

156



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ESMALTE ESTIRENADO DE SECADO RAPIDO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

OSCAR TORREBLANCA CRUZ



MEXICO, D. F.

279143

2000



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: Marco Antonio Uresti Maldonado

Vocal: Jesús Gracia Fadrique

Secretario: Carlos Guzmán de las Casas

1er. Suplente: Luis Miguel Trejo Candelas

2º. Suplente: Maria Guadalupe Lemus Barajas

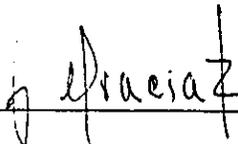
Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Superficies.

Facultad de Química, departamento de Física y Química Teórica.

Centro de Investigación en Polímeros. Grupo COMEX.

Asesor del Tema:



Dr. Jesús Gracia Fadrique

Sustentante:



Oscar Torreblanca Cruz

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Química por la oportunidad que me otorgó al formarme como ingeniero químico y a los valiosos conocimientos que de ella obtuve.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por su valioso apoyo y orientación durante mi trabajo de tesis en el laboratorio de superficies.

Al Centro de Investigación en Polímeros por el otorgamiento de la beca para realizar este trabajo y al acceso a sus instalaciones y equipos.

A todos mis profesores de la facultad y en especial al Ing. Alejandro Anaya, ya que con sus valiosos conocimientos he logrado formarme como Ingeniero Químico.

A mis padres con todo cariño les dedico esta tesis por todo el amor, apoyo y confianza que depositaron en mí y sobre todo el esfuerzo realizado para que pudiera concluir mis estudios profesionales. Gracias nuevamente por los momentos más difíciles en donde necesité su apoyo y su entusiasmo y por estar conmigo en todo momento.

A ti Yenín, por tu inmenso cariño, apoyo y confianza, por todo los momentos que compartimos juntos durante mi carrera y sobre todo por el apoyo en los momentos más difíciles en los que necesité de tu ayuda. Muchísimas gracias.

A mis hermanos Omar y Octavio por su apoyo y comprensión.

A mis amigos del laboratorio de superficies: Yenín, Lupita, Ceci, Lulú, Alex, Mauricio, Víctor, Juan Manuel y Efrén por todo el tiempo que pasamos y convivimos juntos. Gracias.

A mis amigos de la carrera: Yenín, José, Fernando, Mirian, Neri, Pacheco y a todos cuyos nombres no recuerdo, por su valioso apoyo durante mi carrera profesional. Gracias.

A mi amigo José Fernando por todos los momentos que pasamos juntos en el
INHUMYC

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES	2
1 Antecedentes históricos de los polímeros	2
2 Reología	3
3 Peso molecular	5
CAPÍTULO I	10
<i>Fisicoquímica</i>	
1.1 Termodinámica de soluciones poliméricas	10
1.1.1 Soluciones ideales	12
1.1.2 Tipos de mezclas	17
1.2 Solubilidad y soluciones de polímeros	18
1.2.1 Solubilidad	18
1.2.2 Soluciones de polímeros	18
1.3 Parámetro de solubilidad	20
1.3.1 Contribuciones a la energía cohesiva	24
1.3.1.1 Polaridad	24
1.3.1.2 Puentes de hidrógeno	28
1.3.2 Correlación de solubilidad multidimensional	30
1.4 El parámetro de interacción de Flory Huggins	35
1.4.1 Desviaciones de la idealidad	43
CAPÍTULO II	44
<i>Polímeros</i>	
2.1 El poliestireno en México	44
2.2 Disponibilidad del poliestireno expandido en el mercado	45
2.3 Estructura. Propiedades físicas y químicas	47
2.4 Métodos de polimerización	50
2.4.1 Polimerización en masa	50
2.4.2 Polimerización en suspensión	51
2.5 Principales usos del poliestireno	52

CAPÍTULO III 53

Recubrimientos

3.1 Lacas, barnices y esmaltes	53
3.1.1 Tipos de resinas sintéticas	55
3.2 Métodos de prueba	57

CAPÍTULO IV 61

Desarrollo experimental

4.1 Experimento 1. Solubilidad del poliestireno en diversos disolventes	61
4.1.1 Material y sustancias	63
4.1.2 Diseño experimental	63
4.1.3 Procedimiento	64
4.2 Experimento 2. Reología del poliestireno en solventes puros y mezcla de disolventes	65
4.2.1 Material y sustancias	65
4.2.2 Diseño experimental	66
4.2.3 Procedimiento	68
4.3 Experimento 3. Medición del peso molecular por viscosimetría	68
4.3.1 Material y sustancias	68
4.3.2 Diseño experimental	69
4.3.3 Procedimiento	69
4.4 Experimento 4. Formación de película	70
4.4.1 Material y sustancias	70
4.4.2 Diseño experimental	70
4.4.3 Procedimiento	70
4.5 Experimento 5. Efecto de modificadores en formación de película. Formulación de una laca	71
4.5.1 Material y sustancias	71
4.5.2 Diseño experimental	72
4.5.3 Procedimiento	72
4.6 Experimento 6. Dispersión de dióxido de titanio y extendedores. Formulación de un esmalte	73
4.6.1 Material y sustancias	73
4.6.2 Diseño experimental	74
4.6.3 Procedimiento	74
4.7 Experimento 7. Propiedades físicas y reológicas de la película resultante	77

4.7.1 Brillo	78
4.7.1.1 Material y sustancias	78
4.7.1.2 Diseño experimental	78
4.7.1.3 Procedimiento	78
4.7.2 Resistencia al agua y disolventes	79
4.7.2.1 Material y sustancias	79
4.7.2.2 Diseño experimental	79
4.7.2.3 Procedimiento	79
4.7.3 Nivelación y colgado	80
4.7.3.1 Material y sustancias	80
4.7.3.2 Diseño experimental	80
4.7.3.3 Procedimiento	80
4.7.4 Poder cubriente	81
4.7.4.1 Material y sustancias	81
4.7.4.2 Diseño experimental	81
4.7.4.3 Procedimiento	81
4.7.5 Adhesión y flexibilidad	81
4.7.5.1 Material y sustancias	81
4.7.5.2 Diseño experimental	82
4.7.5.3 Procedimiento	82
4.7.6 Estabilidad térmica	82
4.7.6.1 Material y sustancias	82
4.7.6.2 Diseño experimental	83
4.7.6.3 Procedimiento	83
4.7.7 Intemperismo acelerado	83
4.7.7.1 Material y sustancias	83
4.7.7.2 Diseño experimental	84
4.7.7.3 Procedimiento	84
4.8 Experimento 8. Tiempos de secado	84
4.8.1 Material y sustancias	84
4.8.2 Diseño experimental	85
4.8.3 Procedimiento	85
4.9 Aplicaciones en madera y metal	85
4.9.1 Material y sustancias	85
4.9.2 Diseño experimental	86
4.9.3 Procedimiento	86

CAPÍTULO V

87

Resultados y análisis

5.1 Obtención de un diagrama ternario para el sistema poliestireno-mezcla uno-mezcla dos	87
5.2 Obtención del peso molecular por viscosimetría	88

5.3	Análisis del comportamiento reológico en función del esfuerzo de corte y la concentración del polímero	92
5.4	Demanda de dispersante y efecto en la viscosidad	93
5.5	Efecto sobre la velocidad de evaporación al adicionar un retardador	95
5.6	Evaluación de las propiedades físicas y reológicas de la película resultante	96
5.6.1	Brillo	96
5.6.2	Resistencia al agua y disolventes	97
5.6.3	Nivelación y colgado	97
5.6.4	Poder cubriente	97
5.6.5	Adhesión y flexibilidad	98
5.6.6	Estabilidad térmica	98
5.6.7	Intemperismo acelerado	98
5.7	Comparación de propiedades físicas del producto con un recubrimiento comercial	99
5.8	Evaluación de costo del producto & recubrimientos con propiedades similares	100
5.9	Diagrama de flujo de proceso	101
5.9.1	Condiciones de límite de batería para materias primas	101
5.9.2	Condiciones de límite de batería para productos	102
5.9.3	Filosofía del proceso	102
CAPTULO VI		105
	<i>Conclusiones y recomendaciones</i>	
6.1	Conclusiones	105
6.2	Recomendaciones para aplicaciones sobre madera	106
6.3	Referencias bibliográficas	107
Apéndice A.	Diagramas ternarios	110
Apéndice B.	Tablas de constantes físicas polímero-disolventes	112
Apéndice C.	Tablas y gráficas de viscosidad en función del esfuerzo de corte	114
Apéndice D.	Normas ASTM	133

Glosario de términos y abreviaturas

a_i	= actividad del componente i
a_k	= actividad del componente k
A	= energía libre de Helmholtz
A_i	= capacidad de aceptar protones
A_{12}	= intercambio de energía cohesiva
C_{ij}	= energía de cohesión por dispersión
C	= número de componentes
d	= fracción debido a fuerzas de dispersión
d_i	= fracción de energía debido a fuerzas de dispersión del componente i
D	= polidispersidad
D_i	= capacidad de donar protones
\overline{M}	= peso molecular en g/gmol
\overline{M}_n	= peso molecular promedio en número en g/gmol
\overline{M}_v	= peso molecular viscosimétrico en g/gmol
\overline{M}_w	= peso molecular promedio en peso en g/gmol
f_d	= coordenada triangular por dispersión
f_h	= coordenada triangular por puente de hidrógeno
f_p	= coordenada triangular por polaridad
F	= número de grados de libertad del sistema
F_m	= constante de atracción molar
G	= energía libre de Gibbs
\overline{G}_i	= energía libre de Gibbs molar parcial del componente i
\overline{G}_i^0	= energía libre de Gibbs molar parcial en el estado estándar
ΔG_{mez}	= cambio de energía de Gibbs de mezclado
H	= entalpía
\overline{H}_i	= entalpía molar parcial del componente i
ΔH_{mez}	= cambio de entalpía de mezclado
K_i	= factor de ajuste para el componente i
Q_{rev}	= calor reversible
n_i	= número de moles del componente i
n_k	= número de moles del componente k
p	= fracción polaridad
p_i	= fracción de energía potencial del componente i
p_f	= fracción de energía potencial total debido a fuerzas dipolo-dipolo
P	= presión
P_i	= presión parcial del componente i en la solución

P_i^0	= presión de vapor del componente i puro
R	= constante universal de los gases
S	= entropía
\bar{S}_i	= entropía molar parcial del componente i
ΔS_{mez}	= cambio de entalpía de mezclado
T	= temperatura
U	= energía interna del sistema
ΔU^v	= energía de vaporización total
v_x	= velocidad en la dirección x
V	= volumen
\bar{V}	= volumen molar de la mezcla
\bar{V}_i	= volumen molar del componente i
ΔV_{mez}	= cambio de volumen de mezclado
W	= trabajo efectuado o recibido por el sistema
%W	= por ciento en peso
x_i	= fracción mol del componente i

Letras griegas

γ_i	= coeficiente de actividad del componente i
Γ	= parámetro del puente de hidrógeno
Γ_i	= parámetro del puente de hidrógeno para el componente i
δ	= parámetro de solubilidad en $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$
δ_i	= parámetro de solubilidad del componente i en $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$
δ_d	= parámetro de solubilidad debido a las fuerzas de dispersión en $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$
δ_h	= parámetro de solubilidad debido al puente de hidrógeno en $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$
δ_p	= parámetro de solubilidad debido a la polaridad en $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$
η	= parámetro de energía cohesiva entre moléculas similares en cal/cm^3
η_{exp}	= viscosidad específica
η_{red}	= viscosidad reducida
$[\eta]$	= viscosidad intrínseca en g/dL
θ	= índice del puente de hidrógeno
λ	= parámetro de solubilidad no polar en $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$
λ_i	= parámetro de solubilidad no polar del componente i en $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$
μ	= momento dipolar en debyes
μ_i	= potencial químico del componente i
μ_i^0	= potencial químico en el estado estandar del componente i

$\mu, (liq)$	= potencial químico del líquido
$\mu, (vap)$	= potencial químico del vapor
μ_v	= viscosidad en centipoises
π	= presión osmótica
τ	= parámetro de solubilidad polar en $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$
τ_i	= parámetro de solubilidad polar del componente i en $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$
τ_{yx}	= esfuerzo de corte en la dirección y x
ϕ	= número de fases presentes en el sistema
ϕ_i	= fracción volumen del componente i
φ	= parámetro de inducción empírica
χ	= parámetro de interacción de Flory-Huggins

Abreviaturas

<i>P/B</i>	= relación de sólidos de pigmento a sólidos en la resina
<i>PVC</i>	= contenido en volumen de pigmento en % en volumen
<i>VOC</i>	= compuestos volátiles orgánicos en g/L
<i>RPM</i>	= revoluciones por minuto

Subíndices

1	= disolvente
2	= polímero

Introducción

El poliestireno expandido es uno de los materiales más comunes en la industria del empaque de artículos electrodomésticos, electrónicos, en la industria automotriz y de la construcción. En la industria de la construcción se emplea como formador de estructuras, aislante térmico y acústico. Mucho de este empaque se desecha como desperdicio, el cual se puede adquirir a un precio muy bajo.

La mayoría de los polímeros que se sintetizan no se degradan fácilmente. Tal es el caso del poliestireno, la ruptura de sus enlaces por acción de las condiciones naturales es un proceso lento, permitiendo así la acumulación de este material.

El presente trabajo de tesis contempla la reutilización del poliestireno expandido -comúnmente llamado unicel-, obtenido a partir de desechos industriales, urbanos o domésticos destinado a la producción de un esmalte y laca de secado rápido para madera; también se contempla un análisis de las propiedades físicas y de resistencia de la película. Se evalúa el costo de la materia prima para la obtención del esmalte formulado comparándolo con un esmalte alquidálico comercial.

Finalmente, se presenta un diagrama de flujo que indique la secuencia del proceso de fabricación del esmalte y lacas estirenadas, así como las condiciones de las materias primas y de los productos.

Antecedentes

Antecedentes históricos de los polímeros

El término *polímero* (del griego: *poli*: muchos y *mero*: unidad) significa: molécula constituida por la repetición de una unidad más simple, también llamada *unidad constitutiva*. Una *unidad constitutiva* es el eslabón más simple de una gran cadena, la cual se repite para formar una molécula mayor con diferentes propiedades físicas y químicas. A ésta gran cadena se le denomina comúnmente macromolécula.

Hasta los años 30, las diversas industrias que dependían de los materiales poliméricos crecieron independientemente, basándose en los materiales naturales o materiales naturales modificados. Éstas se pueden clasificar en: hules, plásticos, fibras, recubrimientos y adhesivos.

En 1839 MacIntosh y Hancock en Inglaterra y Goodyear encontraron que mezclando el hule natural con azufre se obtenía un compuesto moldeable que, al calentarse (vulcanizarse), se convierte en un material útil, no pegajoso, estable y adecuado para impermeables, botas a prueba de agua y llantas sólidas para autos. La producción del copolímero de estireno-butadieno (GR-S, posteriormente denominado SBR) aumentó desde cero en 1941 hasta 700 millones de kilogramos en 1945.

En 1868 Hyatt descubrió que si mezclaba alcanfor y celulosa nitrada podía moldearse bajo presión para obtener un material flexible (película para cine). La celulosa regenerada (Rayón) y el acetato de celulosa fueron una de las más importantes en este siglo. En 1968 disminuyó la producción de algodón y de lana, mientras que aumentó la producción de fibras de poliéster y de nylon.

Durante mucho tiempo los recubrimientos decorativos y de protección estuvieron basados en los aceites no saturados(aceite de linaza, aceite de tunga) y resinas naturales como goma laca y goma de kauri, entre otras. En los años 30 tomaron importancia las resinas sintéticas(alquidálicas). En el campo de las pinturas, se desarrollaron diversas resinas como son: acetato de vinilo y acrílicas, que actualmente se emplean como recubrimientos para interiores y exteriores. Así mismo los barnices y lacas han tenido un mercado con mucha demanda. La diferencia fundamental entre un barniz y una laca se puede observar al momento de la aplicación; el primero reacciona (por ejemplo con el oxígeno) para formar nuevos enlaces, mientras que en una laca sólo se puede observar la evaporación del disolvente quedando sobre el sustrato una película polimérica sin reaccionar. Otros de los productos que se han desarrollado son adhesivos. La función básica de un adhesivo es la unión de dos superficies diferentes.

Como se ha visto, muchos polímeros son de suma importancia en la vida cotidiana. La tendencia hacia el futuro es marcada, ya que durante las próximas décadas el uso de plásticos en general, será el punto de partida para el desarrollo de nuevas tecnologías, lo que podrá llevar a aplicaciones completamente nuevas en los campos de la biología, medicina y en la era espacial.

Reología

La reología es la ciencia que estudia el flujo y deformación de un cuerpo. Así mismo, estudia las propiedades mecánicas de los gases, líquidos y plásticos. Por lo tanto, el campo de la reología se extiende desde la mecánica de fluidos Newtonianos, hasta la elasticidad de Hooke. La región comprendida entre ellas corresponde a la deformación y flujo de todos los tipos de materiales pastosos y suspensiones.

El comportamiento reológico en estado estacionario de la mayor parte de los fluidos como el agua y el aire, pueden establecerse mediante una forma generalizada de la ecuación de Newton para la viscosidad:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad (1)$$

entonces:

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dv_x}{dy} \quad (2)$$

en donde η puede expresarse a su vez en función de dv_x/dy o de τ_{yx} indistintamente. En las regiones en que η disminuye al aumentar el gradiente de velocidad ($-dv_x/dy$), el comportamiento se denomina *pseudoplástico*.

Un fluido es *dilatante* cuando η aumenta con dicho gradiente. Si η resulta independiente del gradiente de velocidad, entonces el fluido se comporta como newtoniano, y por lo tanto $\eta = \mu$.

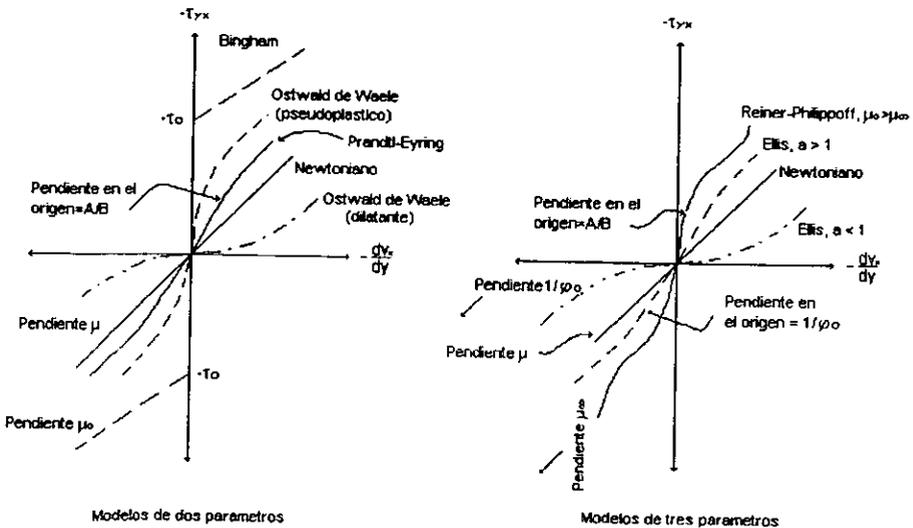


Figura 1 Modelos no-newtonianos en estado estacionario.

Existe otro tipo de fluido el cual permanece rígido mientras el esfuerzo cortante es menor de un determinado valor τ_0 , pero si el esfuerzo de corte sobrepasa este valor entonces se comporta de forma semejante a un fluido newtoniano. A este tipo de fluido se le denomina *plástico de Bingham*:

$$\tau_{yx} = -\mu_0 \frac{dv_x}{dy} \pm \tau_0 \quad \text{Si } |\tau_{yx}| > \tau_0 \quad (3)$$

La ecuación anterior tiene los siguientes valores a la frontera:

$$\frac{dv_x}{dy} = 0 \quad \text{Si } |\tau_{yx}| < \tau_0 \quad (4)$$

Este modelo resulta muy exacto para pastas y suspensiones finas.

En estado no estacionario pueden existir otras formas de comportamiento no newtoniano. Los fluidos que presentan una disminución limitada de η con el tiempo, al aplicar repentinamente un esfuerzo cortante τ_{yx} , se denominan *tixotrópicos*; también reciben el nombre de *reopéticos* los que dan lugar a un aumento de η con el tiempo.

Los fluidos que vuelven parcialmente a su estado original cuando se deja de aplicar el esfuerzo de corte se denominan *viscoelásticos*.

Peso molecular

En los polímeros, una de las variables más importantes para su caracterización es su peso molecular. En el mundo de las pinturas y la industria de los plásticos, es importante conocer la distribución de pesos moleculares, debido a que una variación de éste repercute directamente en las propiedades físicas y de resistencia de un recubrimiento.

Al efectuar una reacción de polimerización las variables críticas en este proceso son: temperatura, presión, concentración inicial del monómero, concentración de iniciador, velocidad de adición del reactante, volumen del tanque y tiempo de reacción. Todas estas variables, en suma, contribuyen a la rapidez de reacción, que a su vez se refleja en la distribución de pesos moleculares a lo largo de la cadena. Cuando la curva de distribución es muy cerrada, se dice que la polidispersidad tiende a uno; y viceversa, cuando la distribución es muy abierta, se dice que la polidispersidad es mayor a uno. La polidispersidad se puede definir como el cociente entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular numeral promedio:

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (5)$$

Existen diferentes tipos de peso molecular la fórmula general para conocer cualquier peso molecular en un polímero dado es:

$$\overline{M}_{pq} = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^p}{\sum_i N_i M_i^q} \right)^{\frac{1}{p-q}} \quad (6)$$

donde p, q son constantes que hacen referencia al peso molecular medido por los diferentes métodos, es decir, el percentil de la curva de distribución en el cual está localizado. Los valores M, N , son el peso molecular del polímero a una fracción dada y el número de moles del polímero respectivamente.

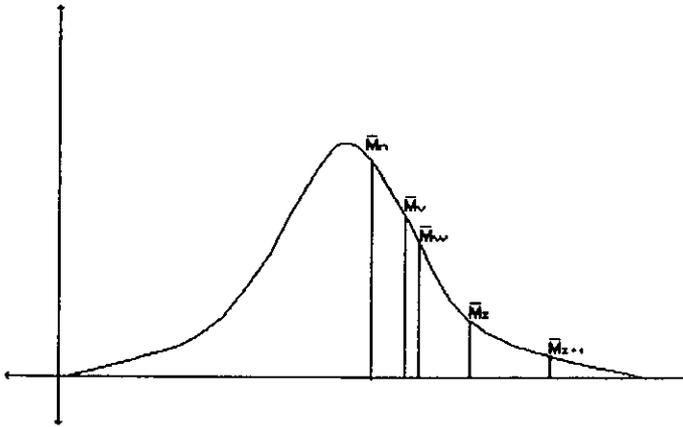


Figura 2 Distribución de pesos moleculares.

M_n : numeral promedio; M_v : viscosimétrico; M_w : promedio en peso.

Existen varios métodos que determinan el peso molecular de un polímero, entre ellos destacan: ebulloscopía, crioscopía, osmometría de la presión de vapor, viscosimetría y dispersión de luz. Todos estos métodos antes mencionados se basan en el principio de las propiedades coligativas.

La medida del peso molecular por viscosimetría es un método muy simple y rápido. Consiste en tomar el tiempo que tarda en fluir el disolvente puro de un punto del capilar a otro, así como el tiempo que tarda en fluir una solución polimérica en el mismo capilar. Si tomamos la diferencia entre el tiempo que tarda en fluir la solución polimérica, menos el tiempo que tarda en fluir el disolvente puro ($t - t_0$), y dividiéndola entre t_0 , entonces tenemos una nueva relación que se le conoce como *viscosidad específica*.

$$\eta_{esp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (7)$$

Así mismo si dividimos la ecuación anterior por la concentración, entonces, a ésta nueva relación se le conoce como *viscosidad reducida*.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{exp}}{c} \quad (8)$$

Si tomamos el límite de la ecuación 8 cuando la concentración tiende a cero se obtiene una nueva viscosidad llamada *viscosidad intrínseca*. Las unidades de esta nueva viscosidad son dL/g.

Como se puede observar la viscosidad intrínseca es una medida directa del peso molecular del polímero.

La ecuación 9 es la ecuación de Mark-Houwink, la cual nos relaciona el peso molecular del polímero con la viscosidad intrínseca. Los valores K, α son constantes específicas para cada polímero a una temperatura fija.

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (9)$$

El viscosímetro de capilar más sencillo es el de tipo "U" o de Ostwald (una variante de éste es el de Cannon-Fenske), el cual el flujo de la solución polimérica se origina por gravedad y la presión está en función de la diferencia de niveles. Debido a esto y a que los brazos del aparato están comunicados, es necesario tener siempre el mismo volumen de líquido para hacer las determinaciones. Otra característica del viscosímetro de Ostwald, es que es muy sensible a tener modificaciones en la posición en la que se encuentre, es decir, debe de mantenerse siempre en forma vertical. El viscosímetro de Ubbelohde, tiene la salida del capilar conectada a la atmósfera, lo que evita que esté en contacto con el resto de la solución y se tenga que usar volúmenes iguales para producir las lecturas. Una variante de este tipo es el multibulbo, con el cual se efectúan lecturas de viscosidades a diferentes esfuerzos de corte (menos en los bulbos inferiores), ya que la presión ejercida para el flujo es menor a medida que disminuye la diferencia de nivel entre la salida del viscosímetro y la altura del líquido dentro de los tubos.

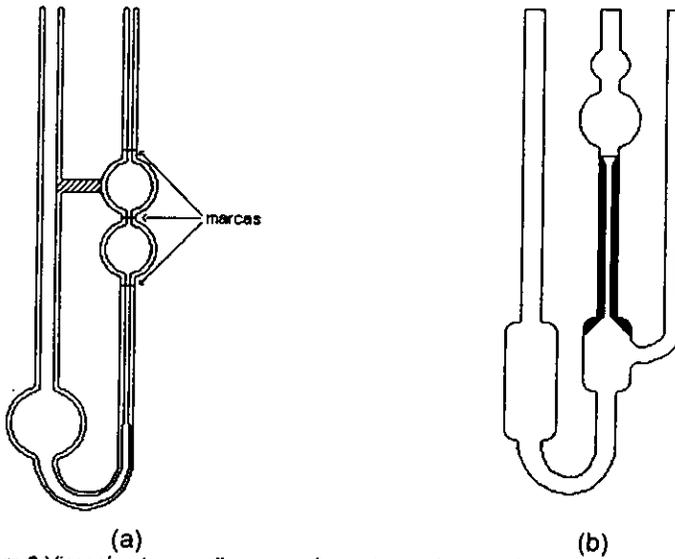


Figura 3 Viscosímetros capilares comúnmente usados para la medida de la viscosidad de una solución polimérica. (a) Ostwald-Fenske; (b) Ubbelohde.

Capítulo I

Fisicoquímica

En este capítulo se abordarán los fundamentos fisicoquímicos que sustentan las diversas teorías de soluciones de polímeros. Las expresiones obtenidas dan lugar a modelos más precisos que cuentan con parámetros que relacionan el comportamiento de un polímero frente a un disolvente.

1.1 Termodinámica de soluciones poliméricas

La solubilidad de un polímero puede cuantificarse con la ayuda de diagramas que definan las zonas de miscibilidad polímero-disolvente.

En un diagrama binario a presión constante para un polímero dado, la variable que controla la solubilidad es la temperatura. En la zona de dos fases el polímero es incompatible con la solución y por lo tanto al variar la temperatura se observa un cambio en la mezcla, es decir, presenta turbidez.

Cuando se tienen más de dos componentes y en particular un polímero disuelto en dos disolventes distintos, se recurre a otro tipo de representación gráfica que comúnmente se llama diagrama ternario. En estos diagramas se puede identificar fácilmente los componentes puros, es decir, los extremos del gráfico corresponden a los componentes en cuestión, mientras que las líneas paralelas al vértice del triángulo, son líneas de composición constante.

En la zona de inmiscibilidad se puede calcular la composición de cada uno de los componentes en cada fase. Mediante el uso de las líneas de equilibrio, se puede aplicar la regla de la palanca para poder calcular la proporción de cada uno de

ellos. Las líneas que unen los extremos de la campana se les llama líneas de equilibrio de fases.

Con un diagrama de este tipo especialmente en pinturas, se puede conocer como se mueve la composición de un componente así como las propiedades físicas de la mezcla, además de obtener límites máximos de solubilidad que permita una mejor solvencia, compatibilidad y estabilidad al formular una pintura, ya sea base agua o base solvente. Estos tipos de diagramas son usados para conocer las zonas de miscibilidad, puntos críticos, extracción líquido-líquido, y en particular en el campo de los recubrimientos.

