



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Síntesis y caracterización de un modificador reológico acrílico asociativo

Tesis como Requisito para Obtener el Grado de:

Maestro en Ciencias de Materiales

Presenta:

Ing. Alejandro Faudoa Arzate

Directores:

Dr. Erasto Armando Zaragoza Contreras

M. en C. Manuel Román Aguirre

Chihuahua, Chihuahua.

Septiembre 2009

Síntesis y caracterización de un modificador reológico acrílico asociativo

*Dedico este trabajo en memoria de
mi madre, Alicia Arzate, a quien
siempre llevaré en mi corazón.*

TE EXTRAÑO.

AGRADECIMIENTOS

A mi ángel, Alicia, por haberme apoyado en los momentos difíciles y quien siempre me animó a cumplir mis sueños, te amo madre.

A mi linda esposa Rebeca, por compartir conmigo un sueño

A mi padre, Víctor, mi mejor amigo, guía y mentor.

A mis hermanos, Arcelia y Víctor, por su cariño, apoyo y comprensión

A CONACYT y a CIMAV, por haberme brindado la oportunidad de lograr mi superación académica.

A mis asesores, Dr. Erasto Armando Zaragoza Contreras y M. en C. Manuel Román Aguirre, por todos los conocimientos que compartieron conmigo y por su valioso tiempo dedicado a este trabajo de tesis.

A Ing. Claudia Hernández, Ing. Mónica Mendoza y a la M. en C. Erika López por su disponibilidad y su trato siempre amable

A todos los doctores, que durante el transcurso de mi maestría compartieron conmigo su enseñanza.

A mis amigos, en especial al Ing. Rafael Chávez, por su apoyo, colaboración y consejos en esta etapa de mi vida.

ÍNDICE TEMÁTICO

Resumen	1
I. Capítulo 1: Introducción	2
I.1. Introducción	4
I.1.1. Revisión bibliográfica	4
I.2. Justificación	5
I.3. Hipótesis	8
I.4. Objetivos	9
I.4.1. Objetivo general	9
I.4.2. Objetivos particulares	9
II. Capítulo 2: Marco Teórico	10
II.1. Teorías del espesamiento	11
II.1.1. Entrecruzamiento de cadenas	11
II.1.2. Puentes entre partículas	12
II.1.3. Puentes entre micelas	13
II.2. Espesantes Asociativos	14
II.2.1. Polioxietilenos hidrofóbicamente modificados	15
II.2.2. Modificados Hidroxietil celulosa hidrofóbicamente modificada	17
II.2.3. Espesantes acrílicos asociativos	19
III. Capítulo 3: Metodología experimental	21
III.1. Materiales	22
III.2. Síntesis de agente reológico	22
III.3. Síntesis del látex	22
III.4. Técnicas de Caracterización	23
III.4.1. Espectrometría de infrarrojo	23
III.4.2. Reometría rotacional	23
IV. Capítulo 4: Resultados y discusión	24
IV.1. Reacción química	25
IV.2. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	26
IV.3. Caracterización reológica	30

IV.3.1. Viscosidad	30
IV.3.2. Tixotropía	33
IV.3.3. Agentes reológico industriales	39
IV.4. Modelo de espesamiento	42
V. Capítulo 5: Conclusiones	45
<hr/>	
V.1. Síntesis agente CIMAV	46
V.2. Espectros de infrarojo	46
V.3. Conclusiones reológicas	47
V.3.1. Viscosidad	47
V.3.2. Tixotropía	47
V.4. Expectativas	48
V.5. Recomendaciones	48
Literatura citada	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Curva de viscosidad v/s esfuerzo de corte características de una pintura	8
Figura 4.1.	Espectros FTIR.- A) ácido poliacrílico, B) nonil fenol y C) agente reológico	26
Figura 4.2.	Espectro de FTIR.- A) Agente Reológico CIMAV B) 5251322 C) Acrysol TT-935	28
Figura 4.3.	Espectro de FTIR, A) Látex 100% BA, B) Látex 80%BA-20%St, C) Látex 70%BA-30%St, D) Látex 60%BA-40%St, E) Látex 50%BA-50%St..	29
Figura 4.4.	Viscosidad sin agente reológico	30
Figura 4.5.	Viscosidad con 1% de agente reológico	31
Figura 4.6.	Viscosidad con 2.5% de agente reológico.	31
Figura 4.7	Viscosidad máxima v/s % de agente reológico	33
Figura 4.8.	Área tixotrópica sin agente reológico.	35
Figura 4.9.	Área tixotrópica con 1% de agente reológico	36
Figura 4.10.	Área tixotrópica con 2.5% de agente reológico	37
Figura 4.11.	Área v/s % de agente reológico.	38
Figura 4.12	Comparación de viscosidades, Agente CIMAV v/s TT935 v/s 5251322	40
Figura 4.13	Área tixotrópica de látex 70%BA-30%ST. (A) 1% agente reológico TT935, (B) 2.5% agente reológico TT935	41
Figura 4.14	Área tixotrópica de látex 70%BA-30%ST. (A) 1% agente reológico 5251322, (B) 2.5% agente reológico 5251322	41
Figura 4.15.	Comparación de las áreas tixotrópicas	42
Figura 4.16	Microestructura de polímeros HASE bajo diferentes esfuerzos	43
Figura 4.17.	Modelo Propuesto para el agente reológico CIMAV	44

ÍNDICE DE ESQUEMAS Y TABLAS

Esquema I	Representación grafica del mecanismo de espesamiento.	15
Esquema II	Estructura de los sistemas HEUR.	16
Esquema III	Mecanismo de espesamiento de los sistemas HEUR	16
Esquema IV	Obtención de celulosa alcalina.	17
Esquema V	Estructura de una molécula de HMHEC.	18
Esquema VI	Interacción entre las partes hidrófobas con las partículas de látex y la red tridimensional obtenida	18
Esquema VII	Partes de un agente reológico HASE	19
Tabla 4.1	Resumen de los resultados de viscosidad obtenidos en el reómetro	32

RESUMEN

La creciente conciencia ambiental, está llevando a la industria a encontrar tecnologías más amigables, con menor contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Una alternativa, es la utilización de recubrimientos base agua; sin embargo, esta nueva tecnología trae consigo una serie de dificultades para controlar las propiedades reológicas. Actualmente, existen agentes reológicos asociativos los cuales ayudan a minimizar la reología de esta nueva tecnología. En este trabajo de tesis se reporta la síntesis y caracterización de un agente reológico acrílico asociativo, fabricado por medio de una esterificación parcial, a partir de ácido poliacrílico y nonilfenol polietoxilenado. Para probar el agente reológico se sintetizaron látex estiren-acrílicas. Se emplearon diversas técnicas de caracterización, tales como: espectrometría de infrarrojo y reometría rotacional. Los resultados mostraron factibilidad de fabricación y un aumento considerable en las propiedades reológicas.

CAPITULO I.

Introducción

I.1 Introducción

Un recubrimiento o pintura es un producto que forma una película que brinda protección, decoración y/o alguna propiedad específica. Los recubrimientos están compuestos por resina, pigmentos, cargas, solventes y aditivos. La resina determina las propiedades físicas y químicas de la película, el pigmento proporciona el color, las cargas abaratan el costo, el solvente facilita la aplicación de la película y los aditivos confieren o modifican ciertas propiedades durante la fabricación, almacenaje y/o aplicación del producto final. (Johan Bieleman, 2000).

Los aditivos se suelen clasificar según su función específica. Los tipos más frecuentes son modificadores reológicos, agentes de activación superficiales, modificadores de superficie, nivelantes, coalescentes, entre otros. El consumo de aditivos en el mundo es de 350,000 toneladas al año (Stoye-Freitag, Lackharze, 1996); dentro de los aditivos de mayor consumo mundial se encuentran los agentes reológicos (Bieleman, 1997).

Los agentes reológicos, comúnmente llamados espesantes, se encuentran en muchos productos. Estos no sólo sirven para alterar la viscosidad de la formulación, sino que también mejoran el cuerpo, la textura, evitan la sedimentación, el encogimiento y aumentan la estabilidad, entre otras. Los espesantes pueden ser orgánicos, inorgánicos o sintéticos.

Existen diferentes tipos de espesantes para los recubrimientos base agua y se distinguen por el mecanismo de acción mediante el cual espesan la pintura. Algunos agentes reológicos espesan la fase acuosa y otros aditivos son asociativos y elevan la viscosidad de la pintura mediante la interacción con otros ingredientes del recubrimiento. El grupo de aditivos que sólo espesan la fase acuosa se clasifican en derivados de celulosa, derivados de almidón y espesantes acrílicos. Por otra parte, los aditivos asociativos incluyen los polioxietilenos modificados hidrofólicamente, espesantes acrílicos asociativos y éteres de celulosa asociativa. El presente trabajo describe la síntesis de un espesante acrílico asociativo a partir de la esterificación parcial del ácido poliacrílico con un surfactante no iónico tipo alquil-fenol etoxilado.

I.1.1 Revisión bibliográfica

Emélie y col. (1998) estudiaron los efectos de los espesantes HEUR en pinturas de pared, libres de coalescentes. Encontraron que la superficie total del látex y el nivel de espesante son los dos parámetros significativos para el espesamiento del látex en la mezcla, esto es indicativo de una buena correlación entre los dos sistemas (látex-espesante)

Tam y col. (1999) examinaron los efectos de la reología al agregar sal en la solución en sistemas HASE. Encontraron que al incrementar la concentración salina, la viscosidad de la solución decreció continuamente. Esta observación indicó que el comportamiento del esfuerzo de espesamiento es causado por la formación de un gran número de uniones en la red

Seng y col. (1999) estudiaron las propiedades reológicas del modelo HASE en la presencia de surfactantes iónicos y no iónicos. Llegaron a la conclusión que la presencia de un surfactante iónico (aniónico o catiónico) interrumpe y debilita la red, ocasionado por una disminución de las uniones y de la fuerza estructural de la red. Los surfactantes no iónicos no presentaron este problema.

Dai y col. (2000) estudiaron el comportamiento de los copolímeros de ácido metacrílico (MAA) y acrilato de etilo (EA), los cuales son comúnmente utilizados en las cadenas principales de los espesantes asociativos acrílicos. Los resultados confirmaron que los segmentos hidrofóbicos del EA se asocian entre ellos para formar agregados consistentes en algunas cadenas del polímero.

Zhang. (2001) revisó los espesantes celulósicos asociativos, debido al aumento del interés del sector; sin embargo, se percató que estos espesantes poliméricos presentaron una gran dificultad para la preparación y análisis.

Jean-François Berret y col. (2003) estudiaron las propiedades reológicas en soluciones acuosas de los polímeros de fluorocarbón asociativos modificados a lo largo de la cadena principal o en las extremidades por grupos hidrófobos. Sus resultados mostraron el aumento de las propiedades reológicas.

E. Hernández-Baltasar y col. (2004) estudiaron las propiedades de superficie del Acrysol TT-935. Sus resultados mostraron el mecanismo de adsorción del Acrysol TT-935.

Tam y col. (2005) estudiaron los cambios estructurales de varios modelos de polímeros asociativos en la disminución de esfuerzos, así como, las áreas esfuerzo- espesamiento. Sus resultados mostraron que el comportamiento en la disminución del esfuerzo bajo una deformación moderada es causado por la reorganización de la estructura de la red transitoria. También mostró que dentro de una deformación alta, el comportamiento de la disminución del esfuerzo es causado solamente por el efecto del esfuerzo inducido el cual incrementa en el final de la cadena, el cual reduce la actividad mecánica de las cadenas hidrofóbicas y el tiempo de vida en las uniones micelares.

Hernández Cifre y col. (2007) estudiaron la simulación de la red formada en los espesantes asociativos, por medio de la simulación dinámica Browniana. Obtuvieron como resultado una posible red y su posible viscosidad.

Hu Yan y col. (2007) estudiaron el comportamiento en sistemas acuosos del poli (metoxipolietilen glicol metacrilato co- etil) (PME-EA)s con un surfactante iónico. Sus resultados sugieren que las unidades de EA son los puntos de enlace principales del copolímero con el surfactante iónico.

I.2 Justificación

La finalidad principal de un recubrimiento es proteger cierto sustrato (madera, acero, cemento, entre otros). Una capa delgada de pintura detiene la corrosión, el desgaste y/o el ataque microbiológico, además de tener funciones decorativas.

Uno de los principales problemas que presentan los recubrimientos o pinturas es la cantidad de solvente que existe en la formulación, ya que dichos compuestos presentan altas concentraciones de componentes orgánicos volátiles (VOC), los cuales son dañinos tanto para el ser humano, como para el medio ambiente, por lo que se han desarrollado formulaciones con alto contenido en sólidos, pinturas en polvo, y pinturas en base acuosa. Estas últimas han

llegado a sustituir en muchos ámbitos a los recubrimientos con alto VOC, debido a que presentan una serie de ventajas sobre ellas, Las principales se reseñan a continuación:

a) Reducción del impacto ambiental

Las pinturas base agua utilizan mínimas cantidades de solventes. En consecuencia, tanto en la fase de fabricación, como en la de aplicación y de secado, la emisión de solventes contaminantes a la atmósfera se reduce considerablemente.

b) Cumplimiento de leyes y normativas

En los últimos años la legislación medioambiental esta siendo cada vez más restrictiva, de manera que, especialmente en países de primer mundo, han surgido diversas normativas que limitan la cantidad de solvente orgánico emitido diariamente en las instalaciones de pintado (NOM-123-SEMARNAT-1998, Regulación 8, Directiva 2004). Este límite de emisión puede seguir reduciéndose en los próximos años, de manera que las pinturas base solvente podrían presentar serios problemas legales.

c) Eliminación de riesgos de incendio y explosión

Los vapores de los disolventes son susceptibles de formar, en determinadas condiciones de concentración y temperatura, mezclas explosivas con el aire, lo cual hace peligroso su uso en espacios cerrados. En consecuencia, se debe disponer de una ventilación adecuada, para evitar riesgos de intoxicación y explosión. Al trabajar con pinturas base agua se eliminan estos riesgos derivados de la presencia de VOC de bajo punto de inflamación, tanto en la fabricación como en el transporte y la aplicación de los recubrimientos.

d) Reducción de costos

Al disminuir el riesgo de incendio se reduce el costo de las instalaciones contra incendio, como la disminución de las primas en seguros tanto en planta como en el transporte de las pinturas. Además el costo del agua en comparación con los solventes es mínimo.

e) Menor toxicidad

Los solventes de las pinturas poseen una toxicidad más o menos elevada, tanto en estado líquido (contacto con la piel, ojos, etc.), como en estado gaseoso (inhalación). Por tanto, al sustituir los disolventes por agua la toxicidad de los recubrimientos se ve drásticamente reducida, dando como resultado, que su fabricación, transportación y aplicación sea agradable para el hombre.

f) Facilidad de limpieza

La limpieza, tanto de herramientas como de manos y cara, se realiza mediante agua y, por lo tanto, se eliminan los solventes de limpieza, como acetonas, acetatos, tolueno, etc., que además pueden dañar la piel cuando están en contacto con ella. Con ello, también se reduce el impacto ambiental de la operación de limpieza.

g) Costo normal de instalaciones

Generalmente, las pinturas base agua se pueden fabricar y aplicar con las mismas herramientas y métodos convencionales. Por lo tanto, no requieren costos adicionales excesivos para adaptar los equipos existentes, ni instalaciones específicas, como ocurre con otro tipo de pinturas (por ejemplo, pinturas al polvo).

La reología adecuada se consigue, algunas veces, por la misma resina. Sin embargo, en la mayoría de los casos y, sobretodo, en pinturas base agua, en las cuales la resina no esta disuelta sino emulsionada, no se da este comportamiento y su reología debe ser ajustada mediante el uso de modificadores adecuados. Por tanto, no se hablará de simples espesantes, sino de modificadores reológicos, ya que no se trata sólo de aumentar la viscosidad, sino de modificar y controlar la curva reológica en todo su rango, desde baja velocidad de corte hasta alta velocidad, como se observa en la Fig. 1.1. Por lo que la calidad de un recubrimiento está ampliamente relacionada por su comportamiento reológico.

