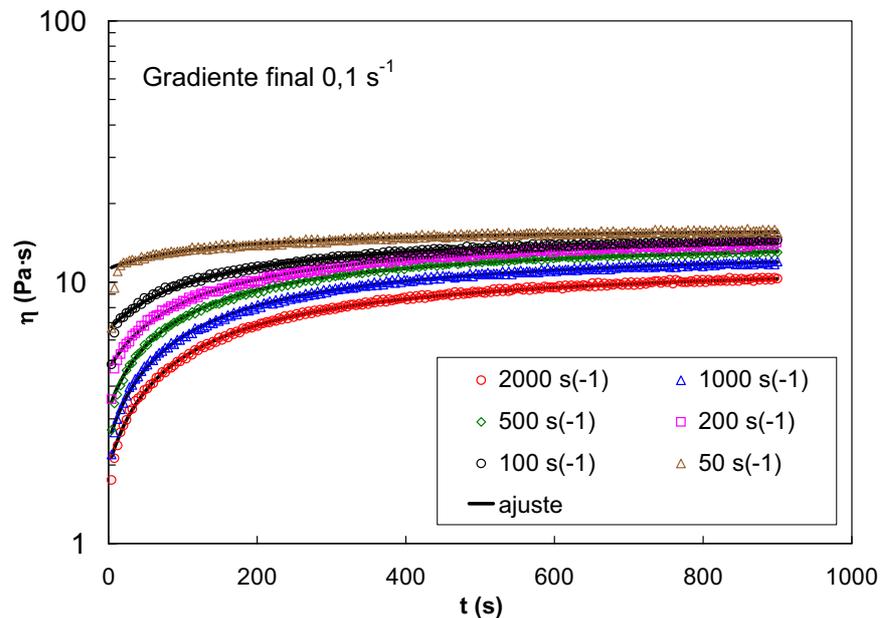


Figura 4.5.11. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde varios gradientes elevados a $0,1 \text{ s}^{-1}$. HMHEC 1%, 20°C. Las líneas continuas corresponden al ajuste propuesto.

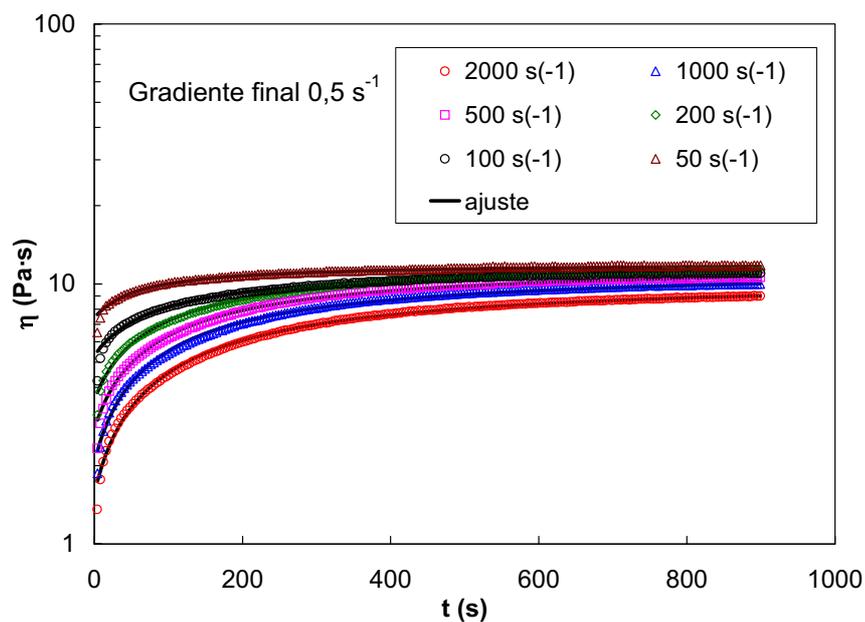


Figura 4. 5. 12. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde varios gradientes elevados a $0,5 \text{ s}^{-1}$. HMHEC 1%, 20°C . Las líneas continuas corresponden al ajuste propuesto.

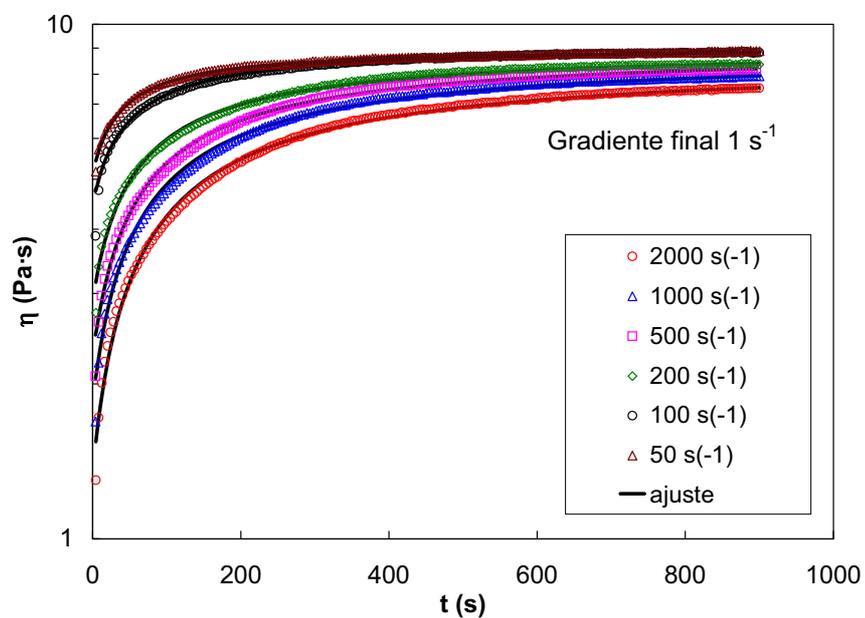


Figura 4. 5. 13. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde varios gradientes elevados a 1 s^{-1} . HMHEC 1%, 20°C . Las líneas continuas corresponden al ajuste propuesto.

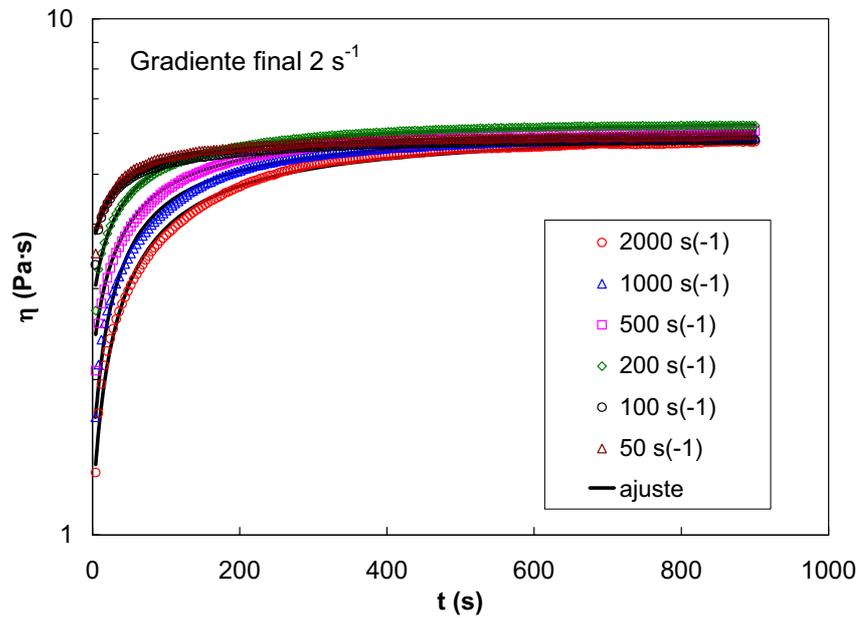


Figura 4. 5. 14. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde varios gradientes elevados a 2 s^{-1} . HMHEC 1%, 20°C . Las líneas continuas corresponden al ajuste propuesto.

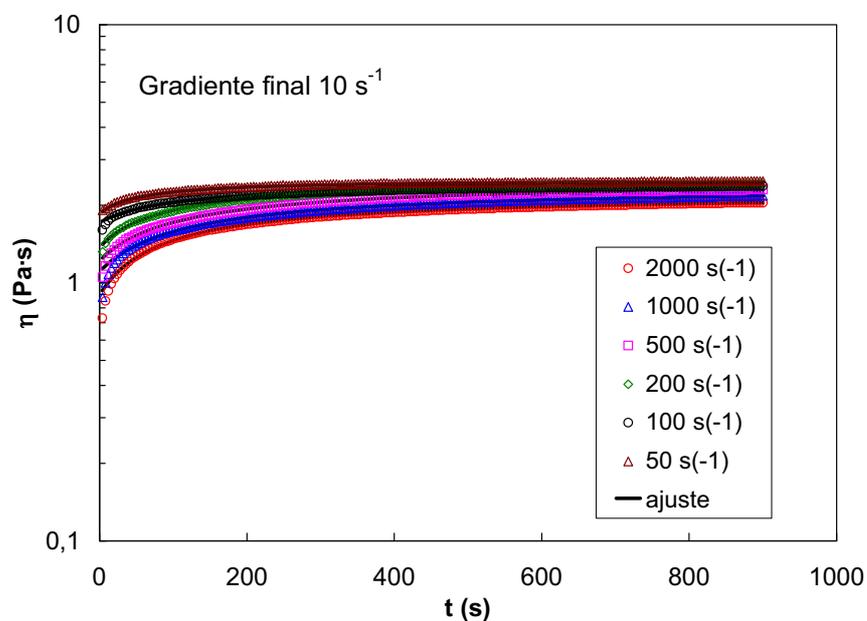


Figura 4. 5. 15. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde varios gradientes elevados a 10 s^{-1} . HMHEC 1%, 20°C . Las líneas continuas corresponden al ajuste propuesto.

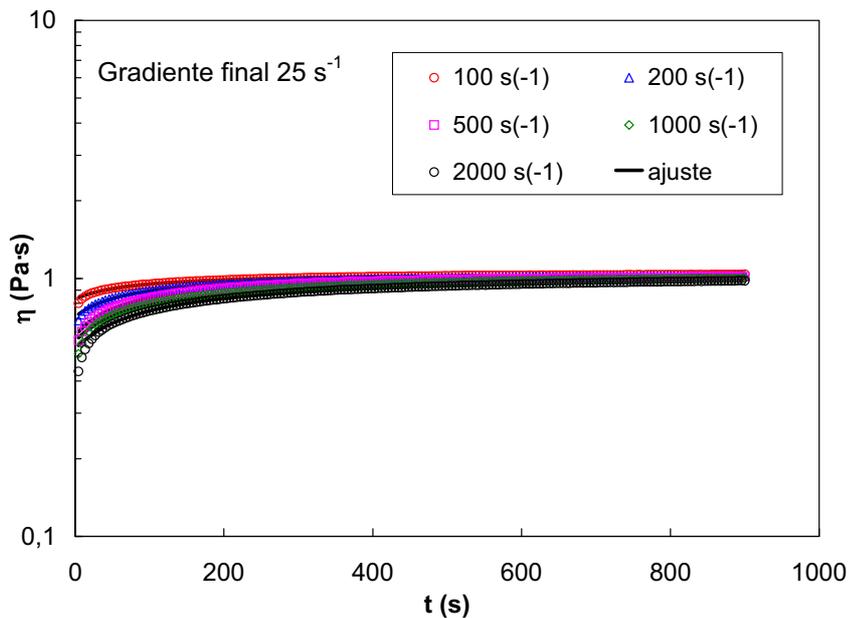


Figura 4. 5. 16. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde varios gradientes elevados a 25 s^{-1} . HMHEC 1%, 20°C. Las líneas continuas corresponden al ajuste propuesto.

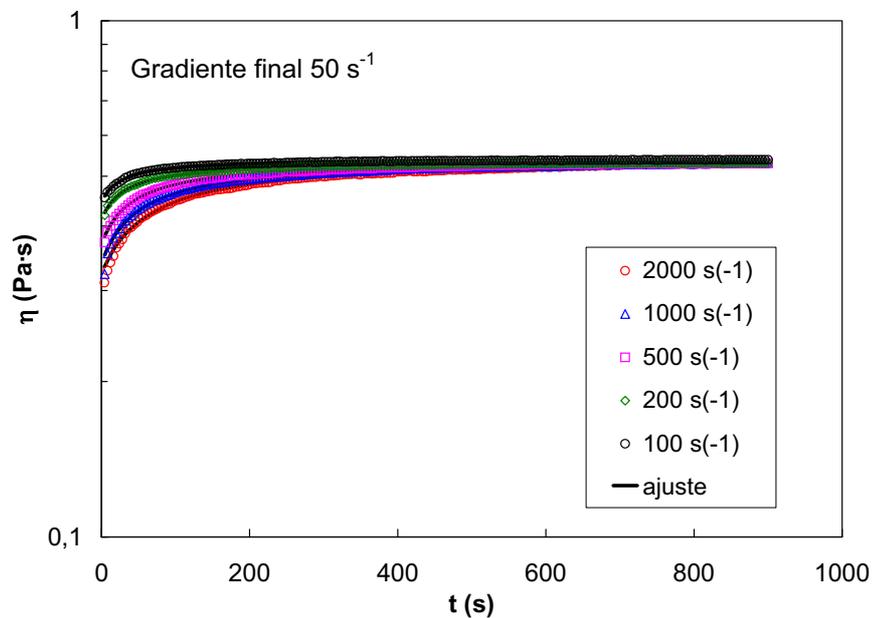


Figura 4. 5. 17. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde varios gradientes elevados a 50 s^{-1} . HMHEC 1%, 20°C. Las líneas continuas corresponden al ajuste propuesto.

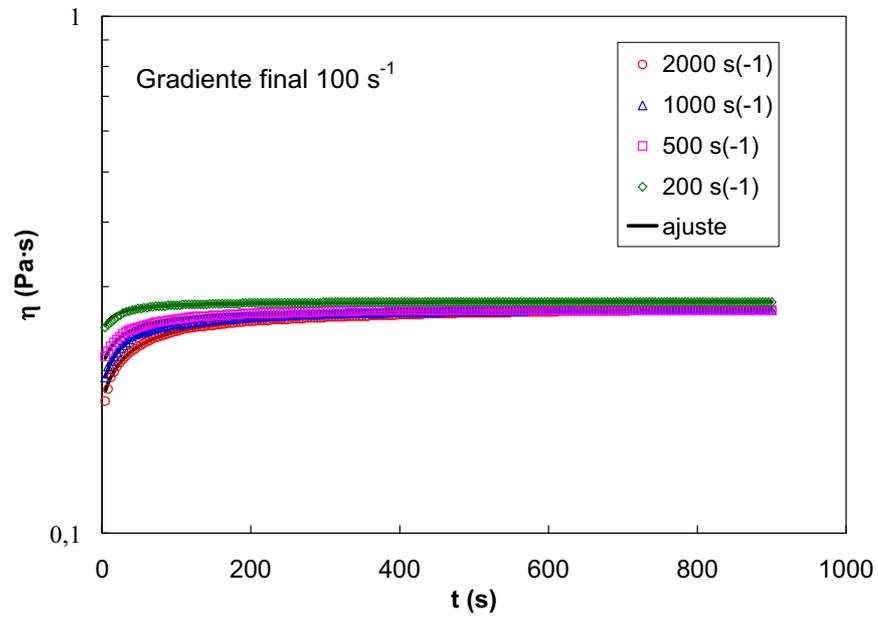


Figura 4. 5. 18. Evolución de la viscosidad con el tiempo al modificar el gradiente en forma de función escalón desde varios gradientes elevados a 100 s^{-1} . HMHEC 1%, 20°C . Las líneas continuas corresponden al ajuste propuesto.

Tabla 4.5.I. Parámetros de ajuste de la tixotropía de HMHEC 1% y 20°C. Construcción de estructura.