En cualquier sistema que comprenda varias fases en equilibrio existe un número limitado de propiedades intensivas que pueden variar libremente. El número de propiedades intensivas que pueden variar sin cambiar el número de fases o el número de componentes de cualquier fase se denominan *grados de libertad* del sistema. Además de la temperatura y presión, el potencial químico de cada componente es una propiedad intensiva; el número de propiedades intensivas sujeto a variaciones en una sola fase formada por C componentes es $C+2$. Si esta fase es una parte de un sistema en equilibrio a temperatura y presión constantes, puede escribirse una expresión diferencial para la energía libre:

$$\begin{aligned} dG^I &= f^I(T, p, \mu_1, \mu_2, \dots) = 0 \\ dG^{\text{II}} &= f^{\text{II}}(T, p, \mu_1, \mu_2, \dots) = 0 \\ dG^{\text{III}} &= f^{\text{III}}(T, p, \mu_1, \mu_2, \dots) = 0 \end{aligned} \quad (1.1)$$

en donde $f^I, f^{\text{II}}, f^{\text{III}}$, son funciones características de las respectivas fases. La regla de las fases de Gibbs relaciona el número de grados de libertad F de un sistema (número mínimo de variables independientes, por ejemplo presión, temperatura, etc.), que deben especificarse a fin de definir las demás variables del sistema, el número de componentes C y el número de fases presentes ϕ :

$$F = C - \phi + 2 \quad (1.2)$$

Para poder trabajar en un sistema binario fluido se recomienda trabajar a presión constante, lo que implica que el grado de libertad restante (la temperatura) determina el número de fases presentes. Cuando este sistema presenta una sola fase ($F=3$), es decir, aparte de la presión y la temperatura se necesita especificar la composición de la mezcla.

1.1.1 Soluciones ideales

En un sistema donde existe uno o más componentes la ecuación fundamental de la termodinámica es:

$$U = Q_{rev} + W \quad (1.3)$$

Donde U es la energía interna, Q_{rev} es el calor reversible y W es el trabajo efectuado por el sistema.

Diferenciando esta ecuación y considerando sólo el trabajo de expansión se tiene:

$$dU = TdS - pdV \quad (1.4)$$

Esta es la combinación de la primera y segunda leyes de la termodinámica. Utilizando las definiciones adicionales de las funciones compuestas,

$$H = U + PV \quad (1.5)$$

$$G = H - TS \quad (1.6)$$

$$A = U - TS \quad (1.7)$$

y mediante la diferenciación de las ecuaciones anteriores se tiene.

$$dH = dU + pdV + VdP \quad (1.8)$$

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (1.9)$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (1.10)$$

Si en cada una de estas ecuaciones se reemplaza dU por su valor de la ecuación 1.4 entonces se transforman en:

$$dU = TdS - pdV \quad (1.4)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (1.11)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (1.12)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.13)$$

A estas ecuaciones se les denominan ecuaciones fundamentales de la termodinámica.

Si se considera una solución ideal en equilibrio con su vapor a una temperatura fija T , la condición de equilibrio establece que:

$$\mu_{i(lq)} = \mu_{i(vap)} \quad (1.14)$$

donde $\mu_{i(lq)}$ y $\mu_{i(vap)}$ son los potenciales químicos del líquido y del vapor respectivamente. Si el vapor es ideal, el valor de μ es:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.15)$$

y

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (1.16)$$

es la fracción mol; $\mu_i^0(T, P)$ es el potencial químico del líquido puro i a la temperatura T y presión P .

Así mismo la energía libre de Gibbs para cualquier sistema se puede expresar como la suma del número de moles de cada componente por su energía libre molar parcial:

$$G = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + \dots + n_i \bar{G}_i \quad (1.17)$$

De este modo la entropía molar parcial \bar{S}_i y la entalpía molar parcial \bar{H}_i están relacionadas con \bar{G}_i por la ecuación:

$$\bar{S}_i = \frac{(\bar{H}_i - \bar{G}_i)}{T} \quad (1.18)$$

entonces la entropía y entalpía total de la solución está dada por:

$$S = n_1 \bar{S}_1 + n_2 \bar{S}_2 + \dots + n_i \bar{S}_i \quad (1.19)$$

$$H = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 + \dots + n_i \bar{H}_i \quad (1.20)$$

Otra forma de la ecuación de la energía libre molal parcial puede ser escrita como sigue:

$$G_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.21)$$

donde G_i^0 es la energía libre molar parcial del componente i en el estado estándar, a_i es la actividad del componente i en la solución, y en el caso de un vapor ideal es la fugacidad.

Si las fracciones mol son empleadas como unidad de concentración, entonces se tiene:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (1.22)$$

En la ecuación anterior γ_i es el coeficiente de actividad. Para soluciones ideales, $\gamma_i = 1$. Para una solución binaria de tipo ideal,

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = 1 \quad \text{si} \quad x_1 \rightarrow 0 \quad (1.23)$$

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = 1 \quad \text{si} \quad x_2 \rightarrow 0 \quad (1.24)$$

la ley de Raoult obedece la siguiente ecuación:

$$a_i = x_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (1.25)$$

donde P_i es la presión parcial del componente i en la solución, y P_i^0 es la presión de vapor del componente puro.

El potencial químico de todos y cada uno de los componentes de la solución está dado por la ecuación 1.15. La figura 1.1 indica la variación de $\mu_i - \mu_i^0$ como una función de x_i . Si x_i se hace muy pequeño, el valor de μ_i disminuye rápidamente. Para todos los valores de x_i , el valor de μ_i es menor que el de μ_i^0 .

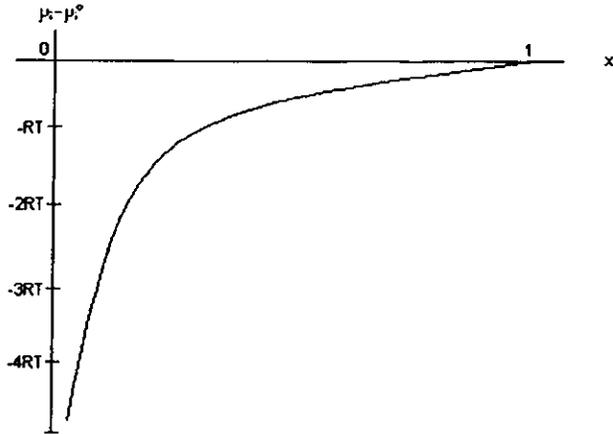


Figura 1.1 $(\mu_i - \mu_i^0)$ vs x_i

Entonces el cambio de energía de mezclado para cada componente en cualquier solución es:

$$\Delta G_{mez} = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0), \quad (1.26)$$

Por lo tanto de la ecuación 1.26 las energías de mezclado ideales para una solución son:

$$\Delta G_{mez} = nRT \sum_i x_i \ln x_i \quad (1.27)$$

$$\Delta S_{mez} = -nR \sum_i x_i \ln x_i \quad (1.28)$$

$$\Delta H_{mez} = 0 \quad \Delta V_{mez} = 0 \quad (1.29)$$

Es necesario hacer notar que si el $\Delta G_{mez} < 0$ entonces el mezclado se efectúa en todas proporciones y por consecuencia el $\Delta H_{mez} = 0$.

Si se diferencia la ecuación 1.26 respecto a n_k manteniendo constantes T, P y los moles n_i , se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{i \neq k}} = \mu_k - \mu_k^0 + \sum_i n_i \frac{\partial (\mu_i - \mu_i^0)}{\partial n_k} \quad (1.30)$$

Como la ecuación de Gibbs-Duhem exige que $\sum n_i d\mu_i = 0$ entonces:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{i \neq k}} = \mu_k - \mu_k^0 = RT \ln a_k \quad (1.31)$$

Durante mucho tiempo, se creyó que si no había calor de mezclado en una mezcla su comportamiento sería ideal. Sin embargo, aunque el calor de mezclado sea cero, existen diferencias importantes entre los volúmenes molares de los dos constituyentes, y por lo tanto la mezcla no es ideal.

1.1.2 Tipos de mezclas

En la práctica pocas mezclas de líquidos obedecen a la ley de Raoult, por lo tanto se pueden distinguir tres tipos de desviaciones:

1. Disoluciones "atérmicas", en las que $\Delta H = 0$.
2. Disoluciones "regulares", en las que ΔS tiene el valor ideal, pero ΔH es finito.
3. Disoluciones "irregulares", en las que tanto ΔH como ΔS se desvían de los valores ideales.

En los sistemas de moléculas de tamaño similar ΔS es casi ideal cuando $\Delta H = 0$, por lo tanto las soluciones atérmicas son casi ideales.

1.2 Solubilidad y soluciones de polímeros

1.2.1 Solubilidad

La solubilidad de una sustancia es la capacidad que tiene para disolverse en un disolvente a una presión y temperatura dadas. Otra forma de definirla es: la capacidad que tienen dos o más sustancias de formar espontáneamente una dispersión homogénea a nivel molecular o coloidal sin que exista reacción química. Hay muchas formas de expresarla, ya sea en porcentaje, molaridad, normalidad, etc..

En un disolvente en equilibrio la solubilidad es función de la temperatura y presión del sistema. En una mezcla la temperatura es la variable más importante; en la mayoría de los casos, al aumentarla, la mezcla se vuelve homogénea, y al disminuirla se presentan dos fases, que al ser agitadas forman una dispersión heterogénea.

1.2.2 Soluciones de polímeros

La disolución de un polímero es un proceso lento que puede ser de suma importancia a escala industrial. Las moléculas de disolvente se difunden lentamente dentro del polímero produciendo un gel hinchado. En particular para redes poliméricas altamente entrecruzadas, la adición de un disolvente sólo hace que el polímero se hinche conforme el disolvente permea la matriz polimérica. Para otros polímeros la disolución se efectúa en un período de tiempo prolongado después del proceso inicial de hinchazón. En general, las fracciones con menos

masa molar son más solubles; ésta propiedad puede emplearse para separar al polímero en fracciones de diferentes masas molares promedio.

Las interacciones soluto-disolvente son relativamente grandes comparadas con las interacciones entre moléculas de menor tamaño. Si las fuerzas intermoleculares polímero-polímero son grandes, se debe a enlaces reticulares, cristalinidad, o fuertes puentes de hidrógeno. Pero si estas fuerzas pueden superarse por la introducción de fuertes interacciones polímero-disolvente, puede tener lugar la disolución. Como resultado el comportamiento de las soluciones poliméricas, incluso muy diluidas, pueden alejarse mucho del comportamiento ideal.

La configuración de un polímero en solución depende mucho del disolvente. En un buen disolvente existe una interacción aún mayor que la interacción entre el disolvente-polímero, disolvente-disolvente, o entre varios segmentos del polímero. El polímero se extiende en la solución (se desenrolla). En un disolvente pobre, los segmentos del polímero prefieren permanecer enlazados con otros segmentos de la molécula polimérica; de este modo, se dice que la molécula se enreda sobre sí misma. Estas distintas conformaciones tienen enorme influencia en la viscosidad, por ejemplo: la viscosidad en una solución de grandes cadenas extendidas es mucho mayor que la de una solución que contenga a las moléculas enredadas.

Otros factores que puedan dar origen a fuerzas intermoleculares suficientemente altas para impedir la solubilidad son: la existencia de cristalinidad particularmente en los polímeros no polares, ya que no se disuelven excepto a temperaturas próximas a sus puntos de fusión cristalinos. Debido a que la cristalinidad decrece al acercarse al punto de fusión y que el punto de fusión por su parte es abatido por la presencia del disolvente, la solubilidad puede lograrse con frecuencia a temperaturas significativamente por debajo del punto de fusión.

La fase sólida de un polímero lineal, o de uno con ramificaciones no demasiado cristalino, consta de regiones en las cuales la molécula lineal ha sido doblada cuidadosamente, figura 1.2(a). Sin embargo, esas grandes moléculas pueden

contener con facilidad algunas deformaciones, y aparecerán regiones desordenadas, figura 1.2(b), (c).

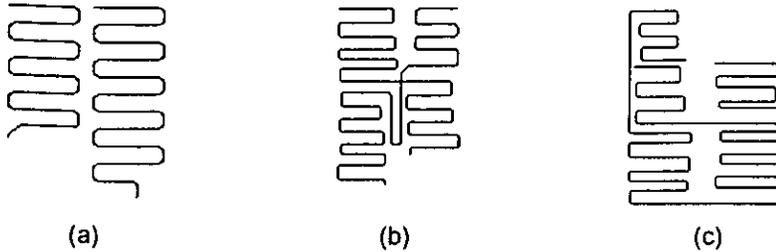


Figura 1.2 (a) Regiones de cristalinidad para un polímero lineal. (b) y (c) Errores posibles.

Las regiones desordenadas no difieren mucho en energía del arreglo perfectamente ordenado; por lo que en el sólido existen regiones ordenadas como un material parcialmente cristalino.

En general, los materiales ramificados parecen ser más fácilmente solubles que polímeros lineales del mismo tipo químico y peso molecular.

1.3 Parámetro de solubilidad

Hace 50 años, Hildebrand [23] introdujo el concepto de densidad de energía cohesiva para explicar las relaciones de solubilidad. La densidad de energía cohesiva de un líquido es la razón de la energía isotérmica de vaporización del líquido en el estado ideal dividido por el volumen del líquido. La raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva es llamada *parámetro de solubilidad* (δ), comúnmente expresado en unidades Hildebrand ($1 \text{ Hildebrand} = 1 \text{ (cal cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$).

Hildebrand mostró que la entalpía de mezclado para una mezcla binaria (no polar) puede ser expresada por:

$$\Delta H_{mez} = (x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2) \phi_1 \phi_2 A_{12} \quad (1.32)$$

donde ϕ es la fracción volumen expresada como sigue:

$$\phi_1 = \frac{x_1 \bar{V}_1}{x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2} \quad \phi_2 = \frac{x_2 \bar{V}_2}{x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2} \quad (1.33)$$

Así mismo, el intercambio de energía cohesiva dado por la siguiente expresión es:

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.34)$$

A partir de las ecuaciones (1.32) y (1.34) se puede estimar la solubilidad y la entropía de mezclado. Para mezclas binarias de moléculas no polares de tamaño similar, la entropía ideal de mezclado es:

$$\Delta S_{mez} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (1.35)$$

Para mezclas binarias de moléculas no polares que difieren apreciablemente de tamaño, la entropía de mezclado es calculada de la ecuación de Flory [14]:

$$\Delta S_{mez} = -R(x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2) \quad (1.36)$$

La energía de Gibbs de mezclado está relacionada exactamente con el ΔH y con el ΔS por:

$$\Delta G_{mez} = \Delta H_{mez} - T\Delta S_{mez} \quad (1.37)$$

Antes del concepto del parámetro de solubilidad para tecnologías de pinturas no hubo una teoría de solubilidad que pudiera ser usada en la formulación de sistemas base solvente para resinas y polímeros. Basado en la experiencia con polímeros individuales, varias sustancias fueron categorizadas como: *solventes activos*, *solventes latentes* o *cosolventes* y *no solventes* o *diluyentes*. Un

disolvente activo es el que puede disolver al polímero en todas proporciones, pero pudiera ser mezclado parcialmente con un no disolvente y todavía mantener la solubilidad del polímero en la mezcla.

Varios métodos han sido propuestos para estimar los parámetros de solubilidad de líquidos, incluyendo polímeros; uno de esos métodos es el de contribución de grupos, supuesto por Small [36] y más tarde extendido por Konstam y Feairheller [25]. Small calculó la constante de atracción molar F_m^1 con la siguiente ecuación:

$$F_m = (\Delta U^* V)^{0.5} \quad (1.38)$$

Para diferentes grupos funcionales, la energía de vaporización ΔU^* fué calculada a partir de datos de presión de vapor y calor de vaporización. De acuerdo con la hipótesis de las contribuciones de grupos, los valores de F de varios grupos en una sustancia pueden ser sumados. Así mismo el parámetro de solubilidad puede calcularse en función del volumen molar como sigue:

$$\delta = \frac{F_m}{V} \quad (1.39)$$

Small mostró que F_m es aditiva para el grupo metileno. Para otros grupos, con efectos estéricos, anillos cerrados, conjugados, polares y puentes de hidrógeno caen en algunas desviaciones de la actividad de F_m .

Konstam y Feairheller encontraron que si se trazaban los parámetros de solubilidad de la familia de compuestos funcionales contra el recíproco del volumen molar se obtenía un comportamiento lineal(excepto para hidrocarburos). Así, para otras sustancias que no sean hidrocarburos, δ puede ser expresada como una función lineal de $\frac{1}{V}$:

¹ Para mayor referencia consultar el apéndice B, tabla B.1

$$\delta = A + \frac{B}{\sqrt{V}} \quad (1.40)$$

donde A y B son constantes. Usando la ecuación (1.40) para una familia en particular de fluidos y sustituyendo el volumen molar del grupo funcional, se obtiene el *parámetro de solubilidad para un grupo funcional en particular*.

Estos estimados no son usados en la práctica, ya que no se cuenta con las características del puente de hidrógeno del sistema polímero-disolvente.

Más tarde Burrell [8] obtuvo predicciones del parámetro de solubilidad para una pareja polímero-disolvente, partiendo de datos obtenidos del parámetro de interacción de Flory. El trabajo de Burrell fué un instrumento que inicialmente tuvo un uso extendido en pinturas y recubrimientos industriales, ya que muchos disolventes, cosolventes, y no disolventes se comportaban como lo predecían; el uso de un sistema de disolventes hace más fácil la formulación; un disolvente específico pudiera ser adicionado a la mezcla para darle ciertas características, y por lo tanto el parámetro de solubilidad de la mezcla pudiera ser ajustado por la adición de otro disolvente.

Por sí mismo, el parámetro de solubilidad puede explicar el comportamiento para un grupo pequeño de disolventes, con un poco o no de polaridad y con débiles o fuertes puentes de hidrógeno; para extender su uso a diferentes disolventes es necesario considerar interacciones y fuerzas específicas, para esto se requiere hacer determinaciones cuantitativas y cualitativas de los efectos de las diferentes fuerzas intermoleculares.

1.3.1 Contribuciones a la energía cohesiva

En un sistema la energía potencial entre un par de moléculas puede ser originada por las siguientes fuerzas de interacción:

1. Fuerzas de dispersión, como resultado de la separación de cargas, incluyendo disolventes no polares; la magnitud de la interacción depende del potencial de ionización y de polarización de las moléculas.
2. Interacciones dipolo-dipolo, las cuales dependen del momento dipolar de las moléculas.
3. Interacciones dipolo-dipolo inducido, las cuales son función del momento dipolar y de la polarización de la molécula.
4. Interacciones químicas específicas tales como puentes de hidrógeno o formación de complejos por transferencia de carga.

Los efectos de esas fuerzas intermoleculares para cualquier sistema disolvente-soluto no pueden ser determinados fácilmente.

1.3.1.1 Polaridad.

Van Arkel [38], Blanks y Prausnitz [5] determinaron que la energía total de vaporización puede ser dividida en dos partes: no polar y polar:

$$\frac{\Delta U^v}{\bar{V}} = \frac{\Delta U_{np}^v}{\bar{V}} + \frac{\Delta U_p^v}{\bar{V}} = \lambda^2 + \tau^2 \quad (1.41)$$

Blanks y Prausnitz usaron el método de contribución de grupos por Small [36] para determinar λ y τ para varios polímeros y disolventes. Estos parámetros fueron

también usados en el intercambio de densidad de energía A_{12} para estimar el calor de mezclado por la ecuación (1.32).

Determinaron las siguientes relaciones para una mezcla dada como sigue:

Para un soluto no polar en un disolvente no polar se tiene:

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \quad (1.42)$$

y para un soluto no polar en un disolvente polar se tiene:

$$A_{12} = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_2^2 - 2\varphi) \quad (1.43)$$

donde φ es un parámetro de inducción empírica. Para un soluto polar en un disolvente polar se tiene:

$$A_{12} = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 \quad (1.44)$$

Este método es difícil explicarlo para sistemas multicomponentes, pero es usado para sistemas binarios que requieren un estimado independiente de la entropía de mezclado.

Para una mezcla dada, la solubilidad se produce cuando la energía libre de mezcla

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.45)$$

es negativa. Para moléculas no polares pequeñas y en ausencia de puentes de hidrógeno, ΔH es positivo. Para este caso, el calor de mezcla por unidad de volumen es:

$$\Delta H = \phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.46)$$

En ausencia de fuertes interacciones tales como puentes de hidrógeno, puede esperarse solubilidad si $\delta_1 - \delta_2 < 1.7 - 2.0$.

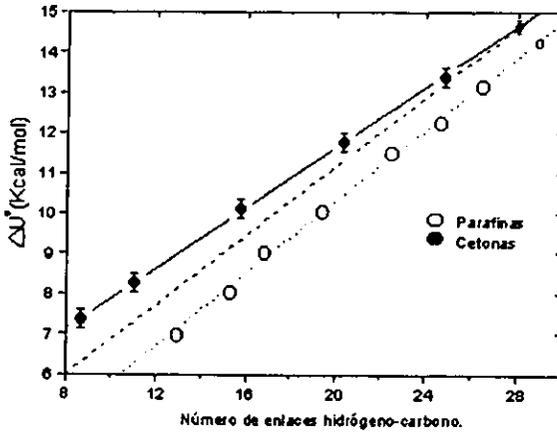


Figura 1.3 Energía de vaporización de cetonas contra el número de enlaces de carbono-hidrógeno en la molécula.

Meyer y Wagner [28], han presentado otro método para estimar las magnitudes relativas de dispersión, polar y energía de inducción o inductiva. Para una serie de fluidos homólogos, trazaron la curva de la energía de vaporización contra el número de enlaces de carbono-hidrógeno. La figura 1.3 muestra una gráfica para las cetonas con un incremento de tamaño de la cadena alquil; las interacciones dipolo-dipolo disminuyen, las fuerzas de inducción remanentes no son cambiadas, y las fuerzas de dispersión aumentan a la misma rapidez que las de la parafina. La diferencia entre la curva de la parafina y la asíntota para cetonas es debido a las fuerzas inductivas, y a las desviaciones entre la curva de la cetona y la asíntota es debido a las fuerzas polares.

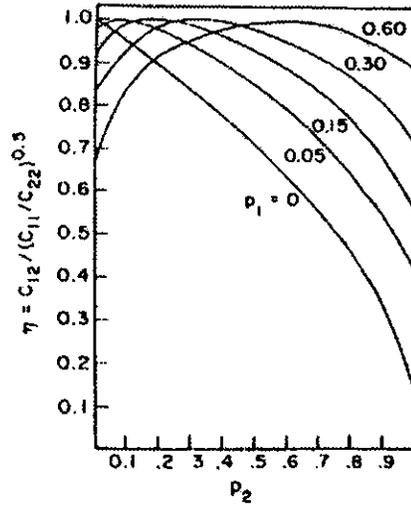


Figura 1.4 Efectos de las fracciones de polaridad en la densidad de energía cohesiva entre moléculas similares.

Para sistemas polares Gardon [17] propuso la siguiente ecuación:

$$A_{12} = \delta_1^2 + \delta_2^2 - 2\eta\delta_1\delta_2 \quad (1.47)$$

Cuando ambos componentes 1 y 2 son no polares, $\eta = 1$. Gardon escribe η en términos de p_1 , p_2 , d_1 y d_2 :

$$\eta = (p_1 p_2)^{0.5} + (d_1 d_2)^{0.5} + 0.0721 \left[(d_1 p_2)^{0.5} + (d_2 p_1)^{0.5} \right] \quad (1.48)$$

La fracción de dispersión puede ser expresada en función de p_i .

$$d = 1 - 0.9898 p_f - 0.142 (p_f \cdot p_f^2)^{0.5} \quad (1.49)$$

Así que η puede ser calculada a partir de p_1 y p_2 si combinamos la ecuación (1.48) y (1.49).

Gardon calculó las fuerzas por inducción, de dispersión y polares entre dos moléculas idénticas utilizando la ecuación de la energía potencial de London, Keesom y Debye; calculó p como una función polar de la energía potencial total, a este parámetro le llamó *fracción de polaridad de la sustancia*. La fracción de polaridad ha sido usada así como el parámetro de solubilidad para caracterizar los polímeros y disolventes.

1.3.1.2 Puentes de hidrógeno

Durante los años cincuenta, los trabajos posteriores hechos por Burrell [8] y sus colaboradores, dieron lugar a la determinación de la solubilidad de polímeros, así como sus correlaciones con el parámetro de solubilidad. Clasificaron a los líquidos por sus características respecto a los puentes de hidrógeno, y encontraron una buena correlación de relaciones de solubilidad usando los parámetros de solubilidad polímero-disolvente.

Los líquidos fueron divididos en tres clases:

- 1) Puentes de hidrógeno fuertes: alcoholes, ácidos y aminas.
- 2) Puentes de hidrógeno moderados: ésteres, cetonas y éteres.
- 3) Puentes de hidrógeno débiles: La mayoría de los componentes no polares tales como hidrocarburos.

Dentro de cada clase de líquidos, la solubilidad de los polímeros se puede predecir con un 95% de probabilidad o mejor.

Los puentes de hidrógeno son las influencias más fuertes en la solubilidad de los polímeros en disolución. Pimentel y McClellan [31] clasifican a los líquidos en cuatro grupos:

1. Aceptores de protones, como aldehidos, cetonas, éteres y ésteres.
2. Donadores de protones como hidrocarburos halogenados, por ejemplo: cloroformo.
3. Sustancias que son simultáneamente donadoras yceptoras de protones como el agua, alcoholes, ácidos, aminas primarias y aminas secundarias.
4. Líquidos que no son donadores o aceptores de protones y por lo tanto no participan en la formación de puentes de hidrógeno. Las parafinas, por ejemplo, siguen esta categoría.

Small propuso que la contribución del calor de reacción debido al puente de hidrógeno puede ser expresado por:

$$\Delta H(\text{debido a la contribución por puentes de hidrógeno}) = \phi_1 \phi_2 (A_1 - A_2)(D_1 - D_2) \quad (1.50)$$

Se propusieron valores numéricos para A y D , pero la ecuación (1.50) sólo puede ser utilizada cualitativamente.

Hansen y Skaarup [22] partiendo de la división del parámetro de solubilidad en una parte no polar y polar, usaron el valor de 5 kcal/mol (basados en espectroscopía de infrarojo) como la entalpía para el enlace $O-H \cdots O$; consideran que esta entalpía es aditiva para cada enlace adicional.

El trabajo de Gordy [19] ha sido presentado por Nelson, Hemwall y Eduards, quienes hicieron mediciones usando como disolventes de referencia benceno y tetracloruro de carbono. Propusieron también un nuevo índice llamado *índice θ* para el puente de hidrógeno. Como el efecto de la solubilidad en componentes depende así mismo de la ruptura del puente de hidrógeno o formación de la mezcla, introdujeron un factor de peso:

$$\theta = \sum_{i=1}^n K_i \phi_i \Gamma_i \quad (1.51)$$

Γ , es el parámetro del puente de hidrógeno tomado como el 10% del número de onda del mayor pico producido. El factor $K_1 = -1$ para fluidos aceptores-donadores tales como alcoholes; $K_1 = 0$ para éteres y $K_1 = 1$ para otras sustancias.

El signo y la magnitud de θ refleja la contribución por puentes de hidrógeno a la solubilidad; sistemas con un valor grande de θ son mejores disolventes que los que tienen un valor negativo o un valor positivo y pequeño de θ .

1.3.2 Correlación de solubilidad multidimensional

Para obtener predicciones formales del comportamiento de la solubilidad de los polímeros, se han probado correlaciones experimentales con fuerzas intermoleculares específicas. Éstas correlaciones caracterizaron primero los diferentes polímeros y disolventes basándose en dos y tres parámetros, estableciendo regiones dimensionales de solubilidad para cada polímero.

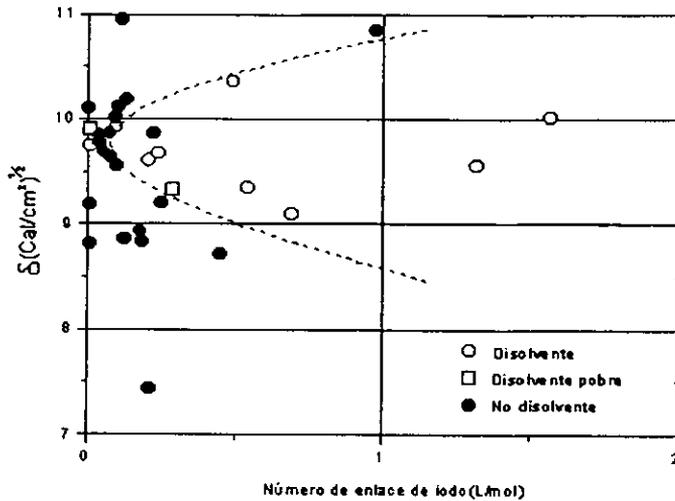


Figura 1.5 Regiones de solubilidad bidimensional para el cloruro de polivinilo.

Uno de los métodos bidimensionales más fáciles fué propuesto por Small [36] quien usó el parámetro de solubilidad y el número de enlace de yodo. La figura 1.5 muestra la solubilidad del cloruro de polivinilo en varios disolventes. Se obtuvo una región general de solubilidad mostrada por el área a la derecha de la curva punteada.

Wyart y Dante [41] dieron un ejemplo del uso de la polaridad fraccional para formulaciones de sistemas base solvente. Las características de los polímeros respecto a una mezcla de disolventes pueden ser predichos por una región de solubilidad determinada experimentalmente para un polímero dado en una gráfica bidimensional de δ y ρ , como lo muestra la figura 1.6.

El criterio de solubilidad solamente se basa en los parámetros de la mezcla (promedio de la fracción volumen) tales que comulguen dentro de la región de solubilidad.

