

300618



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS
INCORPORADA A LA U. N. A. M.

**CALCULO DE PROPIEDADES DE DISOLVENTES Y
PREDICION DE MISCIBILIDAD CON ALGUNAS
RESINAS EMPLEADAS EN LA INDUSTRIA DE
PINTURAS MEDIANTE UN PROGRAMA DE
COMPUTO.**

**TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
SANDRA EUGENIA GARCIA MORANT**

Director de Tesis: ING. ADOLFO OBAYA VALDIVIA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1992.



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 está 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.

INDICE

I INTRODUCCION

II GENERALIDADES

2.1	Composición de una pintura	4
2.2	Clasificación de las pinturas	5
2.3	Lacas	7
2.3.1	Propiedades de los componentes utilizados en la fabricación de una laca de nitrocelulosa	9
2.4	Esmaltes	11
2.5	Proceso de fabricación de lacas y esmaltes	12
2.5.1	Dispersión	12
2.5.1.1	Proceso de dispersión desde el punto de vista Físico-Químico	15
2.6	Conceptos Generales de Polímeros	17
2.6.1	Relación entre la estructura y la transición Vítreo	18

III RESINAS

3.1	Resinas Termofijas	21
3.2	Resinas Termoplásticas	26
3.3	Resinas de Nitrocelulosa (termoplásticas)	28
3.4	Resinas Acrílicas (Termofijas y Termoplásticas)	29
3.4.1	Propiedades de los componentes utilizados en la fabricación de resinas acrílicas	30
3.4.2	Iniciadores	32
3.4.3	Disolventes	33

3.4.2	Proceso de polimerización	34
3.4.3	Factores que influyen en la polimerización	37
3.4.3.1	Relación entre la concentración del monómero y el peso molecular.	38
3.4.4	Homopolímeros y copolímeros acrílicos.	38
3.4.5	Resinas Acrílicas Termoplásticas	42
3.4.6	Resinas Acrílicas Termofijas	43
3.4.7	Ejemplos de formulaciones típicas de Resinas Acrílicas	44
3.5	Resinas Alquidálicas	47
3.5.2	Materias Primas de Resinas Alquidálicas	49
3.5.3	Ejemplos de reacciones de formación de Resinas Alquidálicas.	51
3.5.4	Ejemplos de formulaciones típicas de Resinas Alquidálicas	52

IV DISOLVENTES

4.1	Clasificación de los disolventes	56
4.2	Características de los disolventes	57
4.3	Propiedades de los disolventes	70
4.3.1	Poder Disolvente	71
4.3.2	Velocidad de Evaporación	75
4.3.3	Resistencia al nublado	75
4.3.4	Olor, costo y disponibilidad	76

V ANALISIS TERMODINAMICO DE LAS INTERACCIONES ENTRE
RESINA Y DISOLVENTE

5.1	Teoría de la miscibilidad	78
5.2	Tipos de soluciones	78
5.3	Parámetros de solubilidad	80
5.4	Teoría de solubilidad	82
5.5	Determinación de parámetros de solubilidad totales	84
5.5.1	Cálculo de δ a partir de las propiedades físicas	
5.5.1.1	Cálculo de δ a partir de temperatura de ebullición	84
5.5.1.2	Cálculo de parámetros de solubilidad a partir de datos de tensión superficial	85
5.5.2	Determinación de parámetros de solubilidad por técnica de contribución de grupos	87
5.5.3	Determinación de parámetros de solubilidad igualando la solubilidad del material contra otro de solubilidad conocida	93
5.6	Aplicaciones prácticas de los parámetros de solubilidad	94
5.7	Fallas de las investigaciones en torno al parámetro de solubilidad	96
5.8	Teoría de Huyskens y M.C. Haulait Pirson	98

5.9	Velocidad de Evaporación	100
5.10	Factores que afectan la retención de Disolventes	101
5.11	Velocidad de Evaporación relativa	102
5.12	Diseño del Evaporímetro	103
5.13	Expresiones para calcular la velocidad de Evaporación relativa de disolventes puros	104
5.14	Efecto del enfriamiento en la evaporación	105
5.15	Evaporación de mezclas de disolventes	106

VI PROGRAMA PARA CALCULAR VELOCIDADES DE EVAPORACION Y PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE MEZCLAS DE DISOLVENTES

6.1	Criterios para el cálculo	107
6.2	Secuencia de cálculo	108
6.2.1	Norma ASTM D-3539 para evaluación de velocidades de evaporación	109
6.2.2	Método UNIFAC	110
6.2.2.1	Ecuaciones Modelo	111
6.3	Ejemplo para explicar el cálculo de velocidades de evaporación y parámetros de solubilidad de un sistema de disolventes en una resina dada.	114
6.4	Diagrama de flujo del programa	127

6.4	Listado del programa en BASIC para calcular parámetros de solubilidad y velocidades de evaporación.	129
6.5	Corrida del programa para el ejemplo dado en 6.3 y para un sistema de 5 componentes	141
VII	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	149
	BIBLIOGRAFIA	151
	APENDICES	

CAPITULO I
INTRODUCCION

I INTRODUCCION

El hombre primitivo hizo las primeras pinturas hace 25 000 años y desde entonces éstas han sufrido muchas modificaciones en su formulación, dependiendo de su uso.

La industria de pinturas es un sector muy importante de la industria química ya que para su fabricación se emplean miles de materias primas. Como por ejemplo aceites, resinas, disolventes, plastificantes, pigmentos, colorantes, secantes, etc.

El término pintura y recubrimiento se utilizan indistintamente, siendo la palabra recubrimiento la descripción más general de cualquier material que se puede aplicar como una película continua delgada a una superficie. Por lo que la palabra pintura se ha utilizado tradicionalmente para describir materiales pigmentados y de esta manera distinguirlo de las películas transparentes las cuales son más adecuadamente llamadas barnices.

El propósito de las pinturas o de los recubrimientos es doble. Se pueden usar por estética o como sistema protector o por ambas razones.

Las funciones primarias de una pintura son decoración y protección; los efectos decorativos se pueden producir por el color, brillo o textura o por combinación de ellas.

El comprador que adquiere una pintura doméstica está principalmente interesado en la decoración y en que sea lavable ya que generalmente se repinta para modificar el color y no porque la pintura haya fallado.

Como sistema protector se pueden utilizar para prevenir la corrosión y para mejorar las características de superficie del sustrato.

Con respecto a la naturaleza de las pinturas, es muy importante considerar la relación entre el tipo de recubrimiento y la naturaleza del sustrato, ya que como se puede entender los requerimientos para una pintura que se va a aplicar a metal son muy diferentes a la que se va aplicar a madera, además del método de aplicación y curado o secado.

Al formular una pintura se deben considerar las características requeridas como por ejemplo:

Color, textura, adhesión, resistencia química, protección a la corrosión etc. Todas estas propiedades con el objeto de dar una mayor durabilidad.

La manufactura de pintura en la mayoría de las fábricas no es un proceso automatizado, ya que aún se fabrican por lotes aunque el envasado, etiquetado, empacado y almacenado se han empezado a sustituir por equipo automatizado.

La industria de pinturas se divide en dos:

- a) Los fabricantes cuya mayor venta la tienen en productos para acabados domésticos y para la construcción.
- b) Los acabados industriales para aplicación en productos manufacturados como son automóviles, artículos domésticos, muebles etc.

En general los requerimientos para cada uno de estos mercados son diferentes. El primero es generalmente de secado al aire, mientras que el segundo emplea secado al aire y secado por reacción química.

Cada uno de estos campos usa sistemas diferentes de vehículos y tienen diferentes métodos de fabricación y aplicación.

El acabado final de los recubrimientos es especialmente importante en la pintura automotriz, con la característica de que es más fácil controlarlo en el acabado original ya que normalmente las fábricas aplican la pintura bajo condiciones controladas de humedad, aire y libres de polvo, además de que se curan en hornos a temperaturas arriba de 150-160 C.

Una vez que el vehículo está terminado con plástico, llantas y telas no se puede curar el recubrimiento a temperaturas elevadas por lo que en el repintado automotriz se tienen algunas limitantes, además de que normalmente no se mantienen condiciones controladas ya que se esprean normalmente en la calle.

De esta manera nosotros enfocaremos la presente investigación al estudio de las interacciones entre las resinas y los disolventes empleados en el repintado automotriz, por ser uno de los factores que más afectan el acabado final de la pintura sobre el automóvil.

El pintor puede controlar las técnicas de esparido las cuales son importantes en el acabado final de un trabajo, tales como la selección del adelgazador, adecuado ajuste de la pistola, la distancia de la pistola a la superficie, la velocidad de esparido, el traslape entre capas y la presión del aire a la pistola. Pero él no puede controlar la temperatura, humedad y ventilación bajo estas condiciones.

Por lo que el presente trabajo trata de ayudar al formulador de pinturas a encontrar el balance adecuado de disolventes para cada resina mediante un programa de cómputo que calcula los parámetros de solubilidad del sistema de disolventes en cada paso de evaporación y de esta manera predice la solubilidad de la resina seleccionada en este sistema.

CAPITULO II
GENERALIDADES

II. GENERALIDADES

2.1 COMPOSICION DE UNA PINTURA

La composición exacta de una pintura es a menudo compleja. En general, las pinturas contienen los siguientes componentes:

A) VEHICULO (Fase continua)

1.- POLIMERO O RESINA

Es una sustancia orgánica de elevado peso molecular, que le da continuidad y estructura a la pintura. De ella dependen la mayoría de sus propiedades mecánicas, térmicas y de protección al ambiente.

2.- DISOLVENTE O DILUYENTE

Es una sustancia orgánica volátil que ayuda a la integridad y apariencia de la película además de permitir una fácil aplicación.

B) FASE DISCONTINUA

1.- PIGMENTOS.

Son partículas sólidas que proporcionan color, cubrimiento y buenas propiedades mecánicas, pueden ser orgánicas o inorgánicas.

2.- PIGMENTOS ANTICORROSIVOS.

Se utilizan generalmente en "primers" ya que proporcionan además de color, una resistencia química contra la corrosión.

3.- COLORANTES.

Es una sustancia que se disuelve, que le da coloración pero no cubrimiento.

4.- CARGAS O EXTENDEDORES

Son partículas sólidas generalmente inorgánicas que no dan coloración, pero que modifican ciertas propiedades como permeabilidad, tenacidad, adherencia, facilitan el lijado en los "Primers". En términos generales son baratos y ayudan a bajar costos.

5.- ADITIVOS

Son compuestos que se utilizan en pequeñas proporciones del 0.1 al 2% Se utilizan para modificar las propiedades de una pintura, por ejemplo la viscosidad, la formación de nata, el secado, la formación de burbujas, la molienda, la resistencia a los hongos y al moho, la floculación, la nivelación, el brillo, la opacidad y el arrugamiento entre otras.

2.2 CLASIFICACION DE LAS PINTURAS

Las pinturas se pueden clasificar según su uso, propiedades y forma de aplicación como se muestra a continuación:

Características de secado

- 1) Secado al aire (Temperaturas menores a 25 C)
- 2) Secado forzado (Temperaturas menores o iguales a 100 C)
- 3) Horneado (Temperaturas mayores de 100 C).

Forma de curado

- | | |
|----------------------|-------------------|
| 1) Oxidación | 4) Agente Curante |
| 2) Terpolimerización | 5) Catalizador |
| 3) Evaporación | |

De acuerdo al tipo de resina

- | | |
|-----------------|---------------------|
| 1) Epóxicas | 5) Acrílicas |
| 2) Fenólicas | 6) Vinílicas |
| 3) Alquidálicas | 7) De nitrocelulosa |
| 4) Poliuretano | 8) Cumarona Indeno |

De acuerdo a su brilla

- | | |
|------------------|-------------|
| 1) Brillante | 3) Mate |
| 2) Semibrillante | 4) Semimate |

Forma de aplicación

- | | |
|------------|-------------|
| 1) Brocha | 3) Pistola |
| 2) Aerosol | 4) Rodillos |

Area de aplicación

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1) Acabados industriales | 4) Acabados domésticos |
| 2) Acabados automotivos | 5) Acabados litográficos. |
| 3) Acabados marinos | |

Como ya se mencionó anteriormente, esta investigación está enfocada a pinturas de repintado automóvil, es conveniente presentar la siguiente clasificación; la cual es comunmente utilizada en este sector:

LACAS Nitrocelulosa
Acrílica

ESMALTES Acrílicos
Alquidáticos

2.3 LACAS

Son recubrimientos termoplásticos, ya que la película se forma simplemente por evaporación y difusión y no ocurre ningún cambio químico después de la aplicación, Debido a esto secan muy rápidamente, generalmente en cuestión de minutos.

COMPONENTES DE UNA LACA

Laca de nitrocelulosa

Al fabricar una laca de nitrocelulosa primero se hace un concentrado que consiste principalmente de:

Solución de resina(alquidática)(50%)	15-30%
Plastificante	5-10%
Dispersante	1%
Pigmento	8-20%
Disolvente	40-65%

Se pasa a un molino hasta que de una molienda de 7-7.5 H.
El contenido de sólidos totales del concentrado esta entre 28-38%.

La laca se prepara mezclando:

Solución de Nitrocelulosa	60-70%
Plastificante	2%
Concentrado	15-20%
Conservador	0.5-1%
Disolvente	5-10%

El contenido de sólidos totales de la laca es aproximadamente de 30%.

Este es sólo un ejemplo burdo para dar una idea de como se fabrica una laca de nitrocelulosa, ya que estas casi se han eliminado del mercado, Esto debido a que se ha encontrado que las fabricadas a base de resinas acrílicas o alquidálicas dan mejores propiedades y tienen un menor costo.

Las lacas acrílicas se preparan como se indica a continuación:

Concentrado

Solución de acetato butirato de celulosa	35-40%
Pigmento	20-30%
Aditivos	1%
Disolvente	30-40%

El contenido de sólidos del concentrado está entre 40-50%.

La molienda debe ser de 7-7.5 H.

La laca se prepara de la siguiente manera:

Solución de acetato butirato de celulosa	12-15%
Solución de resina acrílica	45-50%
Concentrado	30-40%
Disolvente	2-5%

El contenido de sólidos es de aproximadamente del 40%.

2.3.1 PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES UTILIZADOS EN LA FABRICACION DE UNA LACA DE NITROCELULOSA

1.- ACETATO BUTIRATO DE CELULOSA

Es un agente de control de flujo, es decir, ayuda a que la película se nivele, da mayor brillo y ayuda a la coalescencia.

Tiene un esqueleto polar lo que lo hace únicamente miscible con disolventes polares.

2.- PLASTIFICANTE

Incrementa la facilidad de elongación cuando sufre un impacto o deformación, además ayuda a eliminar el craqueo.

Los principales plastificantes utilizados son DBP, DOP, tricrecil fosfato y butil bencil ftalato.

El plastificante se selecciona con base en su miscibilidad con el formador de película, color, olor, toxicidad y resistencia algún tipo de cambio químico tal como oxidación, polimerización etc.

3.- RESINAS

La importancia de las resinas modificadoras en lacas de nitrocelulosa es vital. De hecho la cantidad de resina utilizada en lacas llega a ser mayor que la nitrocelulosa o que el acetato butirato. Las propiedades que imparte la resina son:

Mejora la adhesión

La naturaleza pegajosa de muchas resinas, y el hecho de que se puedan incorporar grandes cantidades, las hace más importantes que los plastificantes como promotores de adhesión.

Brillo

La nitrocelulosa no da brillo y los plastificantes no ayudan mucho en esta propiedad, siendo las resinas de gran ayuda.

Contracción

La nitrocelulosa adquiere una estructura gelatinosa antes de que los disolventes se hayan evaporado por lo que se contrae sustancialmente en la fase final de evaporación produciendo imperfecciones en el sustrato, lo cual se ve enormemente minimizado por la resina.

Costo

Las resinas en la mayoría de los casos cuestan menos.

Pigmentos

En general, los mismos pigmentos que se utilizan para fabricar una laca, se utilizan para un esmalte. La nitrocelulosa se degrada en presencia de sulfuro, por lo que se evita utilizar sulfuro de zinc o azul ultramarino. Además se procura utilizar pigmentos con el mayor poder cubriente.

2.4 ESMALTES

Se consideran como recubrimientos termofijos ya que se formula una resina de peso molecular bajo, con grupos activos que van a reaccionar químicamente para producir una resina de peso molecular extremadamente alto.

Por lo que se concluye que la diferencia principal entre los ingredientes de una laca y un esmalte está en la resina.

La formulación de un esmalte alquidálico se lleva a cabo de la siguiente manera:

Concentrado:

Resina	15-40%
Aditivos	1-2%
Pigmento	10-30%
Disolvente	20-40%

Acabado final:

Resina	60-70%
Concentrado	30-40%
Disolvente	3-5%

Contenido de sólidos totales es del 40%

Con base en un análisis de las fórmulas presentadas podemos concluir que en un esmalte el componente que se encuentra en mayor proporción es la resina, siendo la formación de la película vía reticulación. Mientras que en una laca además de la resina y de la solución de nitrocelulosa o de acetato butirato, el disolvente se encuentra en gran concentración debido a que el peso molecular de los termoplásticos es mayor que el de las termofijas y por lo tanto requieren de disolventes.

2.5 PROCESO DE FABRICACION DE LACAS Y ESMALTES

El proceso mecánico para hacer una laca y un esmalte es similar. El concentrado se prepara adicionando todos los componentes mencionados incluyendo la solución de resina en un equipo de dispersión hasta alcanzar una molienda de 7-7.5 H, lo cual puede llevar hasta 36 horas.

Después se lleva a un mezclador donde se prepara el terminado final adicionando resina, plastificante y disolvente principalmente se filtra y se almacena. La figura 2.1 presenta un esquema del proceso.

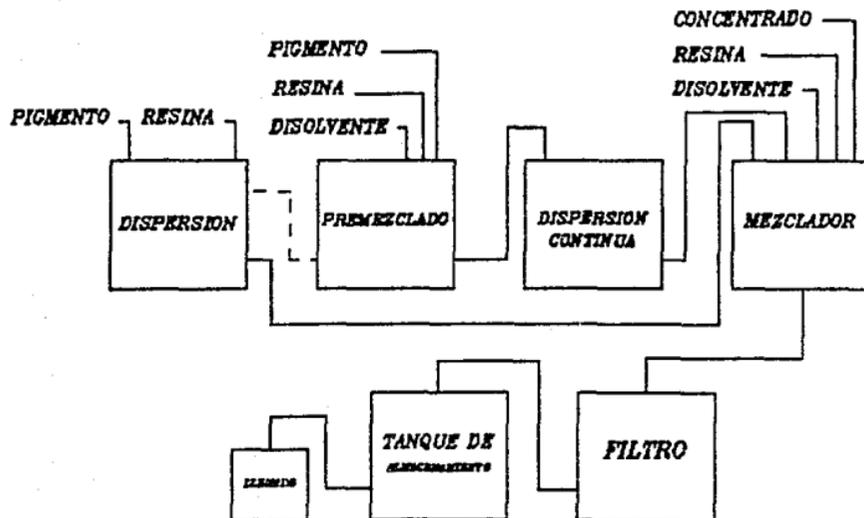
El proceso no es tan simple como se cree ya que la fórmula del concentrado para obtener una molienda eficiente debe encontrarse experimentalmente y depende de muchos factores: Tipo de resina, pigmento, % de sólidos del vehículo de molienda, viscosidad de la pasta, tipo de molino etc.

2.5.1 DISPERSION

Las técnicas de formulación, aplicadas en la industria de pinturas para la dispersión de pigmentos se ha basado principalmente en valores empíricos.

Las bases se dispersan en varios equipos dependiendo de la naturaleza del pigmento, del tipo de molino y de la calidad y volumen requerido.

FIGURA 2.1 **DIAGRAMA PARA HACER PINTURAS**



23

A) Molinos de bolas

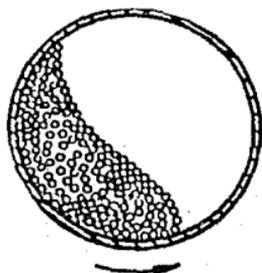
La dispersión en un molino de bolas es un proceso en lotes y probablemente es la forma más antigua de fabricación. Es bastante adecuado para la fabricación de pinturas de alta calidad y especialmente para pigmentos que son difíciles de dispersar.

El tiempo de procesamiento puede ser de 8 a 24 horas y algunas veces hasta 36 horas. Además requiere mucha limpieza con disolventes entre los cambios de color.

Un molino de bolas es una unidad cilíndrica cuya pared interna está revestida con porcelana no porosa, alúmina o sílica para prevenir la contaminación debida a la abrasión.

Las bolas pueden ser de diferente diámetro y hechas de porcelana, alúmina y diferentes grados de acero. El proceso de dispersión consiste en rotar el molino a una velocidad correcta, con un movimiento parabólico. La rotación individual de las bolas resulta en un movimiento de corte, con la consecuente reducción de los aglomerados y agregados a partículas primarias. Por lo que las partículas más pequeñas en tamaño tienen mayor número de áreas de contacto.

figura 2.2 Principio de operación del molino de bolas



B) Molina de arena o de perlas

Los molinos de arena se utilizaron para la dispersión de bases pigmentadas desde 1950, pero durante la siguiente década se obtuvieron mejores resultados utilizando perlas de vidrio y otros medios de molienda sintética.

El principio de operación es una bomba de pre-mezclado, un cilindro conteniendo un volumen específico de tierra el cual se agita con un rotor sencillo ó multidisco. Tiene una cámara de dispersión cilíndrica y emplean vidrio,cerámica, alúmina y algunas veces acero como medio de molienda.

2.5.1.1 PROCESO DE DISPERSION DESDE EL PUNTO DE VISTA FISICO-QUIMICO

El proceso de dispersión de un sólido en un líquido se puede describir en tres etapas.

- I) Separación de los aglomerados del pigmento.
- II) Humectación de los aglomerados más pequeños o en el caso ideal, de las partículas individuales del pigmento por el líquido.
- III) Estabilización de la dispersión.

La primera etapa es principalmente un problema mecánico que tiene como objeto reducir el tamaño de los aglomerados del pigmento, romper los cristales o partículas del pigmento.

En la humectación se desplaza el aire o el material que tenga adsorbido el pigmento por la solución en que se efectua la dispersión.

Finalmente la estabilización tiene como objeto impedir que las partículas dispersadas se reaglomeren o floculen.

Se entiende por floculación la tendencia de algunas partículas de pigmento a formar aglomerados en lugar de permanecer dispersados en el vehículo.

II MEZCLADO

El proceso de fabricación de pinturas requiere el uso extenso de varios tipos de mezcladoras para incorporar adecuadamente las resinas, disolventes, aditivos y productos intermedios con el objeto de obtener un producto homogéneo después de la dispersión.

El mezclador es un recipiente cilíndrico que se puede ajustar con paletas, propelas, turbinas o agitadores tipo disco para cubrir una variedad de aplicaciones.

Este puede ser portátil o fijo controlado por un sistema medidor de tiempo automatizado y dar períodos de mezclado si el recipiente se va almacenar.

Los factores que principalmente afectan la eficiencia de mezclado son:

- a) Viscosidad del material
- b) Gravedad específica de los materiales.
- c) Contenido de sólidos.
- d) Volumen de mezclado.

Estos factores determinan las dimensiones geométricas del mezclador, la velocidad de corte la energía requerida.

La velocidad de mezclado se debe ajustar de tal manera que se elimine el asentamiento de partículas sólidas.

Es importante utilizar la velocidad correcta para evitar la introducción de aire excesivo en la mezcla. La viscosidad es rara vez newtoniana; puede poseer esta propiedad a diferentes pasos del proceso pero finalmente es pseudoplástica o tixotrópica.

2.6 CONCEPTOS GENERALES DE POLIMEROS

2.6.1 ESTRUCTURA DE LOS POLIMEROS

La morfología de los polímeros es el estudio del arreglo de las moléculas en regiones cristalinas y amorfas, la forma y estructura de estas regiones así como la manera en que se organizan para formar unidades complejas.

2.6.1.1. Polímeros Cristalinos

Son aquellos que bajo condiciones apropiadas de temperatura, presión, tensión o por influencia del medio, pueden tener lugar una ordenación de las macromoléculas o partes de ellas, ordenación en la que los enlaces de la cadena presentan estados rotacionales u orientados favorecidos y que permiten que la cadena polimérica se organice en disposiciones regulares tridimensionales.

2.6.1.2 Polímeros amorfos

Se considera como una fase en la que no existe ningún vestigio de orden, las cadenas poliméricas se encuentran distribuidas al azar.

2.6.2 Transiciones térmicas en polímeros

El efecto de la temperatura sobre los polímeros es relativamente complejo y de una importancia fundamental, en las propiedades físicas de los mismos. Cuando un material polimérico se calienta, su comportamiento depende de las características generales del mismo. Los polímeros cristalinos o parcialmente cristalinos presentan una temperatura a la cual desaparecen por fusión las entidades ordenadas cristalinas ocurriendo un cambio de fase desde la estructura cristalina al estado fundido amorfo. (T_m)

A menudo el punto de fusión (T_m) de un polímero se denomina con mayor propiedad, como intervalo de fusión, debido a que un espécimen individual consiste de más de un peso molecular y más de un tamaño de cristal, al disminuir ya sea el peso molecular o el tamaño del cristal baja un poco T_m , desaparece la opacidad y la orientación del polímero.

Cuando el polímero es amorfo, no existe esta temperatura de fusión (T_m). Sin embargo existe para estos materiales una temperatura a la que aparecen cambios substanciales en la textura física del mismo que, de un material vítreo y relativamente denso, se transforma en un material flexible blando y de naturaleza gomosa. Este tipo de transición se llama Transición Vítreo (T_g), que corresponde a la temperatura a la cual existe posibilidad de que los grupos atómicos de las cadenas puedan sufrir movimientos conjuntos localizados. Este tipo de transición se presenta también en los polímeros cristalinos, asociada con la fase amorfa presente en los mismos.

La temperatura de cristalización (T_c) es la temperatura a la cual ocurre un ordenamiento molecular, de tal manera si el polímero es semicristalino presente tres regiones, intervalo de temperaturas para la transición vítrea, para la cristalización, y para la fusión.

Si el polímero se considera totalmente cristalino, no existe T_g y si se considera totalmente amorfo no existe T_c ni T_m .

No existen polímeros totalmente cristalinos ni totalmente amorfos.

En el estado amorfo líquido, a temperaturas por encima de la transición vítrea, las macromoléculas pasan rápidamente de una conformación a otra, y a medida que la temperatura desciende el cambio conformacional es más lento, alcanzándose una temperatura por debajo de la cual la movilidad es tan lenta que las cadenas quedan bloqueadas en conformaciones fijas.

El fenómeno de transición vítrea ha dado lugar a diversas teorías y entre ellas la de volumen libre, ésta establece que para que un segmento de cadena pueda pasar de una a otra posición debe tener asociado un cierto volumen mínimo.

A temperaturas por encima de la transición las cadenas se ajustan a un volumen libre al que corresponde un mínimo de entalpía libre. Si la temperatura es inferior a la transición las moléculas están fijas y los espacios libres permanecen constantes con lo que el volumen libre es constante.

2.6.2.1 RELACION ENTRE LA ESTRUCTURA Y LA TRANSICION VITREA

El factor más importante que determina el valor de la temperatura de transición vítrea, T_g , es la flexibilidad de la cadena polimérica considerada aisladamente y de las interacciones entre tales cadenas.

Todos los aspectos que modifican estas características tales como la incorporación de estructuras rígidas o la presencia de grupos sustituyentes o ramas laterales en la cadena principal, la presencia de enlaces entre cadenas por entrecruzamiento, la plastificación etc. da lugar a variaciones en la transición vítrea.

La flexibilidad de la cadena viene determinada por la estructura química. Las cadenas formadas por enlaces C-C y C-O son notablemente flexibles y así las poliolefinas tienen transiciones vítreas relativamente bajas. La rotación alrededor de enlaces C-C viene limitada por la sustitución por grupos alquilo y el volumen de los mismos, ya que cuando aparecen impedimentos estéricos fuertes, la transición vítrea aparece a temperaturas más altas.

Otro aspecto estructural es la simetría de la cadena polimérica. A medida que dicha simetría aumenta, la temperatura de transición vítrea disminuye.

Este efecto puede atribuirse a la disminución del momento dipolar como consecuencia de la simetría de sustitución, ya que las interacciones entre cadenas modifican la posibilidad de rotación alrededor de los enlaces.

Por otra parte las fuerzas intermoleculares de polarización, inducción y dispersión, así como enlaces tipo puentes de hidrógeno, dan lugar a cambios en la movilidad de segmentos de la cadena polimérica. El aumento de la polaridad y de la densidad de energía cohesiva aumenta la temperatura de transición vítrea.

CAPITULO III
RESINAS

III RESINAS

El término resina se utiliza para referirse a cualquier material en el estado polimérico. Originalmente el uso de la palabra resina se restringía únicamente a productos naturales, sin embargo hoy en día se utiliza para describir moléculas sintéticas.

También se han utilizado otros dos términos para describir la porción líquida de un recubrimiento, "ligante" y "vehículo", ya que éstas se utilizan para unir los materiales pigmentarios y formar una película continua.

Las resinas son el corazón de la formulación de recubrimientos ya que controlan una gran variedad de propiedades, *Ejemplo* dureza, elongación, adhesión, resistencia química y durabilidad.

Se pueden dividir en dos grandes grupos:

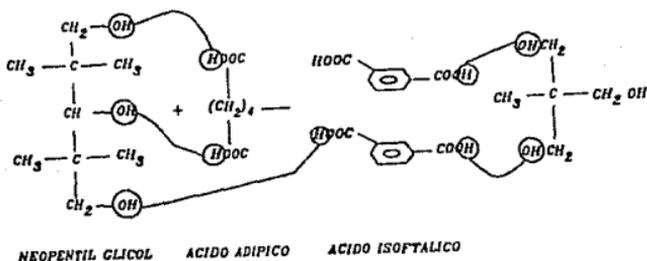
- A) Resinas termofijas.
- B) Resinas termoplásticas.

3.1 RESINAS TERMOFIJAS

Se caracterizan por que se formula una resina de peso molecular bajo con grupos activos que reaccionan químicamente entre sí, de tal manera que convierten el polímero bidimensional en un polímero tridimensional con un peso molecular demasiado elevado para ser determinado experimentalmente.

Ejemplo 3.1

Formación de una resina poliéster



En esta reacción se debe entender que antes de reaccionar se encuentran los grupos hidroxil en un plano en dos dimensiones pero una vez que se reticulan ocupan un tercer plano.

Es importante considerar que debido a la presencia de los grupos activos, aún en almacenamiento éstos empiezan a reaccionar, por lo que normalmente se formula con una baja concentración de grupos funcionales. De esta manera una vez que se ha aplicado la pintura, continua reaccionando, y a medida que el disolvente se evapora la reacción procede más rápidamente, el peso molecular se incrementa, en consecuencia la Tg también se incrementa y la solubilidad en disolventes se pierde.