	$\dot{\gamma}_1 = 0,1 s^{-1}$			$\dot{\gamma}_1 = 0,5 s^{-1}$		
$\dot{\gamma}_0 (s^{-1})$	$k (Pa^{-1}s^{-2})$	$\eta_i (Pa \cdot s)$	$\eta_e (Pa \cdot s)$	$k (Pa^{-1}s^{-2})$	$\eta_i (Pa \cdot s)$	$\eta_e (Pa \cdot s)$
50	$1,12 \cdot 10^{-3}$	11,3	16,4	$2,80 \cdot 10^{-3}$	7,41	12,03
100	$5,08 \cdot 10^{-4}$	6,55	16,3	$1,17 \cdot 10^{-3}$	5,30	11,87
200	$3,98 \cdot 10^{-4}$	4,63	19,3	$7,70 \cdot 10^{-4}$	3,58	12,50
500	$4,35 \cdot 10^{-4}$	3,24	15,2	$6,61 \cdot 10^{-4}$	2,77	12,09
1000	$3,99 \cdot 10^{-4}$	2,44	14,2	$6,01 \cdot 10^{-4}$	2,06	11,57
2000	$4,19 \cdot 10^{-4}$	1,96	12,5	$5,28 \cdot 10^{-4}$	1,56	10,72
	$\dot{\gamma}_1 = 1 s^{-1}$			$\dot{\gamma}_1 = 2 s^{-1}$		
$\dot{\gamma}_0 (s^{-1})$	$k (Pa^{-1}s^{-2})$	$\eta_i (Pa \cdot s)$	$\eta_e (Pa \cdot s)$	$k (Pa^{-1}s^{-2})$	$\eta_i (Pa \cdot s)$	$\eta_e (Pa \cdot s)$
50	$5,00 \cdot 10^{-3}$	5,14	9,02	$1,10 \cdot 10^{-2}$	3,60	6,03
100	$3,30 \cdot 10^{-3}$	4,46	9,14	$1,00 \cdot 10^{-2}$	3,65	5,93
200	$1,68 \cdot 10^{-3}$	2,91	8,99	$5,18 \cdot 10^{-3}$	2,79	6,42
500	$1,29 \cdot 10^{-3}$	2,27	8,97	$3,72 \cdot 10^{-3}$	2,20	6,34
1000	$1,11 \cdot 10^{-3}$	1,84	8,82	$3,34 \cdot 10^{-3}$	1,39	6,22
2000	$9,25 \cdot 10^{-4}$	1,35	8,56	$2,41 \cdot 10^{-3}$	1,12	6,22
	$\dot{\gamma}_1 = 5 s^{-1}$			$\dot{\gamma}_1 = 10 s^{-1}$		
$\dot{\gamma}_0 (s^{-1})$	$k (Pa^{-1}s^{-2})$	$\eta_i (Pa \cdot s)$	$\eta_e (Pa \cdot s)$	$k (Pa^{-1}s^{-2})$	$\eta_i (Pa \cdot s)$	$\eta_e (Pa \cdot s)$
50	$1,50 \cdot 10^{-2}$	2,69	3,95	$2,22 \cdot 10^{-2}$	1,86	2,52
100	$9,94 \cdot 10^{-3}$	2,24	3,72	$1,09 \cdot 10^{-2}$	1,71	2,46
200	$6,13 \cdot 10^{-3}$	1,96	4,03	$7,30 \cdot 10^{-3}$	1,37	2,54
500	$4,60 \cdot 10^{-3}$	1,53	3,84	$5,03 \cdot 10^{-3}$	1,22	2,49
1000	$3,90 \cdot 10^{-3}$	1,29	3,97	$4,74 \cdot 10^{-3}$	1,11	2,37
2000	$3,60 \cdot 10^{-3}$	1,04	3,70	$5,61 \cdot 10^{-3}$	0,896	2,21
	$\dot{\gamma}_1 = 25 s^{-1}$			$\dot{\gamma}_1 = 50 s^{-1}$		
$\dot{\gamma}_0 (s^{-1})$	$k (Pa^{-1}s^{-2})$	$\eta_i (Pa \cdot s)$	$\eta_e (Pa \cdot s)$	$k (Pa^{-1}s^{-2})$	$\eta_i (Pa \cdot s)$	$\eta_e (Pa \cdot s)$
100	$4,93 \cdot 10^{-2}$	0,832	1,06	0,348	0,447	0,541
200	$3,30 \cdot 10^{-2}$	0,709	1,06	0,219	0,413	0,535
500	$2,48 \cdot 10^{-2}$	0,598	1,06	0,115	0,370	0,540
1000	$1,77 \cdot 10^{-2}$	0,570	1,06	$7,49 \cdot 10^{-2}$	0,340	0,544
2000	$1,41 \cdot 10^{-2}$	0,533	1,05	$5,19 \cdot 10^{-2}$	0,324	0,550
	$\dot{\gamma}_1 = 100 s^{-1}$					
$\dot{\gamma}_0 (s^{-1})$	$k (Pa^{-1}s^{-2})$	$\eta_i (Pa \cdot s)$	$\eta_e (Pa \cdot s)$			
200	1,80	0,245	0,281			
500	0,550	0,210	0,274			
1000	0,401	0,191	0,273			
2000	0,240	0,180	0,274			

4. 5. 3. Dependencia de los parámetros de ajuste con el gradiente

En este apartado se va a estudiar la dependencia de cada uno de los tres parámetros de ajuste de la tixotropía, η_e , η_i y k , con el gradiente de partida $\dot{\gamma}_0$ y el gradiente final $\dot{\gamma}_1$, y se va a relacionar esta dependencia con el mecanismo de espesamiento de la celulosa asociativa HMHEC.

4. 5. 3. 1. Viscosidad de equilibrio η_e vs. gradiente inicial y final

La variación de la viscosidad de equilibrio con el gradiente inicial $\dot{\gamma}_0$ y con el gradiente final $\dot{\gamma}_1$ se muestra, respectivamente, en las **Figs. 4. 5. 19** y **4. 5. 20**. Como es lógico, η_e es independiente de $\dot{\gamma}_0$ y sólo depende de $\dot{\gamma}_1$, ya que es la viscosidad en el estado estacionario correspondiente a $\dot{\gamma}_1$ y no debe estar, por tanto, influida por las condiciones de partida. El ligero descenso que se percibe para gradiente final $0,1 \text{ s}^{-1}$ y gradientes iniciales de 1000 y 2000 s^{-1} se atribuye únicamente a que, para estos casos, el experimento finaliza más lejos de la viscosidad de equilibrio, porque parte de un sistema muy desestructurado y se ha de alcanzar uno muy estructurado. Por eso, la estimación de η_e no es tan correcta en estos casos, aunque, de todos modos, se observa que la diferencia es muy pequeña.

Como es de esperar, η_e presenta *shear thinning* al representarla frente al gradiente final, y coincide con la curva encontrada a través de los barridos de gradientes del apartado **4. 4** para la misma concentración y temperatura (ver **Fig. 4. 4. 11**). En la **Fig. 4. 5. 20** se ha añadido la curva del modelo de *Cross* que se había hallado para la **Fig. 4. 4. 11**, y puede verse que ajusta correctamente los resultados, cosa que indica que la viscosidad de equilibrio es estimada correctamente por el modelo de tixotropía propuesto.

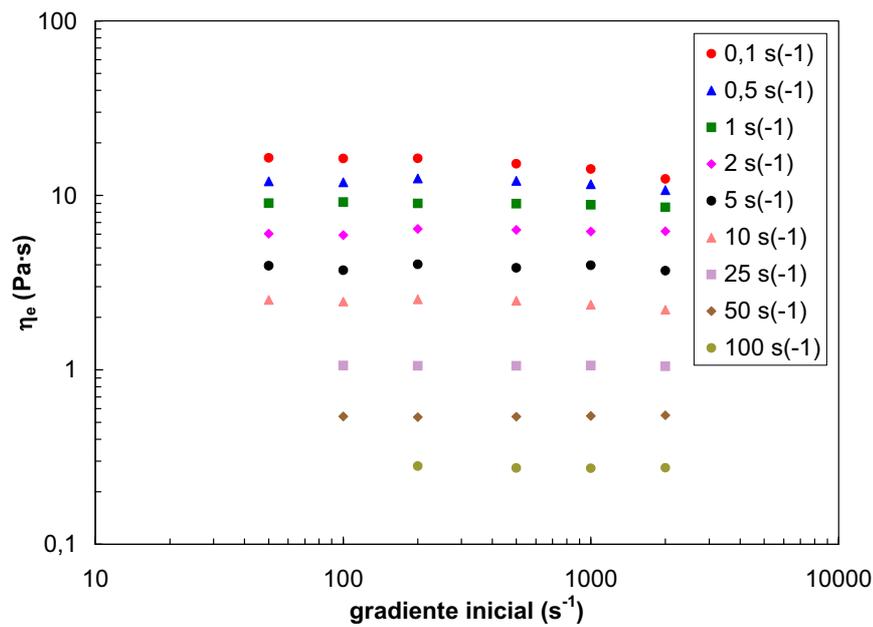


Figura 4. 5. 19. Viscosidad de equilibrio vs. gradiente inicial para diferentes gradientes finales. Ensayos de saltos HMHEC 1% a 20°C.

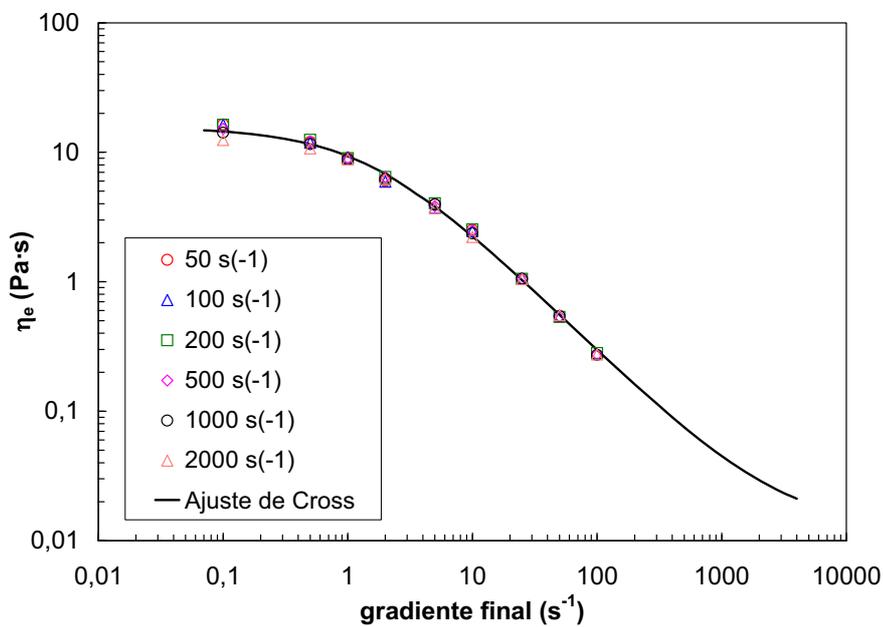


Figura 4. 5. 20. Viscosidad de equilibrio vs. gradiente final para diferentes gradientes iniciales. Ensayos de saltos HMHEC 1% a 20°C.

4. 5. 3. 2. Viscosidad inicial η_i vs. gradiente inicial y final

La dependencia de la viscosidad inicial con el gradiente inicial $\dot{\gamma}_0$ y final $\dot{\gamma}_1$ se muestra en las **Figs. 4. 5. 21** y **4. 5. 22**. La viscosidad inicial disminuye con el gradiente inicial, debido a que el balance de enlaces inter- e intramicelares que presenta la estructura de red micelar tridimensional depende del gradiente $\dot{\gamma}$, a tiempo $t = 0$, en el instante inicial en el que el gradiente de velocidad ha sido cambiado, este balance de enlaces inter- e intramicelares correspondiente al estado estacionario inicial todavía se mantiene, ya que necesita un tiempo finito para cambiar.

Por otro lado, η_i disminuye también con $\dot{\gamma}_1$ para el mismo $\dot{\gamma}_0$, indicando que la asunción *newtoniana* propuesta por *Mewis* no es válida en este caso, como ya ha sido comentado. Esto se atribuye al hecho de que, aunque el mecanismo principal de espesamiento de la HMHEC sea la interacción hidrofóbica, la cadena de polímero es lo suficientemente larga para que también exista una contribución de los entrecruzamientos de cadenas análoga a la de los polímeros no asociativos. Estos entrecruzamientos son procesos rápidos y, por tanto, se adaptan rápidamente al flujo. Esta recuperación prácticamente instantánea de parte de la estructura hace que se produzca un salto en la viscosidad a tiempos muy pequeños, por lo que $\eta_i(\dot{\gamma}_1)$ no se corresponde con $\eta_e(\dot{\gamma}_0)$, sino que es superior. Después de esta recuperación prácticamente inmediata de la viscosidad, se produce un aumento gradual de la misma relacionado con el proceso lento, controlado por difusión, de formación de puentes intermicelares.

Para demostrar que los entrecruzamientos de cadenas también contribuyen al espesamiento de las soluciones de HMHEC, se realizó un experimento en el que se añadió un 20% de butoxietanol a la solución acuosa de polímero asociativo, cosa que hace que el disolvente sea menos hidrofílico y, por tanto, destruye las interacciones hidrofóbicas y evita la formación de micelas. Los resultados experimentales de los experimentos con butoxietanol se tabulan en el **Apéndice V**. En la **Fig. 4. 5. 23** se observa que esta solución presenta todavía *shear thinning*, aunque, por supuesto, mucho menos marcado que el presentado por la solución acuosa de HMHEC a la misma concentración y temperatura, presentada en la misma figura, alcanzando viscosidades muy inferiores. Este resultado indica que las interacciones de cadena o entrecruzamientos contribuyen al espesamiento, además de las interacciones hidrofóbicas. Una vez visto que, efectivamente, existen entrecruzamientos de cadenas, hay que demostrar que estos procesos son rápidos y no

presentan tixotropía significativa, por lo que la viscosidad de equilibrio se alcanza rápidamente al variar el gradiente de velocidad. La **Fig. 4.5.24** muestra curvas de viscosidad vs. tiempo de varios ensayos de saltos de gradiente de velocidad, desde un gradiente inicial de 2000 s^{-1} a varios gradientes inferiores, realizados con esta misma solución acuosa de 1,5% HMHEC + 20% butoxietanol. Puede verse que en este caso la viscosidad de equilibrio se alcanza rápidamente y no se observa tixotropía significativa, porque el proceso lento de interacción micelar ha sido anulado, y sólo persisten los procesos rápidos de entrecruzamientos de cadenas. Esta es, probablemente, la razón de que la asunción *newtoniana* de *Mewis* no sea válida para las soluciones de HMHEC.

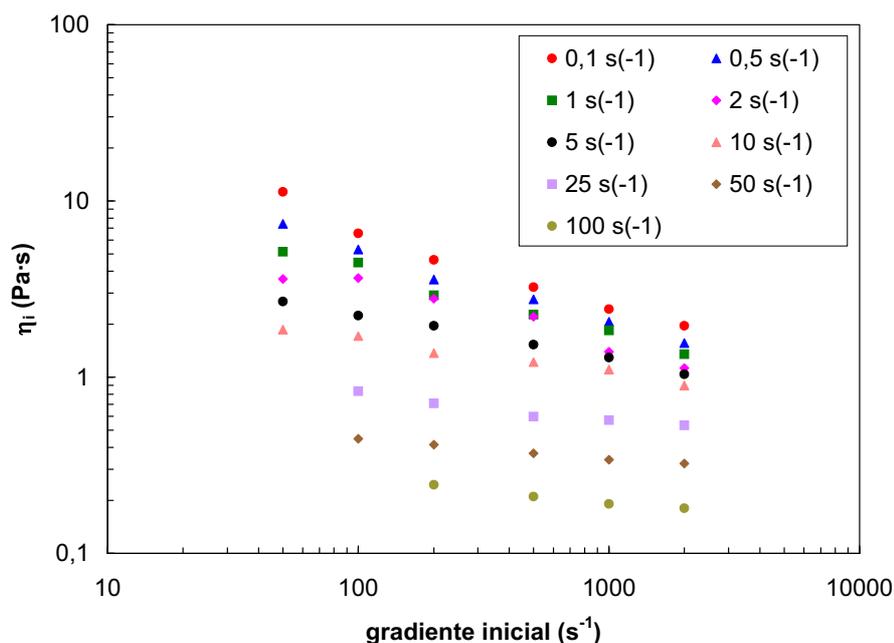


Figura 4.5.21. Viscosidad inicial vs. gradiente inicial para diferentes gradientes finales. Ensayos de saltos HMHEC 1% a 20°C .