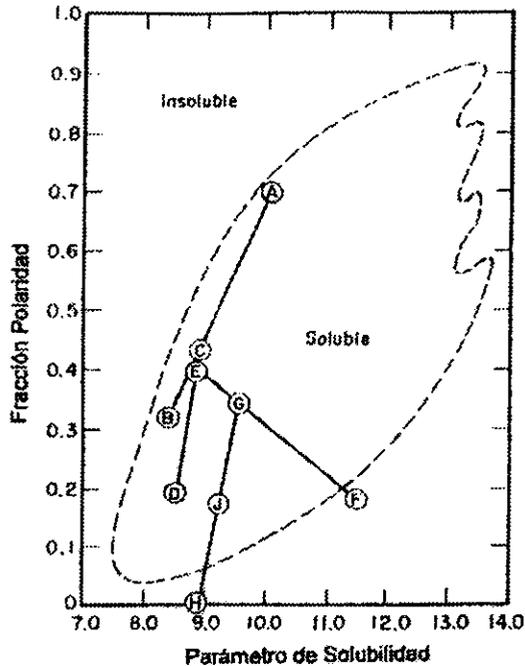


Figura 1.6 Formulación base solvente basado en el parámetro de solubilidad y fracción polaridad para cualquier polímero y disolvente.

Los puntos A y B representan una disminución de la actividad de los disolventes. El disolvente latente del punto F cae fuera de la región de solubilidad. La mezcla final de disolventes es representada por el punto J.

Los mismos parámetros son usados por Nelson [29] y sus colaboradores, quienes en suma, usaron el parámetro de solubilidad, fracción polaridad y el índice θ para sistemas base solvente. Los investigadores también describen un procedimiento computarizado de formulación el cual puede ser usado para obtener la mezcla más económica que satisfaga el conjunto de restricciones. La mezcla resultante sirve como base y como primera aproximación para pruebas de laboratorio.

El uso de tres parámetros por Crowley, Teague y Lowe [10] son los parámetros de solubilidad δ , el momento dipolar μ , y el parámetro Γ del puente de hidrógeno

propuesto por Gordy [19]. Los modelos tridimensionales del comportamiento de solubilidad se muestran en la Fig. 1.7.

Dichos modelos fueron preparados para el nitrato de celulosa, acetato de celulosa, butiracetato de celulosa, copolímero del acetato del cloruro de vinilo y polimetilmetacrilato.

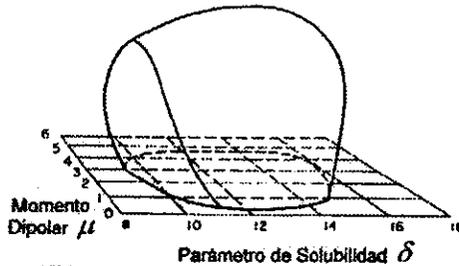


Figura 1.7 Región de solubilidad para el polímero butirato-acetato de celulosa.
La coordenada z corresponde al parámetro Γ del puente de hidrógeno.

Los modelos tridimensionales fueron convertidos en mapas de contornos bidimensionales (curvas de nivel), como lo ilustra la Fig. 1.8, para una fácil formulación gráfica y sistemática.

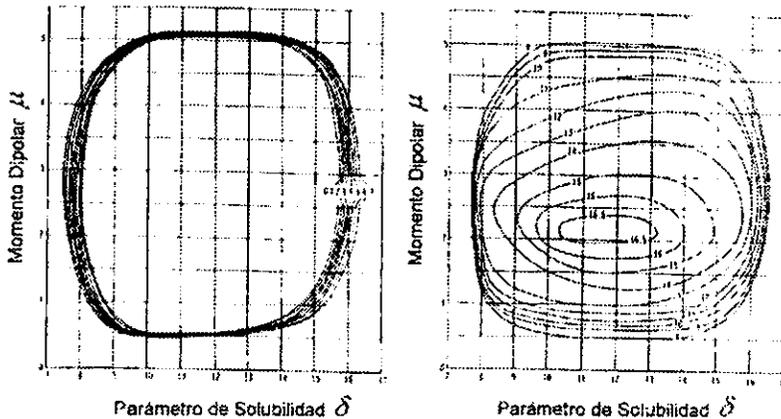


Figura 1.8 Representaciones bidimensionales de las regiones de solubilidad del butirato-acetato de celulosa.

Hansen [21] también usó la representación tridimensional del comportamiento de la solubilidad de los polímeros². Sus tres parámetros fueron derivados del parámetro de solubilidad (δ) en las contribuciones por: dispersión, polar y puentes de hidrógeno:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1.52)$$

El parámetro δ_d fué obtenido del concepto homomorfo. Inicialmente a los parámetros δ_p y δ_h se les asignaron valores empíricos. Las cantidades δ_p y δ_h fueron determinadas por prueba y error a partir de datos experimentales de solubilidad. Encontraron regiones de solubilidad esféricas. Cada polímero podía ser caracterizado en el centro y radio de la esfera, pero no se dieron razones físicas ni teóricas para justificar este comportamiento.

Hansen estudió 33 polímeros y resinas, 25 pigmentos, 10 plastificantes, y alrededor de 90 disolventes.

Para disminuir la complejidad del trabajo en el espacio tridimensional, Teas [37] transformó los parámetros de Hansen en un diagrama triangular. Las coordenadas fueron definidas como sigue:

$$f_d = \frac{100\delta_d}{\Delta} \quad f_p = \frac{100\delta_p}{\Delta} \quad f_h = \frac{100\delta_h}{\Delta} \quad (1.53)$$

donde:

$$\Delta = \delta_d + \delta_p + \delta_h \quad (1.54)$$

Usando los datos de Hansen, Teas trazó el comportamiento de la solubilidad para ciertos polímeros en diagramas triangulares(fig. 1.9). Así mismo, la formalidad de

² Para mayor referencia consultar el apéndice B, tabla B 2

las predicciones de solubilidad fueron menores que si se usaran los procedimientos de Hansen.

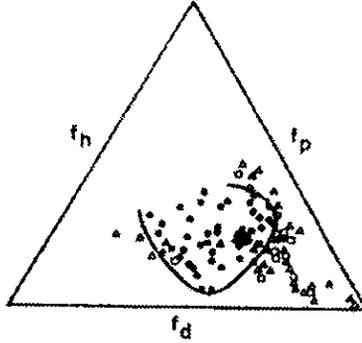


Figura 1.9 Diagrama triangular para la solubilidad de la resina 225 pentalín.

• , soluble; ◦ , parcialmente soluble; Δ , insoluble.

Las representaciones multidimensionales dan más formalidad a las predicciones empíricas de solubilidad, particularmente para mezclas de disolventes y son por eso ampliamente usadas en la industria de las pinturas y recubrimientos.

1.4 El parámetro de interacción de Flory Huggins

Mediante la consideración del número de arreglos de moléculas de polímero y del disolvente en una malla, se puede calcular la entropía de la mezcla y, a partir de ésta, la energía libre de Gibbs (suponiéndose algún valor para el calor de mezclado). La figura 1.10 representa un modelo bidimensional simplificado de una molécula polimérica dispuesta en una malla. Se supone que una molécula de disolvente ocupa un sitio, mientras que una molécula de polímero ocupa r sitios.

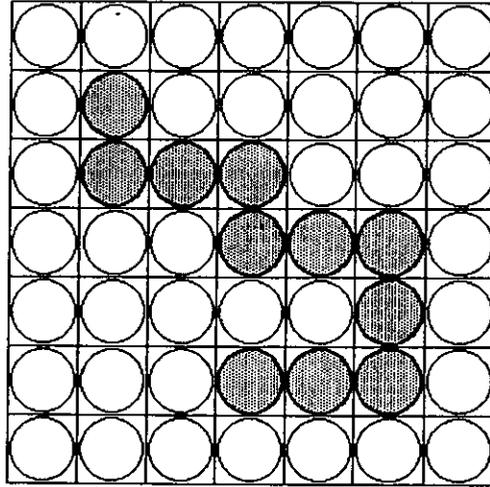


Figura 1.10 Modelo de malla (esquemático bidimensional) para una molécula polimérica en solución. Los sitios no ocupados por segmentos de polímero están ocupados por moléculas de disolvente.

Las moléculas de un componente puro pueden ordenarse solamente de una manera sobre la malla, suponiendo que no se pueden distinguir unas de otras. Se supone que las moléculas de polímero consisten en un gran número x de segmentos de igual longitud, unidos entre sí flexiblemente. La disolución se supone lo bastante concentrada para que los lugares ocupados estén distribuidos al azar en regiones separadas.

Después del cálculo del número de maneras de acomodar N_1 moléculas de disolvente y N_2 moléculas de polímero con r segmentos, y después de suponer que $r \gg 1$, se obtiene un resultado notablemente sencillo, por lo tanto la energía de Gibbs de mezclado es:

$$\Delta G_{mez} = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (1.55)$$

En la ecuación 1.55, ϕ_1 y ϕ_2 son las *fracciones volumétricas*; n_1 y n_2 son los números de moles; los subíndices uno y dos corresponden a los disolventes y al polímero, respectivamente.

Si la solución fuera ideal, la expresión para la ΔG_{mez} hubiera sido:

$$\Delta G_{mez} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (1.56)$$

Se encuentra que el reemplazo de la fracción mol por fracción volumétrica en los factores logarítmicos es suficiente para obtener una ecuación que puede empezar a representar el comportamiento de una solución polimérica.

Para obtener una expresión para $\ln(a_1)$, se diferencia la ecuación (1.55) respecto a n_1 , usando la relación de la ecuación (1.31), después de dividir entre RT se tiene:

$$\ln(a_1) = \ln \phi_1 + n_1 \frac{\partial \ln \phi_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \ln \phi_2}{\partial n_1} \quad (1.57)$$

Definiéndose las fracciones volumétricas por:

$$\phi_1 = \frac{n_1 \bar{V}_1^0}{n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0} ; \phi_2 = \frac{n_2 \bar{V}_2^0}{n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0} \quad (1.58)$$

en las cuales \bar{V}_1^0 y \bar{V}_2^0 son los volúmenes molares del disolvente puro y del polímero puro. Si se define las relaciones de volúmenes molares, $\rho \equiv \frac{\bar{V}_2^0}{\bar{V}_1^0}$,

entonces la ecuación (1.58) se reduce a:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 \rho} ; \phi_2 = \frac{n_2 \rho}{n_1 + n_2 \rho} \quad (1.59)$$

Como $n_1 = n_1(1 - x_2)$ y $n_2 = n_1 x_2$, la ecuación (1.60) puede escribirse también como:

$$\phi_1 = \frac{1 - x_2}{1 + (\rho - 1)x_2} ; \phi_2 = \frac{x_2 \rho}{1 + (\rho - 1)x_2} \quad (1.60)$$

Cuando se emplea las expresiones de la ecuación (1.59) para evaluar las derivadas de la ecuación (1.57), y recordando que $\phi_1 = 1 - \phi_2$, la ecuación (1.57) se convierte en:

$$\ln(a_1) = \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{\rho}\right)\phi_2 \quad (1.61)$$

Como $\rho \gg 1$, entonces $1/\rho \ll 1$ y se puede escribir:

$$\ln(a_1) = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 \quad \text{o} \quad a_1 = (1 - \phi_2)e^{\phi_2} \quad (1.62)$$

Si se compara la presión de vapor del disolvente sobre la solución P_1 , con la de la presión de vapor del solvente puro, P_1^0 , dado que $a_1 = \frac{P_1}{P_1^0}$, se tiene:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = (1 - \phi_2)e^{\phi_2} \quad (1.63)$$

que es la ecuación de Flory para la presión de vapor. Entonces la ley de Raoult para la presión de vapor, si x_2 es la fracción mol del soluto es:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = (1 - x_2) \quad (1.64)$$

A su vez se puede escribir esto en función de ϕ_2 ya que, usando la ecuación

$$(1.60) \text{ se encuentra que } 1-x_2 = \left[\frac{1-\phi_2}{1-\left(1-\frac{1}{\rho}\right)\phi_2} \right], \text{ entonces la ecuación (1.64) se}$$

convierte en:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = \frac{1-\phi_2}{1-\left(1-\frac{1}{\rho}\right)\phi_2} \quad (1.65)$$

Las curvas marcadas con *a*, *b*, *c* de la figura 1.11 son gráficas de esta función para diferentes valores de ρ . Se observa que a valores grandes de ρ , es decir $\rho \rightarrow \infty$, la ley de Raoult predice:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = 1, \quad 0 \leq \phi_2 < 1 \quad \text{y} \quad \frac{P_1}{P_1^0} = 0, \quad \phi_2 = 1 \quad (1.66)$$

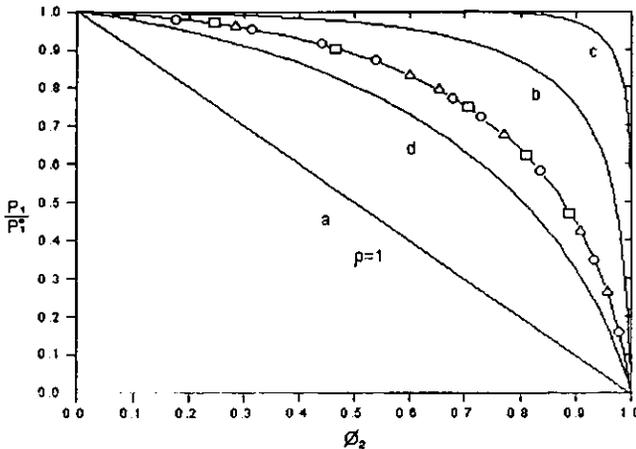


Figura 1.11 Dependencia de P_1/P_1^0 de la fracción volumétrica del polímero. Las curvas *a*, *b* y *c* son la ley de Raoult (ecuación 1.65 para $\rho = 1, 100$ y 1000). La curva *d* es la ecuación de Flory, ecuación (1.63). La curva *e* es la ecuación (1.68) con $w/kT=0.38$. Los puntos experimentales son para el sistema poliestireno-tolueno.

Se observa que no hay concordancia con las predicciones de la ley de Raoult. Si se añade un parámetro ajustable, w , puede obtenerse una concordancia:

$$\ln a_1 = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \frac{w}{kT} \phi_2^2 \quad (1.67)$$

El parámetro, w , representa el exceso de energía de cohesión de los dos líquidos puros respecto a la mezcla. Sustituyendo éste parámetro se tiene:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = (1 - \phi_2) e^{\left(\phi_2 + \frac{w\phi_2^2}{kT}\right)} \quad (1.68)$$

Esta ecuación nos da una mejor representación y concuerda con las predicciones de la *Ley de Raoult*.

Como se ha visto, los polímeros no son del todo solubles en cualquier disolvente. Existen varias teorías acerca de las fuerzas de interacción que impiden que un polímero se hinche y de desenrolle totalmente.

Flory y sus colaboradores supusieron que la miscibilidad de un polímero en un disolvente depende de un parámetro χ , el cual supone que:

$$\chi \leq \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{m}} \right)^2 \quad (1.69)$$

donde m es la fracción de volumen molar de polímero-disolvente. Para polímeros con peso molecular grande, $m \gg 1$, el *parámetro crítico* de Flory tiende a 0.5.

Los valores experimentales de χ pueden ser obtenidos de una variedad de mediciones, incluyendo: viscosidad en solución, presión de vapor y presión osmótica. Algunas pruebas fueron hechas para estimar este valor, tanto para polímeros puros como para las propiedades de diversos disolventes.

Este valor es el parámetro de la energía de Gibbs, el cual consiste de un término entrópico y un término entálpico, de aquí se tiene la siguiente relación:

$$\chi = \chi_s + \chi_H \quad (1.70)$$

Los estudios experimentales muestran que χ_s varía de 0.1 a 0.5; para la mayoría de los sistemas es igual a 0.34. Para sistemas no polares el término entálpico puede ser expresado en función del parámetro de solubilidad δ :

$$\chi_H = \frac{\bar{V}_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (1.71)$$

Tabla 1.1 Parámetros de interacción para el poliestireno en diversos disolventes.

Disolvente	T(°C)	Fracción volumen ϕ_2	χ
Solvente 1	22	0.2-0.6	0.4
	25	0.4-0.8	0.42-0.31
	27-40	0	0.437-0.482
	40	1	0.19
	45	0-0.3	0.41-0.37
	60	0.8	0.32
	65	0-0.3	0.4-0.37
	68	0	0.452
Solvente 2	80	0.4-0.6	0.4-0.35
	25	0.6-1	0.81-1.1
	40	1	1.08
Solvente 3	50	0.6-0.8	0.8-0.92
	162-229	1	0.72-0.26

El parámetro de solubilidad del disolvente se puede obtener a partir de datos de componentes puros pero el del polímero debe ser determinado indirectamente.

Combinando las ecuaciones de Sheehan y Bisio, (1.70) y (1.71) respectivamente se obtiene:

$$\delta_2 = \delta_1 \pm \left[\frac{RT(\chi - \chi_s)}{\bar{V}_1} \right]^{0.5} \quad (1.72)$$

Se supuso que $\chi_s = 0.34$, para series de disolventes homólogos; si se traza el

valor de $\left[\frac{RT(\chi - \chi_s)}{\bar{V}_1} \right]^{0.5}$ contra δ_2 se obtienen líneas rectas para cada polímero.

Sheehan y Bisio [35] propusieron usar dichos gráficos para obtener el valor de χ para sistemas binarios de los cuales el parámetro de solubilidad del disolvente es conocido, y presentaron algunas gráficas para algunos polímeros en álcalis, hidrocarburos halogenados, cetonas y ésteres como disolventes. Como la mayoría de los sistemas de interés práctico son polares, muchos puntos se desvían considerablemente de las líneas y por lo tanto este método no es muy usado.

Burrell obtiene una nueva relación para δ en función del parámetro de interacción de Flory; combinando las ecuaciones (1.69) y (1.72) obtiene:

$$(\delta_1 - \delta_2)_{MAX}^2 = - \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{m}} \right)^2 - \chi_s \right] \frac{RT}{\bar{V}_1} \quad (1.73)$$

Como ejemplo, se considera el poliestireno con un peso molecular de 1.4×10^6 . Si en el disolvente el volumen molar es de 100 mL/mol, y $\chi_s = 0.34$ a 30°C de la ecuación (1.73) se obtiene $(\delta_1 - \delta_2)_{MAX} = 1.005$ Hildebrands, el cual se compara razonablemente con 1.25 Hildebrands, obtenido experimentalmente por disolventes con puentes de hidrógeno débiles.

La ecuación (1.73) también muestra que la diferencia $(\delta_1 - \delta_2)_{MAX}$ aumenta cuando la temperatura aumenta, disminuyendo el volumen molar del disolvente y así mismo el valor χ_s .

No es tan fácil lograr una buena representación del parámetro de interacción, ya que existen muchas limitantes que pueden perturbar la experimentación.

1.4.1 Desviaciones de la idealidad

Las desviaciones de la idealidad de las disoluciones de polímeros surgen en gran parte de las entropías de mezcla pequeñas. El cálculo precisamente se debe a la contribución de la teoría de *Flory-Huggins* de las disoluciones de polímeros.

El calor de mezclado de disoluciones de polímeros es análogo al de disoluciones ordinarias, por lo tanto se puede escribir:

$$\Delta H = \chi_1 kT n_1 \phi_2 \quad (1.74)$$

donde χ_1 representa la energía de interacción por molécula de disolvente dividida por kT . La expresión de *Flory-Huggins* para la energía libre de mezcla de una disolución polimérica con calor de mezcla normal es:

$$\Delta G_{mez} = kT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 n_1 \phi_2) \quad (1.75)$$

De aquí se obtiene la energía libre de Gibbs molar parcial de la mezcla:

$$\Delta \bar{G}_1 = kT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right] \quad (1.76)$$

y a su vez, de aquí se obtiene la presión osmótica:

$$\pi = - \frac{kT}{\bar{V}_1} \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right] \quad (1.77)$$

Si el término logarítmico de la ecuación (1.77) se desarrolla y si se toman en cuenta solamente las potencias inferiores de ϕ_2 se obtiene la ecuación para determinar el peso molecular del polímero por medida de la presión osmótica.

CAPÍTULO II

Polímeros

2.1 El poliestireno en México

El poliestireno, comúnmente llamado "Unicel" ha sido uno de los plásticos más usados en la industria y en el hogar.

En México, la revolución de los plásticos ha sido un fenómeno que ha transformado la economía. En poco tiempo se implementaron varias refinerías de crudo; los subproductos que se obtienen son muy variados, dando como resultado materias primas para la producción de los diferentes plásticos; un ejemplo de ello es: poliestireno, polietileno, poliuretano, polipropileno, PVC(policloruro de vinilo), rayón, nylon, etc.

Poco a poco la demanda fué creciendo, se aumentaban las capacidades de las plantas y la producción aumentaba. En los últimos años México fué uno de los países que produjo más de cien mil toneladas al año de poliestireno.

Tabla 2.1 Demanda del poliestireno en México¹

	1991	1992	1993	1994	1995	1996
<i>Producción (Ton)</i>	115059	108881	112003	123053	123341	138662
<i>Importación (Ton)</i>	22000	23128	33706	35541	38592	48491
<i>Exportación (Ton)</i>	23266	10146	10401	6484	17435	24323
<i>Consumo Aparente (Ton)</i>	113793	121863	131308	152110	144498	162830
<i>Capacidad instalada (Ton)</i>	150000	150000	150000	150000	150000	150000

¹ Datos obtenidos del Anuario Estadístico de la Industria Química, 1997.

2.2 Disponibilidad del poliestireno expandido en el mercado

El poliestireno expandido es un material que se usa para empaques de artículos electrodomésticos, en la industria electrónica y de la construcción.

A escala industrial se produce a partir del monómero del estireno; las perlas resultantes se calientan y se expanden dando como resultado una espuma, que posteriormente se comprime para formar el *unicel*.

Para nuestro fin, la materia prima se puede conseguir a partir de poliestireno expandido como desecho industrial, urbano o doméstico ya que la mayoría de las industrias no lo rehusan.

Tabla 2.2 Principales fabricantes de poliestireno en México²

<i>Fabricantes</i>
Celanase Mexicana, S.A. de C.V.
Chemtex Internacional de México, S.A. de C.V.
Emcar, S.A.
Grupo Irsa, S.A. de C.V.
Hules Básicos
Industrial Ebro-Quimex, S.A.
Mobil Petrochemicals International, S.A. de C.V.
Para-Química Industrial S.A.
Poliestireno y Derivados, S.A. de C.V.
Polímero de México, S.A. de C.V.
Química Ontario, S.A.
Resinas Sintéticas Oroz, S.A.
Resirene, S.A. de C.V.
Termo Asbestos, S.A.

² Guía de la industria química, 1997.

En el ámbito urbano muchos empaques se tiran sin ningún beneficio, de ésta forma se puede aprovechar todo este material a un precio sumamente económico. A continuación se muestra una gráfica de los diversos usos del poliestireno en México³.

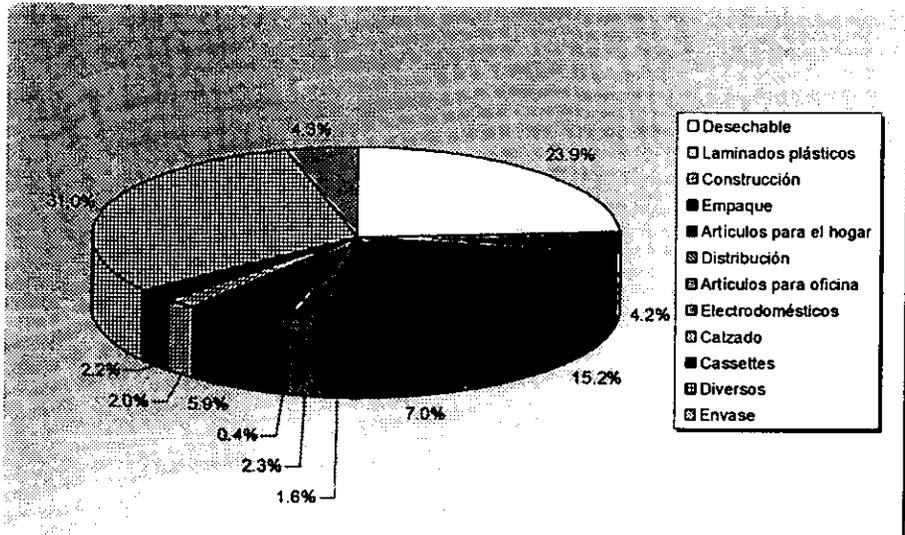


Figura 2.1 Usos del poliestireno en México.

³ Datos obtenidos del Anuario Estadístico de la Industria Química, 1997.

2.3 Estructura. Propiedades físicas y químicas

De acuerdo con la conformación geométrica de los sustituyentes en la cadena los polímeros se pueden clasificar en: isotácticos, sindiotácticos y atácticos.

Los polímeros *isotácticos* son aquellos en los que los sustituyentes están dispuestos geoméricamente del mismo lado de la cadena polimérica. A su vez, los polímeros *sindiotácticos* son aquellos en donde los sustituyentes están dispuestas alternadamente, y por último los *atácticos*, en donde los sustituyentes se encuentran al azar.

El grado de entrecruzamiento de un polímero es la capacidad para formar una red molecular en el espacio con propiedades físicas y químicas totalmente diferentes al polímero inicial. Dependiendo del grado de entrecruzamiento, los polímeros se clasifican en: termoplásticos y termofijos. Los polímeros *termoplásticos* son aquellos que al aumentar la temperatura no se descomponen antes de fluir; tal es el caso del poliestireno cuya temperatura de transición vítrea se encuentra por arriba de los 100°C. Los polímeros que presentan un entrecruzamiento son rígidos, ya que al aumentar la temperatura se descomponen antes de fluir, a éstos polímeros se les conoce como *termofijos*.

Los polímeros termofijos han sido entrecruzados por ejemplo, por temperatura o por adición de un iniciador; al entrecruzarse, las cadenas reaccionaron químicamente unas con otras formando así una red polimérica con enlaces fijos, que no son flexibles ni pueden rotar. En la industria de los plásticos, las reacciones de entrecruzamiento se hacen comúnmente con calor, haciendo reaccionar al polímero en el molde en donde toma la forma deseada; tal es el caso de la reacción de hule natural con azufre para formar una goma más rígida y resistente, a este proceso se le conoce como *vulcanización*. La celulosa es esencialmente un polímero lineal (algodón, rayón), pero debido a la estructura con fuertes puentes de hidrógeno, no se observa ningún ablandamiento abajo de la

temperatura de descomposición, por lo que no puede moldearse sin romper los enlaces.

Un arreglo más complejo resulta cuando dos polímeros forman redes que se traslapan en el espacio. A estas conformaciones se les denominan *redes interpenetradas* (IPN). Un modelo para obtener este tipo de estructuras consiste en hinchar un polímero entrelazado con un monómero. La red interpenetrada resulta cuando se polimeriza el monómero dando una segunda red, aun cuando las dos redes no tengan enlaces covalentes comunes. A pesar de que los dos polímeros no sean compatibles cuando se mezclan como moléculas lineales, la red puede exhibir separación de fases no macroscópica, y entonces puede ser más fuerte que una mezcla mecánica de los polímeros lineales.

Otro tipo de red se origina cuando dos polímeros lineales que son incompatibles a temperatura ambiente se entrelazan simultáneamente a alta temperatura a la cual si son compatibles. Se inhibe la separación de fases cuando se enfría, debido a que los enlaces covalentes limitan el movimiento de ambas cadenas.

Un tipo especial de red es llamado *red semi-interpenetrada*, la cual es un polímero lineal atrapado en la red de otro.

El poliestireno es un polímero transparente, inodoro e insípido de estructura lineal, y amorfo (figura 2.2).

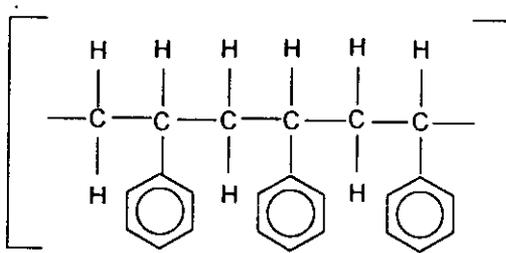


Figura 2.2 Estructura química del poliestireno.

Se produce a partir del estireno a escala industrial. La mayor parte del poliestireno que se sintetiza es atáctico, es decir, los sustituyentes se encuentran al azar. Es un polímero termoplástico cuya temperatura de transición vítrea sobrepasa los 100°C. Existen varios tipos de poliestireno: cristal, expansible, expandido y de alto impacto(HIPS).

El poliestireno espuma o expandido es el más común, se produce a partir del calentamiento de las perlas de poliestireno(previamente impregnadas con pentano); al aumentar la temperatura el pentano se expanden dando como resultado una espuma, que después se comprime para formar el *unicel*.

En cuanto a sus propiedades físicas las tablas 2.3 y 2.4 mencionan algunas características importantes:

Tabla 2.3 Propiedades físicas. Poliestireno.

Alto grado de dureza	Fácil fabricación
Quebradizo excepto cuando es modificado(HIPS)	Bajo costo
Excelentes propiedades eléctricas	Cristalino y sin color
Se carga con electricidad estática y atrae el polvo	Poco resistente al clima húmedo
Transparencia y superficie suave	En general tiene buena resistencia al ataque químico pero en contacto con hidrocarburos y thinner es poco resistente.
Absorbe poca humedad	

Tabla 2.4 Constantes físicas. Poliestireno.

