

Lezione 06/04

## FLUSSO DILATANTE

Un altro tipo di flusso è rappresentato dal flusso dilatante. Dilatante perché ha un comportamento praticamente opposto a quello del flusso pseudoplastico in quanto, come reogramma (grafico sulle slide), se riportiamo il gradiente velocità in funzione dello sforzo di taglio, otteniamo una curva che sarà inversa rispetto a quella del flusso pseudoplastico.

Il comportamento dilatante significa che nel sistema, in seguito alla sollecitazione, abbiamo un aumento della resistenza al flusso; cioè un aumento di viscosità del sistema perché il gradiente velocità aumenta ma con sforzi di taglio molto maggiori per poter far fluire il sistema. Sono quei sistemi che quando sottoposti ad agitazione, hanno un aumento di volume e quindi di conseguenza, un aumento di consistenza del preparato.

Presentano un comportamento dilatante: delle sospensioni molto concentrate ma che hanno delle particelle solide flocculate con le quali non ci sono interazioni ma che formano dei sedimenti, che in seguito alla riagitazione del sistema, queste particelle nello stato di quiete, tendono a disperdersi; praticamente si nota la formazione di un sedimento e con la riagitazione queste particelle tendono a riandersi in tutto il sistema a quindi il sistema aumenta di viscosità.

Quindi i due flussi (pseudoplastico e dilatante) sono praticamente opposti. Mentre nel flusso pseudoplastico abbiamo una riduzione di viscosità e quindi i sistemi vengono nominati come "**SHEAR THINNING**"; mentre nel flusso dilatante si ha un inspessimento del sistema e prende il nome di "**SHEAR THICKENING**".

Il comportamento dei sistemi dilatanti viene spiegato dal fatto che un sistema dilatante è costituito da particelle che sono ben impacchettate tra di loro, non ci sono delle interazioni tra le particelle e tutte sono separate e bagnate dal solvente e questo gli permette di muoversi abbastanza liberamente, per cui il sistema è abbastanza fluido. Con l'applicazione di uno sforzo di taglio, le particelle tenderanno ad occupare tutto lo spazio a loro disposizione, si ha un'espansione del sistema. Quindi vediamo le particelle che occupano uno spazio maggiore ma nello stesso tempo, però, il solvente che non ha subito nessuna variazione, non riesce a riempire tutti gli spazi che si sono creati tra le particelle e questo crea quindi un certo attrito allo scorrimento che è quello che determina l'aumento della viscosità del sistema.

Poi abbiamo un altro comportamento che è la **TISSOTROPIA**. Noi, fino ad ora, abbiamo visto i sistemi descrivendo solo la curva che deriva dalla sola applicazione della sollecitazione e che quindi viene definita come **UP CURVE** però, poi il sistema, se arrivati ad un certo gradiente di velocità, piano piano riduciamo il gradiente di velocità a cui corrisponderà una riduzione anche dello sforzo di taglio, chiaramente necessario, per far scorrere il sistema; questo tende a riacquistare quelle che sono le sue condizioni iniziali, quindi questo andamento viene descritto da una curva che invece che invece è discendente che viene definita come **DOWN CURVE**. Nel caso dei fluidi newtoniani, chiaramente la **UP CURVE** e la **DOWN CURVE** coincidono, quindi il fluido ritorna al suo stato iniziale. Diverso, invece, può essere il comportamento dei sistemi pseudoplastici e plastici dove la **DOWN CURVE**, generalmente può essere spostata a sinistra rispetto all'**UP CURVE** e questo significa che quando cessa la sollecitazione, si riduce il gradiente di velocità e il sistema tende a riacquistare la sua consistenza iniziale. Questo fenomeno viene appunto detto **TISSOTROPIA**, cioè che corrisponde ad un recupero più o meno lento in funzione del tempo, della consistenza iniziale del sistema che è stata invece persa successivamente a quella che è stata l'agitazione o la sollecitazione applicata. La **TISSOTROPIA** indica una trasformazione di tipo reversibile di tipo **gel-sol-gel** perché si passa da un sistema allo stato di quiete, che si trova in una forma più consistente (quindi gel), in seguito alla



sollecitazione abbiamo una riduzione della viscosità del sistema e quindi si passa ad un sistema sol; poi, con l'interruzione della sollecitazione, il sistema piano piano recupera la sua consistenza e ripassa ad uno stato di gel. Anche se qui, da queste curve vediamo che il sistema non riacquista proprio esattamente quelle che sono le condizioni iniziali ma tende ad avere una consistenza che è leggermente inferiore rispetto a quella di partenza perché comunque la sollecitazione ha determinato la rottura di alcune interazioni e quindi poi non tutte le interazioni si ristabiliscono.

Tra le due curve UP e DOWN, si va a creare un'area (vista nel primo grafico) viene chiamata "**area di Isteresi**" e anche l'ampiezza di questa curva indica quale è l'entità del fenomeno della TISSOTROPIA, perché più è ampio e maggiore sarà anche il tempo di recupero del sistema e avremo anche una maggiore variazione dello stato in cui ritorna il sistema rispetto a quelle che erano le condizioni iniziali.

