

58
Zej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CALCULOS EN LA FORMULACION DE RESINAS ALQUIDALICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A :

PERFECTO (GARCIA CAMACHO

Trabajo presentado en la



MEXICO, D. F.

259599^{1998.}

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



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. Carlos Guzmán de las Casas

VOCAL: Prof. Enrique Saldivar Guerra

SECRETARIO: Prof. Emilio Arturo Zumaya Pérez

1^{ER} SUPLENTE: Prof. Víctor Manuel Vargas Chávez

2^{DO} SUPLENTE: Prof. Raúl Javier Revilla Vázquez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio 324

Edificio "D" de la Facultad de Química

ASESOR DEL TEMA



M. en C. Carlos Guzmán
de las Casas

SUSTENTANTE



Perfecto García Camacho

Mi más sincero agradecimiento a las personas que hicieron posible esta ilusión:

Mi madre: Jovita

Mis hermanas: Fidencia y Guadalupe

Mi asesor: Carlos Guzmán

Mi agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México y Facultad de Química. Porque gracias a la oportunidad que me dieron, pude alcanzar uno de mis objetivos en la vida.

Un especial reconocimiento a mis amigos los "truchos" (Javier, David, Enrique, Jorge, Pepe, Marco, Blanca, Ricardo, Raquel, Magali, Sofía, Pacheco) por su gran apoyo y amistad incondicional.

Quiero expresar mi reconocimiento a las siguientes personas por sus sugerencias y revisión crítica de este trabajo: Prof. Carlos Guzmán, Prof. Enrique Saldivar y Prof. Emilio Arturo Zumaya.

"La ciencia no reside en las sensaciones sino en el razonamiento sobre las sensaciones, puesto que, según parece, sólo por el razonamiento y la inteligencia se puede descubrir la ciencia y la verdad."

Sócrates (496-399 a. de C.)

"No aceptar nunca como verdadera ninguna cosa que no se tenga evidencia de que lo es. Esta se debe presentar tan clara que no debe existir alguna ocasión de ponerla en duda"

René Descartes (1596-1650 d. de C.)

"El camino de la apariencia es el que siguen los seres mortales, porque viven en el mundo de la ilusión."

Parménides (500 a. de C.)

Inventar, en vez de transcribir; hacer en vez de repetir.

Javier Villaurrutia

Se debe aplicar la ciencia para resolver los problemas humanos, pero siempre interponiendo los valores humanísticos con el fin de producir el bienestar de la sociedad humana —no confundir bienestar con "gozo técnico". En consecuencia la ingeniería se da a fin de producir el bienestar humano, en esta se involucra la cultura.

Filosofía humanística

Si el hombre sabe manejar la ciencia y dominar la técnica, entonces estará en capacidad de reinar sobre lo humano y sobre la naturaleza del mundo físico y biológico; pero si el hombre no las sabe utilizar o no las utiliza para lo cual fueron creadas, entonces perecerá.

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	
INTRODUCCIÓN	
CAPÍTULO I: GENERALIDADES Y TEORÍA BÁSICA	
I-1: GENERALIDADES	
I-1(i): Definiciones	1
I-1(ii): Resinas Alquidáticas	5
I-2: TEORÍA BÁSICA	
I-2(i): Los conceptos básicos	12
I-2(ii): Peso molecular y gelación	16
I-2(iii): Formulación de resinas alquidáticas	17
CAPÍTULO II: ECUACIONES PARA LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS	
II(i): Formulación utilizando ácidos grasos	22
II(ii): Formulación utilizando aceites como fuente de ácidos grasos	32
II(iii): Formulación utilizando una proporción más segura de polioliol	37
II(iv): Las ecuaciones más importantes	39
SÍMBOLOS UTILIZADOS EN EL CAPÍTULO	40
CAPÍTULO III: DISEÑO DEL PROGRAMA DE COMPUTO	
III(i): Diseño del programa de cómputo	42
III(ii): Alternativa para mejorar el programa ALKYDURA	45
CAPÍTULO IV: EJEMPLOS DADOS POR EL PROGRAMA ALKYDURA	
IV(i): Ejemplos de caracterización	49
IV(ii): Ejemplo relacionado con la esterificación de algunas materias primas	53

IV(iii):	Ejemplo de cálculo de la cantidad de poliol necesaria para evitar que una resina gele	55
IV(iv):	Ejemplos de formulación de resinas alquidáticas	56

CAPÍTULO V: COMENTARIOS GENERALES Y RESULTADOS

V(i):	Discusión general	61
V(ii):	Resultados	72

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES

75

REFERENCIAS

77

APENDICE I (Modelo del punto de gel y ecuación de Kilb)

79

APENDICE II (Salidas de impresión de la subrutina GRAFIC)

81

ANEXO (Manual del usuario)

86

RESUMEN

Las resinas alquidáticas son uno de los más importantes sistemas de vehículos usados en la industria de las pinturas y tintas. En la formulación y caracterización de este tipo de resinas se realiza una gran cantidad de cálculos que consumen bastante tiempo. Debido a esto se diseñó y elaboró un programa de computo para PC.

El programa elaborado "ALKYDURA" realiza los cálculos que frecuentemente se utilizan para caracterizar resinas alquidáticas que están compuestas por dos monoácidos (o un aceite), dos diácidos y mezclas de polialcoholes (un diol, un triol y un tetraol). El programa es útil como herramienta para caracterizar y formular resinas alquidáticas y poliésteres del tipo termofijos que liberan agua como producto de la poliesterificación, y cuyo grado de avance de la reacción es seguido por la medida del número de ácido. El gran valor del programa, es la habilidad de este para explorar en un amplio rango de valores, la correlación de algunos parámetros de la resina con la cantidad de materia prima en una forma gráfica; esto nos permite obtener en un menor tiempo las especificaciones y requerimientos seleccionados. Además el programa permite estimar la cantidad de poliol necesaria para evitar que una resina gele durante su preparación.

Las ecuaciones que utiliza el programa no tienen un alto grado de exactitud. Debido a esto, es necesario idear nuevos modelos matemáticos o artificios empíricos que puedan ser trasladados a un programa de computo más elaborado y más complejo, que permita aplicaciones más prácticas en la formulación de nuevas resinas.

A pesar de las limitaciones del programa, este puede ser de gran utilidad para seleccionar un buen punto de partida para el diseño de nuevos productos.

INTRODUCCIÓN

Las resinas alquidálicas son uno de los más importantes sistemas de vehículos usados en la industria de las pinturas y tintas. Las resinas alquidálicas son polímeros complejos derivados de la esterificación de una gran variedad de ácidos polibásicos, polialcoholes, y ácidos monofuncionales naturales o sintéticos. Las propiedades físicas de las resinas alquidálicas son gobernadas principalmente por su composición y variaciones en los procesos de síntesis.

En los últimos años los graves problemas de la contaminación han obligado a las autoridades a la creación de rigurosas medidas para combatirla, estas medidas han afectado a la industria química. En el campo de los recubrimientos, las exigencias ambientales han hecho que se inicien muchas investigaciones, el resultado tiene que ser el desarrollo de una nueva generación de resinas alquidálicas en base acuosa o de alto contenido de sólidos. Estas últimas, deben permitir la formulación de recubrimientos con un 80% - 95% de contenido de sólidos y con propiedades reológicas aceptables.

En el desarrollo de nuevas resinas alquidálicas, uno se basa en las propiedades finales deseadas; tales como propiedades de secado, de adhesión, dispersividad de pigmentos, flexibilidad, resistencia y durabilidad. Estas propiedades de la resina son trasladadas dentro de parámetros, que normalmente son usados para su descripción. Tales parámetros pueden ser el número de hidroxilo, el porcentaje de grupos hidroxilo libres en el producto final, el peso molecular promedio en número, la longitud de aceite y el grado de polimerización promedio en número. El desarrollo de nuevas resinas se inicia por lo general con la selección de materias primas y selección de su relativa proporción dentro de la formulación —que puede resultar en un gran número de alternativas—, hasta que la química de la resina establecida con parámetros, sea de importancia para el desarrollo de nuevos productos. Esto con frecuencia consume tiempo y es un proceso complejo; en un laboratorio esto se aproxima a la combinación de la experiencia, simples cálculos y procedimientos de prueba/error. Esta técnica tiene dos inconvenientes: en el primero, el procedimiento de prueba/error consume mucho tiempo y es costoso; en el segundo la composición de la resina puede ser la no adecuada.

Con la ayuda de un programa de computo y en combinación con la "experiencia" y la experimentación, se pueden formular resinas alquidálicas con las especificaciones finales deseadas y a un bajo costo.

El objetivo principal de este trabajo de tesis, es diseñar y elaborar un programa de computo que realice el cálculo de los parámetros que normalmente son utilizados para caracterizar y formular resinas alquidálicas. Esto con el fin de proporcionar una herramienta al químico para realizar nuevas resinas. Cabe mencionar que el programa puede también servir como herramienta para la enseñanza de la materia de polímeros I.

Este trabajo de tesis esta dividido en cinco capitulos; en el primero se dan las definiciones de algunos términos utilizados, se menciona de qué materias primas están constituidas las resinas alquidálicas, su clasificación, las reacciones que ocurren durante su preparación y los procesos más importantes de manufactura. Además se da la teoría básica de la polimerización en poliésteres y resinas alquidálicas. En el segundo capitulo se deducen y muestran las ecuaciones que utiliza el programa ALKYDURA, para el cálculo de los parámetros que describen a una resina alquidálica. En el tercero se dan las consideraciones tomadas para el diseño del programa de computo y una alternativa para su mejoramiento. En el cuarto capitulo se muestran algunos problemas de caracterización y formulación de resinas alquidálicas resueltos utilizando el programa ALKYDURA. En el quinto capitulo se hacen algunos comentarios sobre los factores que provocan la discrepancia entre la teoría y lo que se observa en la practica, así también se muestran los resultados obtenidos por este trabajo de tesis. Por ultimo, se muestran las conclusiones a las que se llegó en este trabajo.

Al final de este trabajo, se muestran los apéndices, en los cuales se encuentra información complementaria de algunos temas y datos a los que se hacen referencia en los diferentes capítulos. Posteriormente se muestra un anexo el cual contiene el "manual del usuario" del programa generado.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

CAPÍTULO I : GENERALIDADES Y TEORÍA BÁSICA

En este capítulo se da la definición de algunos de los conceptos que se utilizan en este trabajo, se menciona de qué materias primas se componen las resinas alquidáticas, así como la clasificación de dichas resinas, las reacciones que se llevan a cabo en su síntesis y los procesos de manufactura más importantes.

Posteriormente se da la teoría básica de la polimerización de poliésteres y resinas alquidáticas. También se dan algunas consideraciones para la formulación de resinas alquidáticas.

I-1 : GENERALIDADES

I-1(i) Definiciones

Número de ácido o valor de ácido

El número de ácido (A), es definido como el número de miligramos de hidróxido de potasio ($M=56.1$), requeridos para neutralizar la acidez de 1 g de alquidal no volátil. El número de ácido en este trabajo está basado sobre la porción de alquidal (no del vehículo del alquidal).

Exceso de grupos hidroxilo o equivalentes

Un exceso de grupos hidroxilo (R), se refiere al exceso de grupos OH (hidroxilo) por encima de grupos COOH (carboxilo). Así, si el número total de equivalentes OH de una fuente en el alquidático, es EB; el número total de equivalentes COOH de una fuente dentro del

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

alquidálico, es EA; entonces R, el exceso de grupos hidroxilos, es la razón de EB a EA como se muestra en la ecuación:

$$R = EB/EA$$

El porcentaje de exceso de equivalentes OH está dado por:

$$\% \text{ exceso de grupos -OH} = 100.(R-1)$$

Porcentaje de contenido de aceite o porcentaje de longitud de aceite

El porcentaje de longitud de aceite (L) normalmente se refiere a la porción de aceite en un alquidálico, expresado como un porcentaje en peso del alquidálico final. Esto es igual al peso de un ácido graso en el alquidálico tomado junto con el peso del poliol necesario para completar la esterificación de este ácido graso (menos el peso del agua de esterificación), expresado como un porcentaje del total de sólidos contenido en el alquidálico terminado.

La longitud de aceite de un alquidálico sobre una base de carga en peso, es menor que sobre la base del peso del alquidálico terminado debido a la pérdida de producto que se da durante el proceso. La diferencia se trata de unos pocos puntos de porcentaje.

En este trabajo, la longitud de aceite es expresada como un porcentaje en peso de ácido graso en el alquidálico final, esto para las resinas formuladas con ácidos grasos y en un porcentaje en peso de aceite triglicérido en el alquidálico final para el caso de las resinas que presenten aceite en su formulación.

Producto final

El producto actual (YA) de una proporción alquidálica depende de las pérdidas físicas y químicas. En este trabajo solo la pérdida química (agua generada por la reacción) debido a la formación de productos será considerada en el cálculo del valor del producto final.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Grado de reacción

El grado de reacción (P), es la fracción de grupos funcionales efectivos que reaccionaron. Este es usualmente calculado de la medida del número de ácido, así es más útil la siguiente definición: $P=Pa$; Pa es la fracción original de grupos COOH (carboxilo) que reaccionaron.

Por otra lado, Ph será la fracción original de grupos OH (hidroxilo) que reaccionaron.

Ph puede ser calculado por medio de Pa: $Ph = Pa / R$. En este trabajo tanto Pa como Ph serán expresados como una fracción.

Grado de polimerización

El grado de polimerización (DP), es la relación entre los moles originales $\sum NP_i + \sum NA_i$ (Moles de poliol totales más los moles de ácidos totales presentes en la formulación) y el número de moles al grado de reacción P (Pa).

$$DP = \frac{\text{Número de moles originales}}{\text{Número de moles al grado de reacción P}}$$

Funcionalidad

La funcionalidad, f, es definida como el número de grupos reactivos por molécula. Así, para el glicerol $f = 3$, porque hay tres grupos reactivos OH. En mayor detalle, se tienen dos grupos CH₂.OH y un grupo CH.OH que según investigaciones es más reactivo que el anterior, pero para muchos propósitos la diferencia se ignora [2].

Para el anhídrido ftálico $f = 2$, porque se tienen dos equivalentes ácidos. Esto en realidad no es así de simple, ya que el grupo anhídrido reacciona rápidamente para formar un grupo éster y un grupo COOH; este grupo reacciona con menos rapidez para formar un segundo grupo éster. Esta diferencia en la reactividad puede afectar los detalles de la estructura de la resina y sus propiedades finales.

Para el ácido linoléico, C₁₇H₁₃.COOH —un constituyente del aceite de linaza—, $f = 1$. Este valor es claramente correcto para la esterificación pero se ignora la posibilidad de reacción de los dos dobles enlaces.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Para este trabajo de tesis, se tomarán las funcionalidades de acuerdo a los grupos funcionales (grupos reactivos) que presente la molécula, así para el glicerol $f = 3$, para el anhídrido ftálico $f = 2$ y para el ácido graso, $f = 1$. En general se tomara para un tetraol $f = 4$, para un triol $f = 3$, para un diol o un diácido $f = 2$ y para un monoácido $f = 1$ — pero debemos estar conscientes de que pueden existir otras posibilidades, ya que estos valores pueden ser correctos únicamente para condiciones de preparación apropiadas —.

Funcionalidad promedio

Formalmente es definida como:

$$F_{av} = \frac{\text{No. total de grupos reactivos}}{\text{No. total de moléculas}}$$

Pero no todos los grupos reactivos que se presentan reaccionan, por lo que la definición anterior es ligeramente modificada por:

$$F_{av} = \frac{\text{No. total de grupos efectivos que reaccionan}}{\text{No. total de moléculas}}$$

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

I-(ii) : Resinas alquidáticas

Las resinas alquidáticas —alquidáticos— son el producto de la reacción de un monoácido o aceite con polialcoholes y poliácidos. La síntesis de una resina alquidática es un ejemplo típico de una policondensación no lineal.

Los alquidáticos son soluciones que están listas para su mezclado en frío con otras resinas o polímeros, para su uso en acabados finales. Estas resinas son la base de un gran número de recubrimientos como son pinturas, barnices y tintas, éstas también tienen aplicaciones en la formulación de adhesivos, cerámicas, partes electrónicas, etc.

Las propiedades de las resinas alquidáticas se ven afectadas principalmente por su composición y por las variaciones en los procesos de síntesis.

Clasificación

Debido a la amplia variedad de alquidáticos comerciales, éstos han sido clasificados por la industria de los recubrimientos, la clasificación más comúnmente usada está relacionada principalmente a la clase de ácido graso empleado. Esta clasificación consta de tres categorías: secante, semisecante y no secante.

Secante, ácido graso con estructura insaturada en cantidades suficientes para producir una película delgada (1 - 3mm), esta se forma por la polimerización de las partes no saturadas por acción del oxígeno.

No secante, la cantidad de estructuras insaturadas en el ácido graso es de tal cantidad que la polimerización no ocurre o es muy pequeña.

Semisecante, algunas veces son consideradas como secantes.

Los alquidáticos secantes son usados únicamente como vehículo en recubrimientos. Los no secantes son mezclados con otros materiales para dar productos terminados.

Estas categorías pueden ser subdivididas posteriormente sobre la base de la cantidad de ácido graso o aceite presente en la resina —longitud de aceite (L)— .

Su clasificación de acuerdo a el contenido de ácido graso o de aceite se da a continuación:

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Tabla 1

TIPO	ÁCIDO GRASO(%)	ACEITE(%)
Corto	30-42	30-45
Mediano	43-54	46-55
Largo	55-68	56-70
Muy largo	arriba de 68	arriba de 70

Ref.: [14]

Los alquidálicos son clasificados también de acuerdo a la cantidad de aceite y anhídrido presente, las composiciones reconocidas son:

Tabla 2

TIPO	ACEITE(%)	ANHÍDRIDO(%)
Corto	30-45	35
Mediano	46-55	30-35
Largo	56-70	20-30
Muy largo	arriba de 70	20

Ref.: [20]

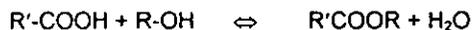
Reacciones químicas en la síntesis

Existen varias reacciones químicas que ocurren durante la preparación de resinas alquidálicas [14]:

i) Esterificación

Es la reacción principal que se presenta en la preparación de las resinas alquidálicas.

La ecuación simplificada que muestra la esterificación es la siguiente:



Los principios generales de esterificación y poliesterificación pueden ser aplicados a las resinas alquidálicas. Por eliminación de agua el equilibrio se desplaza hacia la derecha y los productos polimerizados resultan a través de un proceso de condensación por etapas. Mientras que la primera etapa es obviamente una esterificación intermolecular del ácido y alcohol las reacciones subsecuentes pueden además incluir reacciones de este producto no

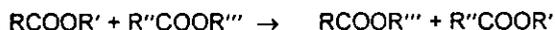
CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

únicamente con los alcoholes ó ácidos originales; si no además con una molécula que ya contenga enlaces éster.

Debido a las altas temperaturas de reacción, los catalizadores normalmente utilizados en la esterificación normal no pueden utilizarse en la preparación de las resinas alquidálicas.

ii) Transesterificación

La transesterificación o intercambio éster se ilustra en la siguiente ecuación:



Debido a que este tipo de reacciones ocurren entre 2 moléculas de ésteres. Puede tener importancia en las preparaciones alquidálicas especialmente por su efecto sobre la distribución de pesos moleculares en el producto final.

iii) Reacción de alcoholísis

La alcoholísis o intercambio de grupos alcohólicos está definida por la siguiente ecuación:



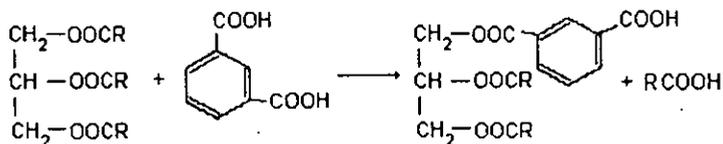
En general la reacción de alcoholísis se lleva a cabo cuando la resina es en base a un aceite.

iv) Reacción de acidólisis

La reacción de acidólisis o intercambio de grupos ácidos se representa en la siguiente ecuación:



Este tipo de reacción en resinas alquidálicas se lleva a cabo únicamente con el ácido isoftálico y tereftálico a altas temperaturas y sin catalizador, el esquema de reacción es el siguiente:



CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

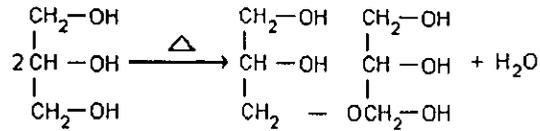
v) Reacción de eterificación.

La temperatura de proceso de resinas alquidálicas está en un rango de 200 - 300 °C, a la cual otras reacciones además de la esterificación ocurre con relativa facilidad.

Una de ellas es la eterificación que se representa en la siguiente ecuación:

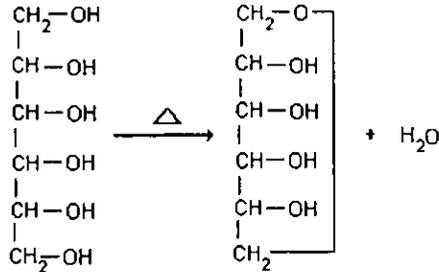


En el caso de la glicerina la reacción es:



Esta reacción se da por lo general a altas temperaturas de preparación del alquidálico, por ejemplo, cuando se utilizó el proceso de alcoholísis con glicerina en exceso y un catalizador alcalino la eterificación encontrada a 280 °C fue hasta de un 27%, a una temperatura de 240 °C, se encontró un 8% de eterificación. Comparando con el pentaeritritol a la segunda temperatura éste no mostró ninguna eterificación.

Otros polioles como el sorbitol son más propensos a la eterificación, debido a que se pueden eterificar internamente.



vi) Reacciones de ácidos grasos insaturados.

Estas reacciones dependen de la instauración del ácido. Reacciones en las cuales hay un doble enlace o pares conjugados de estos, pueden ocurrir por radicales libres o por Diels-Alder, la manera en la cual la reacción procede depende del reactivo, pero puede relacionarse

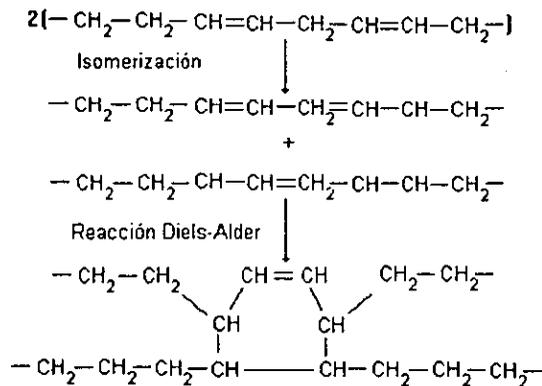
CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁICAS

al tipo de ácido graso. Reacciones con oxígeno por ejemplo son del tipo de radicales libres; durante la preparación de alquidáticos la reacción con oxígeno es una reacción lateral indeseable, debido al oscurecimiento que provoca en la resina. Modificadores del tipo vinílico —todos aquéllos que son realizados por monómeros del tipo vinil $\text{CH}_2 = \text{CHX}$, donde X puede ser cualquier sustituyente— pueden reaccionar por mecanismos de radicales libres.

Los ácidos grasos conjugados pueden reaccionar con el estireno por una reacción Diels-Alder, que es una reacción de compuestos carboxilos α, β no saturados llamados dienófilos con dienos conjugados.

Otras reacciones importantes de Diels-Alder en la preparación de alquidales, incluye la polimerización térmica de ácidos grasos insaturados, la adición de anhídrido maléico y posiblemente la adición de resinas Fenol-Formaldehído.

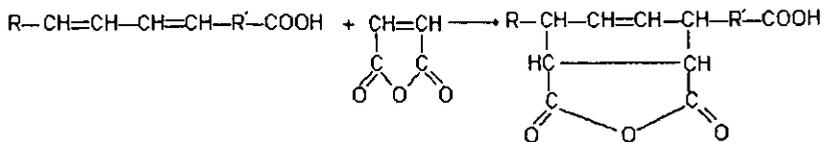
En la polimerización térmica al menos un ácido graso conjugado interviene, el cual puede formarse por isomerización del doble enlace. La siguiente ecuación muestra esta reacción:



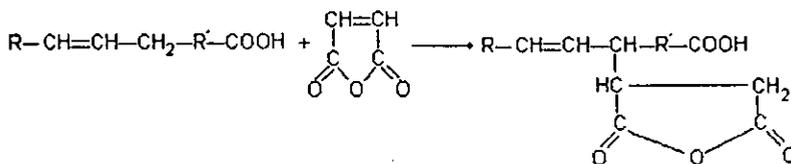
Cuando se utilizan aceites de china (Tung) y oiticica en la preparación de la resina se presentan este tipo de reacciones y por lo mismo son poco utilizadas en la manufactura de alquidáticos. El aceite de linaza es muy utilizado en la manufactura de alquidáticos porque este tipo de reacciones a temperaturas moderadas es muy baja, aunque a temperaturas altas se ha encontrado que éstas ocurren.

Los ácidos grasos insaturados que tienen un doble enlace conjugado reaccionan con anhídrido maléico por reacción Diels-Alder como se muestra en la siguiente ecuación:

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁICAS



Con ácidos grasos que cuentan únicamente con un doble enlace una reacción de otro tipo de Diels-Alder ocurre.



Tipos de procesos

Hay dos métodos básicos que son usados para la producción de resinas alquidáticas, la esterificación de alquidáticos puede ser llevada a cabo por el proceso de fusión —ausencia de disolvente— o en la presencia de disolvente —proceso en solución o azeotrópico—.

En el proceso de fusión los reactivos son calentados a la temperatura de reacción usualmente 225 - 260 °C en una corriente de gas inerte, esto causa algunas pérdidas de polioles volátiles y anhídridos ftálicos que se forman por desesterificación a temperaturas elevadas, el anhídrido ftálico sublimado, agua de esterificación y pequeñas cantidades de productos de descomposición los cuales son recolectados en un depurador de aire. Este proceso es utilizado principalmente para resinas que se derivan del ácido isoftálico.

En el proceso en solución o proceso azeotrópico la esterificación es llevada a cabo en la presencia de pequeñas cantidades de disolvente inmisible en agua como xileno o nafta, las cantidades son normalmente del 5 al 10% en volumen de la carga total, éste es ajustado de tal manera que el reflujo ocurra a la temperatura deseada de esterificación.

Los vapores son condensados y recolectados en un decantador que remueve el agua y regresa el disolvente al reactor.