Propiedad	$\rho, \text{ g/cm}^3, T \text{ en } ^\circ\text{C}$		Rango $^\circ\text{C}$	
Densidad	$1.0865 - 6.19 \times 10^{-4}T + 0.136 \times 10^{-6}T^2$		100-222	
	$1.077 - 5.49 \times 10^{-4}T + 0.124 \times 10^{-6}T^2$		115-196	
	$1.067 - 5.02 \times 10^{-4}T - 0.135 \times 10^{-6}T^2$		79-320	
Capacidad calorífica	T(K)	C_p^p		$\Delta C_p^c \text{ [J/mol K]}$
		KJ/Kg K	J/mol K	
	100	0.4548	47.37	
	300	1.2230	127.38	
	400	1.9322	201.24	
600	2.4417	254.3	30.7	

Coeficiente de expansión térmica	T(°C)											
	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	
						5.78	5.79	5.81	5.82	5.84	5.85	5.87
	g2	g2.3	g2.5			5.1	5.1	5.1	5.1	5.1		
Compresibilidad isotérmica	10 ⁻⁵ bar ⁻¹											
	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	
		4.5	5	5.5	6							
	g2.7	g2.9	g3.1			6.1	6.6	7	7.5			
Tensión superficial	T(20°C)											
	σ_{LV} (dinas/cm)						$-\frac{d\sigma}{dT}$ [dinas/cm]					
	40.7						0.072					
Índice de refracción	T(20°C)											
	1.59-1.592											

Una desventaja que presenta este polímero es que es quebradizo y poco resistente a solventes químicos. Es quebradizo debido a que a temperatura ambiente se encuentra por debajo de su temperatura de transición vítrea.

2.4 Métodos de polimerización

A continuación se mencionarán brevemente algunos de los métodos de polimerización más comunes.

2.4.1 Polimerización en masa

En la polimerización en masa el polímero y el iniciador son los únicos componentes. En este sistema la viscosidad aumenta con la conversión. La

rapidez de reacción es difícil controlar debido al calor de polimerización y a la autoaceleración. La alta viscosidad y la baja conductividad térmica impiden la eliminación del calor.

La eliminación de las trazas de monómero no reaccionado del producto final, es difícil debido a la baja rapidez de difusión. Por la misma razón es difícil la conversión de todo el monómero.

Las polimerizaciones sin agitación se usan para producir materiales diferentes como por ejemplo la condensación fenol-formaldehído que se lleva a cabo en un molde a presión.

La polimerización en masa presenta peligros reales. Las conductividades térmicas de los monómeros y de los polímeros son bajas y el incremento en la viscosidad limita la transferencia de calor por convección forzada. La eliminación del monómero sin reaccionar se dificulta por la baja relación superficie volumen. El nivel de impurezas puede mantenerse bajo por el uso de niveles bajos de iniciador y por la eliminación diligente de monómero.

2.4.2 Polimerización en suspensión

El término polimerización en suspensión se refiere a la polimerización en un sistema acuoso con monómero(fase orgánica), resultando un polímero como una fase sólida dispersa. El iniciador se disuelve en la fase orgánica.

Las perlas típicamente son de alrededor de 0.01-0.5 cm de diámetro, este intervalo se mantiene por combinación de la agitación y el uso de estabilizadores acuosos. La solución puede contener materiales orgánicos o inorgánicos finamente divididos los cuales pueden interferir con la aglomeración, los electrolitos aumentan la tensión interfacial entre las fases, y los polímeros solubles en agua aumentan la viscosidad de la fase acuosa. La tendencia de los aglomerados puede llegar a ser crítica cuando la polimerización ha avanzado a tal

punto en el que el polímero llega a ser pegajoso. Al final de la reacción el polímero es liberado para ser estabilizado.

Esencialmente en la polimerización en suspensión el control de temperatura es complicado por la naturaleza inestable de la suspensión. La agitación es crítica. A medida que la viscosidad aumenta dentro de las perlas, la rapidez de reacción aumenta (efecto de Trommsdorff). La viscosidad de la fase continua (agua) no cambia durante la reacción, de manera que el control es más fácil que la polimerización en masa.

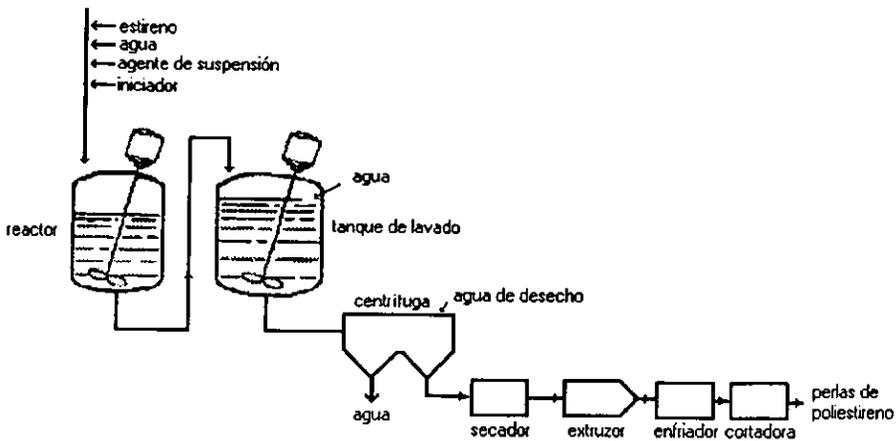


Figura 2.3 Diagrama esquemático del proceso de producción del poliestireno por polimerización en suspensión.

2.5 Principales usos del poliestireno

El poliestireno se usa comúnmente en empaques de circuitos eléctricos y electrónicos, muebles y artículos para el hogar. En la industria de la construcción se emplea como formador de estructuras, aislante térmico y acústico. Las hojas de poliestireno son empleadas como empaques de contenedores por termomoldeado, así como en modelos a escala.

Capítulo III

Recubrimientos

3.1 Lacas, barnices y esmaltes

Hasta los años 30, las diversas industrias que dependían de los materiales poliméricos crecieron independientemente basándose en los materiales naturales o materiales naturales modificados. Éstas se pueden clasificar en: elastómeros, plásticos, fibras, recubrimientos y adhesivos. Dentro del campo de los recubrimientos se pueden encontrar las lacas, barnices y esmaltes.

El término laca se refiere a la disolución de un polímero en un disolvente. Antiguamente se usaba para las disoluciones de polímeros que hay en la naturaleza como goma de laca en alcohol; éste término se aplica a todas las disoluciones de las que resulta la formación de una película de disolvente sin que tenga lugar una reacción química. Por lo general se necesitan mezclas de disolventes para conseguir una película uniforme. La volatilidad de la mezcla se ajusta usando disolventes de diferentes pesos moleculares o usando mezclas de disolventes y diluyentes.

El término barniz generalmente se refiere a la reacción de una resina natural con un aceite secante. Un aceite secante es un monómero polifuncional que puede polimerizar(secar) por una combinación de oxidación y propagación de radicales libres. Un ejemplo es el aceite de linaza.

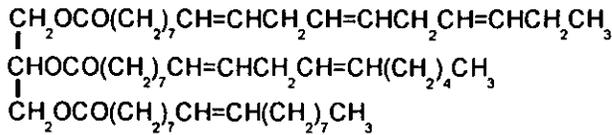


Figura 3.1 Forma típica del triglicérido del aceite de linaza.

El producto a menudo se disolvía en un disolvente denominado *adelgazador* porque disminuía la viscosidad del barniz junto con los secantes adecuados. La adición de un pigmento a un barniz es un esmalte. En la actualidad las resinas naturales ya no se usan. Las resinas sintéticas como el resóleo (material soluble y reactivo) que es el producto de la reacción de del formaldehído con un fenol parasustituído en condiciones alcalinas, que posteriormente reacciona con un aceite para formar un recubrimiento secante al aire.

La combinación de una resina dura resistente al desgaste con películas de un aceite secante más suave, puede diseñarse para dar productos con un amplio rango de brillo y durabilidad. Otra forma de balancear las propiedades secantes, la durabilidad, el brillo, y la dureza, es la resina alquidálica. Una resina alquidálica son ésteres que se forman a partir de alcoholes y ácidos.

Esencialmente una pintura consiste en un pigmento disperso en una resina con un solvente para dar un recubrimiento aceptable en cuanto a viscosidad. El tipo de resina requerida para la formulación dependerá del contenido de sólidos y de los niveles de emisión de los disolventes a la atmósfera; la tendencia es hacia recubrimientos con altos sólidos o recubrimientos libres de disolventes o base agua.

3.1.1 Tipos de resinas sintéticas

Las resinas alquidácicas básicamente son resinas de poliéster producidas por reacción de aceites triglicéridos vegetales, un poliol (como el glicerol o el pentaeritritol) y un ácido dibásico o anhídrido (por ejemplo anhídrido ftálico). Las resinas son usualmente clasificadas basándose en el contenido de aceite y su naturaleza. Pueden ser solubles en agua debido a una alta proporción de grupos éteres y alcoholes. Para la formulación de una pintura es necesario conocer que tipo de resina alquidácica es más conveniente, para lo cual se necesita conocer su viscosidad, el contenido de sólidos, el valor ácido, el valor básico, la proporción de cada componente y el tipo de disolvente usado para la disolución.

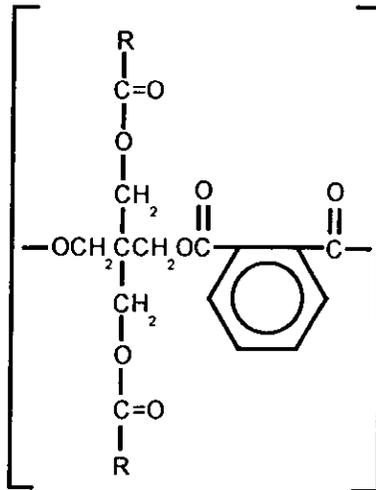


Figura 3.2 Resina alquidácica. R=Aceites triglicéridos vegetales.

Los alquidales de uretano son preparados por el reemplazo de una parte del ácido dibásico por toluendiisocianato. Se usan principalmente como pinturas decorativas ya que dan un alto grado de dureza y secan más rápido que los

alquidales sin modificar. Las poliamidas modificadas tienen propiedades tixotrópicas debido al enlace del puente de hidrógeno.

Los alquidales modificados de silicón dan excelente brillo particularmente para recubrimientos exteriores y para metales, pero su alto costo han limitado su uso como recubrimientos en el mercado.

Las resinas modificadas por fenol formaldehído dan un alto grado de dureza y resistencia química a los disolventes y al agua, pero incrementan la tendencia al amarillamiento lo cual tiende a limitar su uso como formulación.

Las resinas vinílicas modificadas son usualmente modificadores de estireno o menos común metilmetacrilato. Los beneficios que presentan estas resinas son: secado rápido, una película rígida, un mejor color, resistencia al álcali, al agua y a los disolventes.

Las resinas de poliéster son derivadas de di o polialcoholes reaccionados con di o tri bases o anhídridos disueltos en un solvente. Su uso está restringido a recubrimientos con alto desempeño tales como las lacas automotivas o recubrimientos para madera.

Los polímeros acrílicos se basan esencialmente en acrilatos y metacrilatos disponibles en sistemas termoplásticos y termorígidos. Se pueden hacer reaccionar con resinas melamina-formaldehído o poliisocianatos. Las resinas acrílicas tienen excelente transparencia, dureza y resistencia química y al agua.

Por otra parte los esmaltes básicamente requieren una buena apariencia y retención del color, alto brillo, buena resistencia a los álcalis y a los detergentes. La viscosidad debe permitir una fácil aplicación sobre el sustrato, además de evitar el escurrimiento sobre superficies verticales.

Los niveles de pigmento deben ser cuantificados basándose en la cantidad de sólidos de la resina. Partiendo de este valor se determina el porcentaje en volumen del pigmento en la porción no volátil (PVC). La finura es un parámetro que involucra la dispersión del pigmento en la resina. Esta característica da a la película una apariencia lisa, suave y limpia la cual es deseada por la mayoría de los consumidores. La durabilidad de la película depende principalmente de la

resistencia al ataque químico y al agua, así como a la exposición a la luz solar y a los cambios de temperatura.

3.2 Métodos de prueba

A continuación se mencionarán brevemente algunos de los métodos de prueba más comunes para la evaluación de las propiedades físicas y de resistencia de un esmalte.

Brillo

El brillo es una propiedad física que la mayoría de los consumidores demandan en un esmalte. Básicamente el brillo se mide por la reflexión de la luz cuando incide sobre la superficie del recubrimiento. Depende principalmente de la rugosidad de la superficie, es decir, un recubrimiento con alto brillo implica una superficie lisa. El equipo básicamente emite ondas fotoeléctricas sobre el recubrimiento, y las compara con la curva de calibración previamente hecha antes de hacer cualquier medición.

Resistencia al agua y a los disolventes

Para esta prueba se prepara un panel con recubrimiento para someterlo a la exposición continua de una disolución salina. La parte posterior del panel se recubre con una pintura anticorrosiva para evitar que el agua penetre entre el recubrimiento y el sustrato. Se sumerge en un tanque lleno con agua. La disolución salina se atomiza directamente sobre el recubrimiento, ésta no se recircula. La disolución de prueba se prepara como sigue: 1.3 g de sulfato de calcio, 2.6 g de cloruro de magnesio, 1.7 g de sulfato de magnesio, 21.4 g de

cloruro de sodio y 1000 mL de agua destilada. Al final de la prueba el panel se remueve del contenedor, se lava, se seca y se observa si hubo algún tipo de desgaste en la película.

Para la prueba con los disolventes, se sumerge de igual forma un panel con recubrimiento previamente sellado por la parte posterior con pintura anticorrosiva. Después de un tiempo determinado el panel se retira y se seca con un algodón; observar si existe desgaste o remoción de la película.

Nivelación y colgado

En una pintura el nivelado es una característica que proporciona a la pintura la capacidad de formar nuevamente una película uniforme debido al brocheado. Esta prueba se efectúa haciendo un rallado sobre el recubrimiento; se cuantifica dependiendo del número de líneas que no formaron una película uniforme. Arbitrariamente se asigna el valor de diez cuando el recubrimiento nivela perfectamente. Si se está aplicando un recubrimiento sobre una superficie vertical la presencia de la fuerza gravitacional hace que exista un esfuerzo de corte pequeño (cedencia). Para evitar este fenómeno es necesario adicionar modificadores reológicos compatibles con la formulación.

Poder cubriente

El poder cubriente es la capacidad que presenta el recubrimiento de enmascarar al sustrato por unidad de peso de pigmento. Para esta prueba se usarán paneles blancos y negros a los cuales se les medirán su reflectancia y serán calibrados con carbonato de magnesio. El reflectómetro se coloca sobre un panel blanco, ajustando la lectura a 100. Posteriormente se toma la lectura con el panel negro. La lectura obtenida será el poder cubriente representado en porcentaje.

Adhesión y flexibilidad

Para la prueba de adhesión se tomará un panel con recubrimiento, se hará un rallado de un centímetro cuadrado; posteriormente pegar una cinta adhesiva sobre la cuadrícula, levantarla de tal forma que forme un ángulo de 30° respecto a la superficie. El número de cuadros adheridos a la cinta se puede comparar con las tablas del ASTM en donde se puede leer el valor de la adherencia.

La flexibilidad se mide en un panel metálico con recubrimiento; con una dobladora manual se hace un doblez aproximadamente de 15°. Se observa si existe agrietamiento o desprendimiento de la película.

Estabilidad térmica

Para esta prueba la pintura se somete a calentamiento a una temperatura constante de 60°C en una estufa con control de temperatura. Después de siete días se observa si existe formación de natas, asentamiento o separación de fases.

Intemperismo acelerado

Se prepara una lámina de metal con el recubrimiento a evaluar recubierta de primario anticorrosivo. El equipo de intemperismo acelerado expone los paneles a una lámpara de luz ultravioleta y a espray con agua destilada cada veinte minutos. A intervalos de cuarenta y ocho horas se retiran los paneles del equipo, permitiendo que se sequen; evaluar la pérdida de brillo, color, ampolladuras, rupturas en la película o grietas. Una vez terminada la prueba se removerá el recubrimiento con un disolvente y se verificará que las láminas de metal no presenten signos de corrosión.

Tiempos de secado

Existen básicamente cuatro métodos de prueba de secado de un recubrimiento. El secado al tacto uno consiste en dejar caer una bolita de algodón sobre el recubrimiento, si el algodón corre libremente sobre la superficie entonces ha pasado la prueba. El secado al tacto dos consiste en tocar ligeramente el recubrimiento con la yema del dedo pulgar, si se adhiere recubrimiento al pulgar entonces no se ha pasado la prueba. El secado a la huella consiste en tocar ligeramente el recubrimiento con la yema del dedo pulgar, el recubrimiento ha secado si con un paño seco se puede borrar la huella. El último método de prueba, el secado al duro, consiste en tocar el recubrimiento con el dedo pulgar, ejerciendo una presión moderada, el recubrimiento ha secado cuando la huella que se imprime se puede borrar con un paño seco.

Resistencia a los impactos

Para esta prueba es necesario un recubrimiento aplicado por aspersión sobre una lámina de madera. El panel se somete al impacto de una bala de acero (una libra de peso) a diferentes alturas; dependiendo de la altura a la cual se efectúa la medición es el grado de resistencia. Se verifica que el recubrimiento no presente desprendimiento o agrietamiento.

Capítulo IV

Desarrollo experimental

El siguiente capítulo está orientado a la experimentación realizada durante el trabajo de tesis. Se detallará las diversas técnicas usadas, así como el equipo de laboratorio para la formulación de un esmalte y laca estirenados de secado rápido.

4.1 Experimento 1. Solubilidad del poliestireno en diversos disolventes

Como se vio en el capítulo I, un polímero es soluble en un disolvente si el parámetro de solubilidad del polímero es semejante al valor de δ del disolvente. Para la disolución de poliestireno se consideraron diferentes mezclas ya que el parámetro de solubilidad del poliestireno es muy cercano a ellos. Las mezclas seleccionadas se etiquetaron como mezcla uno (δ entre 8 y 10 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$), mezcla dos (δ entre 7 y 9 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) y mezcla tres (δ entre 9 y 11 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$).

Tabla 4.1 Valores típicos del parámetro de solubilidad

Disolvente	$\delta_1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	Polímero	$\delta_2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$
Acetato de etilo	9	Policloropreno	8.18
Acido acrílico	12	Polietileno	7.9
Acilonitrilo	10.5	Poliestireno	9.1
Agua	23.4	Poliisobutileno	7.8
Benceno	9.2	Polietilmetaacrilato	8.95
2-butanona	9.3	Polimetilmetaacrilato	9.5
Clorobenceno	9.5	Poli(cloruro de vinilo)	9.7
Cloroformo	9.3	1,4 Cis-poliisopreno	7.9
Ciclohexano	8.2	Poli(tereftalato de etilenglicol)	10.7

Disolvente	$\delta_1(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	Polímero	$\delta_2(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$
Estireno	9.3	Nylon-66(policaprolactama)	13.6
Hexano	7.3	Poliacrilonitrilo	15.4
Metanol	14.5		
Tetracloruro de carbono	8.6		

Tabla 4.2 Solubilidad del poliestireno en algunos disolventes de acuerdo a su peso molecular.

Disolvente	Peso molecular		
	130,000 g/gmol	5,000 g/gmol	5,000 g/gmol hidrogenado
Benceno	Soluble	Soluble	Soluble
Tetracloruro de carbono	Soluble	Soluble	-
Cloroformo	Soluble	Soluble	-
Sulfuro de carbono	Soluble	Soluble	-
Tetralín	Soluble	Soluble	≈ Soluble
Dioxano	Soluble	Soluble	Insoluble
Ester acético	Soluble	Soluble	Insoluble
Ciclohexano	Ligeramente soluble	Soluble	Soluble
Decalín	Insoluble	Moderadamente soluble	Moderadamente soluble
Hexano	Insoluble	Insoluble	Soluble
Metil etil cetona	Soluble	Soluble	Insoluble
Piridina	Soluble	Soluble	Insoluble
Éter	Moderadamente soluble	Soluble	-
Metanol	Insoluble	Insoluble	-
Etanol	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Xileno	Soluble	Soluble	Soluble

4.1.1 Material y sustancias

- Soporte universal
 - Bureta de 50 mL
 - Vaso de precipitados de 250 mL
 - Agitador magnético
 - Probeta de 100 mL
 - Agitador de vidrio
 - Espátula
-
- Mezcla uno de disolventes
 - Mezcla dos de disolventes
 - Poliestireno expandido

4.1.2 Diseño experimental

Para este experimento se observará la solubilidad parcial del poliestireno en dos mezclas diferentes de disolventes. Se monta un equipo como lo muestra la figura 4.1.

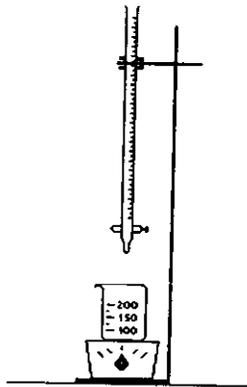


Figura 4.1 Equipo utilizado en la construcción de un diagrama ternario poliestireno-mezcla uno-mezcla dos.

4.1.3 Procedimiento

Se preparan disoluciones de poliestireno expandido con la mezcla uno de disolventes a diferentes concentraciones en peso del polímero, que van desde 0.15 g/mL hasta 0.4 g/mL. El aire ocluido en el poliestireno viaja a la superficie de la solución. Este proceso es lento, y se acentúa conforme ésta se satura. En el momento en que se observa una solución homogénea y transparente, entonces se puede decir que el polímero ha quedado disuelto. El aumento de volumen al momento de la disolución fue un problema que surgió durante la experimentación; las burbujas de aire suben a la superficie produciendo una espuma que no permite la incorporación de más material al líquido, por lo que se recurrió a la agitación para remover parte de esta espuma y poder acelerar el proceso.

En un vaso de precipitados se coloca la primera disolución poliestireno-mezcla uno. Con la ayuda de la bureta (figura 4.1) se adiciona lentamente y con agitación la segunda mezcla hasta que se presente la turbidez. Cuando se sobrepasa este límite el polímero precipita drásticamente y la solución se torna turbia, es decir, existen dos fases, una líquida y una sólida.

Es necesario mantener el sistema completamente agitado para homogeneizar toda la solución y poderse apreciar el cambio de fase; también es importante un control de temperatura, ya que la solubilidad es función de esta variable. La adición debe ser poco a poco, ya que el cambio de fase es drástico y no se apreciaría si se le incorporara una cantidad grande.

En la determinación del diagrama de fases se utilizó el método analítico, el cual parte de una disolución polímero-disolvente a una temperatura constante; mediante la incorporación de otro componente a la solución, se viaja a lo largo de todo el intervalo de composición. Por el contrario el método sintético parte de una concentración fija variando la temperatura.

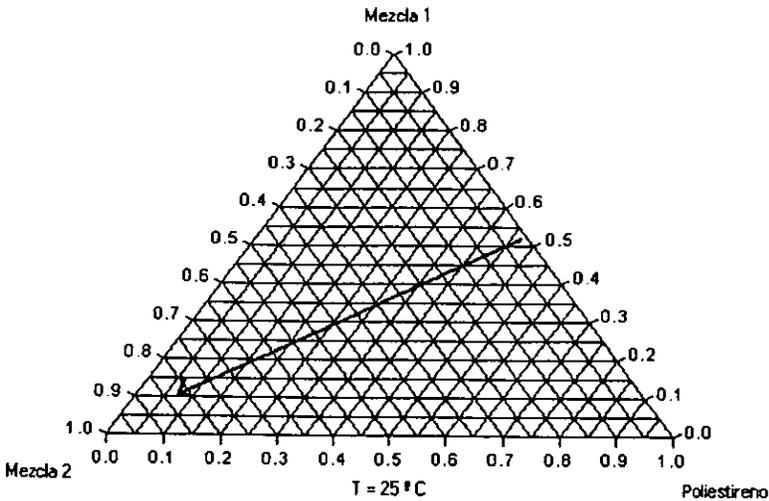


Figura 4.2 Diagrama ternario representativo de la trayectoria de adición.

Como se sabe el punto de enturbiamiento es un intervalo, por lo tanto la zona de dos fases se registrará cuando comience la turbidez.

Las mediciones tomadas se podían realizar a simple vista ya que el sistema estaba completamente agitado. Con este diagrama se da la pauta para delimitar la zona de dos fases polímero-disolventes.

4.2 Experimento 2. Reología del poliestireno en solventes puros y mezcla de disolventes

4.2.1 Material y sustancias

- Viscosímetro Brookfield modelo LVT
- Agitador de vidrio

- Disoluciones poliestireno-mezcla uno
- Disoluciones poliestireno-mezcla tres
- Disoluciones poliestireno-mezcla uno-mezcla dos
- Disoluciones poliestireno-mezcla uno-mezcla dos-aditivo uno

4.2.2 Diseño experimental

En este experimento se analizará la reología de las disoluciones hechas con poliestireno expandido con el fin de caracterizar su comportamiento como recubrimiento.

Para caracterizar un fluido de acuerdo a su comportamiento reológico, es necesario medir su viscosidad a diferentes revoluciones de corte a una temperatura fija. Existen diversos equipos para medir viscosidad, entre ellos están: viscosímetro de Brookfield¹, Stormer, ICI² etc.

El viscosímetro más usado es el viscosímetro de Brookfield el cual consta de una carátula giratoria, la cual tiene una escala que va de cero a cien. Los modelos más conocidos son: LVT y RVT. La diferencia radica en que el primero consta de cuatro husillos, y el segundo de siete. Los husillos son dispositivos de metal con diferente área de corte dependiendo de la viscosidad del fluido, es decir, si el fluido es muy viscoso se utiliza el husillo de menor área, y viceversa si el fluido consta de una baja viscosidad, entonces se usará el husillo de mayor área de corte.

¹ Para mayor referencia consultar el apéndice D, norma: *D 2196-86* del ASTM

² Para mayor referencia consultar el apéndice D, norma: *D 4287-88* del ASTM

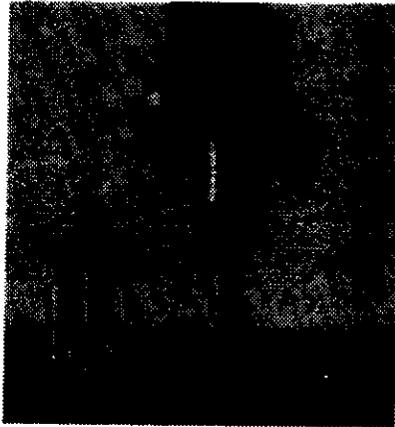


Figura 4.3 Viscosímetro de Brookfield, modelo LVT.

Los husillos se colocan en la parte inferior de la carátula, enroscándolos en el pequeño tornillo. Es necesario tener cuidado con el tornillo ya que puede desnivelarse y afectar la lectura. Al tomar las mediciones, la muestra debe estar libre de burbujas, ya que éstas pueden alterar la lectura y por lo tanto el error experimental aumentaría. Al sumergir el husillo en la muestra, el líquido debe llegar hasta la marca, cubriéndola ligeramente. Es necesario que el viscosímetro se encuentre en posición horizontal, para lo cual se debe nivelar con la ayuda de los tornillos que se encuentran en la base, observando que la burbuja que se localiza cerca de la carátula se encuentre en el centro.

Las mediciones de viscosidad Brookfield deben de hacerse conforme la norma estándar *D 2196-86* del ASTM (*American Standard of Testing Materials*). En esta norma se contempla que las mediciones de viscosidad de un fluido deberán ser a temperatura constante, previa calibración del equipo. La calibración debe hacerse con los estándares de viscosidad proporcionados por el proveedor.

4.2.3 Procedimiento

Se midió la viscosidad del poliestireno expandido a diferentes concentraciones en las diferentes mezclas de disolventes. El viscosímetro que se usó fue un viscosímetro Brookfield, modelo LVT con cuatro husillos (No. 1,2,3,4). Las determinaciones se hicieron haciendo un barrido desde 0, 1.5, 3, 6, 12, 30 y 60 revoluciones por minuto.

Es importante hacer notar que en cada medición el viscosímetro tenía que estabilizarse con el fin de obtener una medición más confiable. En este experimento no se utilizó baño con control de temperatura debido a que se tomaron varias lecturas de la temperatura ambiente y se observó que permanecía prácticamente constante.

4.3 Experimento 3. Medición del peso molecular por viscosimetría

4.3.1 Materiales y sustancias

- Viscosímetro de Oswald
- Baño con control de temperatura
- Soporte universal
- Perilla de succión
- Vaso de precipitados de 50 mL
- Agitador de vidrio
- Balanza digital
- Cronómetro digital

- Poliestireno expandido
- Tolueno

4.3.2 *Diseño experimental*

En este experimento se determinará el peso molecular del poliestireno expandido tomando dos lotes distintos.

En un soporte universal se coloca el viscosímetro de Oswald sumergido en un baño con control de temperatura y agitación. Éste debe estar perfectamente vertical con el fin de evitar errores experimentales al variar su inclinación.

La temperatura en el baño debe ser ligeramente mayor a la del viscosímetro para obtener la temperatura deseada durante las mediciones.

4.3.3 *Procedimiento*

Se preparan disoluciones de poliestireno en tolueno lo suficientemente diluidas para que fluyan con rapidez a través del capilar (Tablas 5.1 y 5.2). Con la ayuda de la perilla de succión se llena el viscosímetro con la solución hasta la segunda marca del primer bulbo, empezando a medir la viscosidad de la solución más diluida a la más concentrada.

Es importante hacer notar que durante cada medición el viscosímetro tiene que limpiarse con disolvente para evitar que la nueva solución se contamine.

Se toman al azar dos lotes diferentes de poliestireno expandido. A los puntos experimentales se les aplica una regresión lineal, para obtener un buen coeficiente de correlación; de ésta forma se puede conocer la viscosidad intrínseca de cada lote (figuras 5.1 y 5.2).

4.4 Experimento 4. Formación de película

4.4.1 Material y sustancias

- Láminas de metal y madera
- Brocha de cerdas de camello
- Agitador de vidrio
- Espátula

- Disoluciones de poliestireno expandido

4.4.2 Diseño experimental

En este experimento se observará y se analizará la formación de una película en una superficie plana al aplicar la disolución polimérica resultante sobre madera y metal. Las aplicaciones se realizarán con brocha sobre una superficie lisa, libre de polvo y grasa.