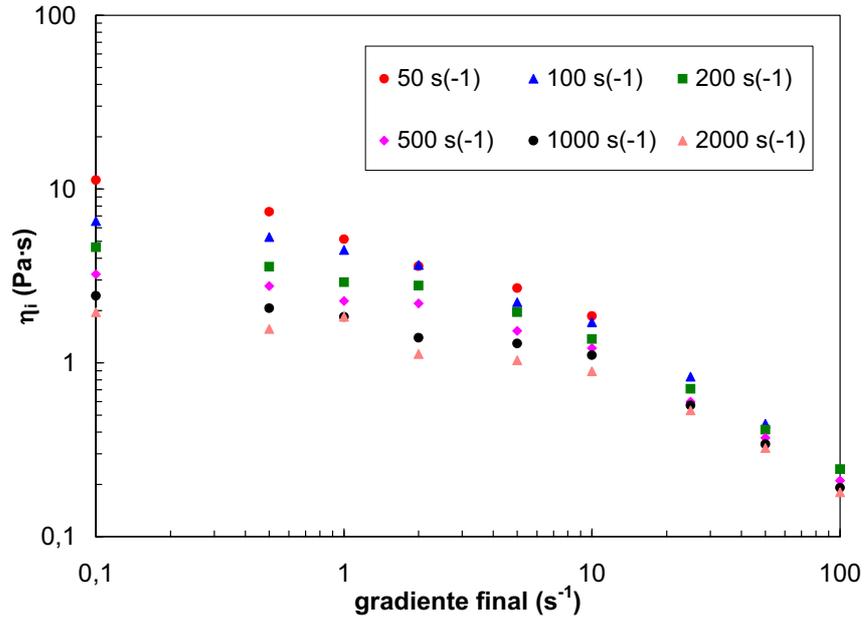


Figura 4. 5. 22. Viscosidad inicial vs. gradiente final para diferentes gradientes iniciales. Ensayos de saltos HMHEC 1% a 20°C.

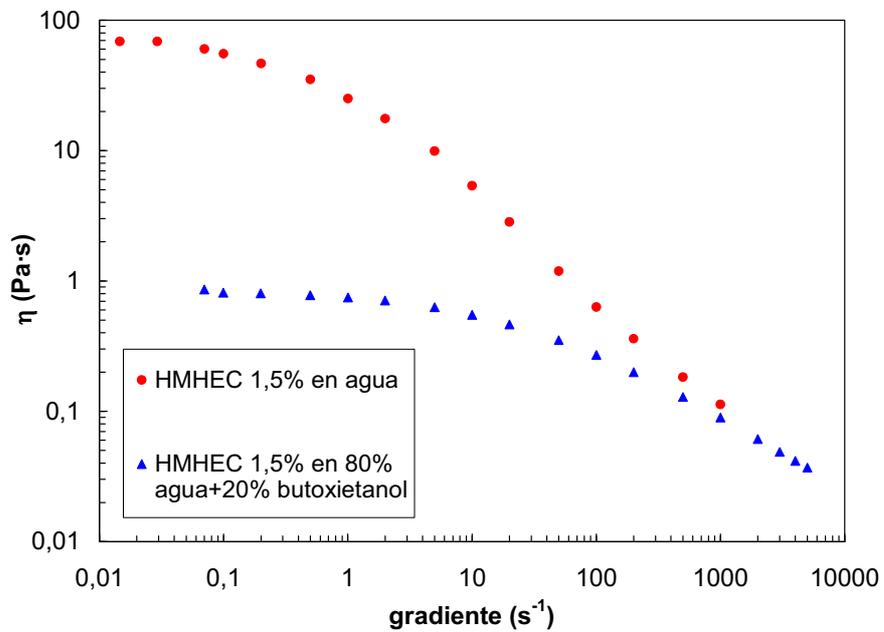


Figura 4. 5. 23. Viscosidad de equilibrio vs. gradiente de velocidad de soluciones acuosas al 1,5% de HMHEC en presencia y en ausencia de un 20% de butoxietanol.

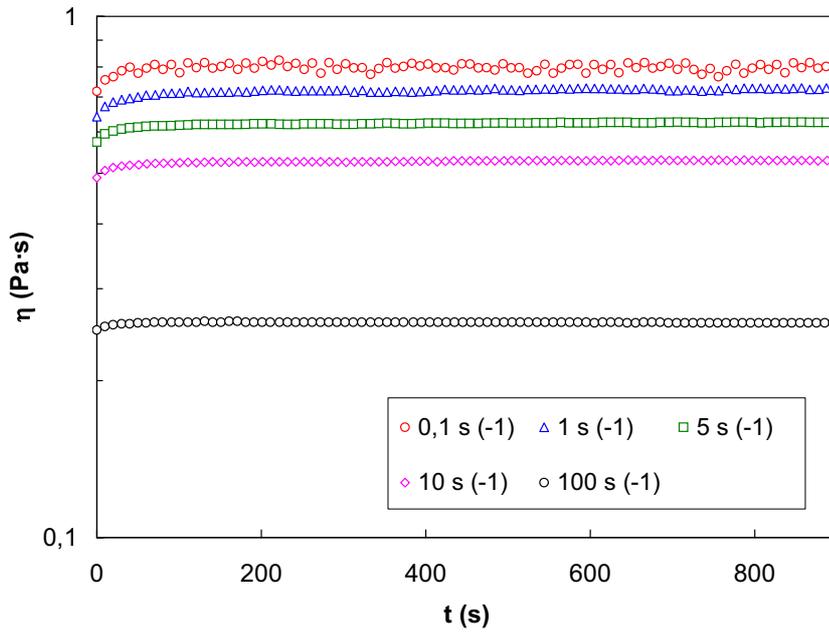


Figura 4. 5. 24. Viscosidad vs. tiempo de una solución al 1,5% de HMHEC en presencia de un 20% de butoxietanol. Ensayos de saltos desde 2000 s^{-1} a varios gradientes inferiores.

4. 5. 3. 3. Constante cinética k vs. gradiente inicial y final

Las **Figs. 4. 5. 25** y **4. 5. 26** muestran que la constante cinética k depende del gradiente final, $\dot{\gamma}_1$, pero también depende del inicial, $\dot{\gamma}_0$. Sería interesante redefinir esta constante cinética de forma que se hiciera independiente, al menos, de las condiciones iniciales, para que dependiera sólo del gradiente final, y no de la "historia previa" del fluido. De esta forma, se podría conocer cuál sería la constante cinética para un caso determinado una vez fijado el gradiente final, sin preocuparse del estado inicial de la solución. Después de varias pruebas, se sustituyó la constante k por una nueva constante cinética k_n definida como:

$$k_n = k (\eta_e - \eta_i)^2 \tag{Ec. 4. 5. 4}$$

Las **Ecs. 4. 5. 1** y **4. 5. 3** pueden ser, entonces, reescritas de la siguiente forma:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_n \left[\frac{\eta_e(\dot{\gamma}) - \eta}{\eta_i - \eta_e} \right]^2 \tag{Ec. 4. 5. 5}$$

$$\eta = \eta_e + \frac{\eta_i - \eta_e}{1 - \frac{k_n}{\eta_i - \eta_e} t} \quad (\text{Ec. 4. 5. 6})$$

La **Fig. 4. 5. 27** muestra la variación de k_n con $\dot{\gamma}_1$ para varios $\dot{\gamma}_0$. De la figura se desprende que k_n es independiente de $\dot{\gamma}_0$, ya que los resultados para distintos gradientes iniciales coinciden aproximadamente en el mismo valor. Por otro lado, k_n disminuye con $\dot{\gamma}_1$ para gradientes altos, pero, sin embargo, toma un valor aproximadamente constante a gradientes finales pequeños. Esta curva tiene, cualitativamente, la misma forma que las curvas de viscosidad de equilibrio vs. gradiente, con una zona plana a gradientes bajos seguida de una disminución a gradientes superiores. El hecho de que, en el rango de bajos gradientes, donde se observa un *plateau* en la viscosidad de equilibrio porque el gradiente no es lo suficientemente elevado como para afectar a la estructura, k_n sea independiente del gradiente, indica que, en realidad, k_n no depende del gradiente final, sino de la estructura de equilibrio correspondiente a ese $\dot{\gamma}_1$. En la zona en que la estructura no se ve afectada por el gradiente, tampoco lo hace k_n .

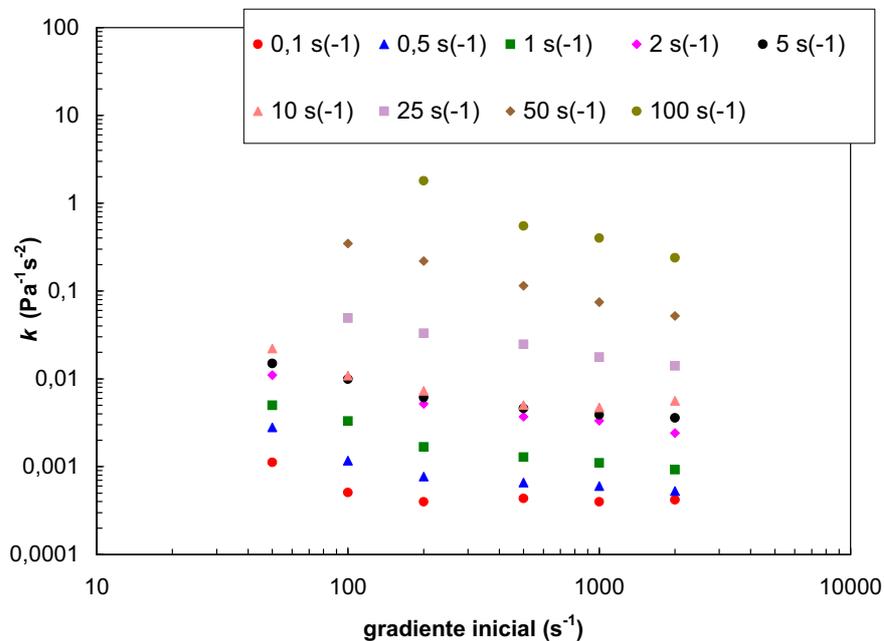


Figura 4. 5. 25. Constante cinética k vs. gradiente inicial para diferentes gradientes finales. Ensayos de saltos HMHEC 1% a 20°C.

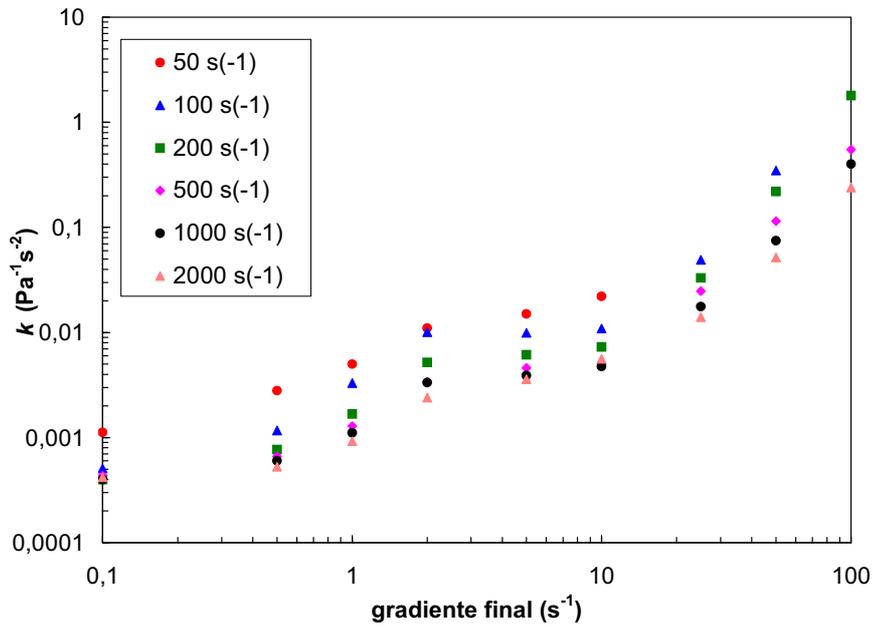


Figura 4. 5. 26. Constante cinética k vs. gradiente final para diferentes gradientes iniciales. Ensayos de saltos HMHEC 1% a 20°C.

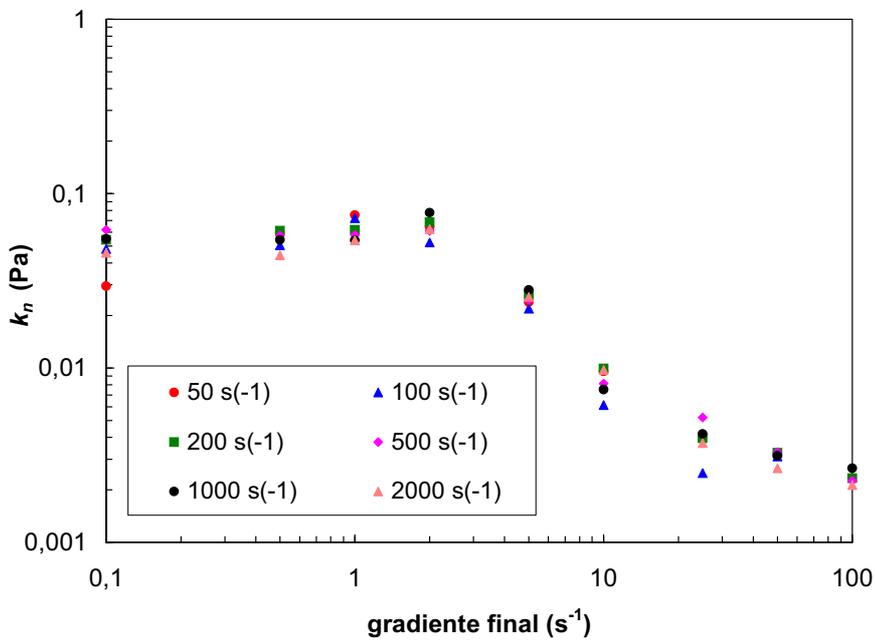


Figura 4. 5. 27. Constante cinética k_n vs. gradiente final para diferentes gradientes iniciales. Ensayos de saltos HMHEC 1% a 20°C.

En resumen, las soluciones de HMHEC presentan tixotropía debido a la modificación hidrofóbica de la celulosa asociativa, porque el mecanismo de espesamiento principal de este polímero, la asociación micelar, es un proceso lento controlado por difusión. Las celulosas no asociativas no presentan tixotropía porque espesan por entrecruzamientos de cadenas, que son procesos rápidos.

La tixotropía de las soluciones de HMHEC puede ser ajustada, para los ensayos de construcción de estructura, a un modelo de *Mewis*, fijando el orden cinético $n = 2$. La asunción *newtoniana* utilizada por él no puede ser admitida en este caso, cosa que se atribuye al hecho de que, aunque en menor grado que la interacción hidrofóbica, los entrecruzamientos de cadenas también contribuyen al espesamiento. De este modo, se requieren tres parámetros para describir la tixotropía: la viscosidad de equilibrio η_e , que puede ser previamente determinada mediante un ensayo de viscosidad estacionaria o *shear thinning*, la viscosidad inicial, η_i , que debe ser hallada en cada caso, precisamente porque la asunción *newtoniana* no puede admitirse, y una constante cinética k_n , que incluye conjuntamente la viscoelasticidad y la tixotropía propiamente dicha, 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.