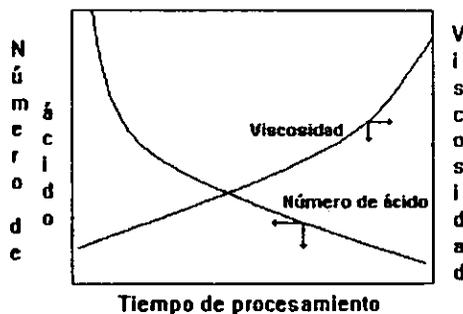
Las ventajas del proceso en solución son facilidad del control de la temperatura de reacción y transferencia de calor, reducción de viscosidad de la mezcla de reacción, exclusión del aire y considerable ahorro en la cantidad de gas inerte y reducción de pérdidas de anhídrido ftálico.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Una de las desventajas de este proceso con respecto al de fusión es que este requiere más equipo de proceso, como un condensador de agua. Además éste tiene mayores gastos de operación, como el de la energía requerida para el reflujo del solvente.

Control en la preparación del alquidámico

El avance de la reacción en los proceso de resinas alquidámicas es seguido por la determinación periódica de muestras para viscosidad (viscosidad Gardner-Holt), número de ácido, color (Gardner) y tiempo de "cura". Estas muestras deberán ser representativas de la reacción al tiempo de ser tomadas. Los números de acidez y viscosidad son graficados contra el tiempo de reacción en papel gráfico semilogarítmico, estas curvas pueden ser extrapoladas para determinar el punto final apropiado previo a la terminación real [1].



CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

I-2: TEORÍA BÁSICA

I-2(i) : Los conceptos básicos

La idea básica de la teoría es que grandes moléculas —polímeros—, resultan de reacciones químicas si hay bastantes puntos reactantes sobre la molécula. Así el ácido acético, con un simple grupo COOH, no puede formar una gran molécula por esterificación aun si este reacciona con un poliol. Por ejemplo con pentaeritrol, de acuerdo a las condiciones, forma una o más de la serie de ésteres del monoacetato hasta el tetracetato. La reacción anterior es finita —en el sentido que estas conducen a un producto de relativo bajo peso molecular de fórmula definida—, pero no tiene ninguna de las propiedades de los polímeros tales como soluciones viscosas, punto de fusión indefinido o propiedades de solidez útiles.

Un sistema que puede dar un polímero, es aquel en el que cada molécula tiene dos grupos reactantes, por ejemplo el sistema ácido tereftálico/etilenglicol. En este sistema se tienen dos grupos COOH y dos grupos OH. El producto de esta reacción puede ser representada como:



Donde:

P representa el grupo carboxilo
A representa el grupo hidroxilo
AP representa el enlace éster

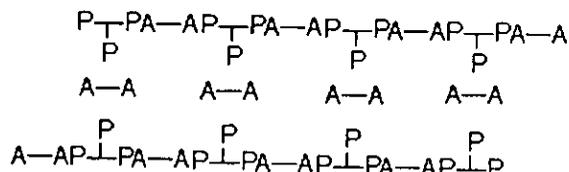
En un principio la cadena puede ser de longitud infinita, en la práctica esta es finita con un peso molecular de al menos unos miles. Las cadenas individuales serán de diferentes longitudes.

Estas moléculas grandes de tamaños variantes (polímeros) son característicos de plásticos y resinas. En el caso del ejemplo anterior el polímero será termoplástico, por lo que no podrá ser "curado" —proceso en el cual la resina se lleva a la gelación por la extensión del grado de avance de la reacción—. El ejemplo anterior en particular no es de interés en recubrimientos, este es el tipo de poliéster usado para la manufactura de fibras sintéticas.

Un sistema con un número grande de grupos reactivos por molécula dan polímeros "termofijos" que podrán ser curados por la extensión del grado de avance de la reacción (y que puede

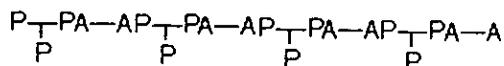
CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁICAS

gelar durante la manufactura). Por ejemplo en un sistema anhídrido ftálico/glicerol su conducta puede ser representada esquemáticamente como se muestra (tomando ocho moléculas de glicerol trifuncional reaccionando con doce moléculas de anhídrido ftálico difuncional, que se representara por simplicidad como un diácido).



En la etapa mostrada se tiene cuatro anhídridos ftálicos sin reaccionar, que podrían unirse con las cadenas al mismo tiempo para iniciar la formación de una estructura con enlazamiento tridimensional. Para sistemas con contenido de moléculas con varios grupos funcionales tenderán a dar sistemas termofijos —un sistema termofijo, es formado por reacciones de enlazamiento cruzado, los cuales conduce a la formación de polímeros insolubles e infusibles en que las cadenas son unidas al mismo tiempo para formar una estructura de una red tridimensional. Un ejemplo de una reacción de enlazamiento cruzado es ejemplificado por unas cadenas de polímeros con diversos grupos funcionales (monofuncionales, difuncionales, trifuncionales, tetrafuncionales) que son capaces de reaccionar entre ellos mismos para formar enlaces. Si estas cadenas de polímeros son expuestas a tales condiciones que los grupos funcionales se hacen reaccionar, entonces todas las cadenas en la reacción dentro de un recipiente serán unidas por un enlace químico. En principio las moléculas poliméricas contenidas en el recipiente tenderán a formar una molécula gigante —.

El sistema ejemplificado arriba, glicerol/anhídrido ftálico, será entonces inapropiado para su preparación. Este puede ser modificado por desviación de la proporción estequiométrica (que originalmente fue asumido). En un simple esquema esto podría representarse como:



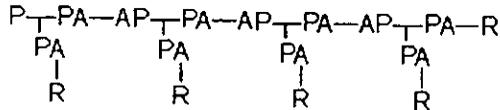
Esto corresponde a usar una proporción de 1:1 en lugar de una proporción de 3:2.

Por esto se tendrá que usar un 50% de exceso de grupos hidroxilo.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Se puede hacer reaccionar algo o todo del exceso de hidroxilos con un ácido monofuncional, tal como un ácido graso. Esto introducirá la insaturación necesaria para el curado de la película.

Esquemáticamente se tiene:



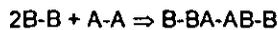
Donde A—R representa el ácido graso.

Esto representa una proporción de 4:3:6 entre glicerol, anhídrido ftálico y ácido graso: la proporción es estequiométrica en el sentido de que un total de doce grupos COOH reaccionan con doce grupos OH.

Este esquema puede no ser tan simple en la práctica, ya que las moléculas pueden no conducirse como se visualizó.

Haciendo uso de la funcionalidad para la explicación simplificada de la reacción de una cantidad equimolar de un diácido y un diol, se tiene, que cada una de las unidades monoméricas pueden lograr una funcionalidad de 2. Hay por esto terminaciones bifuncionales y el polímero será lineal. En todas las etapas dentro de la polimerización, los dímeros, trímeros, etc. tendrán una funcionalidad de 2, cada molécula contendrá una u otra de las posibilidades: dos grupos hidroxilos, dos grupos carboxilos o un grupo hidroxilo y un carboxilo.

En la reacción de dos moléculas de un diol con una molécula de un diácido, sobre el promedio, únicamente un grupo hidroxilo de cada molécula de glicol puede ser esterificado. No considerando los efectos de distribución, el producto de la reacción de esterificación puede ser mostrada en pasos idealizados como sigue:



En esta mezcla el diol (B-B) tiene una funcionalidad de 1, esto es su "funcionalidad efectiva"—los grupos reactivos que realmente reaccionan del poliol—. En el sistema que se trató, el exceso de glicol sirvió para limitar el peso molecular del polímero. Para el cálculo de la funcionalidad promedio del sistema es necesario utilizar los grupos efectivos que realmente reaccionaron del poliol. Para el sistema anterior la funcionalidad promedio será entonces:

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

$$F_{av} = \frac{4}{3} = 1.33$$

Para una mezcla equimolar de un diácido y un diol la funcionalidad promedio se calcularía como:

$$F_{av} = \frac{4}{2} = 2$$

Esta mezcla formará un polímero lineal; en el caso del ejemplo que se mostró anteriormente se tiene una mezcla de dos moles de diol y un mol de diácido, si no consideramos la "funcionalidad efectiva" del poliol, la funcionalidad promedio daría un valor de 2 ($F=6/3=2$). Esto sugiere, incorrectamente, que la mezcla puede formar un polímero lineal.

Cuando un mol de un triol se condensa con 2 moles de un diácido, cada monómero puede alcanzar su "funcionalidad potencial" (la funcionalidad total del monómero, p.e. un triol alcanzará una funcionalidad de tres). En tales casos, la funcionalidad de las especies poliméricas formadas incrementará con el peso molecular. Eventualmente, se formará una red tridimensional y la resina puede gelar. Para evitar o prevenir la gelación como se mencionó anteriormente se puede adicionar un exceso de poliol o de poliácido. Es más usual agregar un exceso de grupos hidroxilo que grupos carboxilo, esto debido a que los grupos carboxilo pueden promover reacciones con los pigmentos, con otros polímeros, o con los contenedores usados para almacenar el polímero.

Las resinas alquidáticas contienen un ácido monofuncional que reduce la funcionalidad del poliol y por consiguiente la funcionalidad total del sistema; en muchas formulaciones alquidáticas la funcionalidad está ligeramente arriba de dos o en muchos casos es dos. Usualmente la cantidad de monoácido es determinado por las propiedades requeridas del polímero —por ejemplo; la susceptibilidad a la autoxidación— y sobre todo la funcionalidad es controlada por el uso de más poliol del que es requerido para los constituyentes ácidos. Sin embargo, aun cuando la resina alquidática tenga una funcionalidad de dos, es posible que esta gele. Con la ayuda del cálculo del punto de gel por ecuaciones deducidas por diferentes autores se puede predecir o por lo menos saber, en qué rango de grado de reacción se encuentra el punto en el cual la resina gela y a partir del grado de reacción al cual la resina gela, se puede conocer el número de ácido de gelación.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

I-2(ii) : Peso molecular y gelación

En el punto anterior se mencionó que se puede formar una molécula gigante por reacciones de enlazamiento cruzado, ahora bien cuando se hacen reaccionar moléculas trifuncionales y difuncionales inicialmente forman polímeros de bajo peso molecular que son multifuncionales y altamente ramificados, pero todavía no ocurren los enlazamientos cruzados. El enlazamiento cruzado toma lugar únicamente en la fase final de la reacción. Si la reacción procede en algún grado de reacción, la viscosidad sufre un rápido elevamiento, la mezcla se hace elástica —por ejemplo la mezcla está en el punto de gel—. Este grado de conversión, en que la viscosidad es elevada y se forma una red de peso molecular infinito es llamado teóricamente el punto de gel.

Carothers asumió que el punto de gel se obtiene cuando se alcanza un peso molecular promedio en número infinito, ahora bien si se obtuviera un valor del peso molecular promedio en número infinito tendríamos que tener un sistema consistente de una simple molécula gigante. Esto parece improbable y no es compatible al conocimiento de las propiedades de un sistema de una resina curada. Esto no explica el hecho que compuestos de bajo peso molecular puedan ser extraídos de tal material. El enfoque de Flory, está basado en que el crecimiento molecular al azar continúa, asume que la gelación comienza tan pronto cuando es formada una molécula gigante. Este concepto permite una proporción de material de mucho mas bajo peso molecular. Nosotros podemos visualizar un sistema en que un compuesto de relativo bajo peso molecular conserva su movilidad dentro de una red de material de alto peso molecular. La reacción química puede por esto continuar después de la gelación. Así en combinación con un sistema de sol/gel (ver apéndice 1), se puede explicar la extracción de material de bajo peso molecular. Sobre todo por esto, este concepto nos da una mejor explicación satisfactoria de la conducta de un sistema práctico.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

1-2(iii) : Formulación de resinas alquidálicas

En el primer capítulo se mencionó que la síntesis de una resina alquidálica es un típico ejemplo de una reacción de condensación no lineal. La polimerización no lineal ha sido una materia de interés de la química de los polímeros por muchos años. Muchos trabajos teóricos para predecir algunos de los parámetros utilizados para la descripción de la resina han sido hechos durante los pasados cincuenta años. Estos comprenden los primeros trabajos de Carothers, el importante trabajo de Flory y su posterior mejoramiento de Stockmayer, el tratamiento de Gordon y el trabajo de Macosko y Miller publicados en los 1970s [4].

En general la composición de la resina es función de estos parámetros, unos de los parámetros más importantes son: la longitud de aceite (L), peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw), número de ácido (A), número de hidroxilo (nH), por ciento de grupos hidroxilo libres en el producto final (H) y el punto de gel o grado de avance de la reacción al cual la resina gela (Pg).

Formulación con selección de parámetros

Los parámetros son seleccionados de acuerdo a las propiedades finales deseadas de la resina. Estos están relacionados con las características de la resina, por ejemplo si la resina es muy viscosa tendrá un peso molecular elevado —aunque no necesariamente—.

En preparaciones de alquidálicos, los químicos buscan preparar productos sin llegar a la gelación. Esto es más estrechamente llevado a cabo en formulaciones, que en terminología de Carothers tienen una funcionalidad promedio de dos o ligeramente menor ($F_{av} \leq 2$).

En otras palabras la relación de equivalentes molares; hidroxílicos a grupos carboxílicos deberá aproximarse a la unidad:

$$EB/EA = 1$$

Sin embargo la "experiencia" en la preparación de alquidálicos ha mostrado que para evitar la gelación y cumplir los otros requerimientos, se necesita una relación mayor de uno; la tabla 3 indica las cantidades aproximadas de exceso de equivalentes hidroxílicos que se necesitan para evitar la gelación a números bajos de acidez en alquidálicos, de varios contenidos de aceites secantes.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Estos valores empíricos han sido recolectados de la "experiencia" en la preparación de alquidálicos que cuentan con anhídrido y una variedad de diferentes aceites secantes.

Tabla 3

Equivalentes hidroxílicos en exceso a diferentes concentraciones de aceite

% de concentración de ácidos grasos del alquidálico. ^(a)	Correspondiente de aceite.	% de equivalentes hidroxílicos en exceso del poliol que se necesitan para esterificar el ácido utilizado.	% de equivalentes hidroxílicos en el alquidal terminado.
62	65	0	0
59 - 62	62 - 65	5	0 - 5
57 - 59	60 - 62	10	5 - 10
52 - 57	55 - 60	18	10 - 15
48 - 52	50 - 55	25	15 - 20
38 - 48	40 - 50	30	20 - 25
29 - 38	30 - 40	32	25 - 30

(a) Basado sobre un ácido graso con C18, con un peso equivalente promedio de 280; si el promedio es muy diferente, es necesario hacer un ajuste. Ref.: [14]

Cuando el destino de una resina es combinarse con otra para dar un producto terminado —alquidálico modificado—, es necesario que la resina alquidálica tenga la cantidad adecuada de grupos carboxilo libres en su estructura. Por lo que los grupos hidroxilo en exceso y libres sobre la estructura final de la resina son deseables en algunos casos, ya que toman parte en reacciones posteriores —por ejemplo cuando el estireno es adicionado durante la preparación, a esta resina se le llamará alquidal estirenado—.

En la formulación de resinas alquidálicas secantes, se considera principalmente la longitud de aceite, el uso del número de hidroxilo es utilizado para formular alquidálicos no secantes, y para poliésteres en donde la longitud de aceite tiene menor significado.

Muchas de las propiedades importantes de un alquidálico del tipo secante, pueden ser relacionadas con la longitud de aceite. Así un alquidálico de longitud larga tendrá:

- a) formación de películas suaves
- b) secado lento.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

c) tolerancia a altas proporciones de solventes alifáticos

d) bajo brillo

e) menor probabilidad que se muestre levantamiento (hinchamiento de una parte recubierta ya curada cuando un segundo recubrimiento es aplicado. A esto frecuentemente se le denomina "trasape").

Las resinas alquidálicas de longitud corta, tendrán las propiedades opuestas a las que se mencionaron arriba. Se asume que una cadena de un aceite insaturado contribuye a la flexibilidad de la película y también provee la habilidad para los enlaces de entrecruzamiento y de aquí la resistencia al solvente.

El contenido de ácido graso en formulaciones alquidálicas influye en las propiedades del alquidálico. Estas influencias sobre las propiedades es descrita en [21] y son mostradas en la siguiente tabla:

Tabla 4

Propiedad	% ácido graso				
	30	40	50	60	70
Aromaticidad del solvente	aromático			alifático	
Solubilidad	→				
Viscosidad	←				
Tiempo de endurecimiento	←				
Tiempo de secado al aire	←				
Rapidez de homeo	←				
Dureza	←				
Soltura en el brocheo	→				
Tendencia al flujo	→				
Brillo inicial	←				
Mejor retención del brillo	←				
Retención del color	←				
Durabilidad exterior	→			←	
Estabilidad en el almacenamiento	→				
Permeabilidad al agua	→			←	

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Es conocido que las propiedades más apropiadas no son obtenidas de una resina que no tiene un peso molecular suficientemente alto. De aquí la necesidad de formular con una funcionalidad promedio suficientemente alta para empujar la reacción lo más lejos posible — pero no tan lejos que esta gele o produzca una resina con un peso molecular demasiado alto y por consiguiente una viscosidad no aceptable—.

En contraparte con lo anterior, en la formulación de resinas de alto contenido de sólidos el peso molecular debe ser considerablemente reducido, por consiguiente la integridad de la película debe ser desarrollada por la extensión de la cadena y / o enlazamiento cruzado de las moléculas de la resina durante la etapa de "secado". Una alta densidad de enlazamiento cruzado puede causar una resina con baja flexibilidad en su estructura. Por lo que hay que utilizar materias primas seleccionadas, por ejemplo la distancia entre los grupos carboxilo e hidroxilo debe ser grande para que formen un enlace. Esto no únicamente contribuye a la flexibilidad, sino que se reduce la viscosidad debido al gran espaciamiento entre los grupos polares éster.

El uso de un "diluyente reactivo", material de baja volatilidad que funciona como solvente o diluyente que reduce la viscosidad, este diluyente tiene grupos funcionales que pueden participar en el mecanismo de secado y hacerse parte integral de la película. La extensión de la cadena y enlazamiento cruzado en resinas alquidálicas de altos sólidos han sido logrados por el uso de resinas amino u oligómeros de poliisocianato. Una adecuada cantidad de exceso de grupos hidroxilo debe ser incorporada dentro de la estructura de la resina, para proveer sitios de reacción para las modificaciones.

También se ha observado que la formación de partículas de microgel en la resina alquidálica (en bajas concentraciones) incrementa la tasa de autoxidación y da como resultado resinas de alto contenido de sólidos con una viscosidad aplicable. La baja viscosidad es dada por la fracción de un alto peso molecular (siempre y cuando esta fracción este como partículas de microgel) presentes como una dispersión [7].

Las resinas comerciales tienen una amplia variedad de números de ácido, la mayoría están abajo de 40 y muchas están alrededor de 10, esto depende de las características deseadas de la resina. En general a un número de ácido grande existirá una resina poco viscosa, teniendo como ventaja la cantidad de sólidos —que puede ser grande— y mejor dispersión de pigmentos. A un número de ácido bajo, se tiene un rápido secado y mejor resistencia al agua.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

En consecuencia la composición de la materia prima de las resinas alquidáticas queda determinada por los parámetros finales deseados.

Composición de la resina = f(Parámetros que la describen)

Así el proceso de preparación de resinas alquidáticas está dada por una cuidadosa selección de un número de ácido final, que intente dar un balance deseable entre viscosidad, contenido de carboxilo, y contenido de hidroxilo. La cantidad de aceite o ácido graso presente en la formulación también es de gran importancia. Este balance debe producir una resina con las características deseadas.

Desde el punto de vista práctico, necesitamos ser capaces de formular mezclas de seleccionadas materias primas, que no serán responsables de que la resina gele durante el procesamiento. Debemos aprender a lograr un buen balance y no solo debemos basarnos de la teoría.

CAPÍTULO II: ECUACIONES PARA LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

En el capítulo anterior se mencionó que la formulación de resinas alquidáticas, se basa en las propiedades finales que se desea que tenga la resina; tales como propiedades de secado, de adhesión, flexibilidad, capacidad dispersiva de pigmentos, resistencia, durabilidad, etc. Estas propiedades de la resina son trasladadas dentro de parámetros, que normalmente son usados para describirla.

En este capítulo, se mostrarán las ecuaciones que se utilizan para el cálculo de los parámetros que caracterizan a poliésteres del tipo termofijo y formulaciones alquidáticas.

II(i): Formulación utilizando ácidos grasos

Muchas resinas alquidáticas son formuladas con ácidos grasos, tanto ácidos grasos de aceites vegetales como ácidos grasos de aceites animales, en las siguientes páginas se muestran las ecuaciones para calcular los parámetros que caracterizan a poliésteres del tipo termofijo y resinas alquidáticas que contienen ácidos grasos.

Para este capítulo los moles totales de poliácidos y polialcoholes presentes en la formulación serán representados por $\sum NA_i$ y $\sum NP_i$ respectivamente. La cantidad en gramos de poliácidos y polialcoholes presentes en la formulación serán representados por $\sum NA_i \cdot MA_i$ y $\sum NP_i \cdot MP_i$ respectivamente. Los equivalentes totales ácidos serán representados por $\sum fA_i \cdot NA_i$, y los equivalentes totales básicos por $\sum fP_i \cdot NP_i$. Donde fA_i y fP_i son las funcionalidades del poliácido "i" y del polialcohol "i" respectivamente.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Cálculo del grado de avance de la reacción (Pa)

Por definición, el número de ácido (A), es la cantidad en miligramos de KOH necesarios para neutralizar los grupos ácidos presentes en el producto final (YA). Este será calculado por la ecuación que resulta de las siguientes deducciones: la fracción de grupos ácidos que quedan sin reaccionar será la fracción restante que queda de la operación $1-Pa$, donde Pa es el grado de avance de la reacción con respecto a los grupos carboxilo. La cantidad de grupos ácidos sin reaccionar será $(1-Pa) \cdot f_{Ai} \cdot N_{Ai}$, por lo que la cantidad en miligramos de KOH necesarios para neutralizar esta cantidad de grupos ácidos será $56100 \cdot (1-Pa) \cdot f_{Ai} \cdot N_{Ai}$.

El producto final (sin considerar pérdidas físicas) puede ser determinado por la siguiente expresión:

$$YA = \sum N_{Pi} \cdot M_{Pi} + \sum N_{Ai} \cdot M_{Ai} - 18 \cdot Pa \cdot (N_{A1} + N_{R1} + N_{R2} + 2 \cdot N_{A2}) \quad (1)$$

Considerando las deducciones anteriores, la expresión para el cálculo del número de ácido es la siguiente:

$$A = 56100 \cdot (1-Pa) \cdot f_{Ai} \cdot N_{Ai} / YA \quad (2)$$

Despejando el grado de avance de la reacción (Pa) de la ecuación anterior se obtiene:

$$Pa = \frac{[56100 \cdot \sum f_{Ai} \cdot M_{Ai} - A \cdot (\sum N_{Pi} \cdot M_{Pi} + \sum N_{Ai} \cdot M_{Ai})]}{56100 \cdot \sum f_{Ai} \cdot N_{Ai} - 18 \cdot A \cdot (N_{A1} + N_{R1} + N_{R2} + 2 \cdot N_{A2})} \quad (3)$$

Cálculo del peso molecular promedio en número (Mn)

La expresión para el cálculo del peso molecular promedio en número de la resina, se fundamenta en las siguientes deducciones:

Si no hay formación de anillos, la cantidad de grupos funcionales de ácido que se tienen inicialmente será:

$$\sum f_{Ai} \cdot N_{Ai}$$

La cantidad de grupos funcionales que reaccionan a un grado de avance de la reacción con respecto a los grupos carboxilo (Pa) será:

$$Pa \cdot \sum f_{Ai} \cdot N_{Ai}$$

Por lo que el número de moles presentes en la resina a un cierto grado de avance de la reacción Pa es:

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

$$\Sigma NP_i + \Sigma NA_i - Pa \cdot \Sigma f_{Ai} \cdot NA_i \quad (4)$$

El peso del material presente en el polímero, será el peso total de la mezcla de polioles, más el peso total de la mezcla de diácidos, menos el peso del agua formada por la esterificación (Gw); que es el producto final.

$$\text{Peso total} = YA = \Sigma NP_i \cdot MP_i + \Sigma NA_i \cdot MA_i - Gw \quad (5)$$

Por definición el peso molecular, es la cantidad de masa de una sustancia, dividida entre los moles que tiene esa masa de sustancia. Considerando las ecuaciones 4 y 5, el peso molecular promedio en número será determinado por la siguiente ecuación:

$$M_n = \frac{\Sigma NP_i \cdot MP_i + \Sigma NA_i \cdot MA_i - Gw}{\Sigma NP_i + \Sigma NA_i - Pa \cdot \Sigma f_{Ai} \cdot NA_i} \quad (6)$$

Esta ecuación puede ser expresada de la siguiente forma:

$$M_n = \frac{NP \cdot MP + NA \cdot MA - Gw}{[NP + NA + NA_1 + NR_1 - Pa \cdot (NA_1 + NR_1 + 2 \cdot (NA_2 + NR_2))]} \quad (7)$$

En donde:

Pa: grado de avance de la reacción con respecto a los grupos carboxilo

NP: número total de moles de la mezcla de polioles

MP: peso molecular promedio de la mezcla de polioles

NA: número total de moles de la mezcla de diácidos

MA: peso molecular promedio de la mezcla de diácidos

El número total de moles de diácido en la formulación, será igual a la suma de moles de diácido (NA₂); más los moles de diácido anhídrido (NR₂):

$$NA = NA_2 + NR_2 \quad (8)$$

El peso molecular de la mezcla de diácidos (MA) será:

$$MA = \frac{NA_2 \cdot MA_2 + NR_2 \cdot MR_2}{NA} \quad (9)$$

La cantidad de agua de esterificación de las especies de diácido (a un número de ácido dado) se obtiene de las siguientes deducciones:

$$1 \text{ mol de } NA_2 \text{ da } 2 \text{ moles de } H_2O. \quad \frac{18 \text{ g } H_2O}{\text{mol } H_2O} = \frac{36 \text{ g } H_2O}{\text{mol } NA_2}$$

$$1 \text{ mol de } NR_2 \text{ da } 1 \text{ mol de } H_2O. \quad \frac{18 \text{ g } H_2O}{\text{mol } H_2O} = \frac{18 \text{ g } H_2O}{\text{mol } NR_2} \text{ , así se obtiene:}$$

$$Gw = (36 \cdot NA_2 + 18 \cdot NR_2) \cdot Pa = 18 \cdot Pa \cdot (2 \cdot NA_2 + NR_2) \quad (10)$$

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Los moles de los polioles en la mezcla, pueden ser obtenidos por:

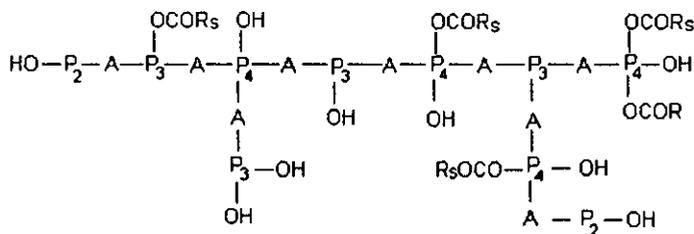
$$NP = NP2 + NP3 + NP4 \quad (11)$$

En general, la mezcla de polioles en la composición de la resina, es una mezcla de dioles, trioles y tetraoles; más polioles resultantes de la esterificación con monoácidos —llamados monoglicéridos—. Por ejemplo un triol esterificado con un mol de monoácido da un diácido; al igual, que un mol de tetraol esterificado con dos moles de monoácido. Estos serán tratados como dioles. El peso molecular promedio de la mezcla de polioles (MP), será entonces expresado por la siguiente ecuación:

$$MP = \frac{\sum NP_i \cdot MP_i + NA1 \cdot MA1 + NR1 \cdot MR1 - 18 \cdot Pa \cdot (NA1 + NR1)}{NP} \quad (12)$$

Cálculo de grupos hidroxilo libres en el producto final (H)

Supongamos que se tiene una resina no gelada y que todos los grupos carboxilo han reaccionado ($Pa = 1$). La estructura de tal resina puede ser representada esquemáticamente de la siguiente forma:



En donde: P2: diol
 P3: triol
 P4: tetraol
 Rs: Residuo de ácido graso
 A : Diácido

En el caso de alquidálicos de cadenas-terminadas, parte del monoácido en la formulación deriva de un monoácido aromático, tal como el ácido benzoico o el ácido p-ter-benzoico. De acuerdo con el esquema arriba dado; el número de hidroxilos libres (HI), será igual, al número

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

de moles de triol (NP3), más el doble del número de moles de tetraol (NP4), más dos grupos hidroxilos presentes debido al exceso de los componentes del polioli; reducidos por el número de moles de ácido graso (NA1) y monoácido aromático (NR1). En forma matemática:

$$HL = NP3+2.NP4+2-NA1-NR1 \quad (13)$$

Analizando lo anterior; tenemos en la resina 9 OH libres, 9 diácidos, 4 trioles, 4 tetraoles y 5 residuos del ácido graso. Además de:

Grupos hidroxilo del triol ocupados por enlace éster con diácidos = 8

Grupos hidroxilo del tetraol ocupados por enlaces éster con diácidos = 8

Grupos hidroxilos del triol libres = 4.3 - 8 = 4

Grupos hidroxilos del tetraol libres = 4.4 - 8 = 8

Se observa que por cada mol de triol, existe un grupo hidroxilo libre, y por cada mol de tetraol, existen dos grupos hidroxilo libres. Pero estos grupos hidroxilo libres, se verán disminuidos por la cantidad de moles de ácido graso y del monoácido aromático que pueden reaccionar con los grupos hidroxilo libres.