Los espesantes tradicionales utilizados en pinturas base agua, como los derivados hidrofílicos de la celulosa, que espesan el medio debido a entrecruzamientos de las cadenas, presentan algunos problemas, como mal nivelado, por lo que están siendo sustituidos en los últimos años por polímeros modificados mediante la introducción de grupos hidrófobos, que espesan el medio debido a la asociación de estos grupos en

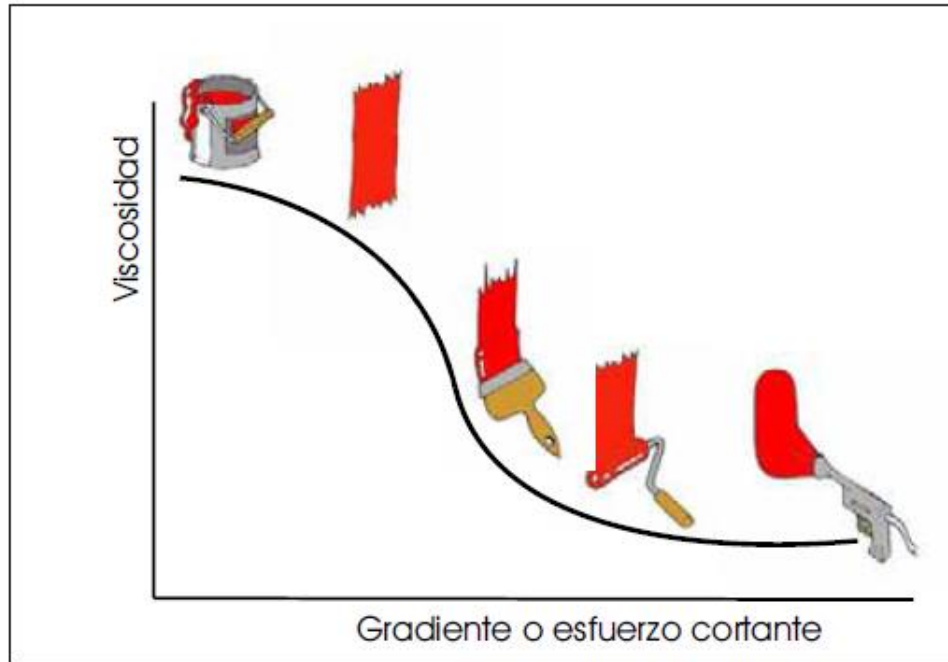


Fig.1.1.- Curva de viscosidad v/s esfuerzo de corte características de una pintura.

Agregados micelares, que a su vez quedan interconectados entre sí por el esqueleto hidrofílico formando una red tridimensional. Este tipo de espesamiento se denomina espesamiento asociativo.

Dentro de los agentes asociativos se encuentran los acrílicos asociativos, los cuales solo funcionan con pH mayor de 8 y normalmente están emulsión.

I.3 Hipótesis

A partir de la esterificación parcial del ácido poliacrílico con un surfactante no iónico tipo alquil-fenol etoxilado, es posible sintetizar un copolímero de injerto que podría utilizarse como agente reológico en sistemas base agua, el cual podría estar clasificado dentro de los espesantes acrílicos asociativos. La presencia de grupos hidrófobos (grupos éster) e hidrofílicos (grupos ácido no esterificados) a lo largo de la cadena polimérica ocasionarían un incremento de la estabilidad del agente reológico en el agua.

El agente reológico, al ser esterificado, presenta una facilidad en la síntesis; además, las materias primas utilizadas son de bajo costo, lo que implica un menor precio en comparación con los agentes reológicos acrílicos actuales.

I.4 Objetivos

I.4.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un agente reológico del tipo asociativo a partir de la esterificación parcial del ácido poliacrílico y un surfactante nonilfenol polietoxileno.

1.4.2. Objetivos particulares

- Desarrollar la metodología de síntesis del agente modificador reológico, mediante esterificación, a partir de ácido poliacrílico y un surfactante nonilfenol con 40 moles de óxido de etileno.
- Sintetizar látex de copolímero aleatorio butil acrilato-co-estireno mediante la técnica de polimerización en emulsión convencional.
- Evaluar el efecto del agente modificador reológico sobre las propiedades reológicas del látex de copolímero butil acrilato-co-estireno.

CAPITULO II.

Marco Teórico

Marco Teórico

II.1 Teorías del Espesamiento

Las diferentes teorías que se han desarrollado para explicar el espesamiento de medios acuosos y de pinturas de látex producido por los diferentes tipos de polímeros espesantes comúnmente utilizados, son las siguientes:

II.1.1 Entrecruzamiento de Cadenas

Esta teoría se utiliza para explicar el espesamiento de los medios acuosos producidos por polímeros solubles en agua (Emmons, 1978). Para que un polímero actúe mediante este mecanismo de espesamiento debe tener un elevado peso molecular que, en disolución acuosa, se traduzca en un gran volumen hidrodinámico. A mayor peso molecular, la viscosidad conseguida será mayor. El espesamiento se produce debido a que, en primer lugar, las cadenas son solvatadas por las moléculas de agua, con lo que se estiran, y pueden formar puentes de hidrógeno con el agua, de manera que ésta actúa como nexo entre ellas. Estas moléculas también pueden interaccionar por medios físicos, debido a que las cadenas de polímero se entrecruzan y enredan entre sí. Tanto el disolvente como el resto de los componentes del recubrimiento pueden quedar atrapados entre las moléculas de polímero. Así, el peso molecular efectivo del polímero en disolución aumenta, aumentando la viscosidad del medio.

Las características principales de este modelo son:

1. No es necesaria la interacción entre las cadenas del espesante y las partículas de látex para producir espesamientos, por lo que estos polímeros son capaces de espesar agua pura.
2. Bajo condiciones de un esfuerzo de corte, las cadenas de polímero se orientan o deforman viscoelásticamente, disminuyendo la viscosidad.

3. Una vez retirado el esfuerzo, las cadenas de polímero generalmente recuperan su estado anterior con rapidez, por lo que aumenta rápidamente la viscosidad, resultando en propiedades de flujo y nivelado muy pobres (tixotropía muy rápida).

II.1.2 Puentes entre Partículas o Asociación de Partículas

Esta teoría se desarrolló para explicar la acción espesante de ciertos polímeros de peso molecular relativamente bajo sobre el látex (Hoy, 1984).

Este tipo de polímeros están compuestos de dos segmentos bien diferenciados: el esqueleto del polímero, que es soluble en agua, y las largas cadenas de óxido de polialquileno cada una terminada en un grupo hidrófobo. Las ramificaciones están unidas a lo largo del esqueleto, dándole el aspecto de “púas” alrededor del alambre, o en los dos extremos. Los grupos hidrófobos confieren al polímero ciertas cualidades de tensoactivo. Por tanto, la teoría sugiere que la acción espesante de este tipo de polímeros se debe a puentes entre las partículas de látex, en la superficie de las cuales el grupo hidrófobo terminal de cada “púa” del polímero se adsorbe, como lo haría un tensoactivo. Como cada esqueleto de polímero tiene varias “púas” terminadas en grupos hidrófobos, la interacción simultánea de una molécula de polímero con dos o más partículas de látex puede unir las temporalmente entre sí y crear una red tridimensional aparente. Esta pseudo-red es la que produce un aumento en la viscosidad. Según esta teoría, los espesantes que actuaran únicamente de esta manera no serían capaces de espesar agua pura, ya que no tendrían partículas sobre las que adsorberse.

Las características principales de este modelo son:

1. Se requiere que el grupo hidrófobo sea adsorbido en la superficie de las partículas de látex. Se asume que, para ello, debe desplazar el tensoactivo presente necesario para estabilizar la emulsión. Esto condiciona el tipo de espesantes que podrán actuar con efectividad a través de este mecanismo, ya que sólo podrán hacerlo aquellos que tengan unos grupos hidrofóbicos que muestren mayor afinidad por las partículas de látex que los tensoactivos presentes en el medio.

2. Al someterse a esfuerzos de corte, las partículas de látex interconectadas son separadas por acción mecánica, desorbiéndose los grupos hidrófobos y deshaciendo los puentes entre ellas, esto se traduce en un descenso de la viscosidad.

3. Una vez retirado el esfuerzo, la recuperación de la estructura esta controlada por difusión, y gobernada por la velocidad de reabsorción de los grupos hidrófobos sobre el látex. Esto resulta en un aumento gradual de la viscosidad con el tiempo (tixotropía), que confiere a la pintura buenas propiedades de flujo y nivelado, contrariamente a lo que sucedía con los espesantes que actuaban por entrecruzamientos de cadenas.

II.1.3 Puentes entre micelas

Esta teoría se desarrolló para explicar el espesamiento producido por polímeros muy similares a los de la segunda teoría, pero, además, para explicar su capacidad de espesar agua. Estos tienen un esqueleto hidrosoluble al que se han adicionado al menos dos ramificaciones hidrófobas. Estos grupos hidrófobos se agrupan entre ellos, excluyendo el agua y formando micelas del mismo modo que lo haría un tensoactivo por encima de su concentración micelar crítica (cmc). Cuando dos grupos hidrófobos de una misma cadena hidrosoluble de polímero forman parte de dos micelas distintas, se forma un puente entre micelas (Annable, 1993). Si éstas, a su vez, están conectadas con las micelas vecinas por otras cadenas de polímero, se establece una red de interconexión micelar entre las moléculas del espesante, que confiere viscosidad y elasticidad al medio.

Las características de este modelo son:

1. No se necesita una interacción entre las partículas del látex y el polímero para que se produzca espesamiento. Por eso, estos polímeros son capaces de espesar agua pura.
2. La simple interacción entre los grupos hidrófobos enlaza las distintas cadenas polímero lo suficiente para obtener el espesamiento deseado.
3. Bajo condiciones de corte, los puentes entre las asociaciones micelares son destruidos, con lo cual la viscosidad disminuye.

4. Una vez retirado el esfuerzo, la reconstrucción de las asociaciones e interconexiones micelares es dependiente del tiempo. En consecuencia, se obtienen buenas características de flujo y nivelado, deseables en pinturas.

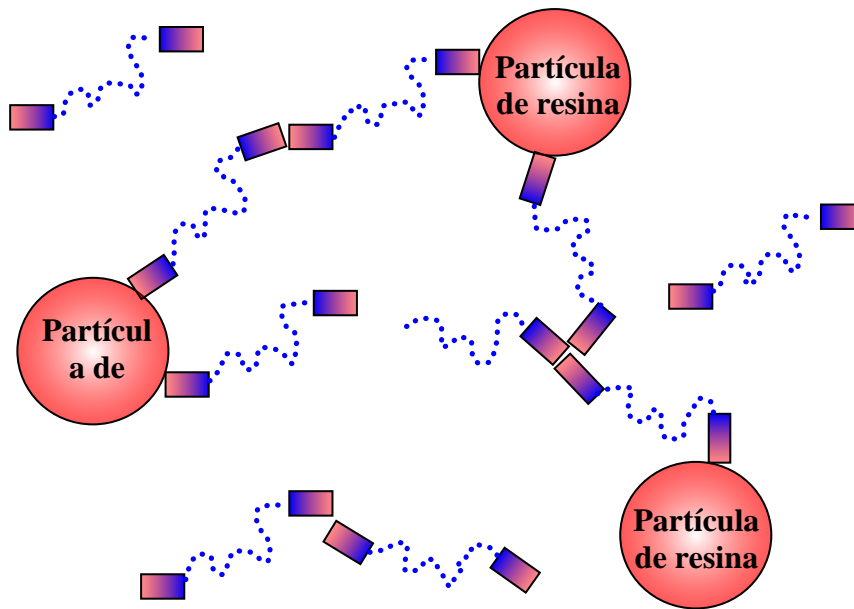
Hasta aquí se han expuesto las diferentes teorías de espesamiento propuestas para los diferentes tipos de espesantes. Sin embargo, el comportamiento de un modificador reológico puede seguir más de un mecanismo de espesamiento simultáneamente, predominando uno u otro dependiendo de la morfología del polímero espesante, del medio en el cual se encuentra y de los demás componentes del recubrimiento.

II.2 Espesantes Asociativos

Los espesantes más comúnmente usados en recubrimientos base agua pueden clasificarse en, primer lugar, en asociativos y no asociativos, dependiendo de si la contribución principal se produce por asociaciones entre las diferentes moléculas de polímero o no. (Freidum, 1989).

Los **espesantes asociativos** son polímeros de bajo peso molecular solubles en agua. Este tipo de espesantes, poseen porciones hidrofóbicas que tienen la habilidad de formar micelas en la fase acuosa, y adsorberse en la superficie del látex y de otras partículas dispersas en el agua. Se asume que dichas interacciones se basan en fuerzas hidrófobas. Este mecanismo de espesamiento se representa en el esquema I (Johan Bieleman, 2000).

De acuerdo al Esquema I, los espesantes asociativos forman una red tridimensional, en donde involucran a las partículas dispersas y la fase acuosa. Este mecanismo de espesamiento evita la floculación, en contraste con los espesantes poliméricos que no son solubles en agua. Este tipo de espesantes proveen mejor control reológico en las formulaciones de látex y permiten una mejor formación de película (Peter, 1997). Por estas razones, los espesantes asociativos se han hecho populares en la industria de los recubrimientos.



Esquema I.- Representación grafica del mecanismo de espesamiento.

Existen tres divisiones dentro del grupo de espesantes asociativos: polioxietilenos hidrofóbicamente modificados, hidroxietil celulosa hidrofóbicamente modificada y espesantes acrílicos asociativos. Adicionalmente, se han reportado otros tipos que incluyen: poliacrilamida hidrofóbicamente modificada (Volpert, 1996) hidroxipropil goma guar hidrofóbicamente modificado (Aubry, 1994) y celulosa éter catiónica hidrofóbicamente modificada (Goddard, 1992).

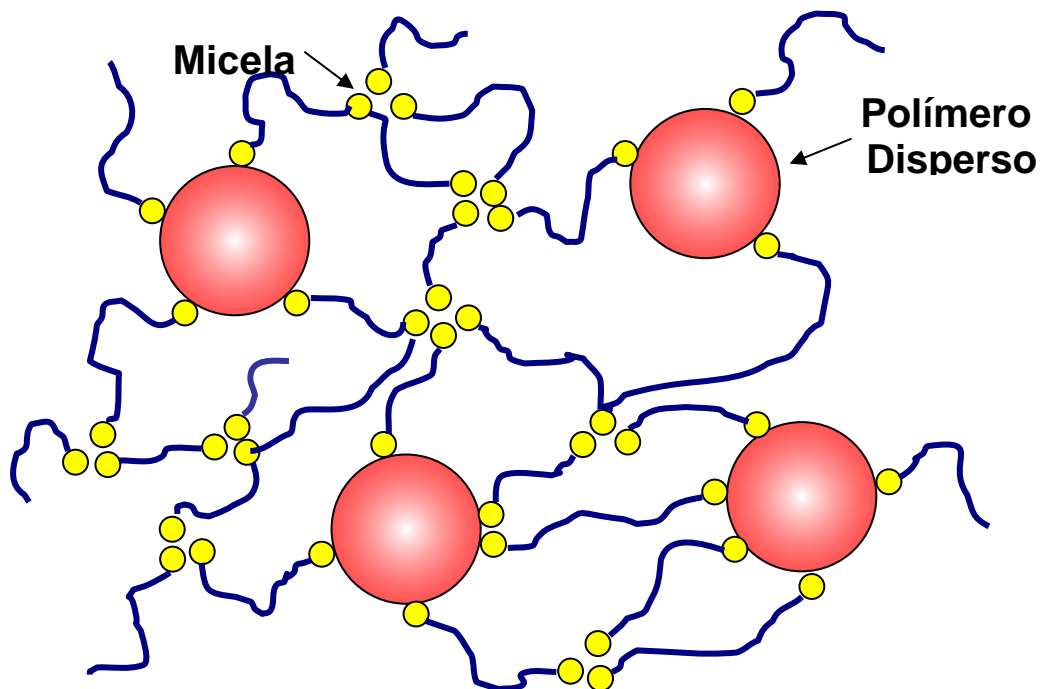
II.2.1 Polioxietilenos Hidrofóbicamente Modificados

Conocidos como resinas uretánicas etoxiladas modificadas hidrofóbicamente (HEUR). La estructura de estos sistemas se puede consultar en el Esquema II. Tradicionalmente, los espesantes HEUR se obtienen a través de la reacción de polietilen glicol con un exceso de monoisocianato de alquilo (Reuvers, 1999); aunque existen otras formas de sintetizarlo (Barmar, 2002, Tego, 2006).