4.4.3 Procedimiento

La mayoría de las disoluciones poliméricas forman una película en una superficie plana; la formación de una película requiere la evaporación del disolvente. Generalmente se necesita una mezcla de disolventes para tener una película uniforme y coherente.

La volatilidad se ajusta usando disolventes de diferentes pesos moleculares, o usando mezclas de disolventes o diluyentes. Los diluyentes pueden o no ser compatibles con la mezcla. A medida que el recubrimiento se seca, cambian las dimensiones del polímero y éste cambio es aún mayor en la superficie. Un balance adecuado de la volatilidad y compatibilidad con el disolvente o la mezcla

de disolventes, asegura que la película no formará "costras" y no creará una barrera a la difusión, desde la primera capa hasta la superficie. De esta forma, la temperatura mínima a la cual las partículas coalescerán para formar una película continua depende principalmente de la temperatura de transición vítrea del polímero. Si un disolvente es altamente volátil, los demás se quedarán en la película alcanzando una concentración tal que, induzcan una precipitación del polímero y por lo tanto el recubrimiento resultará mate o arrugado. En condiciones de humedad alta se puede enfriar la superficie por efecto de la evaporación del disolvente y así mismo condensar agua. El agua a su vez puede causar precipitación del polímero, dando a la película una opacidad indeseable.

Se selecciona la disolución que mejor comportamiento reológico presente, es decir que a esfuerzos de corte altos presente una viscosidad máxima, y cuando se someta a esfuerzos de corte alto la viscosidad disminuya. Este comportamiento es típico en los recubrimientos. Las aplicaciones se realizan con brocha. El espesor de la película seca se puede medir de acuerdo a la norma **D 1005-84** del **ASTM**.

4.5 Experimento 5. Efecto de modificadores en formación de película. Formulación de una laca

4.5.1 Material y sustancias

- Vaso de precipitados de 250 mL
- Agitador de vidrio
- Láminas de madera y metal
- Brocha de cerdas de camello
- Aditivo uno
- Cosolvente

4.5.2 Diseño experimental

Se analizará el comportamiento de la película resultante al incorporar a la formulación un modificador de película.

La formulación resultante se aplicará sobre las láminas de madera y metal libres de polvo y grasa.

4.5.3 Procedimiento

Los modificadores de película son disolventes no volátiles que generalmente permanecen en el sistema para su uso final. Su función principal es abatir la temperatura de transición vítrea del polímero. La temperatura de transición vítrea (del inglés Glass Transition Temperature, T_g) es la temperatura a la cual un segmento de cadena comienza a vibrar. Se busca que la mayoría de estos aditivos disminuyan la T_g cerca de la temperatura ambiente. Éstos modificadores se pueden clasificar en dos tipos: internos y externos.

Los *internos* son aquellos que se usan como comonómeros, es decir, participan en la reacción de polimerización dando a las cadenas mayor flexibilidad. Por otro lado, los *externos* son aquellos que se usan solamente en la formulación, es decir, no reaccionan químicamente con las cadenas.

Al compuesto usado se le etiquetará como *aditivo uno*. Es un líquido incoloro, inodoro, un poco más denso que el agua. Se hacen diferentes pruebas de compatibilidad con la resina para verificar el límite de solubilidad. Después se hacen diferentes aplicaciones a diversas concentraciones de este aditivo sobre madera y metal. La proporción usada fue alrededor de un 3% w/w base resina. Se entiende como resina a la solución formada por el poliestireno en la mezcla de disolventes.

El aditivo uno se adicionó a esta concentración debido a que a temperatura ambiente, la película formada no tenía aspecto quebradizo. Por arriba de éste

valor, después del secado, la aplicación presentaba cierta pegajosidad que resultaba indeseable.

Debido a la mezcla de disolventes que se está manejando, el secado es una variable importante que afecta también a la película, dificultando la aplicación con brocha, ya que después de unos minutos el recubrimiento empieza a secar. Para contrarrestar este efecto se recurrió a la incorporación de un *cosolvente*, el cual tiene como objetivo retardar el secado. Un cosolvente es un disolvente de alto peso molecular, el cual permite que la laca se pueda aplicar y no se tenga dificultades para que corra la brocha. Las aplicaciones se hicieron con brocha en madera. Se midió el tiempo de secado³ de la película, el brillo, la resistencia al agua y la exposición a diferentes ciclos de intemperismo acelerado.

4.6 Experimento 6. *Dispersión de dióxido de titanio y extendedores. Formulación de un esmalte*

4.6.1 *Material y sustancias*

- Dispensador de alta velocidad
- Vaso de precipitados
- Agitador de vidrio
- Espátula
- Balanza digital

- Dióxido de titanio R-902

³ Para mayor referencia consultar el apéndice D, norma **D 1640-83** del ASTM.

4.6.2 Diseño experimental

En este experimento el equipo a utilizar es un dispersor de alta velocidad con el fin de incorporar todo el pigmento en la resina para dar como resultado un esmalte.

4.6.3 Procedimiento

En la formulación de una pintura, existen normas de calidad que se deben cumplir con el fin de proporcionarle al consumidor un recubrimiento de alta calidad, capaz de adherirse a la superficie deseada y resistir las condiciones de temperatura y humedad.

El dióxido de titanio cuya fórmula química es TiO_2^4 , es un pigmento blanco, de alta densidad. Éste pigmento es el más usado en las pinturas gracias a su poder cubriente. El poder cubriente es la capacidad de enmascarar al sustrato por unidad de peso del pigmento. La cantidad de dióxido de titanio se fija con un parámetro conocido como P/B (relación de sólidos de pigmento a sólidos de la resina). A partir de este valor se calcula el PVC. El PVC (Pigment Volumen Content) es el porcentaje en volumen de pigmento en la porción no volátil de la formulación.

Se fijó un P/B igual a 0.7; basándose en este valor, se calculó la cantidad de dióxido de titanio que debe incorporarse a la resina de poliestireno.

Para poder dispersar el pigmento, fue necesario un equipo de dispersión de alta velocidad (Disperset). Al efectuar la dispersión la incorporación del pigmento en la resina debe ser lentamente con el fin de evitar aglomeraciones. La propela del dispersor se debe mantener a 0.5 D_i de distancia respecto al fondo del tanque para evitar la incorporación de burbujas de aire y mejorar la dispersión. D_i es el diámetro del disco impulsor.

⁴ El dióxido de titanio empleado es el R-902

Tabla 4.3 Relación de la frecuencia contra la velocidad del disperset.

<i>Frecuencia(Hz)</i>	<i>Velocidad(rpm)</i>
12	795
15	978
20	1290
25	1607
30	1907
35	2204
40	2504
45	2803
50	3112
55	3418
60	3753

Tabla 4.4 Tiempos de adición del TiO_2 ⁵.

<i>Tiempo(minutos)</i>	<i>Velocidad(rpm)</i>
0	750
5	1000
10	1100
15	1300
20	1500
30	1700

La dispersión del pigmento se mide con la ayuda de un dispositivo para medir la finura⁶, es decir, que tan bien se dispersó el pigmento en la resina. Consta de un soporte y un mango de acero inoxidable; el soporte consta de dos escalas, una de ellas va de cero a ocho Hegman y la otra de cien a cero micras.

⁵ Datos de laboratorio a escalar.

⁶ Para mayor referencia consultar el apéndice D, norma. *D 1210-79* del ASTM.

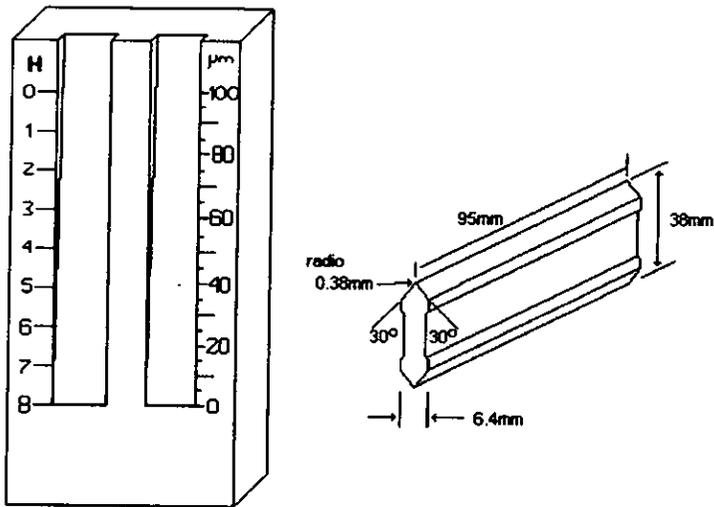


Figura 4.4 Dispositivo para medir finura.

La escala Hegman es la más usada en pinturas. Un valor aceptable para una dispersión de un pigmento es de alrededor de 6.5-7.5 H. Se midió al esmalte el grado de dispersión resultante y se encontró que estaba alrededor de 5 H.

Como la dispersión no era muy buena se adicionó un dispersante, siendo necesario determinar la cantidad óptima. Para determinar la cantidad óptima de dispersante se construyó una gráfica, la cual nos relaciona la viscosidad del fluido contra la concentración del mismo; se determinaron alrededor de cinco puntos experimentales a una temperatura de 25°C(Figura 5.3).

La finura medida fue satisfactoria, ya que se obtuvo un valor de 6.5-7H. Se hicieron aplicaciones en madera y se midió el brillo.

Como el dióxido de titanio es un material que encarece a una pintura es necesario incorporar cargas(extendedores); las cargas como carbonatos y tierras diatómicas dan al producto un costo más accesible. Se substituyó un porcentaje de titanio por Celite 400. Se hicieron pruebas al 5, 10, 20, 30, 50 % w/w base

dióxido de titanio. Se observó que a mayor porcentaje de Celite el brillo disminuía drásticamente y el poder cubriente no varió apreciablemente⁷.

Una vez obtenido el producto fue necesario diluir. La segunda mezcla se eligió como diluyente debido a que no contribuye con el VOC, regula la evaporación y disminuye la viscosidad de la mezcla. Se hicieron diluciones al 10, 15 y 20% w/w . Se aplicaron en madera y se observó que el porcentaje adecuado fue al 10% w/w base fórmula total.

La norma **D 3960-91** del *ASTM* regula la cantidad de disolvente arrojado a la atmósfera; en esta norma se define un nuevo concepto llamado VOC (del inglés Volatile Organic Compound), el cual mide la cantidad de disolvente evaporado en g/L. Se midió el VOC a las diluciones hechas y se encontró que salen del margen permisible.

Como punto final se adicionó un 4% w/w de cosolvente base fórmula total para evitar la rápida evaporación.

Se aplicó la fórmula final en madera, se midió el tiempo de secado, el brillo y se observó que el poder cubriente prácticamente no cambiaba. Así mismo se hicieron aplicaciones en metal con las muestras preparadas; éstas se dejaron por lo menos una semana en el cuarto de secado. Al término de este tiempo se evaluaron sus propiedades físicas.

4.7 Experimento 7. Propiedades físicas y reológicas de la película resultante

Para medir las propiedades del recubrimiento fue necesario someterlo a diversas pruebas de resistencia.

⁷ Consultar el apéndice A, figura A.2.

4.7.1 Brillo

4.7.1.1 Material y sustancias

- Brillómetro
- Láminas de madera y metal
- Brocha de cerdas de camello

- Esmalte formulado

4.7.1.2 Diseño experimental

El equipo a utilizar será un brillómetro digital previamente calibrado antes de cualquier medición. Para medir el brillo es necesario colocar el equipo sobre el recubrimiento de tal forma que se tome la lectura en forma horizontal. Se tomarán por lo menos cinco mediciones.

4.7.1.3 Procedimiento

En cualquier tipo de esmalte el brillo es una propiedad importante que es necesario cuantificar. Para esta prueba se mide la reflexión de la luz que es incidida en la película. Ésta reflexión de luz puede ser medida a dos ángulos diferentes(20 y 60°); las mediciones más comunes son a 60°. Un valor aceptable para el brillo en un recubrimiento es de 80% en adelante.

Antes de hacer cualquier medición se debe calibrar el equipo; la calibración se hace en ausencia de luz. El brillo en un recubrimiento se debe medir después de 24 horas de la aplicación.

4.7.2 Resistencia al agua y disolventes

4.7.2.1 Material y sustancias

- Recipiente de plástico
- Pipeta
- Aplicaciones hechas sobre madera y metal

- Solución salina al 10%
- Disolventes orgánicos
- Primario anticorrosivo

4.7.2.2 Diseño experimental

Para este experimento se observará la resistencia de la película resultante al agua y a los disolventes.

4.7.2.3 Procedimiento

Para medir la resistencia al agua es necesario sumergir un panel con recubrimiento en una solución salina durante un tiempo determinado. Si el agua humecta la película, entonces la película se desprenderá y por lo tanto la resistencia no es buena. Llenar el recipiente de plástico con la solución salina; las láminas se sellarán con primario anticorrosivo para evitar que el agua penetre entre el sustrato y la película.

La resistencia a los disolventes se prueba mediante la adición de una gota de disolvente directamente sobre el recubrimiento. Al cabo de un tiempo se mide el brillo y se determina si existe algún tipo de desgaste.

4.7.3 Nivelación y colgado

4.7.3.1 Material y sustancias

- Láminas de metal
- Brocha de cerdas de camello

- Esmalte formulado

4.7.3.2 Diseño experimental

En esta parte se observará si existe nivelación y colgado durante la aplicación del recubrimiento.

4.7.3.3 Procedimiento

Para esta prueba se aplicó la fórmula final sobre metal. El metal previamente se lija hasta obtener una superficie libre de polvo y grasa. Posteriormente se limpia con agua para quitar el exceso de polvo, y a su vez con acetona. Para la prueba de nivelación se hace un rallado con la brocha durante un intervalo de tiempo. Si la película recobra nuevamente su uniformidad, entonces mantiene una buena nivelación. Para la prueba de colgado el recubrimiento se mantiene en forma vertical con el fin de observar si la pintura se escurre o no.

4.7.4 Poder cubriente

4.7.4.1 Material y sustancias

- Razador automático
- Papel *leneta*
- Razador de 3, 5 y 10 milésimas de espesor

- Esmalte formulado

4.7.4.2 Diseño experimental

En esta prueba se observará el poder cubriente del esmalte formulado con el fin de compararlo con el poder cubriente de otros esmaltes similares.

4.7.4.3 Procedimiento

Primero se coloca la *leneta* sobre la superficie del razador; se coloca el razador de tres milésimas a un extremo sobre la superficie de la *leneta*. Se enciende el equipo y se hace el razado. Para la prueba del poder cubriente la pintura debe poder enmascarar el color del sustrato; se hacen varias mediciones a 3, 5 y 10 milésimas de espesor.

4.7.5 Adhesión y flexibilidad

4.7.5.1 Material y sustancias

- Dobladora manual
- Equipo para medir adhesión
- Aplicaciones del esmalte formulado

4.7.5.2 *Diseño experimental*

En esta prueba se observará el fenómeno de adhesión y flexibilidad de la película resultante.

4.7.5.3 *Procedimiento*

Las pruebas de adhesión y flexibilidad sólo son válidas para un recubrimiento en metal y deben ser hechas bajo los procedimientos de las normas *ASTM*. Para medir la adhesión se debe aplicar el recubrimiento por aspersion sobre una lámina de metal a un espesor constante de 3 milésimas. Una vez seca la película, con la ayuda de un dispositivo se hace un rayado de alrededor de un centímetro de ancho y un centímetro de largo formando una cuadrícula. Se toma una cinta adhesiva especial y se presiona sobre la cuadrícula. La cinta adhesiva se levanta formando un ángulo aproximadamente de 30° respecto a la superficie. La adhesión se mide de acuerdo al número de cuadros adheridos a la cinta, para ello se consultan las tablas anexas al equipo de medición. Para la prueba de flexibilidad se aplica el recubrimiento por aspersion sobre una lámina de metal. Se introduce la lámina en una dobladora manual. La flexibilidad del recubrimiento es buena si la película no se agrieta o se rompe.

4.7.6 *Estabilidad térmica*

4.7.6.1 *Material y sustancias*

- Estufa con control de temperatura

- Esmalte formulado

4.7.6.2 Diseño experimental

Para esta prueba el esmalte se somete a una temperatura constante de 60°C de tres a siete días en una estufa con control de temperatura. Se analizarán las diferentes perturbaciones que presente la formulación durante este tiempo.

4.7.6.3 Procedimiento

La estabilidad térmica es una prueba donde se verifica la compatibilidad de los aditivos con la resina o a su vez la compatibilidad de dos o más resinas. Un fenómeno clásico es la separación de fases.

La muestra se deja de tres a siete días en una estufa con control de temperatura a 60°C. Durante este tiempo de prueba se observa si presenta separación de fases, asentamiento o formación de natas. Una vez completado el ciclo de exposición se verifica su viscosidad y sus propiedades físicas, tales como brillo, resistencia a los disolventes, flexibilidad, adhesión y lavabilidad.

4.7.7 Intemperismo acelerado

4.7.7.1 Material y sustancias

- Equipo de intemperismo acelerado
- Aplicaciones del esmalte sobre metal

- Primario anticorrosivo

4.7.7.2 Diseño experimental

En esta prueba se observarán las diferentes perturbaciones hechas sobre el recubrimiento durante el proceso de intemperismo acelerado. Las aplicaciones se someterán a dos ciclos de intemperismo.

4.7.7.3 Procedimiento

Una de las pruebas que reflejan parte del comportamiento de una película ante la exposición a la humedad y los rayos solares es precisamente el intemperismo acelerado. El CIP (*Centro de Investigación en Polímeros*) cuenta con un equipo de medición que simula radiación solar y al mismo tiempo condensa humedad del ambiente, depositándose como pequeñas gotas en la superficie del recubrimiento. Los paneles con recubrimiento se sellarán con primario anticorrosivo con el propósito de evitar la penetración de la humedad entre el sustrato y la película. Las aplicaciones hechas se someterán a 10 y 40 ciclos de exposición. Cada ciclo de intemperismo equivale a 12 horas de exposición a la radiación UV. El desgaste de la película se cuantifica mediante las normas establecidas del *ASTM*, en donde se explica detalladamente la clasificación de las diferentes perturbaciones hechas por la exposición a la radiación y la humedad.

4.8 Experimento 8. Tiempos de secado

4.8.1 Material y sustancias

- Cronómetro
- Rizador de tres milésimas de espesor
- Vidrio plano
- Algodón
- Esmalte formulado

4.8.2 Diseño experimental

En esta prueba se analizará el tiempo de secado de la película comparándolo con un esmalte similar.

4.8.3 Procedimiento

Los tiempos de secado se miden de acuerdo a la norma **D 1640-83** del **ASTM**. Existen básicamente cinco tiempos de secado: secado al polvo, secado al tacto uno, secado al tacto dos, secado a la huella y secado al duro.

El *secado al polvo* consiste en dejar caer una motita de algodón sobre el recubrimiento (inclinándolo un poco), ésta debe rodar por el recubrimiento.

El *tacto uno* es aquel en donde se toca la película con el pulgar, si se desprende material, entonces el recubrimiento no ha secado.

El *secado al tacto dos* es aquel en donde al tocarse la película con el pulgar no se siente pegajosidad.

El *secado a la huella* consiste en presionar suavemente el pulgar sobre la película, si se deja marcada la huella y se puede borrar con un paño seco, entonces la película ha secado.

Por último, el *secado al duro*, que consiste en presionar con fuerza el pulgar contra la superficie; si la huella marcada no se puede remover con un paño, entonces el recubrimiento no ha secado.

4.9 Aplicaciones en madera y metal

4.9.1 Material y sustancias

- Láminas de madera y metal
- Brocha de cerdas de camello
- Esmalte formulado

4.9.2 Diseño experimental

En esta prueba se observará la facilidad de aplicación del esmalte sobre madera y metal, después de un tiempo se compararán las películas y se evaluarán sus propiedades físicas y de resistencia.

4.9.3 Procedimiento.

Para hacer aplicaciones sobre metal, la superficie debe estar libre de polvo y grasa, para lo cual es necesario lijarla bien hasta obtener una superficie lisa y brillante. Posteriormente, lavarla con agua para quitar el exceso de polvo de lija y luego con acetona para remover el agua y grasa remanente. Es indispensable aplicar el esmalte inmediatamente después de la limpieza, ya que de no ser así, la superficie se cubriría de óxido y por lo tanto no se tendría buena adherencia.

Como en el caso del metal, la madera debe estar libre de polvo y grasa. Debe lijarse hasta obtener una superficie lisa.

Capítulo V

Resultados y análisis

5.1 Obtención de un diagrama ternario para el sistema poliestireno-mezcla uno-mezcla dos

Al incorporar la mezcla dos a la disolución de poliestireno en mezcla uno, se observa que existe un límite de solubilidad, es decir, se forman dos fases: una líquida y otra sólida. Por tal motivo, fue necesario construir un diagrama de equilibrio de fases, el cual nos da una visión más amplia de la zona de miscibilidad del polímero en la mezcla de disolventes.

Se obtuvieron siete puntos experimentales, abarcando desde la zona más diluida(0.15 g/mL) hasta la zona más concentrada(0.4 g/mL). Por arriba de 0.4 g/mL la solución aumentaba su viscosidad a tal grado que era imposible agitar.

Al incorporar la segunda mezcla, la agitación se hace más eficiente por lo que se observa que la viscosidad disminuye. Como se ilustra en el apéndice A(figura A.1), el poliestireno es parcialmente miscible en la mezcla dos, sólo una pequeña cantidad se puede solubilizar; por otro lado, el poliestireno y la mezcla uno son miscibles en todas proporciones; el límite de solubilidad de la segunda mezcla está alrededor del 20% w/w . Más allá de este valor, el polímero precipita críticamente formando dos fases.

Como la segunda mezcla es muy volátil, es necesario adicinarla sólo para ajuste de viscosidad, además, que no contribuye con el VOC¹, es decir, no forma parte de los disolventes que dañan la capa de ozono.

Un diagrama ternario es una herramienta muy importante en la industria de las pinturas, manteniendo constante un componente se puede viajar a lo largo de una trayectoria que nos defina claramente el comportamiento de la solución, es decir, se pueden predecir las propiedades físicas de la mezcla y evaluar cada formulación minimizando el costo de materias primas.

5.2 Obtención del peso molecular por viscosimetría

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la medición del peso molecular viscosimétrico para el poliestireno expandido.

Se midió la viscosidad de dos lotes diferentes con el fin de obtener un margen más confiable en cuanto a la experimentación.

Tabla 5.1 Medida del peso molecular por viscosimetría, lote 1.

Solvente: Tolueno. Temperatura 25.03 °C. Presión 585 mm Hg.

<i>Tiempo(minutos)</i> <i>Disolvente puro(t₀)</i>
3:00:12
3:00:14
3:00:27
Tiempo promedio(s): 180.176

¹ Para mayor referencia consultar el apéndice D, norma: *D 3960-91* del ASTM.

	Concentraciones (g/dL)				
	1	1.25	1.5	2	2.5
Tiempo (minutos) PS/solvente uno	5:23:47	6:17:22	7:18:30	9:02:22	11 21:31
	5:26:49	6:19:03	7:09:36	9:18:15	11 20:22
	5:24:16	6:17:22	7:07:03	9:06:19	8 15 00
Tiempo promedio (segundos):	324.71	377.82	431.43	533.057	678.15

Viscosidad reducida	Concentración (g/dL)
0.802	1
0.8775	1.25
0.93	1.5
1.023	2
1.11	2.5

Si se traza la *viscosidad reducida* contra la concentración y tomando el límite cuando la concentración tiende a cero (dilución infinita) se obtiene la *viscosidad intrínseca*: $[\eta] = 0.61878$. De esta forma de la literatura para el poliestireno atáctico polimerizado en masa o suspensión las constantes de Mark-Houwink son: $\alpha = 0.69$ y $K = 1.7 \times 10^{-4}$; sustituyendo en la ecuación 9 se tiene: $M_v = 144,900 \text{ g/gmol}$. De la literatura para el poliestireno atáctico con peso molecular de $10^5 - 3 \times 10^5 \text{ g/gmol}$ la viscosidad intrínseca es de 0.48-1.02 g/dL.

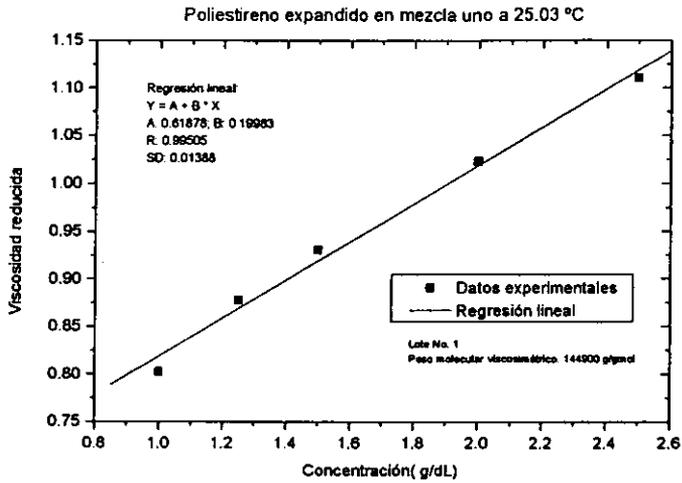


Figura 5.1 Medida del peso molecular por viscosimetría. Lote 1.

Tabla 5.2 Medida del peso molecular por viscosimetría, lote 2.

Solvente: Tolueno. Temperatura 25.05 °C. Presión 585 mm Hg.

<i>Tiempo(segundos)</i>
<i>Disolvente puro(t_0)</i>
3:00:25
3:00:22
3:00:22
Tiempo promedio(s): 180.23

	Concentraciones(g/dL)				
	0.5	1	1.5	2	2.5
<i>Tiempo(minutos)</i> <i>PS/Solvente uno</i>	4:17:40	5:29:69	7:18:65	10:10:66	12:30:88
	4:17:53	5:29:47	7:20:32	10:03:72	12:30:19
	4:17:78	5:29:47	7:20:96	10:02:04	-
<i>Tiempo promedio(segundos):</i>	257.57	329.54	439.97	605.47	750.54

Viscosidad reducida	Concentración(g/dL)
0.72	0.5
0.83	1
0.96	1.5
1.18	2
1.26	2.5

Para el segundo lote se obtiene el valor de la viscosidad intrínseca: $[\eta] = 0.561$. De esta forma sustituyendo en la ecuación 9 se tiene: $M_v = 125,700 \text{ g/gmol}$.

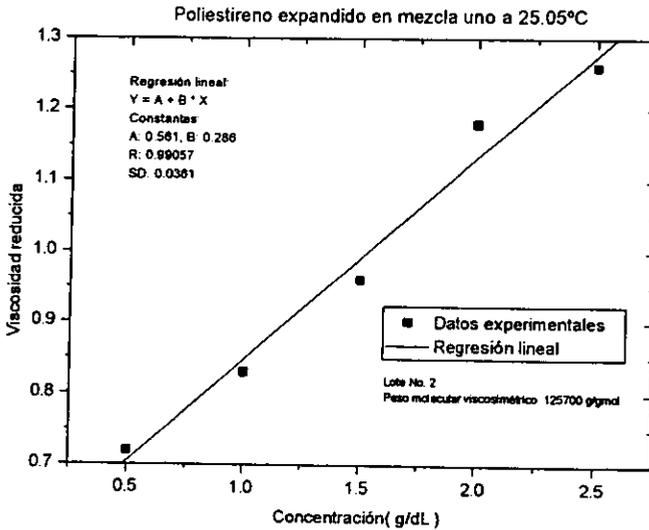


Figura 5.2 Medida del peso molecular por viscosimetría. Lote 2.

Como se puede observar los pesos moleculares de los dos lotes no difieren mucho, por lo tanto entre lote y lote se tiene una distribución más o menos homogénea. En la formulación de una pintura es muy importante conocer la distribución de pesos moleculares ya que la película resultante tendrá las propiedades de resistencia del polímero.

5.3 Análisis del comportamiento reológico en función del esfuerzo de corte y la concentración del polímero

Las curvas de viscosidad del poliestireno expandido, formulado como esmalte y laca son caracterizadas como un fluido pseudoplástico, ya que la viscosidad de ida es prácticamente igual a la viscosidad de regreso.

En el apéndice C se detalla los diferentes barridos de viscosidad para el poliestireno en diversos disolventes; así mismo se presenta el comportamiento reológico del polímero formulado como recubrimiento (tabla C.24). Las curvas de viscosidad para el poliestireno en las diferentes mezclas, fueron hechas con el viscosímetro Brookfield modelo LVT², abarcando un barrido que va desde 1.5 hasta 60 revoluciones por minuto. Como se puede observar, éstas curvas son características de una pintura, ya que a pequeños esfuerzos de corte la viscosidad es alta, mientras que a medida que se aumenta el esfuerzo la viscosidad decae rápidamente llegando a un valor límite. Para ambas mezclas se registraron dichos comportamientos.

La caracterización del recubrimiento se hizo con un viscosímetro electrónico Brookfield modelo RVT. Éste modelo cuenta con diez velocidades de corte: 0.5, 1, 2, 2.5, 4, 5, 10, 20, 50, 100 rpm; este viscosímetro se diferencia del modelo LVT ya que presenta una visión global del comportamiento del fluido definiendo mejor la forma de la curva.

