



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"COMPARACION TECNOLOGICA DE UN RECUBRIMIENTO ELASTOMERICO FORMULADO CON UN CELULOSICO DE BAJO PESO MOLECULAR MODIFICADO HIDROFOBICAMENTE Y UN PRODUCTO COMERCIAL"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERA QUIMICA

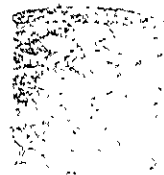
P R E S E N T A

MONICA GAYLE PERRY RIOJA



MEXICO, D.F.

2001



EXAMEN DE GRADUACION
FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

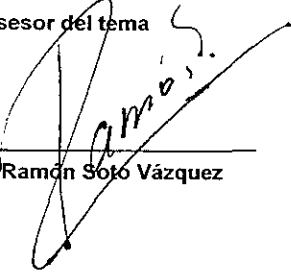
Jurado Asignado

Presidente	Prof. Bertha Lilia Ameneiro Flores
Vocal	Prof. Rafael Herrera Nájera
Secretario	Prof. Ramón Soto Vázquez
1er. Suplente	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
2o. Suplente	Prof. María Guadalupe Lemus Barajas

El tema fue desarrollado en:

Centro de Aplicaciones Aqualon México, Hércules México, S.A. de C.V

Asesor del tema



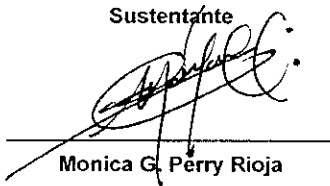
M.C. Ramón Soto Vázquez

Supervisor Técnico



Ing. Mauricio Misdrahi Flores

Sustentante



Monica G. Perry Rioja

Índice

Título.....	1
Introducción.....	2
Objetivo.....	4
Hipótesis.....	5
Justificación Tecnológica.....	6
Antecedentes.....	8
Marco Teórico	
Elasticidad	
Rigidez.....	11
Concepto e importancia de la elasticidad.....	12
Resistencia Mecánica	
Esfuerzo y Deformación.....	13
Ley de Hook.....	14
Módulo de Elasticidad.....	14
Módulo de Young	16
Reología	
Introducción a la Reología... ..	17
Conceptos básicos de flujo y definición de términos	19
Viscoelasticidad.....	20
Viscosidad	20
Clasificación de los fluidos	21
Subclasificación de fluidos no-newtonianos	21
Eteres de Celulosa	24
Espesamiento de un impermeabilizante	24
Formulación de un recubrimiento impermeabilizante	24
Funciones de un modificador reológico en los recubrimientos.....	26
Reología de los éteres de celulosa	28

Química de los éteres de celulosa	31
Hidróxietil celulosa	33
Hidróxietil celulosa modificada hidrofóbicamente	33
Natrosol Plus 100	40
Metodología	41
Resultados Experimentales y discusión	42
Conclusiones	49
Bibliografía	50

Título

Comparación tecnológica de un recubrimiento impermeabilizante elastomérico formulado con un celulósico de bajo peso molecular modificado hidrofóbicamente y un producto comercial.

Introducción

Actualmente existen dos grandes categorías de recubrimiento impermeabilizantes, los de tipo asfáltico y los elastoméricos (IE) o acrílicos base agua.

Los de tipo asfáltico son los más comúnmente utilizados debido a su bajo costo; sin embargo, presentan ciertas desventajas en su aplicación y algunos son base solvente. En cambio, los elastoméricos o acrílicos, son 100% base agua y de fácil aplicación por el usuario. Para cumplir con su función correctamente, los impermeabilizantes elastoméricos deben cumplir con ciertas características en cuanto a viscosidad, resistencia mecánica y sensibilidad al agua. Las características antes mencionadas dependen de la formulación y sobre todo del modificador reológico y resina utilizados

El tipo de resina utilizada proporciona las propiedades mecánicas y la sensibilidad al agua; una buena resistencia mecánica y elasticidad, evitará el agrietamiento de la película una vez aplicada y seca, puesto que se encuentra expuesta a la luz solar y cambios de temperatura. Además de las propiedades mecánicas, la resina es un factor muy importante en la sensibilidad al agua ya que de sus propiedades depende la absorción y filtración de agua a través del recubrimiento. Existen diferentes tipos de resinas, los más comúnmente utilizados son las 100% acrílicas o las acrílico-estirenadas.

Las propiedades reológicas de los impermeabilizantes elastoméricos, vienen dadas por el modificador reológico utilizado, el cual además de proporcionar viscosidad al sistema, aporta otras propiedades importantes como la formación de la película, suspensión de pigmentos y cargas, y la estabilidad del producto

En el presente trabajo se propone utilizar una hidroxietil celulosa de bajo peso molecular modificada hidrofólicamente (HMHEC), como modificador reológico. Esta HMHEC, es un polímero asociativo que además de aportar viscosidad al sistema por medio de puentes de hidrógeno con el agua, tiene interacciones con la resina. La resina utilizada, es un polímero acrílico-estireno, de carácter muy hidrofóbico, lo cual hace aún más eficiente el funcionamiento de la HMHEC.

Las propiedades que presenta el impermeabilizante elastomérico elaborado con la formulación propuesta, son en general superiores comparadas con las del producto comercial. La formulación propuesta presenta una gran eficiencia en cuanto a viscosidad Stormer e ICI, además tiene una muy baja sensibilidad al agua. La viscosidad es fundamental para la aplicación y el grosor de la película. La sensibilidad al agua es un factor muy importante en cuanto a la resistencia a la absorción al agua y filtración de la misma a través de la película aplicada y seca. Las propiedades antes mencionadas son de gran importancia, ya que de ellas dependerá la efectiva impermeabilización de la superficie en cuestión.

Objetivo

Comparar las características tecnológicas de dos recubrimientos. Uno de ellos marca comercial y el otro formulado con una hidroxietil celulosa modificada hidrofóticamente (HMHEC)

Hipótesis

Utilizando una hidroxietil celulosa de bajo peso molecular modificada hidrofóbicamente, es posible obtener mejoras en las propiedades reológicas y sensibilidad al agua de un recubrimiento impermeabilizante elastomérico. Lo cual se puede demostrar mediante la aplicación de las normas ASTM D2370-92 y ASTM D570-81.

Justificación Tecnológica

Actualmente para la fabricación de recubrimiento impermeabilizantes se utilizan diferentes tipos de modificadores reológicos. Uno de los más comunes es la hidroxietil celulosa (HEC). Este modificador reológico además de aportar propiedades reológicas al sistema también aporta otras propiedades muy importantes en esta aplicación, como elasticidad y disminución de la sensibilidad al agua.

Comúnmente se utilizan diferentes tipos de HEC en esta aplicación, los cuales son de alto peso molecular, entre 1×10^6 y 1.3×10^6 daltons, las viscosidades en solución acuosa al 1% van de 2500 a 5000 cps (aguja No 4, 30 rpm) porque dependen del peso molecular del polímero. En solución acuosa, a una concentración determinada y fija, al aumentar el peso molecular del polímero, también aumenta la viscosidad de la solución.

Estos tipos de HEC proporcionan viscosidad porque forman una red mediante puentes de hidrógeno o enlaces secundarios con el agua del sistema. La proporción de modificador reológico o espesante utilizado en la formulación de recubrimientos impermeabilizantes de tipo elastomérico, varía entre 0.3 y 0.8% en peso (1,2,3,4).

Actualmente, el celulósico más comúnmente utilizado es la hidroxietil celulosa de alto peso molecular, ya que se obtienen buenas eficiencias en viscosidad, sin embargo, el alto peso molecular del polímero presenta algunas desventajas que es posible eliminar utilizando un polímero de menor peso molecular.

Existen hidroxietil celulosas modificadas hidrofólicamente (HMHEC) mediante inserción de grupos cetilo en las cadenas de HEC, que además de proporcionar viscosidad mediante la formación de puentes de hidrógeno con el agua del sistema, también lo hacen por asociación con los demás componentes de la fórmula; esto significa una mayor eficiencia pues con el mismo porcentaje del polímero, se pueden alcanzar viscosidades muy altas.

En este caso específico, se propone utilizar una HMHEC de muy bajo peso molecular, lo que significa que las cadenas del polímero son muy cortas. Debido a que es una HMHEC se postula un beneficio en cuanto a viscosidad, tanto Brookfield, como Stormer e ICI.

Se postula también una mejor formación de película ya que, con una menor cantidad del celulósico se alcanzará la viscosidad deseada; al contener una menor cantidad del polímero, la nivelación de la película será más uniforme y esto repercutirá de manera positiva en la resistencia al agua.

La tendencia general, es a disminuir la cantidad del modificador reológico dentro de la formulación, sin que las propiedades del recubrimiento se vean afectadas. Una reducción en el porcentaje del modificador reológico, proporciona algunas ventajas técnicas como un mejor nivelamiento, menor absorción de agua de la película; además de significar una reducción de costos, entre otras. No obstante, esta reducción tiene también sus desventajas, ya que es el polímero el que aporta la consistencia al recubrimiento. Como solución a este problema se propone el uso de una HMHEC; esta HMHEC que es un polímero asociativo desarrolla mayor viscosidad que una HEC convencional, ya que además del mecanismo tradicional de espesamiento, aporta viscosidad por interacción con los ingredientes del sistema y no solo por la formación de puentes de hidrógeno como es el caso de una HEC convencional. Al interactuar con los demás componentes del sistema y aportar mayor viscosidad, es posible reducir su contenido en la formulación, lo cual aporta ventajas tecnológicas y también un ahorro económico.