La presencia de, dos segmentos hidrófobos hace posible que dos partículas de látex se conecten a través de la estructura HEUR; además de lograr conectarse entre ellas formando micelas y, por consiguiente, formar una red tridimensional. De la misma forma, el látex se conecta con las micelas, formadas por el espesante HEUR, para hacer la estructura más densa. El mecanismo de espesamiento se puede consultar en el Esquema III.

	Parte hidrofílica $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-O-}$ ($X=7-19$)
	Segmento hidrófobo $\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-)}_y$ ($Y=70-200$)
	Segmento isocianato R-(NH-CO-)_z ($Z \geq 2$)

Esquema II.- Estructura de los sistemas HEUR.

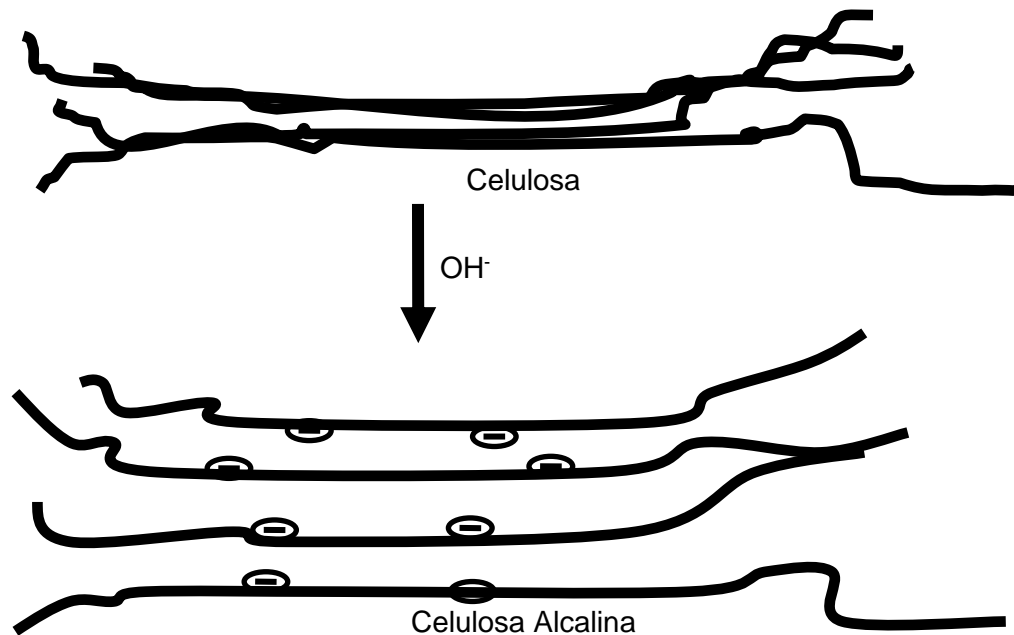


Esquema III.- Mecanismo de espesamiento de los sistemas HEUR.

La formación de la red proporciona la inmovilización del sistema en la fase acuosa y, por lo tanto, ocasiona un incremento en la viscosidad. El crecimiento de la asociación con el látex depende de las características de los grupos hidrófobos, así como de las propiedades de superficie del látex. Por lo tanto, los látex con mayor área superficial presentan un espesamiento mayor (Bieleman, 1996).

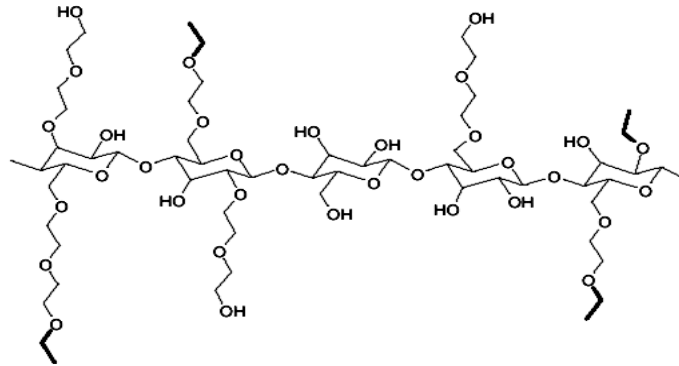
II.2.2 Modificados Hidroxietil celulosa hidrofóbicamente modificada (HMHEC)

La celulosa, por sí sola, es insoluble debido a fuertes puentes de hidrógeno y cadenas rígidas que impiden que las moléculas hidratantes penetren en sus regiones cristalinas. Sin embargo, cuando la celulosa se trata con NaOH concentrado y caliente, ocurre una separación de cadenas, disminuyendo la densidad de empaquetamiento de la estructura. El producto obtenido se conoce como celulosa alcalina.



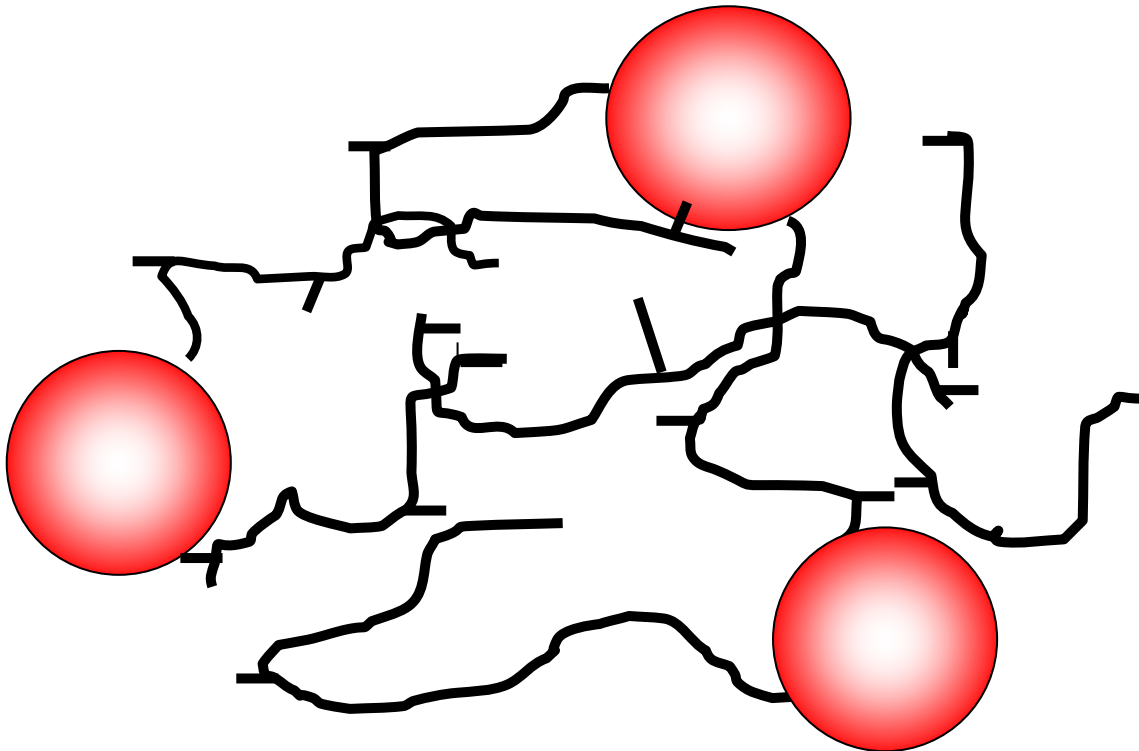
Esquema IV.- Obtención de celulosa alcalina.

La síntesis de hidroxietil celulosa hidrofóbicamente modificada (HMHEC) se lleva a cabo por la reacción simultánea de la celulosa alcalinizada con óxido de etileno más un agente eterificante de cadena larga (Karlson, 2002). De esta forma, los grupos hidrófobos quedan adicionados como ramificaciones a lo largo de la cadena celulósica. La estructura resultante de la HMHEC se puede consultar en el Esquema V.



Esquema V.- Estructura de una molécula de HMHEC.

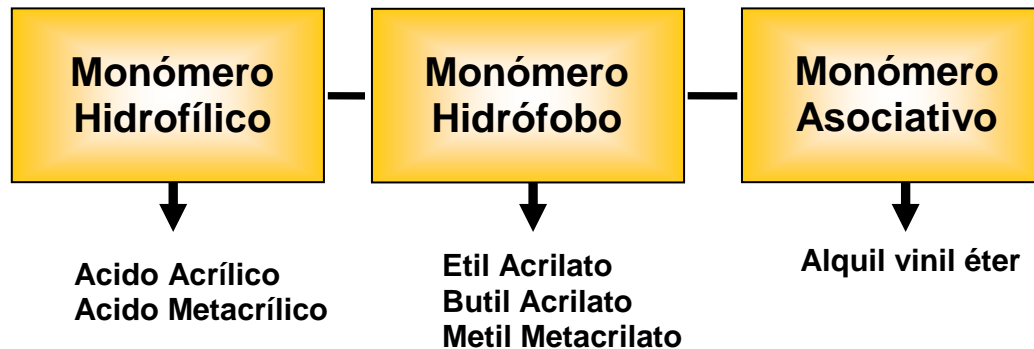
Aunque el mecanismo principal de espesamiento seguido por estos polímeros es el de puentes entre micelas, los grupos hidrófobos también pueden adsorberse sobre la superficie del látex, formando puentes entre las partículas poliméricas, dependiendo de la composición de las mismas. La interacción entre los HMHEC y el látex incrementan a medida que la hidrofobicidad aumenta y a medida que el área superficial de las partículas poliméricas crece. El mecanismo de espesamiento de los se puede observar en el Esquema VI.



Esquema VI.- Interacción entre las partes hidrófobas con las partículas de látex y la red tridimensional obtenida.

II.2.3. Espesantes acrílicos asociativos

Los espesantes acrílicos asociativos también se conocen como emulsiones con modificación hidrofóbica hinchables en medio alcalino (HASE). Están constituidos por tres bloques químicos, los cuales se representan en el esquema VII.



Esquema VII.- Partes de un agente reológico HASE.

Para asegurar la solubilidad en el agua o el álcali, siempre se incluye un monómero hidrófilo, como el ácido acrílico, durante la síntesis. Se utiliza un monómero hidrófobo, como el acrilato de etilo, como comonómero, con la finalidad de obtener el balance adecuado entre la sensibilidad de agua y la tolerancia del agua; sin embargo, este monómero no contribuye al comportamiento asociativo de estos productos. Para influenciar el comportamiento asociativo, se requiere una tercera parte: un grupo hidrófobo más fuerte; por ejemplo, un vinilalquil éter, con un grupo alquilo de al menos ocho átomos de carbón. El producto final es una emulsión acuosa de color blanco lechosa.

Estos espesantes acrílicos son sensibles al pH, por lo cual éste debe estar perfectamente controlado, y mantenerse, normalmente, entre 8 y 10, debido a que los grupos ácidos se expanden frente a la adición de amoníaco y aumenta la fracción efectiva en volumen de la dispersión y su viscosidad. Por lo que se logran formar puentes de hidrogeno entre el agua y el grupo ácido. Fuera de este intervalo de pH no causan gran efecto en la viscosidad. Esta es una de las desventajas de estos materiales; otro inconveniente es su naturaleza aniónica en un ambiente alcalino.

Su mecanismo de espesamiento sigue siendo, en parte, el aumento del volumen efectivo producido por hidratación y consiguiente estiramiento y entrecruzamiento de las cadenas de

polímero. Sin embargo, el espesamiento principal se produce por interacción entre los grupos hidrófobos y las partículas de látex, si las hay, produciéndose puentes entre micelas y, si es el caso, entre partículas.

CAPITULO III.

**Metodología
Experimental**

CAPÍTULO III

Metodología Experimental

III.1. Materiales

Los materiales de partida para sintetizar el agente reológico fueron: SP8040 (nonilfenol) suministrado por Polakimia S.A., ácido poliacrílico (Buckman Laboratories), ácido clorhídrico (Aldrich Co) y agua destilada. Para la síntesis del látex, se utilizó monómero de estireno y de butil acrilato (Aldrich Co), como iniciador se utilizó persulfato de potasio (Productos Químicos de Monterrey), como agente buffer (control del pH) bicarbonato de sodio (Aldrich Co.), y como surfactante se empleó dodecilbencensulfonato de sodio (Aldrich Co.). Como contrapartes comerciales se utilizaron la resina Primal 2019 R y los espesantes Acrysol TT-935 y 5251322, todos ellos de de la compañía Rohm and Haas.

III.2. Síntesis del Agente Reológico

En un matraz de fondo plano, se agregaron 1000 mL de agua destilada y 37.5g de SP8040. La mezcla se colocó en un sistema a reflujo. Se fijó la temperatura en 40°C y se agitó a 800 rpm hasta la disolución total del SP8040. Posteriormente, se agregaron 42 mL de ácido poliacrílico (ACPA) y 7 mL de HCl, se incrementó la temperatura a 90°C y se aumentó la agitación a 1200 rpm. Se dejó reaccionar durante tres horas. Una vez transcurrido el tiempo se colocó en la estufa a 70°C, durante 4 horas, con la finalidad de eliminar el agua.

III.3. Síntesis del Látex

En un matraz de tres bocas fondo redondo, se colocaron 8 g de SDS con 173 mL de agua y se mezclaron durante 15 min. Posteriormente, se agregaron 100 mL de estireno y 100 mL de butil acrilato. Se fijó la temperatura en 40°C, se incrementó la agitación y se inyectó nitrógeno para evacuar el oxígeno disuelto en el agua. Se dejó estabilizar la emulsión durante 15 min. Una vez transcurrido el tiempo, se le agregó 1 g de bicarbonato de sodio y

se incrementó la temperatura a 80°C; nuevamente se dejó estabilizar el sistema durante 15 min. Por otro lado, se preparó una solución de iniciador a partir de 87 mL de agua y 1 g de persulfato de potasio (KPS). Esta solución se inyectó en el matraz de tres bocas al término de los 15 min antes mencionados. La polimerización se dejó durante 3 h. El producto obtenido fue un látex lechoso atornasolado.

III.4. Técnicas de Caracterización

III.4.1 Espectrometría de infrarrojo (FTIR)

La espectrometría de infrarrojo se realizó en un equipo Perkin Elmer modelo Spectrum GX, con la finalidad de observar la estructura obtenida de la esterificación parcial; así como, las diferentes estructuras de los agentes reológicos comerciales y los látex sintetizados, para posteriormente realizar una comparación entre ellas.

Cada muestra permaneció en la estufa, a una temperatura de 90°C, hasta que estuvieron completamente secas antes de realizar el análisis por FTIR.

III.4.2 Reometría Rotacional

Con la finalidad de evaluar las propiedades reológicas del modificador reológico sintetizado, se corrieron muestras en un reómetro HAAKE RheoStress RS150 con un sensor cono-plato, a temperatura ambiente.

El tratamiento de cada muestra fue el siguiente: se pesó el látex y se agregó el 1% y 2.5% de agente reológico sintetizado con respecto al peso total del látex.

CAPITULO IV.