El efecto en viscosidad al aumentar la concentración de polímero en la resina es una característica apreciable. A una concentración de 0.3 g/mL la viscosidad es de 380 cp y a 0.35 g/mL aumenta hasta 1860 cp. Este valor es adecuado ya que al formular el esmalte se necesita cierta viscosidad para poder dispersar las cargas.

² Para mayor referencia consultar la figura 4.3

Para poder representar el comportamiento reológico en el sistema poliestireno-mezcla uno se aplicó una regresión lineal a la familia de curvas de viscosidad & revoluciones por minuto. Este comportamiento se generalizó obteniéndose una ecuación no lineal en función de la rapidez de corte (*RPM*) y la concentración de poliestireno (%*W*):

$$\mu_v = 3.092e^{0.188 \%W} + \frac{1.084e^{0.176 \%W}}{RPM} \quad (5.1)$$

El rango de la ecuación anterior comprende de 1.5-60 rpm y de 15-35% en peso de poliestireno. A valores de corte altos la viscosidad de la disolución tiende a un valor límite el cual está representado por el primer término de la ecuación 5.1.

5.4 Demanda de dispersante y efecto en la viscosidad

Para poder obtener en el recubrimiento la finura adecuada se incorporó a la mezcla un tensoactivo también llamado dispersante. Se usó un dispersante base solvente. Se hicieron varias pruebas desde 0.1% hasta 1% *w/w* base dióxido de titanio. Algunas de las aplicaciones hechas a diferentes concentraciones de este material presentaron grumos. Para evitar la apariencia con grumos en la película (aglomeración del tensoactivo) se midió la viscosidad de la pintura a diferentes concentraciones de dispersante.

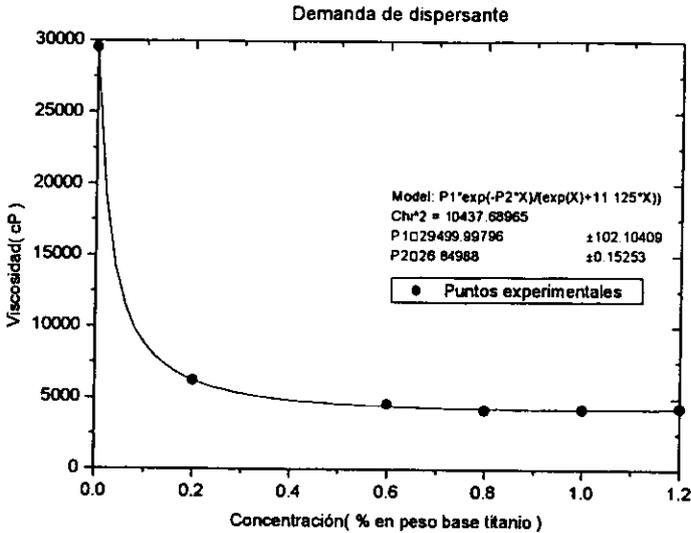


Figura 5.3 Demanda de dispersante. Efecto de la viscosidad al aumentar el porcentaje en peso.

Una consecuencia de la dispersión es el abatimiento de la viscosidad. Como se observa en la figura anterior, la viscosidad cae bruscamente hasta un valor. Esto se debe a que el tensoactivo disminuye la tensión superficial entre el pigmento y el disolvente. Al seguir aumentando el porcentaje de dispersante, la viscosidad vuelve a incrementarse hasta llegar a un valor en el que el dispersante mismo produce el efecto contrario agrupándose entre sí junto con el dióxido de titanio, dando como resultado pequeñas aglomeraciones en la película. Como se observa en la figura 5.3 no se puede apreciar un valor mínimo ya que la curva decae llegando a un valor límite. Para fines económicos y de formulación se puede tomar un intervalo de concentración el cual está alrededor de 0.6-0.8% w/w base dióxido de titanio.

5.5 Efecto sobre la velocidad de evaporación al adicionar un retardador

El esmalte que se obtuvo es un recubrimiento de secado rápido. Para nuestro propósito se busca formular un recubrimiento para aplicación con brocha, ya que debido al secado rápido no es posible aplicarse por aspersión. Por esta razón es necesario incorporar un retardador al secado(cosolvente). Se hicieron pruebas con porcentajes al 2, 4, 6 y 10% w/w base fórmula total. Con un 4% w/w el secado se retarda lo suficiente como para poder aplicar adecuadamente. Por arriba de este valor el brillo decae drásticamente.

El tiempo de secado es una propiedad clave para el consumidor. En la mayoría de los recubrimientos domésticos se busca que el secado no sea muy rápido, pero, además, que no sea muy prolongado. Por ejemplo: las pinturas alquidálicas tradicionales tardan hasta ocho horas en secar; éste tiempo de secado para el consumidor es demasiado ya que no se puede aplicar una segunda mano sino ha secado la primera.

Se midieron los tiempos de secado para el esmalte base estirenado, se obtuvo los siguientes resultados:

Tabla 5.4 Tiempos de secado³. Esmalte estirenado.

Secado	Tiempo(minutos)	
	0% Cosolvente	4% Cosolvente
Polvo	3	5
Tacto uno	3.45	6
Tacto dos	4	9
Huella	10	15
Duro	15	30

Las aplicaciones para medir el tiempo de secado se hicieron a un espesor de 3 milésimas.

³ Para mayor referencia consultar el apéndice D, norma: *D 1640-83* del ASTM.

Nótese que aunque el recubrimiento halla secado no quiere decir que ha alcanzado su máxima resistencia y por lo tanto no ha endurecido lo suficiente. La máxima resistencia la alcanza a los dos días de aplicación.

5.6 Evaluación de las propiedades físicas y reológicas de la película resultante

Las aplicaciones finales fueron sometidas a diferentes pruebas, con el fin de medir las propiedades físicas y reológicas de la película. Todas las pruebas que se mencionarán a continuación se efectuaron en el *Centro de Investigación en Polímeros(CIP)*.

5.6.1 Brillo

El brillo medido en la película de poliestireno(sin cosolvente a 60°) es alrededor de 85%. Para un 5% w/w el valor promedio a 60° es de 50%. Éste valor se ve afectado debido a que a medida que los disolventes se evaporan la rugosidad de la superficie va cambiando dando como resultado una película de aspecto mate.

Tabla 5.5 Brillo. Esmalte estirenado.

0% Cosolvente		5% Cosolvente		10% Cosolvente	
20°	60°	20°	60°	20°	60°
44.6	84.3	13	49.5	14.5	48.3
46	89.9	12	49.8	15.1	50.5
54.1	80.8	12	48.5	14	46.7
64.1	88.1	16.5	48.3	12.7	44.2
50.3	84.5	18.6	51.3	13.1	47.1
49.4	84.9	13.2	50	14.4	48
42.3	82.8	12.5	49.9	15	50

5.6.2 Resistencia al agua y disolventes

La película de poliestireno se sometió a la acción del agua, la resistencia respecto al agua es buena, es decir, no humecta. En sí el recubrimiento no es muy resistente al ataque de los disolventes ya que el polímero es soluble en su mayoría de ellos, en menor o mayor cantidad; sin embargo, resiste la acción de la acetona y el alcohol.

5.6.3 Nivelación y colgado

Se aplicó el esmalte con brocha procurando tener una película de espesor constante. La aplicación se colocó en forma vertical. Después de 10 minutos se observó que la pintura escurría.

La nivelación se midió sobre la misma placa de metal haciendo un rayado con la brocha en forma horizontal y vertical; se observó que la pintura cubría los espacios vacíos y formaba nuevamente una película uniforme.

5.6.4 Poder cubriente

Una vez aplicado el recubrimiento sobre el soporte leneta, se observó si el color del sustrato había desaparecido. Se compararon los razados obtenidos con los de un esmalte alquidálico y se observó que el poder cubriente era el mismo.

5.6.5 Adhesión y flexibilidad

Sobre metal la adherencia no es buena ya que al transcurrir 24 horas la película se desprende por sí sola. La capa desprendida es dura y quebradiza. En madera las aplicaciones hechas no presentaron desprendimiento y el recubrimiento se endurecía al paso del tiempo. Después de la aplicación alcanza su máxima dureza a las 48 horas.

5.6.6 Estabilidad térmica

El esmalte no presentó formación de "natas" ni separación de fases, pero sí un ligero asentamiento del pigmento.

5.6.7 Intemperismo acelerado

Las muestras sometidas a 10 ciclos presentaron un tono amarillento con Blistering⁴ No. 2, *Medium dense*. A 40 ciclos desfiguramiento en color amarillo y con Cracking⁵ No. 8, Blister No. 2, *Dense*.

El tono amarillento que presenta la película resultante del esmalte formulado es muy común en los esmaltes alquidáticos comerciales debido a la degradación por la acción del medio ambiente.

⁴ Para mayor referencia consultar el apéndice D, norma: *D 714* del ASTM.

⁵ Para mayor referencia consultar el apéndice D, norma: *D 661* del ASTM.

5.7 Comparación de propiedades físicas del producto con un recubrimiento comercial

Las pruebas de intemperismo para el esmalte estirenado reflejaron un amarillamiento en la película. Esta coloración es típica de un recubrimiento alquidálico, tal es el caso del esmalte 100 de Comex. En realidad este no es un problema ya que la pintura que se formuló se recomienda para interiores.

El secado rápido es otra característica importante del esmalte formulado. La resina de poliestireno como laca seca tan rápido como una laca de nitrocelulosa. En algunas ocasiones el secado rápido es una propiedad indispensable, ya que algunos procesos de manufactura requieren de esta característica.



Figura 5.4 Aplicación del esmalte estirenado sobre madera.

5.8 Evaluación de costo del producto & recubrimientos con propiedades similares

El costo de materia prima para el esmalte y el laca estirenada como recubrimientos se puede apreciar en la siguiente tabla:

Tabla 5.6 Costo de materia prima. Resina(laca) y esmalte estirenado.

<i>Costo de la laca</i>		<i>Costo del esmalte</i>	
<i>\$/kilo</i>	\$ 4.153	<i>\$/kilo</i>	\$ 6.893
<i>\$/litro</i>	\$ 3.857	<i>\$/litro</i>	\$ 7.079
<i>\$/galón</i>	\$ 14.601	<i>\$/galón</i>	\$ 26.798

La película resultante del esmalte formulado se puede comparar con una película de un esmalte alquidálico debido a que presentan degradación similar debido a la acción del medio ambiente, aunque un esmalte alquidálico es más resistente a la corrosión y a los impactos. El esmalte alquidálico más común en el mercado es el de Comex(esmalte 100 alquidálico-anticorrosivo). Así mismo debido al rápido secado la laca estirenada se puede comparar con una laca de nitrocelulosa.

A continuación se mencionan los costos del esmalte 100 alquidálico y de la laca de nitrocelulosa de Comex.

Tabla 5.7 Precio de venta. Esmalte 100 alquidálico y laca de nitrocelulosa.⁶

	<i>Esmalte 100</i>	<i>Laca de Nitrocelulosa</i>
<i>\$/L</i>	46.5	72
<i>\$/galón</i>	167	261

Como se puede apreciar el costo de materia prima del esmalte formulado está muy por debajo del precio de venta del esmalte 100.

⁶ Datos obtenidos en agosto de 1999.

5.9 Diagrama de flujo de proceso

El diagrama de flujo de proceso (DFP) es una herramienta muy útil en la ingeniería química. Es un documento que fija la filosofía básica de un proceso, es decir, equipos y corrientes principales, un balance de materia y energía y las restricciones del proceso.

Las materias primas necesarias parten de los límites de batería (indicados en el diagrama como flechas que entran y salen). El límite de batería es una línea imaginaria que delimita al proceso, es decir, fija las condiciones de presión, temperatura, composición y flujo de las materias primas, productos y subproductos. Para el diagrama de flujo de proceso de la producción de esmalte estirenado se muestran las condiciones de límite de batería de materias primas y productos:

5.9.1 Condiciones de límite de batería para materias primas

- *Poliestireno*: Sólido a temperatura ambiente. La presión en esta corriente es la atmosférica. Debe ser sometido a un lavado para eliminar todas las impurezas, secarlo y posteriormente triturarlo para que la disolución sea más rápida. Este material se transportará del contenedor hasta los límites de batería mediante un transporte neumático.
- *Mezcla uno*: Líquidos a temperatura ambiente. La presión en esta corriente es la atmosférica. Los disolventes empleados son grado industrial.
- *Aditivo uno*: Líquido a temperatura ambiente. La presión en esta corriente es la atmosférica.

- *Dióxido de titanio*: A temperatura ambiente es un sólido blanco. Es necesario tritularlo finamente de tal forma que la dispersión se efectúe de forma adecuada. El transporte del almacén hasta los límites de batería será neumático.
- *Mezcla dos*: Líquidos a temperatura ambiente. La presión en esta corriente es la atmosférica. Los disolventes empleados son grado industrial.
- *Cosolvente*: A temperatura ambiente es un líquido. La presión en esta corriente es la atmosférica.
- *Dispersante*: Líquido viscoso a temperatura ambiente. La presión en esta corriente es la atmosférica. El transporte de este material hasta los límites de batería será con una bomba de desplazamiento positivo.

5.9.2 Condiciones de límite de batería para productos

El esmalte y laca estirenada se entregarán a los límites de batería a 25°C y presión atmosférica. Todos los líquidos serán desplazados mediante un tren de bombas centrífugas.

5.9.3 Filosofía del proceso

El proceso de producción del esmalte y laca estirenada será batch. Los accionadores de los motores de dispersión y bombas centrífugas serán eléctricos. Los tiempos de residencia aproximados para cada tanque son:

Tabla 5.8 Tiempos de residencia.⁷

<i>Clave de equipo</i>	<i>Descripción</i>	<i>Tiempo de residencia(horas)</i>
FA-101-A/B	Tanque de esreado atmosférico con agitación mecánica.	5
FA-102-A/B	Tanque atmosférico con agitación mecánica.	3
FA-103-A/B	Tanque atmosférico con agitación mecánica.	3
DA-101-A/B	Tanque dispensor con rotor de alta velocidad.	4

La primer mezcla será alimentada al tanque de esreado atmosférico FA-101-A/B. Posteriormente la disolución se dejará por dos horas con el fin de sedimentar todos los sólidos. Purgar los sedimentos. En el tanque dispensor DA-101-A/B cuidar de no sobre pasar más de 1700 rpm por más de veinte minutos ya que la mezcla se calentaría y se perdería material.

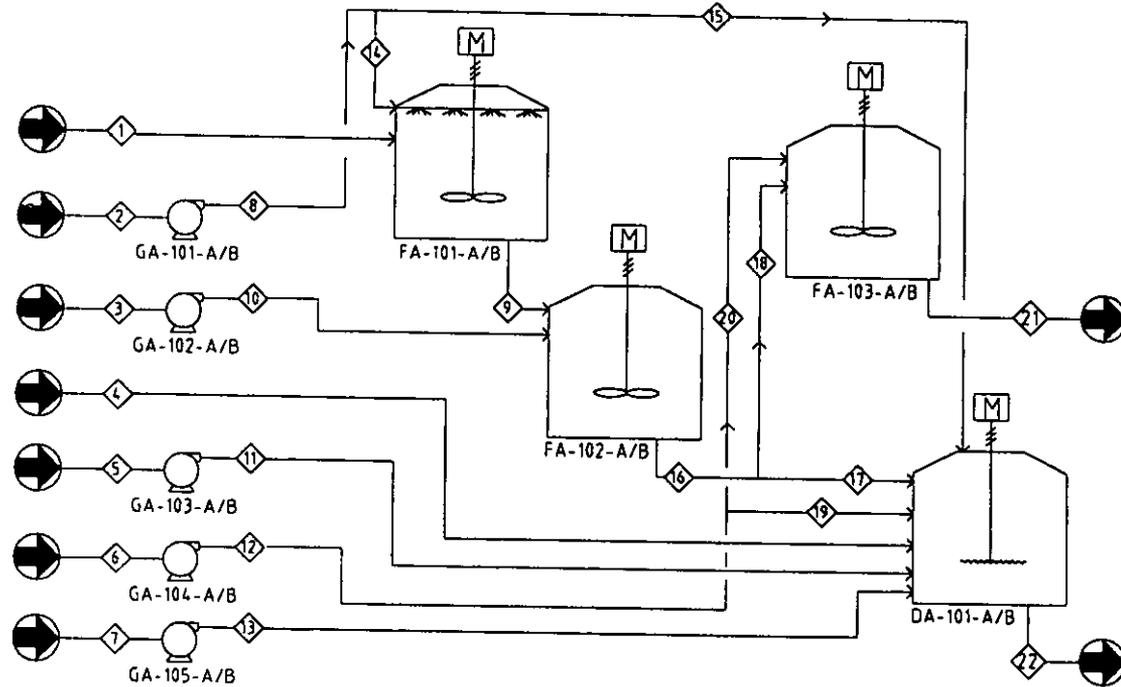
⁷ Tiempos estimados de acuerdo a los requerimientos del proceso

Claves de equipos principales

GA Bomba centrífuga con accionador eléctrico

FA Tanque atmosférico con agitación e impulsor eléctrico

DA Dispensador rotatorio de alta velocidad con accionador eléctrico



	Revisión No	Universidad Nacional Autónoma de México	
Elaboró I.Q. Oscar Torreblanca Cruz		Diagrama de Flujo de Proceso	Planta Esmalte Estirenado de Secado Rápido

CAPTULO VI

Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se presentó la formulación de un esmalte de secado rápido a partir de poliestireno expandido como desecho industrial urbano o doméstico. Tomando como base la teoría de solubilidad de Flory-Huggins se encontraron las mezclas más adecuadas para la formulación del poliestireno como recubrimiento. Así mismo se comprobó la existencia de solubilidad parcial en la mezcla poliestireno-mezcla uno-mezcla dos, la cual es importante considerar para evitar caer dentro de la región de insolubilidad polímero-disolventes.

El comportamiento reológico del esmalte formulado es pseudoplástico debido que a esfuerzos grandes de corte la viscosidad disminuye hasta un valor límite; a esfuerzos de corte pequeños la viscosidad es máxima.

Se obtuvo un esmalte de secado rápido aplicable en madera que cuenta con las siguientes características:

- Acabado fino
- Buena adhesión en madera
- Buen nivelado
- Buena dispersión del pigmento
- Resistente al agua
- Resistente a impactos

Es relativamente fácil de aplicar debido al secado rápido; las aplicaciones se pueden hacer con una brocha de cerdas de camello. El costo de materia prima del esmalte formulado está muy por debajo del precio de venta del esmalte alquidático 100 de comex, debido a que el polímero se consigue a un precio muy bajo.

En este trabajo se diseñó un diagrama de flujo de proceso, el cual nos representa la secuencia de mezclado de los diversos componentes de la pintura. Como se observa el proceso es por lotes debido a que es necesario mezclar y dispersar perfectamente todos los aditivos y esperar a que la mezcla final se estabilice. El proceso escalado a planta es rentable ya que los costos son muy bajos comparados con otros recubrimientos en el mercado.

En particular en este trabajo de tesis se aplicaron conocimientos básicos de fisicoquímica y polímeros los cuales me dieron el fundamento científico para la adecuada formulación de un esmalte.

6.2 Recomendaciones para aplicaciones sobre madera

El esmalte y laca estirenada son ideales para aplicaciones y acabados finos sobre madera. La superficie a pintar debe estar libre de polvo y grasa. Para su aplicación se recomienda usar una brocha de cerdas de camello, ideal para recubrimientos de secado rápido. La aplicación debe ser rápida, considerando que el secado se acelera en climas secos. Si la madera se encuentra muy agrietada es recomendable aplicar una mano de laca (como sellador) y después lijar hasta obtener una superficie lisa. El acabado es brillante y totalmente lavable. No es recomendable exponer este tipo de recubrimientos al sol, lluvia o excesiva humedad; sólo es un recubrimiento para interiores.

6.3 Referencias bibliográficas

- (1) ANIQ, Asociación Nacional de la Industria Química, *Investigación directa. SECOFI, estadísticas de importación, 1997.*
- (2) Baird Ronald J. *Industrial Plastics*, Third edition, **1985**, pp. 35-36.
- (3) Billmeyer W. Fred. *Textbook of polymers science*. Wiley-Interscience, Third edition, New York, **1984**, pp. 23-36, 84-89.
- (4) Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. *Fenómenos de Transporte*, Reverté, **1993**.
- (5) Blanks R. F. and Prausnitz J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 3, 1 (1964) en (11).
- (6) Boundy Ray H. *Styrene its polymers, copolymers and derivates*, part II, Hafner Publishing Co., **1970**.
- (7) Brandrup J., Immergut E. H. *Polymer handbook*. Third edition, Wiley-Interscience Publications, **1992**.
- (8) Burrell H., *Off. Dig.*, 27, 748 (1955) en (11).
- (9) Castellan Gilbert W.. *Fisicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamericana, Segunda edición, **1987**.
- (10) Crowley J. D., Teague G. S., Jr., and Lowe J. W., Jr., *J. Paint Technol.*, 38, 269 (1966); 39, 19 (1967) en (11).
- (11) Dack M. R. J.. *Part 1: Solutions and solubilities*, Techniques in chemical technology, **1975**, Vol. 8, pp. 259-295.
- (12) Daniels C. A. *Plastics polymer science and technology, Theories of solution*, **1995**.
- (13) Enciclopedia of polymer science and technology. *Plastics, resins, rubbers and fibers*, Vol. 8.
- (14) Flory P.J., *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942) en (11).
- (15) Flory Paul J.. *Principles of polymer chemistry*, Ithaca and London, **1978**.

- (16) Fobar Michael C.. *Journal of Coating Technology, VOC testing comparison: EPA method 24 versus the Cal poly Pomona method*, Vol. 70(April), 1998, pp. 49-53.
- (17) Gardon J. L., *J. Paint Technol.*, 38, 43 (1966) en (11).
- (18) Glöckner G. *Journal of chromatography polymer characterization by liquid chromatography, Interactions between polymers and solvents*. 1995, 34, pp. 59-65.
- (19) Gordy W., *J. Chem. Phys.*, 7, 93 (1939); 8, 170 (1940);9, 204 (1941) en (11).
- (20) *Guía de la Industria Química*, 1997.
- (21) Hansen C. M., *J. Paint Technol.*, 39, 104,505 (1967) en (11).
- (22) Hansen C. M., and Skaarup K, *J. Paint Technol.*, 39, 511 (1967) en (11).
- (23) Hansen C. M.. *Solubility parameters*, ASTM manual 17, 1995.
- (24) Hougen Watson and Ragatz. *Principios de los procesos químicos*, Volumen II Termodinámica, Reverté, 1970.
- (25) Konstam A. H. and Fearheller W. R., Jr., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 16, 837 (1970) en (11).
- (26) Mark, Bikales, Overberger and Merges. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Second edition, Wiley-Interscience Publications, 1992, pp. 16, 69.
- (27) Mark James E. *Physical properties of polymers handbook*, American Institutud of Physics, 1996.
- (28) Meyer E. F. and Wagner R. E., *J. Phys. Chem.*, 70. 3162 (1966); 75, 642 (1971) en (11).
- (29) Nelson R. C., Figurelli V. F., Walsham J. G., Edwards G. D., *J. Paint Technol.*, 42, 644 (1970) en (11).
- (30) Nelson R. C., Hemwall R. W., and Edwards G. D., *J. Paint Technol.*, 42, 636 (1970) en (11).
- (31) Pimentel G. C. and McClellan A. L., *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, San Francisco, 1960 en (11).
- (32) Prausnitz John M. *Molecular thermodynamic of fluid-phase equilibria*, Prentice Hall. 1985, pp. 415-426.

- (33) *Rheology and mechanical properties of polymers*. Chapter 6, pp. 199-203.
- (34) Rodriguez Ferdinand. *Principles of polymers systems*, Third edition, New York, Hemisphere publishing, Corp., **1989**.
- (35) Seehan C. J. and Bisio A. L., *Rubber Chem. Technol.*, 39 (I), 149 (1966) en (11).
- (36) Small P. A., *J. Appl. Chem.*, 3, 71 (1953) en (11).
- (37) Teas J. P., *J. Paint Technol.*, 40, 19 (1968) en (11).
- (38) Van Arkel A. E., *Trans. Faraday Soc.*, 42B, 81 (1946) en (11).
- (39) Ward Thomas Carl. *Molecular weight and molecular weight distributions in synthetic polymers*, Vol. 58(November), No. 11, **1981**, pp. 867.
- (40) Woodbridge R. *Principles of paint formulation*, Ed. Blackie Glasgow and London, **1993**.
- (41) Wyart J. W. and Dante M., "Solvents, Industrial", in *Encyclopedia of Chemical Technology*, R. E. Kirk, and D. F. Othmer, Eds., 2nd ed., Interscience, New York, 1968 en (11).

Apéndice A

Diagramas ternarios.

Tabla A.1 Composiciones para el diagrama ternario: poliestireno-mezcla uno-mezcla dos.

Poliestireno % w/w	Mezcla uno % w/w	Mezcla dos % w/w
2.50	43.47	54.00
9.56	54.40	36.13
13.50	57.50	29.00
19.72	56.08	24.20
25.50	54.46	20.00
30.50	52.17	17.30
34.70	50.00	15.90

Figura A.1 Diagrama ternario para poliestireno-mezcla uno-mezcla dos.

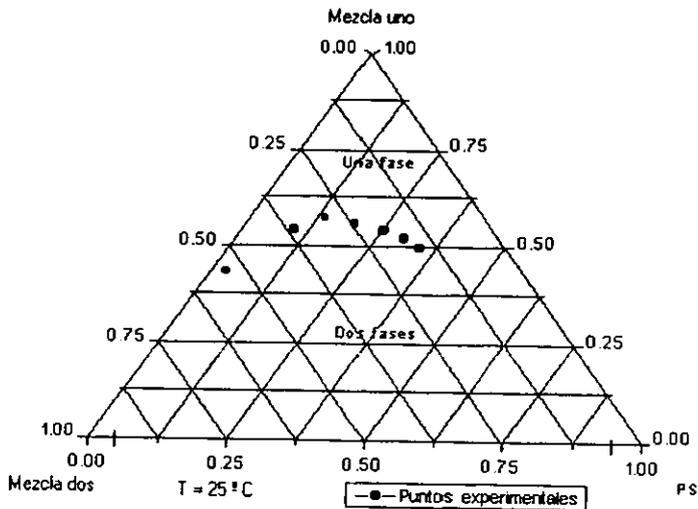
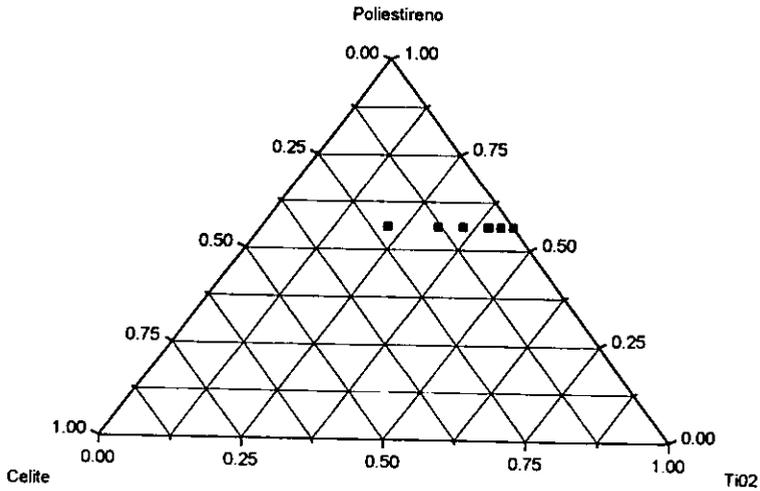


Tabla A.2 Composiciones para el diagrama ternario: poliestireno-celite-TiO₂.

Poliestireno % w/w	Celite 400 % w/w	TiO ₂ % w/w
55.99	0	44.01
55.99	2.2	41.8
55.99	4.4	39.6
55.99	8.8	35.2
55.99	13.2	30.8
55.99	22.005	22.005

Figura A.2 Diagrama ternario para poliestireno-celite-TiO₂.

Apéndice B

Tablas de constantes físicas polímero-disolventes.

Tabla B.1 Volúmenes molares y constantes de atracción molar para grupos funcionales.