Il grafico qui accanto riporta la curva di viscosità in funzione del gradiente di velocità. Vediamo quale è il cambiamento di viscosità tra la UP CURVE e la DOWN CURVE: nella UP CURVE abbiamo una riduzione della viscosità poi con il recupero, quindi nella DOWN CURVE, vediamo che abbiamo un ripristino, ovvero un aumento della viscosità che però non ritorna proprio esattamente al valore iniziale. Questo recupero variazione della viscosità è in funzione del tempo e per quanto tempo si mantiene costante. Il valore di viscosità che si raggiunge quando il gradiente di velocità è zero, non è praticamente esattamente uguale a quella che è la viscosità di partenza.

Ricapitolando, i sistemi che si presentano Tisotropici sono costituiti generalmente da particelle asimmetriche e quindi tra le quali si possono più facilmente instaurare dei punti di contatto; per cui si tratta di un sistema che allo stato di quiete, si presenta come un sistema allo stato di gel con un reticolo di tipo tridimensionale che ha una certa rigidità, per cui, poi, applicando la forza, la sollecitazione, queste particelle, tende a rompere i contatti tra le particelle stesse che poi si allineano e si ha un aumento di quella che è la fluidità del sistema ed avviene la trasformazione dallo stato di gel a sol. Quando cessa la forza, ricomincia a riformarsi la struttura, cominciano a ricrearsi i punti di contatto tra le particelle ritornando allo stato di gel. Chiaramente questo non è un processo istantaneo ma dipende dal tempo. Infatti i reogrammi che descrivono la tistotropia, dipendono sia dalla velocità con cui lo sforzo di taglio viene aumentato o diminuito e dal tempo in cui il materiale viene sottoposto ad una certa velocità di scorrimento.

Il comportamento tistotropico è il comportamento che può essere proprio desiderato in una preparazione perché riguarda questi sistemi in cui il sistema deve avere una certa consistenza nel contenitore (consistenza iniziale) però poi deve essere comunque in grado di scorrere, di ridurre la sua consistenza nel momento in cui io lo voglio far fuoriuscire dal contenitore. Applicando in questo caso magari una sollecitazione. Poi il sistema deve ritornare al suo stato di gel e quindi di consistenza iniziale.

## DETERMINAZIONE DELLA VISCOSITA'

La misura della viscosità viene effettuata con appositi strumenti che sono i viscosimetri. Ve ne sono diversi tipi di cui alcuni permettono di valutare la viscosità solo dei flussi newtoniani per i quali va bene l'utilizzo di uno strumento che opera ad un solo gradiente di velocità. Perché lì la viscosità è costante e quindi a qualsiasi gradiente di velocità io la valuto, il livello di viscosità non cambia. Per cui va bene l'utilizzo di un viscosimetro che lavora in un solo punto.

Mentre invece, per i fluidi **non newtoniani**, l'uso di apparecchi che lavorano solo in un punto della curva, mi possono far commettere degli errori, cioè non mi danno la viscosità reale. Per cui ho



bisogno di un apparecchio che mi permette di valutare la viscosità a diversi valori di gradiente di velocità così che io posso costruire quella che è la curva e risalire al tipo di flusso (plastico, pseudoplastico o dilatante e mi permette anche di poter valutare la viscosità in ogni punto.

Ci sono diversi tipi di viscosimetri:

- **VISCOSIMETRO CAPILLARE DI OSTWALD** va bene per i fluidi newtoniani. Si basa sulla velocità di flusso di un liquido attraverso un capillare sotto l'azione di una pressione costante. Viene misurato il quindi il tempo necessario a questo liquido per passare attraverso a due delimitazioni. La viscosità si può calcolare in base alla legge di Poiseuille:

$$\eta = \frac{P \cdot r^4 \cdot \pi \cdot t}{8 \cdot l \cdot V}$$

$r$  = raggio del capillare  
 $l$  = lunghezza del capillare  
 $V$  = volume del liquido che fluisce nel tempo  $t$

$$P = h g d$$

$P$  rappresenta la pressione idrostatica (pressione esercitata sul liquido presente nel capillare) ed è data a sua volta da  $h$  che rappresenta la differenza di altezza nel liquido nei due rami del capillare;  $g$  è l'accelerazione di gravità e  $d$  la densità del liquido.

$T$  è il tempo che viene misurato.

$$\eta = \frac{g \cdot h \cdot r^4 \cdot \pi}{8 \cdot l \cdot V} dt$$

$$\eta = k dt$$

La viscosità assoluta non si determina facilmente quindi si preferisce valutare la **viscosità relativa** rispetto ad un liquido di riferimento come l'acqua.

$$\eta_1 = \frac{d_1 \cdot t_1}{d_2 \cdot t_2} \eta_2$$

$$\eta_1 = k d_1 t_1$$

$$\eta_2 = k d_2 t_2$$

Per viscosità:  
0,4 → 16000 cP

Possiamo sostituire a  $P$  i valori che abbiamo visto nell'altra equazione e racchiudendo in un'unica costante tutti i termini che sono costanti, ottengo la viscosità  $\eta = k$  (tutte le costanti)  $dt$ .

Questo metodo viene utilizzato per valutare la viscosità relativa o meglio, si può valutare la viscosità del liquido in esame rispetto ad un liquido di riferimento che in genere è l'acqua che ha densità e viscosità pari a 1 e sono quindi noti. Si mettono in relazione le due viscosità ( $\eta_1$ ;  $\eta_2$ ).