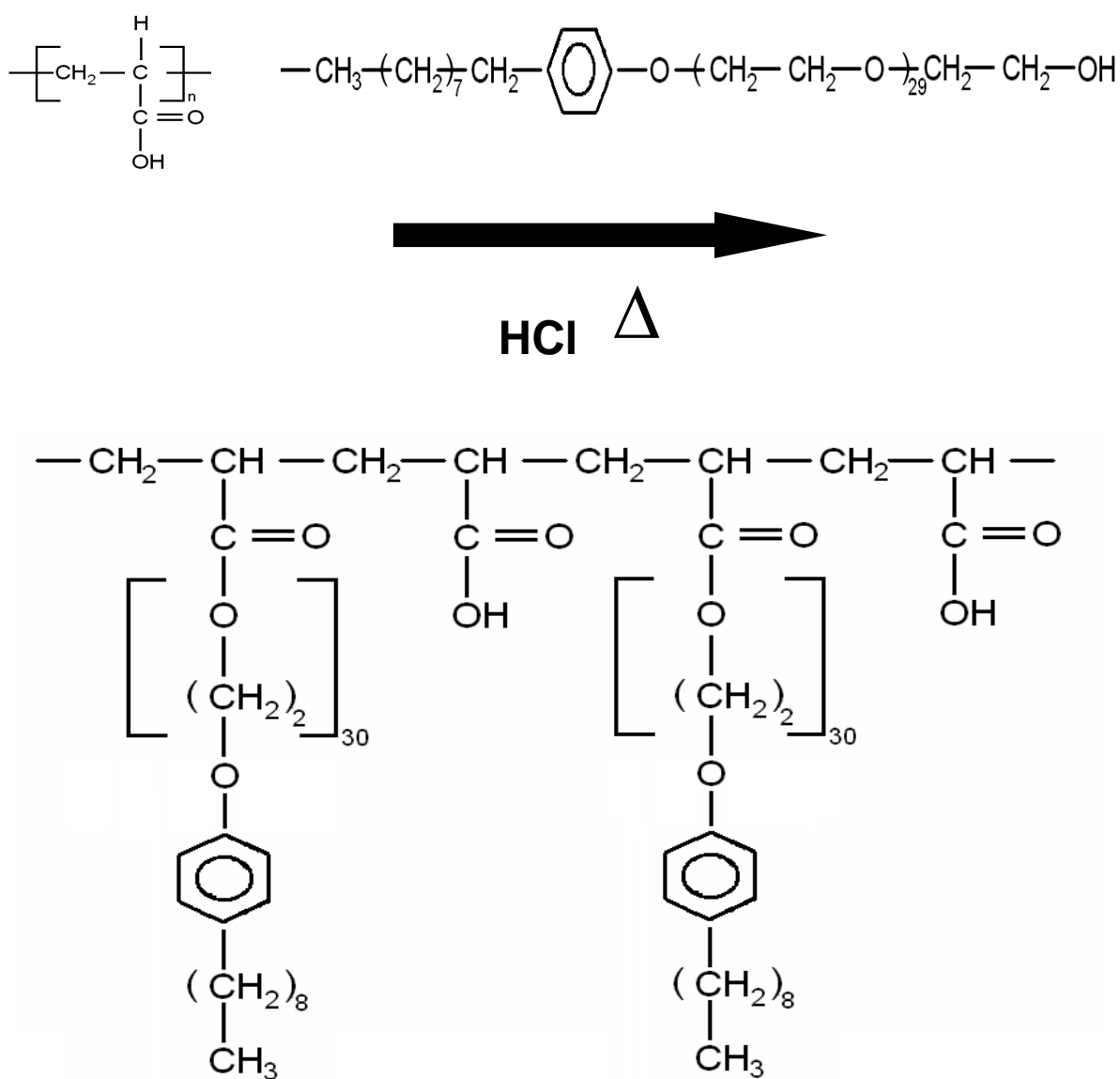
**Resultados y
Discusión**

CAPÍTULO IV

Resultados y Discusión

IV.1. Reacción Química

La reacción de esterificación del nonilfenol polietoxilenado con el ácido poliacrílico fue la siguiente:



De acuerdo a la reacción química, el ácido poliacrílico y el SP8040 reaccionan, en presencia del ácido clorhídrico (catalizador) y mediante la aplicación de temperatura, dando como producto el agente reológico. Es posible observar la reacción que hay entre el SP8040 con los grupos hidroxilo y dado que la esterificación fue parcial, quedaron grupos hidroxilo sin reaccionar, lo cual ocasiona que presente un carácter más hidrofílico; sin embargo, debido a la presencia de los grupos hidrófobos, tiene la capacidad de formar micelas.

IV.2. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

En la Fig. 1 se muestran los espectros obtenidos en FTIR del ácido poliacrílico, del nonilfenol y el agente reológico esterificado parcialmente a partir de los dos anteriores.

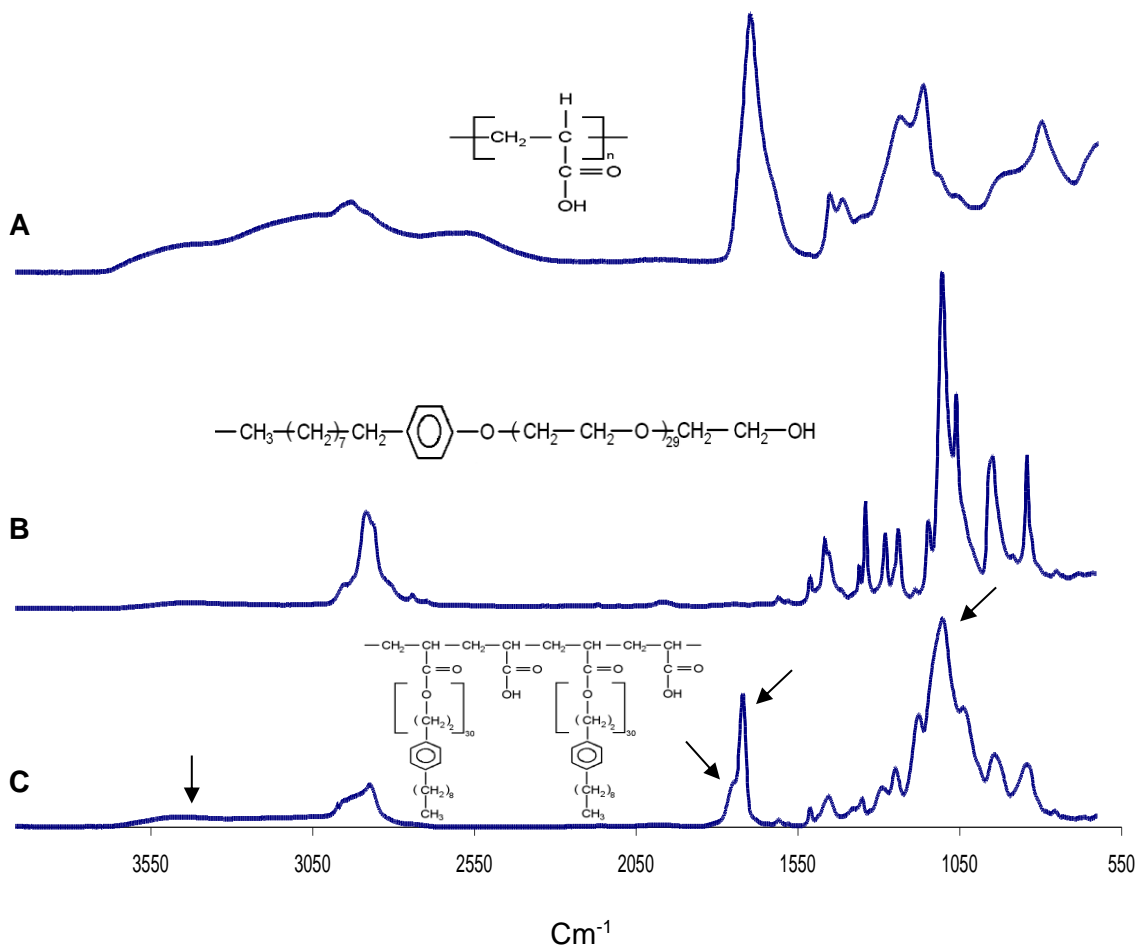
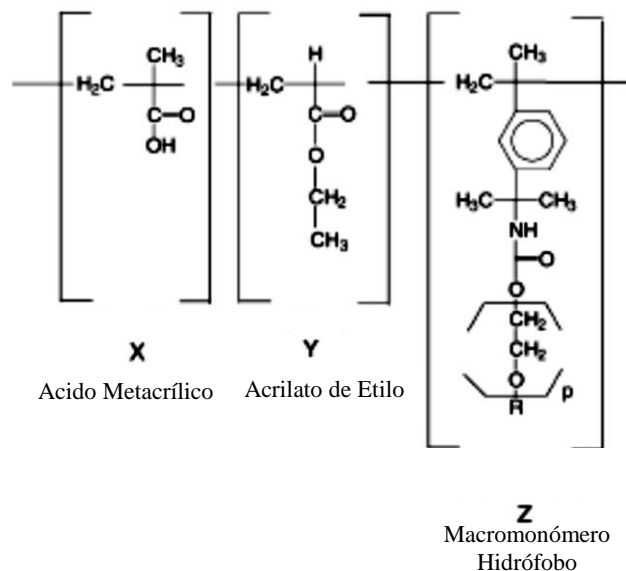


Fig. 4.1.- Espectros FTIR.- A) ácido poliacrílico, B) nonil fenol y C) agente reológico.

En la Fig. 4.1 (C) se puede apreciar que se mantiene la banda ensanchada a los 3500 cm^{-1} pero a menor intensidad por lo que es un indicio de que se realizó una esterificación parcial,

ya que siguen manteniéndose los grupos OH del ácido. En 1700 a 1750 cm^{-1} continúa la banda del grupo C=O pero en menor intensidad, además de la presencia de un hombro perteneciente a los grupos éster, los cuales se forman en la esterificación. A los 1100 cm^{-1} aparece una banda de intensidad fuerte, la cual pertenece al grupo éster. En la Fig. 4.1 (B) parece presentarse esta banda pero ésta pertenece al grupo R-OH presente en el nonil fenol.

Se obtuvieron muestras de dos agentes reológicos comerciales, el Acrysol TT-935 y el 5251322, para observar sus espectrogramas y compararlo con el espectrograma del agente reológico obtenido. Estos agentes son espesantes acrílicos asociativos y presentan una estructura química como la siguiente:



En donde R representa a un grupo hidrófobo, P al número de etoxilaciones, los valores $x/y/z$ es la proporción entre el ácido metacrílico, el acrilato de etilo y el macromonómero. Es importante resaltar que los tres grupos están acomodados al azar.

La Fig. 4.2 muestra el espectro de FTIR de los agentes reológicos comerciales y del agente reológico sintetizado en CIMAV. Como se puede observar, las tres muestras se parecen, con las diferencias de que los agentes reológicos comerciales presentan mayor intensidad en los grupos hidroxilos debido a que presentan OH en los grupos ácidos metacrílicos y acrilato de etilo, a diferencia con el agente CIMAV, que sólo presenta OH en los grupos del ácido poliacrílico sin esterificar; además, en de los 1700 a los 1750 cm^{-1} los agentes

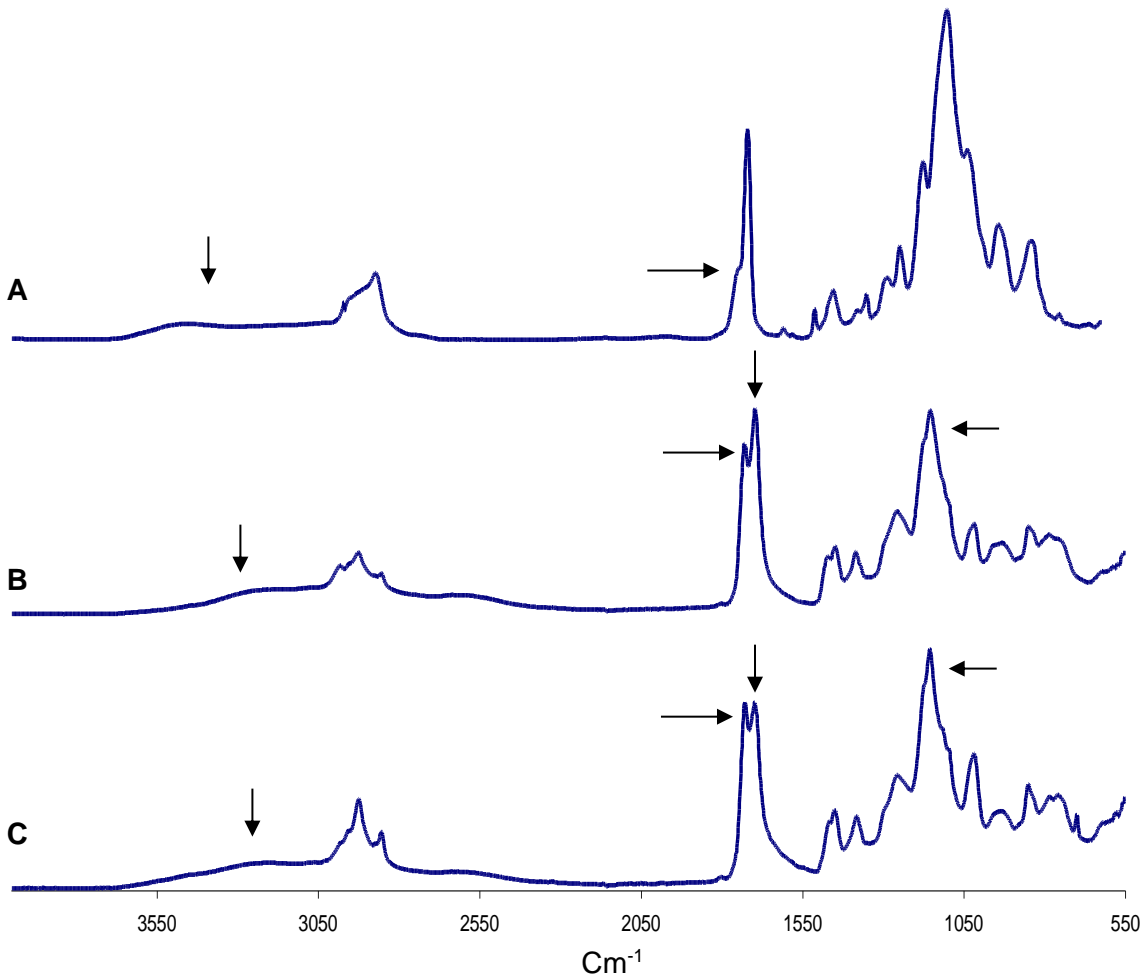


Fig. 4.2.- Espectro de FTIR.- A) Agente Reológico CIMAV B) 5251322 C) Acrysol TT-935

comerciales presenta las dos bandas muy bien definidas, las cuales se deben el grupo carbonilo y el grupo éster, aunque en el caso de los comerciales puede ser más por la amida. Comparando la Fig. 4.2 (B) con la Fig. 4.2 (C) existe una banda en los 1000 cm^{-1} muy característico de los estiramientos C-N, observándose en (C) con mayor intensidad, por lo que se puede suponer que la diferencia marcada entre estos dos agentes es la cantidad del macromonómero hidrófobo.

La figura 4.3 muestra los espectros de infrarrojo obtenidos de los látex sintetizados a diferentes relaciones butil acrilato/estireno en CIMAV. Las relaciones sintetizadas fueron las siguientes:

- 50% butil acrilato y 50% estireno (50%BA-50%St).
- 60% butil acrilato y 40% estireno (60%BA-40%St).
- 70% butil acrilato y 30% estireno (70%BA-30%St).
- 80% butil acrilato y 20% estireno (80%BA-20%St).

100% butil acrilato (100%BA)

El motivo de preparar esta combinación de monómeros se debió a la gran presencia de emulsiones estiren-acríticas en el mercado mundial de pinturas y recubrimientos. La combinación de monómeros acrílicos y estireno en dispersiones, ofrece una gama de productos estándar y de especialidad (Schweigger, 2005).

La diferencia en la relación de monómeros se puede observar en el cambio de intensidad que presentan las bandas carbonilo a los 1700 cm^{-1} y las bandas del grupo aromático a los 750 cm^{-1} , otra de las bandas a observar es a los 3050 cm^{-1} , propia de los estiramientos C-H en un anillo aromático, la cual va desapareciendo conforme se va disminuyendo la cantidad de estireno.