En la actualidad, no existe en el mercado ningún recubrimiento impermeabilizante elastomérico formulado con una HMHEC de bajo peso molecular.

En el presente trabajo se propone formular un impermeabilizante elastomérico con una HMHEC de bajo peso molecular para comparar las propiedades técnicas con las de un recubrimiento líder comercialmente a fin de establecer las ventajas de utilizar uno en vez de otro (2,3,4,10).

Antecedentes

El tema de la impermeabilización de techos de viviendas y edificios (habitacionales u oficinas) es un aspecto de crucial importancia por los inconvenientes que involucra una falla en la misma: manchas de humedad, instalación térmica defectuosa, condensación, aparición de hongos, goteras, etc.

Este conjunto e inconvenientes se traduce en una menor duración de la superficie –techos de casas, edificios, etc.- y representan una serie de problemas para el usuario (10)

Actualmente se han desarrollado básicamente dos tipos de recubrimientos impermeabilizantes

- Elastoméricos o Acrílicos
- Asfálticos

Los más utilizados son los de tipo asfáltico por su bajo costo, sin embargo, en la impermeabilización de viviendas es recomendable utilizar los elastoméricos o acrílicos por su facilidad de aplicación ya que son base agua y el usuario puede aplicarlos sin necesidad de ayuda profesional.

Este tipo de impermeabilizantes deben tener ciertas características que facilitarán su aplicación y de las que depende su duración y resistencia a la intemperie.

Las características técnicas más importantes son la elasticidad, la viscosidad y la resistencia a la filtración de agua; cada una de ellas aporta un beneficio en cuanto a la duración y facilidad de aplicación del recubrimiento

La elasticidad y resistencia mecánica son de vital importancia para evitar gnetas o rompimiento de la película aplicada, debido a los cambios de temperatura a los que está sometida. La película debe ser elástica ya que durante el día recibe directamente la luz y el calor del sol, lo que provoca una dilatación, y durante la noche el enfriamiento provoca una

contracción. Si la película no es lo suficientemente elástica, al ser sometida a este proceso de dilatación-contracción, se producen agrietamientos y rupturas en la capa del recubrimiento que finalmente se traducen en una menor resistencia al agua, ya que habrá filtración a través de las grietas

La viscosidad es una propiedad también muy importante, ya que de ella depende la facilidad de aplicación, si el recubrimiento es muy viscoso o tiene una viscosidad muy baja resulta muy difícil aplicarlo. Existe un rango de viscosidad en el cual, la reología del recubrimiento es óptima, en este punto la aplicación manual será sencilla, rápida y la capa colocada tendrá ciertas propiedades que le darán mayor resistencia a la intemperie (2).

En la formulación de recubrimientos, es perfectamente conocida la necesidad de agregar un modificador reológico para controlar las propiedades de flujo del producto final dependiendo de la aplicación específica.

Existe una gran cantidad de aditivos reológicos para controlar las propiedades de flujo de un recubrimiento durante el proceso de manufactura, almacenamiento, transporte, aplicación y post-aplicación en una superficie en particular. Estos aditivos incluyen caolines orgánicos, regulares y modificados, y una gran variedad de compuestos orgánicos (4).

Los aditivos reológicos más comúnmente utilizados son los de origen mineral (bentonitas) y los derivados celulósicos; sin embargo, se prefieren estos últimos ya que la estabilidad de un recubrimiento formulado con un derivado celulósico es mayor que cuando se utiliza uno de origen mineral

Los modificadores reológicos de tipo acrílico son también muy utilizados; sin embargo, no se recomiendan para esta aplicación por alta sensibilidad al agua

En el caso de los derivados celulósicos, existen varios tipos:

- Carboximetil celulosa (CMC)
- Hidroxipropil metil celulosa (HPMC)
- Metil hidroxietil celulosa (MHEC)
- Hidroxietil celulosa (HEC)
- Hidroxietil celulosa modificada hidrofólicamente (HMHEC)

En la formulación de un recubrimiento impermeabilizante elastomérico se puede utilizar cualquiera de los derivados celulósicos mencionados anteriormente (5)

Entre los principales componentes de un recubrimiento impermeabilizante se encuentran: agua, polímero acrílico o acrílico-estrenado, surfactantes, modificadores reológicos, dióxido de titanio, carbonatos de calcio, talcos, caolines y algunos otros aditivos para el control de espuma, hongos y bacterias.

Todos estos ingredientes conforman el sistema y le dan las diferentes propiedades para su funcionalidad. Las principales propiedades a considerar son: viscosidad, nivelación y resistencia al escurrimiento, estabilidad, resistencia a la absorción de agua y elasticidad. Cada una va ligada a un componente en específico

Para controlar la resistencia al escurrimiento, nivelamiento y la suspensión de los pigmentos, se requiere de aditivos que mantengan la viscosidad del recubrimiento en cierto rango de velocidades de corte, lo cual es difícil ya que el control de estas propiedades involucra fenómenos opuestos. El desarrollo de las propiedades de la estructura reológica para controlar la suspensión de los sólidos durante el almacenamiento, puede resultar en un producto con problemas de nivelamiento durante la aplicación.

Para mantener la viscosidad durante todas las condiciones mencionadas anteriormente, se sugiere incorporar aditivos para controlar la suspensión de los pigmentos, tales como surfactantes y espesantes, así como aditivos orientados a controlar la nivelación y resistencia al escurrimiento, como caolines orgánicos. Dado el gran contenido de ingredientes, la formulación de un recubrimiento con tal cantidad de aditivos es un proceso complejo y difícil, algunas veces requiere de condiciones especiales de proceso para cada aditivo reológico que se agregue. Un balance adecuado en las propiedades del producto se consigue con la adecuada cantidad y proporción de cada uno de los componentes de la fórmula (4)

Conceptos Básicos

Elasticidad

Rigidez

La rigidez de los llamados cuerpos rígidos es en realidad una ilusión. Los sólidos están compuestos de átomos que no están en contacto rígido. Los átomos no poseen estructuras firmes que puedan mantenerlos unidos sino que la unión es mediante fuerzas interatómicas y sus nubes electrónicas pueden deformarse por medio de fuerzas externas. En un sólido, los átomos se encuentran unidos por fuerzas muy semejantes a las de un resorte. La fig. (1) representa una porción de un polímero sólido, la cual es un arreglo regular de átomos de tal forma que semejan un cristal.

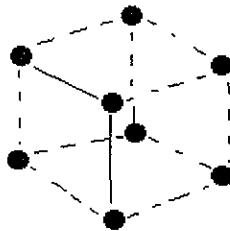


Fig. 1. Los átomos de un sólido están distribuidos en estructuras repetitivas tridimensionales, unidos por fuerzas interatómicas.

Cada átomo está en equilibrio bajo la influencia de seis resortes que le rodean, así que para separarlos se requerirá de una fuerza superior a la que existe entre ellos. Cuando estiramos un material, estamos aplicando la fuerza necesaria para cambiar los espacios intermoleculares y por lo tanto se deforma.

Un cuerpo rígido puede modificar sus dimensiones mediante la aplicación de un esfuerzo capaz de deformarlo (7)

Concepto e importancia de la elasticidad

La elasticidad es la propiedad que tienen los cuerpos de recuperar su forma original una vez que desaparece la fuerza que les ocasiona una deformación. Esto sucederá siempre y cuando la fuerza aplicada no exceda el límite de elasticidad del cuerpo y lo deforme permanentemente.

Los sólidos tienen la capacidad de recuperar su forma cuando se les somete a diferentes tipos de esfuerzo, de aquí que se diga que tienen elasticidad de alargamiento, esfuerzo cortante y de volumen, mientras que los líquidos y gases sólo tienen la de volumen. Determinando las tensiones máximas a las que pueden someterse y las deformaciones que sufren los materiales, se pueden construir con cierto margen de seguridad puentes, soportes, estructuras, etc.

Resistencia Mecánica

Esfuerzo y Deformación

Cuando la fuerza aplicada a un cuerpo le produce una deformación, se dice que el esfuerzo es la causa que origina la deformación elástica.

Existen tres tipos de esfuerzos:

1. Esfuerzo de Tensión. Se presenta cuando sobre el cuerpo actúan fuerzas iguales en magnitud pero de sentido contrario que se alejan entre sí.
2. Esfuerzo de compresión. Se presenta cuando sobre el cuerpo actúan fuerzas iguales en magnitud pero de sentido contrario que se acercan entre sí.
3. Esfuerzo de corte. Se presenta cuando sobre un cuerpo actúan fuerzas colineales de igual o diferente magnitud que se mueven en sentidos contrarios.