El porcentaje de grupos hidroxilo libres (H) en la resina alquidálica, puede ser determinado por:

Moles de grupos OH libres = $P3+2.NP4+2-NA1-NR1$

Gramos de OH libres = $(P3+2.NP4+2-NA1-NR1).(17 \text{ g OH/mol OH})$

Gramos de OH en la resina = gramos de OH/YA

$$H = 1700. \frac{(NP3+2.NP4+2-NA1-NR1)}{YA} \quad (14)$$

Cálculo de la longitud de aceite (L)

Para calcular la cantidad de ácido graso presente en la resina alquidálica, se realiza el producto del peso molecular del ácido graso (MA1), por su número de moles (NA1) en la formulación. Consecutivamente, para una resina alquidálica con un producto final (YA), el porcentaje de ácido graso (longitud de aceite, L), puede ser expresado por:

$$L = \frac{100.NA1.MA1}{YA} \quad (15)$$

Cálculo del número de hidroxilo (nH)

Los equivalentes ácidos iniciales dentro de una fuente del alquidal (EA) serán:

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

$$EA = \sum f_{Ai} \cdot NA_i \quad (16)$$

Los equivalentes básicos iniciales dentro de una fuente del alquidal (EB) serán:

$$EB = \sum f_{Pi} \cdot NP_i \quad (17)$$

Por consiguiente, el exceso de equivalentes de hidroxilo, será la diferencia entre los equivalentes básicos y los equivalentes ácidos.

$$E = EB - EA \quad (18)$$

La cantidad de hidroxilo será el resultado de la transformación de los equivalentes en exceso de hidroxil, a miligramos de KOH que correspondan a esta cantidad de exceso; por lo que la cantidad en miligramos de KOH será: $E \text{ (eq. OH)} \cdot 56100 \text{ (mg KOH/mmol KOH)} \cdot (1 \text{ mmol KOH/1 eq. OH})$. Luego entonces; el número de hidroxilo (al valor de ácido A), será el número de ácido, más la cantidad de exceso de OH dividido por el producto final.

$$nH = A + \frac{56100 \cdot E}{YA} \quad (19)$$

Cálculo del peso molecular promedio en peso (M_w)

El peso molecular promedio en peso, puede ser estimado por la ya conocida ecuación de Stockmayer, para polimerización por condensación [4].

$$M_w = \frac{Ph \cdot (\sum NA_i \cdot MA_i^2 / \sum f_{Ai} \cdot NA_i) + Pa \cdot (\sum NP_i \cdot MP_i^2 / \sum f_{Pi} \cdot NP_i) + S}{Ph \cdot (\sum NA_i \cdot MA_i / \sum f_{Ai} \cdot NA_i) + Pa \cdot (\sum NP_i \cdot MP_i / \sum f_{Pi} \cdot NP_i)} \quad (20)$$

Donde:

$$S = \frac{Pa \cdot Ph \cdot (Pa \cdot (fe-1) \cdot MA_p^2 + Ph \cdot (ge-1) \cdot MP_p^2 + 2 \cdot MA_p \cdot MP_p)}{1 - Pa \cdot Ph \cdot (fe-1) \cdot (ge-1)} \quad (21)$$

$$fe = \sum f_{Ai}^2 \cdot NA_i / \sum f_{Ai} \cdot NA_i \quad (22)$$

$$ge = \sum f_{Pi}^2 \cdot NP_i / \sum f_{Pi} \cdot NP_i \quad (23)$$

$$MA_p = \sum f_{Ai} \cdot NA_i \cdot MA_i / \sum f_{Ai} \cdot NA_i \quad (24)$$

$$MP_p = \sum f_{Pi} \cdot NP_i \cdot MP_i / \sum f_{Pi} \cdot NP_i \quad (25)$$

Cálculo del coeficiente de ramificación (ALFA)

El coeficiente de ramificación es calculado por la siguiente expresión matemática:

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

$$ALFA = \frac{r.Pa^2.RO}{1-R.Pa^2.(1-RO)} \quad (26)$$

$$R = EB/EA \quad (27)$$

$$r = 1/R$$

$$RO = \frac{fA2.NA2+fR2.NR2}{fA1.NA1+fR1.NR1+fA2.NA2+fR2.NR2} \quad (28)$$

Esta expresión es deducida por la teoría de Flory.

Cálculo del grado de polimerización promedio en número (DP)

Segun la definición, el grado de polimerización, es el resultado de la división de la cantidad de moles totales iniciales en la formulación, entre el número de moles al grado de avance de la reacción Pa.

Los moles iniciales presentes en la formulación pueden ser expresados por:

$$mo = NP + NAT \quad (29)$$

$$NAT = 2.NA + NA1 + NR1$$

Los moles en el grado de reacción Pa pueden determinarse por la siguiente expresión:

$$mp = mo - NAT.Pa \quad (30)$$

Así, utilizando las ecuaciones 29 y 30, el grado de polimerización puede calcularse por la siguiente expresión:

$$DP = mo/mp \quad (31)$$

Cálculo del por ciento en exceso de hidroxilo en la formulación (% EX OH)

El por ciento en exceso de hidroxilo se puede calcular por la siguiente expresión matemática:

$$\%EX\ OH = [(R)-1].100 \quad (32)$$

Donde R es la misma que se presenta en la ecuación 27.

Cálculo del punto de gel por Carothers (Pgc)

Para deducir la ecuación para determinar el punto de gel, es necesario definir los siguientes símbolos:

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

mo = número total de moléculas iniciales (grupos ácido "A" y grupos básicos "B").

eo = número total de equivalentes iniciales de A y B.

mp = número de moléculas presentes al grado de avance de la reacción P.

Fav = Funcionalidad promedio de grupos por molécula (eo/mo).

DP = grado de polimerización promedio en número (mo/mp).

Considere que k grupos funcionales reaccionan por cada molécula que "desaparece" en la reacción.

Al grado de avance de la reacción P reaccionaron mo-mp moléculas. De aquí el número de grupos funcionales que reaccionaron al grado de avance de la reacción P será:

$$k.(mo-mp) \quad (33)$$

Si mo.Fav es el número total de grupos reactivos iniciales presentes en la formulación. El grado de reacción puede ser expresado en función de mo, mp y Fav como se muestra en la siguiente ecuación:

$$P = \frac{k.(mo-mp)}{mo.Fav} = \frac{k}{Fav} - \frac{k.mp}{mo.Fav} \quad (34)$$

Sustituyendo DP (dado arriba:mo/mp) en la ecuación 34 se tiene:

$$P = \frac{k}{Fav} - \frac{k}{DP.Fav} \quad (35)$$

Como la reacción procede, DP se incrementa (procede de un monómero a un dímero, trímero etc., hasta avanzadas etapas de polimerización) dando como resultado un polímero gelado.

Esto en una forma matemática se da en el límite cuando DP en la ecuación 35 tiende a infinito.

Así se obtiene:

$$P_{gc} = \frac{k}{Fav} = \frac{k.mo}{eo} \quad (36)$$

Puesto que k es normalmente 2, la ecuación 36 queda de la siguiente manera:

$$P_{gc} = \frac{2}{Fav} \quad (37)$$

En caso que se tenga un exceso de uno de los grupos reactivos, ya sea los grupos carboxilo o grupos hidroxilo, la funcionalidad promedio debe ser calculada según como se dio en la definición:

Cuando se tiene exceso de grupos hidroxilo la funcionalidad promedio se calculará por la siguiente expresión:

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

$$F_{av} = \frac{2 \cdot EA}{m_o} \quad (38)$$

Cuando se tiene exceso de grupos carboxilo la funcionalidad promedio se calculará por la siguiente expresión:

$$F_{av} = \frac{2 \cdot EB}{m_o} \quad (39)$$

Aquí se asume que el punto de gel es alcanzado cuando el grado de polimerización tiende a infinito, a este grado de polimerización infinito le corresponde un peso molecular promedio en número infinito, por lo que la teoría de Carothers asume que el punto de gel, se alcanza cuando el peso molecular promedio en número se acerca teóricamente al infinito.

Cálculo del punto de gel por Flory-Stockmayer (Pgf)

La teoría de Flory asume que el punto de gel es alcanzado cuando el peso molecular promedio en peso se acerca al infinito, por lo que de acuerdo a esto, si el denominador de la expresión de la ecuación 21 se hace cero y se despeja el producto de Pa.Ph se obtiene:

$$(Pa \cdot Ph)_{gel} = \frac{1}{(f_e - 1) \cdot (g_e - 1)} \quad (40)$$

La relación que existe entre Pa (el grado de avance de la reacción con respecto a los grupos carboxilo) y Ph (grado de avance de la reacción con respecto a los grupos hidroxilo) es la siguiente:

$$Pa \cdot \sum f_i \cdot N_{Ai} = Ph \cdot \sum p_i \cdot N_{Pi} \quad (41)$$

Recordando la definición de R ($\sum p_i \cdot N_{Pi} / \sum f_i \cdot N_{Ai}$) y sustituyendo ésta en la ecuación anterior, se obtiene:

$$Ph = \frac{Pa}{R} \quad (42)$$

Así, el grado de avance de la reacción al punto de gel (Pgf) será:

$$P_{gf} = \frac{R}{[(f_e - 1) \cdot (g_e - 1)]^{1/2}} \quad (43)$$

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Cálculo del número de ácido de gelación por Carothers (Ac)

El número de ácido de gelación debe corresponder al grado de avance de la reacción en la gelación (punto de gel) para una dada formulación. Para el cálculo del número de ácido de gelación, se iguala a cero el denominador de la ecuación 7, se despeja de la ecuación resultante el grado de avance de la de reacción Pa (que será el grado de avance de la reacción en el punto de gel), quedando de la siguiente forma:

$$Pa = \frac{NP+NA+NA1+NR1}{NA2+NR1+2.(NA2+NR2)} \quad (43-A)$$

El grado de avance de la reacción (punto de gel actual) a un cierto número de ácido de gelación es determinado por la ecuación 3. El valor del punto de gel es determinado por la ecuación 43-A. La ecuación 3 se iguala a este valor y se despeja el número de ácido de gelación. La función a utilizar en la convergencia es la siguiente:

$$FUN = Pa \text{ (calculado de la ec. 3 en función de A)} - (Pa \text{ calcula por la ec. 43-A}) \quad (44)$$

Hay que iterar sobre el número de ácido (A); la convergencia se obtendrá cuando el número de ácido sustituido en la ecuación 44 sea menor que un error.

Cálculo del número de ácido de gelación por Flory-Stockmayer (Af)

El número de ácido de gelación que se calculará, debe corresponder al grado de avance de la reacción en la gelación (punto de gel por Flory-Stockmayer) para una dada formulación.

Para el cálculo del número de ácido de gelación el denominador de la ecuación 16 se iguala a cero y se sustituyen las expresiones para Pa, Ph, fe y ge. Después se resuelve la ecuación resultante para la variable A. En la ecuación 45 se muestra la ecuación simplificada que hay que resolver.

$$1-(Pa^2/R)(fe-1)(ge-1) = 0 \quad (45)$$

En donde:

Pa, se calcula por la ecuación 3.

fe, se calcula por la ecuación 22.

ge, se calcula por la ecuación 23.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

II(ii): Formulación utilizando aceites como fuente de ácidos grasos

En las condiciones de preparación del alquidámico se favorece la reacción de alcoholísis. Para este caso un mol de aceite es equivalente a un mol de glicerol más tres moles de ácido graso; menos tres moles de agua.



Por lo que la cantidad de triol se verá aumentada por la cantidad de triol "generada" por el aceite triglicérido, teniendo así:

$$NP3 = NP3o + NP3g \quad (46)$$

En donde:

NP3o : moles de poliol originales presentes en la formulación.

NP3g : moles de poliol "generados" por el aceite.

Por cada mol de aceite se forman tres moles de ácido graso, por lo que la cantidad de ácido graso (constituyente del aceite) presente en la formulación será:

$$NA1 = 3.NO1 \quad (47)$$

En donde:

NO1 : moles iniciales del aceite en la formulación

Para el cálculo del peso molecular promedio del ácido graso constituyente del aceite, se consideran todos los componentes (ácidos grasos) de que está compuesto el aceite; típicamente los constituyentes son: el ácido láurico (LA), mirístico(M), palmitico(PA), esteárico(ES), palmitoléico(PAL), oléico(OL), linoléico(LI) y el linolénico(LIN). El cálculo se realizará como sigue:

Tomar como base un peso de aceite, sacar la cantidad de cada uno de los constituyentes del aceite para posteriormente calcular los moles de cada uno y después calcular los moles totales. Una vez realizado lo anterior, calcular la fracción mol de cada uno de los constituyentes y multiplicarla por el peso molecular de cada uno de estos, para que la suma del resultado de estos productos de el peso molecular promedio del ácido graso.

Los pesos moleculares de los ácidos grasos que se utilizan en este trabajo de tesis son los siguientes:

PMLA=200;PMM=228;PMPA=256;PMES=284;PMPAL=254;PMOL=282;

PMLI=280;PMLIN=278.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Los moles de cada uno de los constituyentes se determinan por las siguientes relaciones:

$$\begin{array}{lll} \text{NL} = \% \text{LA} / \text{PML} & \text{NM} = \% \text{M} / \text{PMM} & \text{NPA} = \% \text{P} / \text{PMP} \\ \text{EN} = \% \text{ES} / \text{PME} & \text{NPA} = \% \text{PAL} / \text{PMPA} & \text{NO} = \% \text{OL} / \text{PMO} \\ \text{NLI} = \% \text{LI} / \text{PMLI} & \text{NLIN} = \% \text{LIN} / \text{PMLIN} & \end{array}$$

Los moles totales serán:

$$\text{NT} = \text{NLA} + \text{NM} + \text{NPA} + \text{NES} + \text{NPAL} + \text{NOL} + \text{NLI} + \text{NLIN}.$$

Las fracciones mol de cada constituyente se calculan por las siguientes expresiones:

$$\begin{array}{lll} \text{XL} = \text{NLA} / \text{NT} & \text{XM} = \text{NM} / \text{NT} & \text{XP} = \text{NPA} / \text{NT} \\ \text{XE} = \text{NES} / \text{NT} & \text{XPA} = \text{NPAL} / \text{NT} & \text{XO} = \text{NOL} / \text{NT} \\ \text{XLI} = \text{NLI} / \text{NT} & \text{XLIN} = \text{NLIN} / \text{NT} & \end{array}$$

Así, el peso molecular promedio del ácido graso constituyente del aceite será:

$$\text{MA1} = \sum \text{Xi} \cdot \text{PMi} \quad (48)$$

En general, en las ecuaciones que se mostrarán en las siguientes páginas —si no se especifica otra cosa—, los moles del ácido graso (NA1) serán determinados por la ecuación 47, el peso molecular de este ácido graso (MA1) será determinado por la ecuación 48 y la cantidad de poliol por la ecuación 46.

Cálculo del porcentaje en peso del aceite en la formulación (O1)

El por ciento de aceite (O1) en la formulación se determina por la siguiente ecuación:

$$\text{O1} = 100 \cdot (\text{NA1} \cdot \text{MA1}) / \text{MT} \quad (49)$$

Cálculo del grado de avance de la reacción (Pa)

El cálculo del grado de avance de la reacción es determinado por:

$$\text{Pa} = \frac{[56100 \cdot \sum \text{fAi} \cdot \text{MAi} - \text{A} \cdot (\sum \text{NPi} \cdot \text{MPi} + \sum \text{NAi} \cdot \text{MAi})]}{56100 \cdot \sum \text{fAi} \cdot \text{NAi} - 18 \cdot \text{A} \cdot (\text{NA1} + \text{NR1} + \text{NR2} + 2 \cdot \text{NA2})} \quad (50)$$

Para este caso los términos $\sum \text{fAi} \cdot \text{NAi}$ y $\sum \text{NAi} \cdot \text{MAi}$, consideran la cantidad de ácido graso generado (3.NO1). La funcionalidad del ácido graso será de uno y el peso molecular de este será el peso molecular calculado por la ecuación 48. El término $\sum \text{NPi} \cdot \text{MPi}$ considera el poliol generado por el aceite (NP3g = NO1).

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Cálculo del peso molecular promedio en número (Mn)

La ecuación para el cálculo del peso molecular promedio en número es parecida a la ecuación 7.

$$Mn = \frac{YA}{[NP+NA+NO1+NR1-Pa.(NR1+2.(NA2+NR2))]} \quad (51)$$

Donde $YA = NP.MP+NA.MA-Gw$ (52)

El número total de moles de diácido en la formulación, será igual, a la suma de moles de diácido (NA2); más los moles de diácido anhídrido (NR2):

$$NA = NA2+NR2$$

El peso molecular de la mezcla de diácidos (MA) se determina por:

$$MA = (NA2.MA2+NR2.MR2)/NA$$

La cantidad de agua de esterificación de las especies de diácidos es determinada por la siguiente ecuación:

$$Gw = (36.NA2+18.NR2).Pa = 18.Pa.(2.NA2+NR2)$$

Los moles de polioles en la mezcla pueden ser obtenidos por:

$$NP = NP2+NP3o+NP4$$

El peso molecular promedio de la mezcla de polioles (Mp), será entonces expresado por la siguiente ecuación:

$$MP = \frac{\sum NP_i.MP_i+3.NO1.MA1+NR1.MR1-18.Pa.(NR1)}{NP} \quad (53)$$

Aquí en el término $\sum NP_i.MP_i$ no se considera el poliol generado por el aceite. Note que el agua que se genera aquí, es solo debida al monoácido aromático, puesto que el aceite no genera agua en la reacción.

En las ecuaciones presentadas, el cálculo de Pa se realiza por la ecuación 50.

Cálculo de grupos hidroxilo libres en el producto final (H)

Este se calcula por la ecuación 12. El cálculo del producto de reacción (YA) se realiza por la ecuación 52.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Cálculo de la longitud de aceite (L)

El cálculo de la longitud de aceite se realiza por la siguiente ecuación:

$$L=(100.NA1.MA1)/YA \quad (54)$$

Donde YA es calculado por la ecuación 52.

Cálculo del número de hidroxilo (nH)

Los equivalentes ácidos iniciales dentro de una fuente del alquidal(EA), serán:

$$EA = fA1.NA1+fR1.NR1+fA2.NA2+fR2.NR2 \quad (55)$$

Los equivalentes básicos iniciales dentro de una fuente del alquidal(EB), serán:

$$EB = fP2.NP2+fP3.NP3o+fP3.NP3g+fP4.NP4 \quad (56)$$

Por consiguiente, el exceso de equivalentes de hidroxilo, será la diferencia entre los equivalentes básicos y los equivalentes ácidos.

$$E = EB-EA \quad (57)$$

La cantidad de hidroxilo es el resultado de la transformación de los equivalentes en exceso de hidroxil, a miligramos de KOH que correspondan a esta cantidad de exceso; por lo que la cantidad en miligramos de KOH será: E (eq. OH).56100(mg KOH/mmol KOH).(1 mmol KOH/1 eq. OH). Luego entonces; el número de hidroxilo (al valor de ácido A), será el número de ácido, más la cantidad de exceso de OH dividido por el producto final.

$$nH=A+(56100.E)/YA \quad (58)$$

Cálculo del peso molecular promedio en peso (Mw)

El peso molecular promedio en peso, es calculado por la ecuación número 15, considerando la cantidad de triol y de ácido graso "generado" por el aceite.

Cálculo del coeficiente de ramificación (ALFA)

El coeficiente de ramificación es calculado por la ecuación 26, tomando en cuenta la cantidad de triol y ácido graso generado por el aceite.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Cálculo del grado de polimerización promedio en número (DP)

El grado de polimerización es calculado por la ecuación 31, tomando en cuenta la cantidad de triol y ácido graso "generados" por el aceite.

Los parámetros para la caracterización de la formulación —puntos de gel, números de ácido de gelación y por ciento de exceso de hidroxilo— son calculados por las ecuaciones ya descritas en la formulación de ácidos grasos, tomando en cuenta la cantidad de triol y ácido graso "generados" por el aceite.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

II(iii): Formulación utilizando una proporción más segura de poliol

Para determinar la cantidad de poliol necesaria para evitar que una resina gele se procede de la siguiente forma: El punto de gel "actual" (Pga) al número de ácido de gelación A se calcula por la ecuación 3 para el caso de formulaciones con ácidos graso o con la ecuación 50 en el caso que se tenga aceite en la formulación.

Por Carothers

En términos de Carothers, para que una resina no gele se debe tener una funcionalidad promedio de 2, que corresponde a un punto de gel de uno. La funcionalidad efectiva (Fe) que se obtiene con el grado de avance de la reacción calculado de la ec. 3 o ec. 45 será mayor que dos, por lo que se predice que la resina gelará. Despejando Fav de la ecuación 37 —Pgc es igual a Pga para este caso— se obtiene:

$$Fe = 2/Pga \quad \text{aquí } Fe > 2 \quad (59)$$

El factor de corrección (fc) a aplicar sobre la funcionalidad es:

$$fc = 2/Fe \quad (60)$$

Por lo que se debe trabajar a una funcionalidad:

$$F = (2)fc \quad (61)$$

para que la resina no gele.

De la definición de funcionalidad promedio —para el caso que se tenga exceso de grupos hidroxilo, que es lo más común— se obtiene:

$$F = (2)EA/mo \quad (62)$$

Donde EA, es calculado por la ec. 16 o 55.

mo, es calculado por la ecuación 29 o su similar cuando se tiene aceite en la formulación.

La ecuación 61 es sustituida dentro de la ecuación 62, de la ecuación resultante se resuelve para el poliol (la cantidad de poliol esta implícito en EA y mo) que se tiene en la formulación (para conocer que cantidad de poliol se requiere, para obtener un valor de F obtenido por la ec. 61).

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Por Flory

En términos de Flory una resina formada por una dada formulación, a un Pgel de uno, no gela. El punto de gel "actual" (Pga) es calculado por la ecuación 3 para el caso de ácidos grasos o 50 para el caso de aceites; el punto de gel predicho por la teoría de Flory es calculado por la ecuación 43. El factor de corrección que será aplicado al punto de gel de uno es:

$$fc = Pgf/Pga \text{ (calculado por ec. 3 o ec. 50)} \quad (63)$$

Así, el punto de gel al que se tiene que formular para que la resina no gele, será:

$$Pgel = 1.fc \quad (64)$$

El valor que resulta de esta ecuación se sustituye en la ecuación 3 (50 para el caso que se tenga aceite en la formulación); de la ecuación resultante se resuelve para el poliol que se tiene en la formulación (para saber qué cantidad de poliol es necesaria, para obtener un valor de Pgel dado por la ec. 64; esto para que la resina no gele).