4. 6. Influencia de los tensioactivos. Interacción HMHEC-SDS

En este apartado se analiza cómo influye en el comportamiento reológico del polímero asociativo HMHEC la presencia de un tensioactivo en solución y se relaciona dicha influencia con interacciones hidrofóbicas, tal y como se expuso en la introducción. Para ello se estudia la interacción de la HMHEC con un tensioactivo aniónico común, el dodecilsulfato de sodio (SDS).

Se prepararon soluciones acuosas de HMHEC-SDS a diferentes concentraciones. Los ensayos reológicos se realizaron a una temperatura de 30°C, y no a la de 20°C a la que se ha estudiado la tixotropía, para evitar posibles precipitaciones del tensioactivo, ya que la temperatura de *Kraft* del SDS está alrededor de 20°C. A esta temperatura e inferiores la solubilidad del SDS se hace muy pequeña, casi igual a la concentración micelar crítica del tensioactivo, *cmc*, que es aquella concentración a partir de la cual empieza a haber asociación micelar en soluciones de tensioactivo puro. Según las concentraciones de espesante y tensioactivo, se observaron varios comportamientos, tales como separación de fases en una fase viscosa inferior y una muy fluida superior, o, si dicha separación no se producía, aumento o disminución de las propiedades viscoelásticas del sistema. Por tanto, en primer lugar se estudió el diagrama de fases del sistema agua-HMHEC-SDS, así como la influencia de la temperatura en este diagrama en el intervalo de 21 a 40°C. Seguidamente, y únicamente para las zonas del diagrama en que no se produce separación de fases, se analizó el comportamiento reológico de las muestras a 30°C. A modo comparativo, se prepararon soluciones acuosas de celulosas no asociativas en presencia de SDS, para ver si existía alguna interacción entre el polímero hidrofílico y el tensioactivo que produjera separación de fases. Por otro lado, se comprobó si la presencia de un tensioactivo influía o no en la reología de estos espesantes celulósicos no asociativos.

4. 6. 1. Diagrama de fases

Para analizar en qué rango de concentraciones se producía separación de fases, se prepararon diversas soluciones acuosas de HMHEC-SDS y se dejaron atemperar a 30°C durante, al menos, 24 h. La apreciación de la separación de fases se hizo visualmente después de ese tiempo, y en algunos casos se requirió de centrifugación. El diagrama de fases resultante se presenta en la **Fig. 4. 6. 1**. Las líneas continuas se han añadido para facilitar la comprensión del gráfico. Se llevó a cabo el mismo estudio para las temperaturas de 21, 25, 30, 25 y 40°C. De estos experimentos se concluye que el diagrama de fases no

es modificado apreciablemente por la temperatura en el rango de temperaturas estudiadas, tal y como se desprende de la **Fig. 4. 6. 2**, en la que los diagramas a diferentes temperaturas prácticamente se superponen.

Las figuras muestran que hay separación de fases para un cierto intervalo de SDS a concentraciones de HMHEC por debajo de 1,2%. Al ir añadiendo SDS, llega un momento en que se produce la separación. Si se sigue añadiendo SDS, las dos fases persisten hasta una determinada concentración de tensioactivo, donde vuelve a aparecer una única fase. A las concentraciones más bajas de HMHEC se observa un rango relativamente amplio de concentraciones de SDS en el que se produce separación, aproximadamente de 0,25 a 2,1 g·L⁻¹. Este intervalo se va estrechando a medida que aumenta la concentración de HMHEC, hasta 1,2% de HMHEC. Por encima de esta concentración, se observa una fase homogénea para todas las concentraciones de SDS ensayadas. No se produce separación de fases si se añade SDS a las soluciones de los polímeros hidrofílicos HEC9, HEC130 y HPMC.

Kumar y Steiner (1999) estudiaron sistemas similares de tensioactivo + polímero asociativo y dedujeron, mediante medidas de viscosidad y conductividad de la fase de baja viscosidad, que la mayoría del polímero asociativo queda incorporado a la fase gel inferior, y el SDS queda repartido en concentraciones iguales en ambas fases.

Como se verá en el apartado siguiente, la región de dos fases observada a bajas concentraciones de HMHEC coincide aproximadamente con el rango de concentraciones de SDS donde se observa el máximo espesamiento de las soluciones a altas concentraciones de HMHEC, donde no hay separación. Por tanto, los mecanismos de interacción que producen separación de fases o incremento de las propiedades viscoelásticas parecerían estar relacionados. A continuación se estudia la reología de los sistemas unifásicos, y seguidamente se hace la discusión de los resultados obtenidos.

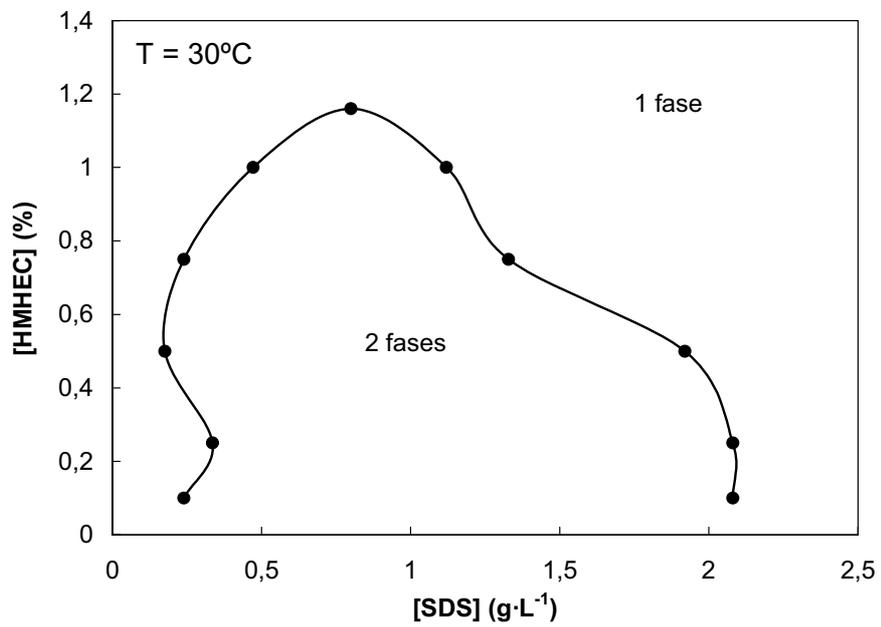


Figura 4. 6. 1. Diagrama de fases del sistema acuoso HMHEC-SDS. T = 30°C.

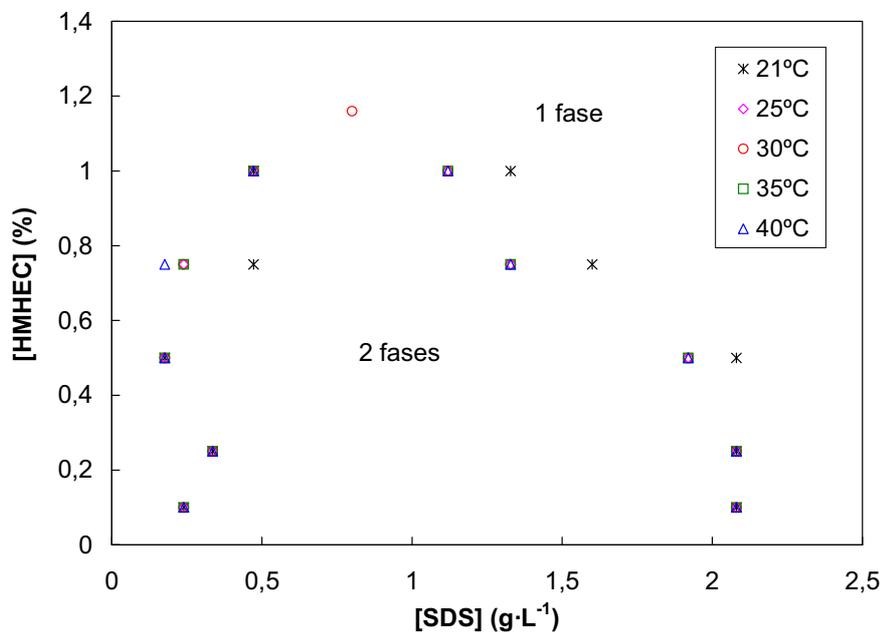


Figura 4. 6. 2. Diagrama de fases del sistema acuoso HMHEC-SDS, hallado a varias temperaturas.

4. 6. 2. Medidas reológicas

Se llevaron a cabo barridos de frecuencias en la zona de viscoelasticidad lineal a soluciones de diversas concentraciones de HMHEC, a las que se les fue añadiendo progresivamente SDS. Previamente, y a modo comparativo, se realizaron barridos de frecuencias para soluciones de HEC9, HEC130 y HPMC, a las que se fue añadiendo SDS. La evolución de las funciones viscoelásticas para los espesantes no asociativos se ilustra en las **Figs. 4. 6. 3 a 4. 6. 5** para algunos experimentos. Los experimentos completos se encuentran tabulados en el **Apéndice VI. 1**.

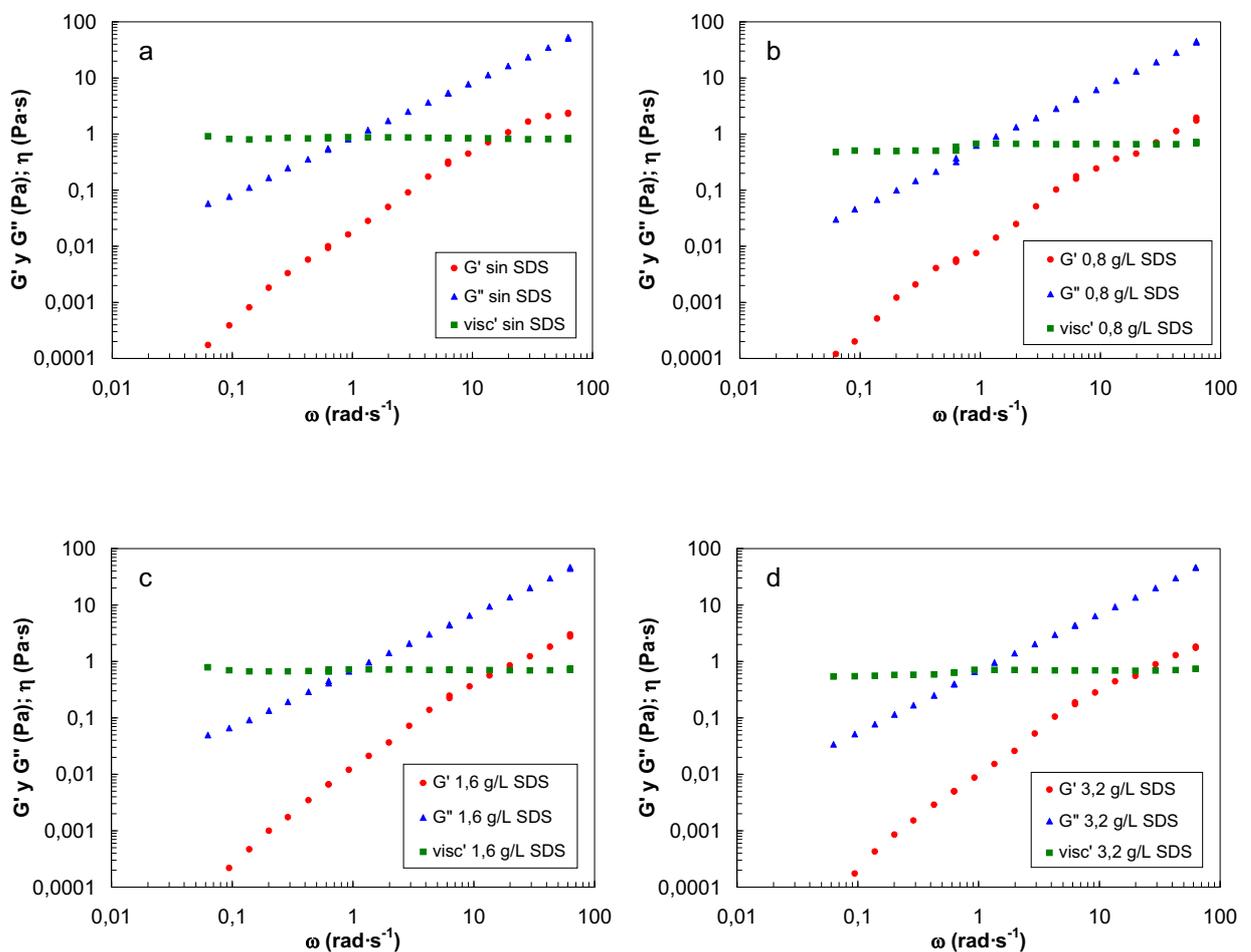


Figura 4. 6. 3. Barridos de frecuencia de soluciones acuosas de 25% HEC9 y diversas concentraciones de SDS. $T = 30^\circ\text{C}$.

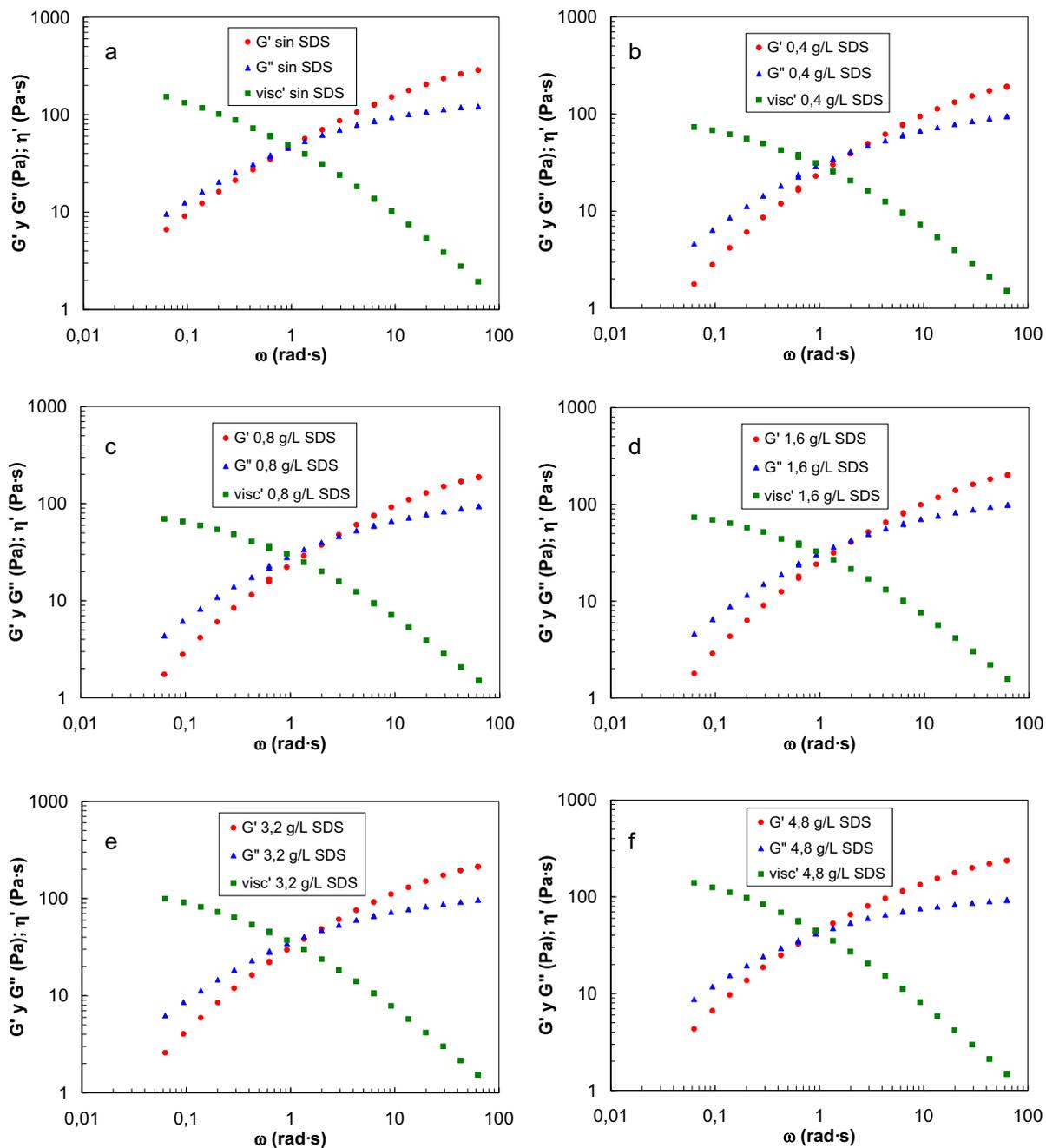


Figura 4.6.4. Barridos de frecuencia de soluciones acuosas de 2% HEC130 y diversas concentraciones de SDS. $T = 30^{\circ}\text{C}$.