El esfuerzo, se determina mediante la relación entre la fuerza aplicada a un cuerpo y el área sobre la que actúa.

$$E = F/A \dots \dots \dots (1)$$

Donde E = esfuerzo, N/m^2 = pascal

F = fuerza, newtons

A = área sobre la cual actúa F , m^2

La deformación longitudinal que también recibe los nombres de tensión unitaria (cuando se trata del alargamiento de un cuerpo) y de compresión unitaria (cuando se trata del acortamiento de un cuerpo), se determina mediante la relación entre la variación de la longitud de un cuerpo y su longitud original. Aunque también se le puede definir como la tensión o compresión de un cuerpo por cada unidad de longitud de deformación

Matemáticamente se expresa así:

$$D = \Delta L / L \dots\dots\dots (2)$$

Donde: D = deformación longitudinal, también llamada tensión o compresión unitaria (adimensional)

ΔL = variación en la longitud del cuerpo; puede ser alargamiento o acortamiento de la Longitud, expresada en metros.

L = longitud original del cuerpo antes de recibir del esfuerzo, expresada en metros

Ley de Hooke

Las deformaciones elásticas como alargamientos, compresiones, torsiones y flexiones, fueron estudiadas por Roberto Hooke, físico inglés (1635 – 1703) quien enunció la siguiente ley:

“La deformación elástica de un cuerpo es directamente proporcional al esfuerzo recibido”

Módulo de Elasticidad

El cociente entre el esfuerzo aplicado y la deformación producida en un cuerpo es constante, siempre que no exceda el límite elástico del cuerpo. Esta constante recibe el nombre de módulo de elasticidad del material del que está hecho el cuerpo

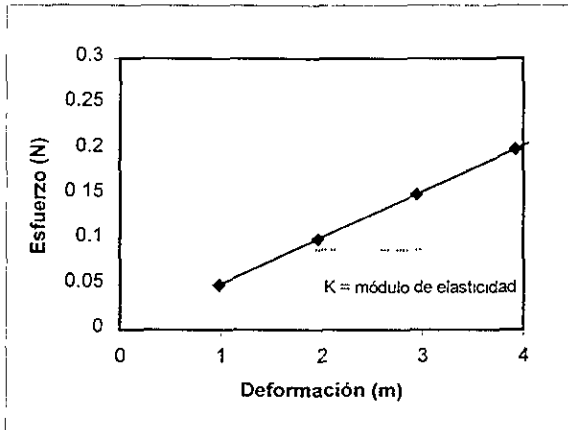
$$K = \text{Modulo de Elasticidad} = \text{Esfuerzo} / \text{Deformación} \dots\dots\dots (3)$$

Por ejemplo, al colocarle diferentes pesos a cierto resorte, sus alargamientos fueron:

Esfuerzo, N	Deformación, m
0.98	0.05
1.96	0.10
2.94	0.15
3.92	0.20
4.90	0.25

Tabla 1. Datos de Esfuerzo y deformación

Al trazar el gráfico correspondiente a los datos, es posible obtener el valor del módulo de elasticidad mediante el cálculo de la pendiente de la curva obtenida al unir los puntos.



$$K = \frac{\text{Esfuerzo}}{\text{Deformación}} = \frac{3.92\text{N} - 1.96\text{N}}{0.20\text{m} - 0.10\text{m}} = 19.6 \text{ N/m} \quad (4)$$

Este resultado quiere decir que cuando se aplica un esfuerzo de 19.6N, el resorte sufre una deformación de un metro

Módulo de Young

Cuando en el módulo de elasticidad se substituyen las ecuaciones del esfuerzo y la deformación, se obtiene el llamado Módulo de Young (Y). De donde.

$$Y = FL / A\Delta L \dots \dots \dots (5)$$

El módulo de Young es una propiedad característica de las sustancias sólidas. Conocer su valor nos permitirá calcular la deformación que sufrirá un cuerpo al estar sometido a un esfuerzo

Reología

Introducción a la reología

La reología es el estudio del flujo y la deformación de la materia, es una disciplina antigua; como estudio data de la época del renacimiento. La reología es una ciencia muy amplia, incluye estudios sobre mecánica de fluidos y elasticidad, trata sobre el flujo de los diferentes fluidos Newtonianos y no Newtonianos, así como también las deformaciones de sólidos duros, como la madera y el acero

Normalmente, el término "reología" se refiere al flujo y deformación de materiales no-newtonianos como el caucho, los plásticos fundidos, soluciones poliméricas, pastas, fluidos electroreológicos, sangre, aceites y pinturas, etc. Estos materiales pueden exhibir propiedades reológicas muy variadas y distintas que la mecánica clásica de fluidos y el concepto de elasticidad no pueden describir. Aunque el término Reología fue introducido en 1929, los desarrollos en esta ciencia comenzaron 20 años después

Los avances y descubrimientos en esta ciencia la han convertido en multidisciplinaria y actualmente involucran actividades y conocimientos en biofísica, ingeniería química, computación, electrónica, materiales, matemáticas, ingeniería mecánica, medicina y física entre muchas otras. La naturaleza multidisciplinaria de la Reología proviene de la gran variedad de los materiales investigados y todas las preguntas que respecto a ellos deben contestarse.

En la mecánica clásica, las propiedades de los materiales pueden ser descritas a partir de solo dos constantes (la viscosidad y/o el módulo elástico); las ecuaciones básicas que gobiernan el comportamiento de los materiales en su forma elemental se conocen. Un conocimiento más a fondo requiere de la aplicación de estas ecuaciones y la de conservación de momentum, debido al tipo de flujo y la deformación (15, 16).

Por otro lado, se desconocen las ecuaciones constitutivas para la mayoría de los fluidos y materiales que no se encuentran en su forma simple, y frecuentemente involucran otras funciones adicionales; la forma de las ecuaciones para los materiales viscoelásticos es muy

diferente de aquellas que combinan las ecuaciones de continuidad con la teoría molecular y las pruebas experimentales obtenidas a partir de realizar variaciones en el flujo y la deformación. La teoría molecular requiere de un modelado de mecánica estadística utilizando programas de computadora. Las mediciones experimentales requieren la invención de nuevos instrumentos para determinar propiedades viscoelásticas no lineales, distribución de esfuerzos, resistencia elástica y birrefringencia de flujo. Mientras la intuición sugiere que las características estructurales tales como las ramificaciones en la estructura del polímero, deberían concernir al flujo de las moléculas, es difícil incluir tales efectos con argumentos relacionados a la continuidad puramente.

Recientemente se han hecho simulaciones moleculares que han ayudado a explicar el efecto de la estructura molecular en la reología de los fluidos a partir de principios fundamentales.

El reto de relacionar la estructura molecular o morfología a las propiedades reológicas macroscópicas es de fundamental importancia, tanto para fluidos plásticos como para soluciones poliméricas o suspensiones.

El logro de este objetivo depende en buena medida del entendimiento de las propiedades reológicas ya que, estas son la respuesta del material a los esfuerzos a que se somete, y es importante pues servirá como guía en el mejoramiento de procesos tecnológicos y ayudará a producir nuevos materiales con aplicaciones específicas. La reología de los polímeros es quizá, el área más extendida y estudiada en el campo de la reología.

Se han hecho avances considerables en el desarrollo de las ecuaciones constitutivas a partir de modelos moleculares e inclusive, en el desarrollo de nuevos reómetros para realizar mediciones experimentales de valores calculados teóricamente.

En un futuro, las investigaciones en reología deberán combinar las ecuaciones constitutivas con ecuaciones de flujo de calor, con el fin de resolver problemas de flujo más complicados lo cual servirá para el mejor diseño de equipo de proceso para polímeros (15, 16). Por lo tanto, la reología involucra un número inusual de actividades académicas y escolares de nivel avanzado con la posible aplicación práctica en un amplio rango de situaciones industriales.

incluyendo procesos comerciales de plásticos y hules, textiles, papel, aceites y pinturas, alimentos, adhesivos, etc.

En conclusión, sencillamente puede decirse que la reología se define como la ciencia que estudia la deformación y flujo de la materia cuando ésta es sometida a una fuerza externa. Describe las propiedades de los fluidos y materiales semisólidos. La reología es una ciencia interdisciplinaria y se utiliza para describir las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, sustancias asfálticas y materiales cristalinos. Una característica común de estos materiales es que exhiben cierto tipo de flujo y no pueden ser tratados como sólidos (15, 16, 17, 18)

Conceptos básicos de flujo y definición de términos.

Fluido: sustancia que se deforma continuamente bajo la acción de un esfuerzo cortante.