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

II(iv) Las ecuaciones más importantes

$$Pa = \frac{[56100 \cdot \sum f_{Ai} \cdot MA_i - A \cdot (\sum NP_i \cdot MP_i + \sum NA_i \cdot MA_i)]}{56100 \cdot \sum f_{Ai} \cdot NA_i - 18 \cdot A \cdot (NA_1 + NR_1 + NR_2 + 2 \cdot NA_2)} \quad (3)$$

$$Mn = \frac{\sum NP_i \cdot MP_i + \sum NA_i \cdot MA_i - Gw}{\sum NP_i + \sum NA_i - Pa \cdot \sum f_{Ai} \cdot NA_i} \quad (6)$$

$$H = 1700 \cdot \frac{(NP_3 + 2 \cdot NP_4 + 2 \cdot NA_1 - NR_1)}{YA} \quad (14)$$

$$L = \frac{100 \cdot NA_1 \cdot MA_1}{YA} \quad (15)$$

$$nH = A + \frac{56100 \cdot E}{YA} \quad (19)$$

$$Mw = \frac{Ph \cdot (\sum NA_i \cdot MA_i^2 / \sum f_{Ai} \cdot NA_i) + Pa \cdot (\sum NP_i \cdot MP_i^2 / \sum f_{Pi} \cdot NP_i) + S}{Ph \cdot (\sum NA_i \cdot MA_i / \sum f_{Ai} \cdot NA_i) + Pa \cdot (\sum NP_i \cdot MP_i / \sum f_{Pi} \cdot NP_i)} \quad (20)$$

$$ALFA = \frac{r \cdot Pa^2 \cdot RO}{1 - R \cdot Pa^2 \cdot (1 - RO)} \quad (26)$$

$$DP = mo/mp \quad (31)$$

$$\%EX\ OH = [(R) - 1] \cdot 100 \quad (32)$$

$$Pgc = \frac{2}{Fav} \quad (37)$$

$$Ph = \frac{Pa}{R} \quad (42)$$

$$Pgf = \frac{R}{[(fe-1) \cdot (ge-1)]^{1/2}} \quad (43)$$

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

SÍMBOLOS UTILIZADOS EN EL CAPÍTULO

SÍMBOLO	DEFINICIÓN	UNIDADES
A	Número de ácido	mg KOH/g resina
Ac	Número de ácido de gelación determinado por la e. de Carothers	mg KOH/g resina
ALFA	Coefficiente de ramificación	*
Af	Número de ácido de gelación determinado por la ec. de Flory-Stockmayer	mg KOH/g resina
DP	Grado de polimerización promedio en número	*
EA	Equivalentes ácidos	*
EB	Equivalentes básicos	*
eo	Número total de equivalentes iniciales	*
ES	Ácido esteárico	*
F	Funcionalidad corregida por fc	*
fAi	Funcionalidad del poliácido "i"	*
Fav	Funcionalidad promedio	*
fc	Factor de corrección	*
Fe	Funcionalidad efectiva	*
fPi	Funcionalidad del poliol "y"	*
Gw	Agua formada por la esterificación de los diácidos	g
k	grupos funcionales que reaccionan por cada molécula	*
L	Longitud de aceite	*
LA	Ácido láurico	*
LIN	Ácido linoléico	*
LI	Ácido linoléico	*
M	Ácido mirístico	*
MA	Peso molecular promedio de la mezcla de diácidos	g/gmol
MAi	Peso molecular del poliácido de "i"	g/gmol
Mn	Peso molecular promedio en número	g/gmol
mp	Moles presentes en el grado de avance de la reacción (Pa)	mol
MP	Peso molecular promedio de la mezcla de polioles	g/gmol

* Adimensional

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

SÍMBOLO	DEFINICIÓN	UNIDADES
MPi	Peso molecular del poliol "i"	g/gmol
Mw	Peso molecular promedio en peso	g/gmol
NA	Número total de moles de diácido	mol
NA1	Moles de ácido graso	mol
NA2	Moles de diácido	mol
NAi	Moles del poliácido "i"	mol
nH	Número de hidroxilo	mg KOH/g resina
NO1	Moles de aceite	mol
NP	Número total de moles de poliol	mol
NP2	Moles de diol	mol
NP3	Moles de triol	mol
NP3g	Moles de poliol "generados" por el aceite	mol
NP3o	Moles de poliol originales presentes en la formulación	mol
NP4	Moles de tetraol	mol
NPi	Moles del poliol "i"	mol
NR1	Moles de monoácido	mol
O1	Por ciento de aceite en la formulación	*
OL	Ácido oléico	*
P	Grado de avance de la reacción	*
Pa	Grado de avance de la reacción con respecto a los grupos carboxilo	*
PA	Ácido palmítico	*
PAL	Ácido palmitoléico	*
Pgc	Punto de gel determinado por la ec. de Carothers	*
Pgf	Punto de gel determinado por la ec. de Flory-Stockmayer	*
Ph	Grado de avance de la reacción con respecto a los grupos hidroxilo	*
R	Exceso de equivalentes de hidroxilo	*
Rs	Residuo de ácido graso	*
YA	Producto final	g

* Adimensional

CAPÍTULO III: DISEÑO DEL PROGRAMA DE CÓMPUTO

En este capítulo se darán las consideraciones tomadas para el diseño del programa de cómputo ALKYDURA y una alternativa para su mejoramiento.

1(i) Diseño del programa de cómputo

En una simple caracterización de una resina alquidámica se tiene que calcular el valor de cada uno de los parámetros por las ecuaciones mostradas en el capítulo anterior, esto resulta bastante laborioso y complejo. Ahora imagine que se desea formular una nueva resina; en realidad el problema se complica y se vuelve bastante laborioso, ya que los cálculos se tienen que realizar tantas veces como sea necesario (cambiando la cantidad de cada una de las materias primas), hasta que se obtengan los parámetros finales deseados.

Por lo anterior, surge la necesidad de diseñar un programa de cómputo. Esto con el fin de reducir el tiempo de cálculo de los parámetros que caracterizan a una resina alquidámica.

Consideraciones para el diseño

Hay que considerar que existen resinas alquidámicas compuestas por aceites y otras por ácidos grasos, además puede surgir la necesidad de calcular la cantidad de poliol en exceso necesario para prevenir la gelación de una resina durante su preparación .

Para dar una mayor flexibilidad en su uso, el programa estará constituido por subrutinas, cada una de estas subrutinas tendrá una función específica de cálculo; una de estas tendrá la función de realizar los cálculos de los parámetros que caracterizan a las resinas alquidámicas o poliésteres termofijos que contienen en su formulación ácido graso, la otra tendrá la función de caracterizar a las resinas alquidámicas o poliésteres termofijos que contengan aceite en su

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

formulación, y la última subrutina tendrá la función de realizar el cálculo de la cantidad necesaria de poliol para evitar la gelación de una resina ya formulada.

Sería bastante laborioso que el usuario introduzca al programa las propiedades moleculares de cada uno de los compuestos, por lo que se debe considerar que el programa cuente con un banco de datos en el cual se encuentre almacenada la información de cada compuesto. Debido a la gran cantidad de compuestos que se utilizan en las formulaciones alquidálicas, estos compuestos se ordenarán en archivos específicos —en un archivo se almacenarán todos los dioles, en otro los trioles, etc.—, para tener una mayor facilidad de búsqueda de un compuesto específico.

Puede suceder que en una formulación de una resina alquidálica, no se cuente con el peso molecular del aceite a utilizar, pero se sabe la composición de sus constituyentes —ácidos grasos—, entonces es necesario considerar que el programa acepte la composición de cada uno de los constituyentes del aceite a utilizar, y si no se cuenta con estas composiciones, que el programa realice los cálculos con el peso molecular del aceite introducido.

En una formulación se tiene que correr varias veces una subrutina hasta que se obtengan los parámetros finales deseados. Primero hay que elegir las materias primas, después proponer una cantidad de cada materia prima y después calcular los parámetros. Si los parámetros calculados no se encuentran dentro de los deseados, entonces hay que cambiar las cantidades ya dadas en la primera formulación de cada materia prima. Es necesario que el programa brinde la flexibilidad de poder ir de los resultados a la primera pantalla de la subrutina (en donde se introduce la cantidad de cada materia prima) o a la segunda etc., esto para realizar las correcciones o cambios necesarios para iniciar la siguiente formulación. Debido a la gran cantidad de corridas del programa en una formulación, este debe contener una opción de guardar los datos calculados de cada formulación en un archivo para su posterior impresión o consulta dentro del mismo programa.

El diseño preliminar del programa toma en cuenta todas las consideraciones anteriores. El programa diseñado anteriormente, realizaría con facilidad los cálculos de los parámetros que describen a la resina —pero no se puede decir lo mismo en una formulación de una nueva resina, ya que hay que correr una subrutina específica varias veces—. Debido a que el manejo del programa se complica en una formulación, surge la necesidad de idear un método menos laborioso y que sea complementario al diseño anterior para formular resinas alquidálicas o

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

poliésteres termofijos. Este método consiste en combinar las ecuaciones presentadas en el segundo capítulo, de tal forma que se obtengan ecuaciones que relacionen tres variables específicas —por ejemplo obtener una ecuación que relacione el peso molecular promedio en número con el número de hidroxilo (que esta en función de la cantidad de poliol presente) y la longitud de aceite (que esta en función de la cantidad de ácido graso o aceite presente)— para su análisis en una forma gráfica. Si se desea ver con mayor precisión los datos calculados, debe existir una opción de visualizar los datos que se grafican.

Este procedimiento puede reducir el tiempo para formular una resina. Por ejemplo suponga que se desea formular una resina constituida por ciertos compuestos. Se requiere que la resina tenga unos parámetros que estén dentro de un rango específico, por ejemplo:

$M_n > M_n > M_n$... el peso molecular debe estar comprendido entre dos valores

$n_H > n_H > n_H$... el número de hidroxilo debe estar comprendido entre dos valores

$L_o > L_o > L_o$... la longitud de aceite debe estar comprendida entre dos valores

$A = A_o$... el número de ácido debe tener un valor de A_o

Se fija el valor del número de ácido deseado (A) y la cantidad de cada uno de los compuestos presentes en la formulación, con estos datos y con una ecuación que relacione los tres parámetros (M_n , N_{Pi} , NA_1) se puede realizar una formulación en "un menor tiempo".

Se dan valores de cantidades de poliol y valores de cantidades de ácido graso, con estos valores, con cada una de las combinaciones posibles, se calcula el peso molecular promedio en número y después se grafican los datos calculados. Si algunos de los valores del peso molecular graficados están en el rango deseado, entonces hay que observar los datos calculados de L y n_H (estos se calculan con cada pareja de cantidad de ácido graso y poliol). Si las cantidades de L , n_H y M_n no están dentro de las especificaciones, entonces hay que cambiar la cantidad de diácido, y si todavía los parámetros no están dentro de especificación hay que dar un rango mayor de análisis de N_{Pi} y NA_1 . El resultado de estas operaciones será una serie de datos de n_H (que está en función de la cantidad de poliol) de L (que está en función de la cantidad de ácido graso) y M_n .

Así, el programa elaborado está integrado por cuatro subrutinas, en las cuales el usuario puede realizar caracterizaciones o formulaciones de resinas compuestas por ácidos grasos o por aceites, puede realizar un análisis simultáneo del comportamiento de varios parámetros y además puede calcular la cantidad de poliol necesaria para prevenir la gelación de una resina.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

II(ii) : Alternativa para mejorar el programa ALKYDURA

El programa diseñado y generado por este trabajo no es muy flexible para la formulación de resinas alquidáticas o poliésteres termofijos, puesto que hay que estar "jugando" con la cantidad de cada materia prima hasta que se obtengan los parámetros finales deseados. El programa generado está limitado a calcular los parámetros que caracterizan a poliésteres termofijos y resinas alquidáticas que estén compuestos por dos monoácidos (o un aceite), dos diácidos, un diol, un triol y un tetraol. Debido a esto es necesario desarrollar un programa que realice el cálculo de los parámetros de resinas que estén compuestas por una variedad de materias primas, por ejemplo: una resina que este compuesta por una mezcla de ácido graso y aceite, anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, pentaeritritol y ácido adipico. El programa debe calcular la cantidad de los constituyentes en función de los parámetros finales deseados. El programa será complejo y requerirá bastante tiempo para su elaboración.

En las siguientes páginas se dará un procedimiento, que se sugiere, para resolver las ecuaciones que se presentan en la formulación de resinas alquidáticas utilizando el método numérico de Newton-Rapson para un sistema de ecuaciones no lineales.

El método de Newton-Rapson puede ser expresado por:

$$X_i^{k+1} = X_i^k - (J(X_i^k))^{-1} \cdot F(X_i^k)$$

En donde X_i^{k+1} es el vector que contiene a las variables X_s en la iteración $k+1$, $F(X_i^k)$ es el vector que contiene los valores de las funciones evaluadas con los valores de las variables X_s en la iteración k y $(J(X_i^k))^{-1}$ es la inversa del jacobiano evaluado con los valores de las variables X_s en la iteración k .

Las variables que se tienen en las ecuaciones principales mostradas en el segundo capítulo —aquí también podrán considerarse las variables como el coeficiente de ramificación, grado de polimerización, etc. Las ecuaciones a considerar aumentarán con el aumento de las variables— son: NR1, NA1, NA2, NR2, NP2, NP3, NP4, Pa, Mn, Mw, nH, H, L y A.

Las ecuaciones que se tienen corresponden a:

- El cálculo del grado de reacción.
- El cálculo del peso molecular promedio en número.
- El cálculo de la longitud de aceite.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

- El cálculo del por ciento de grupos hidroxilo libres.
- El cálculo del número de hidroxilo y
- El cálculo del peso molecular promedio en peso.

Por lo que hay que fijar ocho variables de las catorce que se tienen, para tener una solución única.

Permítaseme ahora definir variables dimensionales que correspondan a las variables que se tienen, para con esto, tener una mayor flexibilidad en su uso. Sea así: $X[1,1]$ el número de moles del monoácido en la primera iteración. Aquí el primer número del arreglo (1) representa el número de variable (para este caso a NR1 le corresponde el número uno, a L le corresponde el número dos y así sucesivamente), y el segundo representa el número de iteraciones sobre la variable. De lo anterior se tiene que $X[1,k] = NR1$, en donde k es el número de iteraciones. Sucesivamente para las demás variables:

$$\begin{aligned} X[2,k]&=NA1; & X[3,k]&=NA2; & X[4,k]&=NR2; & X[5,k]&=NP2; & X[6,k]&=NP3; \\ X[7,k]&=NP4; & X[8,k]&=Pa; & X[9,k]&=Mn; & X[10,k]&=Mw; & X[11,k]&=nH; \\ X[12,k]&=H; & X[13,k]&=L; & X[14,k]&=A; \end{aligned}$$

Procedimiento de solución propuesto

El procedimiento que se puede seguir en una forma correctamente secuenciada para la programación de las ecuaciones es el siguiente:

- Se da un valor inicial a las variables $X[i,0]$ (valor inicial).
- Se igualan los valores de las variables de la "primera iteración", a los valores de las variables de la iteración cero. Esto es: $X[i,1] = X[i,0]$.
- Ahora se seleccionan las variables que se conocen (para consumir los ocho grados de libertad) y se les asigna el valor conocido (este deberá ser fijo en todas las iteraciones).
- Con esta operación que se realizó anteriormente, identificar qué variables cambiaron de valor en la "primera iteración".
- Posteriormente se utiliza el cambio en el valor de las variables conocidas para realizar la siguiente sentencia lógica: si $X[i,1] = X[i,0]$ (si el valor de las variables en la iteración 1, es igual al valor de las variables en la iteración 0) entonces hay que realizar la derivada de las

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

funciones con respecto a la variable que no cambió de valor en la iteración uno a la iteración dos (puesto que esta variable no se conoce y se desea conocer).

- Con lo anterior se obtienen los valores de las $a_{[i,j]}$ (que corresponden a las derivadas de las funciones), para tener la matriz (jacobiano) y poder realizar su inversa.

Se recomienda que la derivada de las funciones se estimen en una forma numérica.

La inversa de la matriz puede ser obtenida por un método adecuado.

- Posteriormente se evalúan las funciones con el valor de las variables de la "iteración uno" para obtener un vector.

- Este vector será multiplicado por la inversa del jacobiano para obtener el incremento que hay que restar a los valores de las variables en la iteración uno, para obtener así el valor de las variables en la iteración número dos.

Para las demás iteraciones (después de la iteración número dos) se procede de la siguiente forma:

- Se da un valor fijo a las variables ya conocidas y se realiza una sentencia lógica: si $X_{[i,k]}$ es diferente a $X_{[i,k-1]}$; entonces hay que realizar la derivada de las funciones con respecto a la variable que es diferente en la iteración k de la $k-1$. Puesto que ahora el valor de las variables que no se conocen cambian en cada iteración y las que permanecen constantes son las variables que se conocen (contrario como se procedió en la primera iteración).

- Después con los valores de las derivadas, construir la matriz (jacobiano) y realizar su inversa.

- Posteriormente se evalúan las funciones con el valor de las variables de la "iteración k " para obtener un vector.

- Este vector será multiplicado por la inversa del jacobiano para obtener el incremento que hay que restar a los valores de las variables en la iteración k , para obtener así el valor de las variables en la iteración $k+1$. Esto hasta que el sistema converja.

Siguiendo este procedimiento se conocen las seis variables que se desconocían de las catorce variables. Los valores de los demás parámetros pueden ser calculados por otra subrutina, tales como el grado de polimerización, coeficiente de ramificación, etc. Por supuesto que pueden ser consideradas otras variables y el número de ecuaciones se incrementará con el incremento de variables. Es necesario mencionar que el procedimiento propuesto arriba es en base al método de Newton-Rapson, esto no significa que el sistema de ecuaciones solo puede

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

ser resuelto por este método, sino que se puede hacerse uso de otro método numérico (por ejemplo por sustitución directa).

Esta forma de proceder para la programación de las ecuaciones daría una flexibilidad en el manejo de las variables, puesto que se puede introducir las variables que se conocen y estimar las demás variables que se desconocen.

Para que el programa acepte mezclas de materias primas —más de las que acepta ALKYDURA—, se deben realizar las correcciones necesarias a las ecuaciones presentadas en el segundo capítulo de este trabajo.

Para obtener un programa más "completo" el programa debe brindar la posibilidad de realizar "optimizaciones" de diferentes variables (parámetros).

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

CAPÍTULO IV: EJEMPLOS DADOS POR EL PROGRAMA ALKYDURA

En este capítulo se darán algunos problemas resueltos usando el programa diseñado y elaborado por este trabajo de tesis. Los problemas comprenden algunas caracterizaciones de resinas ya formuladas tanto con ácidos grasos como con aceites, y un ejemplo de eterificación. Además se da el procedimiento que se siguió en la formulación de algunas resinas utilizando la subrutina de graficación.

Es necesario mencionar que las especificaciones finales y materias primas utilizadas en los ejemplos de formulación, fueron seleccionadas solo para ejemplificar el uso del programa.

IV(i): Ejemplos de caracterización

Problema IV - 1: Caracterizar una resina compuesta por 3.03 moles de pentaeritritol, 3.15 moles de anhídrido ftálico y 2.93 moles de ácido láurico, aun número de ácido de 5.

Solución

En la segunda pantalla del programa ALKYDURA, se introduce la cantidad de cada materia prima y el número de ácido. En la tercer pantalla se introduce el número de la celda que le corresponde a cada materia prima en el banco de datos, según su nombre.

Los resultados obtenidos por el programa se muestran a continuación:

NOMBRE	MOLES	FUN.	EQUIV.	PESO EQUIV.	PESO
PENTAERITRITOL	3.03	4.0	12.12	34.00	412.08
ANH. FTÁLICO	3.15	2.0	6.30	74.00	466.20
AC. LÁURICO	2.93	1.0	2.93	200.00	586.00
				-----	1464.28

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

CÁLCULO DE PRODUCTO DE REACCIÓN

PESO DE LA RESINA = 1356.27 g

AGUA DE REACCIÓN = 108.01 g

DATOS GENERALES DE LA RESINA Y DE LA FORMULACIÓN

Pa = 0.9869 % EX OH = 31.31

Ph = 0.7516 EA = 9.23

Mn = 1541271.00 EB = 12.12

L = 43.21 Pgf = 0.8008

H = 6.43 Pgc = 0.9870

nH = 124.54 Ac = 4.78

Mw = -1090.00 Af = 74.93

DP = 10352.6162

ALFA = 0.6622

Note que se obtiene un peso molecular promedio en peso negativo, esto es debido a que el número de ácido introducido (que fue de 5) es menor que el número de ácido de gelación calculado por la ecuación de Flory-Stockmayer ($5 < 74.23$). Hay que recordar que esta ecuación fue deducida asumiendo que el punto de gel se obtiene cuando el peso molecular promedio en peso tiende al infinito.

También se observa que la extensión de la ecuación de Carothers predice el punto de gel con un menor error (esta resina en la práctica gela a un número de ácido de 5 [8], que es el número de ácido que se introdujo). Como el número de ácido introducido casi coincide con el número de ácido de gelación determinado por Carothers, el peso molecular promedio en número (Mn) es muy grande, al igual que el grado de polimerización promedio en número (DP).

Problema IV - 2: Caracterizar una resina compuesta por 3.58 moles de trimetilolpropano, 3.99 moles de anhídrido ftálico y 1.95 moles de ácido láurico a un número de ácido de 13.5.

Solución

Al igual que el ejemplo anterior, en la segunda pantalla del programa ALKYDURA se introduce la cantidad de cada materia prima y el número de ácido. En la tercer pantalla se introduce el número de la celda que le corresponde a cada materia prima en el banco de datos, según su nombre.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Los resultados obtenidos por el programa se muestran a continuación:

NOMBRE	MOLES	FUN.	EQUIV.	PESO EQUIV.	PESO
TRIMETILOLPROPANO	3.58	3.0	10.74	44.70	480.08
ANH. FTÁLICO	3.99	2.0	7.98	74.00	590.52
AC. LÁURICO	1.95	1.0	1.95	200.00	390.00
					<hr/>
					1460.60 g

CÁLCULO DE PRODUCTO DE REACCIÓN

PESO DE LA RESINA = 1357.19 g
AGUA DE REACCIÓN = 103.40 g

DATOS GENERALES DE LA RESINA Y DE LA FORMULACIÓN

Pa = 0.9671	% EX OH = 8.16
Ph = 0.8942	EA = 9.93
Mn = 1412246	EB = 10.74
L = 28.74	Pgf = 0.8203
H = 4.55	Pgc = 0.9587
nH = 46.98	Ac = 16.53
Mw = -1429.00	Af = 72.91
DP = 9479.6	
ALFA = 0.8371	

Note que aquí también se obtiene un peso molecular promedio en peso negativo, puesto que el valor del número de ácido introducido al programa es menor que el número de ácido de gelación determinado por la ecuación de Flory-Stockmayer ($13.5 < 72.9$). En este ejemplo también la ecuación de Carothers predice con un menor error el punto de gel (esta resina gela en la práctica al número de ácido introducido, 13.5 [8]).

Problema IV - 3: Caracterizar una resina compuesta por trimetilolpropano y ácido adipico a un número de ácido de 6.7.

Solución

Se procede de la misma manera como en los dos ejemplos anteriores. Los resultados obtenidos por el programa son:

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

NOMBRE	MOLES	FUN. EQUIV.	PESO EQUIV.	PESO
TRIMETILOLPROPANO	5.58	3.0 16.74	44.70	748.28
AC. ADÍPICO	4.87	2.0 9.74	73.10	711.99

				1460.27 g

CÁLCULO DE PRODUCTO DE REACCIÓN

PESO DE LA RESINA = 1287.72 g
 AGUA DE REACCIÓN = 172.55 g

DATOS GENERALES DE LA RESINA Y DE LA FORMULACIÓN

Pa = 0.9842	% EX OH = 71.87
Ph = 0.5727	EA = 9.74
Mn = 1491.00	EB = 16.74
L = 0.00	Pgf = 0.9270
H = 10.01	Pgc = 1.0729
nH = 311.66	Ac = -31.31
Mw = -4032.00	Af = 30.73
DP = 12.0978	
ALFA = 0.5636	

Comentarios generales

Se observa que en los anteriores ejemplos tanto como el punto de gel y el número de ácido de gelación actual, caen entre los dos valores calculados por Carothers y por Flory-Stockmayer. Lo anterior hace pensar que se obtendrá un comportamiento parecido en otras resinas. Estudios que se han hecho con diversas resinas [22] muestran que efectivamente en todas las resinas estudiadas el punto de gel y el número de ácido de gelación están comprendidos dentro de los dos valores predcidos por Carothers y Flory-Stockmayer.

En general a lo obtenido en los tres ejemplo anteriores, si el peso molecular promedio en número es negativo, el número de ácido que se introdujo es menor que el número de ácido de gelación predcido por la extensión de la ecuación de Carothers. Si el peso molecular promedio en peso es negativo, el número de ácido introducido es menor que el número de ácido de gelación predcido por la ecuación de Flory-Stockmayer. En consecuencia si se obtiene un peso molecular promedio en número negativo o un peso molecular promedio en peso negativo hay una alta probabilidad de que la resina gele. Es necesario considerar esto en

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

formulaciones de resinas alquidálicas utilizando el programa ALKYDURA. Si en la formulación estudiada se obtiene un valor del peso molecular promedio en número y en peso positivos es improbable que la resina gele, puesto que los valores de número de ácido de gelación que se predecirán en función de estos pesos moleculares serán negativos.

Los valores negativos de pesos moleculares promedio y números de ácido de gelación calculados en ALKYDURA no tienen significado físico. Estos valores son los que satisfacen las ecuaciones matemáticas, por lo que estos son matemáticamente correctos. Pero en general, como ya se había dicho anteriormente, un número de ácido de gelación negativo predecido por ALKYDURA solo indica que la gelación de la resina es improbable.

IV(ii) : Ejemplo relacionado con la eterificación de materias primas

Problema IV - 4: Se tiene una resina formada por los siguientes compuestos:

Ácido graso (PM = 280)	1 mol
Ácido isoftálico	1 mol
Glicerina	1 mol

En la práctica se producen 52.2 g de agua a un número de ácido de 25. Asuma que el agua extra formada, es debida a la eterificación. Calcule el grado de eterificación.