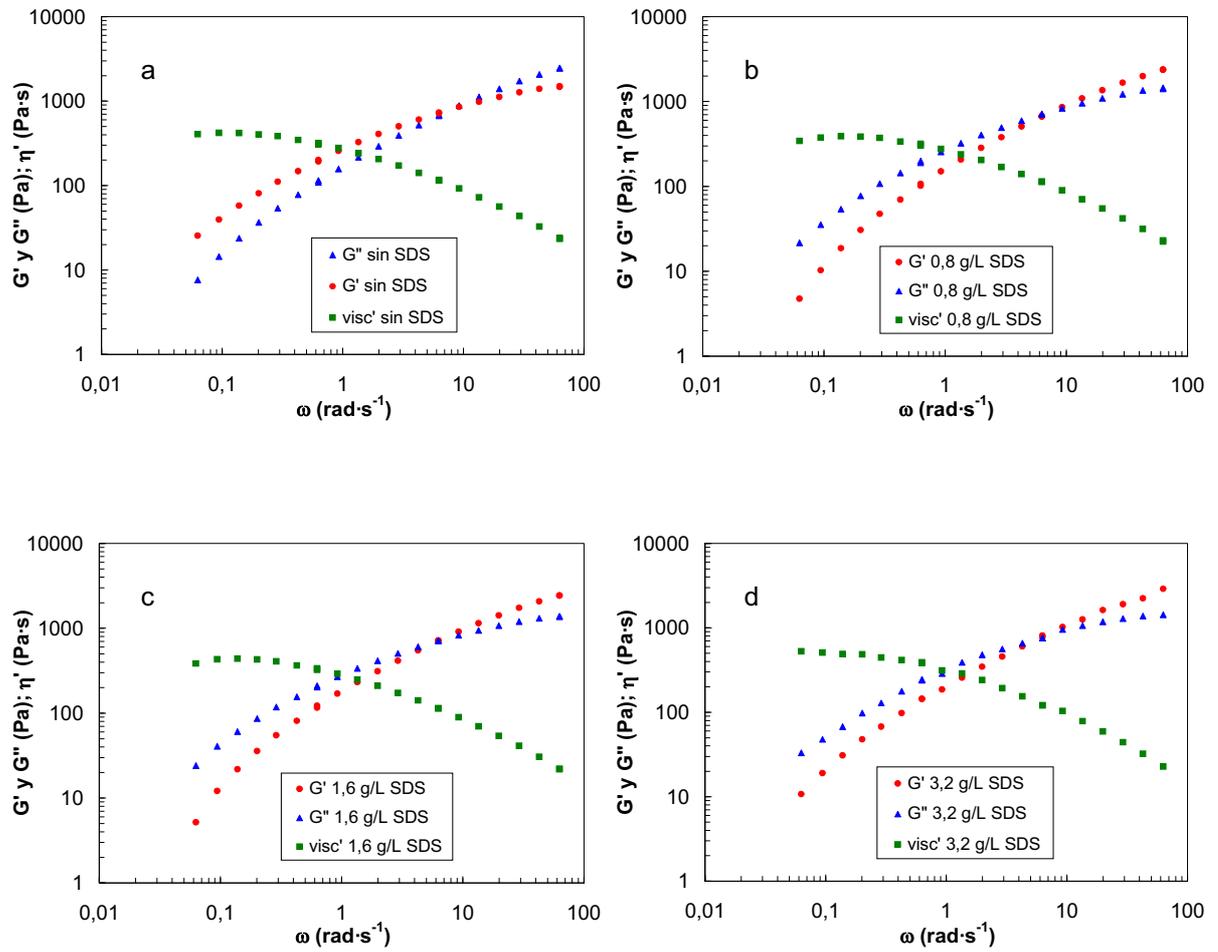


Figura 4.6.5. Barridos de frecuencia de soluciones acuosas de 6% HPMC y diversas concentraciones de SDS. $T = 30^\circ\text{C}$.

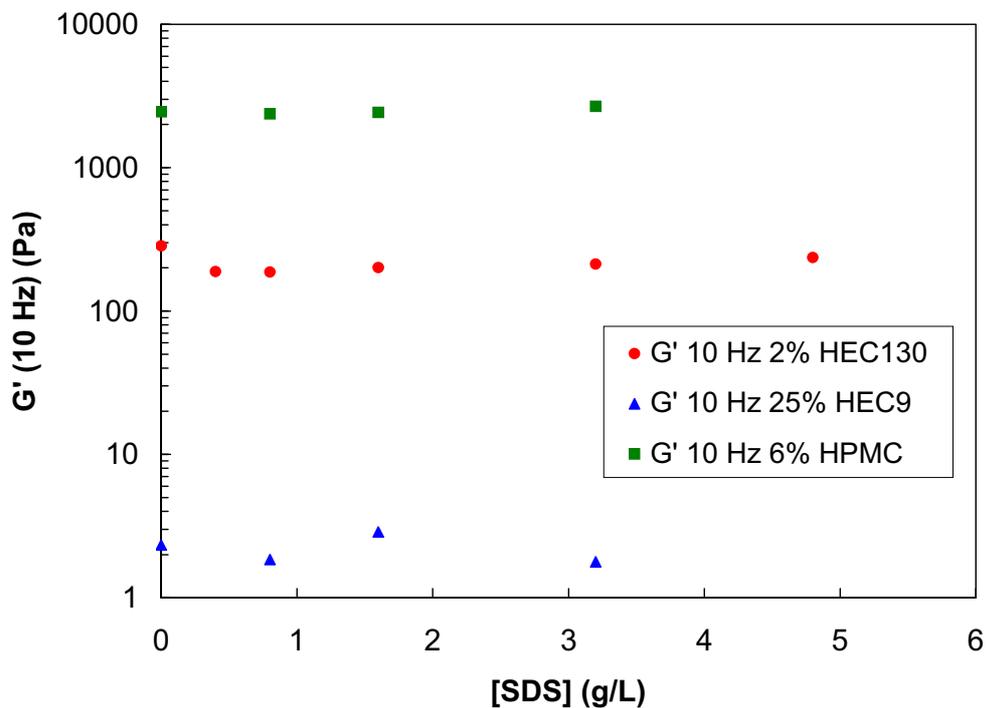


Figura 4. 6. 6. G' (10 Hz) vs. concentración de SDS para soluciones de 2% HEC130, 25% HEC9 y 6% HPMC. $T = 30^{\circ}\text{C}$.

De las figuras se desprende que las funciones viscoelásticas prácticamente no se ven afectadas por la presencia de tensioactivo, ya que al ir añadiendo progresivamente mayores concentraciones de SDS las curvas no se modifican significativamente para ninguno de los tres polímeros celulósicos. En la **Fig. 4. 6. 6** se representa G' a la frecuencia más elevada ensayada (10 Hz) frente a la concentración de SDS para estos tres polímeros, y se ve que se puede considerar constante. Esto, junto con el hecho de que no se produce separación de fases en presencia de SDS, indica que los polímeros celulósicos hidrofílicos no interactúan con el tensioactivo.

La influencia de la concentración de SDS en la viscoelasticidad de las soluciones de HMHEC se ilustra en las **Figs. 4. 6. 7 a 4. 6. 10**, para concentraciones de HMHEC de 0,75%, 1%, 1,25% y 1,5%, respectivamente. En el **Apéndice VI. 2. 1** se tabulan los resultados completos.

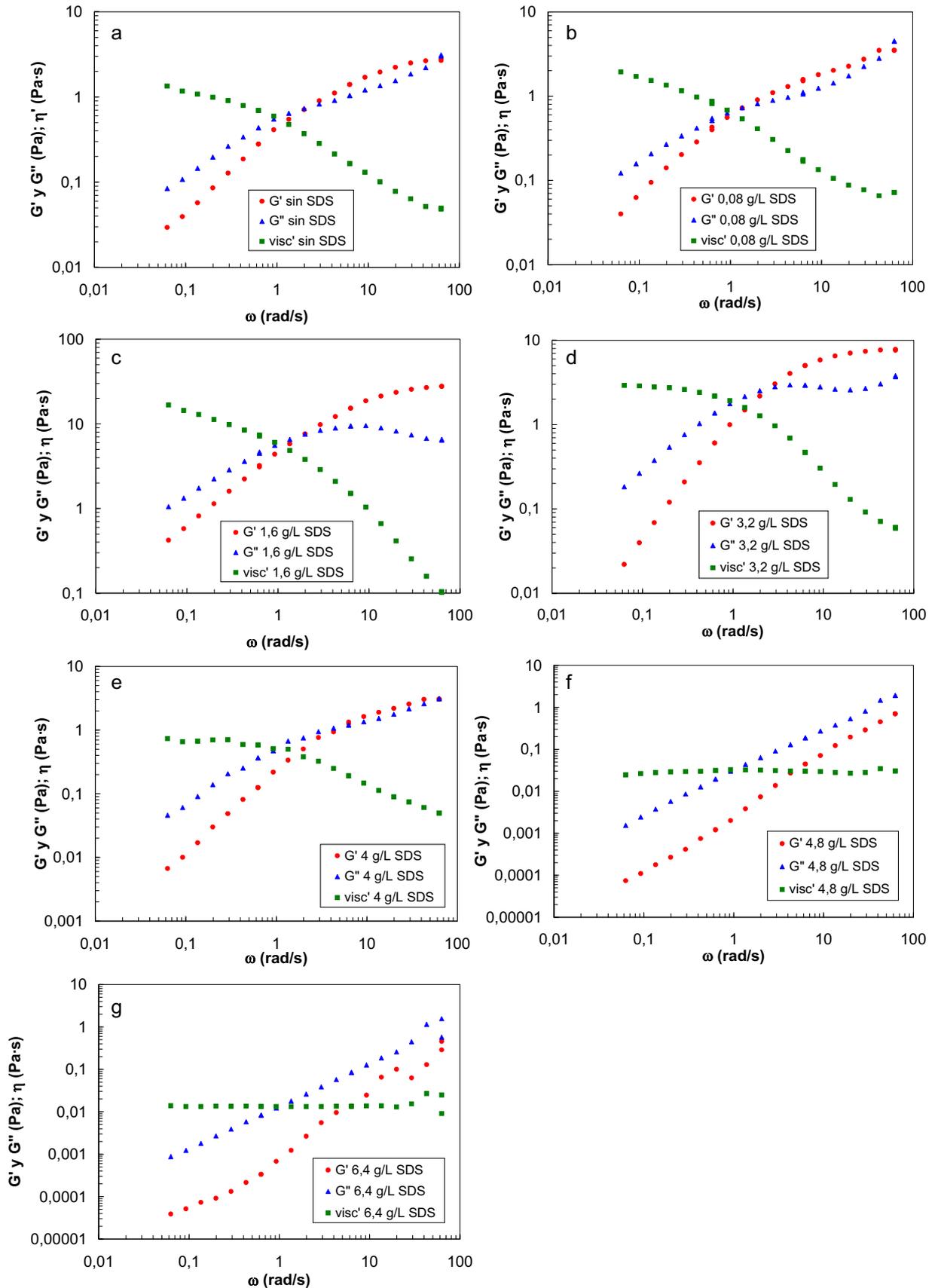


Figura 4. 6. 7. Barridos de frecuencias de soluciones de 0,75% HMHEC y diversas concentraciones de SDS, a $T = 30^\circ\text{C}$.

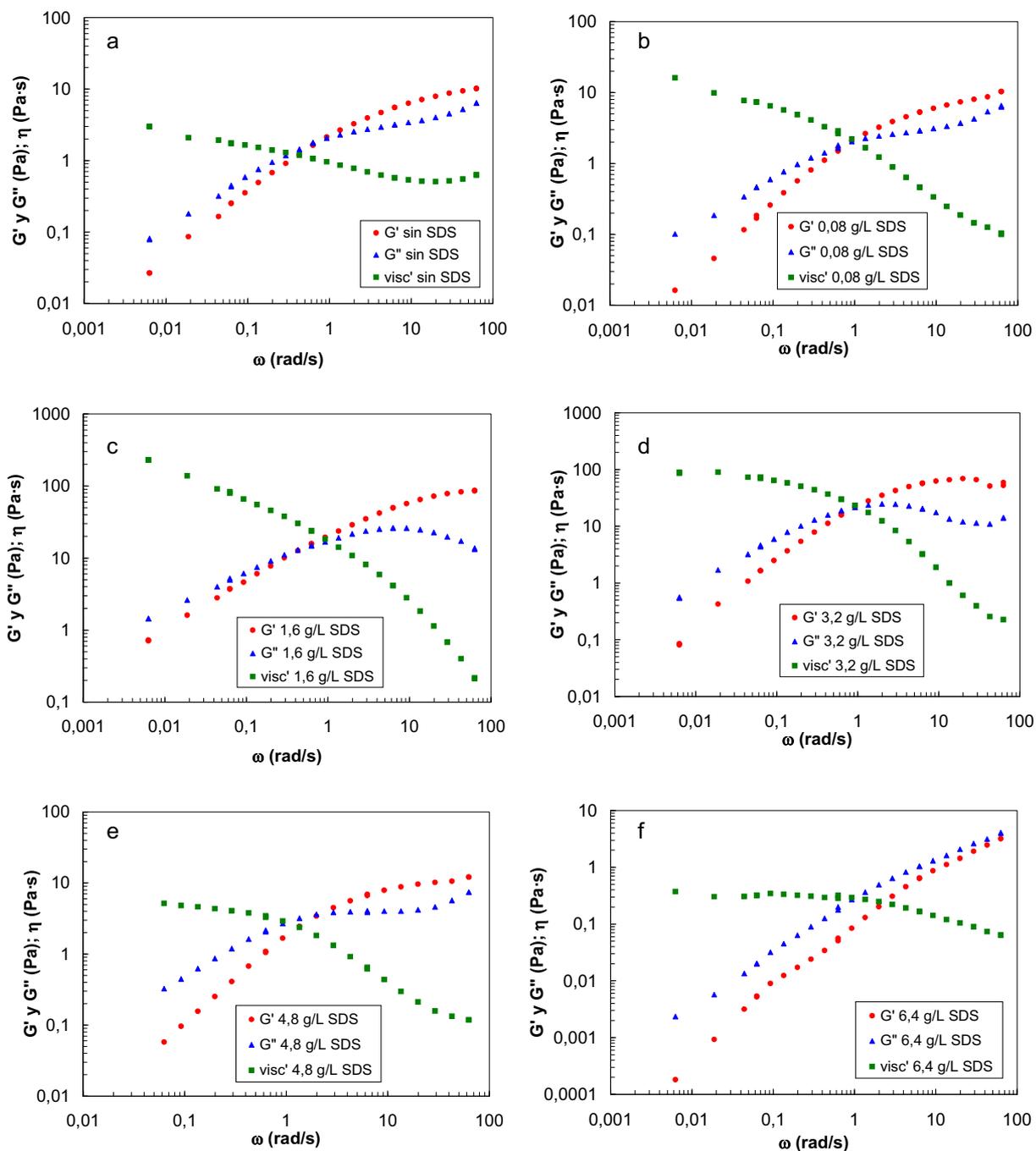


Figura 4. 6. 8. Barridos de frecuencias de soluciones de 1% HMHEC y diversas concentraciones de SDS, a $T = 30^\circ\text{C}$.