Cuando se aplica una fuerza a un sistema, este puede responder de varias maneras. Una de estas posibles respuestas es fluir, en cuyo caso se dice que el sistema es líquido. El sistema resiste el flujo impuesto en mayor o menor grado, o de lo contrario no presentaría ninguna forma original. La viscosidad es, por tanto, una propiedad en todo material capaz de fluir

La viscosidad es una manifestación del movimiento molecular dentro del fluido. Las moléculas de regiones con alta velocidad global chocan con las moléculas que se mueven con una velocidad global menor y viceversa. Estos choques permiten transportar cantidad de movimiento de una región del fluido a otra (11, 19, 20)

Viscoelasticidad

Algunos materiales presentan características intermedias entre un sólido y un líquido, en estos casos la viscosidad no es un parámetro suficiente para caracterizarlos. Un material sólido puede describirse por su elasticidad: cuando es deformado almacenará energía y regresará a su forma original. Otro caso es un material que no almacenará energía mientras es deformado y simplemente fluirá. Un material viscoelástico es un intermedio entre aquellos que almacenan energía y los que fluyen cuando son deformados, toda vez que todos los materiales, desde los gases hasta los sólidos, pueden dividirse en las tres siguientes categorías de comportamiento reológico

- **Materiales viscosos:** en un material puramente viscoso cuando se aplica un esfuerzo toda la energía suministrada se disipa en forma de calor
- **Materiales elásticos:** en un material puramente elástico, al aplicar un esfuerzo toda la energía suministrada se almacena en él.
- **Materiales viscoelásticos:** una parte de la energía suministrada se almacena y la otra parte se disipa en forma de calor (11, 19).

Viscosidad

Uno de los parámetros más importantes en el estudio reológico de los fluidos, es la viscosidad. El concepto fue introducido por Newton en su obra "*Principia Mathematica*".

La viscosidad es la propiedad física que caracteriza la resistencia de los fluidos a fluir.

La definición matemática, y la forma de diferenciar los fluidos entre newtonianos y no-newtonianos es el comportamiento de la viscosidad al variar el esfuerzo cortante o la velocidad de corte aplicados. Para el estudio de este comportamiento una ecuación fundamental es la ley de Newton de la viscosidad (17, 18).

$$\tau_{xy} = \mu \frac{dv_x}{dy}$$

Clasificación de los Fluidos.

Los fluidos por la forma a la que responden cuando se les aplica un esfuerzo se clasifican en dos grandes grupos:

1. Fluido newtoniano: fluidos en los que el esfuerzo cortante es directamente proporcional a la rapidez de deformación.

2. Fluido no newtoniano: fluidos en los que el esfuerzo cortante no es directamente proporcional a la rapidez de deformación.

Dentro de esta clasificación, tenemos a aquellos fluidos cuya viscosidad depende del tiempo y aquellos que no dependen del tiempo

La diferencia entre estos dos tipos de fluidos, newtonianos y no-newtonianos; es la relación que se establece entre el esfuerzo tangencial (fuerza de fricción entre las capas por unidad de área a que se somete el fluido) y la velocidad de corte o gradiente (diferencia de velocidad entre las capas dividida por la distancia que hay entre ellas) que resulta de dicha perturbación. Si la relación es lineal y el fluido no presenta ningún esfuerzo en ausencia de un gradiente de velocidad, entonces se trata de un fluido newtoniano; en caso contrario, se considera no-newtoniano y se clasificará en alguna de las subdivisiones de los fluidos no-newtonianos basándose en su curva de esfuerzo cortante vs. velocidad de corte

Para los fluidos no newtonianos, la viscosidad está en función del gradiente de velocidad; esto es, el fluido presenta un alto o bajo esfuerzo dependiendo de la rapidez con que se deforma. Basándose en estas características, este fluido puede subclasificarse en alguno de los tipos no newtonianos como se menciona en seguida.

Subclasificación de fluidos no-newtonianos.

a) Fluidos no-newtonianos dependientes del tiempo: la viscosidad del fluido depende de la temperatura, la velocidad de corte y el tiempo (12, 20)

Dependiendo de como cambie la viscosidad con el tiempo, el comportamiento del flujo se clasifica de la siguiente manera:

- Tixotrópico: la viscosidad disminuye con el tiempo.
- Reopéctico: la viscosidad aumenta con el tiempo.

Los fluidos tixotrópicos son los más comunes en la industria química y en la de alimentos, en cambio los fluidos reopécticos son muy poco comunes.

Algunos fluidos disminuyen su viscosidad con el paso del tiempo debido a una degradación en su estructura interna, por tal motivo no pueden considerarse como tixotrópicos; inclusive este fenómeno se conoce como reomalaxia.

Ejemplos (12, 20):

- Tixotrópicos: pintura, yoghurt
- Reopécticos: pastas de yeso.

b) Fluidos no newtonianos independientes del tiempo: la viscosidad de este tipo de fluidos depende solo de la temperatura y la velocidad de corte.

En función del cambio de viscosidad respecto a la velocidad de corte, pueden clasificarse de la siguiente forma:

- Pseudoplásticos: su viscosidad disminuye al incrementar la velocidad de corte.
- Dilatantes: su viscosidad aumenta al aumentar la velocidad de corte.
- Plásticos de Bingham: fluidos que requieren de un esfuerzo cortante inicial para que puedan empezar a fluir.

En la figura 3, se muestran las curvas de esfuerzo cortante vs velocidad de corte para los diferentes tipos de fluidos antes mencionados.

Ejemplos (12, 20):

Pseudoplásticos: pintura, shampoo, jugos de fruta, cátsup

Dilatantes: arena mojada, suspensiones de almidón.

Plásticos de Bingham: pasta dental, pasta de tomate, crema para manos, vaselina

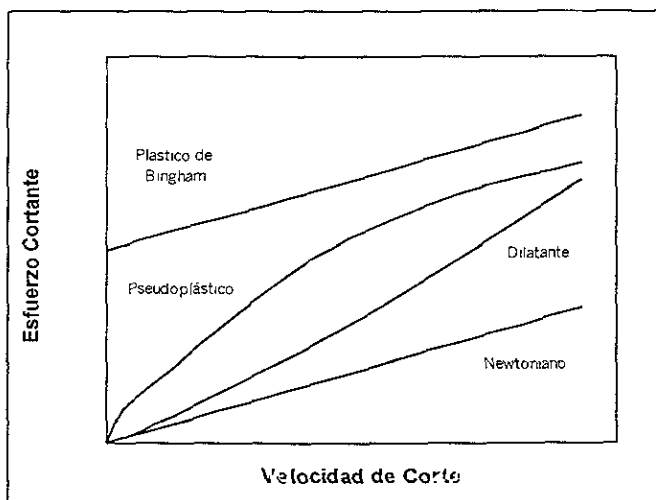


Fig. 3. Esfuerzo cortante vs velocidad de Corte para diferentes tipos de fluidos

Eteres de celulosa

Los éteres de celulosa se utilizan en pinturas y recubrimientos no solo para reforzar la viscosidad y la reología del agua o los sistemas base acuosa, sino que actúan también como agentes de suspensión y retención de agua.

Algunas formulaciones permiten emplear los éteres de celulosa como estabilizadores, formadores de película y/o ligantes.

Espesamiento de un impermeabilizante

Una aplicación muy importante de los éteres de celulosa es el espesamiento de recubrimientos impermeabilizantes, ya sean 100% acrílicos o acrílico-estrenados. Estos recubrimientos base agua, son de gran importancia gracias a su fácil aplicación y su composición no contaminante.

Formulación de un recubrimiento impermeabilizante.

En la Tabla 2. se resumen los componentes de un recubrimiento impermeabilizante. En esta clase de recubrimientos el vehículo o medio es, por supuesto, el agua. El pigmento primario, dióxido de titanio, aporta reflexión lumínica, con la que se consigue el poder cubriente deseado.

Vehículo	Agua
Pigmento	Dióxido de Titanio
Cargas	Silicatos, Carbonatos
Ligante	Emulsión de polímero (100% Acrílica, Acrílico-estrenada)
Modificador Reológico	Eter de celulosa
Dispersante	Varios
Humectante	Noniles fenoles
Antiespumante	Hidrocarburos
Biocida	Varios
Agente de coalescencia	Disolventes de alto punto de ebullición
Codisolvente	Disolventes de alto punto de ebullición
Estabilizador de pH	Hidróxido de Amonio

Tabla 2 Componentes de un recubrimiento impermeabilizante

Los pigmentos secundarios o cargas tienen una amplia variedad de orígenes, niveles de pureza, distribución de tamaño de partícula y revestimientos opcionales. Los carbonatos y silicatos son las dos clases principales, pero muchas otras también son de gran utilidad dependiendo del efecto o propiedad específica que se esté buscando.

El ligante que forma la película es una emulsión de polímero. Existen muchos tipos de emulsiones que varían según su capacidad de aglutinar los pigmentos, la dureza de la película, la temperatura mínima de formación de película y la resistencia al agua (5).

El dispersante y el agente humectante contribuyen a una correcta dispersión y molienda de los pigmentos y cargas en fase acuosa. El antiespumante impide que se forme excesiva espuma tanto durante el proceso de molienda como durante la aplicación. Los agentes de coalescencia contribuyen a la formación de película en la emulsión de polímero. Los codisolventes como los glicoles aumentan el tiempo de secado permitiendo con esto que la formación de la película sea más lenta y por lo tanto se consigue un grosor más homogéneo, lo cual es necesario debido a que la resistencia del recubrimiento depende en gran parte de la regularidad de la película formada. Por último, los inhibidores de corrosión impedirán la oxidación del producto dentro de su envase.