Solución

Las cantidades de los compuestos y el número de ácido son introducidos al programa ALKYDURA para calcular el agua formada a un número de ácido de 25. Los resultados obtenidos son:

MATERIA PRIMA USADA

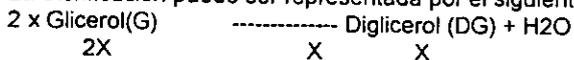
<u>NOMBRE</u>	<u>MOLES</u>	<u>FUN. EQUIV.</u>		<u>PESO EQUIV.</u>	<u>PESO</u>
GLICERINA	1.00	3.0	3.00	30.67	92.00
AC. ISOFTÁLICO	1.00	2.0	2.00	83.00	166.00
ÁCIDO GRASO(GENERAL)	1.00	1.0	1.00	280.00	280.00
					538.00 g

Producto al número de ácido de 25.
PESO DE LA RESINA = 487.91 g

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

AGUA DE REACCIÓN = 50.09 g

La eterificación puede ser representada por el siguiente esquema:



"Dos X moles de glicerol da un mol de diglicerol y un mol de agua"

Agua extra formada (X) = 52.2 - 50.09 = 2.1 g = 0.1167 moles

Por lo que los moles de glicerol eterificados serán $2 \times 0.1167 = 0.2334$

De aquí el grado de eterificación será = 23.34 %

Datos generales obtenidos por el programa sin considerar la eterificación:

Pa = 0.9275	% EX OH = 0.00
Ph = 0.9275	EA = 3.00
Mn = 2244.00	EB = 3.00
L = 57.39	Pgf = 0.8660
H = 6.97	Pgc = 1.0000
nH = 25.00	Ac = -0.00
Mw = -2565.00	Af = 45.90
DP = 13.7975	
ALFA = 0.8041	

Al introducir la cantidad de diglicerol y glicerol calculados al programa (ahora considerando la eterificación), se obtiene lo siguiente:

NOMBRE	MOLES	FUN.	EQUIV.	PESO EQUIV.	PESO
GLICERINA	0.77	3.0	2.30	30.67	70.53
DIGLICEROL	0.12	4.0	0.47	41.50	19.37
AC. ISOFTÁLICO	1.00	2.0	2.00	83.00	166.00
ÁCIDO GRASO(GENERAL)	1.00	1.0	1.00	280.00	280.00
				-----	535.90 g

Datos obtenidos por el programa, considerando la eterificación:

Pa = 0.9278	% EX COOH = 7.53
Ph = 1.0061	EA = 3.00
Mn = 4868.00	EB = 2.77
L = 57.64	Pgf = 0.7986
H = 7.00	Pgc = 1.0422
nH = -1.95	Ac = 13.06
Mw = -1154.00	Af = 68.77
DP = 28.8946	
ALFA = 0.9035	

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Si se analizan los datos que caracterizan a la formulación de las dos corridas anteriores (datos de la columna derecha de los datos obtenidos por el programa), se deduce que la eterificación incrementa la tendencia a la gelación (aunque no es muy considerable para este caso). La gelación se alcanzará a un número de ácido de gelación mayor, con respecto al que se obtiene con una resina en la cual no se tomo en cuenta la eterificación.

En el primer capítulo se mencionó que la eterificación es favorecida por el exceso de grupos carboxilo, en los datos calculados para la resina original (considerando la eterificación) se observa que la formulación es rica en grupos carboxilo $EA > EB$.

IV(iii) : Ejemplo de cálculo de la cantidad de poliol necesaria para evitar que una resina gele

Problema IV -5: Se tiene una resina constituida por los siguientes compuestos:

Aceite (con un peso molecular de 878)	1	moles
Pentaeritritol	1.5	moles
Anhídrido ftálico	2.45	moles

En una prueba de preparación se obtuvo que esta resina gela a un número de ácido de 18 [2]. Calcule una "composición más segura" para que la resina no gele.

Solución

La cantidad de cada materia prima y el número de ácido de gelación (18), así como el número de la celda que le corresponde a cada materia prima en el banco de datos, según su nombre; son introducidos al programa ALKYDURA subrutina FSEGURI (Formulación utilizando un "factor de seguridad").

Las composiciones calculadas por el programa para Flory y Carother son las siguientes:

NOMBRE	COMP.ORIG.	COMP.FLORY	COMP.CAROTHERS
PENTAERITRITOL	0.3030	0.3481	0.3405
ANHI. FTALICO	0.4949	0.4629	0.4528
LO	0.2020	0.1889	0.1848

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

COMPARACIÓN DE LAS DOS CORRECCIONES

	Originales	Flory	Carothers
Moles de PENTAERITRITOL	1.5000	1.8425	1.9608
Incremento requerido (%)	-	22.8300	30.7168

Podríamos agregar más de la cantidad calculada por Flory para evitar que la resina gele, pero la cantidad esta limitada, ya que el incremento de poliol incrementa la cantidad de hidroxilo y este puede producir propiedades finales pobres. La cantidad "más adecuada" a agregar de poliol para que la resina no gele esta entre los valores calculados por Flory y por Carothers (p.e. agregar 1.89 moles de Pentaeritritol para que la resina estudiada no gele).

IV(iv): Ejemplos de formulación de resinas alquidálicas

Problema IV - 6: Se desea formular una resina de alto contenido de sólidos. La resina debe estar constituida por las siguientes materias primas:

Ácido sebácico

Ácido linoléico

1,6 hexanodiol

Trimetilolpropano

Se selecciono el 1,6 hexanodiol porque este puede proporcionar flexibilidad a la estructura del alquidálico, el ácido linoléico proporciona sitios de reacción por autooxidación en el proceso de "secado" y el trimetilolpropano puede actuar como agente de enlazamiento cruzado que podría dar origen a partículas de microgel que se ha visto tienen un efecto positivo sobre la tasa de secado [7] (esto en bajas concentraciones de partículas de microgel). Estos compuestos fueron seleccionados de acuerdo a la contribución de cada materia prima para la obtención de una resina para altos sólidos.

Las especificaciones requeridas son:

$$60 < nH < 80$$

$$33 < L < 45$$

$$1100 < Mn < 1500$$

$$\text{Número de ácido final} = 10$$

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Solución

La formulación se realiza utilizando la subrutina de graficación. El procedimiento es el siguiente:

Se introduce una cantidad inicial de cada materia prima y el número de ácido requerido a el programa (subrutina de graficación). Se selecciona el número de la celda que le corresponde a cada materia prima en el banco de datos.

La subrutina de graficación brinda la posibilidad de analizar tres variables (variable independiente, tercer variable y variable dependiente) en el mismo tiempo. Para este caso la variable independiente será la cantidad de ácido linoléico, "la tercer variable" será la cantidad de 1,6 hexanodiol y la variable dependiente será el peso molecular promedio en número (se pudo haber escogido otra combinación de variables). El valor inicial y el valor final de la variable independiente se asigna de acuerdo al rango deseado de estudio, al igual que su incremento. Los valores que tome la "tercer variable" se asignan también de acuerdo a el rango deseado de estudio. Estos datos de variable independiente, tercer variable, variable dependiente, además del valor inicial y final de la variable independiente y su incremento, son introducidos en el programa ALKYDURA (subrutina de graficación, "Utilizar la subrutina de graficación"), para que este pueda realizar los cálculos necesarios. El resultado que dará el programa será una lista de valores de ácido graso (NA1), de diol (NP2), longitud de aceite (L), número de hidroxilo (nH), peso molecular (Mn), por ciento de grupos hidroxilo libres (H) y avance de la reacción (Pa). Todos estos valores se muestran en una pantalla de ALKYDURA (subrutina de graficación).

Si en la primer corrida los valores de L, nH y Mn requeridos no caen dentro de los calculados por el programa, entonces hay que dar un rango más amplio de análisis de la variable independiente y tercer variable. Otra alternativa será cambiar el valor de la cantidad de diácido inicialmente introducida o de la cantidad de triol. Esto hasta que los parámetros calculados se encuentren dentro de las especificaciones.

Siguiendo el procedimiento anterior se obtuvieron los resultados que se muestran en el apéndice 2 de este trabajo (salida de impresión de la ultima corrida realizada en la subrutina GRAFIC para este ejemplo). Las cantidades obtenidas de cada materia prima y el número de ácido son introducidas a la subrutina ACIDG para calcular los parámetros restantes del

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

polímero y de la formulación. Los resultados obtenidos por la subrutina ACIDG se muestran a continuación:

NOMBRE	MOLES	FUN.	EQUIV.	PESO EQUIV.	PESO
1,6-HEXANODIOL	4.00	2.0	8.00	59.00	472.00
TRIMETILOLPROPANO	2.60	3.0	7.80	44.70	348.66
AC. SEBÁCICO	5.00	2.0	10.00	101.00	1010.00
AC. LINOLÉICO	3.00	1.0	3.00	280.40	841.20

					2671.86 g

CÁLCULO DE PRODUCTO DE REACCIÓN

PESO DE LA RESINA = 2445.71 g
AGUA DE REACCIÓN = 226.15 g

DATOS GENERALES DE LA RESINA Y DE LA FORMULACIÓN

Pa = 0.9665	% EX OH = 21.54
Ph = 0.7952	EA = 13.00
Mn = 1201.00	EB = 15.80
L = 34.39	Pgf = 1.0285
H = 1.11	Pgc = 1.1231
nH = 74.23	Ac = -36.34
Mw = 4637.00	Af = -8.55
DP = 7.1711	
ALFA = 0.7186	

Como se puede observar en los resultados obtenidos, la resina esta dentro de especificaciones y lo que es más importante, esta resina tiene una baja probabilidad de gelar, esto por los números de ácido de gelación negativos. Es necesario mencionar que las especificaciones y la materia prima se seleccionaron solo para ejemplificar el uso del programa.

Problema IV - 7: Formular una resina para ser utilizada como plastificante con lacas de nitrocelulosa. Dicha resina debe estar compuesta por las siguientes materias primas :

- Ácido pelagónico
- Glicerina
- Ácido isoftálico

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

El número de ácido final debe ser de 5. Las especificaciones requeridas son las siguientes:

$$1100 > Mn > 1400$$

$$33 > L > 45$$

$$4 > H > 6$$

Es necesario que H (el porcentaje de grupos hidroxilo libres) sea el más alto posible, ya que para este tipo de resinas es muy importante que en su estructura tengan bastantes grupos hidroxilo libres (estos reaccionan con la resina con la cual se modificará el alquidálico).

Solución

Para darle solución al problema se utiliza la subrutina de graficación. El procedimiento aquí seguido es el mismo que en el ejemplo anterior. La diferencia es que la variable independiente será la cantidad de ácido pelargónico, la tercer variable será la cantidad de glicerina y la variable independiente, al igual que el ejemplo anterior, será el peso molecular promedio en número. Se puede observar que el problema es un poco menos complejo que el anterior, ya que en el problema anterior se tenían dos polialcoholes.

Los resultados obtenidos por la subrutina de graficación para este problema, se muestran en el apéndice 2 de este trabajo. Las cantidades de las materias primas y el número de ácido son introducidas a la subrutina ACIDG para calcular los parámetros restantes que caracterizan al polímero y a la formulación.

Los resultados obtenidos son:

NOMBRE	MOLES	FUN.	EQUIV.	PESO EQUIV.	PESO
GLICERINA(95%)	4.00	3.0	12.00	32.30	387.60
AC. ISOFTÁLICO	3.20	2.0	6.40	83.00	531.20
AC. PELARGÓNICO	2.50	1.0	2.50	158.20	395.50

					1314.30 g

CÁLCULO DE PRODUCTO DE REACCIÓN

PESO DE LA RESINA = 1155.95 g
AGUA DE REACCIÓN = 158.35 g

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

DATOS GENERALES DE LA RESINA Y DE LA FORMULACIÓN

Pa	= 0.9884	% EX OH	= 34.83
Ph	= 0.7331	EA	= 8.90
Mn	= 1280.00	EB	= 12.00
L	= 34.21	Pgf	= 0.9682
H	= 5.15	Pgc	= 1.0899
nH	= 155.45	Ac	= -37.75
Mw	= -10121.00	Af	= 13.68
DP	= 10.7417		
ALFA	= 0.6542		

Basándonos en los resultados obtenidos por el programa, la resina esta dentro de especificaciones, aunque probablemente esta gele a un número de ácido de 5. En este problema, las especificaciones y la selección de materias primas fueron hechas solo para ejemplificar el uso del programa.

CAPÍTULO V : COMENTARIOS GENERALES Y RESULTADOS

En este capítulo, se dan algunos comentarios sobre los factores que generan la discrepancia entre los valores de los parámetros calculados por ecuaciones y los valores que se obtienen en la práctica. También se mostrarán los resultados a los que se llegó en este trabajo.

V(i) : Discusión general

En el cuarto capítulo se mostraron tres ejemplos de caracterización de resinas ya formuladas, estas resinas a las composiciones dadas y al número de ácido dado, en la práctica gelan. En los resultados que arroja el programa ALKYDURA, para uno de estos ejemplos (ejemplo IV-3), se muestra, que según la extensión de la ecuación de Carothers esta gela a un grado de avance de la reacción de 1.0729, y según la ecuación de Flory-Stockmayer predice que esta gela a un grado de avance de la reacción de 0.9270. El grado de avance de la reacción real al cual la resina gela es de 0.9842 (este se determina por el número de ácido de gelación actual, 6.7). Los números de ácido de gelación determinados por las ecuaciones de Carothers y Flory-Stockmayer son de -31.31 y de 30.73 respectivamente. Ninguno de los valores calculados por las ecuaciones de Carothers y Flory-Stockmayer "encajan" en los valores "reales" obtenidos en la práctica.

En lo que se refiere a lo anterior, existen discrepancias entre los valores obtenidos experimentalmente con los obtenidos por las ecuaciones de Carothers y Flory-Stockmayer. Por diversos estudios realizados, se ha llegado a concluir que el enfoque de Flory-Stockmayer no es más exacto en la predicción del punto de gel práctico que el estimado por la extensión de la ecuación de Carothers [2]. Nosotros debemos atribuir esto a las suposiciones hechas en la deducción de las ecuaciones.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

- i) Todos los grupos funcionales similares son igualmente reactivos (grupos carboxilo y grupos hidroxilo).
- ii) No hay reacciones intramoleculares (ciclización).
- iii) No hay reacciones laterales (eterificación).

Comentarios sobre los factores que afectan a la determinación del punto de gel por la teoría

Comentarios sobre la primera suposición

Con respecto a la primera suposición hay evidencias que muestran que los grupos funcionales tanto carboxilo como hidroxilo no presentan la misma reactividad. En el primer capítulo se hizo alusión al comportamiento del anhídrido ftálico, se menciona que este reacciona rápidamente para formar un grupo éster y un grupo carboxilo, y que este grupo carboxilo reacciona más lentamente para formar un grupo éster. También se menciona que las condiciones de preparación del alquidálico, principalmente la temperatura afectan a la reactividad de los grupos funcionales. Se ha visto que la reactividad de los grupos funcionales cambia de molécula a molécula, por ejemplo un monoácido alifático reacciona casi a la misma tasa (un poco mayor) que un diácido alifático, pero un poco más rápido que un diácido aromático [8] (por ejemplo el ácido láurico reacciona casi a la misma tasa que el ácido adípico, pero el ácido láurico reacciona mucho más rápido que el anhídrido ftálico). Esto afecta a la predicción del punto de gel de la siguiente manera: por ejemplo, considere una resina compuesta por las siguientes materias primas:

Nombre	Moles
Trimetilolpropano	4.06
Anhídrido ftálico	4.22
Ácido láurico	1.46

Esta resina gela en la práctica a un número de ácido de 9 [8], a este número de ácido le corresponde un grado de avance de la reacción con respecto a los grupos carboxilo de 0.972,

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

que es el punto de gel real. El punto de gel determinado por la ecuación de Flory-Stockmayer es de 0.850.

Si consideramos que el monoácido es igual de reactivo que el anhídrido, entonces han reaccionado en el punto de gel teórico un 85% del monoácido y un 85% del anhídrido original. Ahora si se considera que el monoácido es más reactivo que el diácido anhídrido, y este reacciona completamente. El total de equivalentes de ácido que deben reaccionar serán entonces:

$$0.85 (\text{total de equivalentes del diácido}) + (\text{total de equivalentes del monoácido}) = \\ 0.85 (8.44) + (1.46) = 8.634$$

El grado de avance de la reacción en el punto de gel será:

$$\frac{\text{Equivalentes ácidos que reaccionan}}{\text{Total de equivalentes cargados}} = \frac{8.634}{9.9} = 0.8721$$

Se observa que el punto de gel determinado de esta forma, incrementa un poco con respecto al calculado por la ecuación de Flory-Stockmayer. La gran diferencia notable que se tiene entre el punto de gel calculado y el actual es todavía bastante grande 9.99%, esto puede deberse a la ciclización de cadenas terminadas o a otros factores.

Con este ejemplo se ve claramente que se afecta el cálculo del punto de gel al considerar diferente reactividad de los grupos funcionales en una molécula.

Comentarios sobre la segunda suposición

Se ha obtenido por diversos estudios que las reacciones de ciclización ocurren durante la preparación de alquidálicos, estas son afectadas por factores físicos tales como la concentración del polímero y la conformación de la cadena (esto para el proceso en solución). Según experimentos con diversas resinas constituidas por glicerol, anhídrido ftálico y ácido láurico muestran que la ciclización tiende a cero a concentraciones elevadas del polímero [7]. La dilución de los grupos funcionales no solo se da por el solvente si no que también por el propio volumen de los reactantes. Se ha visto que es probable que el monoácido desarrolle dos funciones en la formulación: actúa como diluyente, causando una gran ciclización, y afecta a las dimensiones de la cadena por el impedimento estérico que favorece la extensión de la cadena. La primera de estas funciones del monoácido hace que el punto de gel aumente y la

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

segunda hace que este disminuya. En general la ciclización afecta al punto de gel aumentando su valor con respecto al valor que se obtiene por la ecuación de Flory-Stockmayer, esto ocasiona que el punto de gel "real" se acerque al valor del punto de gel precedido por la extensión de la ecuación de Carothers.

Comentarios sobre la tercera suposición

Se ha visto que reacciones laterales tales como la eterificación tienden a afectar al punto de gel, disminuyéndolo. Según estudios realizados [2], se ha obtenido que los factores que estimulan la eterificación incluyen altas temperaturas de preparación del alquidílico y alta concentración de grupos carboxilo. La eterificación puede ser ignorada si se trabaja abajo de 220 °C, pero si se trabaja arriba de 260 °C esta tiene que ser considerada.

Comentarios generales

Tanto como la funcionalidad y la ciclización son factores que afectan al cálculo del punto de gel. Kilb [8] desarrollo una ecuación que toma en cuenta las reacciones intramoleculares de ciclización. Esta ecuación es una modificación de la teoría básica de Flory, que intenta estimar las reacciones intramoleculares. Esta ecuación (ver apéndice 1) considera un factor de ciclización (L); como se puede deducir de esta, si hay una gran ciclización del diácido, L es grande y el grado de reacción aumenta, de aquí una de las diferencias entre el punto de gel calculado por la ecuación de Flory-Stockmayer con respecto al actual (en la deducción de la ecuación de Kilb se tomo el factor de ciclización como el de mayor contribución a la discrepancia entre los valores calculados por ecuaciones y el valor actual del punto de gel).

En el estudio anterior se considera que la ciclización es el factor que afecta más a la discrepancia entre la teoría y lo que se observa en la practica, ya que se considera que la diferencia del punto de gel calculado por la teoría (considerando la diferencia de reactividad entre los grupos funcionales de diferentes moléculas) y el actual es la cantidad de ciclización.

Flory sugirió que las reacciones intramoleculares que resultan de la terminación de cadenas, eran una de las mayores causas de la discrepancia entre la teoría y la práctica [6]. Sin embargo hay evidencias que muestran que estas no son la mayor causa.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

En un estudio realizado se encontró que las reacciones intramoleculares no son de gran cantidad y estas no pueden explicar la gran diferencia que hay entre la teoría y la práctica [7]. Las evidencias sugieren una más satisfactoria explicación para la aparente falla de las ecuaciones para estimar el punto de gel. Esta explicación es el resultado de no distinguir claramente entre el grado de polimerización al cual varias moléculas se unen para formar una red infinita (que es el punto de gel definido por Flory), y la gelación física de la masa de resina. En el pasado fue generalmente aceptado que la gelación física era una indicación de la primera formación de una red de moléculas (microgel). Esto en realidad no es así. En muchas resinas alquidáticas, las redes de moléculas se forman antes de que ocurra la gelación física; estas moléculas "gigantes" (partículas de microgel) están dispersas en una fase continua de polímero de bajo peso molecular. La fase dispersa es llamada microgel y la fracción de polímero de bajo peso molecular es llamada un sol. De un estudio en un amplio rango de formulaciones alquidáticas, se muestra que los microgeles se forman en las primeras etapas de la poliesterificación de aquellas que sugieren las ecuaciones para la estimación del punto de gel. La explicación de la formación de las partículas de microgel en las primeras etapas de la reacción, es mostrada en un modelo para la poliesterificación de resinas alquidáticas [6], [7] (ver apéndice 1).

Las partículas de microgel tienen sus grupos funcionales concentrados hacia el centro de la partícula. El tamaño de las partículas de la fracción de microgel incrementa como un resultado de la agregación, seguida por la fusión de partículas. Como las partículas de microgel se encuentran en la fase dispersa y son poco reactivas, la tendencia a la gelación disminuye, así aumenta el punto de gel con respecto al calculado por la ecuación de Flory-Stockmayer.

Como resultado de lo anterior la gran discrepancia que hay entre la teoría y la práctica en la predicción del punto de gel, aparentemente es la formación de microgeles, influyendo la no igual reactividad de los grupos funcionales, y las reacciones intramoleculares. Si la temperatura de preparación del alquidático y la cantidad de grupos carboxilo no está en exceso, se puede ignorar el efecto de la esterificación sobre el punto de gel.

Todo lo anterior fue obtenido por diversos estudios realizados por diferentes autores, pero hay que tener en mente que estos estudios solo se realizaron tomando en cuenta una pequeña porción de alquidáticos. Para obtener resultados más generales es necesario que se realice más experimentación para tener más evidencias.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Propuesta de cambio de funcionalidad de los monómeros

En este trabajo se realizó un estudio sencillo sobre la ecuación de Flory-Stockmayer, se analizó sobre esta el efecto del cambio de la funcionalidad de un monómero y de su repercusión en el cálculo del punto de gel y número de ácido de gelación.

Se trabajó con un sistema compuesto por 1.43 moles de ácido láurico, 4.02 moles de ácido adípico y 4.34 moles de trimetilolpropano. Este sistema en la práctica gela a un número de ácido de 15.2 [7].

En una formulación todos los grupos reactivos hidroxilo presentes no reaccionan para formar enlaces éster, si no que muchos de ellos quedan libres en la estructura del polímero o en el seno de este (como monómeros). Esto puede ser debido a algunos factores, uno de estos puede ser el impedimento estérico que ejerce la cadena de ácido graso a avanzadas etapas de polimerización y el poliol no tenga oportunidad de reaccionar. Entonces la funcionalidad "potencial" del poliol (que se supone que es de tres) no es alcanzada. Por lo tanto es lógico (esto es más razonable para moléculas relativamente grandes de polioles) pensar que la funcionalidad promedio (podríamos hablar de una funcionalidad "efectiva") de algunas moléculas de triol será menor que tres.

En base a lo anterior se probó con varias funcionalidades del triol (de 2.5 a 3) y se observó el efecto que tiene este cambio sobre el punto de gel y el número de ácido de gelación calculados por la ecuación de Flory-Stockmayer.

Por los resultados de los cálculos se obtuvo que si se cambia la funcionalidad original del monómero (por ejemplo la funcionalidad del trimetilolpropano es "tres", porque existen tres grupos funcionales) a un valor menor, se afecta apreciablemente el valor del punto de gel y el número de ácido de gelación (ver figura 1, 2) determinados por la ecuación de Flory-Stockmayer. Se observa que al aumentar la funcionalidad del poliol (tendiendo a la funcionalidad de tres) el punto de gel disminuye y el número de ácido aumenta considerablemente.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

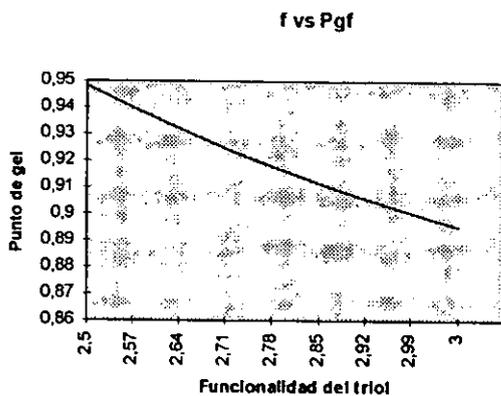


Figura 1: Efecto de la funcionalidad del trimetilolpropano al punto de gel determinado por la ecuación de Flory-Stockmayer.

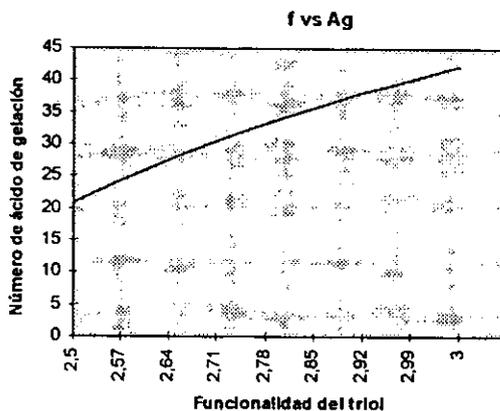


Figura 2: Efecto de la funcionalidad del trimetilolpropano al número de ácido de gelación calculado por la ecuación de Flory-Stockmayer.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Si por algún motivo la funcionalidad del diácido es menor que su funcionalidad "potencial", se obtiene que el punto de gel es mayor que el que se obtiene con una funcionalidad de dos y el número de ácido de gelación es menor que el que se obtiene con la funcionalidad de dos.

Del análisis anterior sobre la ecuación de Flory-Stockmayer podemos decir (más no afirmar) que el punto de gel actual siempre será mayor que el estimado por la ecuación de Flory-Stockmayer. En consecuencia el número de ácido de gelación actual será menor de aquel estimado por Flory-Stockmayer. Esto debido a que el polirol no puede tener una funcionalidad efectiva mayor que tres, y es lógico pensar que este pueda adquirir una funcionalidad efectiva menor que tres.

Para el mismo sistema el grado de avance de la reacción con respecto a los grupos carboxilo calculado por la ecuación de Flory-Stockmayer al número de ácido de gelación (15.2), es de 0.963. El grado de avance de la reacción con respecto a los grupos hidroxilo es de 0.7029. Esto quiere decir que el 96.3% de grupos carboxilo y el 70.29% de grupos hidroxilo reaccionaron al punto de gel. La siguiente tabla ilustra la cantidad original y la que reaccionó, así como los equivalentes iniciales y los que reaccionaron de cada uno de los componentes de la resina.

Nombre	Moles	Equivalentes	Moles que reaccionan	Equivalentes que reaccionan
Trimetilolpropano	4.34	13.02	3.0505	9.1515
Ácido adípico	4.02	8.04	3.7812	7.5624
Ácido láurico	1.46	1.46	1.4059	1.4059

La funcionalidad promedio de cada uno de los monómeros presentes será la relación de la cantidad de grupos que reaccionaron a la cantidad de moles originales, teniendo así:

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Nombre	Funcionalidad promedio de un monómero
Trimetilolpropano	2.11
Ácido adípico	1.881
Ácido láurico	0.963

Entonces en la mezcla de triol total abra trioles con funcionalidad de 3 (que son aquellas moléculas en las cuales todos sus grupos reactivos reaccionaron) y también abra polioles con funcionalidad de 2.11 (que son aquellas moléculas en las cuales no todos los grupos reactivos reaccionaron). La funcionalidad promedio del monómero de triol será entonces de $(2.11 + 3)/2 = 2.555$. De la misma manera, la funcionalidad promedio del monómero de diácido será de 1.963 y la del monoácido de 0.9815.