Questo tipo di viscosimetro va bene per range di viscosità che vanno da 0.4- 16000 centiPois, quindi per liquidi poco viscosi comunque.



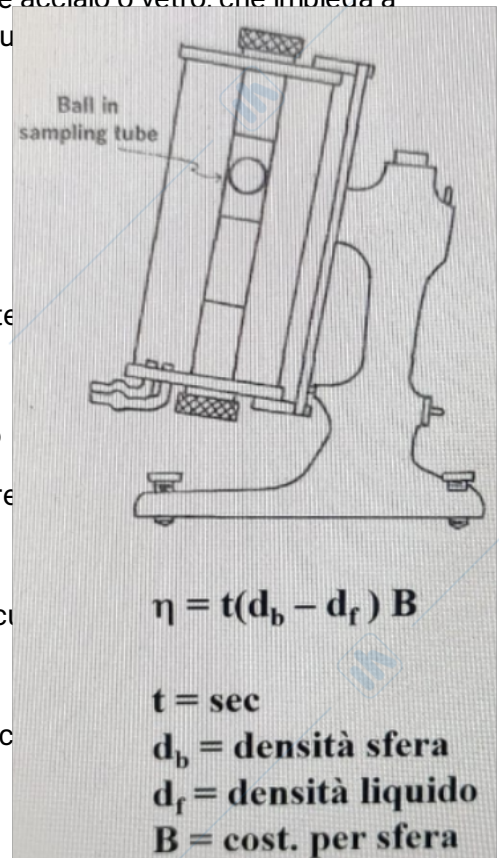
- **VISCOSIMETRO DI HOPPLER A CADUTA DI SFERA (ACCIAIO)**

Qui abbiamo un range un po' più ampio che va da 0,5- 200000 Pascal.

Anche in questo caso si misura sempre un tempo; quindi si basa su quello che è il tempo che impiega una sfera che è fatta di materiale noto, in genere acciaio o vetro, che impiega a scendere lungo un tubo verticale in cui viene inserito il liquido che viene mantenuto ad una certa temperatura.

Lo strumento quindi è fatto da un tubo interno che viene riempito di liquido, questo è circondato da una camicia termostatica che quindi mantiene la temperatura costante.

Inizialmente la sfera si trova sul fondo, poi, il viscosimetro viene ruotato, per cui la sfera passerà alla parte superiore e poi si valuta anche il tempo che la sfera impiega a percorrere un certo tratto. Naturalmente la velocità con cui questa sfera cade all'interno di questo tubo sarà inversamente proporzionale alla viscosità del campione con cui più è viscoso e più lenta sarà la caduta.



La viscosità si può calcolare attraverso questa equazione.

La misura viene ripetuta almeno per 3 volte per poter fare una media di valori. Questo metodo va bene se il tempo misurato è superiore a 30 s altrimenti si rischia di commettere degli errori nella misura.

Anche questo adatto per i fluidi newtoniani.

- **VISCOSIMETRI ROTATIVI**

Adatto per i fluidi Non-Newtoniani (esempio viscosimetro "cup e bob") che è costituito da un cilindro. Questo cilindro ha un determinato raggio, ha questo contenitore, e all'interno del contenitore, che contiene il campione, viene immerso un altro cilindro ruotante. La rotazione riguarda o il cilindro rotante interno oppure può ruotare il contenitore.



La rotazione viene effettuata con un certo valore di velocità per raggiungere un certo gradiente di velocità e per arrivarci, contemporaneamente aumenterà la forza torcente che mi permette di raggiungere il gradiente di velocità in base a quella che è la viscosità del campione, perché più è viscoso, maggiore sarà la forza torcente necessaria. Sia il contenitore dove viene posto il campione che il cilindro rotante hanno delle misure ben precise; quindi abbiamo il raggio e l'altezza del campione che viene posto nel contenitore ed infatti la viscosità si può calcolare secondo la seguente equazione:

$$\eta = \frac{1}{\omega} \left( \frac{M}{4\pi h} \right) \left( \frac{1}{R_A^2} - \frac{1}{R_B^2} \right)$$

$\omega$ : velocità angolare

**M**: momento della forza di torsione

- **CONO PIATTO**: è un altro tipo di viscosimetro rotativo che presenta un funzionamento simile al precedente ma invece di avere un contenitore dove viene posto il campione, abbiamo un piatto rotante ed il campione viene posto al centro di questo piatto. Su questo piatto viene posto un cono che, anche in questo caso o è il cono che ruota o è il piatto che ruota. La rotazione ha una velocità variabile ed il campione viene deformato nello spazio tra il piatto ed il cono e quindi la rotazione sarà influenzata dalla viscosità del campione ed anche in questo caso si può costruire il reogramma con i vari valori. Con questo principio lavora il viscosimetro di Brookfield molto diffuso.