Una tendencia reciente del sector de recubrimientos, es el empleo de pinturas sin disolventes ni olor que sean respetuosas con el medio ambiente. La ausencia de disolventes, incluidos los agentes de coalescencia, obliga a sustituir el tradicional ligante de emulsión por otro más suave que al secarse sea capaz de formar una película continua sin ayuda de un disolvente. En otras palabras: se necesita un ligante con una baja temperatura de formación de película mínima (MFT). Algunos ejemplos de tales ligantes son los "polímeros a presión" que contienen etileno y los acrílico-estrenados con un bajo contenido del monómero duro (estreno). En estas formulaciones puede aplicarse básicamente el mismo tipo de éteres de celulosa que en las formulaciones que no contienen disolventes. En algunos casos debe aumentarse el nivel del modificador reológico. Algunas formulaciones sin disolventes presentan menor resistencia al desgaste que sus equivalentes tradicionales; sin embargo, no se debe al éter de celulosa sino a que algunas emulsiones de baja MFT presentan una menor capacidad de aglomeración del pigmento.

El hidróxido de amonio es uno de los componentes que producen olor en los recubrimientos. Para desarrollar viscosidad ciertos modificadores reológicos requieren de un pH alto y por tanto de hidróxido de amonio. En una solución de cualquier éter de celulosa, la viscosidad no depende del pH, por lo tanto, los éteres de celulosa son ideales para producir recubrimientos no contaminantes (5,16).

Funciones de un modificador reológico en los recubrimientos

Las principales aportaciones de los éteres de celulosa en los recubrimientos son:

- Espesamiento
- Control Reológico
- Estabilización
- Retención de agua
- Formación de película

El espesamiento y la reología están íntimamente relacionados. El primero se refiere a la consistencia que adquiere la mezcla. La facilidad de aplicación y la nivelación del recubrimiento son propiedades reológicas que se ven influenciadas por la composición química y el peso molecular del éter de celulosa. La estabilización del recubrimiento (impedir la floculación de las partículas del pigmento disperso) es otra ventaja de gran utilidad. La capacidad del éter de celulosa para retener el agua de la película húmeda e impedir que se absorba en el sustrato o se evapore rápidamente, permite una mejor nivelación. Al obtener una buena nivelación, la formación de la película se ve beneficiada, ya que será más uniforme, lo cual tendrá como resultado final una mayor resistencia a la abrasión y por lo tanto una mayor durabilidad, propiedad de vital importancia en los recubrimientos impermeabilizantes de uso arquitectónico.

En cierta medida los procesos de fabricación, almacenamiento, aplicación y secado de pinturas, se ven afectados por la presencia del éter de celulosa utilizado en la formulación del recubrimiento; algunos de esos aspectos son los siguientes:

- El grado de molienda y dispersión del pigmento y las cargas
- La espuma generada durante el proceso
- La viscosidad de la fase acuosa y la pintura resultante
- La estabilidad, buena capacidad de almacenamiento y ausencia de sinéresis

- La resistencia a la degradación bacteriana
- La prevención de floculación o coagulación de los pigmentos
- El comportamiento reológico de la pintura. Un éter celulósico influye tanto en la aplicación con brocha como en el proceso de nivelación al iniciar el secado. En ese momento, la película de la pintura no solo nivela, sino que puede mostrar una tendencia al descuelgue. El éter de celulosa proporciona resistencia al descuelgue.
- Una buena resistencia a la salpicadura durante la aplicación con rodillo.
- Durante la aplicación pueden producirse esfuerzos muy grandes entre el rodillo y el sustrato. En estas condiciones, la viscosidad (denominada viscosidad ICI) se ve influida por el éter de celulosa. El poder cubriente del recubrimiento guarda relación directa con su viscosidad: cuanto más alta sea la viscosidad, más gruesa será la capa de recubrimiento aplicada.
- La resistencia al agua de un recubrimiento seco depende parcialmente del éter de celulosa. Esta resistencia al agua se traduce en la resistencia a la lavabilidad de la película de recubrimiento (5,16).

Reología de los éteres de celulosa

Los polímeros solubles en agua como los éteres de celulosa, se utilizan para espesar, suspender, estabilizar, gelificar o modificar de alguna otra forma las características de flujo de un sistema acuoso. El uso de estos hidrocoloides en recubrimientos base agua como pinturas, texturizados, impermeabilizantes, etc., conlleva a toda una serie de condiciones de cizalladura tanto en la fase de preparación como en la de aplicación, que dependen del sistema empleado por el usuario. Dichas condiciones de aplicación tienen un efecto muy importante en el comportamiento reológico de los recubrimientos base acuosa.

Existen diferentes tipos de éteres de celulosa que se pueden utilizar en esta aplicación, así como de diferentes pesos moleculares, lo cual proporciona diferentes grados de viscosidad al sistema.

En el caso del agua y de las soluciones diluidas de materiales de bajo peso molecular, la caracterización del flujo resulta relativamente sencilla, ya que el flujo es directamente proporcional a la fuerza aplicada y en este caso el sistema es newtoniano. Sin embargo, las soluciones más complejas tienden a responder de manera no lineal al esfuerzo aplicado. Esto se debe a que se trata de moléculas disueltas o solvatadas de alto peso molecular, cuya tendencia a reasociarse puede ser alta y lenta, por lo que el disolvente debe ejercer cierta fuerza para que el polímero se mantenga en solución; estas soluciones se clasifican en no newtonianas.

Como ya se dijo de la viscosidad del éter de celulosa afecta las propiedades reológicas del recubrimiento, esto es importante tenerlo en cuenta ya que, las propiedades del sistema cambian sustancialmente al pasar de una viscosidad baja a media o alta y viceversa (3,5).

Principales cambios producidos por efecto de los diferentes tipos de HEC

- Al pasar de un éter de celulosa de menor viscosidad a uno de mayor viscosidad aumenta la eficiencia de espesamiento
- Los espesantes de alta viscosidad son muy elásticos y por tanto los recubrimientos espesados con éteres de celulosa de alta viscosidad muestran mayor tendencia a la salpicadura durante la aplicación

- El nivelamiento tiene una estrecha relación con la reología del éter de celulosa, y más concretamente con la pseudoplasticidad .

A manera de comparación, la figura 4 muestra el sistema de flujo de un fluido newtoniano (como el agua), la curva de flujo ideal para un recubrimiento y las curvas de flujo de soluciones acuosas de viscosidad baja, media y alta.

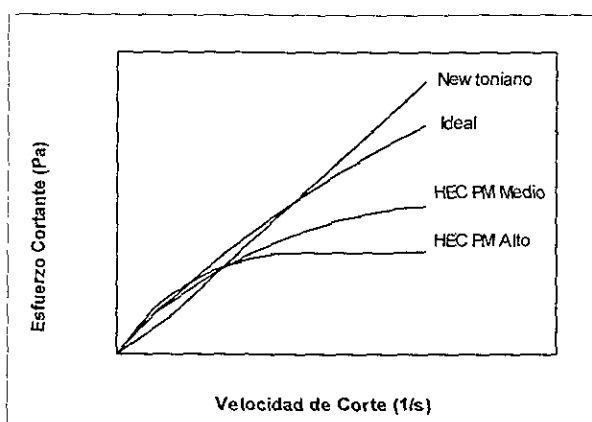


Figura 4. Esfuerzo cortante vs Velocidad de Corte para diferentes tipos de fluidos

De la gráfica podemos observar lo siguiente:

- El bajo esfuerzo en la zona de bajo esfuerzo cortante producirá una buena nivelación.
- El poder cubriente es uno de los fenómenos que depende de la pseudoplasticidad. A menor pseudoplasticidad, mayor viscosidad a altas velocidades de corte y por lo tanto mayor cubriente

- El alto esfuerzo en la zona de alta velocidad de corte durante la aplicación del recubrimiento producirá un alto poder cubriente.
- La recta newtoniana excede la curva ideal. Un recubrimiento con esa reología presentaría tal exceso de viscosidad a altas velocidades de corte que no podría ser aplicada sobre ninguna superficie.