Grupo		$F, (\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{mol}^{-1}$		Volumen molar (cm^3/mol)
		Small	Fonstam y Feairheller	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{-CH} \\ \\ \text{-C-} \\ \end{array}$	Enlace simple	214	-	-
		133	-	-
		28	-	-
		-93	-	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_2= \\ \text{-CH=} \\ >\text{C=} \end{array}$	Doble enlace	190	-	-
		111	-	-
		19	-	-
$\text{CH} \equiv \text{C} -$		285	-	-
$- \text{C} \equiv \text{C} -$		222	-	-
Fenil		735	-	-
Fenileno(o, m, p)		658	-	-
Naftil		1146	-	-
Anillo con 5 miembros		105-115	-	-
Anillo con 6 miembros		95-105	-	-
Conjugación		20-30	-	-
Sulfidas		225	-	-
Tioles		315	-	-
Nitratos		440	-	-
Nitrocomponentes alifáticos		440	-	-
Fosfatos orgánicos		500	-	-
H		80-100	-	-
CHO		-	403	37.22
Éteres		70	281	27.96
Cetonas		275	333	32.52
Ésteres		310	-	-
-COOH		-	525	36.28

Grupo	$F, (\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{ mol}^{-1}$		Volumen molar (cm^3/mol)
	Small	Fonstam y Feairheller	
CN	410	464	31.23
Cl simple	270	311	34.98
Cl como $>\text{CCl}_2$	260	257	-
Cl como $-\text{CCl}_3$	250	241	-
Cl como $-\text{Cl}(\text{Cl})-\text{C}(\text{Cl})-$	-	243	-
Br simple	340	360	33.07
Br como $>\text{CBr}_2$	-	331	-
Br como $-\text{CBr}_3$	-	284	-
Br como $-\text{C}(\text{Br})-\text{C}(\text{Br})-$	-	308	-
F simple	-	199	30.30
CF_2	150	152	-
CF_3	274	-	-
I simple	425	410	42.30
OH simple	170	399	19.66
OH en dioles	-	310	-
NH_2	-	347	29.49

Tabla B.2 Parámetros de solubilidad medidos por Hansen

Disolvente	Contribuciones			Parámetro de Solubilidad $[\text{cal}/\text{cm}^3]^{1/2}$	Volumen molar $[\text{cm}^3/\text{mol}]$
	Dispersión	Polar	Puente de hidrógeno		
Acetato de etilo	7.7	2.6	3.5	8.9	98.5
Ácido acético	7	3.9	6.6	10.44	57.1
Agua	7.6	7.8	20.6	23.4	18
Anilina	9.5	2.5	5	11	91.5
Benceno	9	0	1	9	89.4
1-butanol	7.8	2.8	7.7	11.3	91.5
Cloroformo	8.7	1.5	2.8	9.3	80.7
Estireno	9	0.5	2	9.3	115.6
Etanol	7.7	4.3	9.5	12.9	58.5
Etilenglicol	8.3	5.4	12.7	16.1	55.8
Metil isobutil cetona	7.5	3	2	8.3	125.8
etrahidrofurano	8.2	2.8	3.9	9.5	81.7
Xileno	8.6	0.5	1.5	8.7	123.3

Apéndice C

Tablas y gráficas de viscosidad en función del esfuerzo de corte.

1. A continuación se muestran las tablas de viscosidad y sus gráficas correspondientes al sistema poliestireno en mezcla uno.

Tabla C.1

PS: 14.95% w/w ; Mezcla uno: 85.05% w/w			Husillo No. 1	
Rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
60	45.5	45.5	45.6	45.6
30	23	46	23	46
12	9.35	46.75	9.35	46.75
6	4.7	47	4.7	47
3	2.5	50	2.5	50

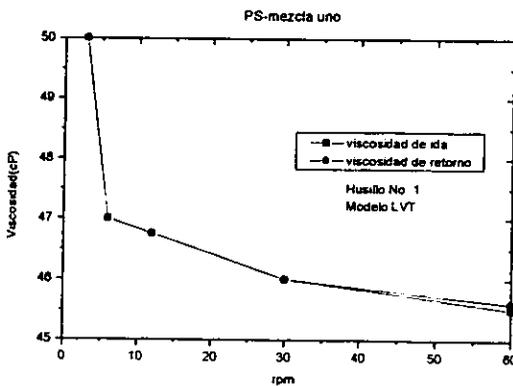


Figura C.1 Poliestireno(14.95% w/w) en mezcla uno(85.05% w/w).

Tabla C.2

PS: 19% w/w , Mezcla uno: 81% w/w			Husillo No. 1	
Rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
30	77.3	154.6	78.5	157
12	31.5	157.5	31.4	157
6	16.4	164	16.4	164
3	9.2	184	8.4	168
1.5	5.2	208	5.2	208

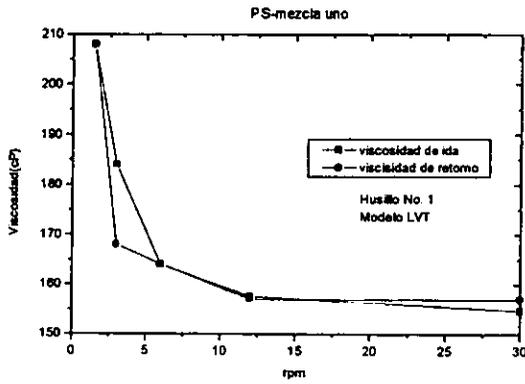
Figura C.2 Poliestireno(19% w/w) en mezcla uno(81% w/w).

Tabla C.3

PS: 22.67% w/w , Mezcla uno: 77.33% w/w			Husillo No. 2	
Rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
60	36.6	183	37.5	187.5
30	18.8	188	18.9	189
12	7.6	190	7.7	192.5
6	4.1	205	4.1	205
3	2.2	220	2.15	215
1.5	1.15	230	1.15	230

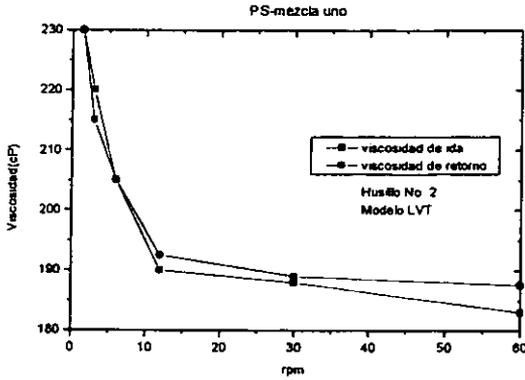


Figura C.3 Poliestireno(22.67% w/w) en mezcla uno(77.33% w/w).

Tabla C.4

<i>PS: 26.02% w/w; Mezcla uno: 73.98% w/w.</i>			<i>Husillo No. 2</i>	
<i>Rpm</i>	<i>lectura ida</i>	<i>Viscosidad(cp)</i>	<i>lectura vuelta</i>	<i>Viscosidad(cp)</i>
60	71.6	358	73	365
30	35.8	358	36.5	365
12	14.6	365	14.7	367.5
6	7.4	370	7.5	375
3	4.1	410	4.1	410
1.5	2.1	420	2.1	420

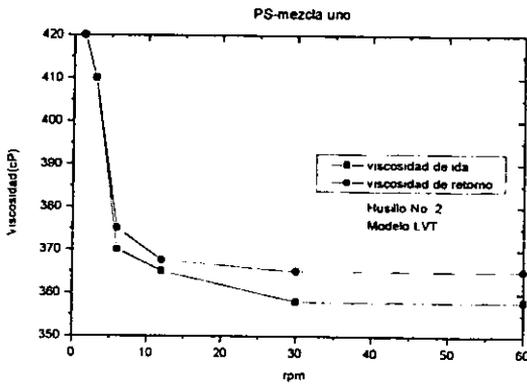


Figura C.4 Poliestireno(26.02% w/w) en mezcla uno(73.98% w/w).

Tabla C.5

PS: 29.1% w/w ; Mezcla uno: 70.9% w/w .			Husillo No. 2	
Rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
30	77.8	778	77.8	778
12	31.2	780	31.4	785
6	16.2	810	15.9	795
3	8.4	840	8.3	830
1.5	4.4	880	4.4	880

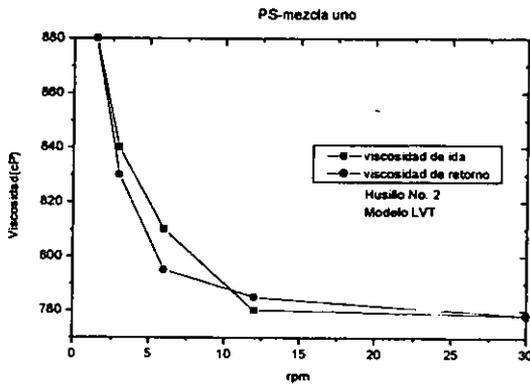
Figura C.5 Poliestireno(29.1% w/w) en mezcla uno(70.9% w/w).

Tabla C.6

PS: 32% w/w ; Mezcla uno: 68% w/w .			Husillo No. 3	
Rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
30	32.9	1316	32.85	1314
12	13.4	1340	13.4	1340
6	6.75	1350	6.75	1350
3	3.6	1440	3.6	1440
1.5	1.9	1520	1.9	1520

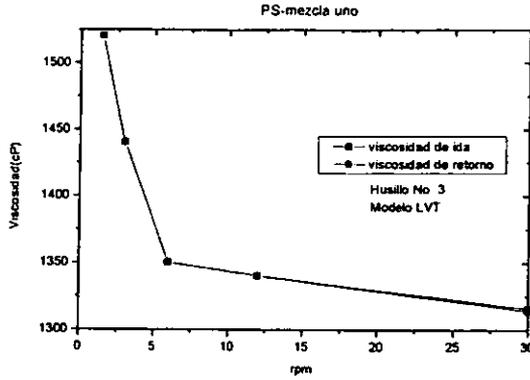


Figura C.6 Poliestireno(32% w/w) en mezcla uno(68% w/w).

2. A continuación se presentan medidas de viscosidad específica de un sistema ternario(poliestireno en mezcla uno-mezcla dos).

Tabla C.7

PS: 13.47% w/w ; Mezcla uno: 57.46% w/w ; Mezcla dos: 29.07% w/w .			Husillo No. 1	
Rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
60	32.35	32.35	32	32
30	16.3	32.6	16.2	32.4
12	6.6	33	6.65	33.25
6	3.5	35	3.5	35

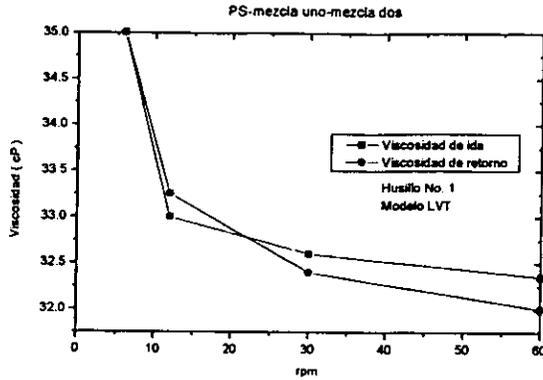


Figura C.7 Poliestireno(13.47% w/w) en mezcla uno(57.46% w/w) y mezcla dos(29.07% w/w).

Tabla C.8

PS: 16.83% w/w ; Mezcla uno: 57.42% w/w ; Mezcla dos: 25.75% w/w .			Husillo No. 1	
Rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
60	45.75	45.75	45.75	45.75
30	23	46	23.5	47
12	9.5	47.5	9.8	49
6	5	50	5.1	51
3	2.9	58	2.9	58

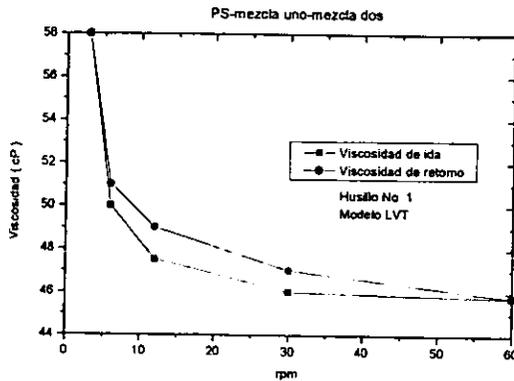


Figura C.8 Poliestireno(16.83% w/w) en mezcla uno(57.42% w/w) y mezcla dos(25.75% w/w).

Tabla C.9

PS: 19.7% w/w ; Mezcla uno: 56.1% w/w ; Mezcla dos: 24.2% w/w			Husillo No. 1	
Rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
30	39	78	39.6	79.2
12	15.7	78.5	15.9	79.5
6	7.85	78.5	8	80
3	4.1	82	4.3	86
1.5	2.6	104	2.6	104

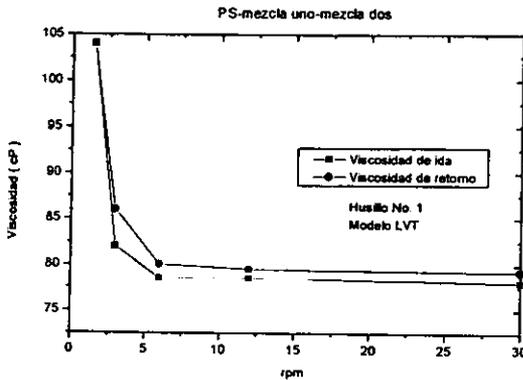


Figura C.9 Poliestireno(19.7% w/w) en mezcla uno(56.1% w/w) y mezcla dos(24.2% w/w).

Tabla C.10

PS: 22.55% w/w ; Mezcla uno: 54.95% w/w ; Mezcla dos: 22.5% w/w			Husillo No. 1	
Rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
30	78.1	156.2	78.1	156.2
12	31.5	157.5	32	160
6	16.5	165	16.2	162
3	9.3	187	8.5	170
1.5	6	240	6	240

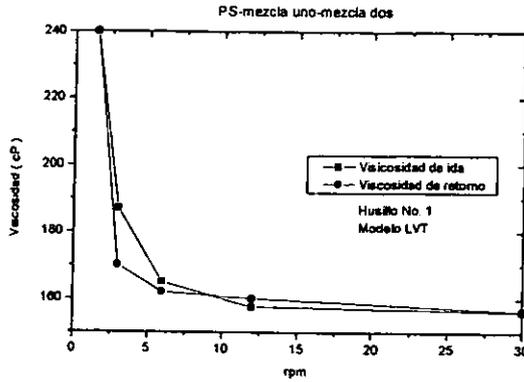


Figura C.10 Poliestireno(22.55% w/w) en mezcla uno(54.95% w/w) y mezcla dos(22.5% w/w).

3. Medidas de viscosidad en el sistema poliestireno-mezcla uno-mezcla dos-aditivo uno¹.

Tabla C.11

PS: 9.38% w/w ; Mezcla uno: 53.35% w/w ; Mezcla dos: 35.33% w/w ; Aditivo uno: 1.94 w/w			Husillo No. 1	
Rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
60	14	14	14	14
30	7	14	7	14
12	3	15	3	15
6	1,15	23	1,15	23

¹ La cantidad de aditivo uno es. 3% w/w base disolución poliestireno-mezcla uno.

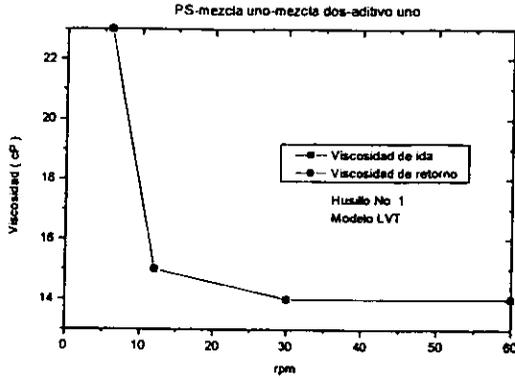


Figura C.11 Poliestireno(9.38 % w/w) en mezcla uno(53.35 % w/w)
y mezcla dos(35.33 % w/w) + aditivo uno(1.94 % w/w).

Tabla C.12

PS: 13.18% w/w ; Mezcla uno: 56.23% w/w ; Mezcla dos: 28.44% w/w ; Aditivo uno: 2.15% w/w			Husillo No. 1	
rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
60	35,9	35,9	35,6	35,6
30	18,1	36,2	18,3	36,6
12	7,3	36,5	7,4	37
6	3,75	37,5	3,8	38
3	2,15	43	2,15	43

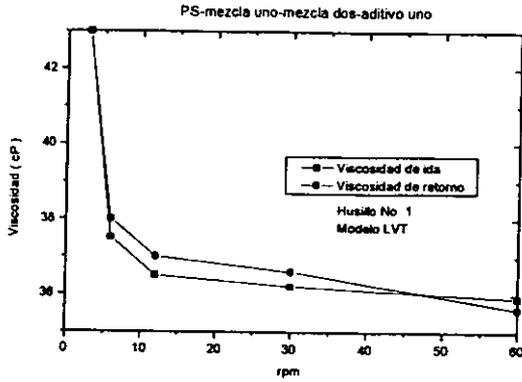


Figura C.12 Poliestireno(13.18 % w/w) en mezcla uno(56.23 % w/w) y mezcla dos(28.44 % w/w) + aditivo uno(2.15 % w/w).

Tabla C.13

PS: 16.45% w/w ; Mezcla uno: 56.13% w/w ; Mezcla dos: 25.17% w/w ; Aditivo uno: 2.25% w/w			Husillo No. 1	
rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
60	50,5	50,5	50,1	50,1
30	26	52	25,7	51,4
12	10,6	53	10,5	52,5
6	5,45	54,5	5,45	54,5
3	3	60	3	60

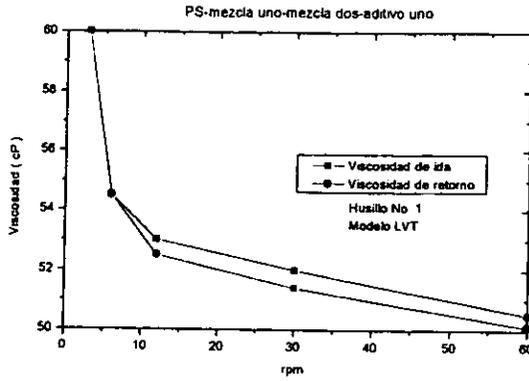


Figura C.13 Poliestireno(16.45 % w/w) en mezcla uno(56.13 % w/w) y mezcla dos(25.17 % w/w) + aditivo uno(2.25 % w/w).

Tabla C.14

PS: 19.27% w/w ; Mezcla uno: 54.77% w/w ; Mezcla dos: 23.67% w/w ; Aditivo uno: 2.29% w/w			Husillo No. 2	
rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	Lectura vuelta	Viscosidad(cp)
60	27	135	27,4	137
30	13,4	134	13,7	137
12	5,4	135	5,5	137,5
6	3	150	3	150
3	1,9	190	1,9	190

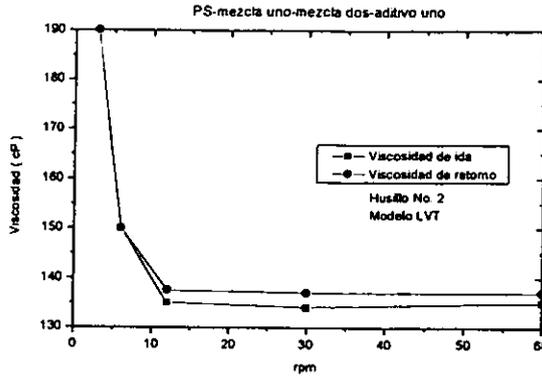


Figura C.14 Poliestireno(19.27 % w/w) en mezcla uno(54.77 % w/w)
y mezcla dos(23.67 % w/w) + aditivo uno(2.29 % w/w).

Tabla C.15

PS: 22% w/w ; Mezcla uno: 53.68% w/w ; Mezcla dos: 21.97% w/w ; Aditivo uno: 2.35 w/w			Husillo No. 2	
rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
60	41	205	42	210
30	20,5	205	21	210
12	8,4	210	8,8	220
6	4,5	225	4,6	230
3	2,5	250	2,5	250

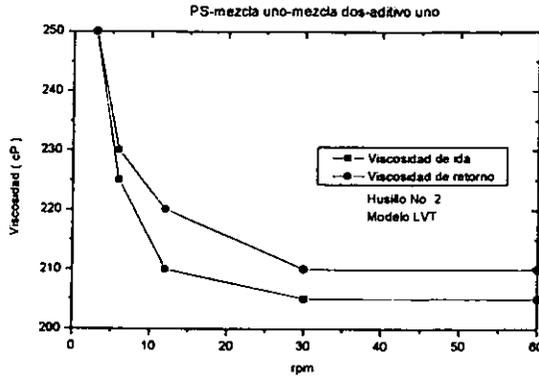


Figura C.15 Poliestireno(22 % w/w) en mezcla uno(53.68 % w/w)
y mezcla dos(21.97 % w/w) + aditivo uno(2.35 % w/w).

Tabla C.16

PS: 24.9% w/w ; Mezcla uno: 53.13% w/w ; Mezcla dos: 19.55% w/w ; Aditivo uno: 2.42% w/w			Husillo No. 2	
rpm	lectura ida	Viscosidad(cp)	lectura vuelta	Viscosidad(cp)
60	39,8	199	40,7	203,5
30	20,2	202	20,6	206
12	8,2	205	8,3	207,5
6	4,3	215	4,2	210
3	2,3	230	2,3	230

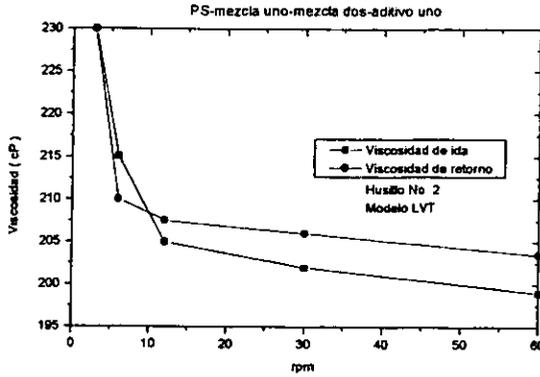


Figura C.16 Poliestireno(24.9 % w/w) en mezcla uno(53.13 % w/w) y mezcla dos(19.55 % w/w) + aditivo uno(2.42 % w/w).

4. Tablas y gráficas de viscosidad del poliestireno en mezcla tres.

Tabla C.17

PS: 14.9% w/w ; Mezcla tres: 85.1% w/w .			Husillo No. 1	
Rpm	lectura ida	viscosidad (cp)	lectura vuelta	viscosidad (cp)
60	74	74	74	74
30	37,4	74,8	37,5	75
12	15,2	76	15,2	76
6	7,8	78	7,8	78
3	4	80	4	80

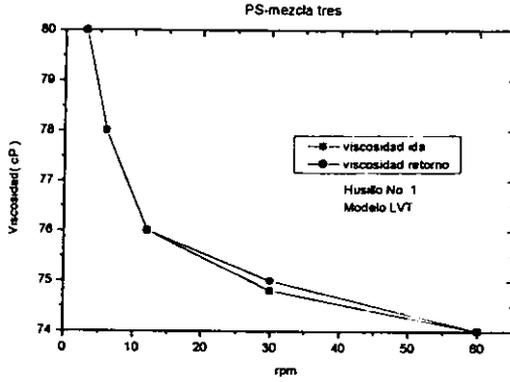


Figura C.17 Poliestireno(14.9% w/w) en mezcla tres(85.1% w/w).

Tabla C.18

PS: 18.87% w/w ; Mezcla tres: 81.13% w/w .			Husillo No. 1	
Rpm	lectura ida	viscosidad (cp)	lectura vuelta	viscosidad (cp)
30	86,7	173,4	87,5	175
12	35,3	176,5	35	175
6	18,1	181	17,6	176
3	9,5	190	9,1	182
1,5	5	200	5	200

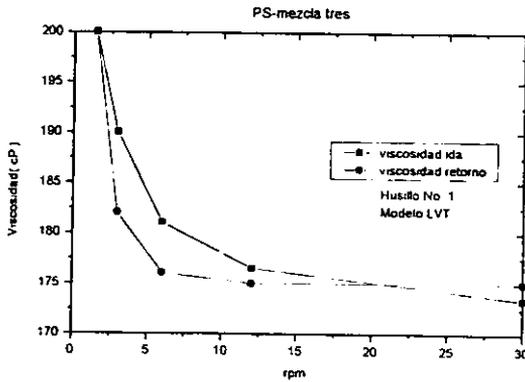


Figura C.18 Poliestireno(18.87% w/w) en mezcla tres(81.13% w/w).

Tabla C.19

PS: 22.52% ^{w/w} ; Mezcla tres: 77.48% ^{w/w} .			Husillo No. 2	
Rpm	lectura ida	viscosidad (cp)	lectura vuelta	viscosidad (cp)
30	35	350	35	350
12	14,2	355	14,4	355
6	7,2	360	7,4	365
3	3,8	380	3,8	380

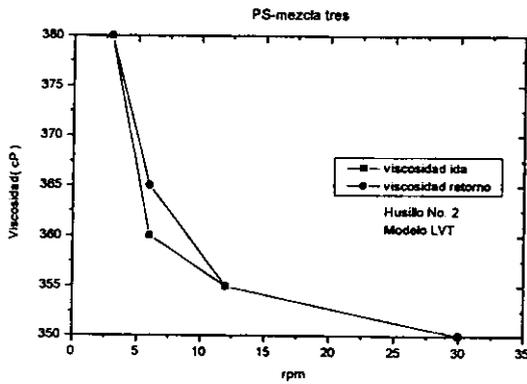
Figura C.19 Poliestireno(22.52% ^{w/w}) en mezcla tres(77.48% ^{w/w}).

Tabla C.20

PS: 25.86% ^{w/w} ; Mezcla tres: 74.14% ^{w/w} .			Husillo No. 2	
Rpm	lectura ida	viscosidad (cp)	lectura vuelta	viscosidad (cp)
60	92,6	463	91,6	458
30	46,3	463	45,8	458
12	19	475	18,8	470
6	9,7	485	9,7	485
3	5,1	510	5,1	510

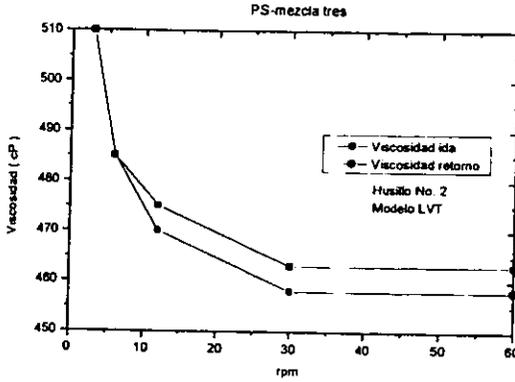


Figura C.20 Poliestireno(25.86% w/w) en mezcla tres(74.14% w/w).

Tabla C.21

Rpm	PS: 28.93% w/w ; Mezcla tres: 71.07% w/w .		Husillo No. 2	
	lectura ida	viscosidad (cp)	lectura vuelta	viscosidad (cp)
30	92	920	95	950
12	37,2	930	38	950
6	19,4	970	19,5	975
3	10,1	1010	10,5	1050
1,5	5,1	1020	5,3	1060
0,6	3,2	1600	3,2	1600

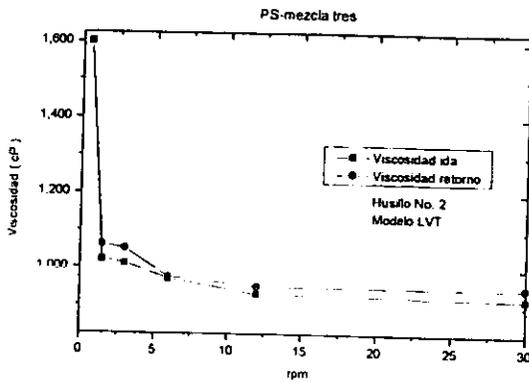


Figura C.21 Poliestireno(28.93% w/w) en mezcla tres(71.07% w/w).

5. Comportamiento reológico y propiedades físicas. Resina estirenada.

Tabla C.22 Viscosidad². Resina estirenada.

RPM	Viscosidad(cP)
0.5	4400
1	3000
2	2350
2.5	2240
4	2075
5	1980
10	1860
20	1755
50	1652
100	1652

Tabla C.23 Propiedades físicas. Resina estirenada.

Viscosidad a 10 rpm(cP)	1860
Densidad a 25 °C(g/mL)	0.9198

6. Comportamiento reológico y propiedades físicas. Esmalte estirenado.

Tabla C.24 Viscosidad³. Esmalte estirenado.

RPM	Viscosidad(cP)
0.5	9600
1	6800
2	4500
2.5	3920
4	3000
5	2680
10	1900
20	1400
50	1040
100	830

² Las viscosidades fueron medidas con el husillo No. 4 en un viscosímetro Brookfield modelo RVT³ Las viscosidades fueron medidas con el husillo No. 4 en un viscosímetro Brookfield modelo RVT

Tabla C.25 Propiedades físicas. Esmalte estirenado.

Viscosidad a 10 rpm(cP)	1900
Densidad a 25 °C(g/mL)	1.023
Finura	6.5-7 H

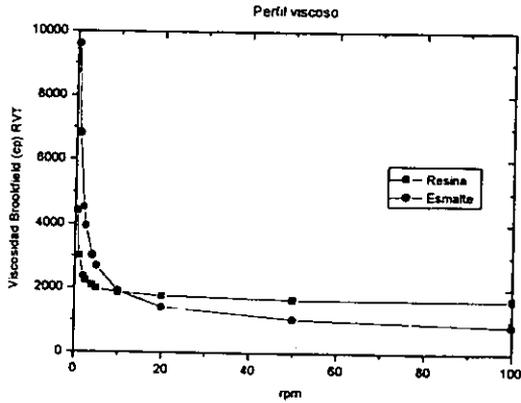


Figura C.22 Perfiles viscosos comparativos. Resina y Esmalte Estirenado.

Apéndice D

Normas ASTM.

Norma D 2196-86. Métodos estándar para medir las propiedades reológicas de fluidos no Newtonianos mediante el viscosímetro rotacional Brookfield.

Este método contempla la determinación de la viscosidad aparente, las propiedades de los esfuerzos tixotrópicos y de adelgazamiento para materiales no Newtonianos, en un rango de corte de 0.1 a 50 revoluciones por minuto.

El método A es usado para determinar la viscosidad aparente partiendo de una velocidad rotacional dada, así mismo las viscosidades de dos o más velocidades caracterizan mejor a un material no Newtoniano que una medida simple de viscosidad.

Los métodos B y C indican la caída de la viscosidad al aumentar el esfuerzo de corte. El grado de tixotropía indica la comparación de las viscosidades a un incremento y decremento del esfuerzo de corte.

1. Equipo

Viscosímetro Brookfield modelo LVF. Consta de cuatro velocidades de corte. El modelo LVT consta de ocho velocidades de corte y cuatro usillos.

Viscosímetro Brookfield modelo RVF. Consta de cuatro velocidades de corte. El modelo RVT consta de ocho velocidades de corte y siete usillos.