**MODIFICATORI REOLOGICI**: ingredienti utilizzati per modificare quelle che sono le caratteristiche, le proprietà reologiche di un sistema. Quelli idrofili sono costituiti da polimeri solvabili o solubili in acqua che si possono distinguere in base alla loro natura:

1. POLIMERI NATURALI
2. POLIMERI NATURALI MODIFICATI (CELLULOSE)
3. POLIMERI O COPOLIMERI VINILICI
4. POLIMERI CARBOSSIVINILICI
5. POLIMERI ACRILICI

#### Polimeri lipofili

6. ESTERI DI ACIDI GRASSI MODIFICATI
7. ANIDRIDI SILICHE E OSSIDI (la silice può essere sia idrofila che lipofila )
8. SILICATI ALCALINO- TERROSI (argille).



## POLIMERI NATURALI

Sono quelli che hanno una richiesta maggiore anche per mantenere una certa naturalità al prodotto. Tra questi polimeri abbiamo le gomme, tra cui la

- **gomma arabica** (Acacia senegal gum). È un polimero di natura polisaccaridica, è costituita da Sali dell'acido arabico che possono essere di Ca Mg e K. Per il suo utilizzo va tenuto conto che i Sali di Ca e Mg non vanno bene per i saponi alcalini in quanto farebbe precipitare il sapone. La gomma arabica può essere utilizzata sia come agente sospendente per la stabilizzazione di particelle (sospensioni) oppure come sostanza filmogena, ad esempio nelle lozioni per capelli.
- **Gomma Adragante** (Astragalus gummifer gum). E' sempre un polimero di natura polisaccaridica. Nella gomma dragante si distinguono 2 frazioni: **Dragantina** (30-40%) che è la porzione solubile in acqua; **Bassorina** che è la frazione insolubile in acqua però ha la capacità di solvatarsi a contatto con l'acqua e questo porta alla formazione di gel e quindi della viscosizzazione del sistema. Viene utilizzato come agente sospendente nelle soluzioni, emulsioni, per i gel, dentifrici e fondo tinta, servono proprio per legare i pigmenti per migliorarne l'omogeneizzazione nei prodotti per il make-up.
- **Gomma Guar e gomma Carruba** (Cyamopsis tetragonoloba gum, Ceratonia siliqua gum): polimeri di natura polisaccaridica non idrofili e di natura non- ionica. Queste due gomme vengono trattate insieme poiché hanno la composizione molto vicina in quanto sono costituite da due zuccheri: mannosio che costituisce lo scheletro sulla catena principale del polimero e poi abbiamo dei residui di galattosio legati al mannosio che formano le ramificazioni del polimero.

Le due gomme variano solo per il rapporto che c'è tra galattosio e mannosio che è 1:3 nella gomma Guar ed 1:4 nella gomma carruba.

Queste due gomme danno dei sistemi che sono molto viscosi infatti sono polimeri che hanno altissime viscosità infatti mi basta una quantità come 1,5% per ottenere una viscosità di 8000 milliPascal /s che è una buona viscosità.

Non sono adatti ad esempio, per la sospensione, per disperdere i pigmenti. Nel caso della **gomma Guar** esistono anche visi derivati semisintetiche sono stati modificati con l'introduzione di alcuni gruppi,

Come la gomma guar cationica che è stata ottenuta introducendo nella struttura un gruppo ammonico quaternario. Quindi, essendo cationica si può legare facilmente alla cheratina, infatti viene usata molto spesso nei prodotti per capelli, come agente condizionante e filmogeno.

## PECTINE E PECTATI

Polimeri naturali. Sono i polimeri caratteristici presenti nei succhi di frutta, sono di natura



polisaccaridica ma sono Anionici. Sono degli esteri parziali dell'acido poligalatturonico. Sono anionici perchè nella struttura sono presenti residui dell'acido galatturonico che presentano il carbossile libero che poi si trova ionizzato ed assume una carica negativa e poi altri residui dove il gruppo carbossilico è esterificato con il metile e sono dei metilesteri. Anche le pectine sono in grado di dare un'elevata viscosità e vengono impiegati come sospendenti, agenti emulsionanti ( stabilizzanti di emulsioni) e nei dentifrici.

### AMIDO E AMIDI MODIFICATI

E' sempre un polimero naturale di natura polisaccaridica derivato dal glucosio e da qui si possono distinguere diversi amidi in base alla pianta da cui deriva ( grano, riso, mais, patate) come nome INCI lo troviamo con il nome della piante e l'aggiunta di starch.

I vari amidi si differenziano tra di loro in base alle dimensioni dei loro granuli in cui le dimensioni maggiori le abbiamo nell'amido di patata che raggiunge almeno i 100  $\mu\text{m}$ ; quelli più piccoli sono quelli dell'amido di riso che sono intorno ai 5  $\mu\text{m}$  . Questo porta ad avere dei sistemi con delle caratteristiche un po' diverse, anche in termini di viscosità. L'amido è una sostanza insolubile in acqua a freddo ma si solvata in acqua a caldo, quindi con la solvatazione si ha la sua gelificazione. Infatti l'amido in particolare è utilizzato per ottenere il glicerolato d'amido dove la gelificazione avviene con un sistema acqua- glicerina.

Uno degli inconvenienti che può presentare l'amido è che si tratta che è un polimero facilmente aggredibile da microrganismi quindi è la conservazione del prodotto che può creare qualche problema.