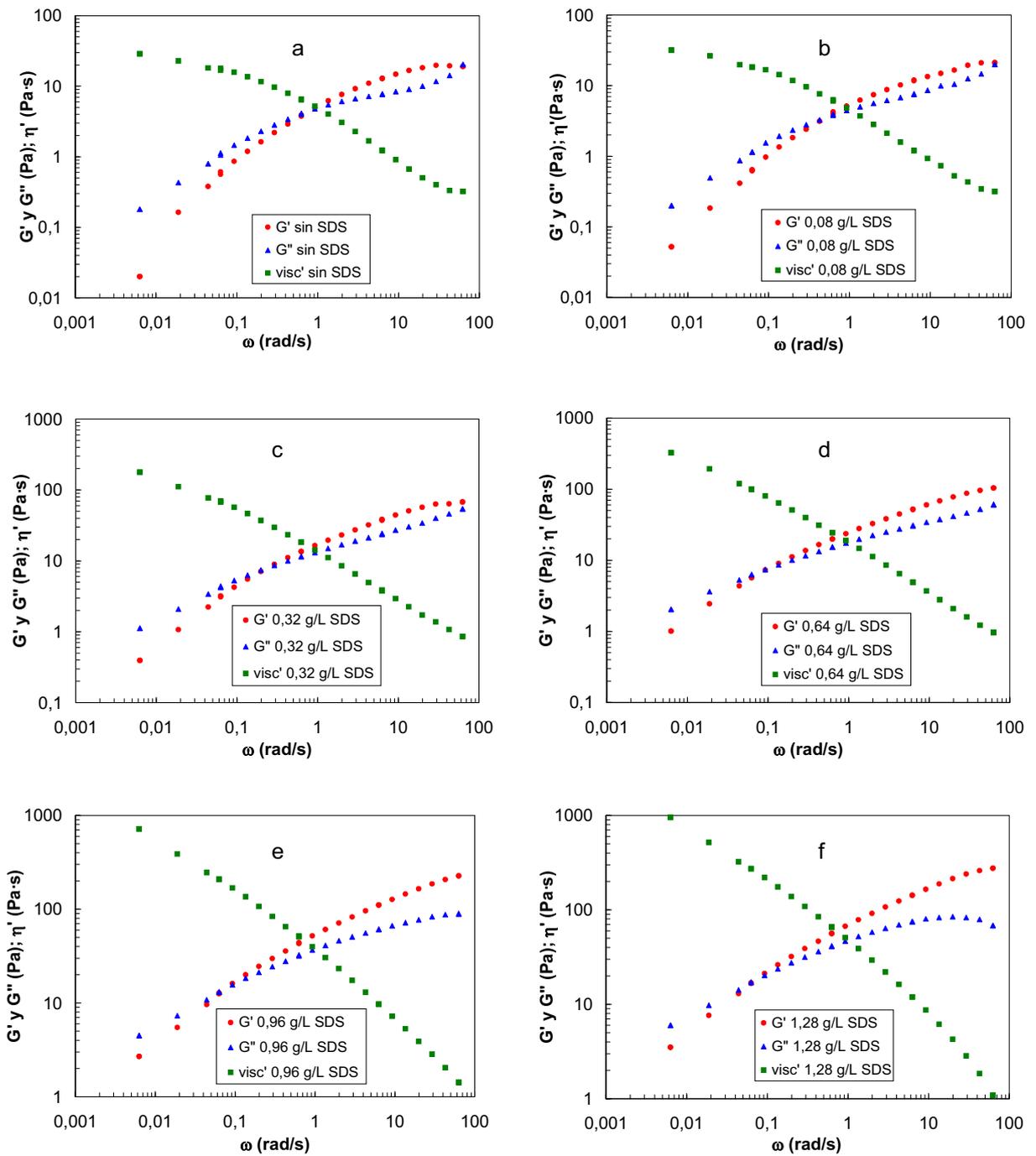


Figura 4. 6. 9a. Barridos de frecuencias de soluciones de 1,25% HMHEC y diversas concentraciones de SDS, a $T = 30^\circ\text{C}$ (1a parte).

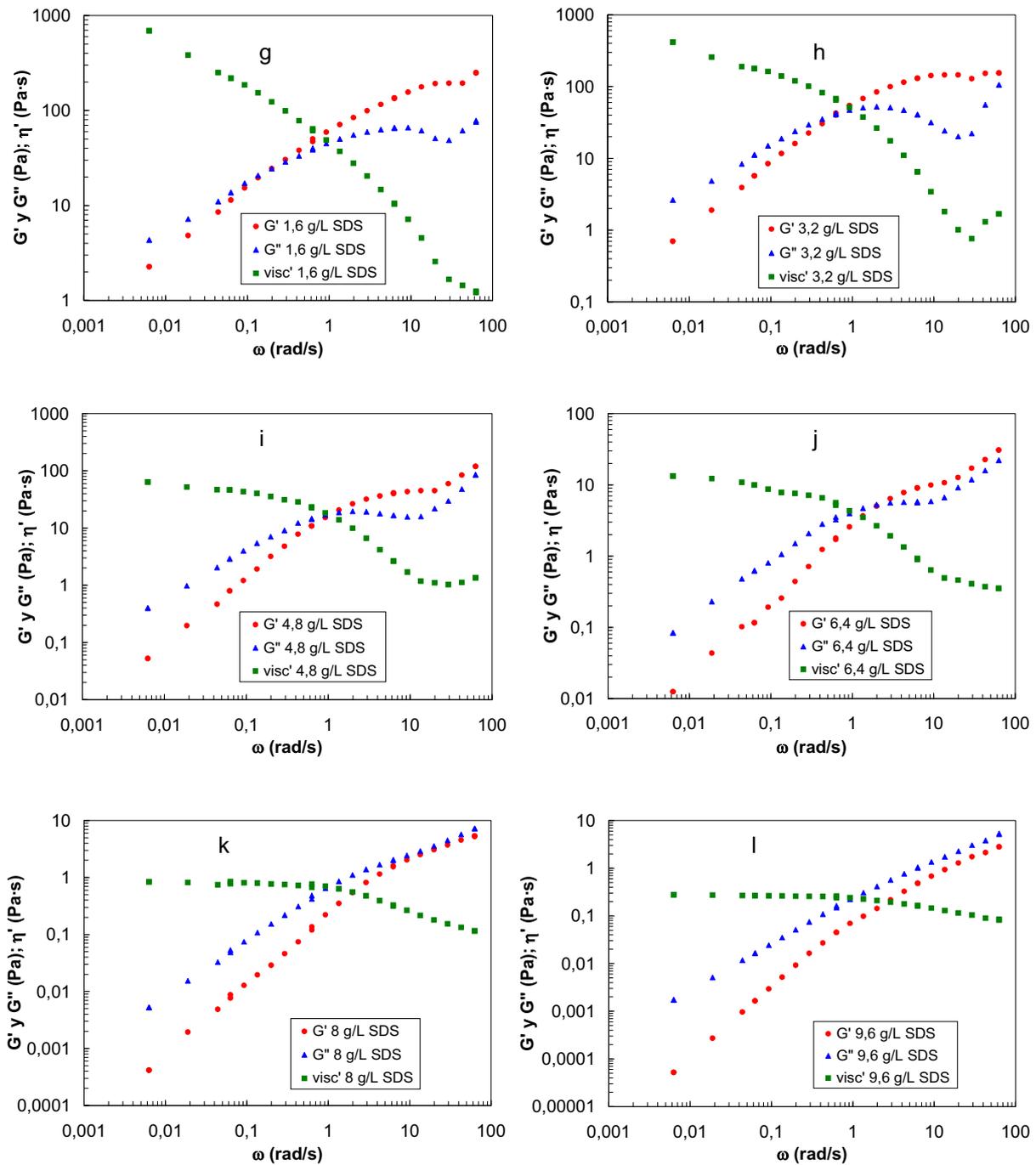


Figura 4. 6. 9b. Barridos de frecuencias de soluciones de 1,25% HMHEC y diversas concentraciones de SDS, a $T = 30^\circ\text{C}$ (continuación).

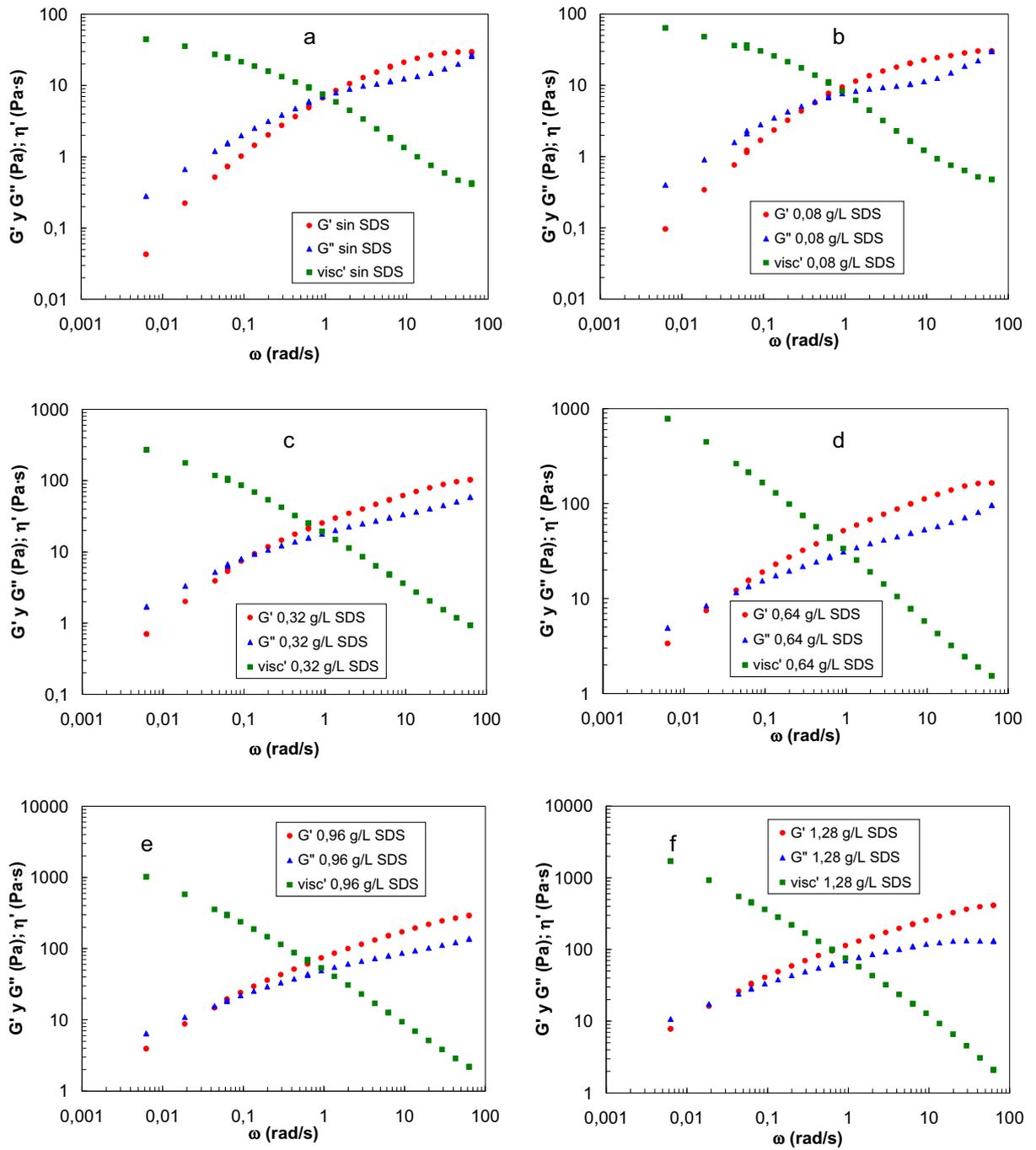


Figura 4. 6. 10a. Barridos de frecuencias de soluciones de 1,5% HMHEC y diversas concentraciones de SDS, a $T = 30^\circ\text{C}$ (1a parte).

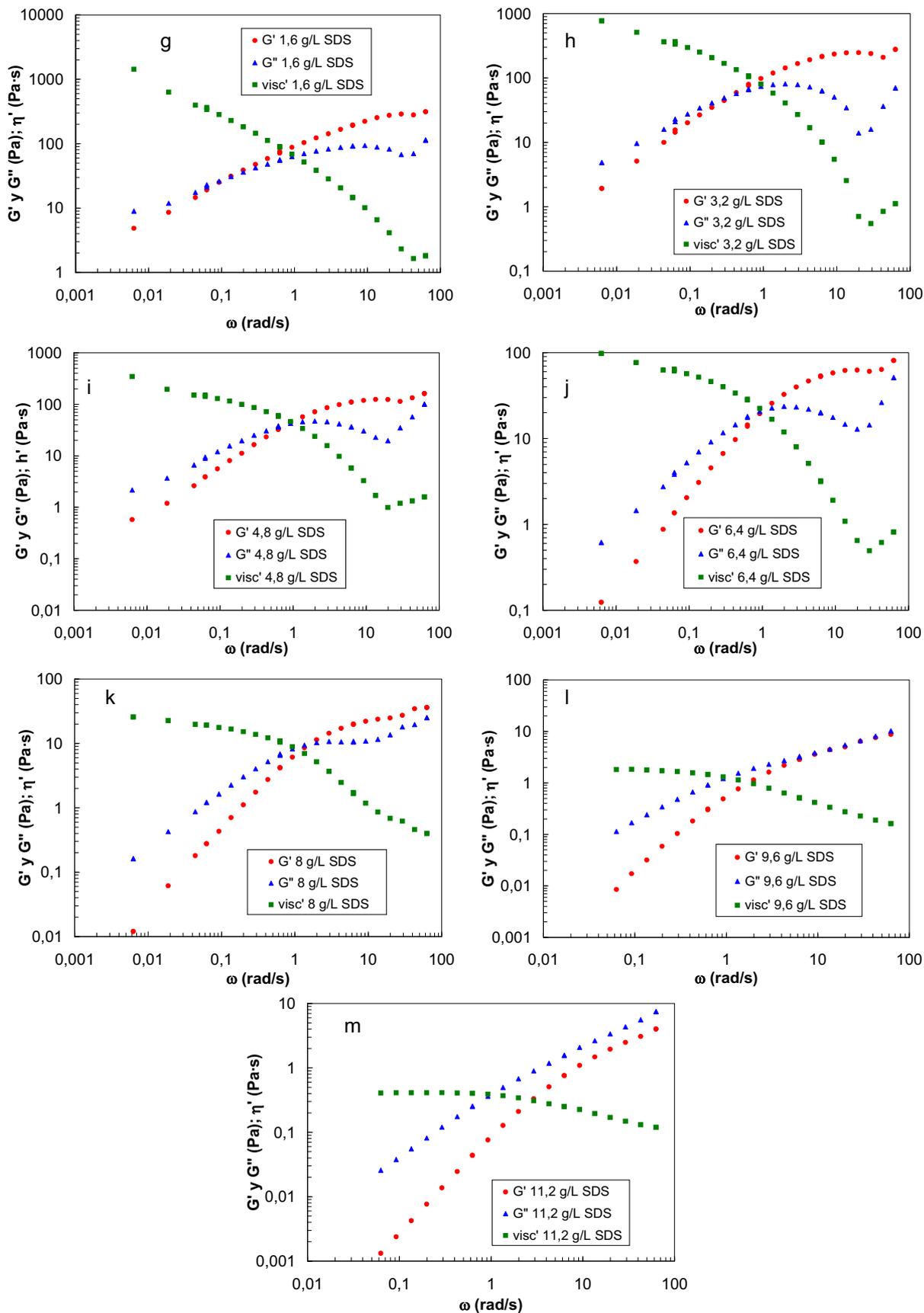


Figura 4. 6. 10b. Barridos de frecuencias de soluciones de 1,5% HMHEC y diversas concentraciones de SDS, a $T = 30^{\circ}\text{C}$ (continuación).