Esto se realizó para otro sistema compuesto de las mismas materias primas pero diferente composición, obteniendo lo siguiente:

Nombre	Moles	Funcionalidad promedio del monómero
Trimetilolpropano	3.52	2.871
Ácido adípico	3.26	1.9635
Ácido láurico	2.56	0.9808

Número de ácido de gelación : 13.6

Comparando los dos sistemas:

Nombre	Funcionalidad promedio del monómero en el primer sistema	Funcionalidad promedio del monómero en el segundo sistema
Trimetilolpropano	2.55	2.871
Ácido adípico	1.9630	1.9638
Ácido láurico	0.9815	0.9818

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

El mismo análisis se llevo a cabo en otros dos sistemas que contiene ácido isoftálico en lugar de ácido adipico :

Nombre	Moles en el tercer sistema	Moles en el cuarto sistema
Trimetilolpropano	3.30	4.15
Ácido isoftálico	3.06	3.68
Ácido láurico	2.56	1.46

Número de ácido de gelación para el tercer sistema: 10.4

Número de ácido de gelación para el cuarto sistema: 7.6

Comparando las funcionalidades promedio obtenidas de cada monómero para los dos últimos sistemas:

Nombre	Funcionalidad promedio del monómero en el tercer sistema	Funcionalidad promedio del monómero en el cuarto sistema
Trimetilolpropano	2.776	2.539
Ácido isoftálico	1.979	1.977
Ácido láurico	0.9853	0.988

Como se puede observar, en los cuatro sistemas analizados la funcionalidad promedio del monómero de ácido graso (ácido láurico) se mantiene "casi constante".

Los valores de funcionalidad promedio de los monómeros obtenidos fueron probados en los sistemas estudiados con la ecuación de Flory-Stockmayer dando un error de desviación menor del que se obtiene si se consideran las funcionalidades "potenciales" de cada monómero (por ejemplo para un triol su funcionalidad potencial es de tres).

Por este método que se propone podrían analizarse más sistemas que contengan estos monómeros y sacar un valor promedio de funcionalidad para cada monómero, si la funcionalidad promedio del monómero se mantiene "casi constante" en todas las formulaciones estudiadas, entonces se puede generalizar este valor para formular nuevas

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

resinas —para con esto probar su veracidad—. Este valor de funcionalidad promedio del monómero podrá ser utilizado en el cálculo del punto de gel por la ecuación de Flory-Stockmayer y es más probable que el valor resultante tenga menor error y se acerque más al punto de gel actual "real".

Cabe mencionar que en este trabajo no se realizó el análisis en otros sistemas de resinas, porque esto se sale del objetivo del mismo.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

V(ii) : Resultados

Como resultado de este trabajo de tesis se obtuvo un programa de computo "ALKYDURA" para formular resina alquidáticas que estén compuestas de dos monoácido —ácido graso, monoácido aromático o un aceite—, dos diácidos —un diácido o un diácido anhídrido— y mezclas de polialcoholes —un diol, un triol y un tetraol—. El programa desarrollado está integrado por cuatro subrutinas, cada una tiene una función específica para dar una mayor flexibilidad en su uso. Este programa también contiene un banco de datos en el cual se encuentran almacenadas las propiedades moleculares de las materias primas. La subrutina de graficación que contiene el programa fue el resultado de la gran complejidad que surge en la formulación de resinas alquidáticas, con ayuda de esta subrutina se puede minimizar el tiempo de uso del programa para formular una resina. Esta subrutina tiene una gran limitante ya que solo es aplicable a formulaciones que se realizan a partir de ácidos grasos. Una de las limitantes del programa en general, es que no acepta poliácidos con tres grupos funcionales (por ejemplo el anhídrido trimelítico) ni polialcoholes con funcionalidad superior a cuatro, ni mezclas de materias primas tales como mezclas de aceite con ácido graso.

Las ecuaciones que utiliza el programa son las deducidas por diversas teorías. Tales teorías no predicen con exactitud los parámetros más relevantes de la formulación como lo es el punto de gel; esto es debido a que en la deducción de las ecuaciones los autores consideraron varias suposiciones, tales suposiciones son: los grupos funcionales son igualmente reactivos, no hay reacciones intramoleculares y no hay reacciones laterales durante la preparación del alquidático.

La ecuación de Flory-Stockmayer es muy sensible a los cambios de la funcionalidad de los monómeros, se observa que si la funcionalidad del poliol "efectiva" se disminuye, esta causa un efecto bastante notable en el cálculo del punto de gel y del número de ácido de gelación. El punto de gel aumenta y el número de ácido de gelación disminuye con el decremento de la funcionalidad del poliol. Un comportamiento parecido fue observado si la funcionalidad "efectiva" del diácido es disminuida.

Si la ciclización es considerada en el cálculo del punto de gel, se obtiene un incremento en el punto de gel predicho, esto es debido a la dilución de los grupos reactivos que causa el solvente (en el caso del proceso en solución) y la misma materia prima.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Además de los factores considerados arriba hay otro factor que aparentemente contribuye más a la discrepancia del punto de gel teórico y el real, este factor es la formación de microgeles que se encuentran dispersos en el seno del polímero (fracción sol). Este factor incrementa el punto de gel estimado. Otro factor que se ha visto que interviene en la determinación del punto de gel es el solvente utilizado en la preparación. El solvente mientras más polar sea es "más efectivo" en retardar la formación de micelas y por consiguiente la formación de partículas de microgel. Con esto parece ser que el solvente retarda el punto de gel.

Se ha obtenido en diversos estudios que el punto de gel real, al cual gela una cierta resina, se encuentra comprendido entre los valores que predicen la ecuación de Flory-Stockmayer y la extensión de la ecuación de Carothers. La extensión de la ecuación de Carothers parece predecir los puntos de gel que contiene anhídrido ftálico con un menor error, esto se le atribuye a la gran tendencia de ciclización del anhídrido ftálico. Pero para fines prácticos esta ecuación no nos sirve de mucho; aunque puede ser un buen punto de referencia en formulaciones alquidálicas, ya que este sería en última instancia el punto de gel "más alto" que se puede alcanzar en una formulación. La teoría de Flory es pesimista ya que predice el punto de gel antes de que este se observe, y la teoría de Carothers tiene un sentido optimista, ya que esta predice el punto de gel mucho después de que este punto es alcanzado.

El programa ALKYDURA aparte de las limitaciones que se mencionaron al inicio, tiene otra limitación importante. Este no calcula las composiciones en función de los parámetros requeridos, si no que sucede lo contrario. Por esto es necesario elaborar un programa más complejo que supere todas las limitaciones que tiene ALKYDURA, y que de resultados más exactos.

En base a diversas comparaciones de los resultados que arroja el programa ALKYDURA y los resultados que arroja un Software "POLYCALC" desarrollado por la compañía Amoco Chemical Company [17], se observó que el programa ALKYDURA pueda competir con este en la caracterización o formulación de resinas alquidálicas o poliésteres del tipo termofijos. Las ventajas encontradas de POLYCALC sobre ALKYDURA son:

- El programa acepta polialcoholes es con funcionalidad mayor que cuatro.
- Este acepta poliácidos con funcionalidad mayor que dos.
- Puede caracterizar prepolímeros.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

- Acepta mezclas de materias primas, por ejemplo una mezcla de aceite-ácido graso.

Las ventajas de ALKYDURA sobre POLYCALC son:

- El programa acepta la composición de los constituyentes mas comunes de un aceite. Con estas composiciones ALKYDURA calcula el peso molecular del aceite.
- El programa es más fácil de usar.
- Se puede observar el contenido de un archivo (que contiene la información de una corrida, de una formulación específica) sobre una pantalla.
- Se puede observar, estando dentro de ALKYDURA, el nombre de los archivos creados por el usuario.
- ALKYDURA calcula un parámetros "por ciento de grupos hidroxilo libres en el producto final (H)" que es de importancia en la formulación de resinas alquidálicas que se utilizan para combinarse con otro tipo de resinas para dar un producto terminado.
- ALKYDURA cuenta con una subrutina de graficación en la cual se puede realizar un análisis gráfico entre los parámetros más relevantes. Además esta subrutina brinda una mayor flexibilidad en la formulación de resinas que estén compuestas por ácidos grasos.
- ALKYDURA cuenta con una subrutina FSEGURI en la cual se determina la cantidad de poliol necesaria para evitar la gelación de una resina durante su preparación.

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES

Este trabajo de tesis generó un programa de computo para PC (ALKYDURA), para formular y caracterizar resinas alquidálicas compuestas por dos monoácidos (o un aceite y un monoácido), dos diácidos, y mezclas de polialcoholes. Las ecuaciones que utiliza el programa fueron deducidas por diferentes autores que consideraron varias suposiciones: todos los grupos funcionales son igualmente reactivos, no hay reacciones intramoleculares y no hay reacciones laterales durante la preparación de la resina. Los factores no considerados afectan a la predicción del punto de gel, alejándolo del predicho por la ec. de Flory-Stockmayer y acercándolo al punto de gel predicho por la extensión de la ecuación de Carothers.

La ecuación de Flory-Stockmayer es muy sensible a los cambios de la funcionalidad de los monómeros, por ejemplo si la funcionalidad "efectiva" del triol se disminuye, el punto de gel aumenta (acercándose al punto de gel real) y el número de ácido de gelación disminuye apreciablemente. Un comportamiento parecido fue observado si la funcionalidad "efectiva" del diácido es disminuida.

Las suposiciones inherentes a la deducción de las ecuaciones para el cálculo del punto de gel no son del todo las que hacen que exista la discrepancia entre la teoría y lo que se observa en la práctica, sino que aparentemente el factor que contribuye más a la discrepancia es la formación de partículas de microgel.

Hay ecuaciones que atribuyen toda la discrepancia entre el valor de punto de gel obtenido por la ecuación de Flory-Stockmayer y el real, a la ciclización, tal es el caso de la ecuación de Kilb, esta ecuación utiliza un factor llamado "factor de ciclización" que tiene que ser obtenido experimentalmente. La ecuación de Kilb no considera la formación de microgeles que según se dijo tiene un efecto apreciable, tal vez por no considerar este factor su uso este limitado a una pequeña porción de alquidálicos.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Debido a la gran complejidad de la química que se presenta en la preparación de las resinas alquidáticas, los resultados de los efectos al punto de gel tienen que ser probados experimentalmente con una gran variedad de resinas, para obtener con esto mayor evidencias y con estas poder deducir ecuaciones o fórmulas con un "toque empírico" que ayuden a realizar formulaciones más prácticas.

A causa de los diferentes factores que no se toman en cuenta en la deducción de las ecuaciones que utiliza el programa ALKYDURA para predecir los parámetros que caracterizan una resina alquidática, el programa no tiene un alto grado de exactitud para predecir tales parámetros. Pero los datos de salida del programa pueden ser de gran utilidad, ya que estos pueden proveer un buen punto de partida para formular nuevas resinas.

Con todo y la inexactitud, y limitaciones del programa ALKYDURA, este puede competir con otro software "POLYCALC" en la caracterización y formulación de resinas alquidáticas o poliésteres del tipo termofijos.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

REFERENCIAS

- [1] Kirk R.E. and Othmer, Encyclopedia of Chem. Technology, Vol. 2, John Wiley and Sons, USA, 1991
- [2] L. A. Tysall, Calculation Techniques in the Formulation of Alkyds and Related Resins, Paint Research Association, London, May 1986.
- [3] T. C. Patton, Alkyd Resins Technology, Wiley-Interscience, New York, 1962.
- [4] Tosko Aleksandar Misev, Progress in Organic Coating, 21 (1992) 79-99
- [5] J. Boxall and J.A. Von Fraunhofer, Concise Paint Technology, Chemical Publishing, New York, 1977.
- [6] George B. Butler and Kenneth F., Reviews in Macromolecular Chemistry, Vol. 2, M. Dekker, Inc., New York, 1968.
- [7] E.G. Bobalek, E.R. Moore, S.S. Levy, and C.C. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 8 (1964) 625-657.
- [8] Joseph J. Bernardo and Paul Bruins, Journal of Paint Technology, 40 (1968) 559-569
- [9] George Odian, Principles of Polymerization, John Wiley and Sons, inc., U.S.A., 1991
- [10] J. Brandrup and E.H. Immergut, Polymer handbook, John Wiley and Sons, U.S.A. 1989.
- [11] L.H. Spelling, Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley and Sons, inc., N.Y., 1992.
- [12] Hans Batzer and Friedrich L., Introduction to Macromolecular Chemistry, John Wiley and Sons, N.Y., 1976.
- [13] Walter Hess, Thomas A. Vilgis, and H. Henning Winter, Macromolecules, 21 (1988) 2536-2542 .
- [14] J. Luis Martinez M., Tesis Licenciatura, Nuevas Aplicaciones y Avances en Resinas Alquidálicas, UNAM-FQ, México, D.F. 1987 .
- [15] Stanley H. Pine, Química Orgánica, McGraw-Hill, México, 1988.
- [16] POLYCALC IV: Polyester Characterization Computer Program, Amoco Chemical Company, Chicago USA, 1994.
- [17] Boletín Técnico No. 19, Scientific Shortcut, Archer Daniels Midland, Co.- (Minneapolis 2, Minnesota).
- [18] Eugene Isaacson and Herbert Bishop R., Analysis of Numerical Methods, John Wiley and Sons, N.Y., 1966.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

- [19] L. Gavete, *Programación y Cálculo Numérico*, Reverte, S.A., México, 1985.
- [20] Merman F., Mark, Nortbert M. Bikales, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley and Sons. Vol. 1,4. USA 1989.
- [21] K.A. Earhart, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 716 (1949)
- [22] Bernardo, J.J. & Bruins, P., J. *Paint Tech.*, **40**, 558 (1968)

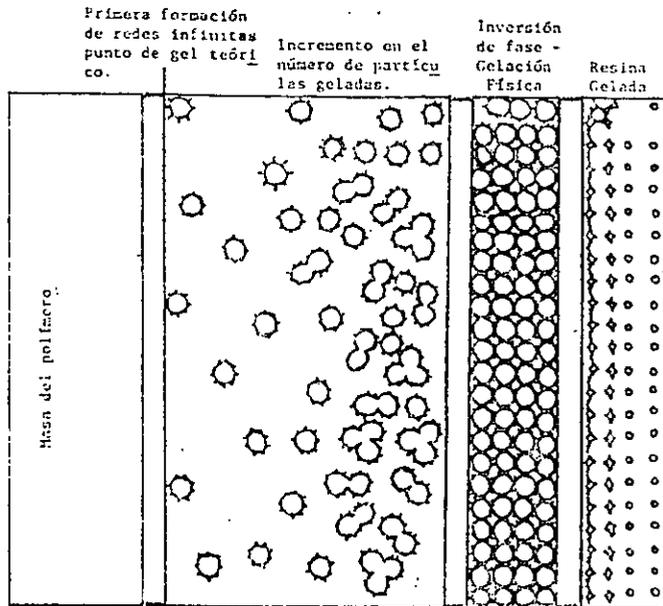
APÉNDICE 1

Modelo del punto de gel

En el pasado fue aceptado que la gelación física es una indicación de la primera formación de moléculas con una red infinita. En muchos poliésteres, particularmente los que no contienen ácidos grasos o unidades monoméricas con significantes grupos oleofilicos, la diferencia entre los dos puntos de gel no es grande. En muchas resinas alquidálicas la formación de moléculas con una red infinita se forma antes de la gelación física; estas moléculas son dispersas en una fase continua de polímero de bajo peso molecular. La fase dispersa es denominada "microgel". La explicación de la formación en las primeras etapas de la reacción, de partículas de microgel es tratada por un modelo.

En las primeras etapas de la polimerización (por ejemplo, a un promedio de DP 2 a 4), algunas moléculas tienen una composición en la que la tasa del ácido graso/poliéster es tal que tal vez forman micelas. En la interface de estas micelas la poliesterificación ocurre rápidamente, con la eventual formación de partículas de microgel. Las partículas coloidales microgeles están estabilizadas en suspensión, tal vez por la formación de las micelas o por adsorción de una doble capa. Los grupos funcionales en el microgel exhiben una gran reducción en la actividad, puesto que estos no están en la misma fase como las otras entidades. Las partículas de microgel entonces son agregadas y eventualmente se funden en grandes partículas. Esta propuesta es soportada por la observación de que el número de indisponibles grupos hidroxilo no incrementa con el incremento del peso molecular; consecutivamente, las grandes partículas de microgel son entidades que no son formadas por solución de polímero sino de pequeñas partículas de microgel. Concurrentemente con el incremento en el tamaño de las partículas de microgel, la fase en solución incrementa su peso molecular y experimenta un cambio en la polaridad. Es posible que hacia el final de la reacción, la formación de partículas de gel proceda de una manera normal, que es, enlaces de entrecruzamiento de moléculas en la solución. Finalmente las partículas de microgel alcanzan una concentración en que toma lugar una inversión de fase y la gelación física ocurre. Las varias etapas en el procesamiento de una resina alquidálica son mostradas esquemáticamente en la siguiente figura.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁICAS



Este modelo de gelación facilita una explicación racional de la influencia del solvente sobre el punto de gel de una resina alquídica. Por diversos estudios se puede afirmar que todos los solventes retardan el punto de gel, pero más los solventes polares son más efectivos en esta retardación. Esto sugiere que el solvente retarda o inhibe la formación de micelas y como consecuencia las partículas de microgel no son formadas con facilidad.

La condición necesaria para la formación de partículas de microgel es difícil de definir, aunque en términos generales el precursor para las micelas requerirá un apropiado balance oleofílico/oleofóbico. Los factores que podrían influenciar en la formación del microgel incluye la polaridad de la mezcla de monómeros que es en efecto, el solvente, para la reacción, el balance oleofílico/oleofóbico en las unidades monoméricas, la funcionalidad de las unidades monoméricas y del sistema como un todo.

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

Ecuación de Kilb

La ecuación de Kilb tiene la siguiente forma matemática:

$$P_{\text{Agel}} = \frac{\epsilon}{[(1-L/c) \cdot (f-1)]}$$

$$L = \frac{\phi \cdot (3/2 \cdot \pi \cdot v)^{3/2}}{A' \cdot 2 \cdot b^3}$$

En donde:

P_{Agel} : es el punto de gel.

f : es la funcionalidad del poliol.

c : es la concentración de el diácido en mol/l

L : es llamado el factor de ciclización.

ϵ : es la división de equivalentes de hidroxilo entre los equivalentes carboxilo.

ϕ : es una constante que toma los valores de 1.34 o 2.61, dependiendo si existe o no equilibrio de cadenas con anillos.

A' : Es una constante de proporcionalidad.

v : es la longitud de enlace efectiva.

L es determinado experimentalmente.

APÉNDICE 2

Salida de impresión de la subrutina GRAFIC

"ALKYDURA" - CFRA

UNAM-FQ/1998

COMPUESTOS PRESENTES EN LA FORMULACION

NEOPENTILGLICOL	Moles =	0.000
GLICERINA(95%)	Moles =	4.500
AC. ISOFTÁLICO	Moles =	3.200
AC. PELARGÓNICO	Moles =	2.500
Número de ácido	=	5.00

DATOS CALCULADOS

Pgf(punto de gel) :	0.6459	0.7075	0.7642	0.8170	0.8666
" Moles Triol (P3)" :	2.50	3.00	3.50	4.00	4.50

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

" Moles ác.gra. (A1) "	" Peso Molecular (Mn) "				
2.50	-1656.67	-10026.97	2777.77	1280.19	855.92
2.90	-1763.27	-11084.52	2882.49	1335.00	892.66
3.30	-1871.64	-12252.87	2984.64	1389.22	929.15
3.70	-1981.84	-13550.39	3084.32	1442.84	965.38
4.10	-2093.91	-14999.74	3181.61	1495.88	1001.36
4.50	-2207.90	-16629.25	3276.61	1548.35	1037.08
4.90	-2323.85	-18474.71	3369.38	1600.26	1072.56
5.30	-2441.83	-20582.12	3460.02	1651.61	1107.79
5.70	-2561.88	-23011.50	3548.58	1702.42	1142.77
6.10	-2684.06	-25842.75	3635.15	1752.69	1177.52

VI = " Moles ác.gra. (A1) "

VC = " Moles Triol (P3) "

VD = " Peso Molecular (Mn) "

VI	VC	VD	L	H	nH	Pa
2.50	2.50	-1656.67	39.15	3.36	-72.73	0.9899
2.50	3.00	-10026.97	37.36	4.01	10.30	0.9894
2.50	3.50	2777.77	35.72	4.60	86.05	0.9889
2.50	4.00	1280.19	34.22	5.15	155.43	0.9884
2.50	4.50	855.92	32.84	5.65	219.23	0.9879
2.90	2.50	-1763.27	43.02	2.55	-89.67	0.9898
2.90	3.00	-11084.52	41.15	3.20	-10.09	0.9893
2.90	3.50	2882.49	39.43	3.80	62.85	0.9888
2.90	4.00	1335.00	37.86	4.35	129.95	0.9884
2.90	4.50	892.66	36.40	4.85	191.89	0.9879
3.30	2.50	-1871.64	46.51	1.82	-104.92	0.9897
3.30	3.00	-12252.87	44.58	2.47	-28.52	0.9892
3.30	3.50	2984.64	42.81	3.07	41.79	0.9888
3.30	4.00	1389.22	41.17	3.62	106.72	0.9883
3.30	4.50	929.15	39.65	4.13	166.87	0.9879
3.70	2.50	-1981.84	49.66	1.15	-118.71	0.9896
3.70	3.00	-13550.39	47.70	1.80	-45.27	0.9892
3.70	3.50	3084.32	45.88	2.40	22.59	0.9887
3.70	4.00	1442.84	44.20	2.95	85.47	0.9883
3.70	2.50	-1981.84	49.66	1.15	-118.71	0.9896
3.70	3.00	-13550.39	47.70	1.80	-45.27	0.9892
3.70	3.50	3084.32	45.88	2.40	22.59	0.9887
3.70	4.00	1442.84	44.20	2.95	85.47	0.9883
3.70	4.50	965.38	42.64	3.47	143.91	0.9879
4.10	2.50	-2093.91	52.52	0.55	-131.25	0.9895
4.10	3.00	-14999.74	50.54	1.19	-60.55	0.9891
4.10	3.50	3181.61	48.70	1.79	5.00	0.9887
4.10	4.00	1495.88	46.99	2.34	65.94	0.9883
4.10	4.50	1001.36	45.39	2.85	122.75	0.9879
4.50	2.50	-2207.90	55.14	-0.00	-142.70	0.9894
4.50	3.00	-16629.25	53.14	0.63	-74.55	0.9890
4.50	3.50	3276.61	51.29	1.22	-11.16	0.9886
4.50	4.00	1548.35	49.55	1.77	47.94	0.9883
4.50	4.50	1037.08	47.93	2.29	103.19	0.9879

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS

4.90	2.50	-2323.85	57.54	-0.50	-153.19	0.9894
4.90	3.00	-18474.71	55.54	0.12	-87.42	0.9890
4.90	3.50	3369.38	53.67	0.71	-26.07	0.9886
4.90	4.00	1600.26	51.93	1.25	31.30	0.9882
4.90	4.50	1072.56	50.29	1.76	85.05	0.9878
5.30	2.50	-2441.83	59.74	-0.97	-162.85	0.9893
5.30	3.00	-20582.12	57.75	-0.35	-99.30	0.9889
5.30	3.50	3460.02	55.88	0.23	-39.86	0.9886
5.30	4.00	1651.61	54.13	0.77	15.86	0.9882
5.30	2.50	-2441.83	59.74	-0.97	-162.85	0.9893
5.30	3.00	-20582.12	57.75	-0.35	-99.30	0.9889
5.30	3.50	3460.02	55.88	0.23	-39.86	0.9886
5.30	4.00	1651.61	54.13	0.77	15.86	0.9882
5.30	4.50	1107.79	52.49	1.28	68.20	0.9878
5.70	2.50	-2561.88	61.78	-1.40	-171.76	0.9892
5.70	3.00	-23011.50	59.79	-0.79	-110.29	0.9889
5.70	3.50	3548.58	57.93	-0.22	-52.65	0.9885
5.70	4.00	1702.42	56.18	0.32	1.51	0.9882
5.70	4.50	1142.77	54.53	0.82	52.48	0.9878
6.10	2.50	-2684.06	63.67	-1.79	-180.01	0.9892

Salida de impresión de la subrutina GRAFIC : formulación de una resina para ser utilizada como plastificante.