Termómetro(ASTM): con un rango de 20 a 70°C y de acuerdo a los requerimientos del termómetro 49 C.

Contenedor: lata de medio litro(85 mm de diámetro), o lata de un litro(100 mm de diámetro).

Agitador o el equivalente a una máquina agitadora para la prueba de la muestra.

2. *Materiales*

Se usarán aceites estándar calibrados en viscosidad absoluta, milipascales-segundo.

3. *Calibración del aparato*

Se deben seleccionar por lo menos dos aceites estándar de diferente viscosidad. La temperatura de trabajo deberá ser a 25°C. El aceite estándar se debe dejar reposar en el contenedor de 85 mm por lo menos una hora. Las medidas de viscosidad para cada aceite estándar están descritas en el método B tomando lecturas solamente de velocidades de corte crecientes.

La calibración en el recipiente de medio litro debe ser siempre en el viscosímetro de serie *LV*. La calibración en el viscosímetro *RV* con el recipiente de un litro debe ser hecha con el husillo número tres al siete.

Combinando la tolerancia del viscosímetro($\pm 1\%$ igual al factor husillo/velocidad de corte) y la tolerancia del control de temperatura(típicamente $\pm 0.5^\circ\text{C}$ a 25°C) es razonable suponer que el viscosímetro está calibrado si las viscosidades calculadas son alrededor de $\pm 5\%$ de los valores medidos. Si las mediciones no son hechas a 25°C entonces la viscosidad debería ser corregida a la temperatura a la cual fueron hechas. Si la viscosidad determinada difiere de los valores

establecidos de la viscosidad estándar por más de un 5%, calcular los nuevos factores para cada husillo/velocidad de corte por la siguiente expresión:

$$f = \frac{V}{s} \quad (D.1)$$

en donde:

f : es el nuevo factor para convertir la escala de viscosidad leída, cP.

V : es la viscosidad estándar del aceite, mPa y

s : es la escala leída del viscosímetro.

Tabla D.1 Factores para convertir los valores leídos Brookfield a centipoises(milipascales segundo).

Rpm	Factor de conversión de husillo, serie RV						
	1	2	3	4	5	6	7
0.5	200	800	2000	4000	8000	20M	80M
1	100	400	1000	2000	4000	10M	40M
2	50	200	500	1000	2000	5M	20M
2.5	40	160	400	800	1600	4M	16M
4	25	100	250	500	1000	2.5M	10M
5	20	80	200	400	800	2M	8M
10	10	40	100	200	400	1M	4M
20	5	20	50	100	200	500	2M
50	2	8	20	40	80	200	800
100	1	4	10	20	40	100	400

rpm	Factor de conversión de husillo, serie LV			
	1	2	3	4
0.3	200	1000	4000	20M
0.6	100	500	2000	10M
1.5	40	200	800	4M
3.0	20	100	400	2M
6	10	50	200	1M
12	5	25	100	500
30	2	10	40	200
60	1	5	20	100

Nota: M=1000.

4. Preparación de la muestra

Llenar un recipiente con la muestra dejando 25 mm de longitud entre la muestra y la boca del recipiente. Agitar vigorosamente durante 10 minutos. Remover el agitador y dejar reposar durante un tiempo a 25°C. Empezar la prueba sin dejar pasar más de 65 minutos después de remover el agitador del recipiente.

- *Prueba del método A. Viscosidad aparente.*

Hacer todas las medidas a una temperatura tan cercana a 25°C. Colocar el instrumento en una posición ajustable. Bajar el viscosímetro hasta nivel al cual se sumergirá el husillo. Inclinarse el husillo seleccionado sumergiéndolo a un lado del centro de la superficie del material y enroscarlo en el viscosímetro como sigue: sostener el husillo firmemente acoplándolo con el dedo y la yema, girar a mano izquierda cuidadosamente.

Deslizar el viscosímetro hasta la marca de inmersión. Ajustar el aparato hasta que adquiera la posición horizontal. Mover el contenedor lentamente en un plano horizontal hasta que el husillo se localice aproximadamente en el centro del contenedor.

Encender el viscosímetro. Ajustar la velocidad de corte seleccionada. Permitir que el viscosímetro trabaje hasta que la aguja se estabilice, posteriormente presionar el freno y apagar el aparato. Tomar la lectura.

- *Prueba método B. Viscosidad bajo cambio de velocidad; grado de esfuerzo de adelgazamiento y tixotropía.*

Hacer todas las mediciones con el viscosímetro Brookfield a una temperatura cercana a 25°C. Ajustar el instrumento y colocar el husillo como lo muestra anteriormente. Ajustar el viscosímetro a la más baja velocidad de corte; iniciar las mediciones incrementando la velocidad de corte. Hacer el barrido en sentido inverso. Después de tomar las últimas mediciones apagar el viscosímetro y dejar reposar la muestra hasta que las burbujas formadas se rompan.

Determinar el grado de tixotropía como sigue:

Índice tixotrópico.- Dividir la viscosidad aparente a la velocidad de corte más baja por la viscosidad aparente a la velocidad de corte diez veces más alta.. Combinaciones típicas de velocidad son de 2 y 20 rpm, 5 y 50 rpm, 6 y 60 rpm. El resultado del cociente de viscosidades es el índice tixotrópico del fluido.

- *Prueba del método C. Viscosidad y esfuerzo de adelgazamiento del material.*

Para esta prueba se necesita un agitador de laboratorio de alta velocidad de por lo menos 2000 rpm y equipado con un aspa de dispersión de 50 mm de diámetro circular. Insertar el aspa de 50 mm de diámetro circular en el centro del recipiente para medir viscosidad de tal forma que el aspa quede alrededor de 25 mm del fondo. Encender el mezclador a 2000 rpm por un minuto. Iniciar inmediatamente el mismo husillo usado en la prueba del método B en la muestra. Encender el viscosímetro y ajustarlo a la más alta velocidad. Tomar las mediciones después de pasar por todas las revoluciones de corte. Disminuir la

velocidad del viscosímetro paso a paso y tomar las mediciones desde la velocidad más baja a la más alta.

Como en el método de prueba B, calcular el grado de tixotropía.

Norma D 4287-88. Métodos estándar de prueba para el viscosímetro ICI de alta velocidad de cono y plato.

Este método contempla las determinaciones de la viscosidad de las pinturas, barnices y productos terminados a sometidos a 12000 rpm.

Las pinturas y barnices que secan rápidamente no dan resultados reproducibles con esta prueba. Las medidas hechas a elevadas temperaturas, pueden provocar una disminución de la precisión debido a una pérdida de material y el rápido secado.

El material debe ser probado en el lugar comprendido entre el cono y el plato del viscosímetro ICI, posteriormente someterlo a un alto esfuerzo de corte mientras se determina la viscosidad.

El valor de la viscosidad obtenida por este método da información acerca de las propiedades del fluido bajo las siguientes condiciones: brocheo, atomizado por discos electrostáticos o con rodillo.

Este método está disponible para todas las pinturas y barnices en los cuales hay o no un comportamiento Newtoniano. Así mismo debido a la estrecha apertura entre las partes estacionarias y rotatorias del viscosímetro, este método es más reproducible para pinturas que tengan pigmentos más finamente dispersos.

Se usará un viscosímetro de cono y plato. Éste cuenta con conos de 0 a 10 poices o de 0 a 5 poices, produciendo un esfuerzo de corte de 12000 rpm. Con materiales de alta viscosidad se utilizan otros conos de 0 a 20 P, de 0 a 40 P o de 0 a 100 P, pero se debe notar que estos conos dan un esfuerzo de corte más bajo(alrededor de 3000 rpm).

La muestra debe de estar libre de cualquier impureza o burbujas de aire y su volumen debe ser lo suficiente como para cubrir la porción del plato bajo el cono cuando este último entra en contacto con el plato.

Si la aguja no indica cero, puede ser ajustada por la perilla de calibración que se encuentra a mano izquierda en la parte alta del instrumento. Si la lectura de la aguja del viscosímetro es correcta(o con un valor menor al 5%) con dos o más aceites entonces las lecturas son confiables; pero si la aguja del viscosímetro no da lecturas correctas entonces debe construirse una curva de calibración. Se traza una curva de las medidas de viscosidad de los tres aceites contra la viscosidad corregida de los mismos.

Las determinaciones deben ser hechas a $25 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$. Permitir que el viscosímetro trabaje con estos aceites por minutos y determinar el decaimiento de la lectura. Si la disminución es más de un 10%, el aparato está descalibrado y por lo tanto no podrá determinar la viscosidad a altos esfuerzos.

Con el cono puesto en el plato, encender el instrumento y dejar que se caliente por lo menos 5 minutos. Poner la cantidad de muestra necesaria sobre el plato, tener cuidado de no permitir la incorporación de burbujas de aire. Es necesario esperar por lo menos 30 segundos para que la muestra alcance la temperatura deseada; hacer las determinaciones cuando la aguja no varíe. Si las lecturas no indican directamente la viscosidad, multiplicar las lecturas por un factor de conversión o usar la curva de calibración para obtener la viscosidad corregida.

Limpiar el cono y el plato cuidadosamente, empleando un trapo humedecido con el disolvente apropiado. Tener cuidado de remover todo el material. No usar utensilios de limpieza que puedan dañar el aparato. Nunca deben de usarse utensilios de metal para limpiar el viscosímetro.

Norma D 1210-79 Métodos estándar para medición de finura en la dispersión de un sistema vehículo-pigmento.

Este método contempla la medida del grado de dispersión (comúnmente referida a finura) de un pigmento en un sistema vehículo-pigmento.

En la manufactura de productos pigmentados, el pigmento es usualmente dispersado en una porción de un vehículo en algunos tipos de molino. En esta etapa es necesario juzgar si las aglomeraciones del pigmento han sido destruidas, además de que no interfieran con la uniformidad de la película del recubrimiento terminado.

Instrumento de medición: Una pieza de acero, de acero inoxidable, o cromada, de aproximadamente 6.7 in (170 mm) de longitud y 0.6 in (15 mm) de espesor. La parte alta de la superficie de la pieza debe ser de una base liza y plana y debe contener una o dos escalas de medición de 5 in (127 mm) de longitud. Las escalas deben ser disminuidas gradualmente en una profundidad de 100 micras (alrededor de 4 milésimas) a 10 mm. Las unidades de las escalas son Hegman y micrómetros, respectivamente.

Tabla D.2 Escalas arbitrarias y modificaciones del aparato de finura usado en la industria.

Escala Hegman	Profundidad (μm)	Profundidad (milésimas)	Escala PC o FSPT
0	100	4	0
1	90	3.5	1.25
2	75	3	2.5
3	65	2.5	3.75
4	50	2	5
5	40	1.5	6.25
6	25	1	7.5
7	15	0.5	8.75
8	0	0	10

Razador: Una herramienta de doble borde de acero inoxidable o cromada de 3.75 in(95 mm) de longitud, 1.5 in(38 mm) de ancho y 0.25 in(6.4 mm) de espesor; con dos bordes de 3.75 in de cada lado los cuales están redondeados a un radio de 0.015 in(0.38 mm).

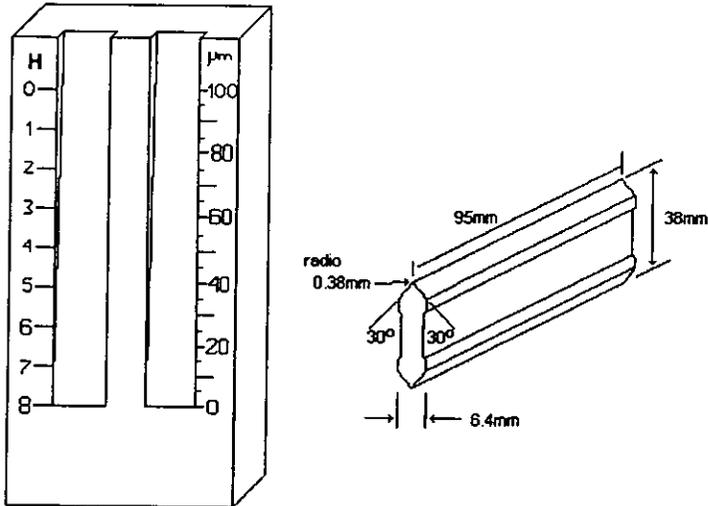


Figura D.1 Dispositivo para medir finura.

Se coloca el instrumento de medición en forma horizontal, en una superficie no resbaladiza. Debe de estar seco, libre de polvo y grasa antes de la prueba. Agitar la muestra vigorosamente por dos minutos, teniendo cuidado de que las burbujas de aire no se incorporen a la pintura. Inmediatamente colocar el material al cual se le va a medir la finura en el lado profundo de la escala o escalas. Sostener el razador con ambas manos en forma horizontal inclinándolo un poco hacia atrás; deslizarlo suavemente hasta obtener una película en el instrumento. Durante los diez segundos de razado efectuar la medición. Se toma la lectura en forma perpendicular de tal forma que se forme un ángulo de 20 a 30° entre el observador y la película.

La lectura de la finura es aquella en donde se observa una aglomeración de pigmento. No se debe considerar la lectura de finura después de 10 segundos.

Limpiarlo cuidadosamente e inmediatamente después de cada uso.

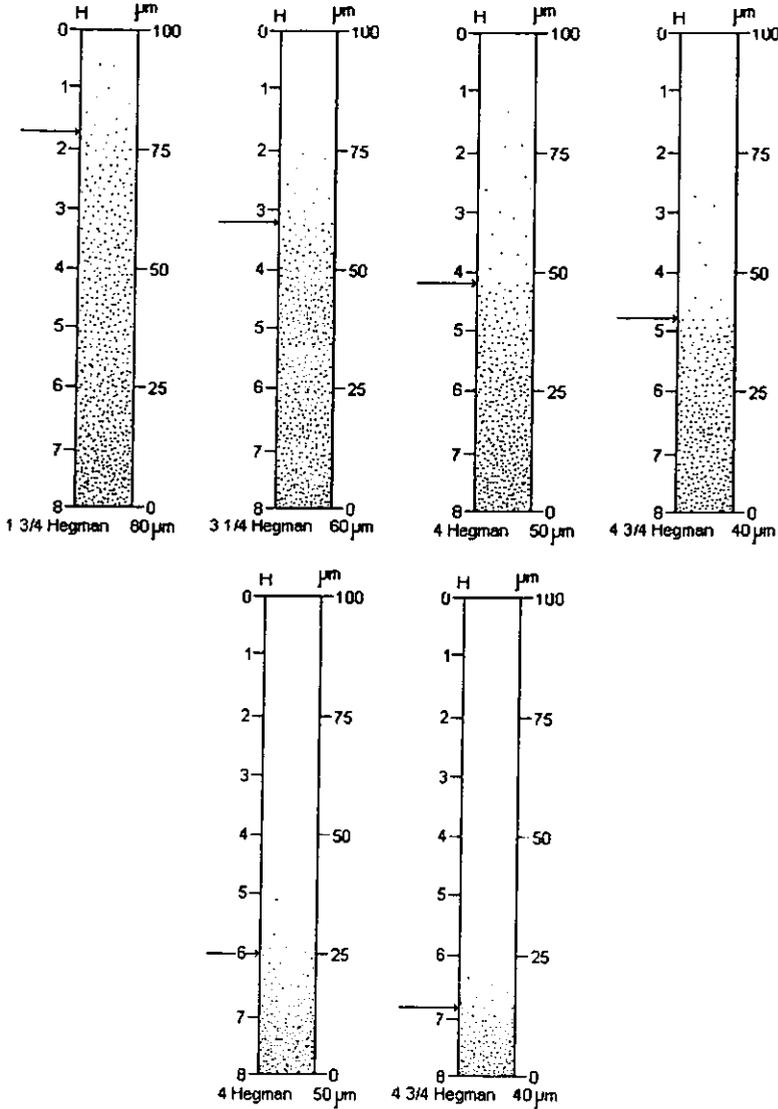


Figura D.2 Patrones típicos de finura.

Norma D 1640-83. Métodos estándar para el secado, curado o formación de película de un recubrimiento orgánico en un cuarto de secado.

Este método contempla las determinaciones de varias etapas y tiempos de formación de película en el secado o curado de recubrimientos orgánicos, bajo condiciones ambiente en un cuarto de temperatura.

Este método es apropiado para recubrimientos no mencionados en la tabla siguiente, previo acuerdo con el fabricante y el comprador teniendo como sustrato espesor de película y la aplicación de este método a un específico recubrimiento.

Tabla D.3 Espesores recomendados de materiales de prueba

<i>Material</i>	<i>Espesor de la película seca</i>
Aceites secantes	1.25 ± 0.25 mil($32 \pm 6 \mu\text{m}$)
Barnices	1 ± 0.1 mil($25 \pm 2 \mu\text{m}$)
Lacas	0.5 ± 0.1 mil($12.5 \pm 2 \mu\text{m}$)
Resinas	0.5 ± 0.1 mil($12.5 \pm 2 \mu\text{m}$)
Esmaltes	1.5 ± 0.25 mil($36.5 \pm 6 \mu\text{m}$)
Pinturas de aceite	1.8 ± 0.2 mil($45 \pm 2.5 \mu\text{m}$)
Pinturas base agua	1 ± 0.1 mil($25 \pm 2 \mu\text{m}$)

Todas las pruebas de secado deberán ser hechas en una cámara o cuarto ventilado, libre de corrientes directas de aire, polvo, productos de combustión, humos de laboratorio y bajo luz directa. Las pruebas deben someterse a una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa con los paneles del recubrimiento en una forma horizontal mientras dura el secado.

La humedad relativa debe ser controlada por un controlador de humedad con dos empaques de uretano, esto es importante ya que el secado es sumamente afectado por esta última variable.

Esta prueba debe estar acompañada con las medidas de viscosidad para cada panel de forma que se pueda tener un buen resultado de sus propiedades.

A la película resultante se le debe determinar el espesor de la película.

La iluminación de la película durante el período de secado debe ser alrededor de 25 ft-candelas(270 lx) de fuentes normales de laboratorio o natural; nunca de luz directa o de otras fuentes de iluminación alta con energía radiante no visible.

Para aplicar la pintura al panel se puede hacer con los métodos convencionales como son: esreado o brocha siempre y cuando cumplan con el espesor especificado dado en la tabla D.3.

- *Secado al tacto*: Se determina tocando ligeramente la película con la huella de un dedo limpio e inmediatamente colocarlo en una pieza de vidrio seca. Observar si algo de material es transferido al vidrio. La presión de la huella en el recubrimiento no debe ser mayor que la requerida para transferir una mancha de recubrimiento de 1/8 a 3/16 de pulgada(3 a 5 mm) de sección transversal. La película ha secado al tacto cuando todavía presenta pegajosidad, pero no se adhiere al dedo.
- *Secado al polvo*: Separar un número de fibras de algodón con los dedos o las pinzas. A intervalos regulares de secado, dejar caer varias fibras de algodón de tamaño de 1 pulgada(25 mm) en el recubrimiento. La película se considera que ha secado al polvo cuando las fibras de algodón pueden ser removidas soplando ligeramente sobre la superficie de la película.
- *Secado al polvo dos*: Depositar polvo de carbonato de calcio finamente dividido(grado pigmento) en la película a diferentes intervalos durante el período de secado y después de que la película ha secado al tacto, remover el polvo soplando con una corriente de vapor o aire y limpiando con un trapo o una brocha de cerdas de camello. El recubrimiento es considerado que ha secado al polvo cuando el pigmento ha sido removido totalmente.
- *Secado libre de pegajosidad*: Papel de prueba. El tipo de papel debe ser *K-4 Powder Cable Paper* de acuerdo a la norma estándar T 402. Colocar una pieza de papel de 2 x 3 pulgadas(50 x 75 mm) en la película, así como un cilindro de acero de 2 pulgadas de diámetro, con un peso de 6.28 lb(2.85 kg), para producir una presión de 2 psi(13.8 kPa). Después de 5 segundos, retirar

el cilindro e invertir el panel de prueba. La película es considerada libre de pegajosidad cuando el papel se despega en menos de 10 segundos. Una variación de este método es cuando se necesita medir el tiempo de secado para un barniz. En este método la pieza de papel debe ser de 1 ½ pulgada(40 mm) de ancho y 6 pulgadas(150 mm) de longitud. El barniz es considerado libre de pegajosidad cuando el papel no se adhiere a él al ser presionado a la superficie por un minuto por un cilindro de acero de 1 lb(450 g) de peso y 1 pulgada(25 mm) de diámetro.

- *Secado al duro:* Colocar la punta del dedo gordo en la película de tal forma que la yema del dedo se deslice sobre el recubrimiento sin ejercer mucha presión. Con un trapo frotar suavemente la huella marcada en la película. Se considera que la película ha secado al duro cuando la huella es removida completamente cuando se frota con un paño seco.
- *Secado al rebrocheo:* Una película se considera seca cuando una segunda capa de recubrimiento puede ser aplicada sin desarrollar alguna irregularidad en la primera, tal como desprendimiento o pérdida de la adhesión de la primera capa, y si el tiempo de secado de la segunda capa no excede el tiempo de la primera.

Norma D 1005-84. Método estándar para medida del espesor de una película seca de un recubrimiento orgánico usando un micrómetro.

Este método contempla las medidas del espesor de la película de una pintura seca, barniz, laca y productos relacionados usando un micrómetro.

Este método es particularmente aplicable a la medida de la película y en especial para medidas de películas en paneles de laboratorio.

La exactitud y precisión del espesor son influidas por la deformabilidad del recubrimiento y por la uniformidad del sustrato cuando el recubrimiento es aplicado en los paneles de laboratorio. Este método no es aplicable a

recubrimientos que son fácilmente deformables bajo la carga de un instrumento de medición.

El aparato debe consistir de un micrómetro de mano. El yunque del micrómetro debe ser circular, de 1/16 a 1/8 de pulgada (1.5 a 3 mm) de diámetro.

Para este método se necesita un material que pueda ser aplicado al sustrato y posteriormente removido como una película sin sufrir deformaciones.

Sostener el micrómetro de tal forma que se pueda tomar la lectura en la superficie de la película. Separar el micrómetro del yunque a una distancia de por lo menos dos veces el espesor de la película que se va medir. Colocar el recubrimiento en la base, entre el yunque y el lente. El panel debe estar en forma perpendicular al punto de contacto. Cuidadosamente ajustar el yunque del micrómetro con la película girando el tornillo de ajuste, teniendo cuidado de no comprimir la película. Hacer la medición a 25 micras. Abrir el compartimento y extraer la película cuidadosamente. Removerla con disolventes. Nuevamente acercar lentamente el micrómetro hasta donde se hizo la medición anterior; tomar la lectura a 25 micras. La diferencia de las lecturas antes y después de retirar la película es el espesor.

Norma D 3960-91. Método estándar para la determinación del contenido de componentes orgánicos volátiles en un recubrimiento(VOC).

Este método contempla las medidas del contenido de componentes orgánicos volátiles(VOC) en pinturas base solvente o base agua. Ciertamente algunos componentes pueden ser desarrollados bajo ciertas condiciones que no caen dentro de la clasificación del VOC y no participan en las reacciones fotoquímicas de la atmósfera. El VOC es calculado como una función del volumen del recubrimiento menos el agua y los componentes exentos, así como del volumen de sólidos del recubrimiento.

Disolvente exento: Componentes orgánicos que no participan en las reacciones fotoquímicas de la atmósfera.

Material no volátil: Material sólido remanente después de que los volátiles han sido removidos del recubrimiento bajo condiciones específicas.

Componentes orgánicos volátiles(VOC): Cualquier componente orgánico que participa en las reacciones fotoquímicas en la atmósfera.

Contenido de componentes orgánicos volátiles(contenido de VOC): La masa de VOC referida al recubrimiento bajo ciertas condiciones.

El contenido de VOC es usado para comparar la cantidad de VOC de diferentes recubrimientos usados para una misma aplicación, es decir, que recubran la misma área al mismo espesor de película seca(tomando en cuenta la misma eficiencia en la aplicación).

1. *Determinación del contenido de agua*

Para determinar el contenido de agua en una pintura base agua existen dos métodos diferentes: en el método estándar **D 3792**, una muestra es diluida con dimetil formamida adicionando 2-propanol. Una alícuota de la mezcla es inyectada directa en un cromatógrafo de gases; en el método estándar **D 4017**, una muestra es diluida con piridina y un catalizador(1-etilpiperidina) para obtener una titulación rápida.

La densidad de una pintura o recubrimiento a 25°C se determina de acuerdo con el método estándar **D 1475**.

2. Disolventes exentos

En el método estándar **D 4457** se adiciona 1-propanol a la muestra; ésta se inyecta directamente al cromatógrafo de gases.

Con recubrimientos multicomponentes, los disolventes exentos son determinados en la mezcla.

El contenido de VOC es expresado en dos formas: la masa de VOC por unidad de volumen de recubrimiento menos el agua y los disolventes exentos o, la masa de VOC por unidad de volumen de sólidos de recubrimiento.

3. Contenido de VOC expresado como la masa de VOC por unidad de volumen de recubrimiento menos el agua y los disolventes exentos.

Expresión general:

$$VOC = \frac{((\% \text{ en peso de los volátiles totales}) - (\text{el contenido de agua y los disolventes exentos}))(\rho_{\text{recubrimiento}})}{100\% - (\% \text{ en volumen de agua}) - (\% \text{ en volumen de los disolventes exentos})}$$

$$VOC = \frac{(W_o)(D_c)}{100 - V_w - V_{ex}} = \frac{(W_v - W_w - W_{ex})(D_c)}{100 - (W_w)\left(\frac{D_c}{D_w}\right) - (W_{ex})\left(\frac{D_c}{D_{ex}}\right)} \quad (D.3)$$

Donde:

VOC: Contenido de VOC en g/L de recubrimiento menos el agua y los disolventes exentos.

W_o : Porcentaje en peso de los volátiles orgánicos, $(W_v - W_w - W_{ex})$.

W_v : Porcentaje en peso de los volátiles totales, $(100\% - \%W \text{ de los no volátiles})$.

W_w : Porcentaje en peso de agua.

W_{ex} : Porcentaje en peso de los disolventes exentos.

V_w : Porcentaje en volumen de agua, $(W_w)(D_c/D_w)$.

V_{ex} : Porcentaje en volumen de los disolventes exentos, $(W_{ex})(D_c/D_{ex})$.

D_c : Densidad del recubrimiento, g/L a 25°C.

D_w : Densidad del agua, g/L a 25°C.

D_{ex} : Densidad de los disolventes exentos, g/L a 25°C.

4. Pinturas base solvente

Para pinturas base solvente que no contengan agua o disolventes exentos:

$$VOC = \frac{(W_v)(D_c)}{100} \quad (D.4)$$

Para pinturas base solvente que contengan un disolvente exento pero no contengan agua:

$$VOC = \frac{(W_v - W_{ex})(D_c)}{100 - (W_{ex})\left(\frac{D_c}{D_{ex}}\right)} \quad (D.5)$$

Para pinturas base solvente que contengan agua pero no disolventes exentos:

$$VOC = \frac{(W_v - W_w)(D_c)}{100 - (W_w)\left(\frac{D_c}{D_w}\right)} \quad (D.6)$$

5. Pinturas base agua

Para pinturas base agua que no contengan disolventes exentos se usa la ecuación D.6. Para pinturas base agua que contengan disolventes exentos se usa la ecuación D.3.

6. *Contenido de VOC expresado en función de la masa de VOC por unidad de volumen de sólidos del recubrimiento*

Para calcular el contenido de VOC en g/L de sólidos de recubrimiento, se determina de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$VOC_m = \frac{(W_o)(D_c)}{V_n} \quad (D.7)$$

Donde:

VOC_m: Contenido de VOC en g/L de sólidos de recubrimiento.

W_o: W_v-W_w-W_{ex}.

V_n: Porcentaje en volumen del contenido no volátil del recubrimiento líquido.

Norma D 714. Método estándar para la evaluación del grado de ampollamiento de una pintura.

El grado de ampollamiento es la habilidad de un recubrimiento para resistir la formación en la película de ampolladuras de un líquido o gas, resultado de la pérdida de adherencia local; así como el levantamiento de la película a partir de un recubrimiento previamente aplicado o un sustrato.

Los esquemas estándares representan dos características del ampollamiento: tamaño y frecuencia; las cuales son subjetivas de acuerdo al esquema y la escala. En cuanto al tamaño de la ampolla se han seleccionado diversos tipos, basándose en la escala de 10 a 0, en cuatro pasos. Si se tiene un valor de diez significa que no existe ampollamiento, valores de 8, 6, 4 y 2 representan el incremento de tamaño de la ampolla. Los estándares han sido seleccionados basándose en la frecuencia de aparición de ampollas como denso(D), medio denso(MD), medio(M) y poco(F).

Norma D 661. Método estándar para la evaluación del grado de agrietamiento de una pintura exterior.

El grado de agrietamiento es la habilidad de un recubrimiento para resistir a la ruptura cuando la ruptura se extiende a través de la superficie pintada; así mismo en un recubrimiento previamente aplicado o en un sustrato visible. Existen básicamente tres tipos de rupturas:

Patrón tipo irregular: En este tipo la ruptura se encuentra sobre la superficie del acabado.

Tipo linear: Ruptura en la cual la película se rompe generalmente en líneas paralelas, usualmente horizontal o vertical, sobre toda la superficie; las rupturas a menudo siguen la trayectoria del brocheado.

Tipo sigmoid: Ruptura en la cual la película se rompe de acuerdo a un patrón de curvas interceptadas.

En la evaluación del panel tener cuidado de no confundir los diferentes tipos, particularmente en la ruptura por marcas.