Química de los éteres de celulosa

La celulosa es un polímero natural compuesto de las llamadas unidades acopladas mediante enlaces 1,4-beta-glucosídicos (fig. 5). Cada unidad de anhidroglucosa tiene tres grupos hidroxilo que pueden ser sustituidos. Todos los éteres de celulosa se producen según el mismo proceso químico básico. Para hinchar la celulosa y hacerla accesible a la reacción química, el material de partida (pulpa de madera o algodón químico) recibe en primer lugar un tratamiento con solución de hidróxido de sodio, seguidamente se añade uno o más agentes sustituyentes eterificantes (Tabla 3), los cuales, en condiciones de reacción cuidadosamente controladas, transforman la celulosa en un éter de celulosa soluble en agua. La elección de los sustituyentes determina el tipo de éter de celulosa que se desea obtener. El grado de sustitución de un éter de celulosa es el número medio de grupos hidroxilo por unidad de anhidroglucosa que han sido sustituidos (5)

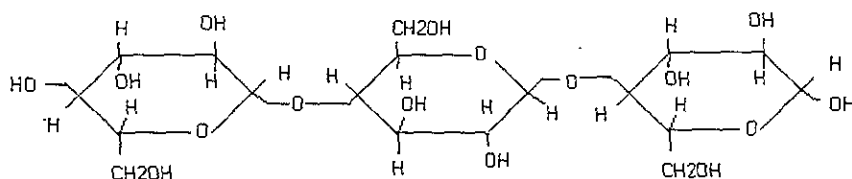


Figura 5. Estructura de la celulosa

Sustituyente	Nombre Genérico
Oxido de etileno	Hidroxietil celulosa (HEC)
Oxido de etileno + Agente hidrófobo	Hidroxietil celulosa modificada hidrofóbicamente (HMHEC)
Metilcloruro	Metilcelulosa (MC)
Metilcloruro + Oxido de etileno	Metilhidroxietil celulosa (MHEC)
Metilcloruro + Oxido de propileno	Metilhidroxipropil celulosa (MHPC)
Acido Monocloroacético	Carboximetil celulosa (CMC)
Oxido de propileno	Hidroxipropil celulosa

Tabla 3. Reactivos eterificantes para la celulosa y los éteres celulósicos correspondientes.

De todos los productos que se encuentran en la tabla anterior, la hidroxietil celulosa, ya sea en grado normal o modificada hidrofóbicamente, es uno de los más utilizados en la fabricación de recubrimientos impermeabilizantes debido a las propiedades que muestra este material para esta aplicación (5).

Hidróxietil celulosa

En el caso de la sustitución con óxido de etileno, cada sustituyente aporta un nuevo grupo hidroxilo; este grupo sirve de lugar de reacción, a través del cual se producen más sustituciones, dando como resultado pequeñas cadenas laterales, como puede verse en la fig. 6. Por consiguiente estos materiales tienen una característica adicional: la sustitución molar (MS); es decir, trata del número medio de moléculas sustituyentes que han reaccionado con una unidad de anhidroglucosa. En la fig. 6, se muestra una estructura idealizada de la hidroxietil celulosa con un MS de 2.5 y un grado de sustitución de 1.5

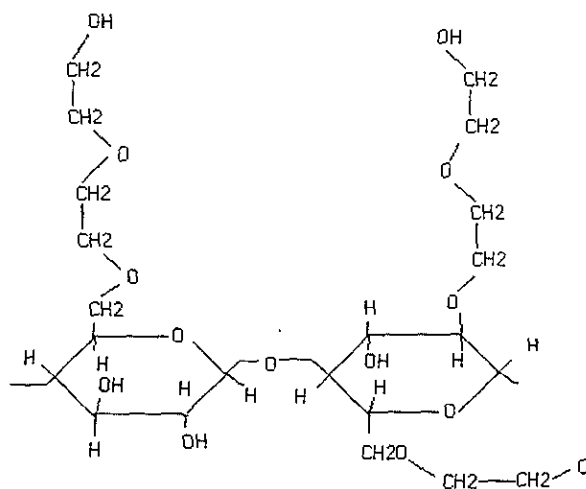


Figura 6 Representación de la hidroxietil celulosa

Hidroxietil celulosa modificada hidrofóticamente

La hidroxietil celulosa modificada hidrofóticamente, fue diseñada específicamente para su empleo en recubrimiento de emulsión (6). Es un polímero singular que combina muchas de las propiedades positivas de la hidroxietil celulosa con las ventajas reológicas de los espesantes

asociativos sintéticos. Como ocurre con todos los modificadores reológicos asociativos, el funcionamiento de esta hidroxietil celulosa modificada hidrofóbicamente depende de las formulaciones más que los espesantes tradicionales basados en la celulosa.

La hidroxietil celulosa modificada hidrofóbicamente aporta una serie de mejoras significativas en las propiedades de los recubrimientos:

- Excelente resistencia a la salpicadura.
- Mayor viscosidad de aplicación con brocha y por tanto mejor formación de película.
- Mejor nivelación y buena resistencia al descuelgue
- Excelente estabilidad en almacén.

Mecanismo de espesamiento de la hidroxietil celulosa

El mecanismo de acción espesante de los éteres de celulosa tradicionales se basa en la formación de un puente de hidrógeno con las moléculas del agua y el enlace de cadenas poliméricas de la celulosa en cuestión. La fig. 7, muestra esquemáticamente dicho mecanismo. Se produce un espesamiento de la fase acuosa y en principio apenas existe interacción con los ingredientes de la pintura. Para este tipo de espesamiento de la pintura se necesita un elevado peso molecular del éter de celulosa, concretamente entre 500 000 y 1 000 000 (5, 8)

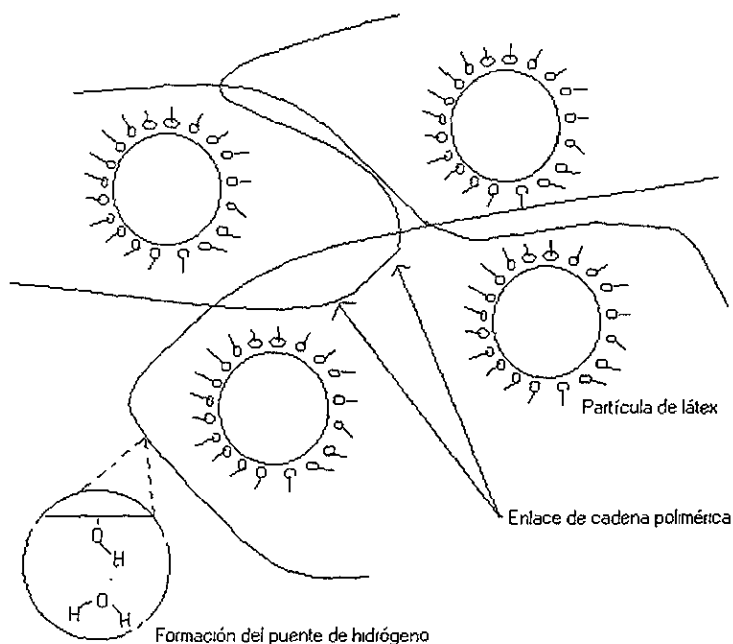


Fig. 7 Mecanismo de espesamiento de la Hidroxietil celulosa

Para mejorar la reología del sistema, es necesario reducir el peso molecular del éter de celulosa sin afectar notablemente la acción espesante. Ello se logra incluyendo un mecanismo de espesamiento en el producto, basado en la interacción con los demás ingredientes de la formulación. Para ello es necesario modificar la hidroxietil celulosa con grupos alquilo o alquilarilo

hidrófobos, lo que dará lugar a una hidroxietil celulosa modificada hidrofóbicamente, cuyo mecanismo de espesamiento es distinto al de la hidroxietil celulosa tradicional

Mecanismo de espesamiento con Hidroxietil celulosa modificada hidrofóbicamente

El mecanismo de espesamiento de este tipo de materiales se diferencia mucho del de los espesantes tradicionales. Al disolverse este tipo de HEC en agua, los grupos hidrofóbicos (grupos alquilo) que se han unido a la cadena central del polímero tienden a formar agregados, como puede verse en la fig. 8. De este modo, los agentes hidrófobos intentan expulsar el máximo de agua creando así regiones delimitadas de baja polaridad. La red resultante genera una alta viscosidad en la solución (8).

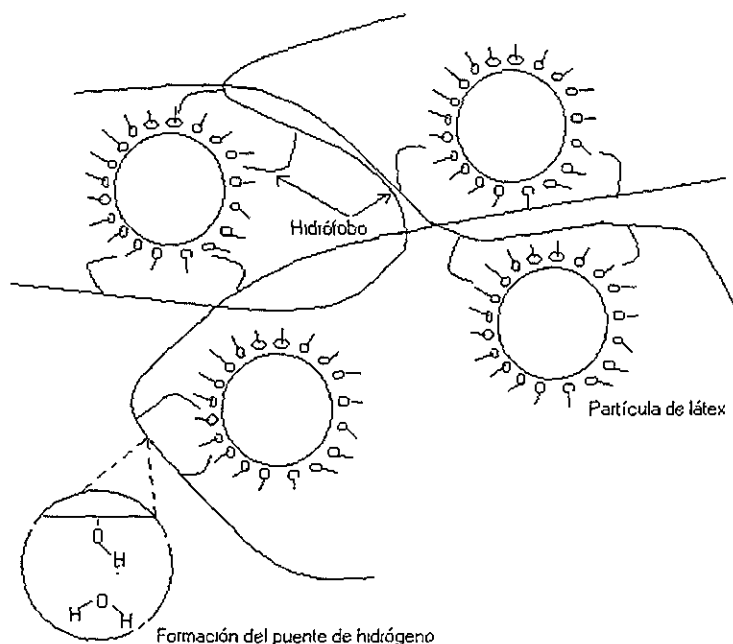


Figura 8. Mecanismo de espesamiento de la Hidroxietil celulosa modificada hidrofóbicamente

En la fig vemos cadenas adicionales a las esquematizadas en la fig. 7 correspondiente a la HEC normal, estas cadenas, identificadas como hidrófobos, son capaces de interactuar con otros componentes del sistema dando como resultado un incremento de viscosidad

La HMHEC espesa el sistema de emulsión ante todo introduciendo viscosidad en la fase acuosa mediante la conexión de cadenas y la formación de puentes de hidrógeno. HMHEC espesa la fase acuosa del sistema, y también bien produce bastante más viscosidad por asociación con otros componentes del sistema. Todos los componentes del sistema que presentan actividad superficial influyen en la eficiencia del espesamiento y la reología de la HMHEC. Algunos ejemplos de componentes con actividad superficial son:

- Humectantes
- Dispersantes
- Antiespumantes
- Ligantes de látex
- Tensoactivos de formulación

El componente más importante, el ligante del látex es el que tiene el efecto más pronunciado en el comportamiento asociativo de la HMHEC. Los ligantes de emulsión de reducido tamaño de partícula, como los estiren-acrílicos, desarrollan una interacción mucho más fuerte con la HMHEC que las emulsiones de gran tamaño de partícula como las vinil-acrílicas. La resistencia a la salpicadura depende de la formulación del recubrimiento, en particular es una propiedad inherente al modificador reológico utilizado; en general esta será mejor en cuanto menor sea el peso molecular de la HMHEC.