La reacción de reticulación cesa si la Tg es igual o superior a la temperatura de aplicación de la película (T). Pero si la temperatura T se incrementa entonces la reacción puede empezar otra vez. La reacción de reticulación será completa únicamente si la temperatura de curado es superior a la Tg del polímero entrecruzado totalmente.

Otro factor que puede afectar la velocidad de reticulación es la disponibilidad de volumen libre en la película que permite que los grupos funcionales se muevan cerca de otros grupos funcionales, para que puedan reaccionar.

Entre mayor sea la diferencia entre la T y la Tg, el volumen libre será mayor, facilitando de esta manera el movimiento y en consecuencia la reacción.

Generalmente se busca, al formular, que se pueda almacenar una pintura durante años sin un incremento significativo en la viscosidad resultado de la reacción ocurrida durante el almacenamiento.

Por otra parte también se desearía que después de la aplicación, la reacción procediera en corto tiempo a la temperatura más baja posible.

Es decir, se desea tener una baja velocidad de reacción durante el almacenamiento y una reacción rápida durante el curado.

Esto se puede expresar por medio de la velocidad de reacción como se indica a continuación:

$$r = k (A) (B)$$

Ecuación 3.1

donde:

r (=) Velocidad de reacción

k (=) Constante de velocidad

(A) y (B) (=) Concentración de los grupos funcionales

La constante de velocidad se calcula a partir de la ecuación de Arrhenius

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Ecuación 3.2

Donde:

A (=) Constante para la reacción relacionada con los cambios de entropía.

E_a (=) Energía de activación

T (=) Temperatura absoluta

R (=) Constante de los gases

Es importante reafirmar que si los reactantes están en solución, la velocidad de evaporación disminuye a medida que la temperatura disminuye pero nunca llega a ser cero.

Por otro lado, los cambios en la concentración de los grupos funcionales, debido a la presencia del disolvente en el recubrimiento durante el almacenaje y el cual se evapora después de la aplicación, ayuda proporcionando una mejor relación de velocidades de reacción antes y después de la aplicación.

De esta manera se puede generalizar diciendo que la estabilidad en el almacenamiento será mejor a bajas concentraciones de grupos funcionales.

Sin embargo, la tendencia actual a formular recubrimientos con alto contenido de sólidos ha obligado a tratar de usar concentraciones más altas de grupos funcionales durante el almacenaje, lo que ha traído como consecuencia que se trate de obtener un mayor número de reacciones químicas durante la formación de la película, para que den las propiedades y el grado de reticulación deseado.

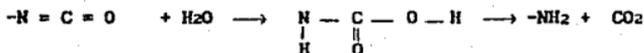
Esto no es fácil debido a que al formular con un mayor contenido de sólidos la velocidad de reacción aumenta. Por lo que se ha tratado de buscar soluciones a este problema. Una de ellas es hacer recubrimientos en dos partes, en una parte se coloca un grupo funcional y en la segunda parte se coloca el otro, los cuales se mezclan antes de usarse.

De esta manera la estabilidad de almacenamiento necesaria es mucho menor, lo que permite el uso de sistemas que reaccionen rápidamente a bajas temperaturas una vez aplicados.

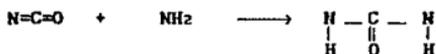
Este sistema de preparación se utiliza con mayor frecuencia en recubrimientos de uretano ya que estos curan más rápidamente por humedad.

En este caso se utiliza una resina que tenga más de dos isocianatos por molécula.

En el primer paso de la reacción uno de los isocianatos reacciona con el agua para producir una amina.



En el segundo paso la amina reacciona más rápidamente con el otro isocianato que con el agua produciendo la formación de la urea reticulada:



La otra solución que se ha dado especialmente en esmaltes de horno, es utilizar un catalizador bloqueado o un disolvente que ayude a desplazar el equilibrio a la izquierda durante el almacenaje. Pero que una vez aplicada, en caso de utilizar un disolvente, este se evapora y no afecte la reacción, o en su defecto si se utiliza un catalizador este se desbloquea y libere de esta manera su parte activa, la cual va a ayudar a la reticulación.

3.2) RESINAS TERMOPLASTICAS

Se caracterizan porque se formula una resina de peso molecular alto, la cual una vez aplicada únicamente va a sufrir cambios físicos procedentes de la evaporación o difusión del disolvente y de la formación de la película.

El siguiente cambio químico que probablemente ocurrirá después de la polimerización y una vez aplicada es la degradación debido al ataque del medio ambiente.

Una vez aplicada la pintura la formación de la película ocurre en dos pasos, en el primer paso la pérdida de disolvente es independiente de la presencia del polímero ya que depende de la presión de vapor a la temperatura que se encuentre, la relación de áreas superficiales a volumen de la película y del flujo de aire sobre la superficie.

A medida que el disolvente se evapora la viscosidad se incrementa, en consecuencia la Tg se incrementa y el volumen libre disminuye.

Por lo que en el segundo paso, la concentración del disolvente es dependiente de que tan rápido puedan alcanzar las moléculas la superficie para que se puedan evaporar, esto se conoce como Proceso de difusión.

El cálculo de la velocidad de evaporación de los disolventes en este segundo paso no es fácil debido a que intervienen otros factores como, la presencia de polímeros, cargas, pigmentos y aditivos.

Por lo que en este paso se deben considerar además las siguientes variables: espesor de la película, difusión del disolvente en cada capa, interacciones polímero- disolvente y estructura química de los mismos.

El tamaño de las moléculas también es importante ya que el disolvente tiene que buscar espacios libres, así entre más pequeños y menos voluminosos sean las moléculas del disolvente éstas se difundirán más rápidamente.

En este paso las moléculas buscan espacios libres para poder alcanzar la superficie, pero a medida que el disolvente va alcanzando la superficie se va evaporando y de esta manera disminuyen los espacios libres haciéndose cada vez más difícil para el disolvente, que está atrapado en la película, poder escapar.

Por otro lado, la Tg se incrementa hasta que se iguala a la temperatura de trabajo, en ese momento cesa la difusión del disolvente y éste queda atrapado indefinidamente entre las capas de la película.

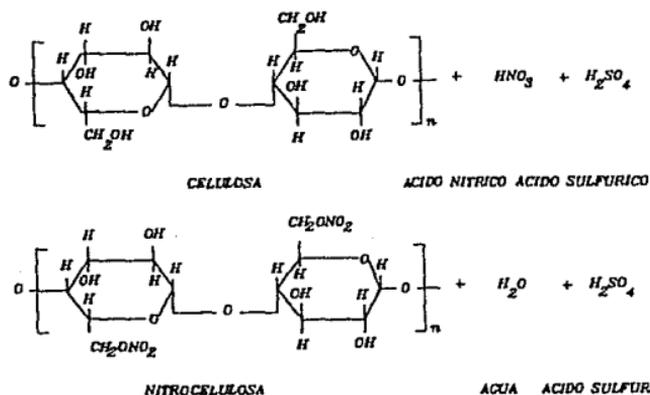
3.3 RESINAS DE NITROCELULOSA (Termoplásticas)

Las primeras lacas que se fabricaron fueron de nitrocelulosa debido a sus propiedades de dureza, rapidez de secado, resistencia y flexibilidad.

Su estructura química y su peso molecular alto proporcionan un desarrollo rápido de la cohesión y la hacen compatible con numerosas resinas polares (acrílicas, alquídicas, poliésteres etc.)

ESTRUCTURA DE LA NITROCELULOSA

El nitrato de celulosa es el producto de la reacción entre el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y la celulosa.



La celulosa prácticamente pura se trata con una solución cáustica para remover las impurezas. La reacción de nitración se controla muy cuidadosamente hasta que se obtiene el grado de nitración deseado. El ácido sulfúrico se emplea para eliminar el agua que se forma en el proceso. El producto resultante se lava perfectamente y se trata con alcohol isopropílico ajustando a 70% de sólidos.

Se ofrecen diferentes grados, que varían en composición química o en viscosidad la cual está en función de la longitud de la cadena del polímero.

Se disponen de 3 tipos químicos de nitrocelulosa para lacas: tipo RS, tipo AS y tipo SS.

El tipo RS es el más usado en lacas comerciales contiene 12% de nitrógeno y es soluble en disolventes regulares tales como ésteres y cetonas y utiliza hidrocarburos aromáticos como principal diluyente.

El tipo AS contiene 11.5% de nitrógeno y es soluble en ésteres y cetonas pero utiliza alcoholes como principal diluyente.

El tipo SS contiene 11% de nitrógeno y es soluble en alcohol etílico desnaturalizado anhidro.

Cada uno de estos tipos está disponible en una variedad de grados de viscosidad, esto es importante porque es una medida indirecta del peso molecular.

3.4 RESINAS ACRILICAS (Resinas termofijas y termoplásticas)

Los polímeros acrílicos son utilizados ampliamente debido a sus excelentes propiedades de transparencia y su alta resistencia tanto a agentes químicos como al medio ambiente.

Existen en dos formas, termoplásticos y termofijos, estos últimos incluyen monómeros que poseen grupos funcionales adicionales que además reaccionan para dar polímeros reticulados.

3.4.1 PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES UTILIZADOS EN LA FABRICACION DE RESINAS ACRILICAS

En la fabricación de polímeros acrílicos en solución se requieren básicamente tres tipos de materiales, los cuales se pueden dividir de la siguiente manera.

- 1.- Monómeros
- 2.- Iniciadores
- 3.- Disolventes

3.4.1.1. MONOMEROS.

Los monómeros acrílicos son una clase especial de monómeros vinílicos los cuales son responsables de la formación de la película.

Los monómeros usados para producir polímeros acrílicos pueden dividirse en:

- a) Acrilatos
 - b) Metacrilatos
 - c) Monómeros funcionales
 - d) Modificantes ó abaratadores
- A) Acrilatos

Los acrilatos son los ésteres derivados del ácido acrílico entre los cuales se encuentran el metil acrilato, el etil acrilato, el butil acrilato y el 2-etil hexil acrilato.

B) Metacrilatos

Son los ésteres derivados del ácido metacrílico, los más usados en la industria de recubrimientos son el metil metacrilato, étil metacrilato, butil metacrilato y lauril metacrilato.

C) Monómeros Funcionales

Se caracterizan por contener un grupo funcional reactivo unido al grupo vinilo el cual es básico para la polimerización. Estos a su vez se subdividen en tres secciones, de acuerdo al grupo funcional que contienen y son como se indica a continuación:

C1) Monómeros con grupo carboxilo ó anhídrido.

Ej. Ácido acrílico, metacrílico é itacónico

C2) Monómeros con grupo de nitrógeno

Ej. Acrilamida, metacrilato y metacrilamida

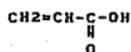
C3) Monómeros con grupos hidróxilo y glicídilo.

Ej. Glicidil metacrilato e hidroxipropil acrilato

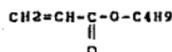
TABLA 3.1

MONOMEROS FUNCIONALES

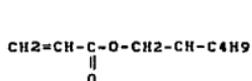
Acido Acrílico



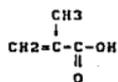
Butil Acrilato



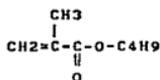
2 Etil Hexil Acrilato



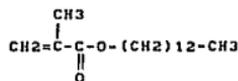
Acido Metacrílico



Butil Metacrilato

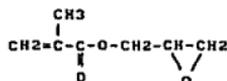


Lauril Metacrilato

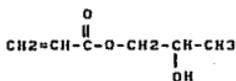


Monómeros con grupo hidroxilo

Glicidil Metacrilato



Hidroxil propil acrilato



D) Monómeros Modificantes o abaratadores

Los monómeros modificantes o abaratadores se utilizan para bajar el costo u obtener alguna propiedad deseable en el polímero final, entre estos se pueden citar el estireno, vinil tolueno, metil estireno etc.

3.4.1.2) INICIADORES.

Comunente se les da el nombre de catalizadores, aunque en realidad no lo son, intervienen formando parte de la cadena inicial del polímero y por lo tanto no pueden regenerarse.

Son materiales que se pueden descomponer fácilmente por luz o calor dando radicales libres que inician la reacción de polimerización, normalmente son peróxidos o compuestos Azo que deben ser solubles en el disolvente empleado.

Cada uno de estos compuestos se caracterizan por una temperatura crítica, la cual se define como la temperatura a la cual los radicales libres se producen por disociación térmica y por un período de vida media bajo condiciones específicas.

3.4.1.3 DISOLVENTES

La selección del disolvente como seno de la polimerización se puede lograr de acuerdo a ciertos aspectos, tales como reactividad transferencia de cadena, temperatura de ebullición, punto de inflamación, solubilidad monómero-polímero y costo.

La reactividad, es un factor a considerar de importancia debido a que de esto depende en gran parte que las propiedades esperadas del polímero estén o no de acuerdo a la selección de los monómeros, pues en caso de que el disolvente polimerizará también se obtendría un gran efecto en la estructura molecular del polímero.

La transferencia de cadena del disolvente sirve para controlar el peso molecular del polímero, siendo necesario encontrar el disolvente que permita mantener el grado de polimerización deseado.

La temperatura de ebullición del disolvente debe ser superior a la temperatura de polimerización para obtener reflujos suaves durante el proceso de reacción.

La solubilidad del monómero en el disolvente debe ser total, así como la del polímero formado, dado que su utilización posterior es a partir del producto tal cual fue obtenido de la reacción.

El costo juega un papel decisivo teniendo en cuenta que el disolvente es únicamente un medio que hace posible el manejo de polímeros, ya que éste se perderá en la aplicación final del recubrimiento (por evaporación) por lo que se recomienda utilizar disolventes de bajo costo que permitan cumplir con las especificaciones.

3.4.2 PROCESO DE POLIMERIZACION

Las resinas acrílicas son polímeros hechos de monómeros acrílicos, metacrílicos y de monómeros con grupos funcionales adyacentes (para entrecruzamiento).

El mecanismo de polimerización más utilizado para los monómeros acrílicos y compuestos vinílicos es el de radicales libres.

Se forman por reacciones en cadena, en las cuales los radicales obtenidos de la descomposición térmica de peróxidos, perácidos etc. atacan al grupo vinilo de los monómeros, formando otro radical libre al cual se adicionan varias unidades, formando así la cadena del polímero.

La polimerización por radicales libres consiste de cuatro etapas principales que son:

1). INICIACION

Es la formación de uno ó más radicales los cuales atacan una unidad monomérica formando un intermediario reactivo.

Los radicales libres se pueden generar por luz, calor, radiación de alta energía, o por el uso de iniciadores tales como peróxidos y perácidos. El método de iniciación por peróxidos es el más comúnmente empleado en la industria de los recubrimientos.

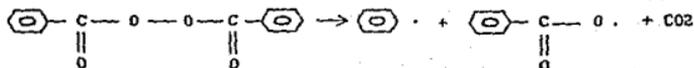
De una manera general se puede representar por:



I = Iniciador

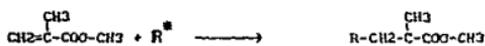
Paso 1 Disociación del iniciador

Peróxido de benzoino



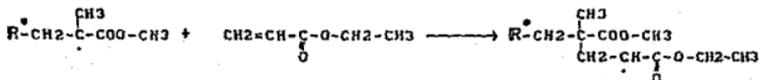
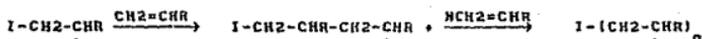
RADICAL BENZOILO (R.)

Paso 2 Adición del fragmento del iniciador a una molécula de monómero vinílico.



2) PROPAGACION

Al nuevo radical monomérico se agregan moléculas monoméricas en rápida sucesión (propagación) para formar una cadena polimérica. En esta propagación el centro activo permanece al final de la cadena.



NOTA: La propagación continúa hasta que la cadena se desactiva.

3) TRANSFERENCIA DE CADENA

La desactivación o terminación de una cadena polimérica en crecimiento ocurre por un proceso llamado transferencia de cadena. La transferencia de cadena resulta de la formación de una cadena polimérica más corta, este proceso involucra la formación de un radical libre nuevo la cuál tiene una reactividad más baja.



Donde AB es un monómero, polímero, disolvente o agente modificador.

Dependiendo de su reactividad el radical nuevo puede o no puede iniciar el crecimiento de otra cadena polimérica.

Los agentes de transferencia se utilizan para limitar el peso molecular.

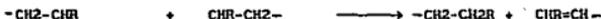
3) TERMINACION

La polimerización se considera completa cuando el crecimiento de la cadena está desactivado totalmente.

- Combinación de dos radicales de cadena lateral.



- Desproporción.



Durante la polimerización puede ocurrir la desactivación de los dos tipos al mismo tiempo, esto depende de las condiciones del monómero involucrado.

En polimerización vía radicales libres, el peso molecular del polímero depende de la concentración del iniciador y de la temperatura de reacción.

3.4.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA POLIMERIZACION

El método usado de polimerización, tiene una gran influencia sobre las propiedades mecánicas, químicas y estructurales del polímero.

Los factores más importantes que influyen sobre el peso molecular del polímero formado en solución son los siguientes:

- 1.- Concentración del iniciador
- 2.- Temperatura de polimerización.
- 3.- Concentración de monómero.
- 4.- Presencia de agentes de transferencia de cadena
- 5.- Tipos de disolvente

A una concentración alta de iniciador, se obtienen polímeros de bajo peso molecular e inversamente, ya que si en un tiempo dado se da origen a una alta formación de cadenas éstas competirán entre si para unirse con las unidades del monómero disponibles. A menudo se observa, que el peso molecular es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador. Como una regla general, concentraciones de iniciador hasta de 2% (sobre el peso del monómero) se usan en polimerizaciones en solución para dar cadenas de un peso molecular hasta de 30,000 unidades.

3.4.3.1 RELACION ENTRE LA CONCENTRACION DEL MONOMERO Y EL PESO MOLECULAR

La concentración de monómero influye sobre el peso molecular del polímero debido a que en un sistema con disolvente, la oportunidad para que un polímero radical naciente encuentre una unidad monomérica decrecerá con la disminución de la concentración del monómero. Por lo tanto la terminación es más fácil que se de a bajas concentraciones de monómero. Las resinas acrílicas se formulan con 30-40% de sólidos debido a la necesidad de mantener una viscosidad razonable durante la manufactura, aunque las impurezas de los disolventes pueden afectar las propiedades del polímero.

3.4.4. HOMOPOLIMEROS Y COPOLIMEROS ACRILICOS. PROPIEDADES

Cuando se formula una resina acrílica, los monómeros deben seleccionarse de tal forma que se obtenga un balance de las propiedades físicas y químicas del polímero final.

A continuación se da una descripción acerca del comportamiento individual de algunos homopolímeros así como el efecto de otros monómeros vinílicos sobre un sistema acrílico básico.

A) Metacrilato de metilo.

Cuando éste monómero se polimeriza, el homopolímero obtenido es un material muy duro, tiene una alta resistencia al ataque de la gasolina, a derivados del petróleo y a la degradación por la luz U.V., pero su resistencia a la humedad es baja.

B) Metacrilato de butilo.

Este monómero adicionado (polimerizado) proporciona una excelente resistencia a la humedad, sin embargo su efecto de plastificación es limitado.

C) *Acrilato de etilo.*

Ayuda a una buena adhesión entre capas y proporciona una alta resistencia al disolvente, pero tiene una resistencia al agua pobre, además no resulta adecuada en pinturas de horno.

D) *Acrilato de 2 etil hexilo.*

Proporciona una excelente resistencia al agua en copolímeros y al "agrietado" a bajas temperaturas, pero reduce la resistencia al disolvente, la adhesión entre capas y la retención del brillo.

E) *Acrilato de butilo.*

Tiene propiedades intermedias entre el acrilato de etilo y el acrilato de 2 etil hexilo.

F) *Acido Acrílico y ácido metacrílico.*

Sus homopolímeros son duros, brillantes y solubles en agua. Estos ácidos se incorporan si el polímero va a curarse con epóxidos derivados del bisfenol A y de la epiclohidrina, además sirven como catalizadores internos para acelerar el curado.

G) *Estireno*

Se utiliza en formulaciones acrílicas para reducir el costo. Contribuye proporcionando dureza y resistencia al agua, álcalis, detergentes, humedad, al manchado y al agua salada.

La flexibilidad, estabilidad a la luz y la retención del brillo en exposición de películas decae de acuerdo al incremento del nivel de estireno usado en la formulación.

El cambio de propiedades de un polímero acrílico se ve controlado por la Tg.

Por ejemplo se ha encontrado que los copolímeros que tienen una Tg de 35 a 60 C tendrán la dureza necesaria para acabados automotrices. \

Es deseable en algunos casos modificar un homopolímero para obtener mejoras en ciertas propiedades tales como flexibilidad, adhesión, elongación o bajar la Tg. Esto se puede lograr incorporando plastificantes; aunque esto es útil en algunos casos, existen otros en los cuales el plastificante tiende a migrar a la superficie provocando que la película base se vuelva quebradiza. Para evitar esto se puede agregar un comonomero plastificante. Sin embargo, se debe tener presente que al aumentar la concentración del comonomero plastificante el esfuerzo a la tensión disminuye y la elasticidad se incrementa.

El uso del comonomero plastificante es un gran ventaja en los polímeros acrílicos, ya que la plastificación es interna y no se presenta la migración. Un copolímero de metil metacrilato con etil acrilato o butil metacrilato mostrará buena dureza, excelente color y retención de éste, alta resistencia química y durabilidad exterior. La flexibilidad del sistema podría mejorarse aumentando las cantidades de monómero de etil ó butil. Se pueden construir otras propiedades dentro del sistema añadiendo ácido acrílico o metacrílico, ya que se puede obtener mejor adhesión y características de compatibilidad en el sistema. La resistencia a la grasa y al disolvente pueden mejorarse con la adición de un pequeño porcentaje de acrilonitrilo etc.

Debe tomarse en cuenta cual va a ser el uso final del polímero y que propiedades se requieren, ya que es posible construir dentro del polímero flexibilidad, adhesión, resistencia química y durabilidad dependiendo de los monómeros y de los grupos químicos laterales utilizados.

Es necesario considerar las siguientes cualidades que son requeridas para obtener estas propiedades:

1) La concentración y naturaleza del enlace químico presente en el sistema es muy importante para que se pueda alcanzar una buena resistencia química. Los grupos que son favorecidos para obtener la óptima concentración de enlaces son el carbón-carbón o carbón nitrógeno y el más fuerte será carbón-fluor.

2) La estabilidad del sistema es esencial. Las adiciones extras de catalizador o la presencia de grupos químicos que continúen reaccionando a temperaturas ordinarias y por lo tanto traigan inestabilidad al sistema se tienen que evitar y si es posible, los grupos químicos tienen que ser construidos dentro del polímero y que reaccionen solamente arriba de cierto intervalo de temperatura o bajo condiciones que sean favorables a la aplicación particular o uso final de la pintura.

3) Lo más importante es el peso molecular, ya que un peso molecular demasiado alto conduce a una atomización pobre, por otro lado si tenemos un peso molecular demasiado bajo, la película tendría una resistencia mecánica pobre.

4) El tipo de red del polímero, esto es la distancia entre los grupos laterales y su longitud determina la impermeabilidad de la película al agua, disolvente y grasa.

La polimerización es siempre en presencia de 30-40% de disolvente con el objeto de que la viscosidad de la mezcla polimerizable sea lo suficientemente baja y así permitir buen mezclado y una buena transferencia de calor.

El disolvente presente dependerá de la naturaleza exacta de los polímeros acrílicos.

La solubilidad de los polímeros acrílicos se ve afectada por la naturaleza del grupo lateral, por lo que los polímeros de cadena lateral más corta son relativamente polares y requieren cetonas, ésteres o glicoléteres.

A medida que la longitud de la cadena se incrementa se pueden introducir disolventes aromáticos.

3.4.5 RESINAS ACRILICAS TERMOPLASTICAS

Se ha encontrado que el peso molecular óptimo está en la región de 80,000 para lacas de PMMA.

Al formular una laca se pueden utilizar acetato butiratos de celulosa, pequeñas cantidades de ácido metacrílico para dar un grado de polaridad y ayudar a humectar el pigmento o incrementar la adhesión.

Las películas de PMMA requieren de plastificación para mejorar la resistencia a la ruptura, adhesión y flexibilidad, por lo que se utilizan derivados del ftalato.

También se pueden mezclar con nitrocelulosa y alquidálicas plastificadas.

3.4.6 RESINAS ACRILICAS TERMOFIJAS

Las resinas acrílicas termofijas deben tener un peso molecular entre 20,000 y 30,000, y deberán ser polifuncionales. La concentración del monómero funcional utilizado en el esqueleto estará en el rango de 5-25% por peso. De esta manera los polímeros de peso molecular bajo y baja viscosidad se convierten a peso molecular infinito é insolubilidad total después del curado.

3.4.7 EJEMPLOS DE FORMULACIONES TÍPICAS DE RESINAS ACRÍLICAS

1) PREPARACION DE UN COPOLIMERO ACRILICO EN METIL-ETIL CETONA.

Formulación:

<i>Peróxido de benzoino (iniciador)</i>	<i>00.12 %</i>
<i>Metacrilato de metilo</i>	<i>23.50 %</i>
<i>Acrilato de etilo</i>	<i>35.25 %</i>
<i>Metil etil cetona</i>	<i>41.13 %</i>
	<hr/>
	<i>100.00 %</i>

PROCEDIMIENTO:

- 1) Disolver peróxido de benzoino en una mezcla de metacrilato de metilo y acrilato de etilo.*
- 2) Cargar el reactor y poner a reflujo 40% de la mezcla de monómeros junto con la metil etil cetona.*
- 3) Calentar el reactor a 90 C y 10 minutos después comenzar el reflujo, el resto de la mezcla de monómero agregarlo a una velocidad constante sobre un período de dos horas y media.*
- 4) Mantener el reflujo por cerca de 2 horas cuando se quiera obtener un polímero con un contenido de sólidos del 58% a una conversión del 98.5%.
Si el contenido de no volátiles es menor al 58% entonces se adicionan pequeñas cantidades de peróxido de benzoino.*

2) PREPARACION DE UNA RESINA ACRILICA TERMOPLASTICA EN SOLUCION

Formulación:

Metacrilato de metilo	42.00 %
Acrilato de 2 etil hexilo	9.50 %
Peróxido de benzoylo	0.50 %
Xileno	24.00 %
Metil Isobutil cetona	24.00 %

	100.00 %

Procedimiento:

- 1) Cargar en el reactor (con agitación) todos los disolventes y 10% de los monómeros pre- mezclados.
- 2) Calentar a 80 C (la polimerización es exotérmica) y controlar la temperatura con enfriamiento si es necesario para mantener la temperatura abajo de 100 C.
- 3) Cuando la exotermia inicial ha terminado se irán agregando al reactor los monómeros é iniciador restantes de una manera constante en un período de 3 horas a 90-100 C.
- 4) Agregar al final 10% del iniciador y refluja por 2 horas.
- 5) Obtener una muestra y si su contenido de no volátiles es menor del 50% continuar calentando a reflujo, posiblemente con la adición de otra pequeña cantidad de peróxido y otras 2 horas de reflujo, alcance el 50% del contenido de no volátiles.
- 6) Enfriar y descargar a través de un filtro prensa.

3) PREPARACION DE UNA RESINA ACRILICA TERMOFIJA HIDROXILADA

Formulación:

- Carga del reactor:

Tolueno	25.00 %
Acetato de butilo	25.00 %

- Carga del tanque de monómeros:

Metacrilato de metilo	18.00 %
Acrilato de butilo	18.00 %
Metacrilato de 2 hidroxil propilo	13.00 %
peróxido de di-benzolilo	1.00 %

100.00 %

Procedimiento:

- 1) Cargar el reactor con tolueno y acetato de butilo.
- 2) Cargar el tanque de monómeros y agitar para homogenizar la mezcla.
- 3) Calentar los disolventes en el reactor a 100 C y comience la adición de la mezcla de monómeros.
- 4) Agregue los monómeros más el iniciador en un período de 3 horas manteniendo la temperatura a 100 C.
- 5) Mantener esta temperatura alrededor de 1 hora y cheque el contenido de no volátiles hasta un valor de 50% (generalmente queda en 3 horas después de la última adición de monómero).
- 6) Enfriar y reducir el contenido de no volátiles a 40% con una mezcla de tolueno/Acetato de butilo (1:1)

3.5 RESINAS ALQUIDALICAS

Se utilizan debido a su versatilidad, amplia variedad de propiedades y bajo costo, aunque tienen limitaciones en cuanto a resistencia química. La polimerización procede por el camino de la policondensación, se eliminan compuestos de bajo peso molecular.

La reacción de condensación establece una unión tipo éster:



3.5.1 CLASIFICACION

Las resinas alquídicas se clasifican de acuerdo a la cantidad y al tipo de aceite que se usen.

De acuerdo al tipo de aceite que tienen se clasifican como secantes, semisecantes o no secantes y esto está relacionado con el hecho de que puedan o no oxidar y reticular la película, lo cual se relaciona con el grado de insaturación, ya que entre más saturado esté menor posibilidad de oxidarse tendrá.

Un ácido graso se considera Saturado (si no tiene dobles enlaces). Insaturado (si tiene un enlace doble) o Poliinsaturado (si tiene dos o más dobles enlaces).

Por lo que de acuerdo al contenido de ácidos grasos poliinsaturados se clasifican en:

Secantes	más de 50 %	Ej. <i>Acido linoléico</i>
Semisecantes	30-50 %	Ej. <i>Yaya linaza y tungsteno</i>
No secantes	menos de 30 %	Ej. <i>Acete de coca y ricina</i>

Resumiendo:

A) Alquidálicas oxidantes:

Contienen aceites o ácidos grasos secantes o semisecantes (no saturados) y son capaces de formar una película por oxidación.

B) Alquidálicas no oxidantes:

Contienen aceites o ácidos grasos no secantes (saturados) y no son capaces de formar la película por oxidación.

Reaccionan con otros tipos de polímeros para producir películas "curadas". *Ejemplo resinas amino-alquidálicas.*

Las alquidales no-oxidantes usualmente tienen porcentajes de aceite por debajo del 45%.

Un esmalte producido con un aceite corto tiene una alta retención de color y produce una película dura pero carente de flexibilidad, mientras que las de aceites largos son de secado más lento pero más flexibles.

Las alquidálicas de aceite corto se utilizan casi exclusivamente en recubrimientos industriales y generalmente son de horno.

Las de aceite largo se utilizan para artículos domésticos y acabados arquitectónicos.

Los de muy alto contenido de aceite se utilizan para pinturas de exteriores.

3.5.2 MATERIAS PRIMAS DE LAS RESINAS ALQUIDALICAS

A) ACEITES O ACIDOS GRASOS

Los más usados son:

Linaza, soya, aceite de subproducto de la madera, pescado
castor, coco, ácido láurico é isodecanoico.