Para las concentraciones de HMHEC de 0,75% y 1% (**Figs. 4. 6. 7 y 4. 6. 8**), como se ha visto en la **Fig. 4. 6. 1**, se produce separación de fases en un cierto intervalo de SDS. En esta zona, evidentemente, no se han realizado experimentos de viscoelasticidad. Sí se han llevado a cabo, sin embargo, a 1,25% y 1,5% de HMHEC, donde no se produce ningún tipo de separación a ninguna concentración de tensioactivo (**Figs. 4. 6. 9 y 4. 6. 10**).

A continuación se discute, a modo de ejemplo, el comportamiento de las soluciones de 1,25% de HMHEC al ir añadiendo SDS. Seguidamente, las conclusiones de esta discusión se extienden a las demás concentraciones de polímero. De este modo, la **Fig. 4. 6. 9** muestra que la adición de SDS produce un progresivo incremento de las funciones viscoelásticas G' , G'' y η' , así como una disminución de la frecuencia de cruce, hasta una concentración de aproximadamente $1,28 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de SDS, correspondiente más o menos a la mitad de la *cmc* de este tensioactivo. A partir de esta concentración, las funciones viscoelásticas caen hasta valores muy inferiores a los encontrados en ausencia de SDS, y la frecuencia de cruce aumenta, hasta que llega un momento, alrededor de $9,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de tensioactivo --casi 4 veces su *cmc*--, en que G' y G'' discurren paralelas a frecuencias altas y no se llegan a cruzar. Este comportamiento indica que la adición de SDS produce un fuerte incremento de las funciones viscoelásticas hasta una determinada concentración de tensioactivo, a partir de la cual empiezan a decrecer, conclusión a la que ya habían llegado otros autores [**Kästner et al. (1994, 1996)**]. Sin embargo, tal y como argumentan muchos autores [**Tanaka et al. (1992)**; **Kästner et al. (1996)**; **Piculell et al. (1996)**; **Thureson et al. (1997)**; **Kumar y Steiner (1999)**; **Kaczmerski et al. (1999)**], el máximo no depende de la concentración de tensioactivo, sino que, en realidad, depende de la relación entre el número de moléculas de SDS y el número de grupos hidrófobos por unidad de volumen.

Por otro lado, la adición de SDS produce una desviación progresiva de la viscoelasticidad lineal del modelo propuesto en el capítulo **4. 3**, que, tal como se ha visto, propone que se producen dos procesos de relajación: una relajación lenta, relacionada con la salida de los hidrófobos de sus micelas, con una distribución logarítmica de tiempos de relajación en torno a un tiempo medio, más una relajación rápida, a tiempos muy cortos, descrita por un modelo tipo *Rouse* y relacionada con movimientos rápidos de cadenas individuales. Al añadir SDS, este modelo ya no es capaz de ajustar los resultados, y la desviación es mayor cuanto más SDS se adiciona. Los resultados alrededor de $1,28 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ indican una estructura bastante gelificada. A partir de esta concentración, la estructura de gel se va destruyendo. A $8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ las funciones G' y G'' se superponen a frecuencias altas en una única línea recta de pendiente aproximadamente igual a 0,5, mostrando un

comportamiento propio del modelo de *Rouse* [**Rouse (1953)**]. A concentraciones mayores de tensioactivo, G' queda siempre por debajo de G'' y, a frecuencias elevadas, las funciones discurren como rectas paralelas con una pendiente de aproximadamente 0,7, tal y como predice el modelo de *Zimm* [**Zimm (1956)**]. Estos dos modelos fueron desarrollados para describir la reología de soluciones relativamente diluidas de polímeros lineales donde no existe ningún tipo de interacción entre moléculas (*Rouse*), o donde se tienen en cuenta únicamente las interacciones hidrodinámicas (*Zimm*), de forma que las moléculas se pueden mover libremente en el seno del fluido. Por tanto, parece claro que la adición de SDS hasta una cierta concentración produce un refuerzo de la red micelar que hace aumentar la viscoelasticidad del sistema, hasta un máximo, a partir del cual la red micelar se destruye. Llega un momento en que ya no existe ningún tipo de interacción hidrofóbica y las cadenas de polímero pueden moverse independientemente, por lo que de los dos mecanismos de relajación que proponía el modelo de ajuste de la viscoelasticidad para soluciones sin SDS (punto 4. 3), queda únicamente la relajación rápida de tipo *Rouse* o *Zimm*. A estas mismas conclusiones se llega si se trabaja con 1,5% de HMHEC (**Fig. 4. 6. 10**), aunque hace falta una concentración algo mayor de SDS para observar comportamientos de *Rouse* y *Zimm* [**Maestro et al. (2002c)**]. Para las soluciones de 0,75% y 1% de HMHEC, las **Figs. 4. 6. 7 y 4. 6. 8** también muestran destrucción de la red a partir de un máximo, pero esto ocurre a concentraciones mucho menores de SDS.

Para poder hacer una primera cuantificación de los resultados y poderlos comparar entre sí, es interesante extraer de las curvas algunos parámetros que sean independientes de la frecuencia. Como el modelo propuesto de viscoelasticidad lineal ya no es válido, se utiliza un ajuste empírico para hallar dos parámetros: el módulo de *Plateau* G_N^0 o valor de G' en el intervalo de frecuencias en el que se alcanza una zona plana, que es una indicación de la elasticidad del sistema, y la viscosidad a gradiente muy bajo η_0 , que resulta de la extrapolación a frecuencia cero de la componente viscosa η' , y es una indicación de la viscosidad del sistema. Debido a que existe una limitación en el rango de frecuencias experimentales, los valores de G_N^0 y η_0 se han hallado por extrapolación de ajustes empíricos que son funciones de la tangente hiperbólica. Estas funciones han sido usadas con éxito por diversos autores [**Tuminello (1989); Lavallée et al. (1997)**], y tienen la forma:

$$y = 0,5 \sum_i m_{0i} \{1 + \tanh [m_{1i} (\log \omega + m_{2i})]\} \quad (\text{Ec. 4. 6. 1})$$

donde $y = (G' / G_N^0)^{0,5}$ o $(\eta' / \eta_0)^{0,5}$, según el caso, con las restricciones $\sum m_{0i} = 1$, y $m_{1i} > 0$ si se calcula G_N^0 , o $m_{1i} < 0$ al calcular η_0 .

Los resultados de η_0 y G_N^0 se ilustran, respectivamente, en las **Figs. 4. 6. 11** y **4. 6. 12**, para todas las concentraciones de HMHEC y SDS estudiadas. Para poder comparar mejor las diferentes curvas entre sí estos resultados se muestran en forma de parámetros reducidos, es decir, divididos por el valor obtenido sin SDS, esto es, $\eta_0 / \eta_{0(\text{sin SDS})}$ y $G_N^0 / G_{N^0(\text{sin SDS})}$. De este modo, se parte siempre de un valor igual a 1 en ausencia de SDS, y las curvas muestran la desviación respecto a este valor producida por la presencia de tensioactivo. G_N^0 no se ha calculado para las concentraciones más altas de SDS, cuando existe comportamiento de *Rouse* o *Zimm*, ya que no existe ningún *Plateau*.

Para las soluciones de 1,25% y 1,5% de HMHEC se observa un máximo en G_N^0 y η_0 alrededor de $1,28 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, como ya se había deducido de las **Figs. 4. 6. 9** y **4. 6. 10**. Tal y como se ha comentado, para 0,75% y 1% de HMHEC los experimentos de viscoelasticidad lineal no se llevaron a cabo en torno a este valor debido a que es precisamente en este rango donde se produce la separación de fases. Justo después de esta zona de dos fases, se observan unos valores de G_N^0 y η_0 elevados, y a partir de aquí el comportamiento es análogo al observado con las soluciones al 1,25% y 1,5% de HMHEC: los parámetros decrecen con la concentración de SDS. Sin embargo, esta disminución es más rápida para las soluciones más diluidas.

Por tanto, el comportamiento parece que no depende de la concentración de SDS, sino de la relación entre la concentración de SDS y la de HMHEC. Si los mismos parámetros, G_N^0 y η_0 , se representan ahora frente a la relación $[\text{SDS}] / [\text{HMHEC}]$, las curvas colapsan en una única curva, tal y como se ilustra en las **Figs. 4. 6. 13** y **4. 6. 14**. Este comportamiento resulta interesante, porque indica que no sólo es el máximo el que depende de la relación entre la concentración de moléculas de SDS y de grupos hidrofóbicos en solución --cosa que ya había sido dicha por varios autores-- sino que también depende de esta relación el comportamiento de las soluciones en todo el rango de concentraciones de SDS.

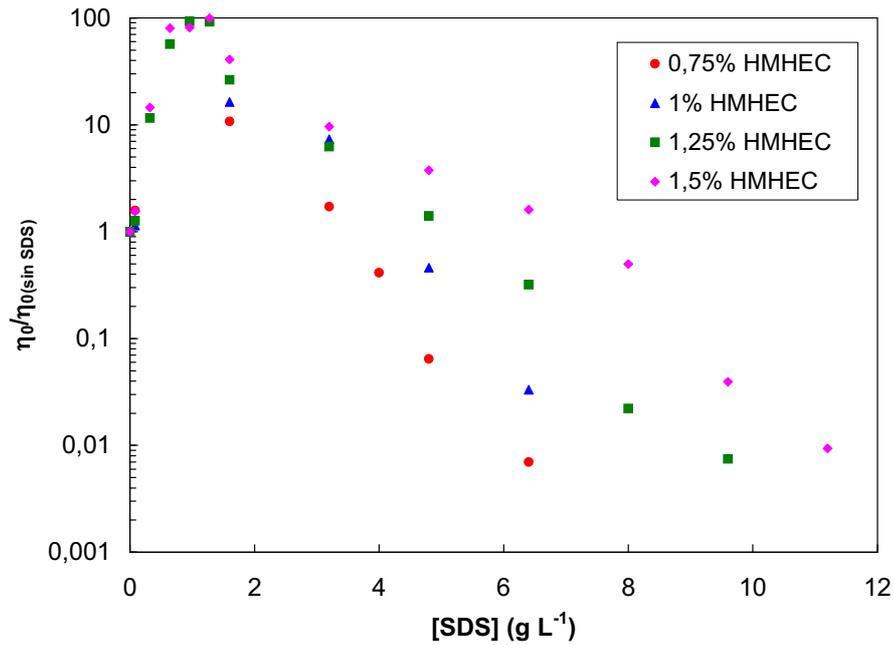


Figura 4.6.11. Viscosidad a gradiente cero reducida $\eta_0 / \eta_{0(\sin SDS)}$ vs. concentración de SDS para todas las concentraciones de HMHEC utilizadas.

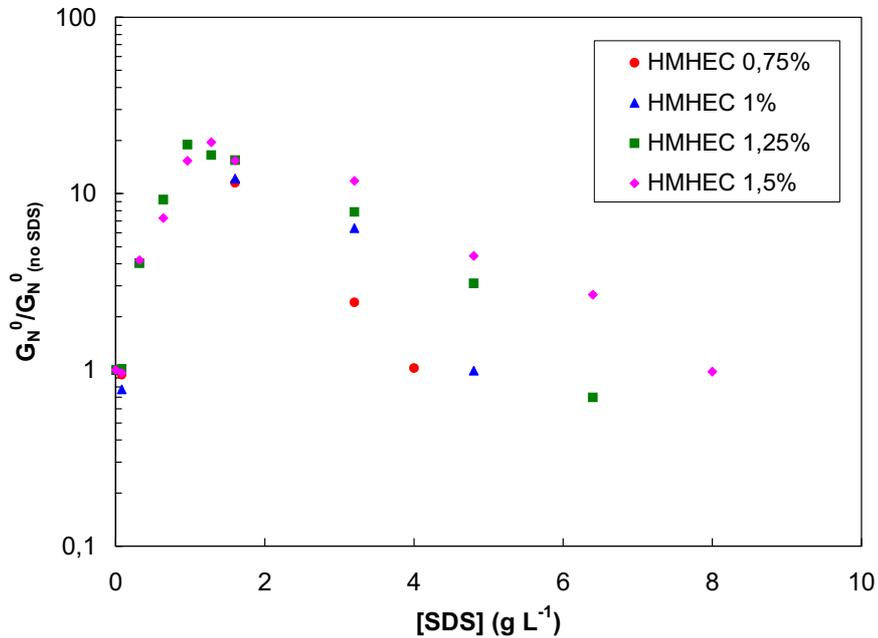


Figura 4.6.12. Módulo de Plateau reducido $G_N^0 / G_{N^0(\sin SDS)}$ vs. concentración de SDS para todas las concentraciones de HMHEC utilizadas.

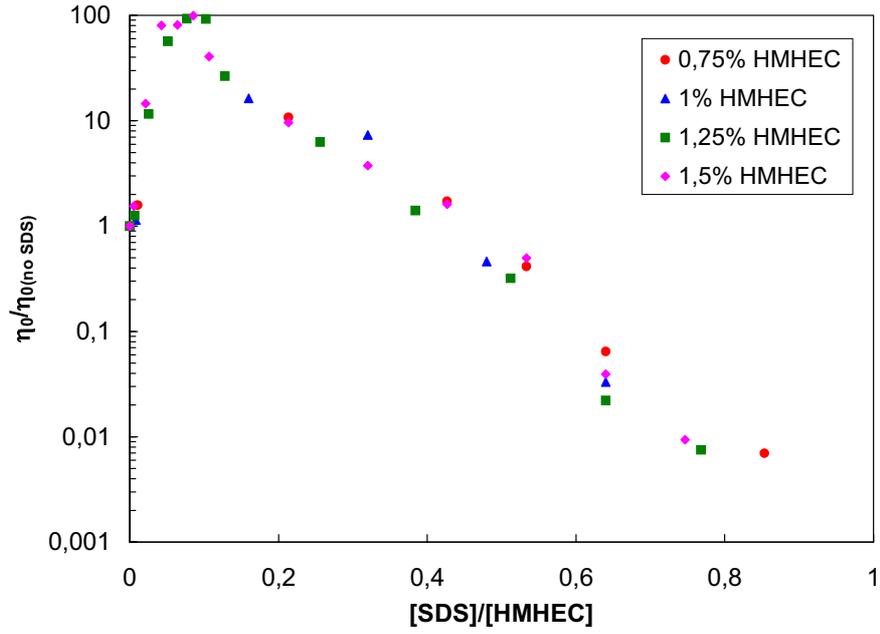


Figura 4. 6. 13. Viscosidad a gradiente cero reducida $\eta_0 / \eta_{0(\text{sin SDS})}$ vs. la relación $[\text{SDS}] / [\text{HMHEC}]$.