 "ALKYDURA" - CFRA

UNAM-FQ/1998

 COMPUESTOS PRESENTES EN LA FORMULACION

NEOPENTILGLICOL Moles = 0.000
 GLICERINA (95%) Moles = 4.500
 AC. ISOPTALICO Moles = 3.200
 AC. PELARGONICO Moles = 2.500
 Número de ácido = 5.00

DATOS CALCULADOS

Pgf(punto de gel) :	0.6459	0.7075	0.7642	0.8170	0.8666
" Moles Triol (P3)" :	2.50	3.00	3.50	4.00	4.50
" Moles ác.gra. (Al)"					
2.50	-1656.67	-10026.97	2777.77	1280.19	855.92
2.90	-1763.27	-11084.52	2882.49	1335.00	892.66
3.30	-1871.64	-12252.87	2984.64	1389.22	929.15
3.70	-1981.84	-13550.39	3084.32	1442.84	965.38
4.10	-2093.91	-14999.74	3181.61	1495.88	1001.36
4.50	-2207.90	-16629.25	3276.61	1548.35	1037.08

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁICAS

4.90	-2323.85	-18474.71	3369.38	1600.26	1072.56
5.30	-2441.83	-20582.12	3460.02	1651.61	1107.79
5.70	-2561.88	-23011.50	3548.58	1702.42	1142.77
6.10	-2684.06	-25842.75	3635.15	1752.69	1177.52

VI = " Moles ác.gra. (A1)"

VC = " Moles Triol (P3)"

VD = " Peso Molecular (Mn) "

VI	VC	VD	L	H	nH	Pa
2.50	2.50	-1656.67	39.15	3.36	-72.73	0.9899
2.50	3.00	-10026.97	37.36	4.01	10.30	0.9894
2.50	3.50	2777.77	35.72	4.60	86.05	0.9889
2.50	4.00	1280.19	34.22	5.15	155.43	0.9884
2.50	4.50	855.92	32.84	5.65	219.23	0.9879
2.90	2.50	-1763.27	43.02	2.55	-89.67	0.9898
2.90	3.00	-11084.52	41.15	3.20	-10.09	0.9893
2.90	3.50	2982.49	39.43	3.80	62.85	0.9888
2.90	4.00	1335.00	37.86	4.35	129.95	0.9884
2.90	4.50	892.66	36.40	4.85	191.89	0.9879
3.30	2.50	-1871.64	46.51	1.82	-104.92	0.9897
3.30	3.00	-12252.87	44.58	2.47	-28.52	0.9892
3.30	3.50	2984.64	42.81	3.07	41.79	0.9888
3.30	4.00	1389.22	41.17	3.62	106.72	0.9883
3.30	4.50	929.15	39.65	4.13	166.87	0.9879
3.70	2.50	-1981.84	49.66	1.15	-118.71	0.9896
3.70	3.00	-13550.39	47.70	1.80	-45.27	0.9892
3.70	3.50	3084.32	45.88	2.40	22.59	0.9887
3.70	4.00	1442.84	44.20	2.95	85.47	0.9883
3.70	2.50	-1981.84	49.66	1.15	-118.71	0.9896
3.70	3.00	-13550.39	47.70	1.80	-45.27	0.9892
3.70	3.50	084.32	45.88	2.40	22.59	0.9887
3.70	4.00	1442.84	44.20	2.95	85.47	0.9883
3.70	4.50	965.38	42.64	3.47	143.91	0.9879
4.10	2.50	-2093.91	52.52	0.55	-131.25	0.9895
4.10	3.00	-14999.74	50.54	1.19	-60.55	0.9891
4.10	3.50	3181.61	48.70	1.79	5.00	0.9887
4.10	4.00	1495.88	46.99	2.34	65.94	0.9883
4.10	4.50	1001.36	45.39	2.85	122.75	0.9879
4.50	4.50	-2207.90	55.14	-0.00	-142.70	0.9894
4.50	3.00	-16629.25	53.14	0.63	-74.55	0.9890
4.50	3.50	3276.61	51.29	1.22	-11.16	0.9886
4.50	4.00	1548.35	49.55	1.77	47.94	0.9883
4.50	4.50	1037.08	47.93	2.29	103.19	0.9879
4.90	2.50	-2323.85	57.54	-0.50	-153.19	0.9894
4.90	3.00	-18474.71	55.54	0.12	-87.42	0.9890
4.90	3.50	3369.38	53.67	0.71	-26.07	0.9886
4.90	4.00	1600.26	51.93	1.25	31.30	0.9882
4.90	4.50	1072.56	50.29	1.76	85.05	0.9878
5.30	2.50	-2441.83	59.74	-0.97	-162.85	0.9893
5.30	3.00	-20582.12	57.75	-0.35	-99.30	0.9889

CÁLCULOS EN LA FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁICAS

5.30	3.50	3460.02	55.88	0.23	-39.86	0.9886
5.30	4.00	1651.61	54.13	0.77	15.86	0.9882
5.30	2.50	-2441.83	59.74	-0.97	-162.85	0.9893
5.30	3.00	-20582.12	57.75	-0.35	-99.30	0.9889
5.30	3.50	3460.02	55.88	0.23	-39.86	0.9886
5.30	4.00	1651.61	54.13	0.77	15.86	0.9882
5.30	4.50	1107.79	52.49	1.28	68.20	0.9878
5.70	2.50	-2561.88	61.78	-1.40	-171.76	0.9892
5.70	3.00	-23011.50	59.79	-0.79	-110.29	.9889
5.70	3.50	3548.58	57.93	-0.22	-52.65	.9885
5.70	4.00	1702.42	56.18	0.32	1.51	0.9882
5.70	4.50	1142.77	54.53	0.82	52.48	0.9878
6.10	2.50	-2684.06	63.67	-1.79	-180.01	0.9892

Salida de impresión de la subrutina GRAFIC : formulación de una resina para altos sólidos.



**“ALKYDURA” Programa de Computo para la Caracterización
y formulación de Resinas Alquidáticas 1998 U.N.A.M
Facultad de Química**

**Un programa desarrollado para
caracterizar y formular resinas
alquidáticas compuestas por dos
monoácidos (o un aceite), dos diácidos y
mezclas de polialcoholes.**

Marzo de 1998

ALKYDURA PROGRAMA DE COMPUTO PARA LA CARACTERIZACIÓN Y FORMULACIÓN DE
RESINAS ALQUIDÁLICAS

RESUMEN

ALKYDURA fue desarrollado con el propósito de servir como una herramienta auxiliar para la caracterización y formulación de resinas alquidálicas, así como para la enseñanza de la materia de polímeros I.

ALKYDURA es útil para caracterizar alquidálicos y poliésteres del tipo termofijos con liberación de agua como producto de la condensación, y cuyo grado de reacción es seguido por la medida del número de ácido. Es necesario mencionar que el programa solo realiza los cálculos para resinas alquidálicas que están compuestas de dos monoácidos (o un aceite), dos diácidos y mezclas de polialcoholes. El programa es afín con PCs IBM y compatibles.

DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

La definición de los símbolos que se utilizan dentro de ALKYDURA se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1

SÍMBOLO	DEFINICIÓN	UNIDADES
Mw	Peso molecular promedio en peso	g/gmol
Mn	Peso molecular promedio en número	g/gmol
Pa	Grado de avance de la reacción con respecto a los grupos carboxilo	*
DP	Grado de polimerización promedio en número	*
AO	Número de ácido inicial	mg KOH/g resina
A	Número de ácido final	mg KOH/g resina
Ac	No. de ácido calculado por la ec. de Carothers	mg KOH/g resina
Af	No. de ácido calculado por la ec. de Flory-Stockmayer	mg KOH/g resina
L	Porcentaje en peso del aceite (o ácido graso) en el producto final	g ácido graso/g de resina
H	Porcentaje de grupos hidroxilo libres como OH en el producto final	g OH/g de resina
nH	Número de hidroxilo	mg KOH/g de resina
O1	Porcentaje de aceite en la formulación	
PM(FA)	Peso molecular del ácido graso	g/gmol
Ph	Grado de avance de la reacción de grupos hidroxilo	*
%Ex. COOH	Porcentaje de excesos de grupos carboxilo	*
%Ex. OH	Porcentaje de exceso de grupos hidroxilo	*
Pgf	Punto de gel por Flory-Stockmayer	*
Pgc	Punto de gel por Carothers	*
EA	Equivalentes ácidos	Equivalentes
EB	Equivalentes básicos	Equivalentes
Alfa	Coefficiente de ramificación deducido por la teoría de Flory	*
A1	Ácido graso	mol o g
nO1	Aceite	mol o g
R1	Monoácido	mol o g
A2	Diácido	mol o g
R2	Diácido anhídrido	mol o g
P2	Diol	mol o g
P3	Triol	mol o g
P4	Tetraol	mol o g

* Adimensional

REQUERIMIENTOS DEL PROGRAMA

Vídeo: Monitor VGA (de preferencia a color)

Instalación: 697k de espacio en disco

ALKYDURA puede utilizarse en cualquier diskette sin protección contra escritura pues en su ejecución genera un archivo con extensión TXT que contiene la información de la última corrida realizada en la subrutina utilizada.

Es preferible instalarlo en disco duro en un subdirectorío propio. La velocidad de acceso a disco duro es superior a la requerida para acceder una unidad de disco floppy por lo que se recomienda el uso del disco duro para el almacenamiento de datos.

INTRODUCIRCE AL PROGRAMA

Para usar el programa directamente del disco flexible que contiene el programa ALKYDURA, debe escribir la palabra ALKYDURA —delante del símbolo del sistema— y después oprimir ENTER, por ejemplo: A:\>ALKYDURA.

Para instalar el programa en el disco duro, debe introducir el disco que contiene el programa ALKYDURA en la unidad "A" y escribir la palabra INSTALAR; posteriormente oprima ENTER. Si ya tiene instalada una versión anterior de ALKYDURA, el programa de instalar reemplazará los archivos de la versión anterior por los archivos de la nueva versión. Es necesario que el programa se instale fuera de Windows, de lo contrario causará un error.

El programa de instalar crea un directorio llamado ALKYDURA, de este directorio el usuario puede hacer uso del programa escribiendo ALKYDURA, por ejemplo C:\ALKYDURA\ALKYDURA .

DESCRIPCIÓN GENERAL DE ALKYDURA

El programa ALKYDURA está integrado por cuatro subrutinas (AGDACEIT, ACIDG, FSEGURI y GRAFIC) y un banco de datos. Cada subrutina tiene una función específica de cálculo.

La subrutinas AGDACEIT y ACIDG, tienen la función de realizar los cálculos de los parámetros de las resinas que se formulan con aceites y ácidos grasos respectivamente. Así como el cálculo del producto de reacción y el agua formada por la reacción de esterificación.

Puede suceder que una resina gele a un número de ácido final deseado. Una forma de evitar que la resina gele, es agregando más cantidad de poliol a la cantidad original presente en la formulación. La subrutina FSEGURI, tiene la función de realizar el cálculo de una "proporción más segura" de poliol para evitar que una resina —formada por una dada formulación— gele a un determinado número de ácido.

La subrutina GRAFIC, tiene la función de analizar el efecto simultáneo de dos parámetros —variable independiente y la "tercer variable"— sobre un tercer parámetro de la resina. El análisis se hace en una forma gráfica.

El banco de datos esta compuesto por diferentes archivos, en los cuales se encuentran almacenados los datos de los compuestos que utiliza ALKYDURA. Una descripción más detallada del banco de datos se presenta más adelante.

En el menú de ALKYDURA se presentan dos opciones (ver figura 1), el usuario debe teclear la letra correspondiente a la opción que desee y oprimir ENTER. Una vez seleccionada la primera opción se presenta un submenú con diferentes opciones (ver figura 2), para elegir una de estas el usuario necesita oprimir la combinación de teclas que se requiere.

Alt+V: Ver archivos existentes

Alt+A: Formulacion con aceites

Alt+G: Formulacion con ácidos grasos

Alt+F: Formulacion utilizando un "factor de seguridad"

Alt+B: Ver banco de datos

ESC: Salir

Presione Alt+V para ver los archivos (con extensión TXT) existentes en un directorio de un disco flexible o del disco duro. La información que se despliega en la pantalla es: nombre de cada uno de los archivos existentes, el espacio que ocupa cada uno en el disco y, la fecha y la hora en la cual fue creado (ver figura 2-B).

Presione Alt+A para tener acceso a la subrutina AGDACEIT.

Presione Alt+G para tener acceso a la subrutina ACIDG.

Presione Alt+F para tener acceso a la subrutina FSEGURI.

Presione Alt+B para tener acceso directo al banco de datos.

Presione ESC si quiere salir del submenú y regresar al menú principal. El programa realiza la siguiente pregunta: ¿Esta seguro de salir del programa [N/S]?. Si el usuario teclea la letra N, entonces el programa regresa al submenú anterior; si el usuario teclea la letra S, entonces el programa regresa al menú principal de ALKYDURA.

Presione Alt+M si desea saber más sobre el programa. Se presenta en la pantalla, una tabla que contiene los símbolos que utiliza el programa y la definición de cada uno de estos.

Si selecciona la segunda opción del menú de ALKYDURA, tendrá acceso a la subrutina de graficación.

Antes de entrar a la subrutina de graficación se realiza la siguiente pregunta ¿Imprimirá gráficos {S/N}? (ver figura 15), si oprime la letra S, entonces el programa despliega en la pantalla una lista de tipos de impresoras, antecedidas por un número; el usuario debe seleccionar el tipo de impresora. Una vez seleccionado el tipo de impresora el programa entra a la subrutina de graficación.

COMBINACIÓN DE TECLAS QUE SE UTILIZAN PARA EJECUTAR UNA ACCIÓN EN LASSUBROUTINAS DE ALKYDURA

SUBROUTINAS AGDACEIT, ACIDG Y FSEGURI

Tabla 2

presionar las teclas:	Para:
Alt+X	Introducir datos a la subrutina: moles de cada constituyente y número de ácido.
Ctrl+U	Cambiar unidades de entrada de las cantidades de cada compuesto.
Ctrl+C	Introducir el número de celda que le corresponde a cada compuesto en el banco de datos.
Ctrl+A	Ver sobre una pantalla la información contenida en un archivo TXT.
F1	Obtener ayuda de la primer pantalla.
Alt+R	Observar los resultados obtenidos por el programa.
Ctrl+G	Guardar los datos calculados por el programa en un archivo TXT.
Alt+W	Ir a la primer pantalla de resultados.
Shift+Print Screen	Imprimir la pantalla en uso.
Ctrl+D	Reintroducir las cantidades de los compuestos.
ESC	Salir de la subrutina en uso.

SUBROUTINA DE GRAFICACIÓN

Presionar las teclas:	Para:
Alt+W	Introducir los datos necesarios para la graficación.
Ctrl+T	Ver sobre la pantalla la información calculada por el programa.
Ctrl+G	Ver sobre la pantalla la gráfica construida a partir de los datos calculados por el programa.
Ctrl+A	Guardar los datos calculados por el programa en un archivo con extensión TXT.
Alt+G	Reintroducir o corregir los datos necesarios para la graficación.
F10	Ir a la pantalla de opción Tabular/Graficar.

ENTRADA DE DATOS

En general escriba el valor y oprima ENTER para introducir el próximo dato o datos que requiere el programa.

CANTIDAD DE MATERIAS PRIMAS Y NÚMERO DE ÁCIDO

Presione Alt+X en la primer pantalla de cada subrutina para introducir la cantidad de cada uno de los componentes y el número de ácido. Mueva el cursor a la celda apropiada para introducir el dato, teclee el valor y oprima ENTER.

En la figura seis y figura catorce se muestran los datos ya introducidos.

Si el usuario introducirá la cantidad de los compuestos en gramos, es necesario que cambie las unidades —ya que las unidades por default son los moles—; para esto oprima Ctrl+U y después oprima la letra G (mayúscula). Después proceda a introducir la cantidad en gramos de los compuestos. Es necesario mencionar que la opción de cambiar unidades solo se presenta en las subrutinas AGDACEIT y ACIDG.

MATERIAS PRIMAS

Antes de introducir las materias primas al programa, el usuario tiene que ver en el banco de datos el número de la celda que le corresponde a cada una de las materias primas que serán introducidas.

Presione Ctrl+C en la tercer pantalla de cada subrutina, para introducir el número de la celda de cada compuesto que se utiliza en la formulación. El programa realiza una pregunta una vez introducido el número de la celda del primer compuesto: ¿El compuesto elegido es el correcto [N\S]? Si el compuesto es el correcto, oprima la letra S o doble vez ENTER para introducir el número de celda del siguiente compuesto que se utiliza en la formulación. En la figuras 5 y 12 se muestra un ejemplo.

DATOS PARA LA GRAFICACIÓN

ALKYDURA cuenta con una subrutina de graficación en la cual se analiza el efecto simultáneo de dos parámetros sobre otro parámetro de la resina.

Dentro de la tercer pantalla de la subrutina de graficación, presione Alt+W para introducir los datos necesarios para la graficación, estos datos requeridos son: el número de la variable independiente y dependiente, el

número de la "tercer variable", el valor inicial y final que toma la variable independiente, el incremento de la variable independiente, número de valores de la "tercer variable" a analizar, valores que toma la tercer variable y el título de la gráfica. Si introdujo un dato erróneo, el programa al final de la introducción de todos los datos le pregunta si estos son correctos, si uno o varios de los datos no son correctos, posicione el cursor en el lugar del valor que se desea corregir, teclee el valor y oprima ENTER para hacer la próxima corrección (si la hay). En la figura 18 se muestra la pantalla en la que se tiene que introducir los datos necesarios para la graficación.

ADICIÓN DE NUEVAS MATERIAS PRIMAS A EL BANCO DE DATOS

El usuario en algún momento puede desear utilizar un poliol u otro compuesto que no esta contenido en el banco de datos. En tal situación, el usuario tiene la facilidad de introducir el nombre del compuesto y sus propiedades moleculares en el banco de datos. Para realizar esto, debe acceder al archivo del tipo de compuesto que se desea introducir (por ejemplo en la primer pantalla del banco de datos oprima el número 6 para abrir el archivo en donde se encuentra la información de los trioles —ver figura 22—), dentro del archivo seleccionado oprima la letra C para introducir la información correspondiente al nuevo compuesto. La información que pide el programa del nuevo compuesto es la que se presenta en la tabla 3 de la descripción del banco de datos.

CORRECCIÓN DE DATOS EN EL BANCO DE DATOS

Si el usuario introdujo un dato erróneo en el banco de datos y lo desea corregir, es necesario que identifique en que número de celda se encuentra el compuesto con el dato erróneo. Para esto usted puede hacer uso de la primera opción del menú del archivo (ver figura 23) si no sabe con precisión el nombre del compuesto. Si sabe el nombre del compuesto, entonces usted puede hacer uso de la segunda opción (ver figura 24). Una vez ya identificado el número de celda de localización del compuesto, oprima la letra D para hacer la(s)

corrección(es) pertinente(s). En la figura 26 se muestra como es corregido un dato en el banco de datos.

SALIDA DE DATOS

En la pantalla apropiada oprima Alt+R para ver los resultados obtenidos por el programa. La salida del programa consiste de los cálculos que caracterizan a la resina alquidálica y a la formulación —para las subrutinas ACIDG y AGDACEIT—, estos datos calculados pueden ser almacenados en un archivo con un nombre que especifica el usuario —el nombre debe tener la extensión TXT— o en caso que no se especifique ningún nombre el programa le asigna un nombre por default —para la subrutina AGDACEIT el nombre del archivo es ALKYDA.TXT, para la subrutina ACIDG el nombre del archivo es ALKYDAG.TXT, para la subrutina FSEGURI el nombre del archivo es ALKYDFS.TXT y para la subrutina de graficación el nombre del archivo por default es ALKYDGR.TXT—, de este archivo el usuario puede tener acceso a la información almacenada de la última corrida realizada en la subrutina.

Para el caso de la subrutina de graficación, dentro de la quinta pantalla, oprima Ctrl+T si desea ver sobre la pantalla los datos tabulados que cálculo el programa (ver figuras 20 y 21) u oprima Ctrl+G si desea ver la gráfica construida a partir de los datos que se tienen tabulados (ver figura 27).

TABLA DE MATERIAS PRIMAS

En la primer pantalla que se muestra de la salida de datos (para las subrutinas ACIDG y AGDACEIT) calculados por el programa (una vez teclado Alt+R), se puede observar una tabla que muestra los nombres de las materias primas usadas, la cantidad de cada una, su funcionalidad, su peso equivalente y el peso de cada una de estas; así como el peso total inicial de los componentes de la formulación. También se incluye el producto de reacción y el agua producida por la esterificación. En las figuras 6 y 10 se muestra esta información.

SALIDA DE DATOS DE LA FORMULACIÓN Y DEL POLÍMERO FINAL

En la segunda pantalla de la salida de datos (de las subrutinas ACIDG y AGDACEIT), se presenta la información de la caracterización de la formulación y del polímero final resultante de la formulación. Los datos calculados por el programa característicos de la formulación son:

Pgc y Pgf, son los puntos de gel predecidos por las ecuaciones de Carothers y Flory-Stockmayer respectivamente.

Ac y Af, son los números de ácido en el punto de gel predecidos por las ecuaciones de Carothers y Flory-Stockmayer respectivamente.

% EX OH, es el porcentaje en exceso de hidroxilo en la formulación.

% EX COOH, es el porcentaje en exceso de carboxilo en la formulación.

Los datos calculados por el programa característicos del polímero final son:

Mn, es el peso molecular promedio en número del polímero.

Mw, es el peso molecular promedio en peso del polímero.

nOH, es el número de hidroxilo final.

L, es el porcentaje en peso del aceite (o ácido graso) en el producto final; también llamada longitud de aceite.

H, es el porcentaje de grupos hidroxilo libres como OH en el producto final.

Pa y Ph, son los grados de avance de la reacción de grupos carboxilo e hidroxilo respectivamente.

DP, es el grado de polimerización promedio en número deducido por la teoría de Flory.

ALFA, es el coeficiente de ramificación deducido por la teoría de Flory.

En las figuras 7 y 11 se muestra la salida de los datos que caracterizan al polímero final (parte izquierda de la pantalla) y a la formulación (parte derecha de la pantalla).

SALIDA DE DATOS DE LA SUBROUTINA FSEGURI

En la última pantalla de esta subrutina se muestran los resultados que arroja el programa. En la parte superior se presentan los nombres de los compuestos presentes en la formulación, la composición original, la calculada por Carothers y la calculada por Flory para cada uno de los constituyentes.

En la parte inferior se muestra la cantidad original en moles de poliol presentes en la formulación, la cantidad en moles calculada por Carothers y la cantidad de poliol calculada por Flory, además se muestra el porcentaje de incremento del poliol con respecto al original que se tenía en la formulación(ver figura 14).

ALMACENAMIENTO DE INFORMACIÓN EN UN ARCHIVO

Si el usuario desea guardar la información calculada por el programa para una formulación específica, es necesario que se encuentre en la pantalla adecuada y presione Ctrl+G —esto solo para las subrutinas ACIDG y AGDACEIT, para la subrutina de graficación debe presionar Ctrl+A—. Una vez realizado lo anterior se le mostrará en la pantalla un mensaje: "Introduzca el nombre del archivo a guardar:" (ver figura 8), por lo que debe de introducir el nombre del archivo con extensión TXT. Si el usuario desea crear el archivo en un subdirectorío dentro de la unidad C, entonces debe especificar el nombre del subdirectorío, por ejemplo: C:\DOS\PRUEBA.TXT. Si el usuario desea crear el archivo en otra unidad diferente a la unidad C, entonces debe especificar la unidad seguida del nombre del archivo a crear, por ejemplo A:\PRUEBA.TXT. Una vez creado el archivo el usuario debe oprimir Alt+R —Ctrl+T para la subrutina de graficación— para grabar la información en el archivo creado, de lo contrario no se grabará información alguna —esta se almacenará en el archivo default creado por ALKYDURA—.

VER ARCHIVOS EXISTENTES

Puede suceder que el usuario no recuerde el nombre del archivo que creó en un tiempo pasado o simplemente desea ver cuantos archivos (archivos creados por medio del programa ALKYDURA con extensión TXT) existen en un subdirectorío o en una unidad. Para esto, en el submenú se muestra una opción: "Ver archivos existentes". Una vez seleccionada esta opción, se le presenta en la pantalla un mensaje "Unidad y nombre del directorio:", el usuario debe introducir la

unidad y directorio, por ejemplo: C:\ALKYDURA. El programa desplegará la siguiente información de cada archivo existente: el nombre del archivo, espacio que ocupa en el disco y, la fecha y la hora en la que fue creado (ver figura 2-B).

VER CONTENIDO DE ARCHIVOS EXISTENTES

El contenido de cada archivo creado por ALKYDURA puede ser visto en una pantalla. Estando en la pantalla adecuada oprima las teclas Ctrl+A; echo lo anterior se le muestra un mensaje "Nombre del archivo:", aquí el usuario debe introducir el nombre del archivo con su extensión. Si el archivo a observar se encuentra en una unidad dentro de un directorio, se debe escribir la unidad, el directorio y el nombre del archivo con su extensión, por ejemplo: A:\UNDIR\PRUEBA.TXT .

El usuario también puede observar el contenido de cada archivo creado (con extensión TXT) en cualquier editor o por el comando TYPE de DOS.

IMPRESIÓN DE DATOS EN ALKYDURA

Si el usuario desea imprimir lo que se tiene presente en la pantalla en uso, debe oprimir la combinación de teclas Shift+Print Screen. Para el caso de la subrutina de graficación si desea imprimir un gráfico solo tiene que oprimir la tecla Print Screen. Esto ultimo si el usuario al entrar a la subrutina GRAFIC especifico que tipo de impresora tiene, de lo contrario no se imprimirá el gráfico.

Si el usuario desea imprimir la información de uno de los archivos que ya creo —un archivo con extensión TXT—, una de las alternativas que puede utilizar es la edición de este archivo con el editor de MSDOS y desde el editor imprimirlo. Otra opción es hacer uso del comando PRINT del sistema operativo, por ejemplo: C:\DOS\PRINT ALKYDA.TXT .

SALIR DEL PROGRAMA

Dentro del submenú oprima ESC, el programa confirma si desea salir, solo oprima la letra S para hacer verdadera la confirmación y regresar al menú principal de ALKYDURA.

Para el caso de la subrutina de graficación solo oprima ESC para salir de la subrutina y regresar al menú principal.

TRATAMIENTO DE ACEITES POR ALKYDURA

En la subrutina AGDACEIT la cantidad de aceite triglicérido en la formulación, es usada para el cálculo del por ciento de aceite en la formulación y la longitud de aceite. ALKYDURA utiliza el por ciento en peso de cada constituyente del aceite para el cálculo del peso molecular promedio del ácido graso, si no se cuenta con esta información en el banco de datos pero se cuenta con el peso molecular promedio del aceite, ALKYDURA utiliza este último valor para realizar los cálculos.

El programa calcula los puntos de gel, exceso de hidroxilo, peso molecular promedio en peso y el grado de reacción de grupos carboxilo e hidroxilo sobre la base del tratamiento del aceite como ácidos grasos y glicerina.

LIMITACIONES DE ALKYDURA

ALKYDURA esta diseñado para caracterizar y formular resinas alquidálicas que estén compuestas por dos monoácidos —ya sea un monoácido aromático y/o un ácido graso—, por dos diácidos —puede ser un diácido y/o un diácido anhídrido— y por mezclas de un diol, un triol y/o un tetraol. Aunque ALKYDURA puede aceptar polioles con funcionalidad mayor que tres, el cálculo del porcentaje de grupos hidroxilo libres en el polímero final será erróneo.

La subrutina de graficación esta limitada al análisis o formulación de resinas que estén compuestas por ácidos grasos.

El programa no es capaz de calcular la cantidad de cada materia prima en función de los parámetros finales deseados.

Una limitación en general que tiene el programa, es, que este no acepta mezclas de algunas materias primas, por ejemplo mezclas de aceite con ácido graso.

FORMULACIÓN UTILIZANDO LA SUBROUTINA DE GRAFICACIÓN

En ALKYDURA se pueden hacer formulaciones "en un menor tiempo" utilizando la subrutina de graficación. Los parámetros que pueden ser especificados, dependen de las posibilidades de combinación que ofrece la subrutina de graficación (ver tabla número 4).