El uso y el contenido de aceite o ácido graso dependen de las propiedades que se deseen, tales como resistencia química, brillo dureza etc.

Ventajas y desventajas del uso de ácidos grasos en lugar de aceites.

VENTAJAS

*Productos con colores mas claros.
Tiempo de procesamiento más corto.
Libertad para escoger el poliol*

DESVENTAJAS

*Costos de las materias primas más elevados
En almacenamiento a bajas temperaturas puede ocurrir la
separación de los componentes más saturados de los ácidos
grasos.*

B) POLIOLES

Lo más importante acerca de los polioles es el número de grupos hidroxil reactivos en la molécula conocido como funcionalidad. El incremento de la funcionalidad hace que la resina sea más viscosa, más dura, seque más rápido, pero sea menos soluble y compatible con otros formadores de película.

Los glicoles con una funcionalidad de dos producen únicamente polímeros lineales debido a que no hay posibilidad de que ocurra una reticulación entre las cadenas. En consecuencia las resinas son suaves y flexibles.

El glicerol tiene una funcionalidad de 3, pero no es satisfactoria para producir una red tridimensional por lo que se ha venido utilizando con mayor frecuencia el pentaeritritol debido a que tiene 4 sitios reactivos, lo que produce una reticulación mayor aunque a veces se utiliza mezclado con glicerol o etilenglicol para eliminar el peligro de gelación é incrementar la solubilidad.

Formulas de algunos polioles utilizados:

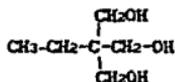
Etilen glicol (líquido)



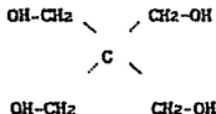
Glicerol (sólido blanco)



Trimetilol Propano (líquido)



Pentaeritritol (sólido blanco)



C) Acidos Polibásicos

Durante muchos años, el anhídrido ftálico fue el único ácido utilizado en la preparación de resinas alquídicas, después se empezó a utilizar anhídrido maléico en pequeñas cantidades para aumentar la viscosidad y la dureza. Sin embargo el anhídrido ftálico es el ácido preponderantemente utilizado.

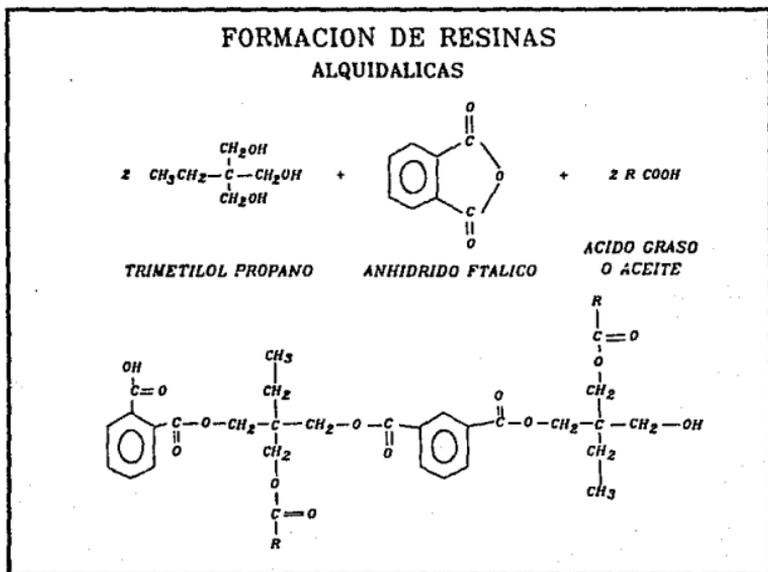
D) INGREDIENTES MODIFICADORES

Otros ingredientes modificadores que se utilizan son:

Bolirena, Vinil tolueno y Ésteres acrílicos.

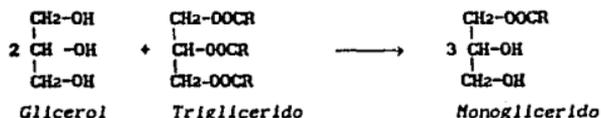
Se utilizan cuando se requiere una resina de secado muy rápido.

3.5.3 EJEMPLOS DE REACCIONES DE FORMACION DE RESINAS ALQUIDALICAS



Los aceites glicéridos no reaccionan fácilmente con el poliol y el ácido graso de un alquidal, por lo que se usa una técnica llamada "Alcohólisis del aceite" en donde el aceite es pre-reaccionado con un poliol para dar un producto capaz de tomar parte en la reacción de policondensación:

Ejemplo:



Durante la alcohólisis el éster intercambiado es acomodado entre el poliol y el aceite. El aceite triglicérido es convertido en un monoglicerido reactivo.

Con otros polioles ocurre una reacción similar. La desventaja de esta técnica es que no se obtiene completa la formación del monoglicérido, ya que también se forman diglicéridos, y pequeñas cantidades de triglicéridos.

3.5.4 EJEMPLOS DE FORMULACIONES TÍPICAS PARA RESINAS ALQUIDALICAS

1) Alquidal con longitud larga de aceite de linaza

Formulación:

Aceite de linaza (1er grado)	49.85 %
Pentaeritritol	08.61 %
Hidróxido de Litio (catalizador de alcohólisis)	00.01 %
Anhidrido ftálico	17.07 %
Diluyente	24.46 %

	100.00 %

PROCESO:

Es un proceso de 2 pasos: Alcohólisis seguida de la policondensación

1) Alcohólisis : El aceite de linaza, el pentaeritritol y el hidróxido de litio se calientan juntos en una atmósfera de gas inerte a 245-250 C. La alcohólisis se considera completa cuando una muestra de la mezcla de reacción tiene un mínimo de tolerancia (a 25 C) de 1 parte de muestra con 3 partes de metanol.

2) Policondensación : Una vez completa la alcohólisis, los reactantes son enfriados a 180 C y se agrega al anhídrido ftálico. Los reactantes son recalentados a 240 C y se mantienen a esta temperatura para remover el agua de la reacción. El curso de la esterificación es monitoreado midiendo el valor ácido y la viscosidad hasta llegar a las especificaciones, entonces la reacción es reprimida enfriando abajo de 180 C y agregando el diluyente.

PROPIEDADES DE LA RESINA FINAL:

Color	9 Gardner (máximo)
Viscosidad a 25 C gardner (Z2-Z4).	10-60 Poises (o con tubos)
Valor ácido	10 mg KOH/G (Máximo).
Contenido de no volátiles	74-76 %
Longitud de aceite	68 %

Este alquidai se puede utilizar en recubrimientos de secado al aire para uso en exteriores donde se requiere buena durabilidad.

2) ALQUIDAL LONGITUD CORTA DE ACEITE DE COCO - GLICEROL, PENTAERITRITOL

Formulación:

Acido graso de aceite de coco (destilado)	17.11 %
Anhídrido ftálico	20.75 %
Glicerol	08.99 %
Pentaeritritol	04.93 %
Xileno (disolvente de reflujo)	03.35 %
Xileno (diluyente)	44.84 %

	100.00 %

Proceso:

Los reactantes y el Xileno (disolvente de reflujo) se calienta a 220 C y se lleva a cabo la policondensación usando la técnica del proceso de disolvente (los reactantes se calientan juntos con el disolvente el cual ayuda a remover el agua de reacción. El disolvente y el agua se destilan del reactor, se condensan y se pasan por un separador. De aquí se remueve el agua y el disolvente se recircula al reactor).

La reacción se reprimer cuando se obtenga un valor ácido de 20-25 mg KOH/g y una viscosidad (a 25 C, leida en una muestra diluida al 50% de sólidos en Xileno) de 36-46 poises.

El contenido de disolvente de una resina a la temperatura de proceso de 220 C es de aproximadamente 3.5% la cual debe tonarse en cuenta al ajustar la muestra a 50% de sólidos.

PROPIEDADES DE LA RESINA FINAL

Color	3 gardner (máximo)
Viscosidad	36-46 poises (tubo gardner Z2-Z3)
Valor ácido	20-25 mg KOH/g
Contenido de no Volátiles	49-51 %
Valor de hidroxilo	105-115 mg KOH/g
Longitud de Aceite	40%

APLICACIONES

Esta resina es curada con resinas amino. Se utiliza en recubrimientos para estufas, refrigeradores, maquinarias y acabados automotrices que utilizan colores blancos y pastel. (por que no se amarillean).

CAPITULO IV
DISOLVENTES

IV DISOLVENTES

Los disolventes son ingredientes transitorios en los recubrimientos, pero su calidad y uso adecuado son de vital importancia para la integridad de la película, apariencia y aplicación.

4.1 CLASIFICACION DE LOS DISOLVENTES

Son materiales complejos y difíciles de clasificar ya que se puede hacer de acuerdo a varios factores, composición química, propiedades físicas, comportamiento, obtención etc.

De acuerdo a su comportamiento en el recubrimiento se clasifican como se indica a continuación:

1) *Disolventes Verdaderos o activos* Líquidos volátiles altamente polares que pueden disolver las resinas sintéticas fácilmente. *Ej. Eteres cetonas, nitroparafinas y glicoléteres.*

2) *Diluyentes* Son líquidos que no pueden disolver la resina por sí mismos pero que se pueden agregar a la solución para incrementar su capacidad para disolver la resina, modificar el flujo y la nivelación del recubrimiento durante el secado, además de reducir el costo.

Ej Hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

3) *Disolventes Latentes o co-disolventes* Son líquidos que por sí mismos no pueden disolver la resina, pero cuando se emplean junto a un disolvente activo incrementan su acción y aseguran que la resina permanezca en solución aún cuando se añada un adelgazador a la mezcla de resina-disolvente.

Ej Alcoholes.

De acuerdo a su estructura molecular se pueden clasificar de la siguiente manera:

- 1) Terpenos
 - a) Aquarinas
 - b) Dipenteno
 - c) Aceite de pino
- 2) Hidrocarburos
 - a) Alifáticos
 - b) Nafténicos
 - c) Aromáticos
 - d) Olefinas
- 3) Oxigenados
 - a) Alcoholes
 - b) Ésteres
 - c) Éteres
 - d) Éter-Alcohol
- 4) Furanos
- 5) Nitroparafinas
- 6) Éteres

4.2 PROPIEDADES DE LOS DISOLVENTES

1) TERPENOS

Son los disolventes más antiguos que se utilizan en recubrimientos se obtienen de los árboles de pino. Hoy en día tienen solo una ligera importancia por que son más caros que los hidrocarbonados ofrecen un rango mucho más estrecho de disolución, velocidad de evaporación y tienen un olor más fuerte.

Los principales disolventes de este tipo son: El aguarrás, el dipenteno y el aceite de pino.

A) AGUARRAS

Hay tres tipos de aguarrás dependiendo del método de producción:

1) *Aguarrás de goma* Se obtiene de la exudación del pino oleoresinoso. Contiene α Pineno 60-65%, β Pineno 30-35% y componentes varios 5-10%.

2) *Aguarrás de madera* Proviene de la destilación por arrastre de vapor de la madera de pino. Contiene α pineno 75-80%, β pineno 15-20% y componentes varios 5-10%.

3) *Aguarrás de sulfita* Producido por destilación de la pulpa de madera ó por el proceso Kraft para hacer papel.

B) DIPENTENO

El dipenteno difiere del aguarrás en que su velocidad de evaporación es más lenta, se utiliza como disolvente fuerte por ejemplo en barnices sobrepolimerizados cerca del punto de ginción ó bien en esmaltes de aplicación por inserción, con el objeto de evitar la polimerización demasiado rápida, debida a la aereación. Se usa también como agente antinata en esmaltes y barnices tipo fenólico y como aditivo en esmaltes alquidálicos con el fin de mejorar el flujo y nivelación.

C) ACEITE DE PINO

El aceite de pino tiene una composición única que junto con su baja velocidad de evaporación lo hacen el disolvente más valioso de los terpenos, tiene más alta disolvencia que el xileno, excelentes propiedades de humectación y de esta manera promueve la dispersión del pigmento y por lo tanto retarda la formación de la cáscara de naranja. Se utiliza principalmente como aditivo en pequeñas proporciones en algunas pinturas o esmaltes con el objeto de aumentar el flujo, brillo y algunas otras propiedades. También se utiliza como emulsificante, enmascarador de olores y desinfectante en algunas pinturas.

2) HIDROCARBUROS

Los disolventes hidrocarbonados son los que más se consumen en volumen esto se debe a que son más baratos y son buenos disolventes para aceites procesados, barnices, resinas alquidálicas y algunas otras resinas. Además cuando una resina requiere disolventes oxigenados se usa en combinación con igual volumen de hidrocarburos.

A) ALIFATICOS

- 1) *Parafinas Normales* C_nH_{2n+2}
- 2) *Isoparafinas* C_nH_{2n+2}

B) NAFTENICOS (CICLOPARAFINAS) C_nH_{2n}

C) AROMATICOS C_nH_{2n-6}

D) OLEFINAS C_nH_{2n}

A) ALIFATICOS

Existen dos tipos de cadena abierta, las parafinas normales y las isoparafinas. Se venden comercialmente en el intervalo de 6 a 15 Carbonos pero los más utilizados fluctúan entre 7 y 12 Carbonos. Ambos tipos de parafinas al aumentar su peso molecular baja la disolvenencia y la volatilidad.

B) NAFTENICOS (CICLOPARAFINAS)

Los únicos que están presentes en los disolventes para pintura en cantidad significativa son el ciclopentano y el ciclohexano. Debido a su estructura cíclica, son menos volátiles que las parafinas con el mismo número de carbonos y tienen más alta disolvenencia. Poseen un olor similar al de los terpenos el cual se elimina con disolventes de bajo olor.

C) AROMATICOS

Existen únicamente tres disolventes aromáticos que se utilizan en la industria de recubrimientos. Estos son el Tolueno, Xileno y las naftas aromáticas.

Los aromáticos son más fuertes que los alifáticos, es decir, disuelven algunas resinas que son insolubles en compuestos alifáticos.

Se utilizan ampliamente en resinas alquídicas y en otras resinas que son insolubles en parafinas pero que no requieren disolventes oxigenados. También se utilizan en mezclas de adelgazadores para lacas y otros recubrimientos que requieren compuestos oxigenados como disolventes verdaderos.

C.1) *Tolueno*

Se utiliza ampliamente debido a su bajo costo, su velocidad de evaporación media y su alto poder disolvente. El grueso del consumo se encuentra en la formulación de adelgazadores para lacas, en la formulación de soluciones de resinas y en la fabricación de lacas nitrocelulósicas.

C.2) *Xileno*

El poder disolvente es ligeramente menor que el del tolueno, su punto de ebullición es sensiblemente más alto y su curva de evaporación más lenta, por lo cual tiene bastante aceptación en esmaltes de tipo alquidálico y en ciertos barnices oleoresinosos, se utiliza en combinación con tolueno en las lacas de nitrocelulosa, y en la elaboración de soluciones de resinas para lacas, esmaltes y adelgazadores.

C.3) *Naftas aromáticas*

Estas se utilizan como diluyentes para lacas de nitrocelulosa y para resinas alquidálicas y esmaltes. Su precio es más reducido que el del tolueno pero su poder disolvente es inferior y su velocidad de evaporación es bastante más baja.

C.4) *Gas Nafta*

Es una mezcla de hidrocarburos nafténicos y parafinas con pequeñas cantidades de aromáticos, es un disolvente baja volatilidad y buena brocheabilidad, se utiliza ampliamente en esmaltes alquidálicos como adelgazador como sustituto del aguarrás al cual sólo se le agrega algún aromatizante de pino.

3) OXIGENADOS

Se caracterizan por que al estar presente el oxígeno, este contribuye a la polaridad; es decir, a crear una diferencia en las cargas eléctricas sobre varias porciones de la molécula. De esta manera los disolventes polares disuelven mejor las resinas polares (acrílicas, vinílicas, epoxíicas, poliuretanos y silicones). Pero los hidrocarbonados disuelven mejor las resinas naturales. Rara vez se utilizan solos, se mezclan con otros para lograr la disolvenencia, la velocidad de evaporación y el costo adecuado.

Como la mayoría de los productos disueltos en disolventes hidrocarbonados, secan por oxidación o polimerización los disolventes ejercen solamente un efecto parcial sobre las características finales de la película seca, mientras que en el caso de los disolventes oxigenados que se usan principalmente para las lacas, las cuales secan por evaporación, las propiedades de la película dependen en gran parte de los disolventes empleados.

A) ALCOHOLES

Los alcoholes son compuestos cuya estructura de la molécula unida al grupo OH tiene un efecto decisivo sobre todas sus propiedades, es decir, los alcoholes de bajo peso molecular son bastante solubles en agua pero inmiscibles con hidrocarburos pero a medida que aumenta la longitud de la cadena estas propiedades van cambiando, por ejemplo a partir del butanol son insolubles en agua pero solubles en hidrocarburos.

Los alcoholes son llamados disolventes latentes ya que solos no son buenos disolventes pero al mezclarse con disolventes activos aumentan su poder disolvente.

Entre los alcoholes los más usados son el metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol.

A.1 Metanol

Es el que tiene la más alta disolvencia de los alcoholes y es el único alcohol que disuelve la nitrocelulosa. Su uso se ha restringido por que se evapora extremadamente rápido, sus vapores son tóxicos y produce niebla.

A.2) Etanol

Es un disolvente latente de bajo punto de ebullición y evaporación rápida pero produce niebla en altas concentraciones.

A.3) Propanol

Es un disolvente latente similar al etanol y al isopropanol pero debido a que posee una velocidad de evaporación media evita la formación de niebla y mejora la fluidez.

A.4) Isopropanol

Se usa principalmente en lacas de nitrocelulosa y adelgazadores. Sus propiedades son similares a las del etanol y se puede usar o intercambiar con éste, aunque éste presenta mejor resistencia al nublado.

A.5) Butanol

Los butanoles difieren en volatilidad y disolvencia entre los cuatro isómeros, los cuales son normal, iso, secundario y terciario. La ramificación incrementa la volatilidad y disminuye la disolvencia. Los butanoles presentan la ventaja de aumentar la compatibilidad con otras resinas y al mismo tiempo mejorar la nivelación y resistencia al nublado. Son excelentes disolventes auxiliares de los esmaltes de horneado alquidálicos.

B) ESTERES

Los ésteres que se utilizan son casi todos los acetatos. Son buenos para una variedad de resinas incluyendo las celulósicas, acrílicas y vinílicas.

Los acetatos tienen olor agradable, su disolvencia disminuye con el incremento del peso molecular y de las ramificaciones de la molécula.

B.1) *Acetato de metilo*

Es el más volátil de la serie, tiene una disolvencia fuerte para la nitrocelulosa. Sin embargo se utiliza muy poco debido a que su muy rápida evaporación produce apariencia de cáscara de naranja y niebla.

B.2) *Acetato de etilo*

Es uno de los disolventes activos más usados en las lacas de nitrocelulosa, posee un alto poder disolvente por lo que da soluciones de muy baja viscosidad, se usa en combinación con disolventes de punto de ebullición medio como el acetato de butilo con el objeto de mejorar su nivelación y resistencia al nublado.

B.3) *Acetato de propilo*

Posee definitivamente ventajas sobre el acetato de etilo en cuanto a velocidad de evaporación y resistencia al nublado, pero tiene disolvencia más pobre.

B.4) *Acetato de butilo*

Promueve un buen flujo y resistencia a la formación de niebla. Su velocidad de evaporación se ha tomado como punto de referencia para los demás disolventes. Sin embargo existen varias razones para utilizarlo en pequeñas cantidades ya que de lo contrario producirían alta viscosidad, bajo endurecimiento y alto costo. Además se debe considerar que la más efectiva forma de mejorar el flujo de las lacas es eliminando los disolventes rápidos no agregando disolventes lentos.

B.5) *Acetato de Etilen glicol etil eter*

Es muy versátil y altamente polar, es un constituyente importante en lacas de nitrocelulosa a las cuales imparte un extraordinario brillo y resistencia al nublado. Tiene una velocidad de evaporación lenta y promueven un buen flujo por lo que son buenos disolventes para lacas aplicables con brocha.

C) CETONAS

Constituyen el grupo más versátil de todos los disolventes activos ya que poseen una excelente disolvencia. Se utilizan más las cetonas que poseen menor peso molecular por que poseen una mayor disolvencia aunque tienen el inconveniente de tener una velocidad de evaporación muy rápida lo cual favorece la formación de niebla.

Se utilizan como disolventes para la nitrocelulosa, vinílicas, acetato butirato, acrílicas, epoxicas y uretanos modificados. Además en la formulación de adelgazadores para lacas.

C.1) Dimetil Cetona o Acetona

Está considerado como la mejor de las cetonas debido a su bajo precio y alto poder disolvente en comparación con otras de la misma serie. Se usa ampliamente en sistemas de lacas, aunque su uso es moderado debido a su rápida evaporación, lo cual provoca la formación de niebla. Se usa también en removedores de pinturas.

C.2) Metil etil Cetona (MEK)

Es uno de los disolventes activos más utilizados en volumen. Se evapora con la misma velocidad que el acetato de etilo, tiene una disolventancia alta pero tiene poca resistencia a la formación de niebla. Se utiliza ampliamente en lacas vinílicas y de nitrocelulosa con alto contenido de sólidos.

C.3) Metil Isobutil Cetona (MIBK).

Se utiliza ampliamente ya que imparte buen flujo, alta disolventancia resistencia al nublado y tolerancia a los diluyentes aromáticos, se usa generalmente acoplado con otras cetonas de menor ó mayor punto de ebullición y de diferente poder disolvente con el fin de equilibrar tanto la curva de evaporación como la viscosidad y el contenido de sólidos dependiendo del uso que se le vaya a dar. Ampliamente utilizado en lacas y en la formulación de adelgazadores.

C.4) Ciclohexanona

Es una cetona cíclica de alto punto de ebullición que se usa ampliamente en lacas de nitrocelulosa para mejorar flujo, brillo y resistencia a la formación de niebla, evita la formación de cráteres y promueve buen flujo y la nivelación durante el horneado.

D) ETERES DEL GLICOL O ALCOHOL ETERES

Los glicol éteres debido a su nombre químico tan largo se venden con el nombre comercial de los fabricantes. Tienen buen poder disolvente con muchas sustancias difícilmente solubles debido a que tienen dos grupos activos dentro de la molécula y a su facilidad de acoplamiento con el agua, de esta manera presentan la particularidad de permanecer en la película aplicada aún después de que se ha evaporado el agua por completo, lo cual ayuda a la uniformidad de la película, particularmente en la última etapa de su acomodo.

Sirven como agentes coalescentes, ya que facilitan la fusión de las partículas en emulsión de la resina, mejorando la formación de la película. Se utilizan en pequeñas cantidades, debido a costo relativamente elevado en comparación con otros disolventes además debido a su velocidad de evaporación tan lenta, desempeñan las siguientes funciones:

- a) Controlan el tiempo de evaporación
- b) Eliminan los defectos superficiales, especialmente el blanqueo debido a que tienen una afinidad inherente por el agua. Cuando tiene lugar una condensación de agua sobre la superficie de una laca acrílica recién aplicada con disolvente lento, este absorberá el agua.
- c) Controlan la viscosidad
- d) Incrementan la adherencia
- e) Aumentan la fluidez, nivelación y brillo evitando la formación de cáscara de naranja.

D.1) *Ester monometílico del etilén glicol*

Entre los glicol éteres es el de menor punto de ebullición y más rápida velocidad de evaporación. A pesar de ello queda dentro del grupo de disolventes de lenta evaporación. Se usa como disolvente activo para una amplia variedad de resinas celulósicas, alquídicas, epóxicas, algunas acrílicas, vinílicas y otras más.

D.2) *Ester monoetilico del etilén glicol*

La curva de evaporación de este disolvente es más lenta que la del compuesto anterior, presenta buena resistencia a ciertos hidrocarburos alifáticos y gran compatibilidad con hidrocarburos aromáticos, pero no tiene muy buena resistencia a la formación de niebla. Se usa para la formulación de tintas y pastas de estampado textil.

D.3) *Ester monobutilico del etilén glicol*

Es excelente disolvente para resinas fenólicas, epóxicas o celulósicas usadas para formular pinturas debido a que mejora la brocheabilidad, resistencia al nublado y brillo. Es un buen disolvente ya que ayuda a que exista compatibilidad con los diferentes componentes en barnices y esmaltes.

Aunque su uso se ha restringido mucho en los últimos años debido a su enorme toxicidad por lo que se ha venido sustituyendo por el Acetato del propilén glicol metil éter el cual no da las mismas propiedades que este, pero es el que más se asemeja con una menor toxicidad.

D.4) *Ester etílico del dietilén glicol*

Se utiliza principalmente como agente coalescente para pinturas de látex, como disolvente para tintas para madera y tintas para

impresión debido a su poder de penetración en el sustrato.

D.5) *Acetato del propilén glicol metil éter*

Se usa ampliamente en la formulación de adelgazadores, retardadores, lacas de nitrocelulosa ó acrílicas, también se utiliza como agente coalescente.

4) FURANOS

El uso de este tipo de disolvente es muy limitado y se utilizan generalmente en el trabajo analítico.

5) NITROPARAFINAS

Posee un alto poder disolvente para la mayoría de los materiales utilizados en la industria de recubrimientos. Se recomienda principalmente para la formulación de lacas de acetato y acetato butirato de celulosa, a las cuales imparten excelentes propiedades de fluidez, nivelación y resistencia a la formación de niebla, propiedades que no se encuentran fácilmente.

Son también buenos disolventes de nitrocelulosa y mejoran el brillo y resistencia a la niebla, así como la adherencia de la película al sustrato. Además aumenta la tolerancia de hidrocarburos aromáticos y la compatibilidad con las resinas alquídicas.

A) 2- NITROPROPANO

Es el más utilizado por las propiedades mencionadas y por sus excelentes propiedades en resinas acrílicas tanto termoplásticas como termofijas pero su uso se ha restringido debido a su alta toxicidad.

5) DISOLVENTES CLORADOS

El único que se utiliza es el cloruro de metileno para la fabricación de lacas de celulosa, acetatos de polivinilo y removedores, pero su uso se ha restringido debido su alto costo y toxicidad.

RECOMENDACIONES AL UTILIZAR DISOLVENTES

De acuerdo a la experiencia se recomienda utilizar disolventes de evaporación rápida en días fríos.

Disolventes de evaporación más lenta, incluyendo retardantes en climas húmedos y calientes.

Una combinación de ambos entre los dos extremos.

Los mejores adelgazadores se hacen con mezclas de disolventes. Si un adelgazador estuviera formado de un sólo disolvente se gotearía debido a que habría insuficiente vaporización del disolvente ya que el material esreado sobre la superficie aplicada sería casi de la misma viscosidad que el del material en el recipiente donde se encuentra la pintura.

De esta manera se explica el porque es necesario controlar que la pistola este sostenida a una distancia razonable de la superficie y en una posición adecuada.

4.3 PROPIEDADES

Un disolvente para pintura debe encontrar tres requerimientos técnicos principales:

- 1) *Disolver el polímero o resinas presentes*
- 2) *Dar apropiadas propiedades de solución*
ej. Viscosidad , punto de inflamación y tlv.
- 3) *Tener apropiada evaporación y retener las características de la película.*

Por lo que se deben considerar las siguientes propiedades para seleccionar el disolvente adecuado para cualquier uso final:

- 4.3.1) Poder disolvente
- 4.3.2) Velocidad de evaporación
- 4.3.3) Resistencia al rublado
- 4.3.4) Costo, olor, pureza y disponibilidad

En el pasado la solubilidad de macromoléculas se determinaba por ensayo y error, por medio de relaciones de dilución y viscosidad, sin embargo hoy en día se utilizan principios termodinámicos para determinar el poder disolvente.

4.3.1) Poder disolvente

Es la habilidad de disolver las resinas que sirven de base para los recubrimientos y este valor varia de una resina a otra. La regla general es que las resinas más polares requieren de disolventes más polares. *Ejemplo* las resinas polares como las acrílicas y las de nitrocelulosa requieren de más disolventes polares, alcoholes, ésteres y cetonas. Los hidrocarburos alifáticos no polares disuelven las resinas alquídicas no polares.

Por lo que la disolvencia se manifiesta en dos formas:

- 1) *Compatibilidad disolvente-resina para dar una solución homogénea*
- 2) *Viscosidad lograda en la solución*

Una medida reconocida ampliamente de compatibilidad es el parámetro de solubilidad.

1) *Parámetro de solubilidad*

Es una medida de las fuerzas atractivas entre moléculas de una sustancia.

Las atracciones que existen dentro de una solución se pueden considerar como sigue:

Atracciones soluto-soluto

Atracciones soluto-disolvente

Atracciones disolvente-disolvente

Las fuerzas son de tres tipos principalmente:

- 1) *Dispersión*
- 2) *Puentes de hidrógeno*
- 3) *Dipolares*

1) *Fuerzas de Dispersión o de London*

Estas fuerzas son motivadas por el movimiento electrónico. En un instante, la nube electrónica de la molécula puede distorsionarse de tal manera que se produce un dipolo en el cual una parte de la molécula es más negativa que el resto. En el instante siguiente, las posiciones de los polos negativos y positivos del dipolo serán diferentes, debido a que los electrones se han movido.

Después de un período de tiempo (un período muy corto), los electrones se mueven rápidamente, los efectos de estos dipolos instantáneos se cancelan de tal forma que la molécula no tiene un momento dipolar permanente.

Sin embargo, el dipolo instantáneo de una molécula induce al apareamiento de dipolos de moléculas vecinas (alineadas en la misma forma que se hallan los dipolos permanentes).

Las fuerzas de atracción entre los dipolos instantáneos constituye las *Fuerzas de London*.

Las fuerzas de London más fuertes se presentan entre las moléculas grandes y complejas que poseen grandes nubes electrónicas que se distorsionan o polarizan fácilmente.

2) Puentes de Hidrógeno

Las atracciones intermoleculares de ciertos compuestos que contienen hidrógeno son desusadamente fuertes. Estas atracciones se presentan en compuestos en los cuales el hidrógeno está enlazado covalentemente a elementos muy electronegativos de tamaño atómico pequeño.

En estos compuestos el átomo del elemento electronegativo ejerce una atracción tan fuerte sobre los electrones de enlace, que el átomo de hidrógeno queda con una carga $\delta+$ significativa.

El átomo de hidrógeno de una molécula y un par de electrones no compartidos de un átomo electronegativo de otra molécula se atraen mutuamente y forman lo que se llama PUENTE DE HIDROGENO.

La molécula que suministra el protón para la formación del enlace de hidrógeno debe ser muy polar de tal forma que el átomo de hidrógeno tenga una carga positiva relativamente alta. La alta carga positiva sobre el átomo de hidrógeno atrae fuertemente al par de electrones de la otra molécula y el pequeño tamaño del átomo de hidrógeno permite acercarse bastante.

Estas características se encuentran principalmente entre los compuestos que contienen gran cantidad de hidrógeno y en compuestos fuertemente negativos (alcoholes, agua, y derivados de la celulosa).