Sono stati ottenuti anche gli amidi modificati attraverso sistemi semisintetici, sfruttando la reattività degli ossidrilici presenti sulla molecola del glucosio e quindi attraverso le reazioni di ossidazione, eterificazione, esterificazione; queste trasformazioni hanno permesso di ottenere delle sostanze che poi variano in base alle loro caratteristiche e alle loro proprietà viscosizzanti.

### CARRAGENINE

Polimeri naturali di natura polisaccaridica, vengono ottenute dalle alghe rosse tra cui: **muschio d'irlanda** o **Lichen Carraghen**. **Condrus Crispus** o **Carrageenan** rappresentano il nome INCI in cui vengono inserite le carragenine. Anche in questo caso si tratta di polimeri di natura anionica e tale carattere è dovuto alla presenza dei gruppi solforici  $\text{SO}_3^-$  . Di carragenine sono noti diversi tipi che si differenziano per la loro composizione e dei vari gruppi funzionali i cui vari tipi sono stati denominati con le lettere " K,  $\lambda$ , j,  $\mu$ (iota)" e vengono impiegate in diversi tipi di prodotti: per aumentare la viscosità in alcuni prodotti per capelli, da barba e dentifrici.

### AGAR- AGAR

Prodotto sempre di derivazione dalle alghe rosse della specie gelidium. Di natura polisaccaridica, è noto per l'utilizzo nella parte microbiologica soprattutto per l'ottenimento di terreni di coltura. E' un forte gelificante di origine naturale per cui può dare gel di elevata consistenza anche in basse concentrazioni. Viene distinto di 2 porzioni: **Agarosio** che è il composto neutro che costituisce l'agar e l'**agaropectina** polisaccaride di natura anionica per la presenza di gruppi solfato.



## ALGINE E ALGINATI

Polimeri sempre di derivazione dalle alche di natura polisaccaridica, derivati dell'acido alginico che è costituito da blocchi di acido glucuronico e acido mannuronico legati tra loro attraverso legami alfa 1,4. Gli alginati hanno la caratteristica di gelificare in presenza cationi particolari come il Ca.

Gli alginati derivano dalle alghe brune, in particolare dalla Laminaria, dal Fucus e come INCI le possiamo trovare come Algin o potassium alginate se sono sottoforma di Sali di potassio. La loro caratteristica è che sono sensibili a bassi valori di pH perché precipitano. Questo soprattutto quando si trovano in presenza di Sali come alginato di sodio, potassio o di ammonio; poi esiste anche un alginato di propilenglicol che risulta più resistente anche a pH acido.

Anche gli alginati si possono utilizzare in vari tipi di prodotti per aumentare la viscosità: lozioni, emulsioni, dentifrici shampoo e geli.

## GOMMA XANTHAN

Polimero di natura polisaccaridica. E' un prodotto di derivazione biotecnologica perché deriva dalla fermentazione del glucosio da parte di questo microrganismo che è lo **xanthomonas campestris**. La struttura di questa gomma è un po' più complessa poiché presenta 3 tipi di molecole: glucosio, mannosio e acido glucuronico. Il glucosio costituisce la catena principale a cui sono legate delle ramificazioni. Questa gomma conferisce elevata viscosità e viene impiegato come viscosizzante, sospendente, stabilizzante di lozioni, dispersioni, emulsioni e paste dentifricie.

## ACIDO IALURONICO

Di natura polisaccaridica. Il monomero che costituisce l'acido ialuronico è un disaccaride costituito da acido glucuronico ed N- Acetilglucosammina. L'acido glucuronico è anche un costituente del nostro organismo, lo troviamo nella pelle, nel liquido sinoviale e costituisce i glicosamminoglicani nella pelle che conferiscono elevata elasticità e ne garantiscono l'idratazione.

E' un polimero dotato di caratteristiche quali:

**elevata tollerabilità,**

**biocompatibilità**

**biodegradabilità**

è un ottimo polimero con buone capacità di assorbire acqua, di gelificare con l'acqua perché è in grado di assorbire delle quantità molto elevate di acqua. L'acido ialuronico lo troviamo spesso nelle formulazioni, non tanto utilizzato per lo scopo di formare il gel ma lo troviamo in genere come sostanza funzionale come idratante per migliorare l'idratazione cutanea.

## CHITOSANI



Sono derivati dell' N-acetilglucosammina. Sono dei polimeri che si ottengono per parziale (intorno al 75-85%) deacetilazione della chitina che rappresenta il componente principale dell'esoscheletro dei crostacei, per cui, i chitosani, rappresentano dei polimeri ottenuti da materiali di scarto. Sono polimeri di natura cationica per la presenza di gruppi amminici a pH acidi si presentano protonati. In conseguenza di questo sono dei polimeri che hanno delle proprietà adesive che si possono legare bene sia sulle membrane cellulari che sulla pelle. Vengono usate anche nel settore farmaceutico come antiacidi, antiulcera, proprio per la carica positiva, sono protettori della mucosa gastrica perché tendono a stratificarsi formando un film protettivo, inibiscono l'adesione batterica a livello vaginale e buccale, sono ipocolesterolemizzanti i chitosani hanno buone caratteristiche per l'utilizzo come polimeri perché sono biocompatibili, biodegradabili, hanno potere viscosizzante, filmogeno, chelante bioadesivo e antibatterico.