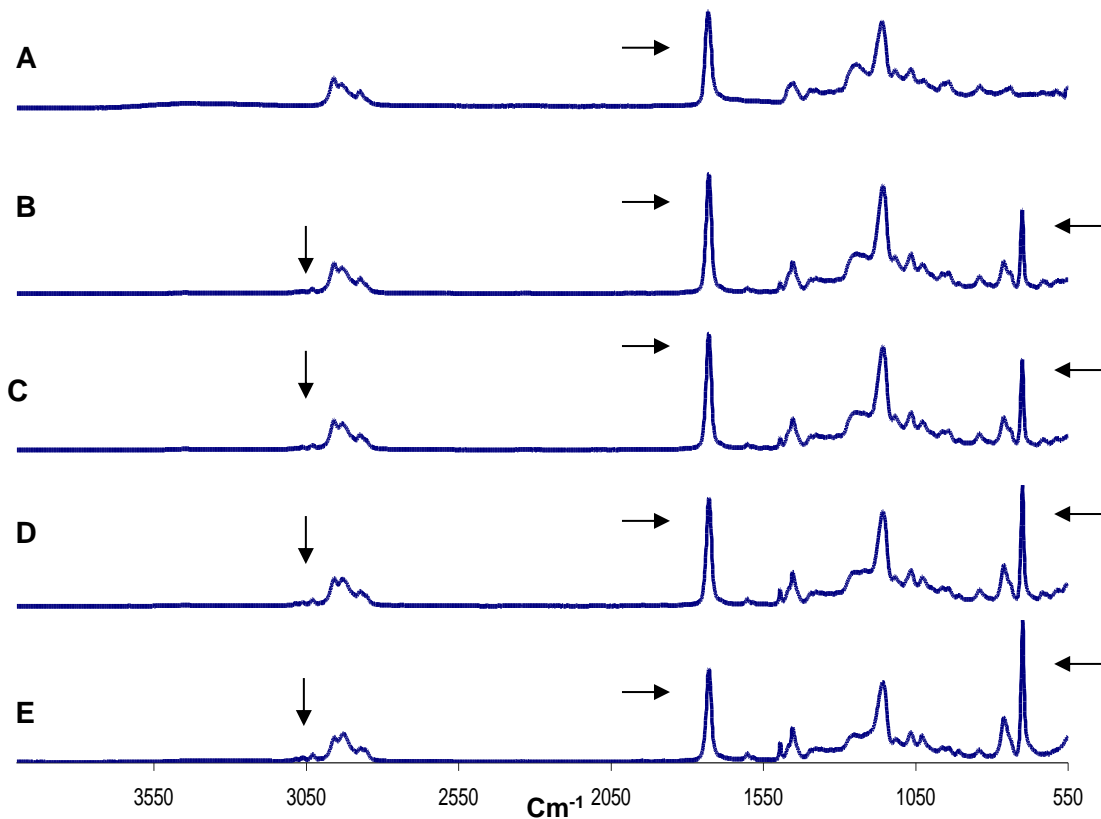


Fig. 4.3.- Espectro de FTIR, A) Látex 100% BA, B) Látex 80%BA-20%St, C) Látex 70%BA-30%St, D) Látex 60%BA-40%St, E) Látex 50%BA-50%St.

IV.3. Caracterización Reológica

IV.3.1 Determinación de la Viscosidad

El agente reológico obtenido se mezcló con los diferentes látex sintetizados para estudiar su funcionamiento entre las diferentes emulsiones preparadas. La medición de la viscosidad se realizó con la geometría cono-plato. A todos los látex se les midió la viscosidad a temperatura ambiente y con concentraciones de 0%, 1% y 2.5% de agente reológico. Los valores de concentración seleccionados se deben al hecho de comúnmente se utiliza un 1% de espesante en las formulaciones de impermeabilizantes comerciales. El valor del 2.5% tiene la finalidad de observar el comportamiento del agente reológico en un exceso de concentración, sin caer en un sobrexceso de espesante, ya que se forman demasiadas micelas y éstas, debido a un exceso de fuerzas de atracción entre ellas, forman agregados y flocculan. El grado de espesamiento de estos polímeros depende del tipo y la proporción de hidrófobos por molécula que tengan. A medida que se aumenta esta proporción, su eficiencia crece, debido a que el grado de asociación es mayor. Sin embargo, se llega a un máximo a partir del cual el polímero se hace insoluble en el medio, por encima del cual no se puede trabajar (Vincent, 1986)

En la Fig. 4.4 se puede apreciar las viscosidades de los látex sin agente reológico.

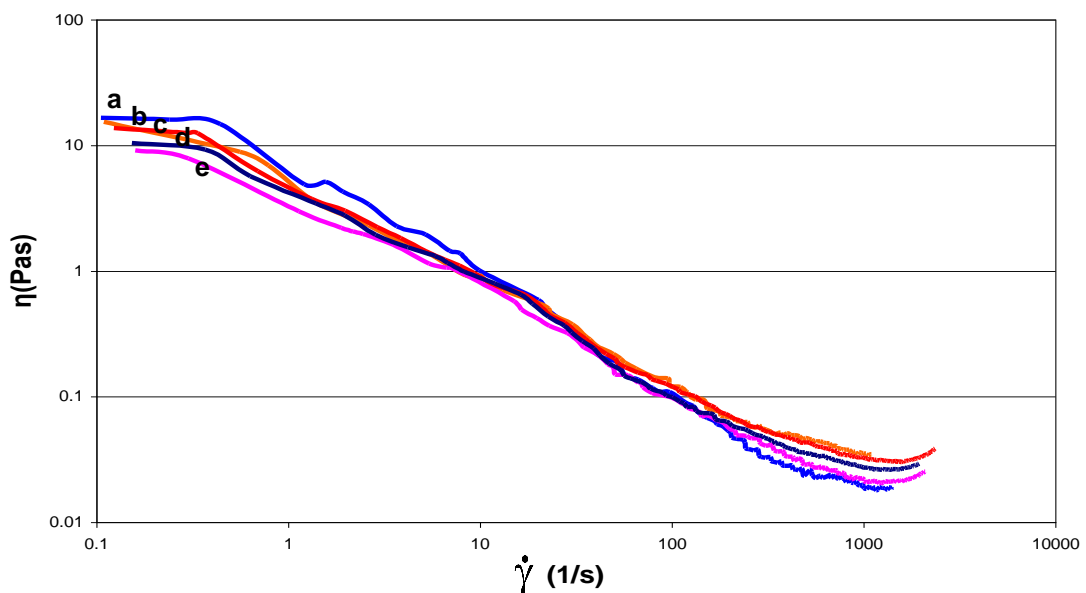


Fig. 4.4.- Viscosidad sin agente reológico, A) Látex 50%BA-50%St. B) Látex 60%BA-40%St C) Látex 70%BA-30%St, D) Látex 80%BA-20%St E) Látex 100% BA.

En las Fig. 4.5 y Fig. 4.6 se muestran las viscosidades de los látex con 1% y con 2.5% de agente reológico, respectivamente, y el resumen de los valores de las tres figuras se aprecia en la Tabla 4.

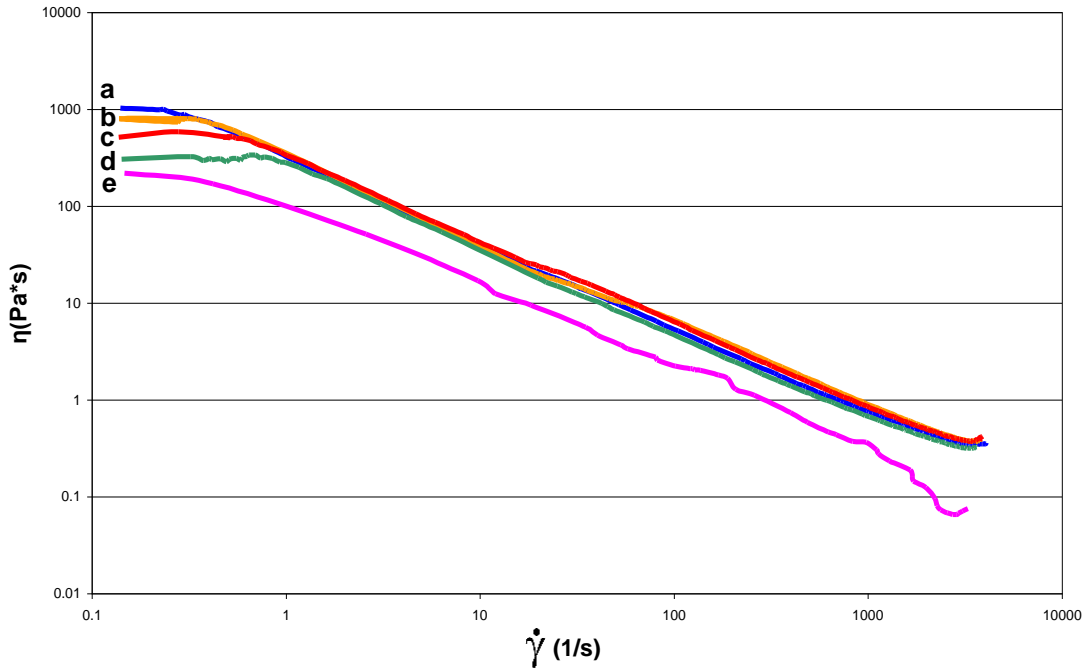


Fig. 4.5.- Viscosidad con 1% de agente reológico, A) Látex 50%BA-50%St. B) Látex 60%BA-40%St C) Látex 70%BA-30%St, D) Látex 80%BA-20%St E) Látex 100% BA.

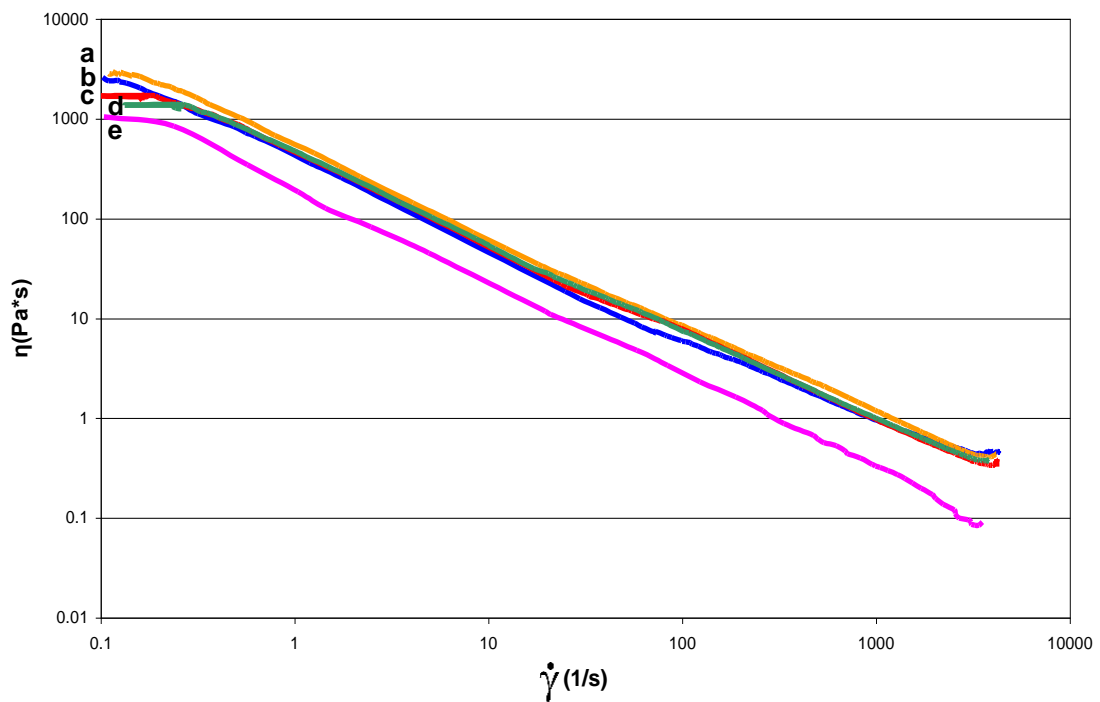


Fig. 4.6- Viscosidad con 2.5% de agente reológico, A) Látex 50%BA-50%St. B) Látex 60%BA-40%St C) Látex 70%BA-30%St, D) Látex 80%BA-20%St E) Látex 100% BA.

En las figuras se muestra una zona lineal a bajas velocidades, 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 velocidades superiores se observa una disminución de la viscosidad, indicativo de que la estructura esta cambiando.

Látex	% Agente Reológico	η Máxima (Pas*s)
50/50	0%	18.97
	1%	1034
	2.50%	3352
60/40	0%	15.42
	1%	804.3
	2.50%	2831
70/30	0%	12.55
	1%	517.2
	2.50%	1738
80/20	0%	9.27
	1%	304.3
	2.50%	1333
100	0%	9.14
	1%	268.7
	2.50%	1047

Tabla 4.1.- Resumen de los resultados de viscosidad obtenidos en el reómetro.

La viscosidad entre las diferentes concentraciones de agente reológico es muy marcada con respecto a 0% y 1% pero no muy diferente entre 1% y 2.5%, esto debido que el grado de espesamiento depende del tipo y la proporción de los hidrófobos por molécula que tengan. A medida que se aumenta esta proporción, su eficiencia crece, debido a que el grado de asociación es mayor. Sin embargo, se llega a un máximo a partir del cual el polímero se hace insoluble en el medio, por encima del cual no se puede trabajar.

El estireno marca una ligera diferencia en la viscosidad; sin embargo, sí se alcanza a observar que el látex con más estireno es el que proporciona mayor viscosidad, este efecto puede ser explicado por el aumento de la hidrofosidad del látex el cual promueve enlaces asociativos

entre las partículas de polímero y las terminaciones hidrófobas de los espesantes asociativos (Quadrat, 2004).

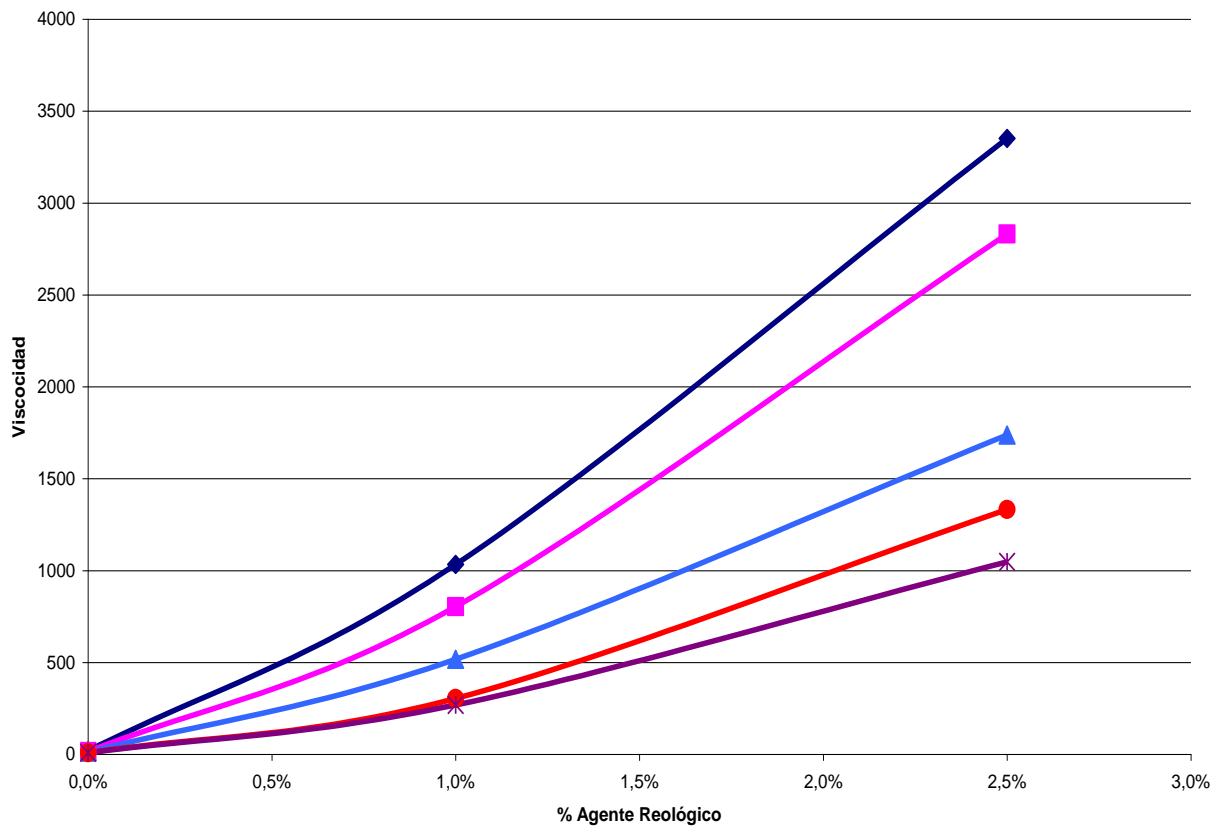


Fig. 4.7.- Viscosidad máxima v/s % de agente reológico, ◆) Látex 50%BA-50%St. ■) Látex 60%BA-40%St ▲) Látex 70%BA-30%St, ●) Látex 80%BA-20%St ✱) Látex 100% BA.

En la Fig. 4.7 se muestra la comparación de las viscosidades máximas con los diferentes látex a diferentes concentraciones de agente reológico. Se puede observar que existe variación con respecto a la viscosidad en las mismas concentraciones de agente reológico, pero si comparamos el látex 50/50 con el látex 100 % acrílico es mucho mas marcada la diferencia, ya que, se necesita 2.5% de agente reológico para lograr la viscosidad que tiene la resina 50/50 con 1% de agente.