La clasificación de los puentes de hidrógeno es:

- Fuerte. Como en alcoholes, aminas y ácidos
- Moderado. Como en ésteres, cetonas y éteres.
- Débil. Como en los hidrocarburos aromáticos, alifáticos, compuestos clorados e hidrocarbonados.

3) Fuerzas Dipolares

Las fuerzas dipolo-dipolo se presentan entre moléculas polares. Las moléculas de este tipo tienen dipolos y se alinean en un campo eléctrico. Las fuerzas se originan por la atracción de los polos positivos de una molécula polar por el negativo de otra semejante. Los materiales altamente eléctricos se llaman polares y se atraen entre sí fuertemente y aquellos de una baja naturaleza eléctrica se llaman no polares y tienen atracciones débiles entre sí.

Los solutos polares disuelven únicamente los disolventes polares y los solutos no polares disuelven únicamente los disolventes no polares.

Ejemplos :

SOLUTO POLAR-DISOLVENTE POLAR

Ejemplo: LACA ACRILICA EN ACETONA

Atracciones eléctricas fuertes, casi iguales entre el soluto y el disolvente. El intermezclado es posible. DISOLVENTE NO POLAR-SOLUTO NO POLAR

Ejemplo: ASFALTO EN TOLUOL

Atracciones eléctricas bajas entre el soluto y el disolvente. El intermezclado es posible.

SOLUTO POLAR-DISOLVENTE NO POLAR

Ejemplo: LACA ACRILICA EN TOLUOL

La laca acrílica polar se atrae tan fuertemente que no se puede romper para que entre el disolvente.

SOLUTO NO POLAR-DISOLVENTE POLAR

Ejemplo: ASFALTO EN AGUA

El agua polar es tan fuertemente atraída entre sí que no permitirá que el asfalto no polar entre y disuelva.

4.3.2) VELOCIDAD DE EVAPORACION

Además del poder disolvente, la propiedad más importante de un disolvente es la volatilidad controlada por la velocidad de evaporación. La cual se debe considerar en relación a las condiciones de aplicación y curado de la película, ya que influye en el nivelado, flujo, brillo y características finales de la película, siendo diferentes las características que se requieren dependiendo del uso. Por ejemplo en los casos de pintura de horno la volatilidad de un disolvente contribuye a la formación de burbujas y cráteres de tal manera que es conveniente utilizar algunos de evaporación lenta.

La evaporación tiene lugar esencialmente en dos pasos. Inicialmente la pérdida del disolvente depende de la presión de vapor y no se ve marcadamente afectada por la presencia de un polímero disuelto. A medida que se forma la película polimérica, el disolvente se retiene dentro de la película y se pierde subsecuentemente por un proceso de difusión controlada.

4.3.3 RESISTENCIA AL NUBLADO

A medida que aumenta la evaporación relativa, aumenta la tendencia de niebla de la laca debido a la condensación de humedad en la superficie fría.

4.3.4) OLOR, TOXICIDAD, COSTO Y DISPONIBILIDAD.

Estos son factores externos muy importantes que son determinantes para el uso de los disolventes, ya que debido a esto se han eliminado muchos disolventes que poseen excelentes propiedades.

4.4 TOXICIDAD

Todos los disolventes orgánicos causan algún efecto en el sistema nervioso central y en la piel. Las causas principales de toxicología por el uso de disolventes son: El contacto cutáneo y la inhalación de vapores. La ingestión se considera más accidental que un riesgo de exposición normal. Una excesiva inhalación puede causar desde pequeños trastornos como la pérdida de la coordinación y mareos hasta efectos en la sangre, hígado, riñones, pulmones y hacia el sistema gastrointestinal.

El contacto con la piel puede causar dermatitis, que puede ser desde una simple irritación hasta un daño irreversible en la piel. De tal manera que en los últimos años se han hecho reglamentaciones en cuanto a su uso. La Conferencia americana de higienistas industriales gubernamentales anualmente publica una tabla de los límites de exposición aceptables para varios productos químicos. Los datos se dan en términos de valores límites críticos (TLV). El TLV se define como la concentración expresada en ppm en el aire, a la que se considera que casi todos los trabajadores pueden estar expuestos día tras día, sin que resulten efectos adversos en su salud..(8 horas al día 5 días a la semana).

Mientras más alto es el valor de TLV, menos nocivo es el disolvente, desde el punto de vista de inhalación. Estos valores se revisan anualmente, ya que en los últimos años se han encontrado que muchos disolventes tienen efectos cancerígenos, mutagénicos, teratogénicos y daños cerebrales entre muchos otros.

Por lo que se recomiendan las siguientes medidas de seguridad al trabajar con disolventes:

- 1.- No usar utensilios de laboratorio para ingerir alimentos.
- 2.- No pipetear con la boca.
- 3.- Trabajar en lugares muy ventilados y si es posible trabajar con mascarillas.
- 4.- Usar guantes y anteojos de protección.

Otra medida para controlar el contenido de disolvente en los recubrimientos es el VOC que es la masa del contenido de compuestos orgánicos volátiles por unidad de volumen de sólidos aplicados.

El VOC se puede reportar por litro de pintura, por litro de pintura menos agua y por litro aplicado de sólidos.

Cálculos:

Ejemplos:

$VOC = \text{DENSIDAD DE RECUBRIMIENTO} \times \% \text{ DE VOLATILES}$

$VOC = \frac{\text{PESO DE VOLATILES} - \text{PESO DE AGUA}}{\text{VOLUMEN DE PINTURA} - \text{VOLUMEN DE AGUA}}$

$VOC = \frac{\text{PESO DE VOLATILES} - \text{PESO DEL DISOLVENTE REMANENTE}}{\text{VOLUMEN DE PINTURA} - \text{VOLUMEN DE DISOLVENTE REMANENTE}}$

CAPITULO V

**ANALISIS TERMODINAMICO DE INTERACCIONES ENTRE
RESINA Y DISOLVENTE**

Y ANALISIS TERMODINAMICO DE LAS INTERACCIONES ENTRE RESINA Y DISOLVENTE

Antecedentes

5.1 TEORIA DE LA MISCIBILIDAD

La miscibilidad es una medida de la habilidad de dos o más sustancias que al mezclarse formen una solución homogénea. Este concepto se puede utilizar para indicar que materiales se pueden mezclar de tal manera que permanezcan estables.

De acuerdo con la teoría termodinámica dos sustancias pueden ser miscibles, cuando el cambio de la energía libre de mezclado, que se muestra en la siguiente ecuación es negativa:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde

ΔG = Energía libre de mezclado (Cal/mol)

ΔH = Calor de mezclado (Cal/mol)

ΔS = Entropía de mezclado (Cal/k mol)

T = Temperatura (K)

5.2 TIPOS DE SOLUCIONES

1) *Soluciones ideales*

Una solución ideal se puede definir como una mezcla en la cual el cambio en la energía libre de mezclado esta determinada por el aumento en la entropía, ganada por cada componente, debido a los grados de libertad extras producidos por el proceso de mezclado.

Estas ocurren rara vez, las moléculas de los componentes tienen más o menos el mismo tamaño, forma y campos de fuerza similares. En este caso las moléculas de los componentes pueden ocupar diversas posiciones, sin que se produzcan variaciones de las magnitudes termodinámicas. Es decir, los cambios de volumen en el mezclado y la entalpía de mezclado deben ser cero.

Esto se puede representar por

$$\Delta G = -T\Delta S \quad \text{ya que } \Delta H = 0$$

2) *Soluciones regulares*

El concepto de soluciones regulares lo introdujo Hildebrand⁸ para mezclas de pequeñas moléculas. Estas soluciones son semejantes a las ideales en el sentido de que la energía térmica de las moléculas origina una tendencia a distribuirse de manera aleatoria, por lo que se considera la entropía de mezclado de una solución regular similar a la de una solución ideal.

Además en este caso tampoco se consideran los cambios de volumen en el mezclado ni las interacciones fuertes que producen agrupamientos.

De esta manera, en las soluciones regulares, el cambio en la energía libre de mezclado es la ideal más la entalpía que es finita, ya que considera la energía de contacto entre componentes.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{con } \Delta H < 0$$

3) *Soluciones atermicas*

Una solución atermica puede considerarse como en el caso de una ideal para una solución de macromoléculas. En este caso al igual que en una solución ideal, el ΔH de mezclado es cero y el ΔG esta dado por el aumento de entropía de mezclado.

La diferencia con una solución ideal es que el ΔS considera los cambios en el tamaño de las macromoléculas.

4) *Soluciones irregulares*

El valor de ΔH y ΔS se desvian completamente de la idealidad.

⁸ NOTA: J.H. Hildebrand and R.L. Scott, The solubility of non-electrolytes, 3rd., Dover, New York, 1949.

5.3 PARAMETRO DE SOLUBILIDAD

El concepto de solubilidad está íntimamente relacionado con la energía interna de disolventes y solutos, la cual fue presentada inicialmente por Hildebrand y Scott en 1916. En el cual ha postulado que las moléculas sujetas a la misma presión interna son más efectivas en atraerse y actuar entre sí.

Se entiende por presión interna la energía requerida para vaporizar 1.0 cm³ de un material.

Este concepto se expresa en la Ecuación 5.2.

$$\text{DEC} = \frac{\text{Densidad de energía}}{\text{cohesiva}} = \frac{\Delta G}{V} = \frac{\Delta H - RT}{V} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

Donde:

ΔG = Energía molar de vaporización (Cal/mol)
 ΔH = Calor latente de vaporización (Cal/mol)
 R = Constante de los gases. 1.987 (Cal/mol K)

V = Volumen molar = (M/ρ) . (cm³/mol)
 M = Peso molecular (g/mol)
 ρ = Densidad (g/cm³)

La densidad de energía cohesiva representa la energía que mantiene unidas a las moléculas en 1 cm³ de líquido ó sólido. Si estas moléculas tienden a separarse como moléculas gaseosas quiere decir que se abatio esta energía. En el vapor la energía de interacción molecular se considera despreciable.

La teoría de solubilidad postula que cuando un soluto esta rodeado por un disolvente o mezcla de disolventes de DEC similar, la disolución ocurre. Al contrario si la densidad de energía cohesiva es significativamente diferente, las moléculas con densidad de energía cohesiva mayor se mantienen juntas y tienden a excluir la entrada de moléculas con menor valor de DEC.

Para el caso de solubilidades se ha establecido el "Parámetro de solubilidad" como la raíz cuadrada de la energía cohesiva.

$$\delta = \sqrt{\text{DEC}} = \sqrt{\Delta G/V} = \sqrt{(\Delta H - RT)/V} = (\text{Cal/cm}^3)^{0.5} \quad \text{Ecuación 5.3}$$

El parámetro de solubilidad total fue por un tiempo, la única cantidad utilizada para predecir la solubilidad, más tarde se establecieron como factor de contribución los puentes de hidrógeno y más recientemente se introdujo la polaridad como un factor que controla la disolvencia y la miscibilidad.

De tal manera que se ha establecido que la densidad de energía cohesiva total se basa en los tres componentes:

- a) Interacciones no polares (Fuerzas de dispersión)
- b) Interacciones polares.
- c) Puentes de Hidrógeno.

$$\Delta G \text{ (total)} = \Delta G_d + \Delta G_p + \Delta G_h \quad \text{Ecuación 5.4}$$

Dividiendo la Ecuación 5.4 entre el volumen molar del disolvente y convirtiendo el término resultante a parámetros de solubilidades totales y parciales la Ecuación 5.4 queda como se indica a continuación:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Ecuación 5.5}$$

δ = Parámetro de solubilidad

$$\delta_d \text{ (Componente de dispersión)} = \sqrt{\Delta G_d / V}$$

$$\delta_p \text{ (Componente polar)} = \sqrt{\Delta G_p / V}$$

$$\delta_h \text{ (Componente de puentes de hidrógeno)} = \sqrt{\Delta G_h / V}$$

Se debe hacer notar que una similitud entre dos parámetros de solubilidad totales es una indicación, pero no asegura la disolvencia o la compatibilidad. Por ejemplo, los tres disolventes listados abajo son ampliamente diferentes en su disolvencia pero sin embargo sus parámetros de solubilidad total son bastante cercanos.

Ejemplo:

Disolvente	δ	δ_d	δ_p	δ_h
Disulfuro de Carbono	10.0	10.0	0.0	0.0
Nitrobenzeno	10.7	9.0	5.0	3.0
2-Etilhexanol	9.9	7.8	1.0	6.0

5.4 TEORIA DE SOLUBILIDAD

Siguiendo la teoría de Hildebrand, el calor de mezclado ΔH cuya energía interna se debe únicamente a las fuerzas de dispersión, considerando que no hay cambios substanciales en el volumen de mezclado, como generalmente ocurre, se puede considerar que la energía de mezclado ΔE Y EL ΔH_M son equivalentes por lo que se puede expresar como se indica a continuación:

$$\Delta H = \Delta G = X_v \cdot X_p (\alpha_v V_o + \alpha_p V_p) (\delta_o - \delta_p)^2 \quad \text{Ecuación 5.6}$$

Donde:

Los sufijos o y p representan el polímero y el disolvente respectivamente.

X_v = Fracción volumétrica.

α = Fracción mol.

Desde el punto de vista de energía libre, para lograr la disolución o miscibilidad el calor de mezclado debe ser tan pequeño como sea posible.

Esto se logra mejor cuando los dos parámetros de solubilidad tienen el mismo valor. Lo que hace que la igualdad anterior se vuelva cero y el calor de mezclado se haga cero también.

Si el polímero y el disolvente tienen volúmenes molares similares, la ecuación anterior se reduce a la Ecuación 5.7,

$$\Delta H \approx X_V X_V V (\delta_0 - \delta_p)^2 \quad \text{Ecuación 5.7}$$

La solvatación más difícil se logra cuando la fracción volumétrica del polímero y el disolvente son iguales ($\phi_0 = \phi_p = 0.5$). Sin embargo es altamente improbable que el volumen molar del polímero y el disolvente sean parecidos o iguales.

Es más razonable asumir que el polímero tiene un peso molecular relativamente alto con un correspondiente volumen molecular alto. De hecho, para muchas situaciones prácticas donde el peso molecular del disolvente es extremadamente pequeño en comparación con el peso molecular del polímero. La Ecuación 5.7 se reduce a la Ecuación 5.8

$$\Delta H \approx X_V V_p (\delta_0 - \delta_p)^2 \approx X_V \left(\frac{M}{\rho}\right) (\delta_0 - \delta_p)^2 \quad \text{Ecuación 5.8}$$

Se debe tomar en cuenta que esta ecuación solo es válida para fracciones volumétricas muy altas de polímero.

Es importante hacer notar que cuando el volumen molar de polímero es muy alto en relación al volumen molar del disolvente, la dificultad de la disolución se incrementa en proporción directa al incremento en la fracción volumétrica del polímero. Además de que los polímeros de alto peso molecular son más difíciles de disolver ya que son más difíciles de solvatar.

5.5) DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE SOLUBILIDAD TOTALES

Existen por lo menos tres rutas para obtener los parámetros de solubilidad totales.

5.5.1) Utilizando alguna expresión que relacione el δ con otras propiedades físicas del material.

5.5.2) Calculando δ por la estructura química del material.

5.5.3) Igualando la solubilidad del material contra las solubilidades de otros materiales de valor conocido.

5.5.1.) Cálculo de δ a partir de las propiedades físicas.

5.5.1.1) Cálculo de δ a partir de la temperatura de ebullición.

La energía de vaporización por mol de un material se define utilizando la ecuación 5.9.

$$\Delta G = \Delta H - RT = \Delta H - p\Delta V \quad \text{Ecuación 5.9}$$

donde:

p = presión de vapor del material

ΔV = Diferencia entre el volumen molar del vapor y del líquido.

A 25 C la Ecuación 5.9 se reduce a:

$$\Delta E_{25} = \Delta H_{25} - 592 \quad \text{Ecuación 5.10}$$

En el caso de muchos disolventes, se conoce el punto de ebullición normal, pero no el calor latente de vaporización, el ΔH_{25} se calcula utilizando la ecuación siguiente donde T_b (K) es el punto de ebullición normal (K) del disolvente:

$$\Delta H_{25} = 23.7T_b + 0.020T_b^2 - 2950 \quad \text{Ecuación 5.11}$$

Sustituyendo el valor de ΔH_{2s} en la Ecuación 5.10 y después en la Ecuación 5.3

$$\delta = \sqrt{(23.7Tb + 0.020tb^2 - 3542)/V} \quad \text{Ecuación 5.12}$$

S.5.1.2) Cálculo del parámetro de solubilidad a partir de datos de tensión superficial.

La densidad de energía cohesiva o la presión interna de un líquido también afectan la tensión superficial (γ). Un líquido con densidad de energía alta produce una tensión superficial alta.

De la misma manera que la DEC, la tensión superficial se puede dividir en tres componentes básicos.

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_H + \gamma_p \quad \text{Ecuación 5.13}$$

Hildebrand desarrollo una relación empírica la cual se aplicaba exclusivamente a compuestos no polares.

$$\delta = 4.1 \left(\gamma/V \right)^{1/3} 0.43 \quad \text{Ecuación 5.14}$$

Posteriormente Lieng Huang Lee (ref 19) hizo una modificación evaluando 129 compuestos y sacando una relación entre compuestos polares y no polares llegando a la siguiente relación matemática.

$$\delta = k \frac{\gamma^a}{V} \quad \text{Ecuación 5.15}$$

Tabla 5.1

Valores recomendados para las constantes K y a ser utilizados
en la ecuación 5.15.

TIPO DE LIQUIDO (DISOLVENTE)	K	a
<u>NO OXIGENADO</u>		
Hidrocarburos		
<i>Alifáticos Saturados</i>	4.31	0.40
<i>Aromáticos</i>	4.56	0.37
<i>Halogenados</i>	4.29	0.41
Aminas		
<i>Primaria</i>	3.93	0.47
<i>Secundaria y Terciaria</i>	4.10	0.44
<i>En general (no oxigenados)</i>	4.21	0.43
<u>OXIGENADOS</u>		
<i>Esteres, éteres y amidas</i>	3.58	0.56
<i>Cetonas</i>	5.96	0.25
<i>Alcoholes</i>	5.86	0.39
<i>Acidos carboxílicos</i>	4.12	0.58

Lieng-Huang Lee hizo esta clasificación en base a los grupos
funcionales y de acuerdo al momento dipolar.

5.5.2) DETERMINACION DE PARAMETROS DE SOLUBILIDAD POR TECNICA DE CONTRIBUCION DE GRUPOS

La determinación teórica de parámetros de solubilidad de polímeros resulta en ocasiones complicada debido a que no se dispone siempre con datos de constantes físicas en la literatura. Tales como por ejemplo, punto de ebullición, calor de vaporización, constantes de Van Der Waals, Factor de compresibilidad, tensión superficial etc.

Por lo que uno de los métodos que se ha desarrollado es el de contribución de grupos.

5.5.2.1) De acuerdo a Hildebrand:

El parámetro de solubilidad se puede calcular a partir de la estructura química de un material utilizando la ecuación siguiente y considerando las constantes de atracción que se listan en la Tabla 5.2.

$$\delta = \frac{\Sigma F}{V} = \left(\frac{P}{M} \right) \Sigma F \quad \text{Ecuación 5.16}$$

Donde:

F= Es la aportación de los diferentes grupos en moléculas orgánicas é inorgánicas.

La Tabla 5.2 muestra los valores de F a 25 C de acuerdo a Small, Hoy y Van Krevelen. Los valores reportados por Small se obtienen de mediciones de calores de vaporización, los de Hoy de mediciones de presión de vapor y los de Van Krevelen de energías de cohesión.

 TABLA 5.2 CONTRIBUCION DE GRUPOS A LA ENERGIA DE COHESION.

$$F (=) \text{ (MPa)}^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

GRUPO	Small	Van Krevelen	Hoy
-CH3	437	420	303
=CH2	272	280	269
=CH-	57	140	176
=C=	-190	0	65
-CH2-	388	--	259
=C-	39	82	173
-CH=(Arom)	--	--	240
-C=	--	--	201
-CH(CH3)-	495	560	479
-C(CH3)2	685	841	672
-CH=CH-	454	--	--
-C=CH-	265	304	421
-(CH3)-(CH)-	(704)	724	725
HC C-	583	--	--
-C C-	454	--	--
Ciclopentano	--	1,380	1,300
Ciclohexano	--	1,660	1,470
Fenil	1,500	1,520	1,400
Fenileno	1,350	1,380	1,440
Naftil	2,340	--	--
-o-(ster)	143	255	235
(epoxi)	--	--	360
-OH	--	754	462
(arom)	--	--	350
-oo-	562	685	538
-CHO	--	--	599
-COO-	634	511	688
-COOH	--	651	998
-O-(C=O)-O-	--	767	904
-NH2	--	--	1,160
-NH-	--	--	368
-N	--	--	125
-CHCN-	896	1,120	901
-CN	839	982	725
-(C=O)-NH-	--	1,290	906
-O-(C=O)-NH-	--	1,480	1,040
-N=C=O	--	--	734
-H	164-205	140	103
-S-	460	460	428
-SH	644	--	--
-F	250	164	84
-Cl	552	471	420
-Br	695	614	528

5.5.2.2 DETERMINACION DE PARAMETROS DE SOLUBILIDAD PARCIAL

Las fuerzas de dispersión (no polar), polar (dipolo-dipolo) y los puentes de hidrógeno que mantienen a las moléculas juntas se refieren como fuerzas de enlace, juntas son responsables de la densidad de energía cohesiva de un material.

Sin embargo, no es fácil aislarlas o asignarles valores cuantitativos. De hecho, los puentes de hidrógeno no están claramente definidos, ni existe un método validado para su medida.

1) DETERMINACION DEL PARAMETRO DE SOLUBILIDAD DE DISPERSION

Debido a que un hidrocarburo saturado no tiene componentes polares, ni puentes de hidrógeno, su energía de dispersión es igual a su energía interna total.

Basado en lo anterior Bondi¹² demostró que el calor de vaporización de alcoholes se puede predecir considerándolo en dos partes, una contribución no polar y una contribución polar por puentes de hidrógeno.

La parte no polar de esta energía se calcula a partir de los datos del HOMOMORFO involucrado.

Este concepto asume que un hidrocarburo tiene aproximadamente el mismo tamaño y forma que otro disolvente (alcohol, cetona, éter etc.) siempre y cuando las moléculas de disolvente tengan el mismo volumen molar (N/p) a la misma temperatura reducida.

La diferencia entre las energías de volatilización del HOMOMORFO y el disolvente dará una medida de la contribución debida a la parte polar más los puentes de hidrógeno.

δ_d para el disolvente = δ_d para el homómorfo

$$\delta_c^2 - \delta_d^2 = \delta_p^2 + \delta_H^2 \quad \text{Ecuación 5.17}$$

$$\delta_p^2 + \delta_H^2 = \delta_a^2 \quad \text{Ecuación 5.18}$$

Ejemplo:

Cálculo del parámetro de solubilidad del butanol a temperatura ambiente cuya $T_c = 561 \text{ K}$, $V = 92 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

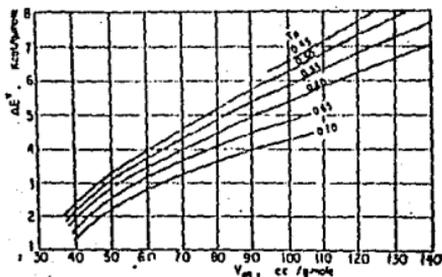
Solución

$$Tr = \frac{298 \text{ K}}{561 \text{ K}} = 0.53$$

Se busca en la gráfica 5.1, de acuerdo al volumen molar del butanol e igualándolo con el del homómorfo se calcula la energía de vaporización que es de 5600 Cal/mol.

$$\delta_d = \sqrt{\Delta G/V} = \sqrt{(5600)/92} = 7.8 \text{ (Cal/cm)}^{0.5}$$

GRAFICA 5.1



NOTA: GRAFICA OBTENIDA DE LA REFERENCIA 12

1.1) RELACION ENTRE INDICE DE REFRACCION n Y δ_d .

Sewell²⁴ encontró una relación entre el índice de refracción y la densidad de energía cohesiva. Donde relacionaba la energía de interacción entre moléculas no polares por medio de la polarizabilidad (Fuerzas de dispersión de London).

La polarizabilidad se expresa por la ecuación de Lorentz-Lorentz. Esta se puede a su vez relacionar con el índice de refracción por medio de la Ecuación 5.19

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{nD^2 - 1}{nD^2 + 2} \quad \text{Ecuación 5.19}$$

Donde:

N = Número de moléculas en 1 mol.

α = Polarizabilidad/molécula.

nD = Índice de refracción

De los datos reportados por Hansen con respecto al parámetro de solubilidad dispersivo, se ha encontrado la siguiente correlación entre el índice de refracción y el parámetro de solubilidad dispersivo aún para sustancias polares en las cuales las interferencias debido a la parte polar son mínimas.

$$\delta_d = 9.55 nD - 5.55 \quad \text{Ecuación 5.20}$$

DETERMINACION DE PARAMETROS DE SOLUBILIDAD POLAR

Relación entre el momento dipolar μ y δ_p .

Con el objeto de calcular la contribución de dipolos permanentes a la densidad de energía cohesiva, Hansen utilizó la relación matemática obtenida por Beerbovers²⁴ en donde relaciona el momento dipolar con el parámetro de solubilidad polar.

$$\delta_p = \frac{9.5 \mu}{0.5} \quad \text{Ecuación 5.21}$$

Los momentos dipolares promedio de polímeros son generalmente 70-90% de los momentos dipolares de los monómeros. Para polímeros los valores de momentos dipolares no se encuentran en la literatura, por lo que se ha estimado el momento dipolar como el 80% del momento dipolar del monómero.

5.5.3) CONTRIBUCION POR PUENTES DE HIDROGENO

La energía dada por puentes de hidrógeno está dada por la siguiente relación.

$$\delta_H = \sqrt{E_H \cdot A/V}$$

Ecuación 5.22

Donde:

A= Número de grupos (OH, -O-, COO etc) que forman la molécula.

E_H= La energía de puentes de hidrógeno para el enlace dado.

V= Volumen molar.

Debido a que $\Sigma F_{IH} = V \delta_H = \sqrt{V \cdot E_H \cdot A}$, la constante de atracción molar F_{IH}, para un grupo con enlaces de hidrógeno en una serie homóloga dependerá del volumen molar.

Si se tiene en un compuesto dos fuentes de energía diferentes de puentes de hidrógeno, estas se suman y se dividen entre el volumen molar del compuesto.

Beerbower y Hansen⁸ reportaron las energías de enlace de puentes de hidrógeno que se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3

GRUPO	ENERGIA (Cal/mol)
Ester	1250
Nitrilo	500
Eter	550
Sustituyente Monoclorado	100
Anillo Fenileno	100

*NOTA: C. N. HANSEN AND BEERBOWER, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY

SUPPLEMENT VOLUMEN 1971, WILEY, NEW YORK 1971 P 889

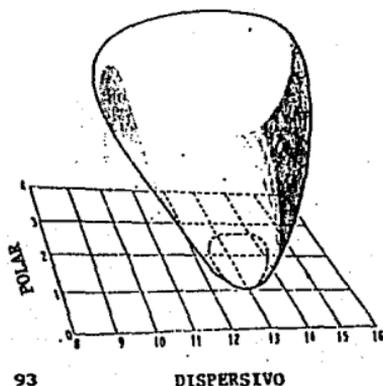
5.5.3) Igualando la solubilidad del material contra otra de solubilidad conocida.

Los parámetros de solubilidad de un material dado se determinan experimentalmente observando y comparando su poder disolvente con productos cuyo valor δ es conocido.

Las observaciones se hacen midiendo el grado de solubilidad (completa, parcial, insoluble) o grado de hinchamiento, utilizando muestras de soluciones al 10% de soluto en disolvente.

Además, Hansen propuso que se determinaran los radios de solubilidad de las resinas (r_0) graficando en tres ejes, los parámetros de solubilidad polar, dispersivo y por puentes de hidrógeno para un gran número de disolventes y mezclas de ellos, señalando si eran solubles, insolubles o parcialmente soluble, de esta manera él obtuvo zonas bien definidas de solubilidad o insolubilidad, estableciendo de esta manera el radio de solubilidad. Como se puede observar en la Gráfica 5.2

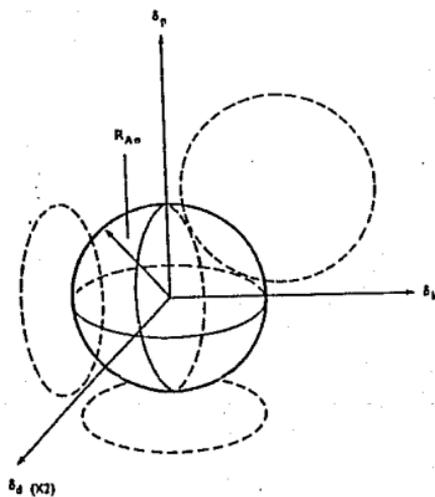
Gráfica 5.2 Modelo de solubilidad para el acetato de celulosa
La parte sombreada representa la zona de mayor solubilidad



* Figura obtenida de la ref 11

FIGURA 5.3

REPRESENTACION DE UNA GRAFICA DE SOLUBILIDAD DE POLIMEROS
BASADO EN LOS PARAMETROS DE HANSEN



5.6 APLICACIONES PRACTICAS DE LOS PARAMETROS DE SOLUBILIDAD

1) *Determinación de compatibilidades resina-disolvente por medio de sistemas de parámetros de solubilidad tridimensionales.*

Hansen determinó los valores de δ_p y δ_h por un método empírico involucrando un gran número de experimentos de solubilidad para 32 polímeros en 69 disolventes, seleccionando los valores de δ_p y δ_h que daban los mejores volúmenes de solubilidad para el sistema.

El parámetro de solubilidad como ya se ha explicado, está constituido de tres componentes, una parte dispersiva, una polar y una de puentes de hidrógeno. Por lo que al graficarse en tres dimensiones constituye un volumen.

Si se graficaran los tres parámetros en una misma escala, el volumen de solubilidad aparecería como una esfera alargada por el extremo donde se encuentra la contribución dispersiva debido a que esta es normalmente mayor que las otras dos contribuciones, por lo que la escala en el eje dispersivo es el doble que el de los otros dos ejes, con el objeto de ajustar el volumen a una esfera de solubilidad. (Gráfica 5.3).

Donde R_0 es el radio de interacción de la resina y R_s el del disolvente o mezcla de disolventes. Si R_s es menor que R_0 entonces la mezcla de disolventes disuelve la resina.

El radio del disolvente se calcula como se indica a continuación:

$$R_s^2 = 4 (\delta_{ds} - \delta_{do})^2 + (\delta_{ps} - \delta_{do})^2 + (\delta_{hs} - \delta_{ho})^2 \quad \text{Ecuación 5.23}$$

En donde el sufijo s se refiere al disolvente y el o al polímero.