### DERIVATI SEMISINTETICI DELLA CELLULOSA

La cellulosa è un derivato del glucosio ma a differenza dell'amido, le molecole del glucosio sono legate da un legame  $\beta$ -1,4. La cellulosa è una sostanza insolubile in acqua dovuto alla formazione dei legami a ponte d'H tra gli OH sia di molecole adiacenti che all'interno della stessa molecola che quindi non rende disponibili gli ossidrili per l'interazione con l'acqua. Quindi la cellulosa viene utilizzata come tale: la cellulosa microcristallina che è stata ridotta in piccole particelle che tendono ad essere solvate più facilmente. Altrimenti abbiamo i derivati della cellulosa che sono stati ottenuti sfruttando la reattività degli ossidrili, principalmente attraverso reazioni di eterificazione per cui poi abbiamo diversi tipi di derivati di cellulosa che si differenziano per quello che viene definito il GMS (grado medio di sostituzione) che si riferisce al grado medio di ogni molecola di glucosio perché ogni glucosio ha 3 ossidrili che possono essere sostituiti. Inoltre, i polimeri si differenziano per il loro grado di polimerizzazione GMP. Aumentando il grado di sostituzione si ha una diminuzione della viscosità del polimero perché se si sostituiscono tutti gli ossidrili, hanno meno possibilità di interazione con l'acqua e quindi il grado medio di sostituzione è quello che determina la capacità gelificante dei derivati della cellulosa. I derivati della cellulosa sono tutti Non Ionici, ad eccezione della **carbossimetil cellulosa** che è di natura anionica. La carbossimetil cellulosa non è compatibile con sistemi cationici, mentre invece, tutti gli altri derivati sono compatibili con tutti gli altri sistemi di tipo anionico, cationico e non ionico.

**Metilcellulosa:** è il metiltere della cellulosa in cui gli ossidrili sono stati eterificati con gruppi metile per trattamento con clorometano. Le proprietà che presenta la cellulosa sono: colloidale protettore, fattore di consistenza, stabilizzante di emulsioni, agente sospendente, disperdente e legante

**ETILCELLULOSA** al posto del metile abbiamo un etile. Ha proprietà filmogene, infatti spesso è un polimero che troviamo nella composizione degli smalti per unghie, possiamo trovarlo in altri prodotti come fissatori per capelli e rossetti.

**ETILMETILCELLULOSA** sono eteri misti. E' un gelificante, viscosizzante, può stabilizzare le emulsioni-gel.



**IDROSSIETILCELLULOSA** la sua struttura viene ottenuta attraverso l'inserimento di gruppi 2-idrossi etilici e questa trasformazione avviene attraverso il trattamento con l'ossido di etilene. Ha una particolarità per quanto riguarda il grado di sostituzione perché, in questo caso, si tende a parlare più di sostituzione molare perché, praticamente l'introduzione di questo gruppo idrossi Etilico mi porta ad avere alla fine della catena la presenza sempre di un ossidrile che è reattivo a cui si possono attaccare ulteriori molecole di gruppi ossido- metilene e questo porta ad avere un allungamento della catena. In questo caso si fa la sostituzione molare perché si intende il numero di moli di ossido-etilene che sono stati inseriti per ogni mole di polimero. Aumentando la sostituzione aumenta la idrosolubilità poiché questi ossidrili sono in grado di reagire con l'acqua e formare legami ad H aumentando la solubilità. Invece la viscosità che si può ottenere è in funzione del grado di polimerizzazione, per cui abbiamo delle idrossimetil cellulose che sono a bassa, media ed alta viscosità. Si può utilizzare come gelificante, viscosizzante per azione filmogena. Inoltre, un'altra caratteristica è che è stabile in un alto range di pH 2-12 ed è poco sensibile agli elettroliti.

**IDROSSIPROPILCELLULOSA** sono legati dei gruppi idrossipropilici; esiste in vari tipi di viscosità: bassa media ed alta. La particolarità che ha l'idrossimetilcellulosa è che combinata con altri polimeri si può avere un comportamento diverso, perché ad esempio in miscela con polimeri anionici come la carbossimetilcellulosa si ha un aumento di viscosità, mentre in miscela con i non ionici la viscosità tende a ridursi perché si riducono le interazioni.

**IDROSSIPROPILMETILCELLULOSA** anche questo è un polimero misto e si ottiene per trattamento con l'ossido di propilene. Anche qui si possono avere dei polimeri che possono variare in funzione dei rapporti di presenza fra i gruppi metilici ed i gruppi idrossipropilici e questo fa variare quelle che sono le caratteristiche del polimero. L'idrossimetilcellulosa si può impiegare come sospendente, filmogeno, viscosizzante e gelificante.

**CARBOSSIMETILCELLULOSA** L'unico esponente delle cellulose che è di natura anionica

Nome INCI: cellulose gum

Questa si ottiene per trattamento con acido monocloroacetico che si lega ad alcuni ossidrili presenti sulla struttura della cellulosa. E' il carbossile che viene introdotto che da la natura anionica al derivato.

Della carbossimetilcellulosa si possono avere vari polimeri che variano le loro caratteristiche in funzione del grado di media sostituzione e del PM.