El mecanismo de espesamiento dual de la HMHEC, es decir, por asociación y espesamiento de la fase acuosa, lo hace menos dependiente de la formulación que los espesantes asociativos que solo utilizan la asociación para desarrollar viscosidad (6, 8).

Propiedades físicas y químicas de los modificadores reológicos modificados hidrofóbicamente.

Composición Química

La hidroxietil celulosa modificada hidrofóbicamente, es un polímero hidrosoluble no iónico. La modificación hidrofóbica se debe a la presencia de cadenas largas de grupos alquilo unidos químicamente al polímero.

Las propiedades físicas de la HEC y la HMHEC son considerablemente diferentes. La modificación química de la HEC contribuye al incremento de viscosidad en la solución y se refleja también en las propiedades reológicas.

La naturaleza no iónica de la HMHEC es una ventaja en su aplicación en recubrimientos. Puede utilizarse en un amplio rango de pH, y al contrario de los polielectrólitos, es compatible con sales y especies cargadas tales como, tensoactivos, dispersantes y partículas de látex

Comportamiento en Soluciones Acuosas

Las soluciones de HMHEC son considerablemente más viscosas que las soluciones de HEC del mismo peso molecular, como se muestra en la fig. 9. Para poder explicar este comportamiento, es necesario considerar los mecanismos de espesamiento de ambos polímeros, ya que como se mencionó anteriormente son distintos (6).

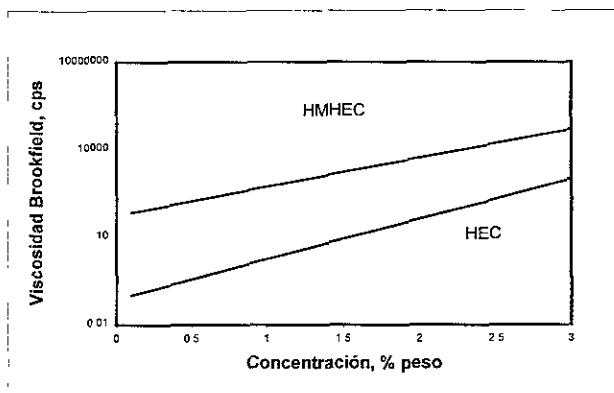


Figura 9. Viscosidad Brookfield vs Concentración de una HMHEC y una HEC de aproximadamente el mismo peso molecular.

Natrosol Plus 100

La HMEC utilizada para el desarrollo del presente trabajo es *Natrosol Plus 100*, a continuación se detallan algunas de sus principales características

Este es un modificador reológico asociativo de muy bajo peso molecular; fue diseñado para mejorar las propiedades reológicas de recubrimientos industriales (6). Provee un excelente balance en las propiedades de flujo, y puede utilizarse para reemplazar mezclas de dos o más modificadores reológicos. Natrosol Plus 100 combina los beneficios de los modificadores reológicos sintéticos y los celulósicos modificados, en la tabla 4 se presenta un resumen de sus principales características:

Composición	Polímero asociativo
Apariencia	Polvo blanco
Humedad	5% máx. al empaquetar
Densidad	1.378 g/ml
Tamaño de partícula	10% máx. De retenido en malla US40
Viscosidad Brookfield 1% ^(a)	5cps
pH en solución, 1%	5.5 – 8.5
Tiempo de hidratación ^(b)	4 – 25 min.

Tabla 4. Propiedades típicas (18)

^(a) Brookfield LVT aguja #1, 30 rpm

^(b) A pH = 7.2

*Natrosol Plus 100 es un producto desarrollado para su aplicación en **pintura industrial**; sin embargo, en el presente trabajo se propone utilizarlo como modificador reológico en la formulación de un impermeabilizante elastomérico (6)

Metodología seguida en la formulación y comparación tecnológica del recubrimiento impermeabilizante propuesto.

1. Revisión bibliográfica sobre formulaciones de impermeabilizantes elastoméricos
2. Analizar las formulaciones encontradas y hacer una lista de los modificadores reológicos más comúnmente utilizados.
3. Comparar las ventajas y desventajas de la utilización de los celulósicos de alto peso molecular en la formulación de impermeabilizantes elastoméricos.
4. Analizar la importancia de las propiedades reológicas , mecánicas y de resistencia de los IE convencionales
5. Comparar las propiedades de los celulósicos de alto peso molecular, respecto a las de un celulósico de bajo peso molecular modificado hidrofóticamente
6. Explicar con base en las propiedades, por qué se postula que utilizando un celulósico de bajo peso molecular modificado hidrofóticamente es posible obtener mejores resultados y mayor eficiencia (relación de % en peso de celulósico utilizado/viscosidad obtenida).
7. Análisis de los resultados experimentales.
8. Determinar las ventajas tecnológicas de la utilización de un HMHEC en la formulación de un recubrimiento impermeabilizante elastomérico.
9. Conclusiones.

Parte Experimental

1. Formular un IE utilizando una HMHEC de bajo peso molecular con base en las formulaciones encontradas en la literatura.
2. Evaluar las propiedades reológicas en términos de viscosidad Brookfield e ICI; y mecánicas como la elasticidad del IE formulado.
3. Evaluar las propiedades reológicas, en términos de viscosidad Brookfield e ICI, y mecánicas como la elasticidad de un IE comercial.
4. Realizar una evaluación comparativa en términos de absorción al agua entre ambos IE.
5. Comparar la evaluación del IE formulado con la del producto comercial.

Resultados Experimentales

Tomando en cuenta los componentes comunes en la formulación de recubrimientos mencionados anteriormente y considerando la naturaleza del modificador reológico propuesto, se tomará el siguiente sistema como base con un PVC entre 30 -35

Ingrediente	Nombre comercial
Agua	-----
Dispersante hidrofóbico	Tamol 681
Humectante hidrofóbico	Crisanol NF-600
Bióxido de Titanio	Ti-Pure R-902
Caolín	Polygloss 90C
Talco	Talco Monomix
Carbonato de Calcio Malla 325	
Copolímero Estíren-Acrílico	W570
Coalescente	Texanol
Hidroxietil celulosa modificada hidrofóbicamente	Natrosol Plus 100
Biocida	Troysan 186
Antiespumante	NOPCO NXZ
Propilenglicol	-----

Tabla 5. Materiales utilizados en la formulación

Con el fin de encontrar un punto óptimo en el cual se obtenga la máxima eficiencia de cada uno de los ingredientes del sistema, se propone un diseño experimental $2^{(7-4)}$ que consta de 8 corridas y 4 generadores de la siguiente forma.

Factores	Fracción	Corridas	Generadores
7	$2_{III}^{(7-4)}$	8	D = +/- AB E = +/- AC F = +/- BC G = +/- ABC

Tabla 6. Diseño experimental tipo $2^{(7-4)}$

Diseño Básico

Factor	Ingrediente	Nivel (-), pbw	Nivel (+) pbw
A	Natrosol Plus 100	0.65	0.75
B	Tamol 681	0.10	0.25
C	W570	37.37	43.60
D	Texanol	0.50	1.50
E	Polygloss 90C	4.85	6.65
F	Talco monomix	8.85	10.65
G	Nopco NXZ	0.10	0.40

Tabla 7. Asignación de factores

Se han tomado estos factores considerando su importancia de interacción en el sistema.

Corrida/ Factor	A	B	C	D	E	F	G
1	-	-	-	+	-	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+

Tabla 8. Tabla de combinaciones

De acuerdo a la tabla de combinaciones se hicieron las ocho diferentes formulaciones requeridas por el diseño experimental

Resultados.

Se realizaron mediciones de viscosidad Brookfield e ICI para las ocho diferentes muestras

Muestra	Viscosidad Brookfield ^a , cps	Viscosidad ICI ^b , poises
1	6860	1.31
2	8460	1.66
3	11180	1.25
4	6540	1.20
5	11500	1.76
6	22200	1.84
7	21050	1.71
8	25800	1.76

Tabla 9 Resultados de mediciones de viscosidad

^a Medida a 20rpm, aguja 6 en un viscosímetro Brookfield RV.