De esta manera el poder disolvente ξ se da por la siguiente ecuación:

$$\frac{\xi}{C} = RA^2 - 4(\delta_d - \delta_d_0)^2 - (\delta_p - \delta_d_0)^2 - (\delta_h - \delta_h_0)^2 \quad \text{Ecuación 5.29}$$

C = Constante para un polímero dado a una temperatura dada.

Si el valor $\frac{\xi}{C}$ es positivo disuelve el polímero, si es negativo no lo disuelve.

Los parámetros de solubilidad para una mezcla de disolventes se calculan según la Ecuación 5.30

$$\delta_d = X_v \cdot \delta_{d1}$$

Ecuación 5.30

$$\delta_p = X_v \cdot \delta_{p1}$$

Ecuación 5.31

$$\delta_h = X_v \cdot \delta_{h1}$$

Ecuación 5.33

Ejemplo

Se desea determinar si una mezcla de n butanol/xileno 1:4 disolverá una resina políester cuyos parámetros de solubilidad son como sigue:

	δ_d	δ_p	δ_h	R_0
n-butanol	7.80	2.80	7.70	
Xileno	8.70	0.50	1.50	
Políéster	10.53	7.30	6.00	8.2
Saturado				

Debido a que el disolvente está en una proporción 1/4 butanol/Xileno, el parámetro de solubilidad para la mezcla está dado como sigue:

	δ_d	δ_p	δ_h
20% Butanol	1.56	0.56	1.54
80% Xileno	6.96	0.40	1.20
para la mezcla	8.52	0.96	2.74

$$R_m = (4(10.53 - 8.52)^2 + (7.30 - 0.96)^2 + (6 - 2.74)^2)^{1/2}$$

$$R_m = 8.18$$

R_m es menor R_0 por lo que sí es soluble el polímero en la resina.

$$\frac{f}{C} = (8.20)^2 - (8.18)^2 = 0.3276$$

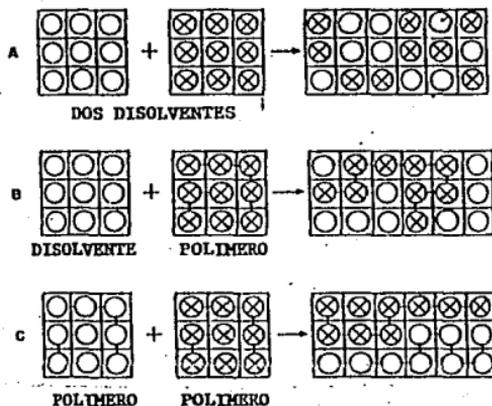
5.7 FALLA DE LAS INVESTIGACIONES EN TORNO AL PARAMETRO DE SOLUBILIDAD

Las principales fallas de las investigaciones en torno al parámetro de solubilidad recaen en el hecho de que se desprecian los cambios de entropía en el poder disolvente. El poder disolvente depende no sólo de los cambios de energía de las fuerzas de cohesión, cuando pasan de una fase a otra, sino también de los cambios de entropía.

Hansen considera estos efectos adicionales de cambios de entropía como constantes para un soluto dado y los incluye en el valor de RA.

Estos términos no son constantes, dependen entre otras cosas del volumen molar del disolvente.

Esto lo explica Flory-Huggins de la siguiente manera:



Esta representación de Flory-Huggins nos explica claramente que hay mayor desorden entre menor sea el peso molecular del componente, ya que existen mayor número de arreglos posibles en el mismo número de espacios vacíos.

De acuerdo con lo anterior podemos concluir que la entropía por unidad de volumen disminuye con el incremento del tamaño molecular del soluto, la energía libre se incrementa y la estabilidad de la solución disminuye.

Un segundo punto que es altamente cuestionable es la forma en que se maneja el parámetro "Puentes de Hidrógeno" δ_H . Un puente de hidrógeno es una interacción entre dos sitios de naturaleza opuesta. Un sitio donador de protones, como los átomos de hidrógeno de un grupo OH y un sitio aceptor de protones, como el par de electrones de un grupo CO. Algunas moléculas, tales como el CHCl_3 , tienen únicamente un sitio donador de protones, mientras que otros como el MEK poseen únicamente un sitio aceptor. Por lo que se debe hacer una distinción clara entre la capacidad de una molécula para actuar como protón aceptor o donador.

El método de Hansen asume que el mezclado de los disolventes es aleatorio. Lo cual no resulta válido para algunos sistemas como por ejemplo el sistema etanol- hexano, en esta mezcla prácticamente todos los grupos O-H forman puentes de hidrógeno con otras moléculas de etanol. Esto lleva a una segregación de las moléculas de ambos disolventes favoreciendo el contacto entre moléculas de la misma clase y disminuye la frecuencia de contacto entre moléculas de diferente clase. Debido a las limitaciones de la teoría de Hansen se han propuesto varias teorías para evaluar los parámetros de solubilidad una de ellas es:

5.8) TEORIA DE HUYSKENS Y M.C. HAULAIT PIRSON (ref. 24)

Esta teoría considera el volumen molar del disolvente (V_s) Y (V_m) de las unidades repetitivas del polímero.

Una nueva característica introducida aquí es el factor de estructuración (b_s) del disolvente el cual está relacionado con la presencia de puentes de hidrógeno entre las moléculas del disolvente.

El factor de estructuración b_s es cero para todos los disolventes que no formen puentes de hidrógeno. Esto es alcanos, hidrocarburos aromáticos, éteres, ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados, nitroalcanos, nitrobenzeno, acetonitrilo etc.

b_s es -1 para todos los disolventes los cuales formen largas cadenas de enlaces sencillos por ejemplo los alcoholes, los fenoles, la formamida y el ácido fórmico.

b_s es igual a -2 para los disolventes donde las moléculas involucradas formen enlaces dobles como el agua.

Además este método considera los cambios de entropía.

Este método de medición de parámetros de solubilidad no se utiliza en este trabajo debido a que no se encuentran datos suficientes de los parámetros involucrados para su cálculo en la literatura ya que todavía se encuentran en evaluación, en diferentes Universidades Europeas.

5.2 VELOCIDAD DE EVAPORACION

Como ya se ha mencionado, la evaporación del disolvente es de vital importancia en un recubrimiento, especialmente si sufre un curado por evaporación.

Se ha reconocido que la evaporación del disolvente de un recubrimiento ocurre en dos pasos consecutivos en cierto modo traslapados. En el primer paso (etapa húmeda) la volatilización del disolvente se comporta como si no estuviera la resina presente. En el segundo paso (secado), la volatilidad está controlada por la habilidad del disolvente para difundirse dentro del polímero para que pueda alcanzar la superficie y evaporarse.

El segundo paso, proceso difusional es relativamente lento y en consecuencia los recubrimientos aplicados a menudo retienen cantidades significativas de disolvente durante extensos periodos de tiempo. En algunos casos la retención del disolvente residual no crea problemas pero en otros puede retrasar el endurecimiento de la película, deteriorar las propiedades químicas y dejar un olor residual.

La gráfica 5.4 muestra un patrón de evaporación hipotético para un recubrimiento recién aplicado para distinguir el paso de humedad inicial, donde la evaporación es relativamente rápida y en la superficie y el paso final de secado durante el cual se pierde el disolvente lentamente y es controlado completamente por el paso de difusión.

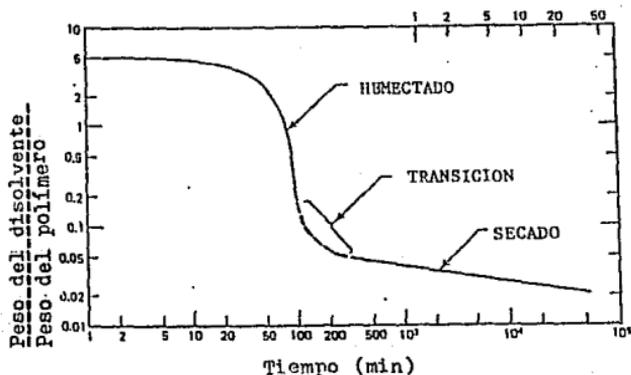
El proceso de evaporación durante la etapa de secado, controlado por la difusión, es marcadamente dependiente del espesor de la película del polímero aplicado. De acuerdo a varios estudios se ha mostrado que la pérdida de disolvente residual con el tiempo está dado adecuadamente por la ecuación 5.34.

$$\text{Log } c = A \log \frac{x^2}{t} + B$$

Ecuación 5.34

Donde: C (=) Concentración del disolvente en términos de peso del disolvente por unidad de peso del polímero. X (=) Espesor de la película. A y B (=) Constantes aplicadas a la composición del recubrimiento dado. Esta ecuación es válida excepto en el período donde quedan los últimos vestigios de disolvente.

Gráfica 5.4



5.10 FACTORES QUE AFECTAN LA RETENCION DE DISOLVENTES

El efecto del espesor de la película en la retención del disolvente de acuerdo a la Ecuación 5.34 es válida exclusivamente hasta que la Tg de la película alcanza la temperatura ambiente ya que en ese momento el disolvente quedará atrapado en la red del polímero y no podrá escapar.

Por otro lado la retención del disolvente esta relacionada con su tamaño y su forma, en consecuencia entre más irregulares sean las moléculas más difícil sera difundirlas a través de los intersticios moleculares del polímero para que alcancen la superficie y escapen. Debido a que en el período humedo la velocidad de evaporación de los disolventes no se ve afectada en gran medida por la presencia del polímero, en este paso se considera al sistema como una mezcla de disolventes puros.

La volatilidad es un factor clave en la selección de disolventes, por lo que se debe lograr un balance adecuado entre disolventes no sólo durante el paso inicial sino también durante el paso intermedio y final de formación de la película ya que finalmente un disolvente puede afectar fuertemente la orientación y propiedades de la estructura sólida.

5.11 VELOCIDAD DE EVAPORACION RELATIVA

Indudablemente la mejor manera de medir la volatilidad de un disolvente puro es su presión de vapor y en consecuencia su temperatura de ebullición, pero esta forma de medición no ha tenido mucho éxito para el caso de las pinturas ya que se debe considerar el sustrato en el que se aplican, la humedad, el flujo y la composición del aire entre otros muchos factores.

Por ejemplo el butanol tiene un punto de ebullición de 117 C, es decir, 10 C abajo del acetato de butilo (127 C), sin embargo su velocidad de evaporación es la mitad de alta. Este tipo de discrepancias ha desalentado el uso de la clasificación con base en su punto de ebullición bajo, medio y alto.

Por lo que se han incorporado otros factores tales como peso molecular y densidad además de considerar el tipo de sustrato en el que se aplica para dar resultados más aceptables.

5.12 DISEÑO DEL EVAPORIMETRO

Offhand intento medir la velocidad de evaporación de una manera sencilla, colocando un plato de fondo plano, abierto, en el cual monitoreaba la pérdida por evaporación del disolvente haciendo pesadas periódicas durante un lapso de tiempo razonable. Sin embargo esto no es válido debido a que la pérdida del disolvente esta fuertemente influenciada por otros factores tales como temperatura, flujo y composición del aire en contacto con la superficie del disolvente, por lo tanto es esencial en cualquier medida de volatilidad controlar dichos factores.

El evapororímetro de película delgada automático propuesto por Shell, originalmente en 1950 y el cual ha sufrido modificaciones para mejorar su operación, consiste de una cámara interna donde se lleva a cabo la pérdida de disolvente y una cámara externa que controla la temperatura de 25 C. El flujo de aire o nitrógeno (0 a 5%) de humedad relativa a la velocidad de 21 lts/min a través de este aparato.

Una jeringa adecuadamente calibrada debe dispersar 0.70 cm^3 de disolvente sobre una superficie de papel filtro de 9 cm de diámetro en un período de 10 seg.

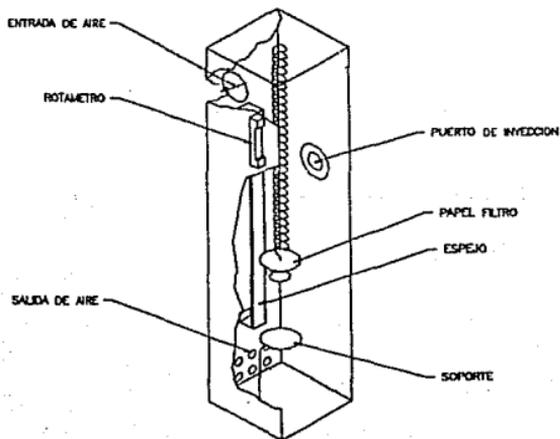
La pérdida de peso (0 a 100% evaporación) se sensa por una electrobalanza óptica la cual manda una señal para registrar los cambios de peso a través del tiempo. Como se puede observar en la *Figura 5.5*.

Recientemente se ha demostrado que las velocidades de evaporación de los disolventes sobre superficies no porosas lisas no son iguales a las correspondientes velocidades de evaporación relativas obtenidas en el papel filtro.

El evaporímetro de Shell proporciona información precisa y reproducible sobre volatilidad correspondiente a unas condiciones arbitrarias dadas. Pero otro evaporímetro donde las pérdidas de peso sean diferentes tendrá igual validez bajo otras condiciones.

Por conveniencia el acetato de n-butilo se ha utilizado como disolvente estándar al cual se le ha asignado una velocidad de evaporación de 1.00. En el caso del evaporímetro de Shell, el instrumento se ha ajustado de tal manera que el 90% del acetato de n-butilo se evapora del papel filtro en 470 +/- 10 seg. Sin embargo cuando se utiliza una superficie metálica de aluminio de 1.5 cm de diámetro se ajusta de tal manera que el n-butil acetato se evapora en 2902 +/- 25 seg.

Figura 5.5



5.13) EXPRESIONES PARA CALCULAR LA VELOCIDAD DE EVAPORACION
RELATIVA DE DISOLVENTES PUROS.

La velocidad de evaporación se define por la ecuación 5.40 donde t_{90} es el tiempo para que se evapore el 90% de los disolventes bajo una serie de condiciones estrictamente controladas.

$$E = \frac{t_{90} \text{ (n-butil acetato)}}{t_{90} \text{ (disolvente de prueba)}} \quad \text{Ecuación 5.35}$$

Se selecciona el tiempo de evaporación del 90% porque refleja más adecuadamente la pérdida del disolvente por evaporación en una película ya que el otro 10% se le asocia al proceso de difusión.

La velocidad de evaporación se puede expresar en peso equivalente (E_w) o en volumen equivalente (E_v). Asumiendo que el acetato de n-butilo es el disolvente estándar ($\rho = 0.878 \text{ g/cm}^3$), la conversión de E_w a E_v esta dada por la siguiente expresión.

$$E_w = \left(\frac{\rho}{0.878} \right) E_v \quad \text{Ecuación 5.36}$$

Se han propuesto un gran número de ecuaciones para relacionar la velocidad de evaporación relativa con la presión de vapor, peso molecular y densidad. En las cuatro expresiones dadas el acetato de n-butilo es el disolvente de referencia.

Estas dos expresiones se refieren a superficies metálicas.

$$E_v(\text{hidrocarburos y ésteres}) = 0.10 p^{0.9}$$

$$E_v(\text{Cetonas, alcoholes}) = 0.08 p^{0.9}$$

Ecuación 5.36

Ecuación 5.37

En el caso de superficies lisas:

$$E_v = 0.0082 p \sqrt{M}$$

Ecuación 5.38

$$E_v = \frac{0.00064 p M}{\rho}$$

Ecuación 5.39

En donde P= Presión y M = Peso molecular

5.14 EFECTOS DE ENFRIAMIENTO EN LA EVAPORACION

Una parte del calor latente de vaporización requerido para la volatilización del disolvente será extraído del disolvente mismo, si la pérdida de disolvente es rápida, el calor perdido del disolvente será correspondientemente rápido, resultando en un enfriamiento significativo del disolvente. En algunos ejemplos este enfriamiento evaporativo puede ser tan pronunciado que se llegue a condensar la humedad del vapor sobre la superficie del disolvente.

El enfriamiento del disolvente por evaporación también reduce su velocidad de evaporación relativa. Este efecto introduce otro problema en el evaporímetro, mantener la temperatura del disolvente constante, a pesar del efecto de enfriamiento, especialmente en el caso de disolventes de evaporación rápida. A este respecto, un sustrato metálico con su excelente conductividad térmica es más efectivo en mantenerse a temperatura constante que un papel filtro.

5.16 EVAPORACION DE DISOLVENTES MEZCLADOS

La velocidad de evaporación para una mezcla de disolventes es dependiente de:

- a) Su concentración en la mezcla.
- b) Velocidad de evaporación relativa.
- c) Coeficiente de actividad

CAPITULO VI

**PROGRAMA PARA CALCULAR VELOCIDADES DE
EVAPORACION Y PARAMETROS DE SOLUBILIDAD
DE MEZCLAS DE DISOLVENTES**

VI PROGRAMA PARA CALCULAR VELOCIDADES DE EVAPORACION Y PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE MEZCLAS DE DISOLVENTES

El presente programa predice el tiempo de evaporación de mezclas de disolventes utilizando coeficientes de actividad los cuales se calculan mediante el método UNIFAC,²⁶ así como los parámetros de solubilidad de mezclas de disolventes con el paso del tiempo basado en la teoría de Hansen. Se hizo una base de datos para los 38 disolventes más utilizados en la industria de repintado automotriz, en caso de querer incorporar algún otro se puede realizar.

Si se quisiera incorporar como disolvente el agua se deberán realizar los ajustes correspondientes, ya que se despreciaron los efectos de la humedad.

En este caso no se considero el agua dentro de los 38 disolventes más utilizados porque las pinturas de repintado automotriz son base disolvente y no base agua.

Este programa se aplica exclusivamente a soluciones homogéneas, ya que si ocurre una separación de fases las predicciones no son válidas.

6.1 CRITERIOS PARA EL CALCULO

- 1) El calor de mezclado es pequeño comparado con el calor perdido por evaporación.
- 2) Las capacidades caloríficas permanecen constantes durante la evaporación.
- 3) La temperatura de la solución se considera fija durante la formación de la solución.
- 4) La difusión de cada componente en la capa fronteriza líquido-vapor y en la fase vapor no se ve afectada por la difusión de otros componentes.

6.2 SECUENCIA DE CALCULO

La evaporación de disolventes se calcula por un procedimiento repetitivo. El primer paso calcula el tiempo en que se evapora una pequeña porción de la mezcla a una velocidad constante determinada por la composición inicial.

Al final de este paso, se computa una nueva composición y el proceso se repite utilizando la nueva composición para calcular una nueva velocidad.

A cada paso la velocidad de evaporación se calcula sumando las velocidades de los componentes individuales con el objeto de obtener el porcentaje evaporado en cada intervalo de tiempo.

Estos conceptos se resumen en la siguiente ecuación:

$$r(t) = \sum X_i(t) \cdot \gamma_i(t) \cdot R_i^0 \cdot 0.078 \quad \text{Ecuación 6.1}$$

donde:

$r(t)$ = Velocidad de evaporación total de la solución al Tiempo t , en g/min.

$x_i(t)$ = Fracción masa del componente i en la mezcla al tiempo t .

$\gamma_i(t)$ = Coeficiente de actividad del componente i a la temperatura de la mezcla durante la evaporación.

r_i^0 = Velocidad de evaporación en (g/min) del componente puro medido en el instrumento de evaporación de película delgada, siguiendo la norma ASTM D3539, a temperatura std. de 25°C. determinada por el tiempo requerido para evaporar 90% del disolvente, asumiendo velocidad de evaporación lineal.

$$r_{H_2O}^0 = \frac{t_{90X} \text{ (Acetato de n-butilo)}}{t_{90X} \text{ (Disolvente de prueba)}}$$

Ecuación 6.2

Si se quisiera incorporar como disolvente el agua se necesita hacer las siguientes correcciones por humedad relativa.

Ecuación 6.3

$$r_{H_2O} = (1 - RH/100) \cdot X_{H_2O} \cdot \gamma_{H_2O} \cdot r_{H_2O}^0 \approx 0.078$$

Donde:

RH = Humedad relativa del aire alrededor de la mezcla a evaporarse.

6.2.1) NORMAS ASTM D-3539 PARA EVALUACION DE VELOCIDADES DE EVAPORACION

Según la norma ASTM D-3539 a las condiciones en las que fue medida la velocidad de evaporación son:

Volumen de muestra = 0.70 cm³
 Tiempo = 470 seg
 Gravedad Especifica = 0.878 g/cm³
 (Acetato de n-butilo)

CALCULO DE LA MASA EVAPORADO EN EL ESTANDARD DE PRUEBA

$$(0.878 \text{ g/cm}^3)(0.70 \text{ cm}^3) = 0.6146 \text{ g}$$

VELOCIDAD DE EVAPORACION DEL ACETATO DE BUTILO

$$\frac{0.6146 \text{ g}}{470 \text{ seg}} = 0.0013076 \text{ g/seg} \approx 60 \frac{\text{seg}}{\text{min}} = 0.078 \text{ g/min}$$

Se utiliza en este programa el método UNIFAC para el cálculo de coeficientes de actividad por ser un método muy exacto para una amplia variedad de compuestos orgánicos é inorgánicos.

6.2.2) METODO UNIFAC

El método UNIFAC es aproximado, ya que el valor de la contribución de un grupo queda determinada o definida no sólo en base a las características del mismo, sino también de acuerdo con las interacciones con otros grupos y estructura que forma en una molécula determinada, es decir, el valor de la propiedad varía de molécula dependiendo de las características de las mismas; sin embargo el resultado obtenido no deja de ser una muy buena aproximación al valor real.

Para explicar este hecho tomaremos un ejemplo: Nosotros no esperamos que la contribución del grupo carbonilo en una cetona, sea igual a la contribución de un ácido en ácido acético.

Sin embargo la contribución del carbonilo en la acetona y en la butanona es aproximadamente la misma. Por ésto, se hace imprescindible efectuar distinciones de los grupos de acuerdo al tipo de molécula que la constituyen.

Es obvio que podríamos hacer infinidad de distinciones en los grupos, pero el número de éstas debe permanecer tan pequeña como sea posible. Es decir, hasta el punto en que los efectos de la estructura molecular no afecten la propiedad física. Este método presenta varias ventajas ya que engloba un número muy grande de compuestos y un número mayor de mezclas que se pueden formar.

Este método consiste en un modelo de solución de grupos el cual utiliza datos de equilibrio de fases de sistemas existentes para otros no existentes. Donde las características principales son:

1. Una reducción adecuada de coeficientes de actividad obtenidos experimentalmente por medio de interacciones entre pares de grupos estructurales en sistemas no electrolitos.
2. El uso de parámetros que predigan los coeficientes de actividad para otros sistemas los cuales no han sido estudiados experimentalmente que contienen los mismos grupos funcionales.

Los coeficientes de actividad molecular se separan en dos partes: Una parte que proporciona la contribución debido a diferencias en tamaño molecular (combinatoria) y la otra que proporciona la contribución debido a interacciones moleculares (residual).

6.2.2.1) ECUACIONES MODELO

$$\ln \gamma_i = \underbrace{\ln \gamma_i^C}_{\text{COMBINATORIA}} + \underbrace{\ln \gamma_i^R}_{\text{RESIDUAL}} \quad \text{Ecuación 6.4}$$

1) PARTE COMBINATORIA

$$\ln \gamma_i^C = \ln \phi_i + 5 q_i \ln \frac{O_i}{\phi_i} + l_i - \phi_i \sum_{x_i} x_i l_j \quad \text{Ecuación 6.5}$$

En donde:

ϕ_i = Fracción del segmento i

x_i = Fracción de peso de i

q_i = Parámetro de área del componente i puro

O_i = Fracción de área del componente i puro

l_i = Constante l para cada componente

a) Cálculo de la fracción de segmento (ϕ_1)

$$\phi_1 = \frac{\sum r_i X_i}{\sum r_j X_j} \quad \text{Ecuación 6.6}$$

$$r_i = \sum V_k R_k \quad \text{Ecuación 6.7}$$

V_k^i = Número de grupos del tipo k en la molécula i

R_k = Volumen de superficie de grupo

b) Cálculo de la fracción de área del componente i (O_i)

$$O_i = \frac{q_i X_i}{\sum q_j X_j} \quad \text{Ecuación 6.8}$$

$$q_i = \sum V_k Q_k \quad \text{Ecuación 6.9}$$

Q_k = Área de superficie de grupo

c) Cálculo de la constante l

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{Ecuación 6.10}$$

3) PARTE RESIDUAL

A) Cálculo del logaritmo natural del coeficiente de actividad residual del componente puro con respecto a los demás.

$$\ln \gamma_1^R = \sum_{k=1}^{NC(II)} V_k (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{\#}) \quad \text{Ecuación 6.11}$$

donde:

Γ_k = Coeficiente de actividad combinatorio del compuesto k en la mezcla.

$\Gamma_k^{\#}$ = Coeficiente de actividad del componente k en el compuesto i puro.

B) Cálculo de la contribución al coeficiente de actividad combinatorio debido a los componentes del compuesto puro.

B.1) Cálculo de parámetros de interacción a_{nm} de acuerdo a la tabla 6.2.

B.2) Cálculo de parámetros de interacción de grupo (ψ_{nm})

$$\psi_{nm} = \exp(-a_{nm}/T) \quad \text{Ecuación 6.12}$$

T (=) K

B.2) Cálculo de la fracción de grupo para los compuestos puros.

$$EX_1^k = NG_1 / NGT \quad \text{Ecuación 6.13}$$

NG₁ = Número de grupos del compuesto i puro

NGT = Número de grupos totales

B.3) Cálculo de la fracción de área de grupo para los compuestos puros.

$$O_{1k} = \frac{EX_1^k Q_k}{\sum_j EX_1^j Q_j} \quad \text{Ecuación 6.14}$$

B.4) Fórmula para la contribución al coeficiente de actividad combinatorio debido a los componentes del compuesto puro.

Ecuación 6.15

$$\ln \Gamma_{c-1, k}^* = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{NG(I)} O_m \psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^{NG(I)} \frac{O_m \psi_{km}}{NG(I) \sum_{n=1}^{NG(I)} O_n \psi_{nm}} \right)$$

C) Cálculo de la contribución al coeficiente de actividad combinatorio debido a la interacción de cada componente de cada compuesto con los componentes de los otros compuestos.

C.1) FRACCION DE GRUPO:

$$MX_k = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot V_k}{\sum_{i=1}^n x_i \sum V_k} \quad \text{Ecuación 6.16}$$

C.2 FRACCION DE AREA DE GRUPO:

$$Q_k = \frac{M_{Xk} \cdot Q_k}{\sum_{k=1}^N M_{Xk} Q_k} \quad \text{Ecuación 6.17}$$

C.2. Cálculo de coeficiente de actividad combinatorio para cada componente de la mezcla.

Ecuación 6.18

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_{n=1}^{NGT} \frac{O_n}{N} \psi_{nk} \right) - \sum_{n=1}^{NGT} \frac{O_n \psi_{kn}}{\sum_{n=1}^{NGT} O_n \psi_{nm}} \right)$$

Ejemplo para explicar el cálculo de velocidades de evaporación del presente programa:

Se tiene un volumen de 10 ml de una mezcla de disolventes acetona-n pentano a 298.15 K, con las siguientes composiciones:

$$X_{\text{masa acetona}} = 0.047$$

$$X_{\text{masa n-pentano}} = 0.953$$

a) Se desea saber los cambios de composición que sufre la mezcla con el paso del tiempo.

b) También se desea saber si esta relación de composiciones es capaz de solubilizar a una resina de polimetil metacrilato (PMMA) "Perpex" de ICI y sino es así que relación de composiciones se necesitaría para solubilizarla.

RESINA DE POLIMETIL METACRILATO (PMMA) "PERPEX" ICI

δ_d	δ_p	δ_h	RP
9.11	5.14	3.67	4.20

Respuesta:

Número de compuestos que se tienen en la mezcla: 2

Volumen de la muestra: 10 ml.

Los siguientes datos se encuentran incluidos en la base de datos del programa:

COMPUESTO	PM	NGT	NGD	GRUPOS		VE	GE
				CH3	CH2		
12 Acetona	58.08	2	2	1	1	6.06	0.787
3in pentano	72.15	5	2	2	3	10.46	0.622

1) Cálculo de la fracción mol:

$$\bar{X} = \frac{X_{masa}/PM_i}{\sum X_{masa}/PM_i} \quad \text{Ecuación 6.20}$$

$$1) \quad \bar{X}_{ac} = \frac{(0.047/58.08)}{((0.047/58.08)+(0.953/72.15))} = 0.0578$$

$$2) \quad \bar{X}_{m-pm} = \frac{(0.953/72.15)}{((0.047/58.08)+(0.953/72.15))} = 0.9422$$

2) METODO UNIFAC PARA EL CALCULO DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Se lee en la base de datos del programa (tabla 6.2)

	GRUPO	R	Q
1	CH3	0.9011	0.848
2	CH2	0.6744	0.540
11	CH3CO	1.6724	1.488

2.1) OBTENCION DE LA PARTE COMBINATORIA

A) Obtención del parámetro volumétrico y de área del componente puro.

$$r_i = \sum V_k R_k \quad \text{Ecuación 6.7}$$

$$q_i = \sum V_k Q_k \quad \text{Ecuación 6.8}$$

$$r_{AC} = (1)(0.9011) + (1)(1.6724) = 2.5735$$

$$r_{n-p} = (2)(0.9011) + (3)(0.6724) = 3.8254$$

$$q_{AC} = (1)(0.8480) + (1)(1.4880) = 2.3360$$

$$q_{n-p} = (2)(0.8480) + (3)(0.5400) = 3.3160$$

B) Cálculo de la fracción del segmento del componente i.