## **POLIMERI DI SINTESI completamente sintetici.**

### **ALCOLI POLIVINILICI (PVA)**

Si ottengono per alcolisi dell'acetato di polivinile. Anche in questo caso si possono ottenere dei polimeri di diversa natura poiché l'idrolisi dell'acetato di vinile può essere parziale o totale, per cui si possono avere dei polimeri parzialmente idrolizzati in cui nello scheletro del polimero avremo sia la presenza di gruppi esterei che gruppi OH liberi e quelli sono meno solubili in acqua, sono anche meno viscosi e più filmogeni. Poi abbiamo quelli che sono totalmente idrolizzati ed hanno solo la presenza di gruppi OH e che quindi poi variano, per quanto riguarda la viscosità si possono trovare a



bassa, media, alta o altissima viscosità. La presenza dell'acetato è responsabile delle caratteristiche di durezza elasticità ed idroresistenza del film dopo idrolisi. Il loro impiego viene usato nelle maschere filmogene, creme barriera e shampoo.

### **POLIVINILPIRROLIDONE (PVP)**

POLIMERO DERIVATO dall' N-vinilpirrolidone. Abbiamo diversi tipi di polimeri che variano per il loro PM e questo comporta anche una variazione a livello della viscosità. Le proprietà sono quelle di essere un legante e fissante dei pigmenti nei fondotinta, mascara, ombretti, linears e negli shampoo per sostenere la schiuma. Derivati del polivinilpirrolidone possono essere dei COPOLIMERI come il POLIVINILPIRROLIDONE-POLIVINILACETATO (PVP/PA). In questo caso ci sono dei polimeri che si differenziano per il rapporto polivinilpirrolidone e polivinilacetato; er cui se prevale il polivinilpirrolidone abbiamo dei polimeri che sono più idrosolubili. Se invece prevale il polivinilacetato, essendo il componente più idrofobico, otteniamo dei polimeri che sono meno solubili in acqua ma sono magari solubili in alcol però sono rispetto al pvp meno igroscopici. Questi copolimeri lasciano anche in questo caso un film trasparente, sono filmogeni, per l'evaporazione dell'acqua. Vengono impiegati in cosmetici decorativi e fissatori per i capelli, nelle lacche (meno sensibili all'umidità), come stabilizzanti di emulsioni. Altri esempi di copolimeri possono essere:

### **COPOLIMERI PVP/ ACIDO ACRILICO**

La presenza dell'acido acrilico consente di inserire sulla molecola un gruppo carbossilico che con successiva neutralizzazione si ottengono delle strutture filmogene resistenti all'umidità ed impiegate in alcuni prodotti per capelli.

### **COPOLIMERO METILVINILETERE-ANIDRIDE MALEICA**

Impiegato per ottenere gel e per la viscosizzazione di emulsioni. Idrolizzando o esterificando la struttura si possono ottenere dei polimeri; in cui una parte del polimero è costituita da monomeri che hanno gli OH liberi che hanno sempre proprietà filmogene utilizzato per prodotti per capelli come lacche e lozioni.

La combinazione di 3 tipi di monomeri può dare i TERPOLIMERI.

Un esempio di terpolimero può essere quello con PVP- Acido acrilico- Estere acrilico. Per la presenza dell'estere dell'acido acrilico mi porta ad avere una componente idrofobica con un maggior potere fissante nelle lacche per capelli.

### **POLIMERI ACRILICI**

E' una grandissima famiglia di polimeri che comprende sia omopolimeri che copolimeri che possono essere derivati da: acido acrilico, acido crotonico, acido metacrilico, acido dimetacrilico, acido vinilacetico. I copolimeri possono essere ottenuti accoppiando gli omopolimeri con acetato di vinile, di etile, butile etc. la struttura che caratterizza i polimeri acrilici è formata da uno scheletro principale a cui sono legati dei gruppi carbossilici liberi o esterificati ed inoltre, alla catena principale possono essere legati altri gruppi alchilici. La caratteristica che hanno questi polimeri è che per la loro viscosizzazione necessitano della neutralizzazione dei gruppi carbossilici liberi. Con la neutralizzazione si determina la ionizzazione del gruppo carbossilico quindi questo comporta di avere una carica negativa sui gruppi carbossilici che tenderanno a respingersi avendo carica uguale.



Questo determinerà la distensione delle catene del polimero e producendo la formazione di un reticolo e la gelificazione del sistema.

**POLIMERI CARBOSSIVINILICI** quindi acrilici, sono noti con il nome di **CARBOMER**.

Ne esistono di diversi tipi che si differenziano per il PM e la viscosità. Gli ULTREZ- 10, 20, 21 sono quelli di ultima generazione.

Si differenziano anche per il processo con cui sono stati ottenuti, in particolare per i solventi utilizzati per la polimerizzazione, perché inizialmente si utilizzavano solventi come il benzene fino a passare a solventi che sono più tollerati che sono meno tossici del benzene. Inoltre variando alcune condizioni della polimerizzazione sono stati ottenuti questi polimeri anche con strutture più o meno ramificate, reticolate, che fanno cambiare anche quella che è la capacità viscosizzante. Migliorando anche il processo di polimerizzazione sono stati ottenuti dei polimeri più facilmente disperdibili in acqua. La caratteristica del carbomer è quella di dare dei gel trasparenti e può essere utilizzato come viscosizzante emulsionato in acqua. Per quanto riguarda la neutralizzazione, può essere fatta da diversi tipi di basi, usando sia basi inorganiche come NaOH diluita al 10% oppure si possono utilizzare le basi organiche dove quella più utilizzata è la Tri-etanol-ammina. Per ottenere i gel ne bastano anche delle basse concentrazioni (0,25-2%), al 2% si ottengono dei gel che sono molto molto consistenti. Sono gel molto stabili ma possono essere sensibili agli elettroliti. La loro viscosizzazione è influenzata dal pH, il massimo della viscosità la raggiungiamo intorno a pH 6, quando diventa alcalino torna a ridursi.