IV.3.2 Determinación de la Tixotropía

Una vez comprobado que la viscosidad de equilibrio o estacionaria cambia con la velocidad de corte, es interesante estudiar cómo es la cinética de esta variación; esto se traduce en analizar la tixotropía. Recordando que este fenómeno se debe a los cambios estructurales que

tienen lugar en un material al someterlo a una fuerza exterior. La tixotropía es la consecuencia de que sea necesario un tiempo finito para pasar de un estado microestructural determinado a otro.

La determinación de dicha propiedad se obtuvo mediante el incremento en la velocidad de corte de forma continua durante 90 segundos, posteriormente se mantuvo constante la velocidad durante otros 90 segundos, para finalmente disminuir el gradiente hasta el valor de partida. Al ser un material tixotrópico, los valores en la curva de subida superan a los de la curva de bajada, por lo que se forma un ciclo de histéresis, cuya área interna es una medida de la tixotropía del sistema. El inconveniente de este ensayo es que varía simultáneamente el gradiente de velocidad y el tiempo, cuando la magnitud a estudiar depende de ambas variables (Barnes, 1997). Por consecuencia, los cambios en la respuesta no podrán ser atribuibles por separado a una u otra variable, y el área de las curvas dependerá, evidentemente, del tiempo de experimentación. Por eso estos ensayos se utilizaron a modo comparativo, realizando siempre el mismo ensayo a cada uno de los látex con sus diferentes concentraciones de agente reológico.

En la Fig. 4.8 muestran los resultados de las áreas tixotrópicas de todos los látex analizados sin agente reológico. Por otra parte, la Fig. 4.9 muestran los resultados de las áreas tixotrópicas de todos los látex analizados con 1% agente reológico. Finalmente, la Fig. 4.10 muestra los resultados de las áreas tixotrópicas de todos los látex analizados con 2.5% agente reológico.

Como se observa en la comparación entre las figuras, en donde los látex sin agente reológico, tienen la menor tixotropía o cambio estructural. Los cambios estructurales consisten en formación o destrucción de la estructura tridimensional, formación o destrucción de uniones físicas o de entrecruzamientos entre moléculas, o simplemente cambio de orientación de las moléculas en el seno del fluido. El máximo de estructura se da cuando la orientación de las moléculas y la distribución espacial son aleatorias en las tres dimensiones del espacio, o cuando las uniones físicas entre moléculas son máximas. El mínimo de estructura tiene lugar cuando las moléculas están formando las agrupaciones más pequeñas posibles, y con un grado de orientación máximo en el sentido del flujo que ofrece una mínima resistencia a fluir.

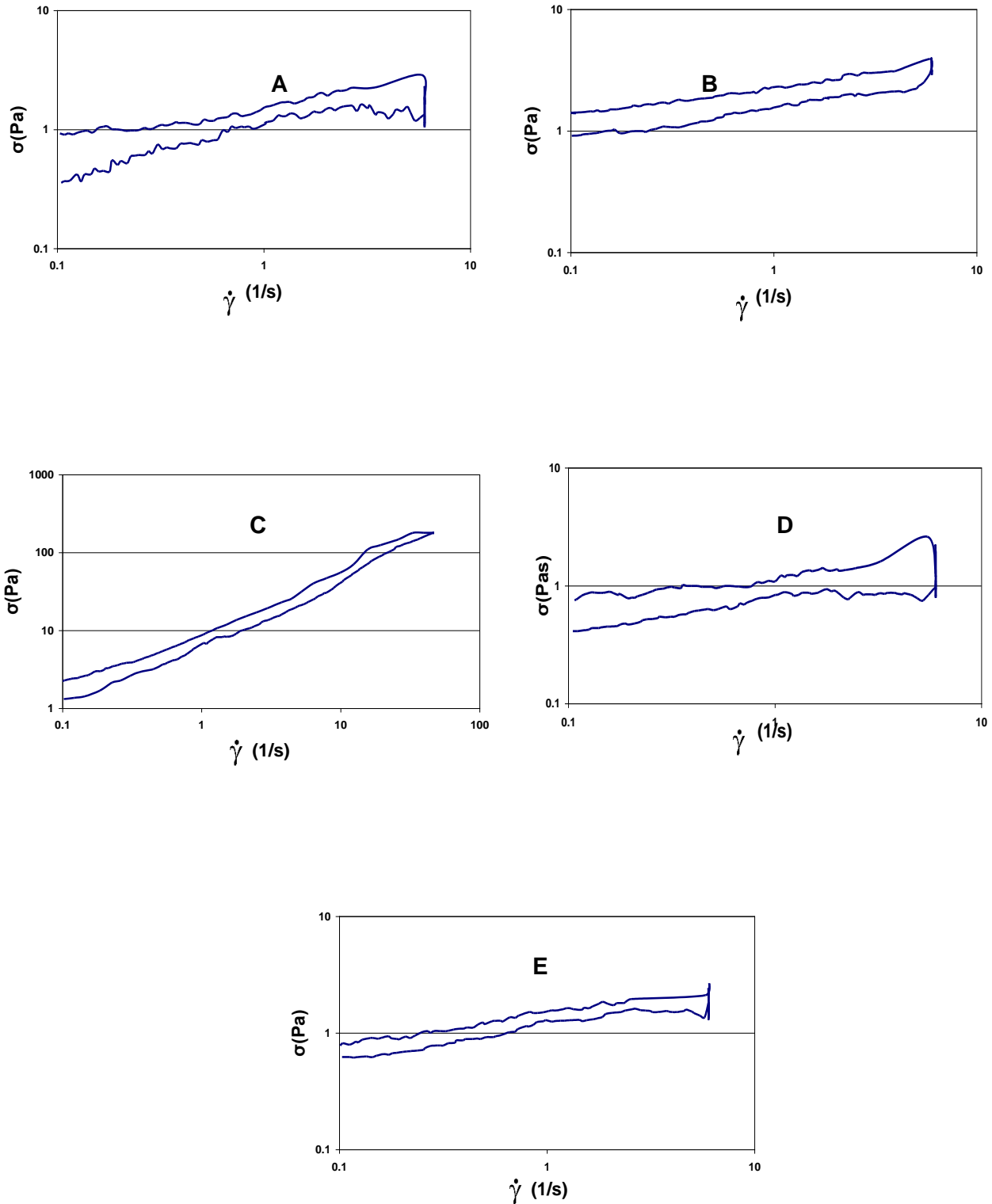


Fig. 4.8.- Área tixotrópica sin agente reológico A) Látex 50%BA-50%St. B) Látex 60%BA-40%St C) Látex 70%BA-30%St, D) Látex 80%BA-20%St E) Látex 100% BA.

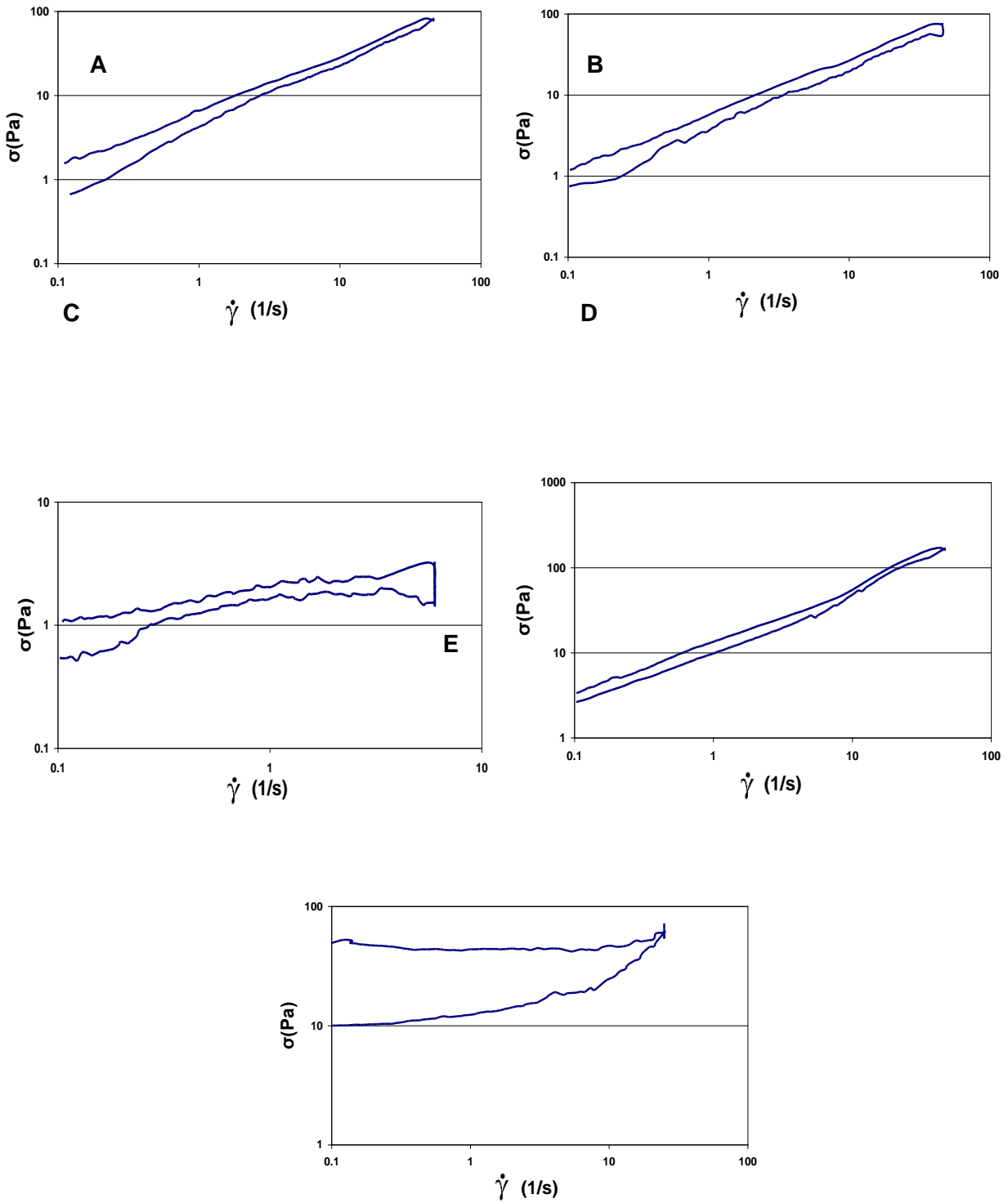


Fig. 4.9.- Área tixotrópica con 1% de agente reológico A) Látex 50%BA-50%St. B) Látex 60%BA-40%St C) Látex 70%BA-30%St, D) Látex 80%BA-20%St E) Látex 100% BA.

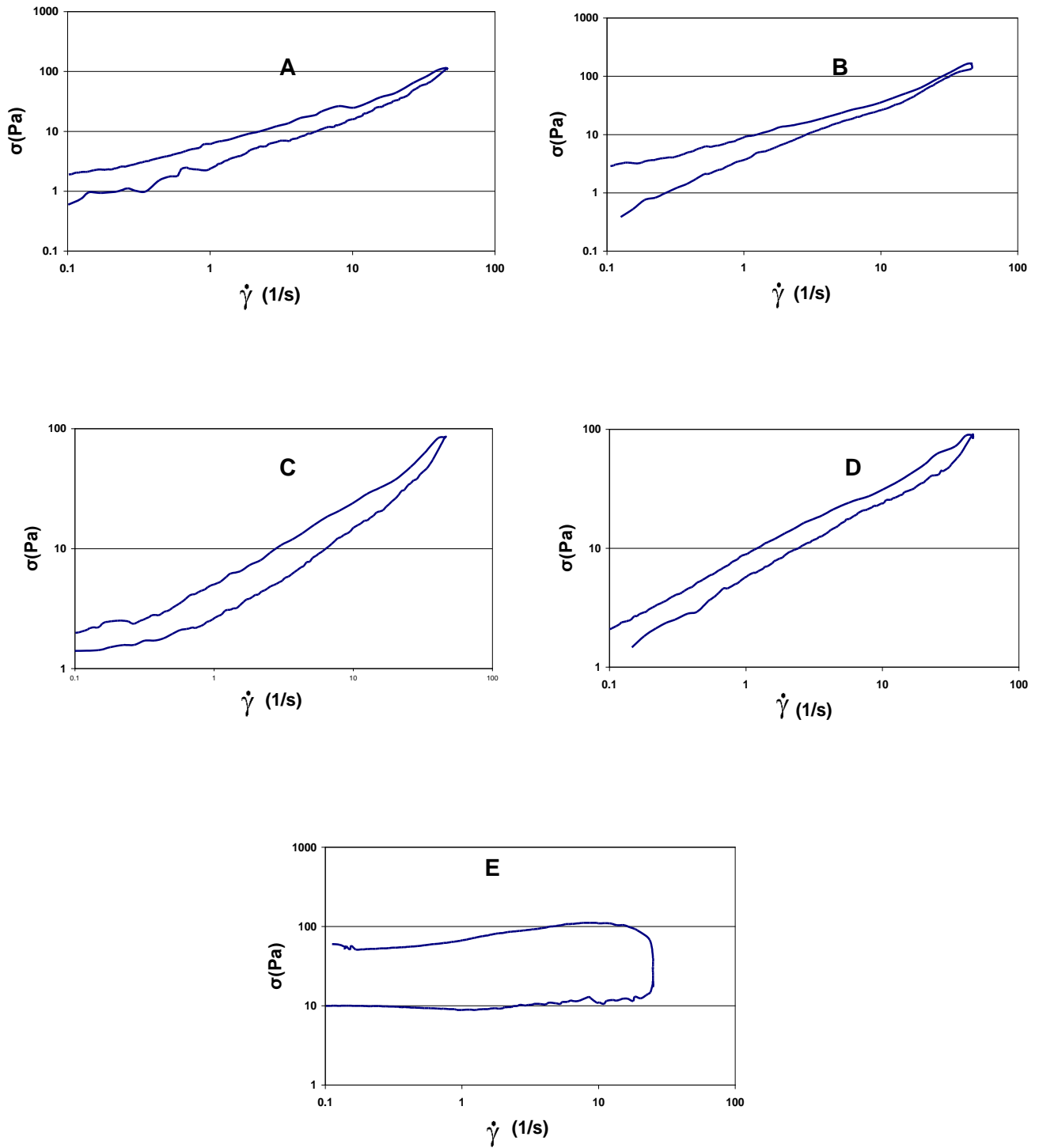


Fig. 4.10.- Área tixotrópica con 2.5% de agente reológico A) Látex 50%BA-50%St. B) Látex 60%BA-40%St C) Látex 70%BA-30%St, D) Látex 80%BA-20%St E) Látex 100% BA.

Para observar mejor la comparación de áreas, la Fig. 4.11 muestra las áreas obtenidas de todos los látex con su diferente concentración de agente reológico.