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j} \quad \text{Ecuación 6.6}$$

$$\phi_{ac} = \frac{(2.5735)(0.0470)}{(2.5735)(0.0470) + (3.8254)(0.9530)} = 0.0321$$

$$\phi_{n-p} = \frac{(3.8254)(0.9530)}{(2.5735)(0.0470) + (3.8254)(0.9530)} = 0.9679$$

TABLA 6.2

GRUPO	SUB GRUPO	CLASE DE GRUPO	Rk	Gk	PARAMETROS DE INTERACCION DE COMPUESTOS										
					CH3	CH2	CH	ACH	ACCCH3	CH2CH2OH	CH3CHOH	CHCH2OH	CH3OH	H2O	CH3CO
1	1	CH3	0.9011	0.848	0.00	0.00	0.00	61.13	76.50	697.20	697.20	697.20	697.20	1,318.00	476.40
	2	CH2	0.6744	0.540	0.00	0.00	0.00	61.13	76.50	697.20	697.20	697.20	697.20	1,318.00	476.40
	3	CH	0.4469	0.228	0.00	0.00	0.00	61.13	76.50	697.20	697.20	697.20	697.20	1,318.00	476.40
2	4	ACH	0.5313	0.400	-11.12	-11.12	-11.12	0.00	167.00	637.40	637.40	637.40	637.40	903.80	25.77
	5	ACCCH3	1.2663	0.968	-69.70	-69.70	-69.70	-146.80	0.00	603.30	603.30	603.30	603.30	5,695.00	-52.10
3	6	CH2CH2OH	1.8788	1.664	16.51	16.51	16.51	-50.00	-44.50	0.00	0.00	0.00	0.00	-181.00	23.39
	7	CH3CHOH	1.8780	1.660	16.51	16.51	16.51	-50.00	-44.50	0.00	0.00	0.00	0.00	-181.00	23.39
	8	CHCH2OH	1.6513	1.352	16.51	16.51	16.51	-50.00	-44.50	0.00	0.00	0.00	0.00	-181.00	23.39
	9	CH3OH	1.4312	1.432	16.51	16.51	16.51	-50.00	-44.50	0.00	0.00	0.00	0.00	-181.00	23.39
4	10	H2O	0.9200	1.400	580.60	520.60	580.60	362.30	377.60	289.60	289.60	289.60	289.60	0.00	-280.80
5	11	CH3CO	1.6724	1.488	26.76	26.76	26.76	140.10	365.80	108.70	108.70	108.70	108.70	605.60	0.00
	12	CH2CO	1.4457	1.180	26.76	26.76	26.76	140.10	365.80	108.70	108.70	108.70	108.70	605.60	0.00
	13	CH3COO	1.9031	1.728	114.80	114.80	114.80	85.84	-170.00	249.60	249.60	249.60	249.60	1,135.00	372.20
	14	CH3O	1.1450	1.088	83.36	83.36	83.36	52.13	65.69	339.70	339.70	339.70	339.70	634.20	52.38
	15	CH2O	0.9183	0.780	83.36	83.36	83.36	52.13	65.69	339.70	339.70	339.70	339.70	634.20	52.38
	16	FCR2O	0.9183	1.100	83.36	83.36	83.36	52.13	65.69	339.70	339.70	339.70	339.70	634.20	52.38
	6	17	CH2CL2	2.2564	1.988	36.70	36.70	36.70	288.50	33.61	649.10	649.10	649.10	649.10	826.80
18		CCL3	2.6401	2.184	36.70	36.70	36.70	288.50	33.61	649.10	649.10	649.10	649.10	826.80	552.10
7	19	CH2O2	1.5544	1.248	-32.69	-32.69	-32.69	10.38	-97.05	252.60	252.60	252.60	252.60	614.20	-142.60

OBTENIDO DE LA REF.26

PARAMETROS DE INTERACCION DE COMPUESTOS

GRUPO	SUB GRUPO	CLASE DE GRUPO	CH2CO	CH3COO	CH3O	CH2O	FCO2O	CH2CL2	CCL3	CHNO2
1	1	CH3	476.40	232.10	251.50	251.50	251.50	-24.90	-24.90	661.50
	2	CH2	476.40	232.10	251.50	251.50	251.50	-24.90	-24.90	661.50
	3	CH	476.40	232.10	251.50	251.50	251.50	-24.90	-24.90	661.50
2	4	ACH	25.77	5.99	32.14	32.14	32.14	-231.90	-231.90	168.10
	5	ACCN3	-52.10	5,688.00	213.10	213.10	213.10	-12.14	-12.14	3,629.00
3	6	CH2CH2OH	23.39	-10.72	-180.60	-180.60	-180.60	-139.40	-139.40	75.14
	7	CH3CH2OH	23.39	-10.72	-180.60	-180.60	-180.60	-139.40	-139.40	75.14
	8	CHCH2OH	23.39	-10.72	-180.60	-180.60	-180.60	-139.40	-139.40	75.14
	9	CH3OH	23.39	-10.72	-180.60	-180.60	-180.60	-139.40	-139.40	75.14
4	10	H2O	-280.80	-455.40	-400.60	-400.60	-400.60	353.70	353.70	-19.40
5	11	CH3CO	0.00	-213.70	5.20	5.20	5.20	-354.60	-354.60	-354.60
	12	CH2CO	0.00	-213.70	5.20	5.20	5.20	-354.60	-354.60	-354.60
	13	CH3COO	372.00	0.00	-235.70	-235.70	-235.70	-209.70	-209.70	0.00
	14	CH3O	52.33	461.30	0.00	0.00	0.00	-154.30	-154.30	95.18
	15	CH2O	52.33	461.30	0.00	0.00	0.00	-154.30	-154.30	95.18
	16	FCO2O	52.33	461.30	0.00	0.00	0.00	-154.30	-154.30	95.18
6	17	CH2CL2	552.10	176.50	- 20.93	- 20.93	- 20.93	0.00	0.00	0.00
	18	CCL3	552.10	176.50	- 20.93	- 20.93	- 20.93	0.00	0.00	0.00
7	19	CHNO2	-142.60	-----	- 94.49	-94.49	- 94.49	0.00	0.00	0.00

C) Fórmula para el cálculo de la fracción de área del componente i:

$$O_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j} \quad \text{Ecuación 6.8}$$

$$O_{ac} = \frac{(2.336)(0.047)}{(2.336)(0.047) + (3.316)(0.853)} = 0.0336$$

$$O_{n-p} = \frac{(3.316)(0.953)}{(2.336)(0.047) + (3.316)(0.953)} = 0.9664$$

D) Cálculo de la constante l

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{Ecuación 6.10}$$

$$l_{ac} = 5(2.5735 - 2.336) - (2.5735 - 1) = -0.3860$$

$$l_{n-p} = 5(3.8254 - 3.316) - (3.8254 - 1) = -0.2784$$

E) Cálculo del logaritmo del coeficiente de actividad combinatorial del componente i.

Ecuación 6.11

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 5 q_i \ln \frac{O}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j l_j$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{acetona}}^c &= \ln \left(\frac{0.0321}{0.0470} \right) + 5(2.336) \ln \left(\frac{0.0336}{0.0321} \right) - 0.3860 - \\ & \quad \left(\left(\frac{0.0321}{0.0470} \right) \{ (0.047)(-0.3860) + (0.953)(-0.2784) \} \right) \\ &= -0.0505 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{n-pen}^c &= \ln \left(\frac{0.9679}{0.9530} \right) + 5(3.316) \ln \left(\frac{0.9664}{0.9679} \right) - 0.2784 - \\ & \quad \left(\left(\frac{0.9679}{0.9530} \right) \{ (0.047)(-0.3860) + (0.953)(-0.2784) \} \right) \\ &= 6.7 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

2.2) OBTENCION DE LA PARTE RESIDUAL

En base a los diferentes grupos que se tienen se hace una matriz cuadrada.

	Bm			
	1	11	1	2
1	0	476.4	0	0
11	26.76	0	26.76	26.76
1	0	476.4	0	0
2	0	476.4	0	0

A) Parámetros de interacción de grupos a temperatura ambiente

$$\Psi_{mn} = \exp(-a_{mn}/T) \quad \text{Ecuación 6.12}$$

$$\Psi_{1-1} = \Psi_{1-2} = \Psi_{2-1} = \Psi_{2-2} = \Psi_{11-11} = \exp(-0/298.15) = 1$$

$$\Psi_{1-11} = \exp(-476.4/298.15) = \exp(-476.4/298.15) = 0.2023$$

$$\Psi_{11-1} = \Psi_{11-2} = \exp(-26.76/298.15) = 0.9142$$

B) Cálculo de la fracción de grupo para los compuestos puros:

$$EX_1^x = NG_1/NGT \quad \text{Ecuación 6.13}$$

$$EXC-1,1 = -\frac{1}{2}$$

$$EXC-2,1 = \frac{2}{5}$$

$$EXC-1,11 = -\frac{1}{2}$$

$$EXC-2,2 = \frac{3}{5}$$

C) Cálculo de la fracción de área de grupo para los compuestos puros

$$O_{C-1,k} = \frac{EX_k^k Q_k^k}{\sum_{j=1}^{NG(I)} EX_j^k Q_j^k} \quad \text{Ecuación 6.14}$$

$$O_{AC,1} = \frac{1/2(0.848)}{1/2(0.848) + 1/2(1.488)} = 0.3630$$

$$O_{AC,11} = \frac{1/2(1.488)}{1/2(0.848) + 1/2(1.488)} = 0.6370$$

$$O_{N-P,1} = 0.5115$$

$$O_{N-P,2} = 0.4885$$

D) Cálculo de la contribución al coeficiente de actividad combinatorio debido a los componentes del compuesto puro.

Ecuación 6.18

$$\ln \Gamma_{C-1,k}^{NG(I)} = Q_k (1 - \ln(\sum_{n=1}^{NG(I)} O_n \psi_{nk})) - \sum_{n=1}^{NG(I)} \frac{O_n \psi_{nk}}{\sum_{n=1}^{NG(I)} O_n \psi_{nk}}$$

$$\ln \Gamma_{C1,1} = Q_{1A} (1 - \ln(O_{1A} \psi_{1A,1A} + O_{8A} \psi_{8A,1A})) - \left(\frac{O_{1A} \psi_{1A,1A}}{O_{1A} \psi_{1A,1A} + O_{8A} \psi_{8A,1A}} + \frac{O_{8A} \psi_{1A,8A}}{O_{1A} \psi_{1A,8A} + O_{8A} \psi_{8A,1A}} \right)$$

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_{AC-1,1} &= 0.848 (1 - \ln((0.3630)(1) + (0.6370)(0.9142))) \\ &\quad - \left(\frac{0.3630(1)}{0.3630(1) + 0.6370(0.9142)} + \frac{0.6370(0.2023)}{0.3630(0.2023) + 0.6370(1)} \right) \\ &= 0.4162 \end{aligned}$$

$$\ln \Gamma_{AC, 11} = 1.488 (1 - \ln((0.3630)(0.2023) + (0.6370)(1))) -$$

$$\left(\frac{(0.3630)(0.9142)}{(0.3630)(1) + 0.6370(0.9142)} \right) + \left(\frac{(0.6370)(1)}{(0.3630)(0.2023) + (0.6370)(1)} \right)$$

$$= 0.1402$$

Para el n-pentano

$$\ln \Gamma_{N-P, 1A} = \ln \Gamma_{N-P, 1B} = 0$$

E) Cálculo de coeficiente de actividad combinatorio para cada componente de la mezcla.

E.1) Cálculo de fracción de grupo

$$MX_k = \frac{\sum_{l=1}^n X_l (V_k)}{\sum_{l=1}^n X_l \sum_{j=1}^n V_k} \quad \text{Ecuación 6.16}$$

$$MX_1 = \frac{0.047(1) + 0.953(2)}{0.047(2) + 0.953(5)} = 0.4019$$

$$MX_2 = \frac{0.953(3)}{0.047(2) + 0.953(5)} = 0.5884$$

$$MX_{11} = \frac{0.047(1)}{0.047(2) + 0.953(5)} = 0.0097$$

E.2) Cálculo de la fracción de área de grupo:

$$O_k = \frac{MX_k \cdot Q_k}{\sum_{k=1}^n MX_k \cdot Q_k} \quad \text{Ecuación 6.17}$$

$$O_1 = \frac{(0.4019)(0.8480)}{(0.4019)(0.8480) + (0.5884)(0.5400) + 0.0097(1.4880)} = 0.5064$$

$$O_2 = \frac{(0.5884)(0.5400)}{(0.4019)(0.8480) + (0.5884)(0.5400) + 0.0097(1.4880)} = 0.4722$$

$$O_{11} = \frac{(0.0097)(1.4880)}{(0.4019)(0.8480) + (0.5884)(0.5400) + 0.0097(1.4880)} = 0.0214$$

Ecuación 6.18

$$\ln \Gamma_K = Q_K \left(1 - \ln \left(\sum_{H=1}^{NGT} O_H \psi_{Hk} \right) - \sum_{H=1}^{NGT} \frac{O_H \psi_{Hk}}{\sum_{H=1}^{NGT} O_H \psi_{Hk}} \right)$$

$$\ln \Gamma_1 = 0.848(1 - \ln((0.5064)(1) + 0.4722(1) + 0.0214(0.9142))) -$$

$$\left(\frac{0.5064(1)}{0.5064(1) + 0.4722(1) + 0.0214(0.9142)} \right) +$$

$$\left(\frac{0.4722(1)}{0.5064(1) + 0.4722(1) + 0.0214(0.9142)} \right) +$$

$$\left(\frac{0.0214(0.2023)}{0.5064(0.2023) + 0.4722(0.2023) + 0.0214(1)} \right) = 1.44226 \approx 10^{-3}$$

$$\ln \Gamma_2 = 9.1842 \approx 10^{-4}$$

$$\ln \Gamma_{11} = 2.2665$$

E.3) Cálculo del logaritmo natural del coeficiente de actividad residual del componente puro con respecto a los demás componentes.

$$\ln \gamma_1^R = \sum_{K=1}^{NG(I)} V_K (\ln \Gamma_K - \ln \Gamma_K^0)$$

Ecuación 6.11

$$\ln \gamma_{AC}^R = 1(0.0014 - 0.4162) + 1(2.2665 - 0.1402)$$

$$\ln \gamma_{AC}^R = 1.7241$$

$$\ln \gamma_{n-p}^R = 5.6398 \approx 10^{-3}$$

3) Cálculo del coeficiente de actividad total

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad \text{Ecuación 6.4}$$

COMBINATORIA RESIDUAL

$$\ln \gamma_{AC} = 1.7241 - 0.0505 = 1.6736$$

$$\gamma_{AC} = 5.3300$$

$$\gamma_{n-p} = 1.0055$$

4. CALCULO DE VELOCIDADES DE EVAPORACION

$$r_i(t) = \sum r_i^0 = 0.078 = \gamma_i(t) \cdot X_i(t) \quad \text{Ecuación 6.1}$$

AL TIEMPO = 1 MINUTO

Tomando como base inicial las composiciones iniciales dadas en el problema.

$$\text{acetona} = (6.050)(0.078 \text{ g/min})(5.250)(0.047) = 0.1166 \text{ g/min}$$

$$\text{n-pentano} = (10.46)(0.078 \text{ g/min})(1.005)(0.953) = 0.7814 \text{ g/min}$$

$$\text{MASA TOTAL EVAPORADA EN EL PRIMER MINUTO} \quad \frac{\quad}{\quad} = 0.898 \text{ g}$$

4.1 Fracción vaporizada en el tiempo (t):

$$Y_i = \frac{r_i(t)}{r_{\text{total}}} \quad \text{Ecuación 6.21}$$

4.2 VOLUMEN DE MUESTRA 10 ml.

4.3 DENSIDAD DE LA MEZCLA

$$\text{DENSID} = \frac{1}{\sum \frac{X_{\text{masa}}}{\text{dens.}}} = \frac{1}{\left(\frac{0.047}{0.787} + \frac{0.953}{0.622}\right)} = 0.6282 \text{ g/ml}$$

$$4.4 \text{ Masa total} = 10 \text{ ml} \cdot (0.6282 \text{ g/ml}) = 6.2820 \text{ g}$$

$$4.5 \text{ BALANCE GLOBAL} \quad L + V = M_t$$

4.6 BALANCE POR COMPONENTES

$$\text{Acetona} \quad X_{i+1a} L + Y_{i+1a} V = X_{ia} M_t$$

$$\text{n-pentano} \quad X_{i+1n-p} L + Y_{i+1n-p} V = X_{in-p} M_t$$

$$r_{\text{acetona}} = (6.060)(0.078 \text{ g/min})(5.250)(0.047) = 0.1166 \text{ g/min}$$

$$r_{\text{n-pentano}} = (10.46)(0.078 \text{ g/min})(1.005)(0.953) = 0.7814 \text{ g/min}$$

$$\text{MASA TOTAL EVAPORADA EN EL PRIMER MINUTO} \quad \frac{\text{-----}}{0.898 \text{ g}}$$

4.7 FRACCION DE VAPOR DESPUES DE 1 MINUTO

$$Y_{\text{ACETONA}} = 0.1166/0.898 = 0.13\%$$

$$Y_{\text{N-PENTANO}} = 0.7814/0.898 = 0.87\%$$

4.8 LIQUIDO REMANENTE:

$$L = 6.280 - 0.898 = 5.382 \text{ g}$$

4.9 FRACCION MASA DE ACETONA AL TIEMPO (1MINUTO)

$$X_{i+1}(5.38g) + (0.13)(0.898g) = (0.047)(6.28g)$$

$$X_{i+1} = \frac{(0.047)(6.28g) - (0.13)(0.898g)}{5.382g} = 0.033$$

FRACCION MASA DEL N-PENTANO AL TIEMPO (1 MINUTO)

$$X_{i+1} = \frac{(0.953)(6.28g) - (0.87)(0.898g)}{5.382g} = 0.967$$

NOTA: Estas composiciones sirven de base para el cálculo de la nueva velocidad de evaporación.

5.1 CALCULO DE PARAMETROS DE SOLUBILIDAD

$$\delta_p = \sum X_v \delta_{ip} \quad \text{Ecuación 6.22}$$

$$\delta_h = \sum X_v \delta_{ih} \quad \text{Ecuación 6.23}$$

$$\delta_d = \sum X_v \delta_{id} \quad \text{Ecuación 6.24}$$

5.2 CALCULO DE LA FRACCION VOLUMETRICA

$$X_{v1} = \frac{X_{masa}/\rho_1}{\sum X_{masa}/\rho_1} \quad \text{Ecuación 6.25}$$

FRACCION VOLUMETRICA DE LA ACETONA

$$X_{iac} = \frac{(0.047)/(0.787 \text{ g/ml})}{(0.047)/(0.787) + (0.953/0.622)} = 0.0375$$

FRACCION VOLUMETRICA DEL N-PENTANO

$$X_{i \text{ n-p}} = \frac{(0.953)/(0.622 \text{ g/ml})}{(0.047)/(0.787) + (0.953/0.622)} = 0.9625$$

DE BASE DE DATOS:

	PST	PSD	PSP	PSH
ACETONA	9.8	7.6	5.1	3.4
N-PENTANO	7.1	7.1	0.0	0.0

5.3 Cálculo de parámetros de solubilidad de la mezcla de disolventes:

$$\delta_d = (0.0375)(7.6) + (0.9625)(7.1) = 7.1190$$

$$\delta_p = (0.0375)(5.1) + (0.9625)(0.0) = 0.1913$$

$$\delta_h = (0.0375)(3.4) + (0.9625)(0.0) = 0.1275$$

DE DATOS DEL PROBLEMA:

	PSD	PSP	PSH	RP
RESINA PMMA	9.11	5.14	3.67	4.20

5.4 CALCULO DE RADIO DE INTERACCION DE LA MEZCLA:

Ecuación 6.26

$$R_s = (4(\delta_o - \delta_d)^2 + (\delta_{po} - \delta_p)^2 + (\delta_{ho} - \delta_h)^2)^{1/2}$$

$$R_s = (4(9.11 - 7.12)^2 + (5.14 - 0.19)^2 + (3.67 - 0.13)^2)^{1/2}$$

$$R_s = 7.27$$

$$\xi = R_0^2 - R_m^2$$

Ecuación 6.27

Donde:

ξ_m = Poder disolvente

R_0 = Radio de interacción de la resina

R_m = Radio de interacción de la mezcla de disolventes

$$\xi = (4.20)^2 - (7.27)^2 < 0 \text{ NO DISUELVE LA RESINA}$$

ϕ_v		PSD	PSP	PSH
0.7	ACETONA	5.32	3.57	2.38
0.3	N-PENTANO	2.13	0.00	0.00
		7.45	3.57	2.38

$$R_s = (4(9.11 - 7.45)^2 + (5.14 - 3.57)^2 + (3.67 - 1.7)^2)^{1/2}$$

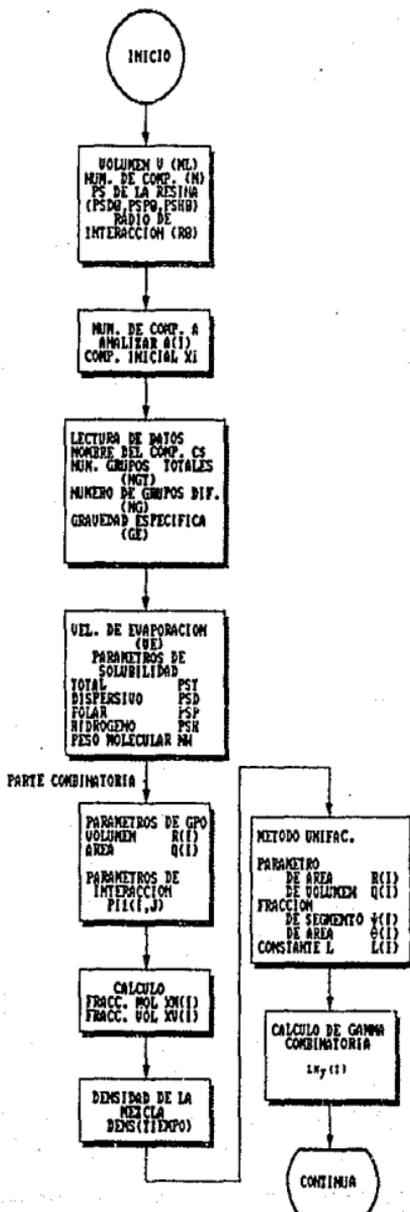
$$R_s = 3.89$$

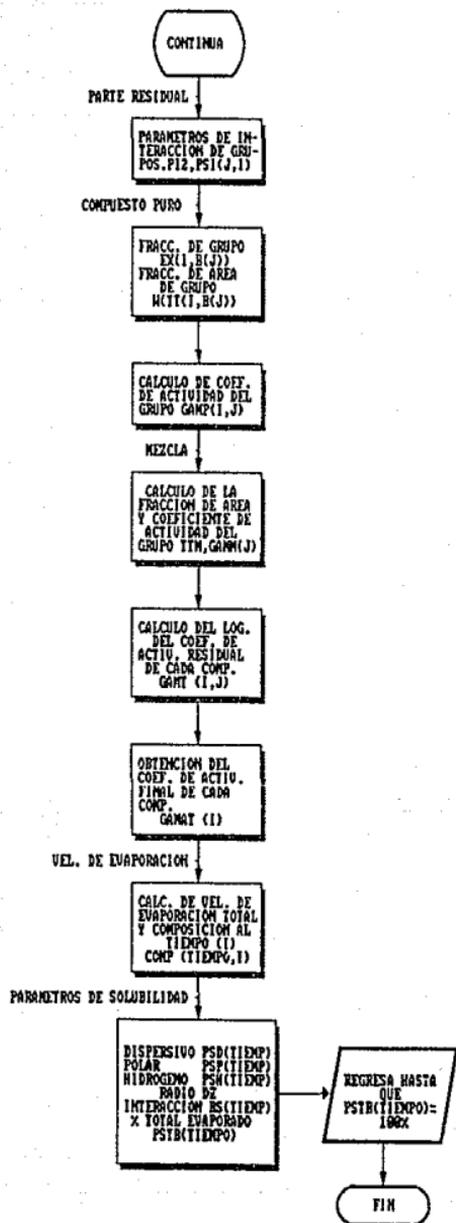
$$\frac{\xi_m}{C} = (4.20)^2 - (3.89)^2 > 0$$

DISUELVE LA RESINA

**6.4 LISTADO DEL PROGRAMA PARA CALCULAR
PARAMETROS DE SOLUBILIDAD Y VELOCIDADES
DE EVAPORACION EN BASIC**

DIAGRAMA DE BLOQUES





```

1 color 9:cls:for k1=1 to 22:for k2=1 to
80:print"y";:next:next:locate 6,15:COLOR 12:
print"PROGRAMA PARA EL CALCULO DE VELOCIDADES DE
EVAPORACION ":LOCATE 7,15:
PRINT" Y PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE DISOLVENTES
EMPLEADOS ":LOCATE 8,15:COLOR 12:
PRINT" EN LA INDUSTRIA DE PINTURAS
":LOCATE 15,15:COLOR 7:

PRINT" SANDRA GARCIA MORANT 1
9 9 2":LOCATE 20,28:COLOR 11:
INPUT"TECLEE ENTER PARA CONTINUAR";K3
10 cls
11 OPEN "GRAFICA.WPS" FOR OUTPUT AS #1
15 COLOR 9:FOR K1=1 TO 22:FOR K2=1 TO
80:PRINT"y";:NEXT:NEXT:COLOR 11
20 LOCATE 6,8:INPUT " CUANTOS COMPUESTOS
TIENES EN LA MEZCLA "N
25 REM LA TEMPERATURA A LA QUE SE VA A EVALUAR EL SISTEMA
(K)
26 LOCATE 7,8:INPUT " CUAL ES EL VOLUMEN DE LA
MUESTRA QUE TIENES (ml) "VOLS
27 LOCATE 8,8:INPUT " CON QUE RESINA VAS A
TRABAJAR "RES$
28 LOCATE 9,8:INPUT "CUALES SON SUS PARAMETROS DE
SOLUBILIDAD PSDo, PSPo, PSHo";PSDo, PSPo, PSHo
29 LOCATE 10,8:INPUT " CUAL ES EL RADIO DE
INTERACCION DE LA RESINA "Ro
30 TT=298.15
32 CLS:COLOR 10:LOCATE 1,15:PRINT"TABLA DE COMPUESTOS QUE
SE VAN A MANEJAR EN LA MEZCLA"
40 LOCATE 2,5:PRINT "1. Acetato de Amilo
19. Cloruro de Metileno
50 LOCATE 3,5:PRINT "2. Acetato de Etilenglicol
20. Diisobutil Cetona
60 LOCATE 4,5:PRINT "3. Acetato de Etilenglicol étil éter
21. Etilenglicol Butil Eter
70 LOCATE 5,5:PRINT "4. Acetato de Etilo
22. Etilenglicol Etil Eter
80 LOCATE 6,5:PRINT "5. Acetato de Isobutilo
23. Benceno

100 LOCATE 7,5:PRINT "6. Acetato de Isopropilo
24. Isobutil Isobutirato

```

```

110 LOCATE 8,5:PRINT "7. Acetato de Metil Amil
25. Metil Etil Cetona
120 LOCATE 9,5:PRINT "8. Acetato de Metilo
26. Metil Isoamil Cetona
130 LOCATE 10,5:PRINT "9. Acetato de n-butilo
27. Metil Isobutil Cetona
140 LOCATE 11,5:PRINT "10. Acetato de n-propilo
28. Metil n-amil Cetona
150 LOCATE 12,5:PRINT "11. Acetato de Propilenglicol
Metil 29. Metil n-Propil Cetona
160 LOCATE 13,5:print " Eter
170 LOCATE 14,5:PRINT "12. Acetona
30. 2-Nitropropano
180 LOCATE 15,5:PRINT "13. Alcohol Butilico Sec.
31. n-Pentano
190 LOCATE 16,5:PRINT "14. Alcohol Isobutilico
32 Propilenglicol Butil Eter
200 LOCATE 17,5:PRINT "15. Alcohol Isopropilico
33. Propilenglicol Metil Eter
210 LOCATE 18,5:PRINT "16. Alcohol Metilico
34. Propilenglicol Propil Eter
220 LOCATE 19,5:PRINT "17. Alcohol n-Butilico
35. Tetrahidrofurano
230 LOCATE 20,5:PRINT "18. Alcohol n-Propilico
36. Toluano
240 LOCATE 21,5:PRINT "
37. 1,1,1 Tricloroetano
250 LOCATE 22,5:PRINT "
38. Xileno
251 COLOR 14:LOCATE 24,15:PRINT"ANOTE EL NUM. DE LOS
COMPUESTOS QUE VA A UTILIZAR":LOCATE 25,26:INPUT"TECLEE
ENTER PARA CONTINUAR";REQ
255 DIM
A(N),X(N),NC(19,38),GE(30),PST(30),PSD(100),PSP(100),PSH(
100),COMP(100,30),VE(30),MW(30),L(30),R(19),Q(19),VR(N),Y
(N),FI(N),TE(N),PI1(19,19),PSI(38,38),WTT(30,30),EX(30,30
),QQ(30,30),PI2(30,30),B(30),WW(30),BW(30,30)
256 DIM
BW1(30,30),BW2(30,30),ZA(30,30),C(30,30),GAMP(100,100),MX
(30,30),BWM(30),BWM(30),BW2M(30),ZAM(30),CM(30),GAMM(30
),GAMT(30),GAMAT(30),RS(100),PSTB(100),DENS(100),LL(100),M
V(100),YY(100)
257 CLS:COLOR 12:FOR K1=1 TO 22:FOR K2=1 TO
80:PRINT"A";:NEXT:NEXT:COLOR 14:LOCATE 6,10:PRINT" D A T
O S "
258 VETA=0

```

```

259 H=8:H1=9
260 FOR I=1 TO N
270 LOCATE H,10: PRINT "CUAL ES EL NUMERO DEL
COMPUESTO";I;"CON EL QUE VAS A TRABAJAR";:INPUT A(I)
280 LOCATE H1,10:PRINT "          CUAL ES SU
COMPOSICION INICIAL          ";:INPUT X(I)
281 H=H+2:H1=H1+2
285 NG(I)=0:VE(I)=0:NGT(I)=0:VETA=0
286 FOR J=1 TO 19:NC(J,I)=0:NEXT J
287 GE(I)=0:PST(I)=0:PSD(I)=0
288 PSP(I)=0:PSH(I)=0
290 LL=A(I)
300 GOSUB 3000
310
C$(I)=C$:NGT(I)=NGT:NG(I)=NG:VE(I)=VE:NC(1,I)=CH3:NC(2,I)
=CH2:NC(3,I)=CH:NC(4,I)=ACH
320
NC(5,I)=ACCH3:NC(6,I)=CH2CH2OH:NC(7,I)=CH3CHOH:NC(8,I)=CH
CH2OH:NC(9,I)=CH3OH
330
NC(10,I)=H2O:NC(11,I)=CH3CO:NC(12,I)=CH2CO:NC(13,I)=CH3CO
O:NC(14,I)=CH3O
340
NC(15,I)=CH2O:NC(16,I)=FCH2O:NC(17,I)=CH2Cl2:NC(18,I)=CCl
3:NC(19,I)=CHNO2
350
VE(I)=VE:GE(I)=GE:PST(I)=PST:PSD(I)=PSD:PSP(I)=PSP:PSH(I)
=PSH:MW(I)=MW
351
CH3=0:CH2=0:CH=0:ACH=0:ACCH3=0:CH2CH2OH=0:CH3CHOH=0:CHCH2
OH=0:CH3OH=0:H2O=0
352
CH3CO=0:CH2CO=0:CH3COO=0:CH3O=0:CH2O=0:FCH2O=0:CH2Cl2=0:C
Cl3=0:CHNO2=0:MW=0
353 NEXT I:TIEMPO=0:HHH=10
360 GOSUB 7000:CLS: color 9:PRINT STRING$(80,219):for
k1=2 to 4:LOCATE k1,1:print"y":LOCATE
k1,80:PRINT"y";:next:PRINT STRING$(80,219);:locate
3,35:COLOR 14:PRINT"RESULTADOS"
361 TIEMPO=TIEMPO+1
363 FOR I=1 TO N
364 FOR J=1 TO 19
366 VR(I)=VR(I) + (NC(J,I) * R(J))
368 Y(I)=Y(I) + (NC(J,I) * Q(J))
370 NEXT J
372 NEXT I