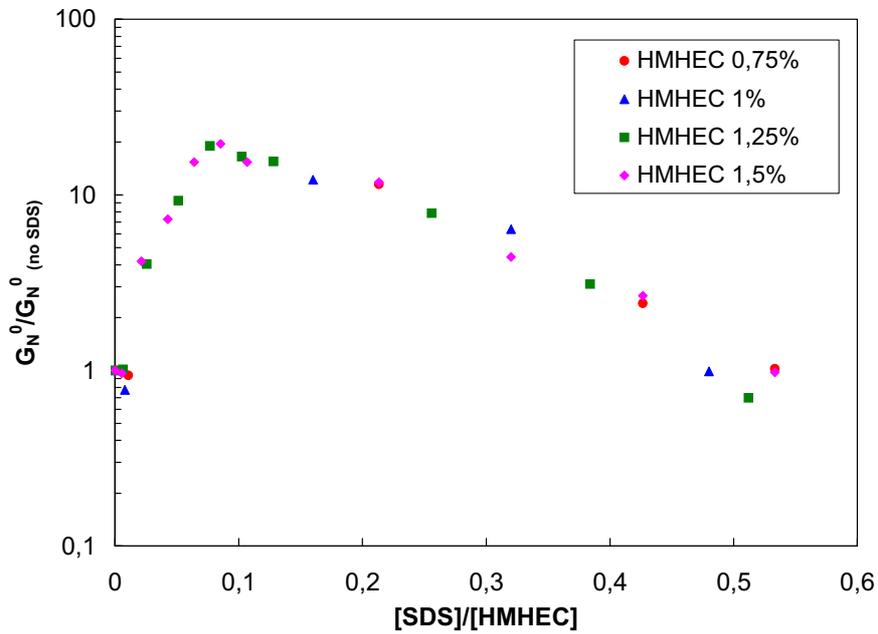


Figura 4. 6. 14. Módulo de Plateau reducido $G_N^0 / G_N^0(\text{sin SDS})$ vs. la relación $[\text{SDS}] / [\text{HMHEC}]$.

Con el fin de completar el estudio reológico, se realizaron ensayos de barridos de gradiente para disoluciones de 1%HMHEC y diversas concentraciones de SDS. Las curvas de viscosidad estacionaria o de equilibrio vs. gradiente de velocidad se representan en la **Fig. 4. 6. 15**. El **Apéndice VI. 2. 2** incluye las tablas de resultados.

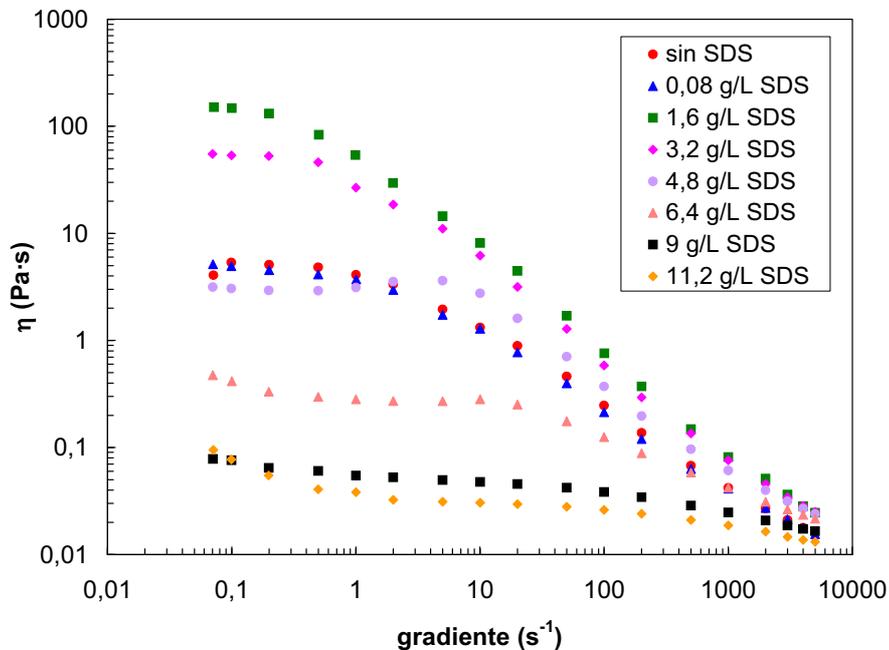


Figura 4. 6. 15. Viscosidad de equilibrio o estacionaria vs. gradiente de velocidad de soluciones de 1% HMHEC y varias concentraciones de SDS.

El comportamiento de estas disoluciones es de *shear thinning*. De acuerdo con lo observado en viscoelasticidad lineal (**Fig. 4. 6. 8**), se produce un fuerte espesamiento del sistema, seguido de una disminución de la viscosidad hasta valores muy inferiores al obtenido en ausencia de tensioactivo.

En el apartado siguiente se discuten los resultados hallados tanto en el diagrama de fases como en la reología de las soluciones acuosas de HMHEC - SDS.

4. 6. 3. Discusión de la interacción entre HMHEC y SDS

De la comparación de los resultados obtenidos con las soluciones de celulosas no asociativas y con HMHEC se deduce que el SDS interacciona principalmente con los grupos hidrófobos de la HMHEC, ya que no se observa ningún efecto del tensioactivo en la reología de los polímeros no asociativos. El efecto producido por el SDS depende de la relación entre el número de moléculas de tensioactivo y el número de hidrófobos por unidad de volumen y no de la concentración absoluta de SDS, como se desprende de la obtención de una única curva para las diferentes concentraciones de HMHEC en las **Figs. 4. 6. 13** y **4. 6. 14**. Como ya se ha comentado ampliamente en el desarrollo de este trabajo, las moléculas de HMHEC espesan el medio debido a que los grupos hidrófobos se asocian en agregados micelares, que a su vez quedan unidos mediante los esqueletos hidrofílicos del polímero, formando una red tridimensional. Los grupos hidrófobos de la misma cadena de polímero se pueden asociar a la misma micela, con lo que esa cadena es elásticamente inactiva, o pueden adicionarse a micelas vecinas diferentes, uniéndolas entre sí. Así se forma una cadena elásticamente activa, siempre y cuando esas micelas estén unidas a su vez a micelas vecinas a través de otros grupos hidrófobos y conectadas con el resto de la red micelar. A concentraciones relativamente bajas de agregados micelares de HMHEC, las distancias entre ellos son grandes. Por esa razón, pueden existir pocos puentes entre micelas o pocas cadenas elásticamente activas, y la mayoría de cadenas tienen sus grupos hidrofóbicos en la misma micela. Cuando se añade SDS, éste se asocia con los hidrófobos del polímero y se forman micelas mixtas. Esta asociación comienza a concentraciones muy bajas de SDS, de acuerdo con otros autores [**Annable et al. (1994)**], claramente por debajo de la concentración micelar crítica de este tensioactivo, tal y como se deduce del hecho que la separación de fases o el incremento de la viscosidad se producen a bajas concentraciones de SDS. La formación de micelas mixtas permite que existan más micelas en el medio y, por tanto, la distancia media de separación entre ellas disminuye, por lo que los enlaces intramicelares pueden transformarse en intermicelares. De este modo, se contribuye a aumentar la densidad numérica de cadenas elásticamente activas, ν [**Tan et al. (2000)**], y, como consecuencia, G_N^0 aumenta, ya que está relacionado con ν mediante la **Ec. 4. 3. 9**:

$$G_N = \nu k T \quad (\text{Ec. 4. 3. 9})$$

Las **Figs. 4. 6. 7** a **4. 6. 10** indican que la adición de tensioactivo también produce una modificación de los tiempos de relajación, ya que la frecuencia de cruce se desplaza a medida que se añade SDS, incrementándose los tiempos de relajación hasta un máximo y

disminuyendo después. La formación de micelas mixtas provoca un aumento de su número de agregación, es decir, hace que participe un mayor número de grupos hidrófobos por micela, ya procedan del polímero o del tensioactivo. Los agregados micelares de HMHEC puro son muy pequeños, como ya se ha explicado en el apartado 4.2 de la presente memoria (pág. 102), debido a limitaciones estéricas y a la rigidez del esqueleto de celulosa. Al añadir SDS, éste pasa a formar parte de estos agregados, haciéndolos más grandes. El incremento de tamaño de estas micelas las hace mucho más estables y, por tanto, el tiempo de relajación, relacionado con la energía de activación de las micelas, aumenta. El incremento de los tiempos de relajación y de G_N^0 produce, a su vez, un aumento de η_0 , de acuerdo con la Fig. 4.6.13.

La formación de micelas mixtas provoca, además, la desviación del espectro de tiempos de relajación del modelo propuesto en el apartado 4.3. Esto indica que la relajación relacionada con la salida de los hidrófobos de sus micelas no puede ser descrita por una distribución logarítmica, sino que ocurre un proceso de relajación más complejo. De acuerdo con los resultados de esta memoria, otros autores, que trabajan con polímeros asociativos con comportamiento de *Maxwell* sencillo, observan una desviación de este modelo al añadir un tensioactivo [Annable et al. (1994); Sivadasan et al. (1990)]. Este fenómeno es atribuido al hecho de que la formación de micelas mixtas permite que existan micelas con diferentes relaciones entre el número de hidrófobos procedentes del SDS y de la HMHEC, así como con números de agregación bastante distintos. Como consecuencia, el tiempo de salida de los hidrófobos de sus micelas cambia, dependiendo de la micela a la que estén unidos, porque las distintas micelas tendrán energías de activación diferentes.

Por otro lado, el fuerte incremento de autoasociación del polímero provocado por la adición de SDS causa separación de fases en soluciones de HMHEC por debajo de 1,2%, para relaciones de $[SDS] / [HMHEC]$ alrededor de las cuales se encuentra el máximo de espesamiento en soluciones de HMHEC más concentradas. Esto se atribuye al hecho de que los fuertes puentes entre las micelas tienden a acercarlas unas a otras, de forma que las soluciones más diluidas expelen el exceso de agua, que queda formando una fase poco viscosa en la superficie del fluido. Cuando se incrementa la concentración de HMHEC, se ha comprobado experimentalmente que el volumen de la fase acuosa superior disminuye progresivamente, hasta que llega un momento, alrededor de 1,2% de HMHEC, en que ya no hay exceso de agua, y por eso no se produce dicha separación.

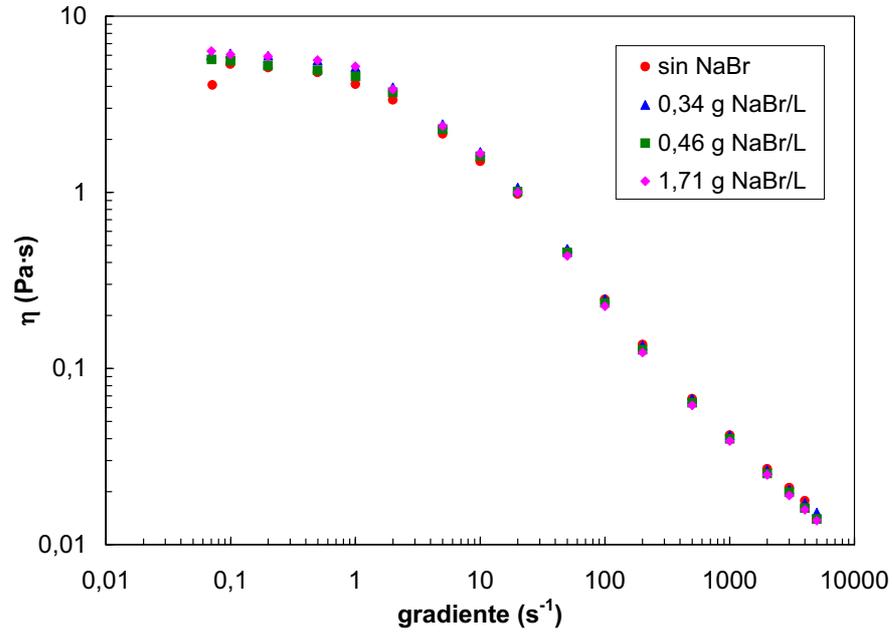


Figura 4. 6. 16. Viscosidad de equilibrio vs. gradiente de velocidad de soluciones de 1% HMHEC y diversas concentraciones de NaBr.

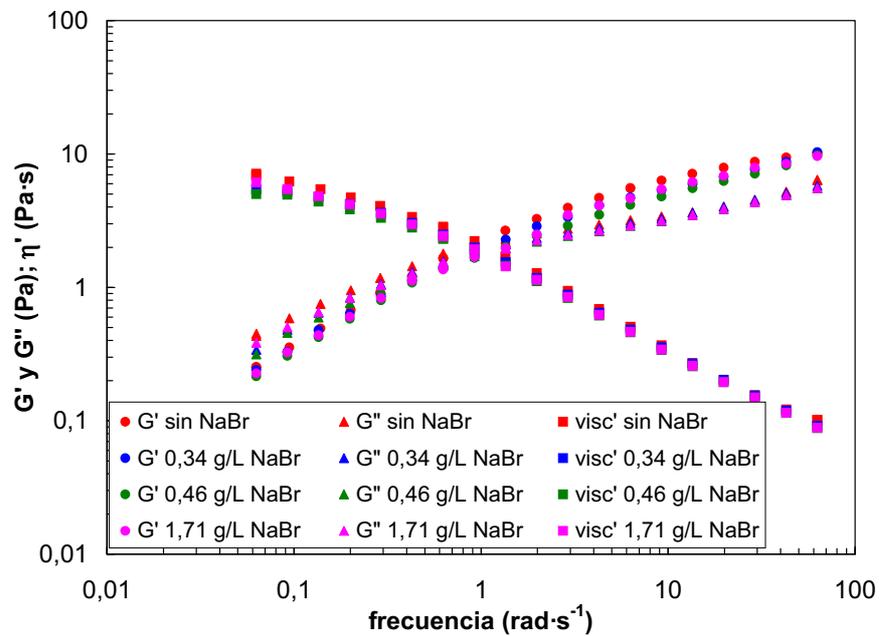


Figura 4. 6. 17. Barridos de frecuencias de soluciones de 1% HMHEC y diversas concentraciones de NaBr.

Podría pensarse que en la separación de fases tuviera algo que ver la carga del tensioactivo, ya que ésta podría interactuar con los grupos polares del esqueleto hidrofílico, es decir, con los -OH. Para comprobar el efecto de la carga se realizaron experimentos de viscoelasticidad lineal y barrido de gradientes de soluciones a las que se añadió una sal cuyo catión era el mismo que el del tensioactivo, el bromuro de sodio (NaBr). Se ensayó con concentraciones de NaBr de 0,34, 0,46 y 1,71 g·L⁻¹, que coincidían, en molaridad, con las concentraciones de SDS ensayadas de 0,96, 1,28 y 4,8 g·L⁻¹, respectivamente. Se hizo así para poder comparar las soluciones de SDS con soluciones de NaBr que tuvieran la misma carga. No se observó ningún tipo de separación de fases ni tampoco se vio efecto sobre la viscosidad ni la viscoelasticidad, como se muestra en las **Figs. 4. 6. 16 y 4. 6. 17**. De hecho, se obtienen los mismos resultados que los hallados en ausencia de sal. Por tanto, se concluye que la carga del tensioactivo no tiene ningún efecto sobre el comportamiento fásico ni sobre la reología del sistema.

A medida que crece el número de micelas mixtas porque aumenta la concentración de SDS, disminuye el número de hidrófobos del polímero por micela. Como resultado, llega un momento en que el número de puentes entre ellas disminuye, porque cada vez hay más micelas que prácticamente están formadas por SDS y sólo tienen un grupo hidrófobo del polímero, con lo que no pueden formar puentes. Por eso, las funciones viscoelásticas empiezan a disminuir. A relaciones altas de [SDS] / [HMHEC], se alcanza una situación en la que prácticamente cada grupo hidrófobo del polímero está cubierto por su propia micela. En este momento cada hidrófobo queda aislado del resto y no interactúan entre ellos, la red se ha destruido por completo y el polímero ya no se comporta como asociativo, sino que se comporta como si fuera un polímero hidrofílico. Por eso se observan comportamientos de *Rouse* y *Zimm*, correspondientes a movimientos de cadenas de polímero aisladas en el seno del fluido. Es evidente que, en todas estas interacciones, lo que importa no es la concentración absoluta de SDS, sino la relación entre el número de moléculas de SDS y el número de grupos hidrófobos del polímero. Por eso la destrucción de la red se alcanza antes a concentraciones menores de HMHEC y, debido también a esta razón, las curvas de las **Figs. 4. 6. 13 y 4. 6. 14** se superponen.