^b Medida a 12 000s⁻¹.

Con las mediciones anteriores se realizó la tabla de ANNOVA para ambas viscosidades, con la finalidad de encontrar cuáles son los elementos de la formulación, que presentan mayor nivel de interacción. Tablas 10 & 11.

Efectos	Suma de cuadrados	Media	F de Fisher	Valor P
C: W570	189571282	1.8057E08	29.60	0.0122
D: Texanol	3136021	3.1360E06	0.49	0.5413
E: P90	73010817	3.6258E07	11.40	0.0432
F. Talco	36257851	6.4037E06	5.66	0.0977
Total error	19211036			
Total (corr.)	407391688	7		

Tabla 10. Tabla de ANNOVA para la viscosidad Brookfield

Efectos	Suma de cuadrados	Media	F de Fisher	Valor P
A: P100	0.02531250	0.02531250	1.71	0.2827
B: T681	0.05611250	0.05611250	3.78	0.1471
C: W570	0.33211250	0.33211250	22.37	0.0179
D: Texanol	0.02531250	0.02531250	1.71	0.2827
Total error	0.04453750	0.0148458		
Total (corr.)	0.48338750	7		

Tabla 11 Tabla de ANNOVA para la viscosidad ICI

En el caso de la Tabla 10, los componentes que presentan mayor interacción y repercusión en la viscosidad Brookfield son la resina W570 y el Poligloss 90C (P-90C), ya que ambos presentan un valor P menor a 0.05.

De acuerdo a la Tabla 11, el componente más importantes en la construcción de la viscosidad ICI, es la resina con un valor P de 0.0179, mucho menor a 0.050.

La gran interacción de los componentes antes mencionados, puede atribuirse a la hidrofobicidad del látex, y la adsorción que presenta el mismo con el caolín (Poligloss 90-C). La interacción entre ambos materiales da lugar a la asociación de las moléculas resultando en la formación de una red en el medio, esto nos permite maximizar la viscosidad con la mínima cantidad del modificador reológico

De acuerdo a los resultados de viscosidad obtenidos, se elige la formula número 5 para continuar el proceso de optimización. Esta formula fue elegida por ser la que presenta mayor viscosidad ICI y Brookfield con los niveles bajos de modificador reológico y cargas presentes en el sistema.

Con la finalidad de incrementar la viscosidad Brookfield, la cantidad de Talco se incrementó de 8.85% en peso a 11.80, lo cual dio como resultado, una incremento en viscosidad Brookfield de 40% pasando de 11,500cps a 16,300. Dado que como vimos en los resultados de la Tabla de ANNOVA para la viscosidad ICI está depende de la cantidad de resina, con el incremento de talco, dicha viscosidad no sufrió ninguna modificación y se mantuvo en 1.76 poises.

Evaluación de Propiedades

Propiedades físicas

	A	B
Brookfield, cps	22900	16300
Stormer, KU	136	137
ICI, poises	1.45	1.76
Brochabilidad, poises @1400 ^{s⁻¹}	4.21	6.80

Tabla 12. Viscosidad*

En esta tabla podemos observar la comparación de viscosidades entre el producto elaborado con la formulación propuesta y el producto comercial. La viscosidad Stormer es prácticamente igual, lo cual significa que ambos productos tienen la misma consistencia, y en cuanto a la viscosidad ICI, la de la formulación propuesta es superior a la del producto comercial. La viscosidad ICI nos proporciona una medida de la facilidad de aplicación del recubrimiento, lo ideal es un valor lo más cercano posible a 2.

Respecto a la Brochabilidad, ambos productos están en el rango adecuado de acuerdo a la norma ASTM D4287-94

Absorción al agua *

Tiempo, días	A	B
1	7.4	6.8
2	11.2	10.2
3	14.3	13.2
7	24.0	17.5
14	37.0	25.3
21	48.9	29.7
28	55.9	33.0
35	62.8	35.0
42	65.0	37.0
60	69.0	40.0
90	72.0	42.0

Tabla 13. Absorción de agua en % en peso

* La evaluación se realizó de acuerdo a la norma ASTM D570-81

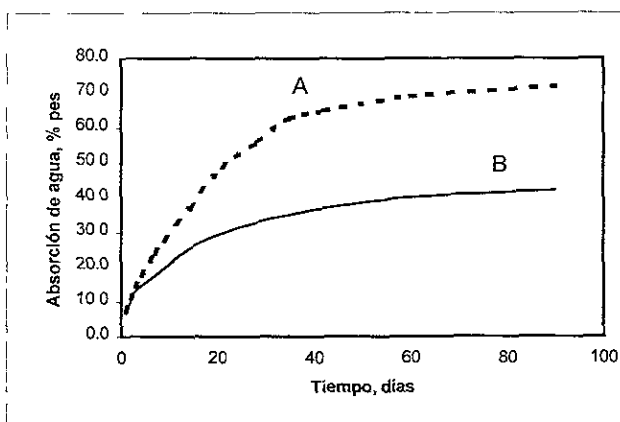


Figura 10. Gráfica de Absorción de agua vs. Tiempo

A: Producto Comercial
B: Formulación propuesta

De la Tabla 13 y la figura 10 se observa claramente la diferencia en absorción de agua de los productos. La línea correspondiente a la formulación propuesta, se encuentra muy por debajo de la del producto comercial. Durante los primeros tres días la absorción es igual en ambos productos, la diferencia es visible a partir del cuarto día.

Esta gran diferencia a partir del cuarto día, significa que al principio de la prueba ambos recubrimientos absorben agua y se satura la película del recubrimiento; con el paso del tiempo el producto comercial la filtra, motivo por el cual sigue habiendo un incremento en el peso de los cubos recubiertos. En el caso de la formulación propuesta, la película aplicada absorbe agua los tres primeros días y después filtra solo una pequeña cantidad.

Elasticidad

Muestra	% del tamaño original
A	11
B	42

Tabla 14. Elasticidad de la película de acuerdo a la norma ASTM D2370-92

Conclusiones

1. El Natrosol Plus 100 es un polímero asociativo que presenta muy buena eficiencia en viscosidad cuando se combina con una resina acrílico-estireno.
2. Las propiedades exhibidas por el recubrimiento formulado con Natrosol Plus 100 son muy aceptables para un impermeabilizante elastomérico
3. La formulación propuesta presenta ventajas apreciables al ser comparadas con las de la evaluación hecha al producto comercial: alta viscosidad de aplicación (ICI), muy baja absorción al agua y muy buena elasticidad.
4. La elasticidad del producto elaborado con la formulación propuesta es muy superior a la del producto comercial, la diferencia es del 300%. Esto significa una mayor resistencia de la película a los cambios de temperatura y por consiguiente menor posibilidad de agrietamiento o rupturas en la superficie de la misma. Esto último implica una mejor protección de la superficie impermeabilizada, pues al no haber agrietamientos, se impide la filtración de agua.

ESTRATEGIA DE MARKETING
Y PLAN DE NEGOCIOS

Bibliografía

1. US Pat 4,146,672 Jasperson; F Bon March 27, 1979
2. US Pat 4,859,723 Kyminas, et al. August 22, 1989
3. US Pat 4,256,804 Jasperson; F Bon March 17, 1981
4. US Pat 5,693,813 Wang, Wei-Bo, et al. February 26, 1997
5. *Eteres de Celulosa Aqualon. Su función en las pinturas de emulsión.* Hercules Inc.
6. *Natrosol Plus. Proven Performance as a Thickener for Latex Paints.* Hercules Inc.
7. Pérez Montiel H., Física 2. Ed. Publicaciones Cultural, 1990; 84
8. Kroon, G. Formulación de pinturas de emulsión con espesantes asociativos a base de éteres de celulosa. *Pinturas y Acabados Industriales* No. 225, 1996
9. Natrosol Plus 100 Rheology Modifier for Waterborne Industrial Coatings. Product Data No. 4184, Hercules Inc.
10. <http://plavicon.com/fibrado.htm> 9/12/99
11. www.kat.lth.se/staff/ulf_b/mp_rheo.htm 19/11/99
12. www.kat.lth.se/staff/ulf_b/ni_rheo.htm 19/11/99
13. www.iaf.es/enciclopedia/herrinox/impterra.htm 9/12/99
14. www.satecma.es/SATRECMA/impe88.htm
15. <http://www.rouge.engr.wisc.edu/centers/rrc/what.htm> 24/11/99
16. <http://www.eng.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/RHEOS/rheos.htm> 24/11/99
17. <http://muchelab.chemical.missouri.edu/che170/viscosity/page3.html> 19/11/99
18. <http://www.esb.ucp.pt/~bungah/rheos4.htm> 24/11/99
19. http://chemeng1.kat.lth.se/staff/ulf_b/mp_rheo.htm 23/08/99
20. <http://abe.msstate.edu/classes/abe3813/guide10.htm> 23/08/99