```

```

374 REM "CALCULO DE LA FRACCION MOL"
375 XMT=0:FOR I=1 TO N
376 XMT=(X(I)/MW(I))+XMT
378 NEXT I
380 FOR I=1 TO N
382 XM(I)=(X(I)/MW(I))/XMT
384 NEXT I
386 REM "CALCULO DE LA FRACCION VOLUMETRICA"
388 XVT=0:FOR I=1 TO N
390 XVT=(X(I)/GE(I))+ XVT
392 NEXT I
393 FOR I=1 TO N
394 XV(I)=(X(I)/GE(I))/XVT
395 NEXT I
396 REM "DENSIDAD DE LA MEZCLA"
397 DM=0
398 FOR I=1 TO N
399 DM=(X(I)/GE(I)) + DM
400 NEXT I
410 DENS=1/DM:DENS(TIEMPO)=DENS
412 IF TIEMPO=1 THEN MASTOT=DENS*VOLS
414 REM "CALCULO DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD POR EL
METODO UNIFAC"
440 T=0:U=0 :CU=0
450 FOR J=1 TO N
460 T=T + VR(J)*X(J)
470 CU=CU + Y(J)*X(J)
480 NEXT J
482 L=0 :AA=0 :FOR I=1 TO N:FI(I)=0:TE(I)=0:L(I)=0:NEXT I
485 FOR I=1 TO N
490 FI(I)=VR(I)*X(I)/T
500 TE(I)=Y(I)*X(I)/CU
510 L(I)=(5 *(VR(I)-Y(I)))-(VR(I)-1)
520 L=L(I)*X(I) + L
530 NEXT I
531 FOR I=1 TO N
535 AA=LOG(FI(I)/X(I)):BB=5*Y(I)*LOG(TE(I)/FI(I))
536 LGC(I)= AA + BB + L(I) - ((FI(I)/X(I))*L)
550 NEXT I
560 W=0:FOR I=1 TO N:W=W + NG(I):NEXT I:K=1
590 FOR I=1 TO N
600 FOR J=1 TO 19
610 IF NC(J,I) > 0 THEN B(K)=J:K=K +1
620 NEXT J
630 NEXT I
640 FOR I=1 TO W

```

```

650 FOR J=1 TO W
660 PI2(J,I)=PI1(B(J),B(I))
665 PSI(J,I)= EXP (-(PI2(J,I)/TT))
670 NEXT J
680 NEXT I
690 REM "CALCULOS PARA EL COMPUESTO PURO"
700 H=1: U=NG(1):FOR I=1 TO N:WW(I)=0:NEXT I
710 FOR I=1 TO N
715 IF I>1 THEN U=NG(I)+H-1
720 FOR J=H TO U
730 EX(I,B(J))=NC(B(J),I)/NGT(I)
740 QQ(I,B(J))=EX(I,B(J))* Q(B(J))
745 WW(I)=QQ(I,B(J)) + WW(I)
750 NEXT J
760 H=H + NG(I)
780 NEXT I
785 H=1:U=NG(1):FF=1:FFG=NG(1):HH=1:FGG=NG(1)
790 FOR I=1 TO N
792 IF I>1 THEN U=NG(I)+H-1
793 FOR J=H TO U
794 WTT(I,B(J))=(EX(I,B(J)) * Q(B(J)))/WW(I)
795 BW(I,J)=0:BW1(I,J)=0:BW2(I,J)=0:ZA(I,J)=0
796 NEXT J
797 H=H +NG(I)
798 NEXT I
799 H=1:U=NG(1):FF=1:FFG=NG(1):HH=1:FGG=NG(1)
800 FOR I=1 to N: IF I>1 THEN U=NG(I)+H-1:IF I>1 THEN
FFG=NG(I) + FF-1:FGG=NG(I)+HH
810 FOR J=H TO U
850 FOR K=FF TO FFG
870 BW(I,J)=WTT(I,B(K)) * PSI(K,J) + BW(I,J)
880 BW1(I,J)=WTT(I,B(K)) * PSI (J,K): BW2(I,J)=0
900 FOR L=HH TO FGG
920 BW2(I,J)=(WTT(I,B(L))*PSI(L,K)) + BW2(I,J)
930 NEXT L
935 ZA(I,J)=(BW1(I,J)/BW2(I,J)) + ZA(I,J)
936 NEXT K
940 C(I,J)= LOG (BW(I,J))
950 GAMP(I,J)=Q(B(J)) *(1-C(I,J)-ZA(I,J))
980 NEXT J:H=H+NG(I):FF=FF+NG(I):HH=HH + NG(I)
990 NEXT I
992 MXT=0:FOR I=1 TO N:MXT=X(I)*(NGT(I))+MXT: NEXT I
994 H=1:U=NG(1):FOR I=1 TO N:IF I>1 THEN U=NG(I)+H-1
995 FOR J=H TO U:MX(I,B(J))=(X(I)*NC(B(J),I))/MXT:NEXT J
996 H=H+NG(I):NEXT I
997 TTT=0:H=1:U=NG(1)

```

```

998 FOR I=1 TO N: IF I>1 THEN U=NG(I)+H-1
999 FOR J=H TO U
1000 TTT=MX(I,B(J))*Q(B(J))+TTT:NEXT J:H=H+NG(I):NEXT I
1100 H=1:U=NG(1):HH=H+1:UU=NG(1)
1200 FOR I=1 TO N
1300 IF I>1 THEN U=NG(I)+H-1
1350 GAMT(I)=0
1400 FOR J=H TO U
1500 TTM(J)=MX(I,B(J))*Q(B(J))/TTT
1600 NEXT J
1620 GAMT(I)=0
1700 H=H + NG(I): NEXT I
1720 FOR J=1 TO W: BWM(J)=0: BW1M(J)=0: ZAM(J)=0: NEXT J
1890 FOR J=1 TO W
1900 FOR K=1 TO W
1910 BWM(J)=TTM(K)*PSI(K,J) + BWM(J)
1920 BW1M(J)=TTM(K)*PSI(J,K): BW2M(J)=0
1930 FOR L=1 TO W
1932 BW2M(J)=TTM(L)*PSI(L,K) + BW2M(J)
1934 NEXT L
1935 ZAM(J)=(BW1M(J)/BW2M(J)) + ZAM(J)
1936 NEXT K
1937 CM(J)=LOG(BWM(J))
1938 GAMM(J)=Q(B(J))*(1-CM(J)-ZAM(J))
1940 NEXT J
1950 FOR I=1 TO W
1960 FOR J=I+1 TO W
1970 IF B(I)=B(J) THEN GAMM(J)=GAMM(I)
1980 NEXT J
1981 NEXT I
1982 H=1:U=NG(1)
1983 FOR I=1 to N
1984 IF I>1 THEN U=NG(I)+H-1
1985 FOR J=H TO U
1986 GAMT(I)=NC(B(J),I)*(GAMM(J)-GAMP(I,J)) + GAMT(I)
1988 NEXT J
1989 H=H+NG(I)
1990 NEXT I
1995 XMT=0:VET=0
2000 FOR I=1 to N: GAMAT(I)=EXP (GAMT (I)+LGC (I)):NEXT I
2010 XX=0
2100 REM "CALCULOS DE VELOCIDADES DE EVAPORACION"
2200 FOR I=1 TO N
2210 VET=(VE(I)*0.078*GAMAT(I)*X(I)) + VET
2220 NEXT I
2229 VETA=VETA + VET

```

```

2230 FOR I=1 TO N: MV(I)=0: YY(I)=0: XN(I)=0: NEXT I
2235 FOR I=1 TO N
2240 MV(I)=(VE(I)*GAMAT(I)*X(I)*0.078/VET)
2242 IF X(I)<0 THEN X(I)=0
2245 COMP(TIEMPO,I)=X(I)
2250 NEXT I
2252 LL(TIEMPO)=MASTOT-VET
2253 FOR I=1 TO N: XN(I)={(MASTOT*X(I))-
(MV(I)*VET)}/LL(TIEMPO): X(I)=XN(I)
2254 IF XN(I) < 0 THEN XN(I)=0
2255 NEXT I
2260 PSD=0: PSP=0: PSH=0
2263 FOR I=1 TO N: PSD=(XV(I)*PSD(I))+PSD: NEXT I
2264 FOR I=1 TO N: PSP=(XV(I)*PSP(I))+PSP: NEXT I
2265 FOR I=1 TO N: PSH=(XV(I)*PSH(I))+PSH: NEXT I
2266 PSD(TIEMPO)=PSD: PSP(TIEMPO)=PSP: PSH(TIEMPO)=PSH
2269 REM "CALCULO DE RADIO DE INTERACCION"
2270 RS(TIEMPO)=(4*(PSD0-PSD(TIEMPO))^2 + (PSP0-
PSP(TIEMPO))^2 + (PSH0-PSH(TIEMPO))^2)^(1/2)
2271 PSTB(TIEMPO)=(VETA/MASTOT)*100
2274 IF (VETA/MASTOT)*100 >=100 THEN 2293
2275 MASTOT=LL(TIEMPO)
2276 LOCATE 8,7:PRINT" TIEMPO [MIN]          PSD    PSP
PSH    RS    DENSIDAD(g/cm3)    %EVAP."
2277 LOCATE 9,7:PRINT "-----"
"-----"
2278 IF HHH>20 THEN 2279 ELSE 2280
2279 HHH=10:LOCATE 22,45:BEEP:INPUT"TECLEE ENTER PARA
CONTINUAR":HUZI:CLS:color 9:PRINT STRING$(80,219):for
kl=2 to 4:LOCATE kl,1:print"y":LOCATE
kl,80:PRINT"y":;next:PRINT STRING$(80,219);:locate
3,35:COLOR 14:PRINT"RESULTADOS"
LOCATE 8,7:PRINT" TIEMPO [MIN]          PSD    PSP
PSH    RS    DENSIDAD(g/cm3)    %EVAP."
LOCATE 9,7:PRINT "-----"
"-----"
2280 LOCATE HHH,15
2287 PRINT TAB(10) USING"###.###":TIEMPO;
2289 PRINT TAB(27) USING"###.###":PSD(TIEMPO);:PRINT
TAB(33) USING"###.###":PSP(TIEMPO);:PRINT TAB(39)
USING"###.###":PSH(TIEMPO);
2290 PRINT TAB(47) USING"###.###":RS(TIEMPO);:PRINT TAB(59)
USING"###.###":DENS(TIEMPO);:PRINT TAB(71)
USING"###.###":PSTB(TIEMPO)
2291 HHH=HHH+1
2292 TFINAL=TIEMPO:GOTO 361

```

```

2293 LOCATE 22,25::BEEP:BEEP:INPUT"90% DE EVAPORACION,
TECLEE ENTER PARA CONTINUAR";HUZI:CLS :color 9:PRINT
STRING$ (80,219):for k1=2 to 4:LOCATE
K1,1:print"y":LOCATE K1,80:PRINT"y";:next:PRINT STRING$
(80,219)::locate 3,35:COLOR 14
PRINT"RESULTADOS"
2294 GOTO 10000
3000 IF LL=1 THEN C$="ACETATO DE
AMILO":NGT=6:NG=3:CH3COO=1:CH3=1:CH2=4:VE=0.4:GE=0.872:PS
T=9.0:PSD=7.9:PSP=1.0:PSH=4.2:MW=84.90
3100 IF LL=2 THEN C$="ACETATO DE ETILENGLICOL BUTIL
ETER":NGT=7:NG=4:CH3COO=1:CH3=1:CH2=4:CH2O=1:VE=0.03:GE=0
.938:PST=10.3:PSD=8.6:PSP=3.0:PSH=4:MW=160.21
3200 IF LL=3 THEN C$="ACETATO DE ETILENGLICOL ETIL
ETER":NGT=5:NG=4:CH3COO=1:CH3=1:CH2=4:CH2O=1:VE=0.19:GE=0
.971:PST=9.6:PSD=7.8:PSP=2.3:PSH=5.2:MW=132.16
3300 IF LL=4 THEN C$="ACETATO DE
ETILO":NGT=3:NG=3:CH3=1:CH2=1:CH3COO=1:VE=4.94:GE=0.898:P
ST=8.9:PSD=7.7:PSP=2.6:PSH=3.5:MW=88.11
3400 IF LL=5 THEN C$="ACETATO DE
ISOBUTILO":NGT=5:NG=4:CH3=1:CH2=1:CH3COO=1:VE=1.4:GE=0.87
0:PST=8.2:PSD=7.4:PSP=1.8:PSH=3.1:MW=116.2
3500 IF LL=6 THEN C$="ACETATO DE
ISOPROPILO":NGT=4:NG=3:CH3COO=1:CH3=2:CH=1:VE=3.5:GE=0.86
8:PST=8.9:PSD=7.6:PSP=1.6:PSH=4.3:MW=102.14
3600 IF LL=7 THEN C$="ACETATO DE METIL
AMIL":NGT=7:NG=4:CH3COO=1:CH3=2:CH2=3:CH=1:VE=0.5:GE=0.85
2:PST=9.1:PSD=8.0:PSP=3.2:PSH=2.8:MW=144.21
3700 IF LL=8 THEN C$="ACETATO DE
METILO":NGT=2:NG=2:CH3=1:CH3COO=1:VE=11.8:GE=0.898:PST=9.
2:PSD=7.6:PSP=3.5:PSH=3.7:MW=74.08
3800 IF LL=9 THEN C$="ACETATO DE n-
BUTILO":NGT=5:NG=3:CH3COO=1:CH2=3:CH3=1:VE=1.1:GE=0.878:P
ST=8.5:PSD=7.7:PSP=1.8:PSH=3.1:MW=116.16
3900 IF LL=10 THEN C$="ACETATO DE n-
PROPILO":NGT=4:NG=3:CH3COO=1:CH2=2:CH3=1:VE=2.3:GE=0.884:
PST=9.5:PSD=8.0:PSP=8.0:PSH=3.2:MW=102.14
4000 IF LL=11 THEN C$="ACETATO DE PROPYLENGLICOL METIL
ETER":NGT=5:NG=5:CH3COO=1:CH3=1:CH3O=1:CH2=1:CH=1:VE=0.36
8:GE=0.962:PST=9.6:PSD=8.9:PSP=1.8:PSH=3.0:MW=132.16
4100 IF LL=12 THEN
C$="ACETONA":NGT=2:NG=2:CH3=1:CH3CO=1:VE=6.06:GE=0.787:PS
T=9.8:PSD=7.6:PSP=5.1:PSH=3.4:MW=58.08
4200 IF LL=13 THEN C$="ALCOHOL BUTILICO
SECUNDARIO":NGT=3:NG=3:CH3=1:CH2=1:CH3CHOH=1:VE=0.897:GE=
0.804:PST=10.8:PSD=7.7:PSP=2.8:PSH=7.1:MW=74.12

```

4300 IF LL=14 THEN C\$="ALCOHOL
 ISOBUTILICO":NGT=3:NG=2:CH2OH=1:CH3=2:VE=0.64:GE=0.799:
 PST=11.2:PSD=7.4:PSP=2.8:PSH=7.8:MW=74.12
 4400 IF LL=15 THEN C\$="ALCOHOL
 ISOPROPILICO":NGT=2:NG=2:CH3=1:CH3CHOH=1:VE=1.7:GE=0.78:P
 ST=11.5:PSD=7.7:PSP=3.0:PSH=8.0:MW=60.09
 4500 IF LL=16 THEN C\$="ALCOHOL
 METILICO":NGT=1:NG=1:CH3OH=1:VE=3.5:GE=0.787:PST=14.5:PSD
 =7.4:PSP=6.0:PSH=10.9:MW=32.07
 4600 IF LL=17 THEN C\$="ALCOHOL n-
 BUTILICO":NGT=3:NG=3:CH3=1:CH2=1:CH2CH2OH=1:VE=0.44:GE=0.
 806:PST=11.3:PSD=7.8:PSP=2.8:PSH=7.7:MW=74.12
 4700 IF LL=18 THEN C\$="ALCOHOL n-
 PROPILICO":NGT=2:NG=2:CH3=1:CH2CH2OH=1:VE=0.933:GE=0.800:
 PST=12.0:PSD=7.8:PSP=3.3:PSH=8.5:MW=60.09
 4800 IF LL=19 THEN C\$="CLORURO DE
 METILENO":NGT=1:NG=1:CH2CL2=1:VE=14.50:GE=1.314:PST=9.9:P
 SD=8.9:PSP=3.1:PSH=3.0:MW=84.94
 4900 IF LL=20 THEN C\$="DIISOBUTIL
 CETONA":NGT=8:NG=4:CH3=4:CH=2:CH2=1:CH2CO=1:VE=0.176:GE=0
 .807:PST=8.2:PSD=7.8:PSP=1.8:PSH=2.0:MW=142.23
 5000 IF LL=21 THEN C\$="ETILENGLICOL BUTIL
 ETER":NGT=5:NG=4:CH3=1:CH2=2:CH2O=1:CH2CH2OH=1:VE=0.072:G
 E=0.899:PST=10.2:PSD=7.8:PSP=2.5:PSH=6.0:MW=118.18
 5020 IF LL=22 THEN C\$="ETILENGLICOL ETIL
 ETER":NGT=3:NG=3:CH3=1:CH2CH2OH=1:CH2O=1:VE=0.39:GE=0.926
 :PST=11.5:PSD=7.9:PSP=4.5:PSH=7.0:MW=90.12
 5030 IF LL=23 THEN
 C\$="BENCENO":NGT=1:NG=1:ACH=1:VE=3.5:GE=0.870:PST=9.1:PSD
 = 9.0:PSP=0.0:PSH=1.0:MW=78.11
 5040 IF LL=24 THEN C\$="ISOBUTIL
 ISOBUTIRATO":NGT=7:NG=3:CH3=4:CH2COO=1:CH=2:VE=0.4:GE=0.8
 55:PST=8.1:PSD=7.4:PSP=1.4:PSH=2.9:MW=144.22
 5050 IF LL=25 THEN C\$="METIL ETIL
 CETONA":NGT=3:NG=3:CH3CO=1:CH3=1:CH2=1:VE=4.03:GE=0.801:P
 ST=9.3:PSD=7.8:PSP=4.4:PSH=2.5:MW=72.10
 5060 IF LL=26 THEN C\$="METIL ISOAMIL
 CETONA":NGT=6:NG=4:CH3CO=1:CH3=2:CH2=2:CH=1:VE=0.46:GE=0.
 884:PST=8.5:PSD=7.8:PSP=2.8:PSH=2.0:MW=114.19
 5070 IF LL=27 THEN C\$="METIL ISOBUTIL
 CETONA":NGT=5:NG=4:CH3CO=1:CH3=2:CH2=1:CH=1:VE=1.7:GE=0.7
 96:PST=8.3:PSD=7.5:PSP=3.0:PSH=2.0:MW=100.16
 5080 IF LL=28 THEN C\$="METIL n-AMIL
 CETONA":NGT=6:NG=3:CH3CO=1:CH3=1:CH2=4:VE=0.34:GE=0.816:P
 ST=9.7:PSD=7.9:PSP=2.7:PSH=4.90:MW=114.19

```

5090 IF LL=29 THEN C$="METIL n-PROPIL
CETONA":NGT=4:NG=3:CH3CO=1:CH3=1:CH2=2:VE=2.4:GE=0.808:PS
T=9.6:PSD=7.7:PSP=4.4:PSH=3.7:MW=86.13
5100 IF LL=30 THEN C$="2-
NITROPROPANO":NGT=3:NG=2:CH3=2:CHNO2=1:VE=1.15:GE=0.988:P
ST=10.1:PSD=7.9:PSP=5.9:PSH=2.0:MW=89.09
5200 IF LL=31 THEN C$="n-
PENTANO":NGT=5:NG=2:CH3=2:CH2=3:VE=10.46:GE=0.622:PST=7.1
:PSD=7.1:PSP=0.0:PSH=0.00:MW=72.15
5300 IF LL=32 THEN C$="PROPILENGLICOL BUTIL
ETER":NGT=6:NG=4:CH3=1:CH2=3:CH2O=1:CH2CH2OH=1:VE=0.08:GE
=0.878:PST=11.2:PSD=8.5:PSP=3.3:PSH=6.5:MW=132.2
5400 IF LL=33 THEN C$="PROPILENGLICOL METIL
ETER":NGT=3:NG=3:CH3O=1:CH2=1:CH3CHOH=1:VE=0.70:GE=0.918:
PST=12.2:PSD=7.8:PSP=4.6:PSH=8.0:MW=90.12
5500 IF LL=34 THEN C$="PROPILENGLICOL PROPIL
ETER":NGT=6:NG=4:CH3=1:CH2=3:CH2O=1:CH3CHOH=1:VE=0.2:GE=0
.880:PST=11.2:PSD=8.4:PSP=3.5:PSH=6.6:MW=118.18
5600 IF LL=35 THEN
C$="TETRAHIDROFURANO":NGT=4:NG=2:CH2=3:FCH2O=1:VE=6.30:GE
=0.882:PST=9.5:PSD=8.2:PSP=2.8:PSH=3.9:MW=72.1
5700 IF LL=36 THEN
C$="TOLUENO":NGT=6:NG=2:ACH=5:ACCH3=1:VE=2.0:GE=0.863:PST
=8.9:PSD=8.8:PSP=0.7:PSH=1.0:MW=92.14
5800 IF LL=37 THEN C$="1,1,1
TRICLOROETANO":NGT=2:NG=2:CH3=1:CCl3=1:VE=6.0:GE=1.334:PS
T=8.9:PSD=8.3:PSP=2.1:PSH=1.0:MW=133.42
5900 IF LL=38 THEN
C$="XILENO":NGT=6:NG=2:ACH=4:ACCH3=2:VE=0.77:GE=0.856:PST
=9.9:PSD=9.8:PSP=0.9:PSH=1.2:MW=106.16
6000 RETURN
7000 FOR I=1 TO 19
7001 R(I)=0:Q(I)=0
7100 READ R(I),Q(I)
7200 FOR J=1 TO 19
7300 READ PII(I,J)
7400 NEXT J
7500 NEXT I
7550 RETURN
7600 DATA
0.9011,0.848,0,0,0,61.13,76.5,697.2,697.2,697.2,697.2,131
8,476.4,476.4,232.1,251.5,251.5,251.5,-24.9,-24.9,661.5
7700 DATA
0.6744,0.540,0,0,0,61.13,76.5,697.2,697.2,697.2,697.2,131
8,476.4,476.4,232.1,251.5,251.5,251.5,-24.9,-24.9,661.5

```

```

5090 IF LL=29 THEN C$="METIL n-PROPIL
CETONA":NGT=4:NG=3:CH3CO=1:CH3=1:CH2=2:VE=2.4:GE=0.808:PS
T=9.6:PSD=7.7:PSP=4.4:PSH=3.7:MW=86.13
5100 IF LL=30 THEN C$="2-
NITROPROPANO":NGT=3:NG=2:CH3=2:CHNO2=1:VE=1.15:GE=0.988:P
ST=10.1:PSD=7.9:PSP=5.9:PSH=2.0:MW=89.09
5200 IF LL=31 THEN C$="n-
PENTANO":NGT=5:NG=2:CH3=2:CH2=3:VE=10.46:GE=0.622:PST=7.1
:PSD=7.1:PSP=0.0:PSH=0.00:MW=72.15
5300 IF LL=32 THEN C$="PROPILENGLICOL BUTIL
ETER":NGT=6:NG=4:CH3=1:CH2=3:CH2O=1:CH2CH2OH=1:VE=0.08:GE
=0.878:PST=11.2:PSD=8.5:PSP=3.3:PSH=6.5:MW=132.2
5400 IF LL=33 THEN C$="PROPILENGLICOL METIL
ETER":NGT=3:NG=3:CH3O=1:CH2=1:CH3CHOH=1:VE=0.70:GE=0.918:
PST=12.2:PSD=7.8:PSP=4.6:PSH=8.0:MW=90.12
5500 IF LL=34 THEN C$="PROPILENGLICOL PROPIL
ETER":NGT=6:NG=4:CH3=1:CH2=3:CH2O=1:CH3CHOH=1:VE=0.2:GE=0
.880:PST=11.2:PSD=8.4:PSP=3.5:PSH=6.6:MW=118.18
5600 IF LL=35 THEN
C$="TETRAHIDROFURANO":NGT=4:NG=2:CH2=3:FCH2O=1:VE=6.30:GE
=0.882:PST=9.5:PSD=8.2:PSP=2.8:PSH=3.9:MW=72.1
5700 IF LL=36 THEN
C$="TOLUENO":NGT=6:NG=2:ACH=5:ACCH3=1:VE=2.0:GE=0.863:PST
=8.9:PSD=8.8:PSP=0.7:PSH=1.0:MW=92.14
5800 IF LL=37 THEN C$="1,1,1
TRICLOROETANO":NGT=2:NG=2:CH3=1:CCL3=1:VE=6.0:GE=1.334:PS
T=8.9:PSD=8.3:PSP=2.1:PSH=1.0:MW=133.42
5900 IF LL=38 THEN
C$="XILENO":NGT=6:NG=2:ACH=4:ACCH3=2:VE=0.77:GE=0.856:PS
T=9.9:PSD=9.8:PSP=0.9:PSH=1.2:MW=106.16
6000 RETURN
7000 FOR I=1 TO 19
7001 R(I)=0:Q(I)=0
7100 READ R(I),Q(I)
7200 FOR J=1 TO 19
7300 READ PI1(I,J)
7400 NEXT J
7500 NEXT I
7550 RETURN
7600 DATA
0.9011,0.848,0,0,0,61.13,76.5,697.2,697.2,697.2,697.2,131
8,476.4,476.4,232.1,251.5,251.5,251.5,-24.9,-24.9,661.5
7700 DATA
0.6744,0.540,0,0,0,61.13,76.5,697.2,697.2,697.2,697.2,131
8,476.4,476.4,232.1,251.5,251.5,251.5,-24.9,-24.9,661.5

```

7800 DATA

0.4469,0.228,0,0,0,61.13,76.5,697.2,697.2,697.2,697.2,131
8,476.4,476.4,232.1,251.5,251.5,251.5,-24.9,-24.9,661.5

7900 DATA 0.5313,0.400,-11.12,-11.12,-

11.12,0,167,637.4,637.4,637.4,637.4,903.8,25.77,25.77,5.9

94,32.14,32.14,32.14,-231.9,-231.9,168.1

8000 DATA 1.2663,0.968,-69.70,-69.7,-69.7,-

146.80,0,603.3,603.3,603.3,603.3,5695,-52.10,-

52.10,5688,213.1,213.1,213.1,-12.14,-12.14,3629

8100 DATA 1.8788,1.664,16.51,16.51,16.51,-50,-

44.50,0,0,0,0,-181,23.39,23.39,-10.72,-180.6,-180.6,-

180.6,-139.4,-139.4,75.14

8200 DATA 1.8780,1.660,16.51,16.51,16.51,-50,-

44.50,0,0,0,0,-181,23.39,23.39,-10.72,-180.6,-180.6,-

180.6,-139.4,-139.4,75.14

8300 DATA 1.6513,1.352,16.51,16.51,16.51,-50,-

44.50,0,0,0,0,-181,23.39,23.39,-10.72,-180.6,-180.6,-

180.6,-139.4,-139.4,75.14

8400 DATA 1.4311,1.432,16.51,16.51,16.51,-50,-

44.50,0,0,0,0,-181,23.39,23.39,-10.72,-180.6,-180.6,-

180.6,-139.4,-139.4,75.14

8500 DATA

0.9200,1.400,580.6,580.6,580.6,352.3,377.6,289.60,289.6,2

89.6,289.6,0,280.8,280.8,-455.4,-400.60,-400.6,-

400.60,353.70,353.70,-19.44

8600 DATA

1.6724,1.488,26.76,26.76,26.76,140.1,365.80,108.7,108.7,1

08.7,108.7,605.60,0,0,-213.70,5.202,5.202,5.202,-354.60,-

354.60,137.5

8700 DATA

1.4457,1.180,26.76,26.76,26.76,140.1,365.80,108.7,108.7,1

08.7,108.7,605.60,0,0,-213.70,5.202,5.202,5.202,-354.60,-

354.60,137.5

8800 DATA 1.9031,1.728,114.80,114.80,114.8,85.84,-

170.00,249.6,249.6,249.6,249.6,1135,372.2,372.2,0,-

235.7,-235.7,-235.7,-209.7,-209.7,0

8900 DATA

1.1450,1.088,83.36,83.36,83.36,52.13,65.69,339.7,339.7,33

9.7,339.7,634.2,52.38,52.38,461.3,0,0,0,-154.3,-

154.3,9518

9000 DATA

0.9183,0.780,83.36,83.36,83.36,52.13,65.69,339.7,339.7,33

9.7,339.7,634.2,52.38,52.38,461.3,0,0,0,-154.3,-

154.3,9518

```

9100 DATA
0.9183,1.100,83.36,83.36,83.36,52.13,65.69,339.7,339.7,33
9.7,339.7,634.2,52.38,52.38,461.3,0,0,0,-154.3,-
154.3,9518
9200 DATA
2.2564,1.988,36.70,36.70,36.70,288.5,33.61,649.1,649.1,64
9.1,649.1,826.8,552.1,552.1,176.5,-20.93,-20.93,-
20.93,0,0,0
9300 DATA
2.6401,2.184,36.70,36.70,36.70,288.5,33.61,649.1,649.1,64
9.1,649.1,826.8,552.1,552.1,176.5,-20.93,-20.93,-
20.93,0,0,0
9400 DATA 1.5544,1.248,-32.69,-32.69,-32.69,10.38,-
97.05,252.6,252.6,252.6,252.6,614.2,-142.60,-142.60,0,-
94.49,-94.49,-94.49,0,0,0
10000 HHH=10
10010 FOR TIEMPO=1 TO TFINAL
10030 LOCATE 8,10:PRINT" TIEMPO [MIN]          %EVAP  X1
X2      X3      X4      X5      X6"
10040 LOCATE 9,10:PRINT"-----
-----"
10050 IF HHH>20 THEN 10060 ELSE 10070
10060 HHH=10:LOCATE 22,45:BEEP:INPUT"TECLEE ENTER PARA
CONTINUAR";HUZI:CLS:color 9:PRINT STRING$(80,219):for
K1=2 to 4:LOCATE K1,1:print"y":LOCATE
K1,80:PRINT"y";:next:PRINT STRING$(80,219);:locate
3,35:COLOR 14:PRINT"RESULTADOS"
10070 LOCATE HHH,15
10080 PRINT TAB(13) USING"###.###";TIEMPO;:PRINT TAB(29)
USING"###.###";PSTB(TIEMPO);:PRINT #1,USING
"###.###";PSTB(TIEMPO);: FOR I=1 TO N : PRINT
TAB((30+I)+(5*I)) USING"###.###";COMP(TIEMPO,I);
10090 PRINT #1, USING "    ###.###"; COMP(TIEMPO,I);
10100 NEXT I:PRINT #1,:HHH=HHH+1:NEXT TIEMPO
10105 CLOSE
10110 END

```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE VELOCIDADES DE EVAPORACION
Y PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE DISOLVENTES EMPLEADOS
EN LA INDUSTRIA DE PINTURAS

SANDRA GARCIA MORANT

1 9 9 2

TECLEE ENTER PARA CONTINUAR?