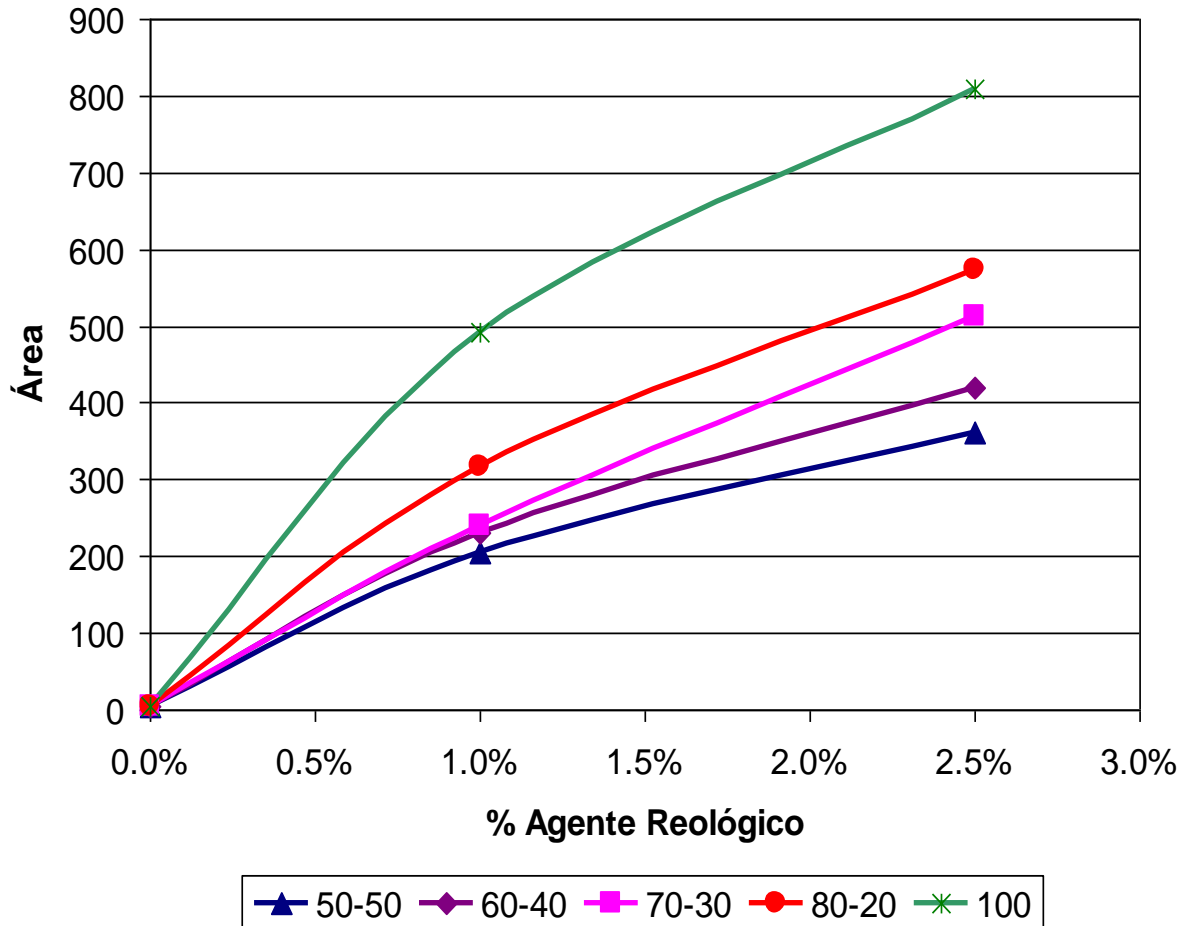


Fig. 4.11.- Área v/s % de agente reológico, ▲) Látex 50%BA-50%St. ◆) Látex 60%BA-40%St ■) Látex 70%BA-30%St, ●) Látex 80%BA-20%St ✖) Látex 100% B

Las tixotropías a 0% de agente reológico se pueden considerar iguales, ya que el cambio es muy mínimo, al 1% y 2.5% las tixotropías son diferentes por lo que el agente reológico esta influyendo completamente en la tixotropía, debido a que se forma una red tridimensional provocando que la estructura se maximice. También se puede observar que el estireno afecta la tixotropía ya que esta aumenta con forme el estireno disminuye.

la finalidad de evaluar las propiedades reológicas del modificador reológico sintetizado, se corrieron muestras en un reómetro HAAKE RheoStress RS150 con un sensor cono-plato, a temperatura ambiente.

IV.3.3 Comparación con los agentes reológicos industriales

Se obtuvo dos muestras de agentes reológicos que actualmente están en el mercado los cuales son:

ACRYSOL TT-935.- Espesante asociativo altamente eficiente que se torna viscoso si se lo expone a pH superior a 7.0. Se usa en aplicaciones a rodillo. Debe usarse en cantidades pequeñas y agregarse gradualmente al mezclarlo con una cantidad igual de agua (Rohm and Haas, 2000).

525-1332.- Espesante acrílico asociativo álcali soluble altamente eficiente que trabaja en rangos de pH superiores a 8. Recomendado para la formulación de pinturas económicas e impermeabilizantes elastoméricos de alta viscosidad (National Starch, 2000).

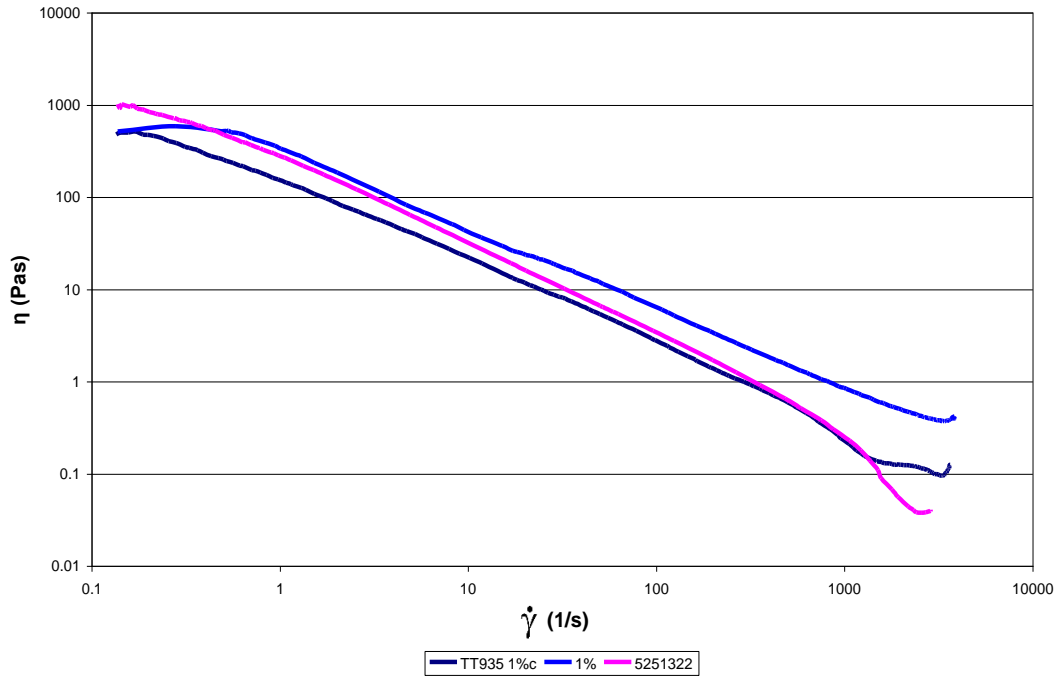
Para agilizar la comparación se nombrará al agente reológico sintetizado en CIMAV, *Agente CIMAV*.

Cuando se realizó la espectroscopía de la resina estiren-acrítica industrial se observó que tenía un parecido al látex 70%BA-30%ST, por lo que las pruebas de comparación se hicieron en esta resina.

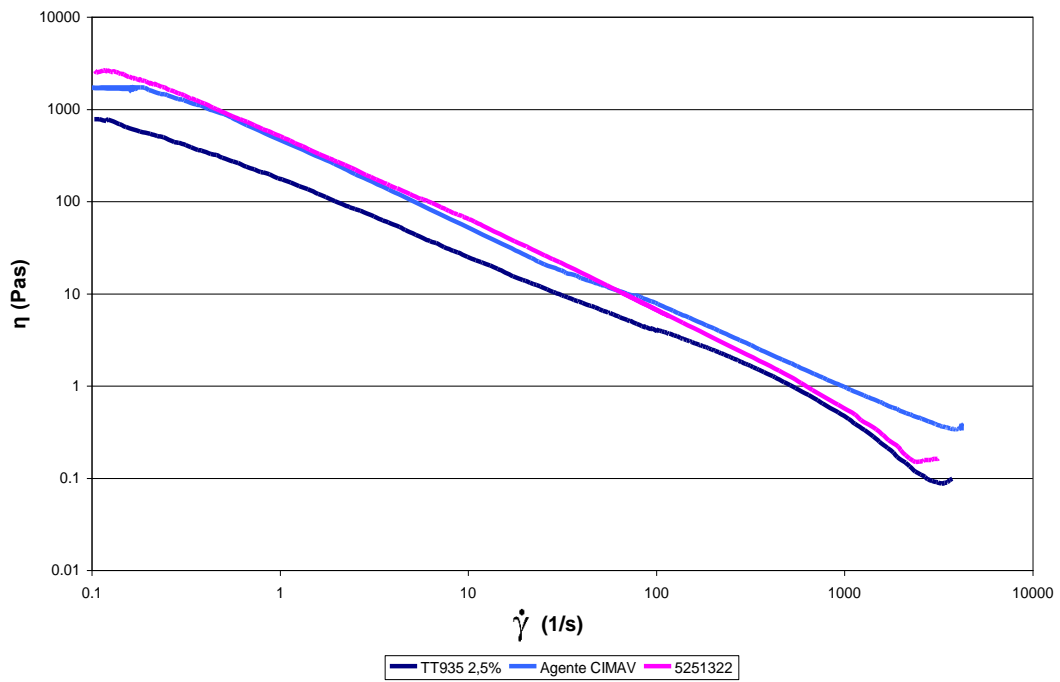
IV.3.3.1 Comparación de la viscosidad

Para realizar la comparación de viscosidades se mezcló los agentes reológicos con el látex 70%BA-30%St en porcentajes de 1% y 2.5%.

En La Fig. 4.12 se observa los resultados de las viscosidades de los dos agentes reológicos industriales y la comparación con el agente CIMAV.



A



B

Fig. 4.12.- Comparación de viscosidades, Agente CIMAV v/s TT935 v/s 5251322 .

Las viscosidades en las 2 concentraciones son muy similares, por lo que, el agente CIMAV compite adecuadamente con los espesantes ya comerciales, además de recalcar que los agentes reológicos comerciales, al látex se le tuvo que poner en un pH mayor de 9 y al látex del agente CIMAV no fue necesario.

IV.3.3.2 Comparación de la Tixotropía

Al igual que en la prueba anterior se mezcló los agentes reológicos con el látex 70%BA-30%St en porcentajes de 1% y 2.5%.

En la Fig. 4.13 se muestra las tixotropías formadas por el agente reológico TT935 y en la Fig. 4.14 las del agente 5251322.

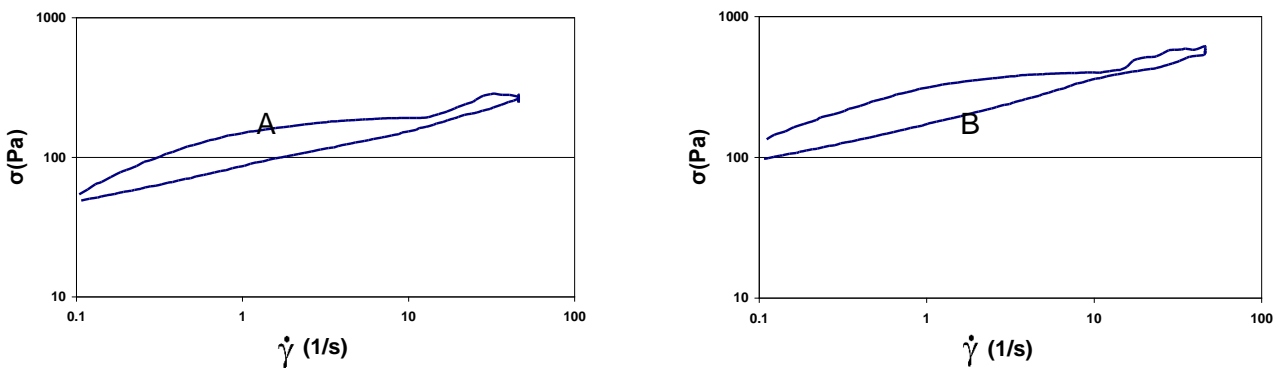


Fig. 4.13- Área tixotrópica de látex 70%BA-30%ST. (A) 1% agente reológico TT935, (B) 2.5% agente reológico TT935.

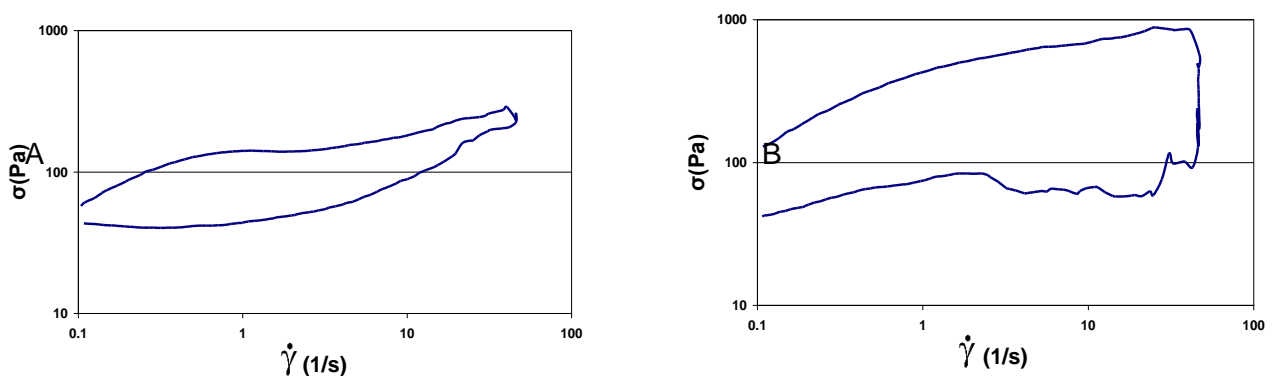


Fig. 4.14.- Área tixotrópica de látex 70%BA-30%ST. (A) 1% agente reológico 5251322, (B) 2.5% agente reológico 5251322

En la Fig. 4.13 las dos tixotropías son de la misma forma con la diferencia de que la Fig. 4.13 (B) es de mayor área tixotrópica. En el caso de la Fig. 4.10 las dos son áreas muy diferentes, y la Fig. 4.14 (B) tiene un área bastante grande.

La comparación de las áreas se puede observar en la Fig. 4.15.

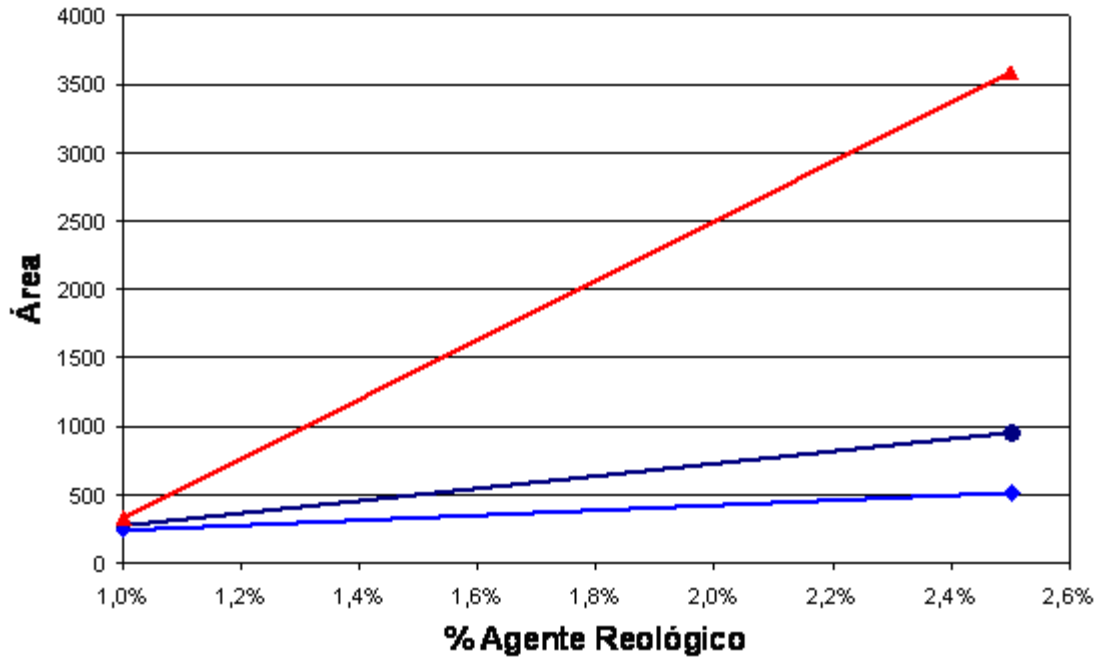


Fig. 4.15.- Comparación de las áreas tixotrópicas. ▲) 5152322, ●) TT-935, ◆) Agente CIMAV.

Se puede observar que al 1% de agente reológico las tres áreas presentan casi la misma tixotropía, pero no así en 2.5%. Por lo que el agente CIMAV presentaría problemas de sedimentación, aplicación y nivelación a una concentración del 2.5% del peso total del látex.