Tabla 4

Variable dependiente	Variable independiente	Tercer variable
Mn ----->	A1,R1,A2,R2,P2,P3,P4	A1,R1,A2,R2,P2,P3,P4
nH ----->	A <----->	A1,R1,A2,R2,P2,P3,P4
L ----->	A <----->	A1,R1,A2,R2,P2,P3,P4
DP ----->	Pa	A1,R1,A2,R2,P2,P3,P4
Mn ----->	DP	A1,R1,A2,R2,P2,P3,P4
Mn ----->	A	A1,R1,A2,R2,P2,P3,P4
H ----->	A <----->	A1,R1,A2,R2,P2,P3,P4

Nota: la flecha con doble sentido indica que la variable independiente puede actuar también como "tercer variable" o viceversa

USO DE ALKYDURA

HACER UNA SIMPLE CARACTERIZACIÓN

El usuario puede introducir al programa los datos de una dada formulación, observar los cálculos que arroja el programa de la caracterización de la formulación y, si el usuario lo desea, puede almacenar la información calculada en un archivo. En las figuras 4,5,6 y 7 se muestra un ejemplo de uso del programa en una simple caracterización de una resina constituida por los siguientes compuestos:

Trimetilolpropano	4.34 moles
Ácido adípico	4.02 moles

Ácido láurico 1.46 moles

a un número de ácido final de 15.2.

FORMULACION DE RESINAS

El usuario puede usar el programa como una herramienta para la formulación de nuevas resinas. Puede introducirse al programa y experimentar con una primera formulación, diferentes niveles de materias primas y números de ácido (estando en la pantalla de resultados solo hay que oprimir Ctlr+D para cambiar una o varias de las cantidades de materias primas y número de ácido, para después solo oprimir Alt+R para ver los resultados), hasta obtener la formulación con las características deseadas (el usuario puede almacenar los datos calculados en esta formulación en un archivo y posteriormente observarlos en una pantalla o imprimirlos). Si con las materias primas introducidas anteriormente no se alcanzan las características deseadas de la formulación, entonces el usuario puede reintroducir otras nuevas materias primas oprimiendo Ctrl+C estando dentro de la pantalla de resultados. Esto hasta que los requerimientos deseadas sean obtenidas.

FORMULACIÓN UTILIZANDO UNA PROPORCIÓN MÁS SEGURA DE POLIOL

Puede suceder que la resina formada por una cierta formulación, gele a un número de ácido final deseado. En dado caso, el usuario puede introducir al programa ALKYDURA (subrutina FSEGURI), los datos de la formulación concebida y estimar que cantidad de polioliol es necesaria para que la resina no gele (al número de ácido final introducido). En la figura 4, 12 y 14 se muestra un ejemplo de cálculo en esta subrutina.

FORMULACIÓN UTILIZANDO LA SUBROUTINA DE GRAFICACIÓN

En la subrutina de graficación se pueden analizar tres parámetros (que caracterizan a la formulación y a la resina) simultáneamente. Por ejemplo uno puede analizar el efecto de la longitud de aceite —que esta en función de la cantidad de ácido graso en la formulación— y el porcentaje de grupos hidroxilo libres sobre el peso molecular a un determinado porcentaje de exceso de hidroxil en la formulación —el porcentaje de grupos hidroxilo libres y el

porcentaje de grupos hidroxilo en exceso, están en función de la cantidad de poliol en la formulación—.

Si el usuario desea obtener una resina caracterizada por ciertos parámetros ya establecidos, solo debe introducir al programa ALKYDURA (subrutina de graficación) los números de moles de cada uno de los componentes y el número de ácido final que desea, seleccionar las variables a analizar y graficar los resultados obtenidos. Si los parámetros que calcula el programa (que se muestran en la opción Tabular o en una forma gráfica en la opción ver gráfica) no son los deseados, entonces hay que modificar uno o varios de los valores de los moles de los compuestos y volver a graficar (con solo oprimir Ctrl+G), esto hasta que se obtenga la resina con los parámetros finales deseados.

Una vez obtenida la resina deseada, si el usuario quiere obtener el valor de los demás parámetros de la caracterización, es necesario que introduzca los valores de los moles de cada compuesto y el número de ácido final al programa ALKYDURA (subrutina ACIDG). En las figuras de la 16 a la 21 se muestra la última corrida para un ejemplo dado utilizando la subrutina de graficación. En este ejemplo se pide que se obtenga una resina conformada para altos sólidos constituida por los siguientes compuestos: ácido sebásico, ácido linoléico, 1,6 hexanodiol y trimetilolpropano. Las especificaciones son:

33% L ≥45%

60% nH ≥80

1100% Mn ≥1500

Número de ácido = 10

Esta forma de proceder para formular resinas puede reducir el tiempo de utilización del programa para obtener una resina con ciertos parámetros finales deseados.

NOTAS SOBRE LOS DATOS CALCULADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN Y DEL POLÍMERO FINAL

En los cálculos el programa asume igual reactividad de todos los grupos similares —grupos carboxilos e hidroxilos— reactivos. El programa solo toma en cuenta la reacción de esterificación y los factores como pérdidas de

reactivos por causas físicas no son considerados. Debido a lo anterior los cálculos realizados por ALKYDURA no predicen con un alto grado de exactitud las propiedades del polímero, pero estos pueden ser de gran utilidad para la formulación de nuevas resinas.

El cálculo de la longitud de aceite y el porcentaje de grupos hidroxilo libres están basados sobre el producto final.

DESCRIPCIÓN DEL BANCO DE DATOS

El banco de datos cuenta con ocho archivos que contienen las propiedades moleculares de los compuestos que utiliza ALKYDURA; los archivos son:

- 1: Aceites
- 2: Anhídridos
- 3: Monoácidos
- 4: Diácidos
- 5: Ácidos grasos
- 6: Dioles
- 7: Trioles
- 8: Tetraoles

Para abrir el archivo, el usuario debe presionar el número que le corresponde al archivo.

Los datos que se tienen almacenados de cada compuesto en el banco de datos se describen en la siguiente tabla:

Tabla 5

Dato almacenado	Descripción
Nombre	Nombre del compuesto (22 caracteres máximo)
Clave	Clave de identificación del compuesto (4 caracteres máximo)
f	Funcionalidad del compuesto (ALKYDURA acepta funcionalidades diferentes a números enteros)
PM	Peso molecular del compuesto
% de ácidos grasos	Es el porcentaje en peso de cada uno de los ácidos grasos constituyentes del aceite (solo para el archivo de aceites)

En cada archivo existe un submenú con diferentes opciones (ver figura 12):

- A: Leer archivo completo
- B: Búsqueda rápida
- c: Grabar información
- D: Corregir registro
- E: Cambiar un compuesto de celda

El usuario debe presionar la letra correspondiente para ejecutar la opción deseada.

Presione la letra "A", para ver en una forma secuencial (se despliegan los datos de un compuesto por pantalla) los datos de cada compuesto; así como el número de celda en la cual se encuentran almacenados.

Presione la letra "B", para ver en una forma corrida (en una sola pantalla) la celda y el nombre del compuesto que se encuentra almacenado en esa celda. Esta opción es de utilidad cuando se desea ver —en una forma rápida— que compuestos existen en el archivo y su celda que le corresponde a cada uno.

Presione la letra "C" para introducir los datos de un nuevo compuesto. Los datos que debe introducir son los que se presentaron en la tabla No. 3.

Presione la letra "D" para hacer correcciones de los datos almacenados de cada compuesto. Una vez seleccionada esta opción, se mostrará un menú que contiene dos opciones de corrección de datos.

- A: Corregir todos los datos
- B: Corregir un dato

Presione la letra "A" para corregir todos los datos de un compuesto almacenado en el banco de datos.

Presione la letra "B" para corregir solo un valor de los datos de un compuesto almacenado en el banco de datos.

En cada una de las dos opciones descritas arriba, el programa pedirá el número de la celda en la cual se encuentra la información del compuesto que se desea corregir; después desplegará en la pantalla los datos almacenados del compuesto antepuestos por un número (clave).

- 1: Nombre
- 2: Clave
- 3: f
- 4: PM

El usuario debe seleccionar el dato que desea corregir oprimiendo el número que le corresponde.

Presione la letra "E" para copiar la información de un compuesto contenida en una celda a otra celda. Una vez seleccionada esta opción, el programa pedirá que se le introduzca la celda origen y la celda destino a la cual se desea copiar los datos del compuesto. Cabe mencionar que esta opción copia —no los mueve de la celda origen a la celda destino— los datos almacenados en una celda a otra.

El banco de datos cuenta con 89 compuestos, repartidos en los ocho archivos existentes. Los compuestos almacenados se muestran a continuación:

COMPUESTOS CONTENIDOS EN EL BANCO DE DATOS DE ALKYDURA

***** ACEITES Y GRASAS*****

CELDA	NOMBRE	CLAVE
<0>	A. DE COCO	COA
<1>	A. DE MAIZ	MA
<2>	A. DE SEM. DE ALGODON	SAA
<3>	A. DE LINAZA	LIA
<4>	A. DE OLIVA	OA
<5>	A. DE CACAHUATE	CAA
<6>	A. DE SOYA	SOA
<7>	A. DE MANT. DE CACAO	MCA
<8>	A. DE SEM. DE AMAPOLA	SAA
<9>	A. DE SEM. DE CAUCHO	CAUA
<10>	A. DE CANA DE AZUCAR	CDAA
<11>	A. DE NUEZ NEGRO	NUNA
<12>	A. DE PALMA	PAA
<13>	A. DE RICINO DESHIDRATADO	RDA

***** ANHIDRIDOS *****

CELDA	NOMBRE	CLAVE
<0>	ANH. FTALICO	PA
<1>	ANH. CLORENDICO	HET
<2>	ANH. MALEICO.	AMLI
<3>	ANH. SUCCINICO.	ASCN

***** MONOÁCIDOS *****

CELDA	NOMBRE	CLAVE
<0>	BENZOICO	BEN

<1> P-TER-BUTILBENZOICO PTBB

***** DIÁCIDOS *****

CELDA	NOMBRE	CLAVE
<0>	AC. ISOFTALICO	IPA
<1>	AC. ADIPICO	AA
<2>	AC. SEBACICO	SA
<3>	AC. AZELAICO	AZA
<4>	AC. CLORENDICO	CA
<5>	AC. FUMARICO	FUA
<6>	AC. SUCCINICO	SUA
<7>	AC. DIGLICOLICO	DIA
<8>	AC. TEREFTALICO	TFA
<9>	AC.5-T-BUTILISOFTALICO	5TBIA
<10>	AC.2,6-NAFTALENODICARBOXI	26NDCA

***** ÁCIDOS GRASOS *****

CELDA	NOMBRE	CLAVE
<0>	ACIDO GRASO(GENERAL)	FA
<1>	AC. CAPROICO	CA
<2>	AC. CAPRILICO	CAA
<3>	AC. CAPRICO	CAPA
<4>	AC. LAURICO	LA
<5>	AC. LAUROLEICO	LAA
<6>	AC. MIRISTICO	MA
<7>	AC. MIRISTOLEICO	MIA
<8>	AC. PALMITICO	PAA
<9>	AC. PALMITOLEICO	PALA
<10>	AC. ESTEARICO	EA
<11>	AC. OLEICO	OA
<12>	AC. RICINOLEICO	RA
<13>	AC. LINOLEICO	LA
<14>	AC. LINOLENICO	LINA
<15>	AC. ELEOSTEARICO	ELOA
<16>	AC. LICANICO	LICA
<17>	AC. ARACIDICO	ARA
<18>	AC. GADOLEICO	GAA
<19>	A.G DE A. DE LINAZA	LOFA
<20>	A.G DE A. DE SOYA	SOFA
<21>	A.G DE A. DE COCO	COFA
<22>	A.G DE A. DE RICINO	ROFA
<23>	A.G DE TALL OIL	TOFA
<24>	A.G DE SEM. DE ALGODON	FASA
<25>	A.G DE A. DE OLIVA DES.	ODFA
<26>	AC. PELARGONICO	PELA

***** DIOLES *****

CELDA	NOMBRE	CLAVE
<0>	ETILENGLICOL	EG
<1>	NEOPENTILGLICOL	NPG
<2>	1,4-BUTANODIOL	BD
<3>	1,6-HEXANODIOL	HD
<4>	TRIMETILPENTANODIOL	TPD
<5>	1,4-CYCLOHEXANODMET.	CHDM
<6>	PROPILENGLICOL	PG
<7>	TRIELENGLICOL	TEG
<8>	1,3-BUTILENGLIC.	BG
<9>	DIPROPILENGLICOL	DPG
<10>	PENTANODIOL	PD
<11>	HEXILENGLICOL	HE
<12>	DIETILENGLICOL	DEG
<13>	1,3-PROPANODIOL	13PD
<14>	1,3-BUTANODIOL	13BD

***** TRIOLES *****

CELDA	NOMBRE	CLAVE
<0>	GLICERINA	G
<1>	GLICERINA (99%)	G99
<2>	GLICERINA (95%)	G95
<3>	TRIMETILGLPROPANO	TMP
<4>	TRIMETILOLETANO	TME
<5>	TRIS (HIDROXIETIL) ISOCIANURATO THI	

***** TETRAOLES *****

CELDA	NOMBRE	CLAVE
<0>	PENTAERITRITOL	PE
<1>	PENTAERITRITOL G"A"	PE-A
<2>	PENTAERITRITOL G"B"	PE-B
<3>	METILGLUCOSIDO	MGS
<4>	D. PENTAERITRITOL	DPE
<5>	DIGLICEROL	DG
<6>	SORBITOL	S

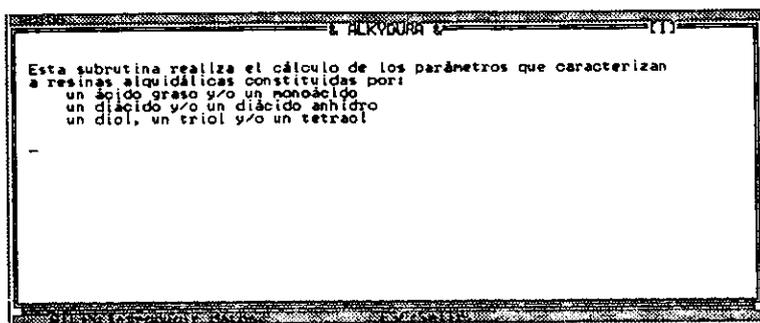


Figura 3: Primer pantalla de la subrutina ACIDG.

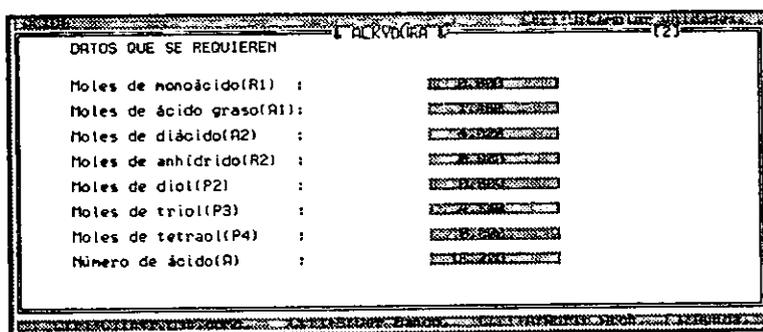


Figura 4. Entrada de datos : cantidad de cada uno de los constituyentes y número de ácido.

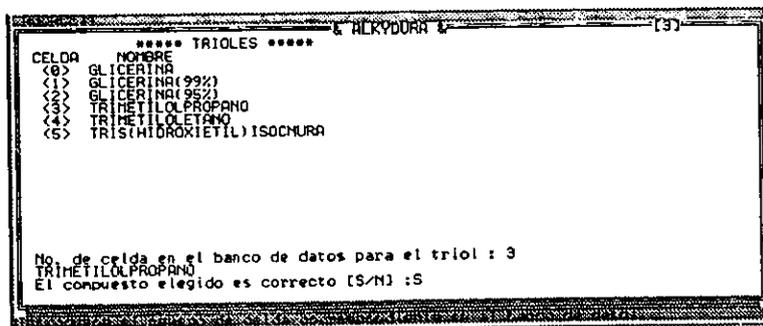


Figura 5. Entrada de datos: número de la celda de cada compuestos en el banco de datos.

ALKYDURA 6					
RESINA / TRIMETILOLPROPANO // AC. ADIPICO / AC. LAURICO					
MATERIA PRIMA USADA					
NOMBRE	MOLES	FUN.	EGUIV.	PESO EQUIV.	PESO
TRIMETILOLPROPANO	4.34	3.0	13.02	44.70	581.99
AC. ADIPICO	4.02	2.0	8.04	73.10	587.72
AC. LAURICO	1.46	1.0	1.46	200.31	292.45
					1462.17 g

CALCULO DEL PRODUCTO DE REACCION	
PESO DE LA RESINA	==== 1297.50 g
AGUA DE REACCION	==== 164.67 g
PESO DE LA RESINA	==== 2.860 lb
AGUA DE REACCION	==== 0.363 lb

Figura 6: Salida de datos de ACIDG: Tabla de materias primas y producto final.

ALKYDURA 6					
DATOS GENERALES DE LA RESINA Y DE LA FORMULACION					
Pa	==== 0.9630	% EX OH	==== 37.05	R	==== 15.20
Ph	==== 0.7026	AD	==== 9.50	Ro	==== 364.49
Pt	==== 1932.00	ADf	==== 13.02		
L	==== 22.54	ADc	==== 0.6999		
nH	==== 167.39	ADf	==== -13.68		
nv	==== -3558.00	ADf	==== 40.00		
OP	==== 14.6229				
ALFA	==== 0.6991				

Figura 7: Salida de datos de ACIDG: parámetros que caracterizan al polimero y a la formulación.

Introducir el nombre con extensión: .TXT
Ejemplo: C:\CALCULO.TXT

Nombre del archivo a guardar(12 caracteres máximo):PROBE1.TXT

Figura 8: Crear un archivo: despues de oprimir Ctlr+G aparece la información que se muestra en la figura.

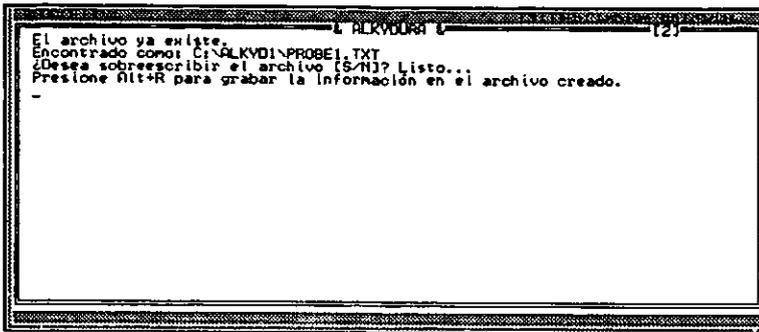


Figura 9: Crear un archivo: Si el nombre del archivo a crear ya existía y sobrescribo el archivo, aparece la información que se muestra en la figura.

```

L ALKYDURA 1 (5)
MATERIA PRIMA USADA:
-----
NOMBRE          MOLES  FUN.  EQUIV.  PESO EQUIV.  PESO
TRIMETILOLPROPANO  4.34   3.0   13.02   44.70        581.99
AC. ADIPICO        4.02   2.0   8.04    73.10        587.72
A. DE COCO        1.46   0.0   0.00    0.00         961.08
-----
                                         2130.79 g

CALCULO DE PRODUCTO DE REACCION:
-----
PESO DE LA RESINA == 1992.79 g
AGUA DE REACCION  == 138.00 g
PESO DE LA RESINA == 4.993 lb
AGUA DE REACCION  == 0.304 lb
  
```

Figura 10. Salida de datos de AGDACEIT: tabla de materias primas y producto final.

```

L ALKYDURA 1 (6)
% DE ACIDO GRASO EN: A. DE COCO
LAURICO == 45.50  MIRISTICO == 18.00  PALMITICO == 10.50
ESTEARICO == 2.30  PALMITOLEICO == 0.40  OLEICO == 7.50
LINOLEICO == 0.00  LINOLENICO == 0.00

DATOS GENERALES DE LA RESINA Y DE LA FORMULACION
-----
Pa == 0.9536  % EX OH == 48.10  A == 15.20
Ph == 0.6807  EB == 15.42  O1 (FA) == 219.42
Pn == 846.00  Pof == 7.46  O1 == 43.00
P == 48.00  Ppc == 1.0402  Ac == 327.00
PnH == 1.67  Pp == 1.1433
PnH == 155.00  Pp == -47.56
PnH == 2841.00  Pp == -13.79
OP == 6.0213
ALFA == 0.5443
  
```

Figura 11. Salida de datos de AGDACEIT: parámetros que caracterizan al polímero y a la formulación.

```

      "ALKYDURA"
No. de celda en el banco de datos para el triol : 3
TRIMETILOLPROPANO
El compuesto elegido es correcto [S/N] :
No. de celda en el banco de datos para el diácido : 1
AC. ADÍPICO
El compuesto elegido es correcto [S/N] :

De acuerdo a lo que se tenga en la formulación
Introduzca: número (1) - ácido graso
              (2) - aceite           1
No. de celda para el ácido graso : 1
AC. LAURICO
El compuesto elegido es correcto [S/N] :

Triol (P3) : 6   Tetrol (P4) : 7
Introduzca el número del alcohol que se tiene: 6
  
```

Figura 12. Entrada de datos FSEGURI: número de celda de cada compuesto en el banco de datos.

```

      "ALKYDURA"
SISTEMA: /TRIMETILOLPROPANO//AC. ADÍPICO/AC. LAURICO/
RESULTADOS
NOMBRE           COMP.ORIG.  COMP.FLORY  COMP.CAROTHERS
TRIMETILOLPROPANO  0.4420     0.4606     0.4744
AC. ADÍPICO       0.4094     0.3957     0.4075
AC. LAURICO       0.1487     0.1437     0.1400

COMPARACION DE LAS DOS CORRECCIONES
Moles de TRIMETILOLPROPANO  Originales  Flory      Carothers
Incremento requerido (%)    -          7.8502    1.0352
  
```

Figura 14. Salida de datos de FSEGURI: composiciones de cada compuestos presente en la formulación y porcentaje de incremento de poliol.

Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Química C.B. México D.F. 1998	"ALKYDURA" Caracterización de resinas Alquílicas
---	--

"ALKYDURA" SUBROUTINA DE GRAFICACION

¿Imprimirá gráficos?
 Seleccione: [S,N]? S

Que tipo de impresora tiene:
 1: IBM Personal Computer Color Print
 2: Hewelett-Packard
 3: Laser Jet Hewelett-Packard
 4: Otra
 Seleccione: [1,2,3,4]?_

Figura 15. Subrutina de graficación (GRAFIC).

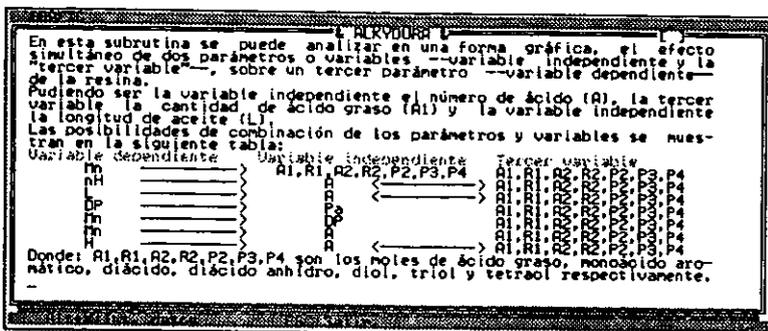


Figura 15-B. Subrutina de graficación (GRAFIC): primer pantalla.

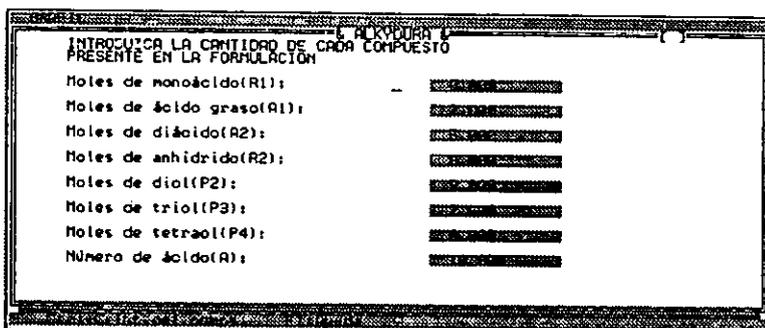


Figura 16. Entrada de datos de GRAFIC: cantidad de cada uno de los compuestos y número de ácido.

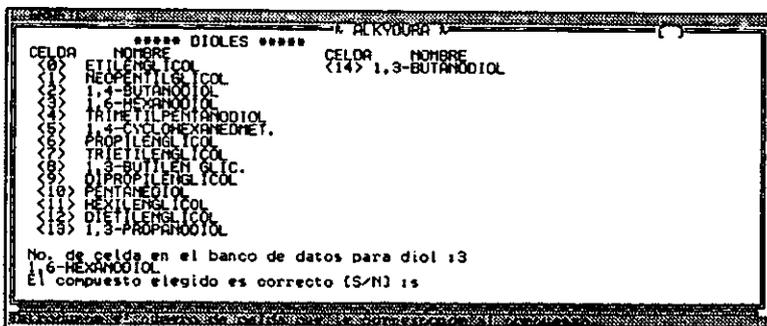


Figura 17. Entrada de datos de GRAFIC: número de celda de cada compuesto en el banco de datos.

***** DIACIDOS *****

CELDA	NOMBRE	CLAVE
<0>	AC. ISOFALICO	IFA
<1>	AC. ADIPICO	ADA
<2>	AC. SEBACICO	SA
<3>	AC. AZELAICO	AZA
<4>	AC. CLORIDICO	CLA
<5>	AC. FURFURICO	FFA
<6>	AC. SUCCINICO	SUA
<7>	AC. DIGLICOLICO	DIA
<8>	AC. TEREFTALICO	TFA
<9>	AC. 5-T-BUTILISOFALICO	STBIA

Figura 24. Banco de datos: segunda opción (B) del submenú del archivo de Diácidos.

A: CORREGIR TODOS LOS DATOS
 B: CORREGIR UN DATO

Presione "A" si desea corregir todos los datos de un compuesto contenido en una celda. Los datos que debe introducir son: nombre del compuesto, clave de identificación, funcionalidad, y su peso molecular.

Presione "B" si desea corregir solo un dato, ya sea el nombre del compuesto, su clave, su funcionalidad o su peso molecular.

_

Figura 25. Banco de datos: cuarta opción (D) del submenú de cualquier archivo.

CELDA # 3

1: NOMBRE: AC. AZELAICO
 2: CLAVE: AZ
 3: f. i. 2.00
 4: PMD: 376.48
 CLAVE DEL VALOR A CORREGIR 2
 CLAVE: AZA

Figura 26. Banco de datos: corrección de la clave de identificación del compuestos.