Per quanto riguarda il comportamento reologico, sono presenti delle caratteristiche plastiche in quanto richiedono di raggiungere un certo valore di Tau, cioè di limite di scorrimento per cominciare a scorrere.

Sempre di natura acrilica sono gli additivi reologici con proprietà emulsionanti per la preparazione di emulsioni-gel. Troviamo degli alchil acrilati.

Troviamo il Carbopol che ha come nome inci acrylates/C10-30.

Sepigel che è una poliacrilammide.

Per quanto riguarda gli agenti gelificanti abbiamo anche dei derivati organici, tra i quali abbiamo i Silicati di Al e Mg, sono delle argille che danno delle dispersioni di tipo argilloso, utilizzate soprattutto nelle dispersioni per maschere, o per stabilizzare emulsioni o nelle paste. Ci possono essere diversi tipi di argille che si differenziano per la loro struttura, ma fondamentalmente si tratta di strutture lamellari.

**SILICATI DI Al e Mg**

**Modificatori reologici di derivazione minerale**  
Danno dispersioni opache di tipo argilloso.

<b>Bentonite</b>	<b>→</b>	<b>silicato idrato di Al</b>	
<b>Attapulgate</b>	<b>→</b>	<b>silicato idrato di Mg</b>	
<b>Sepioliti</b>	<b>→</b>	<b>silicato idrato più ricco di Mg più potere assorbente</b>	
<b>Ettoriti</b>	<b>→</b>	<b>silicato di Mg e Al</b>	
<b>Montmorillonite:</b>		<b>costituita da lamine formate da due strati tetraedrici (silice) e uno strato ottaedrico (allumina)</b>	

**H<sub>2</sub>O penetra tra le lamine provocando un effetto di rigonfiamento**

Il maggiore potere assorbente per l'acqua, è proporzionale al contenuto di Mg; maggiore è il Mg maggiore è il potere assorbente.

Si tratta di prodotti molto idrofili capaci di rigonfiarsi in acqua e formare delle sospensioni e per esempio, i silicati danno dei sistemi che hanno caratteristiche tissotropiche.

### LIPOGELIFICANTI

Sono sostanze in grado di gelificare gli oli e tra questi abbiamo:

**-Olio di ricino idrogenato** è una base di acido ricinoleico ed è un derivato di un trigliceride che conditene l'acido 12-idrossi-stearico. Ha la capacità di formare in presenza lipidi una struttura reticolata tridimensionale dove vengono intrappolati i lipidi, formando una struttura gelificata.

**-Stearati di Al e Mg** possono avere sia capacità gelificanti degli oli e stabilizzanti per le emulsioni acqua in olio.

**-Silici.** Le silici possono essere distinte in silici Pirogeniche o Precipitate perché varia quello che è il processo di ottenimento. Le pirogeniche sono sottoposte ad una Pirolisi mentre la precipitata viene ottenuta per trattamento con acidi dove precipitano queste particelle di silice ed in base al processo si possono ottenere delle silici che hanno delle particelle di dimensioni diverse. Nella precipitata le particelle possono avere una struttura più o meno porosa, più o meno ricca di spazi interni dove saranno alloggiati i liquidi. Anche qui avremo poi la silice anidra e la silice idrata. La silice anidra permette di gelificare i liquidi lipofili; quella idrata ci permette di gelificare i sistemi idrofili. Nella pirogenica si vengono a formare delle particelle che hanno in superficie dei gruppi silanolic ( $\text{SiOH}$ ) che con gli ossidrili liberi hanno caratteristiche idrofile. Se i sistemi silanolic vengono eterificati ottengo delle silici di natura idrofobica. Inoltre anche le silici hanno un comportamento tissotropico.

**CERA BELLINA** è un altro gelificante. Si tratta di cera d'api che è stata eterofilizzata attraverso l'introduzione di una catena di poliglicerolo, 3 moli di glicerina. Ha azione sia lipogelificante che emulsionante di tipo acqua in olio formando dei cristalli liquidi.



**BENTONE** è ettorite trasformata attraverso l'introduzione di un sale d'ammonio quaternario che contiene catene alchiliche lunghe C16-18 che fanno aumentare il carattere lipofilo della sostanza per cui il bentone è in grado di gelificare gli oli e si può utilizzare anche per stabilizzare le emulsioni di tipo acqua-olio. L'aspetto del lipogel che si ottiene dipende molto da quelle che sono le caratteristiche degli oli perché, con oli apolari si ottengono gel solidi e plastici; se si usano come oli gli esteri, si ottengono dei gel friabili; se si usano i trigliceridi si ottengono dei gel che hanno una struttura più filante ed un po' più molle.