IV.4. Modelo de Espesamiento

Después de observar los resultados obtenidos en las pruebas anteriores; además de los resultados obtenidos de H. Tan y col (2000), en donde, a mayor cantidad de partículas hidrofóbicas se obtiene mayor viscosidad, esto debido a que existen una mayor asociación entre partículas hidrofóbicas y partículas de látex tal como lo muestra la Fig. 4.16.

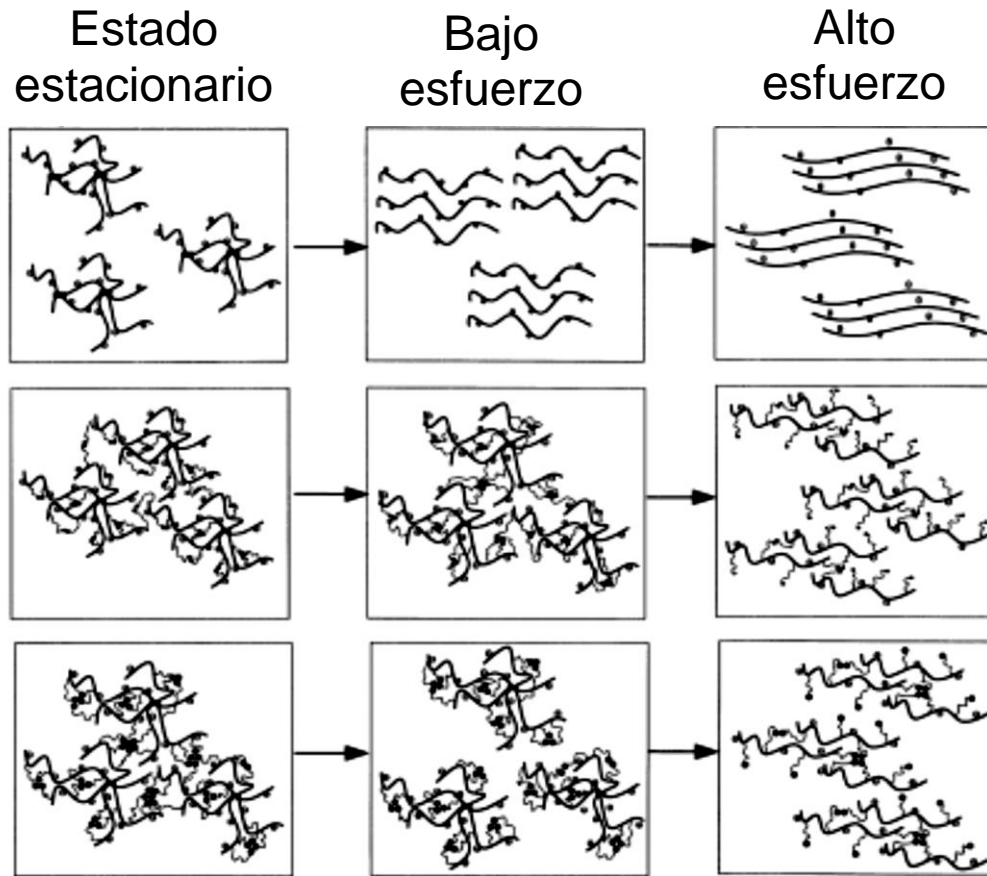


Fig. 4.16.- Microestructura de polímeros HASE bajo diferentes esfuerzos

En la Fig. 4.16 se puede apreciar las microestructuras mostradas a los diferentes esfuerzos, como también a las diferentes cantidades de asociación entre las partículas hidrofóbicas-látex.

Sabiendo la microestructura formada con altas concentraciones de grupos hidrófobos, se obtuvo el modelo de espesamiento del agente reológico CIMAV mostrado en la Fig. 4.17, donde se puede observar que Las cadenas hidrofílicas están por todo el medio acuoso, las cadenas hidrofóbicas injertadas se unen para formar micelas o bien se asocian con las partículas de látex, lo cual hace que se forme la “red” tridimensional.

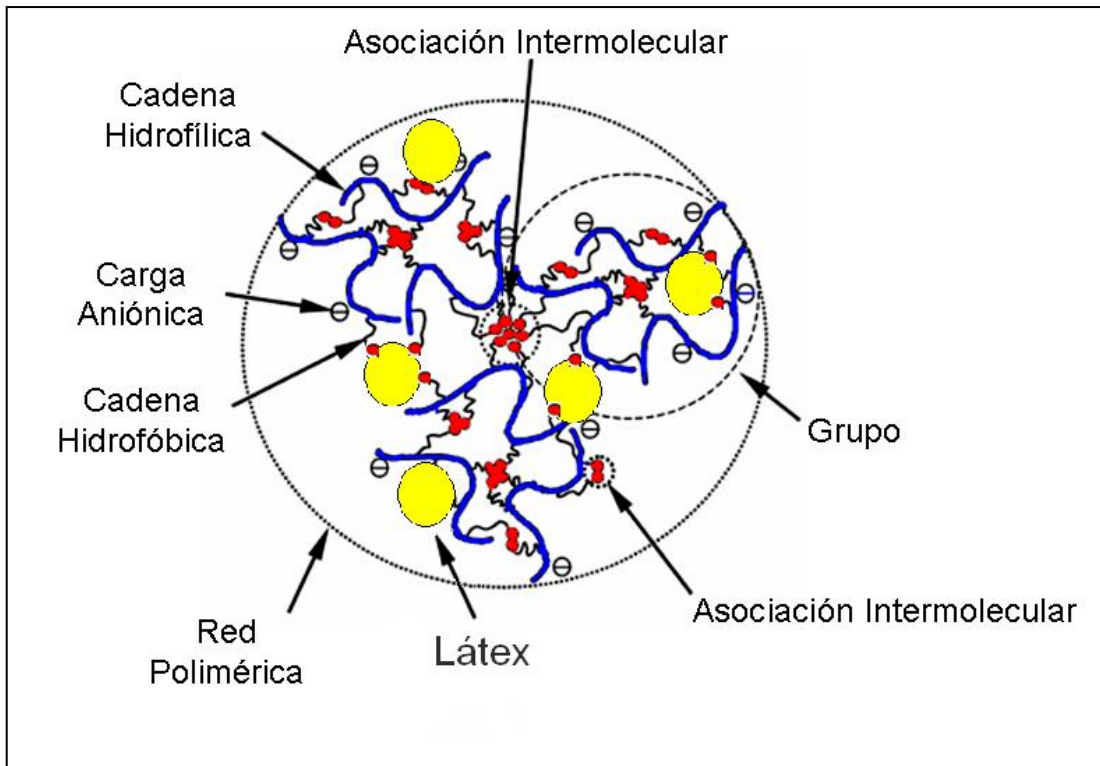


Fig. 4.17.- Modelo Propuesto para el agente reológico CIMAV.

CAPITULO V.

Conclusiones

CAPÍTULO V

Conclusiones y Trabajos a Futuro

V.1. Síntesis del Agente CIMAV

La obtención de un agente reológico fue un éxito, además de proporcionar la característica de no estar en emulsión por lo que no requiere tener un PH arriba de 7 para funcionar correctamente como es el caso de los espesantes asociativos (HASE), otra de las ventajas es la facilidad de su síntesis, la cual puede ser llevada fácilmente al ramo industrial ya que los requerimientos son mínimos.

V.2. Conclusiones de los Espectros de Infrarrojo (FTIR)

En las espectroscopias del agente reológico se observa claramente la estructura que se buscaba, porque se sigue teniendo la banda de los grupos OH en menor intensidad, ya que como se dijo en líneas pasadas la esterificación es parcial.

Sin embargo de las bandas mas interesantes fue el hombro formado a los 1750 Cm^{-1} , debido a los esteres formados en la esterificación, señal de que se llevo acabo correcta la esterificación.

Los látex sintetizados mostraron un comportamiento adecuado ya que al disminuir la cantidad de estireno el pico de la zona de los 700 cm^{-1} también se reducía, y por obvias razones el pico del grupo C=O crecía, esto en el rango de los 1750 cm^{-1} .

En las espectroscopias realizados a los agentes reológicos comerciales presentan gran similitudes, sin embargo la estructura si presenta bastantes diferencias, tal es el caso de la amida presente en la estructura comercial.

La obtención de un agente reológico fue un éxito, además de proporcionar la característica de no estar en emulsión por lo que no requiere tener un PH arriba de 7 para funcionar correctamente como es el caso de los espesantes asociativos (HASE), otra de las ventajas

es la facilidad de su síntesis, la cual puede ser llevada fácilmente al ramo industrial ya que los requerimientos son mínimos.

V.3. Conclusiones Reológicas

V.3.1 Viscosidad

El aumento de las viscosidades fue muy aceptable ya que con un 1% aumentaba considerablemente al igual que con 2.5%, esto en todos los látex.

Cuando se comparo con los agentes reológicos comerciales estuvo muy competitivo ya que presenta mayor viscosidad que el TT935 y esta muy cerca del 5251322, por lo que si seria muy buena opción en la industria ya que aparte de dar la viscosidad no necesitaría un PH alto.

Si entendemos que la *eficiencia* de un espesante es la cantidad de polímero necesaria a agregarse en un medio acuoso para obtener una viscosidad determinada a unas condiciones de deformación fijas. Por tanto, un espesante será más eficiente cuanto menos concentración se necesite para producir el espesamiento adecuado. Por lo cual, el espesante CIMAV si es igual de eficiente que los comparados con la industria.

V.3.2 Tixotropía

El aumento de área en los látex sintetizados si fue considerable aunque comparado con los agentes reológicos industriales si estuvo muy por debajo. Pero si se analiza desde 1% estuvo muy competitivo y esto da una buena señal ya que en formulaciones de pinturas o impermeabilizantes es muy extraño que contengan mas del 1% de la formulación total.

También es muy importante recordar que la finalidad de tener una tixotropía tan alta es para ayudar al acabado final (nivelación, escurrimiento, etc.) pero esto será relativo ya que para una pintura de pared si se necesita tener una alta tixotropía, pero no así, para un impermeabilizante. Por lo que el espesante CIMAV, podría cumplir perfectamente en estos recubrimientos.

V.4. Expectativas

Los resultados finales muestran que el agente reológico funciona muy bien, por lo que en la industria podría ser aceptado, ya que, además de su desempeño, el costo de producción y la facilidad de su fabricación lo hacen un buen contendiente.

Su almacenamiento y transportación serían igual que con los espesantes industriales.

Además de la probabilidad de hacer patente de esta investigación debido a que en el estado del arte no se encontró nada igual, ya que lo encontrado, era por medio de emulsión y necesitaban un pH mayor a 7.

V.5. Recomendaciones

Dada la complejidad de la formulación y reología de los recubrimientos, este trabajo se ha ceñido al estudio de la reología de sistemas sencillos, como son espesante + látex. Sin embargo, para tener una visión más completa de la acción de los espesantes y su interacción con los otros componentes habitualmente presentes en las formulaciones de pinturas base agua, y en general, del comportamiento de una pintura totalmente formulada, se cree conveniente hacer las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones:

- Probar con la geometría cilindros concéntricos para tener el valor más exacto.
- Probar con diferentes látex, además de los estiren-acrílicas.
- En vistas a su aplicación práctica, sería conveniente estudiar la reología de pinturas totalmente formuladas, sobre todo en lo referente a viscosidad v/s. gradiente de velocidad y tixotropía, que son las características que interesan directamente al fabricante de pinturas, porque de ellas dependerán la facilidad de aplicación y la calidad del recubrimiento final.
- Experimentar la aplicación de la fórmula total en todos los ámbitos posibles, tales como, arquitectura, construcción, decoración, etc.
- Experimentar con un rango más corto de concentraciones de espesante, para observar más detalladamente la evolución del aumento de la viscosidad y tixotropía.
- Encontrar el exceso de espesante, es decir, el momento de pérdida de efectividad de espesamiento.

LITERATURA CITADA

A.J. Reuvers, Progress in Organic Coatings, 1999

Annable, T. y R. Buscall, J. Rheology, 1993. Influence of surfactants on the rheology of associating polymers in solution, Langmuir. 10: 1060-1070

B. Eme'lie, U. Schuster, S. Eckersley. 1998. Interaction between styrene/butylacrylate latex and water soluble associative thickener for coalescent free wall paints. Progress in Organic Coatings. 34: 49-56

Barnes, H.A., Thixotropy –a review, J. Non-Newtonian Fluid Mech, 1997

Bieleman, J. H., Coatings Agenda Asia Pacific 1996/1997, Campden Publ. London,

Bieleman, J. H., T.A. **W**, Wuppertal: Seminar Wasserlacke, Kongreßbuch, 1996

Directiva 2004/42/CE

E. Hernández-Baltazar, G. A. Reyes-Sandoval, J. Gracia-Fadrique. 2004. Surface properties of an associative alkali soluble polymer (Acrysol TT-935). 238: 113-122.

E. Volpert, J. Selb y F. Candau. 1996. Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide. Macromolecular, 39: 1025-1033

E.D Goddard y P.S. Leung, 1992. Studies of gel formation, phase behavior and surface tension in mixtures of a hydrophobically modified cationic cellulose polymer and surfactant. Colloids and surfaces, 65: 211-219

Emmons, W.D. Y E.S. Travis, Rohm and Haas, US Patent nº 4079028 (1978)

Freidum, M., A Schwab, 1989., Optimizing latex paint rheology with associative thickeners. Adv. Chem. Ser. 223: 527-541

Hoy, K.L. y R.C. Hoy, Union Carbide Corporation, US Patent nº4426485 (1984)

Hu Yan, Hiroka Kawamitsu, Yoshinori Kushi, Teruaki Kuwajima, Keizo Ishii, Naoki Toshima. 2007. Calorimetric study on interaction of water-soluble copolymers with ionic surfactant. Journal of Colloid and Interface Science. 315: 94–98

J.G. Hernández Cifre, R. Pamies, A.-L. Kjøniksen, K.D. Knudsen, B. Nystromb, J. García de la Torre. 2007. Brownian dynamics simulation of reversible polymer Networks using a non-interacting bead-and-spring chain model. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 146: 3–10

Johan Bieleman. 2000. Thickeners. Wiley-Vch. Additives for Coatings, 1ra Ed. Alemania

K.C. Tam, L. Guo, R.D. Jenkins, D.R. Bassett. 1999. Viscoelastic properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion in salt solutions. Polymer. 40: 6369-6379

K.C. Tam, W.K. Ng, R.D. Jenkins. 2005. Relaxation behavior of hydrophobically modified polyelectrolyte solution under various deformations. Polymer, 46: 4052-4059

L. Karlson, Thesis: Hydrophobically Modified Polymers Rheology and Molecular Associations, 2002

L.-M. Zhang. 2001. Cellulosic associative thickeners. Carbohydrate Polymers. 45 :1-10

M.Barmar, M.Barikani, B.Kaffashi, 2002. Synthesis of Ethoxylated Urethane and Modification with Cetyl Alcohol as Thickener. Iranian Polymer Journal. 10: 165-174

Manual de pinturas y recubrimientos plásticos, Enrique Schweigger, Díaz de Santos, 2005

National Starch and Chemical, 525-1332, Thecnical Data,

NOM-123-SEMARNAT-1998.

O. Quadrat, J Horský, Progress in Organic Coatings, 2004

Peter A.Lovell, 1997. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, 1ra Ed.; John Wiley y Sons Ltd, England

Regulación 8, Regla 45 del Bay Area Air Quality Management Districts

Rheological Additives, Technical Background, Tego, 2006

Rohm and Haas ACRY SOL™ TT-935, Technical Data,

S. Dai, K.C. Tam, R.D. Jenkins. 2000. Aggregation behavior of methacrylic acid/ethyl acrylate copolymer in dilute solutions. European Polymer Journal. 36: 2671-2677

Stoye-Freitag, Lackharze, Carl Hanser Verlag, München 1996,

T. Aubry y M. Moan. 1994. Flow properties of hydroxypropyl guar gum and its long-chain hydrophobic derivatives. Journal Rheol, 28: 195-202

Vincent, B., J. H. Edwards, S. Emmett y A. Jones. 1986. Depletion flocculation in dispersions of sterically-stabilized particles. Colloids surf. 18: 261-281

W.P. Seng , K.C. Tam , R.D. 1999. Rheological properties of model alkali-soluble associative (HASE) polymer in ionic and non-ionic surfactant solutions. Jenkins. Colloids and Surfaces, 154: 365-382