CUANTOS COMPUESTOS TIENES EN LA MEZCLA ? 2
CUAL ES EL VOLUMEN DE LA MUESTRA QUE TIENES (ml) ? 10
CON QUE RESINA VAS A TRABAJAR ? PMMA PERPEX DE ICI
CUALES SON SUS PARAMETROS DE SOLUBILIDAD PSDo, PSPo, PSHo? 9.11, 5.14, 3.67
CUAL ES EL RADIO DE INTERACCION DE LA RESINA ? 4.20

TABLA DE COMPUESTOS QUE SE VAN A MANEJAR EN LA MEZCLA

- | | |
|--|--------------------------------|
| 1. Acetato de Amilo | 19. Cloruro de Metileno |
| 2. Acetato de Etilenglicol | 20. Diisobutil Cetona |
| 3. Acetato de Etilenglicol étil éter | 21. Etilenglicol Butil Eter |
| 4. Acetato de Etilo | 22. Etilenglicol Etil Eter |
| 5. Acetato de Isobutilo | 23. Benceno |
| 6. Acetato de Isopropilo | 24. Isobutil Isobutirato |
| 7. Acetato de Metil Amil | 25. Metil Etil Cetona |
| 8. Acetato de Metilo | 26. Metil Isoamil Cetona |
| 9. Acetato de n-butilo | 27. Metil Isobutil Cetona |
| 10. Acetato de n-propilo | 28. Metil n-amil Cetona |
| 11. Acetato de Propilenglicol Metil Eter | 29. Metil n-Propil Cetona |
| 12. Acetona | 30. 2-Nitropropano |
| 13. Alcohol Butílico Sec. | 31. n-Pentano |
| 14. Alcohol Isobutilico | 32. Propilenglicol Butil Eter |
| 15. Alcohol Isopropilico | 33. Propilenglicol Metil Eter |
| 16. Alcohol Metílico | 34. Propilenglicol Propil Eter |
| 17. Alcohol n-Butílico | 35. Tetrahidrofurano |
| 18. Alcohol n-Propilico | 36. Tolueno |
| | 37. 1,1,1 Tricloroetano |
| | 38. Xileno |

ANOTE EL NUM. DE LOS COMPUESTOS QUE VA A UTILIZAR
TECLEE ENTER PARA CONTINUAR?

D A T O S

CUAL ES EL NUMERO DEL COMPUESTO 1 CON EL QUE VAS A TRABAJAR? 12
 CUAL ES SU COMPOSICION INICIAL ? 0.047
 CUAL ES EL NUMERO DEL COMPUESTO 2 CON EL QUE VAS A TRABAJAR? 31
 CUAL ES SU COMPOSICION INICIAL ? 0.953

RESULTADOS

TIEMPO [MIN]	PSD	PSP	PSH	RS	DENSIDAD(g/cm3)	%EVAP.
1.00	7.12	0.19	0.13	7.27	0.628	14.3
2.00	7.10	0.01	0.00	7.48	0.626	33.0
3.00	7.10	0.01	0.01	7.48	0.625	58.5
4.00	7.10	0.01	0.00	7.48	0.623	95.3

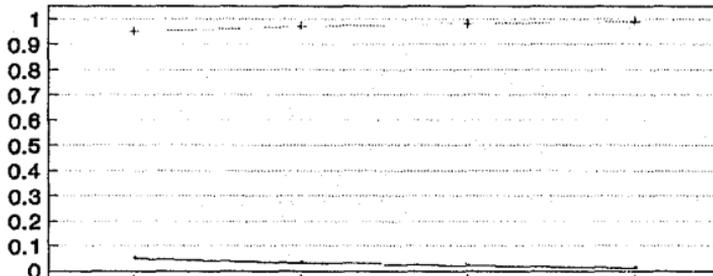
90% DE EVAPORACION, TECLER ENTER PARA CONTINUAR?

RESULTADOS

TIEMPO [MIN]	%EVAP	X1	X2	X3	X4	X5	X6
1.00	14.30	0.05	0.95				
2.00	33.04	0.03	0.97				
3.00	58.55	0.02	0.98				
4.00	95.27	0.01	0.99				

**GRAFICA DE % EVAPORADO VS COMP.
ACETONA-N-PENTANO**

COMPOSICION



	14.30	33.04	58.55	95.27
ACETONA	0.05	0.03	0.02	0.01
N-PENTANO	0.95	0.97	0.98	0.99

% TOTAL EVAP (MEZCLA)



CUANTOS COMPUESTOS TIENES EN LA MEZCLA	? 5
CUAL ES EL VOLUMEN DE LA MUESTRA QUE TIENES (ml)	? 10
CON QUE RESINA VAS A TRABAJAR	? PLEXAL C34 POLYPLEX
CUALES SON SUS PARAMETROS DE SOLUBILIDAD PSDo, PSPo, PSHo?	9.4, 4.5, 2.4
CUAL ES EL RADIO DE INTERACCION DE LA RESINA	? 5.20

D A T O S

CUAL ES EL NUMERO DEL COMPUESTO 1 CON EL QUE VAS A TRABAJAR?	94
CUAL ES SU COMPOSICION INICIAL	? 0.12
CUAL ES EL NUMERO DEL COMPUESTO 2 CON EL QUE VAS A TRABAJAR?	36
CUAL ES SU COMPOSICION INICIAL	? 0.66
CUAL ES EL NUMERO DEL COMPUESTO 3 CON EL QUE VAS A TRABAJAR?	15
CUAL ES SU COMPOSICION INICIAL	? 0.16
CUAL ES EL NUMERO DEL COMPUESTO 4 CON EL QUE VAS A TRABAJAR?	12
CUAL ES SU COMPOSICION INICIAL	? 0.02
CUAL ES EL NUMERO DEL COMPUESTO 5 CON EL QUE VAS A TRABAJAR?	11
CUAL ES SU COMPOSICION INICIAL	? 0.04

RESULTADOS

TIEMPO [MIN]	PSD	PSP	PSH	RS	DENSIDAD(g/cm3)	%EVAP.
1.00	8.46	1.36	2.59	3.66	0.852	2.2
2.00	8.55	1.31	2.51	3.62	0.852	4.6
3.00	8.39	1.69	3.48	3.62	0.853	7.1
4.00	8.51	1.47	2.71	3.53	0.854	9.9
5.00	8.53	1.40	2.69	3.57	0.854	12.8
6.00	8.51	1.38	2.68	3.60	0.855	16.1
7.00	8.51	1.38	2.67	3.60	0.856	19.7
8.00	8.51	1.37	2.66	3.60	0.857	23.7
9.00	8.52	1.37	2.65	3.61	0.858	28.0
10.00	8.52	1.36	2.64	3.61	0.859	32.9
11.00	8.52	1.36	2.62	3.61	0.861	38.2

TECLEE ENTER PARA CONTINUAR?

RESULTADOS

TIEMPO [MIN]	PSD	PSP	PSH	RS	DENSIDAD(g/cm3)	%EVAP.
12.00	8.52	1.35	2.61	3.61	0.863	44.1
13.00	8.52	1.34	2.59	3.61	0.864	50.5
14.00	8.53	1.34	2.57	3.62	0.866	57.3
15.00	8.53	1.33	2.55	3.62	0.868	63.9
16.00	8.53	1.32	2.54	3.62	0.870	70.0
17.00	8.53	1.32	2.54	3.62	0.870	75.7
18.00	8.53	1.32	2.53	3.62	0.870	81.3
19.00	8.53	1.32	2.53	3.62	0.870	87.2
20.00	8.53	1.32	2.53	3.63	0.870	93.4

90% DE EVAPORACION, TECLEE ENTER PARA CONTINUAR?

RESULTADOS

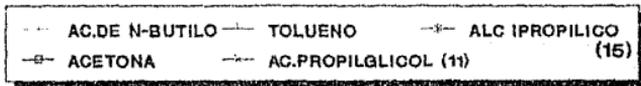
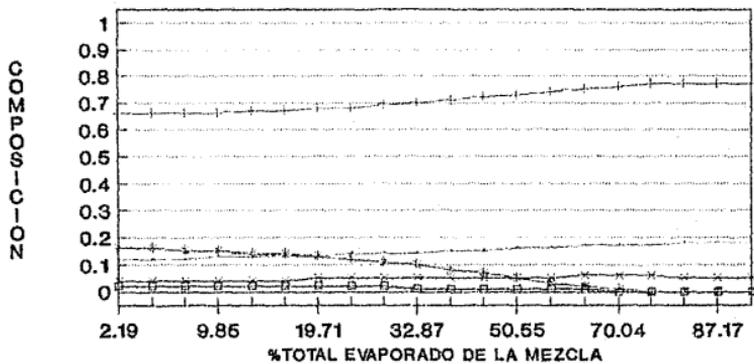
TIEMPO [MIN]	%EVAP	X1	X2	X3	X4	X5	X6
1.00	2.19	0.12	0.66	0.16	0.02	0.04	
2.00	4.55	0.12	0.66	0.16	0.02	0.04	
3.00	7.10	0.12	0.66	0.15	0.02	0.04	
4.00	9.85	0.13	0.66	0.15	0.02	0.04	
5.00	12.85	0.13	0.67	0.14	0.02	0.04	
6.00	16.12	0.13	0.67	0.14	0.02	0.04	
7.00	19.71	0.13	0.68	0.13	0.02	0.05	
8.00	23.66	0.14	0.68	0.12	0.02	0.05	
9.00	28.03	0.14	0.69	0.11	0.02	0.05	
10.00	32.87	0.14	0.70	0.10	0.01	0.05	
11.00	38.23	0.15	0.71	0.08	0.01	0.05	

TECLEE ENTER PARA CONTINUAR?

RESULTADOS

TIEMPO [MIN]	%EVAP	X1	X2	X3	X4	X5	X6
12.00	44.14	0.15	0.72	0.07	0.01	0.05	
13.00	50.55	0.16	0.73	0.05	0.01	0.05	
14.00	57.26	0.16	0.74	0.03	0.01	0.05	
15.00	63.89	0.17	0.75	0.02	0.01	0.06	
16.00	70.04	0.17	0.76	0.01	0.00	0.06	
17.00	75.69	0.17	0.77	0.00	0.00	0.06	
18.00	81.28	0.18	0.77	0.00	0.00	0.05	
19.00	87.17	0.18	0.77	0.00	0.00	0.05	
20.00	93.45	0.18	0.77	0.00	0.00	0.05	

MEZCLA DE DISOLVENTES
% EVAPORADO / COMPOSICION



CAPITULO VII
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

VII CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- 1) Se dieron a conocer los principales componentes de una pintura, así como sus propiedades é importancia en la fabricación de una laca y un esmalte.
- 2) Se explico el proceso de fabricación de una pintura.
- 3) Se mencionaron las principales características y propiedades de las resinas termofijas y termoplásticas, se dieron a conocer algunas formulaciones típicas de resinas acrílicas y alquidáticas, así como sus propiedades y usos.
- 4) Se dió una clasificación, propiedades y usos de los disolventes más utilizados en la industria de pinturas.
- 5) Se explicaron los criterios termodinámicos de equilibrio mediante los cuales se establecen las condiciones termodinámicas que favorecen la solubilidad entre resinas y disolventes.
- 6) Se mencionaron diferentes rutas para determinar parámetros de solubilidad, así como las ventajas y desventajas de cada una de ellas.
- 7) Se hizo un programa de computadora en lenguaje BASIC para calcular parámetros de solubilidad, (utilizando los parámetros de solubilidad individuales dados por Hansen), y velocidades de evaporación, (utilizando el método UNIFAC para el cálculo de coeficientes de actividad y las velocidades de evaporación individuales de acuerdo a la norma ASTM D3539).
- 8) Utilizando el programa mencionado anteriormente se puede predecir la solubilidad de un disolvente o mezcla de disolventes en una resina cuyos parámetros de solubilidad sean conocidos; así como se puede predecir los perfiles de evaporación de una mezcla de disolventes dada.

RECOMENDACIONES

El programa desarrollado en esta tesis nos permite dar una idea del comportamiento de una mezcla de disolventes en una resina dada, así como su perfil de evaporación en un espacio de tiempo, lo cual disminuye el trabajo de laboratorio, pero de ninguna manera lo elimina, ya que para calcular parámetros de solubilidad de una manera estricta se deben considerar los aspectos termodinámicos mencionados en 5.7 y 5.8 (pag 96-99).

Por otro lado el tiempo en el que se evapora una mezcla de disolventes en una pintura aplicada depende de la humedad, temperatura, espesor de la película, características del sustrato y condiciones de aplicación.

Además en el cálculo de velocidades de evaporación no se consideró el efecto de difusión del disolvente en una resina, debido a que el cálculo es tardado y depende de cada resina.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ahmad & Yaseen
ESTIMATION OF THE SOLUBILITY PARAMETERS OF LOW MOLECULAR WEIGHT
COMPOUNDS BY A CHEMICAL GROUP CONTRIBUTION TECHNIQUE.
JOCOA 1977, VOL 60,99-103
- 2.- Almanza Larios Ambrosio
POLIMEROS ACRILICOS EN SOLUCION APLICABLES A LA INDUSTRIA
PINTURAS
Tesis UNAM 1979
- 3.- Blegen R. James
ALKYD RESINS
Fourth Printing, 1989
Federation series on coatings Technology
- 4.- Chudy Harry
THE COMPLETE GUIDE TO AUTOMOTIVE REFINISHING
Second Edition 1980
Prentice Hall
- 5.- Cortina Lucila Margarita
Exploración de la técnica UNIFAC para la evaluación del
equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios 1981
- 6.- Corwley G.S. Teague J.R. & Lowe Jack
A THREE DIMENSIONAL APPROACH TO SOLUBILITY
JPT 1967, VOL.39, No 504, 19-27
- 7.- EASTMAN SOLVENT SELECTOR CHART.
KODAK
1989
- 8.- Ellis William & Phillip I. Goff
PRECISE CONTROL OF SOLVENT BLEND COMPOSITION DURING EVAPORATION
JPT 1972, VOL 44, No 564, 79-94
- 9.- Ellis H. William
COMPARATIVE SOLVENT EVAPORATIVE MECHANISMS FOR CONVENTIONAL
AND HIGH SOLIDS COATINGS.
JPT 1983, VOL 55, No 696, 63-72
- 10.- Ellis H. William & Saary Zoltan
FORMULATION OF EXEMPT REPLACEMENTS FOR AROMATIC SOLVENTS
JPT 1969, VOL 41, No 531, 249-258
- 11.- Hamilton Eugene
NITROCELLULOSE AND ORGANOSOLUBLE CELLULOSE ETHERS IN COATINGS
First Edition 1972
Federation series on coatings technology
- 12.- Hansen Charles
THE THREE DIMENSIONAL SOLUBILITY PARAMETERS
JPT 1967, VOL. 39; No 505, 105-117

- 13.- Hansen Charles
 III INDEPENDENT CALCULATION OF THE PARAMETER COMPONENTS
 JPT 1967,VOL. 39, No 511,511-513
- 14.- Hansen Charles
 THE THREE DIMENSIONAL SOLUBILITY PARAMETER
 KEY TO PAINT COMPONENT AFFINITIES II & III
 JPT 1967,VOL 39, No 511,505-510
 First Edition 1965
 Federation series on coatings Technology
- 15.- Hertz Daniel L.
 SOLUBILITY PARAMETER CONCEPTS A NEW LOOK
 Presented at a meeting of the Rubber Division
 American Chemical Society, México City
 May 9-12, 1989
- 16.- Huyskens & Haulait -Pirson
 DISSOLVING POWER OF SOLVENTS AND SOLVENT BLENDS FOR POLYMERS
 JCT 1985, VOL 57, No 724,57-67
- 17.- Koenhen D.M. & C.A. Smolders
 THE DETERMINATION OF SOLUBILITY PARAMETERS
 OF SOLVENTS AND POLYMERS BY MEANS OF CORRELATIONS
 WITH OTHER PHYSICAL QUANTITIES.
 Journal of Applied Polymer Science 1975.Vol 19,1163-1179
- 18.- Lambourne R.
 PAINT AND SURFACE COATINGS
 Theory and Practice 1987
 Ellis Horwood limited
- 19.- Lieng-Huang Lee
 RELATIONSHIPS BETWEEN SOLUBILITY PARAMETERS AND
 SURFACE TENSIONS OF LIQUIDS.
 JPT 1970,VOL 42, No 545,365-372
- 20.- Lipson J.E.G. & Guillet J.E
 MEASUREMENT OF SOLUBILITY AND SOLUBILITY PARAMETERS FOR SMALL ORG
 SOLUTES IN POLYMER FILMS BY GAS CHROMATOGRAPHY.
 JCT 1982,VOL 54, No 684,89-93
- 21.- Lloyd, Douglas R., Ward Thomas Carl & Schreiber Henry P.
 INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY
 ACS SYMPOSIUM SERIES
 1991 Pag 49-57
- 22.- McBane Bruce
 AUTOMOTIVE COATINGS
 First Edition 1987
 Federation series on coatings technology

- 23.- Patterson Donald
EFFECTS OF MOLECULAR SIZE AND SHAPE ON POLYMER SOLUBILITY
JPT 1973,VOL 45,No 578, 37-44
- 24.- Patton, Temple C.
PAINT FLOW AND PIGMENT DISPERSION
Third Edition 1980
Wiley Interscience
- 25.- Prane Joseph
INTRODUCTION TO POLYMERS AND RESINS
First Edition 1976
Federation series on coatings technology
- 26.- Reid obert & Prausnitz John M.
THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS
Third Edition 1977
McGraw-Hill Book Company
- 27.- Rocklin Albert L.
EFFECT OF HUMIDITY AND OTHER AMBIENT CONDITIONS ON EVAPORATION
OF TERNARY AQUEOUS SOLVENT BLENDS.
JCT 1978, VOL 50,No 646, 46-55
- 28.- Rocklin Albert L.
EVAPORATION PHENOMENA: PRECISE COMPARISON OF SOLVENT EVAPORATION
RATES FROM DIFFERENT SUBSTRATES.
JCT 1976, VOL 18,No 622, 45-57
- 29.- Rocklin Albert L.
A COMPUTER METHOD POR PREDICTING EVAPORATION OF MULTICOMPONENT
AQUEOUS SOLVENT BLENDS AT ANY HUMIDITY.
JCT 1980, VOL 52, No 670,27-36
- 30.- Sarnotsky Alfred
EVAPORATION OF SOLVENTS FROM PAINT FILMS
JPT 1969,VOL 41, No 539, 692-701
- 31.- Sletmoe G.M.
THE CALCULATION OF MIXED HYDROCARBON-OXYGENATED SOLVENT
EVAPORATION
JPT 1970,VOL 42,No 543,246-259
- 32.- SOLVENT DATA
TEXACO CHEMICAL COMPANY
1989
- 33.- Walsham John G. & Granville D. Edwards
A MODEL OF EVAPORATION FROM SOLVENT BLENDS
JPT 1971,VOL 43,No 554 ,64-70

A P E N D I C E S

TABLA DE ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS DISOLVENTES
EMPLAADOS EN LA INDUSTRIA DE PINTURAS

NO.	COMPUESTO	DENSIDAD g/ml	V.E. n-DuAC-1	P.M.	PST	P30	PSP	PSH
1.	Acetona	0.787	6.360	58.08	9.8	7.6	5.1	3.4
2.	Acetato de n-amil	0.872	6.450	130.18	9.0	7.9	1.0	4.2
3.	Alcohol t-amilico	0.801	0.930	88.15	10.3	6.7	4.9	6.1
4.	Benceno	0.870	3.500	78.11	9.1	9.0	0.0	1.0
5.	Alcohol Benilico	1.041	0.007	108.14	11.6	9.0	3.1	6.7
6.	Acetato de isobutillo	0.858	1.200	116.16	8.2	7.4	1.8	3.1
7.	Acetato de n-butillo	0.878	1.000	116.16	8.5	7.7	1.6	3.1
8.	Alcohol isobutillico	0.795	0.640	74.12	11.1	7.4	7.8	7.8
9.	Alcohol n-butillico	0.826	0.340	74.12	11.3	7.8	2.9	7.7
10.	Alcohol Sec. Butilo	0.824	0.897	74.12	10.8	7.7	2.8	7.1
11.	Alcohol t-butilo	0.822	0.260	74.12	11.1	7.4	2.8	7.4
12.	Isobutilisobutirato	0.851	0.480	144.22	8.1	7.4	1.4	2.9
13.	Tetracloruro de Carbono	1.588	7.520	153.82	8.7	6.7	0.0	0.3
14.	Clorobenceno	1.104	1.150	112.56	9.6	9.3	2.1	1.0
15.	Cloroformo	1.488	10.250	119.39	9.3	6.7	1.5	2.8
16.	Ciclohexano	0.775	5.600	84.16	8.7	6.2	0.0	0.1
17.	Ciclohexanol	0.959	0.050	100.16	11.0	8.5	2.0	6.6
18.	Ciclohexanona	0.943	0.300	98.14	5.6	8.7	3.1	2.5
19.	Dietilenglicol Butil éter	0.949	0.003	167.23	10.0	7.8	3.4	5.2
20.	Dietilenglicolbutil éter acetato	0.974	0.001	204.27	11.0	8.1	2.8	6.7
21.	Dietilenglicoltil éter acetato	0.936	0.020	134.17	10.9	7.9	1.5	6.1
22.	Cis decalina	0.828	0.080	138.25	9.2	9.2	0.0	0.0
23.	Trans Decalina	0.866	0.129	138.25	8.8	8.8	0.0	0.0
24.	n-decano	0.726	0.126	142.29	7.7	7.7	0.0	0.0
25.	Di-n-butil-ftalato	0.974	< 0.005	278.25	9.9	8.7	4.2	2.0
26.	Di-n-butil Sebacato	0.932	< 0.005	314.27	7.4	6.8	2.2	2.4
27.	Diclorobenceno	1.302	0.165	147.00	10.0	9.4	3.1	1.6
28.	1,1,dicloroetano	1.169	9.140	98.96	9.0	8.1	4.0	0.2
29.	1,2,dicloroetano	1.252	5.050	98.96	10.2	9.3	3.6	2.0
30.	Dietarolamina	1.093	< 0.001	105.14	13.9	8.4	3.8	10.4
31.	Dietilamina	0.704	6.740	73.14	8.0	7.3	1.1	3.0
32.	Dietilenglicol dimetil éter	0.934	0.150	134.16	9.4	7.7	3.0	4.5
33.	Diisobutil cetona	0.807	0.178	142.23	8.2	7.8	1.8	2.0
34.	Dimetil ftalato	1.187	< 0.005	194.19	10.8	9.1	5.3	2.4
35.	Diocetil ftalato	0.977	< 0.005	290.56	8.9	6.1	3.4	1.5
36.	1-4 Dioxano	1.030	2.170	88.11	10.0	9.3	0.9	3.6
37.	Dietilenglicolmetil éter	1.006	0.018	120.15	10.7	7.9	3.0	6.2
38.	Dietilenglicolpropil éter	0.857	0.010	148.20	12.4	9.1	2.6	8.0
39.	Dipropilenglicol butil éter	0.911	0.004	190.29	9.9	7.0	3.9	5.9
40.	Dipropilenglicol metil éter	0.949	0.020	148.2	12.0	8.8	2.6	7.7
41.	Dipropilenglicol metil éter acetato	0.969	< 0.010	190.24	8.6	7.4	1.9	4.0
42.	Etilenglicol butil éter acetato	0.938	0.030	160.21	10.3	8.6	3.0	4.9
43.	Etilenglicol butil éter	0.899	0.072	118.18	10.2	7.8	2.5	6.0
44.	Etilenglicol étil éter	0.826	0.390	90.12	11.5	7.9	4.5	7.0
45.	Etilenglicol étil éter acetato	0.871	0.190	132.16	9.6	7.8	2.3	5.2
46.	Etilenglicol	1.109	0.010	62.07	16.1	8.3	5.4	12.7
47.	Etilenglicol hexil éter	0.883	0.010	148.23	11.7	9.0	2.4	7.2
48.	Etilenglicol metil éter	0.961	0.530	76.10	12.1	7.9	4.5	6.0
49.	Etilenglicol étil éter acetato	1.005	0.350	118.14	9.9	7.2	4.8	4.4
50.	Etilenglicol propil éter	0.907	0.191	104.15	12.1	8.5	3.9	7.8
51.	Acetato de etilo	0.898	4.940	68.11	8.9	7.7	2.6	3.5
52.	Alcohol etilico	0.782	1.700	46.07	13.0	7.7	4.3	9.5
53.	Etil n-amil cetona	0.816	0.270	128.22	8.4	7.1	3.5	2.8
54.	Etil hexano	0.853	0.840	105.16	8.7	7.9	0.3	3.7
55.	2-étil 1-butanol	0.827	0.107	102.18	10.4	7.7	2.1	6.6
56.	Etil n-butil cetona	0.814	0.440	114.19	8.5	6.9	3.6	3.4
57.	Etil éter	0.709	11.800	74.12	7.7	7.1	1.4	2.5
58.	Acetato de hexilo	0.870	0.170	144.00	8.3	7.1	3.4	2.6
59.	Acetato de heptilo	0.870	0.080	156.00	8.2	7.1	3.3	2.3
60.	Acetato de octilo	0.870	0.030	172.00	8.1	7.2	3.2	2.0
61.	Acido Formico	1.216	1.140	46.03	12.1	7.0	5.8	8.1
62.	Heptano	0.680	3.180	100.21	7.5	7.5	0.0	0.0
63.	n-hexano	0.655	6.820	86.18	7.3	7.3	0.0	0.0
64.	Hexano	0.787	2.100	32.07	14.5	7.4	6.0	10.9
65.	Acetato de Metilo	0.898	11.800	74.08	9.2	7.6	3.5	3.7
66.	Metil isonamil Cetona	0.894	0.460	114.19	8.5	7.8	2.8	2.0
67.	Metil n-amil Cetona	0.816	0.340	114.19	9.7	7.5	2.7	4.0
68.	Metil isobutil Cetona	0.796	1.700	100.16	8.3	7.5	3.0	2.0
69.	Metil n-butil Cetona	0.808	0.980	100.16	8.6	6.9	3.9	3.5
70.	Cloruro de metileno	1.314	14.500	84.14	9.9	9.9	1.1	3.0
71.	Metil étil Cetona	0.801	4.030	72.10	9.3	7.8	4.4	2.5
72.	Metil n-hexil Cetona	0.816	0.116	128.22	8.4	7.4	3.5	1.9
73.	Metil isopropil Cetona	0.801	2.900	86.13	8.8	7.2	3.0	4.0
74.	Metil n-butil Cetona	0.809	2.400	86.13	9.6	7.7	4.4	3.7

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

NO.	COMPUESTO	DENSIDAD g/ml	V.E. n-BuAcCl	P.N.	PST	PSD	PSP	PSH
75.	Gas Solvente	0.775	0.160	141.00	7.7	7.7	8.0	8.0
76.	Nitrobenzono	1.193	0.029	123.00	7.7	0.0	0.0	0.0
77.	Nonano	0.714	0.415	128.26	7.7	0.0	0.0	0.0
78.	Octano	0.697	1.230	114.23	7.6	7.6	0.0	0.0
79.	Propilenglicol butil éter	0.879	0.080	132.20	11.2	9.5	2.3	6.6
80.	n-pentano	0.622	10.48	72.15	7.1	7.1	0.0	0.0
81.	Pentanol	0.807	0.148	99.15	10.5	7.8	2.2	6.8
82.	Propilenglicol	1.032	0.010	76.10	14.8	8.7	4.5	11.4
83.	Propilenglicol metil éter	0.918	0.814	90.12	12.2	7.8	4.6	8.0
84.	Propilenglicol metil éter acetato	0.952	0.368	132.16	9.6	8.5	1.8	3.0
85.	Propilenglicol propil éter	0.880	0.200	118.18	11.2	6.4	3.5	6.6
86.	Acetato de Isopropilo	0.866	3.500	102.14	8.3	7.6	1.6	4.3
87.	Acetato n-propilo	0.884	2.200	102.14	9.5	8.0	3.2	4.0
88.	Alcohol Isopropilico	0.780	1.700	60.05	11.5	7.7	3.0	8.0
89.	Alcohol n-propilico	0.800	0.933	97.00	12.0	7.6	3.3	8.5
90.	Isopropil éter	0.720	7.320	102.18	7.0	6.6	2.3	0.7
91.	Propilenglicol t-butil éter	0.869	0.250	132.20	9.7	7.3	2.1	6.8
92.	Pyridina	0.974	1.370	79.10	10.5	8.6	4.9	3.8
93.	Tetrahydrofurano	0.882	6.300	72.10	8.5	8.7	2.8	3.9
94.	Tolueno	0.863	2.000	92.14	8.9	8.8	0.7	1.0
95.	1,1,1 Tricloroetano	1.334	6.000	113.42	8.9	8.3	2.1	1.0
96.	Agua	0.997	0.360	18.02	23.4	7.6	7.9	20.7
97.	Xileno	0.856	0.770	106.16	8.9	8.8	0.9	1.2

NOTA: ESTOS DATOS SE OBTUVIERON DE LA REFERENCIA 32

PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE ALGUNAS RESINAS

TIPO DE POLIMERO	NOMBRE COMERCIAL	PSD	PSP	PSH	RP
Alquidística de aceite corto	Plexal C-34	9.4	4.5	2.4	5.20
Alquidística de aceite largo (66% de aceite)	Plexal P-65	9.88	1.68	2.23	6.70
Epoxi	Epikote 1001	9.90	5.88	5.61	6.20
Poliéster saturado	Desmophen	10.53	7.30	5.00	8.20
Polimetil metacrilato	Perspex	9.11	5.14	3.67	4.20
Acetato de Polivinilo	Howlith 50	10.23	5.51	4.72	6.70
Nitrocelulosa	H23(1/2 seg)	7.53	7.20	4.32	5.60
Acetato de celulosa	Cellidra	9.50	5.00	6.00	4.90
Resina Poliéster	Cellolfin	8.90	3.00	3.80	4.50
Isocianato	Suprasec FS100	9.87	6.43	6.78	5.70
Poliestireno	Polystyrene LG	10.40	2.81	2.10	6.20

* Tabla obtenida de la ref. 18

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**