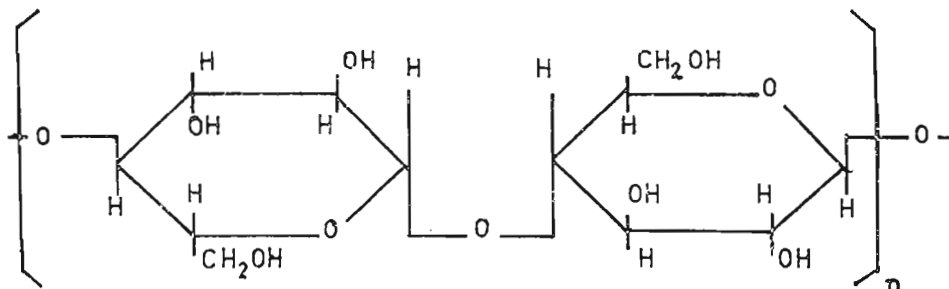


0.0. - CELULOSA.

Hace ya unos 150 años y estudiando la pared celular de las plantas arbóreas, se aplicó el término de celulosa a un residuo fibroso estable que resistía el ácido nítrico y los alcalis, haciéndose la importante observación de que celulosas obtenidas de diferentes orígenes poseían las mismas cualidades, lo que hacía pensar en una misma substancia. También se apreció que existía una relación celulosa-glucosa, pues la hidrólisis ácida de la celulosa da glucosa. Posteriormente se comprobó, por esterificación y eterificación de la celulosa, la presencia de tres grupos hidroxilo por cada unidad de $C_6H_{10}O_5$. La obtención de la metil-celulosa y su hidrólisis ácida permitió conocer que de los tres grupos hidroxilo, dos son secundarios y uno primario y que el grupo final de la macromolécula de celulosa es un grupo hidroxilo secundario. La esterificación de la celulosa con anhídrido acético permitió aislar un octoacetato de celobiosa.

A partir de estos y otros muchos ensayos, se llegó a la conclusión de que la celulosa eran cadenas de anillos de β -anhidro-glucosa, formando unidades estructurales de anhidro celobiosa. Teóricamente pues podemos considerar a la celulosa como un polímero de la celobiosa.

Este polímero se cree que en estado natural alcanza pesos moleculares del orden de 500.000. Sin embargo, dado que es difícilmente soluble y la necesidad de separarle de otras substancias que le acompañan, hace que su aislamiento vaya acompañado de una parcial degradación obteniéndose pesos moleculares medios mucho más bajos.



Además de los ensayos químicos que en pequeño resumen hemos dado, la celulosa ha sido muy estudiada mediante ensayos físicos, que no sólo han completado los anteriores sino que han servido para profundizar en la constitución de la celulosa, y confirmar

el modelo de cadena.

Mediante el estudio de las propiedades mecánicas, lo primero que se evidencia es la elevada tenacidad de la celulosa, teniendo en cuenta su bajo peso específico aparente. Si bien el módulo de elasticidad de las fibras de celulosa es elevado no corresponde a lo que debería tener teniendo en cuenta el modelo de cadena.

Según este modelo, suponiendo que la celulosa forme largas cadenas, paralelas orientadas y por tanto cristalizadas y teniendo en cuenta la energía del enlace covalente c-c y c-o se obtendría un módulo del orden de 10^{12} dinas/cm². El que se obtengan valores algo más bajos, significa que el comportamiento real se aparta del modelo teórico. Esto puede explicarse por la presencia, confirmada por Rayos X, de zonas cristalinas y amorfas correspondiendo a las primeras módulos del orden de 10^{11} dina/cm², y a los segundos del orden de 10^7 . Sin embargo, el carácter reversible solo se cumple para deformaciones muy pequeñas. En cuanto pasa la tensión de un límite, el sistema se comporta de forma viscoelástico. Ello se debe a que las cadenas de celulosa no son como se ha supuesto infinitamente largas y por tanto, al tensar, unas células se deslizan sobre las otras en la forma que lo haría un líquido al que se supone Newtoniano y por tanto con una viscosidad definida. Pero parece ser que, como en el caso de los módulos, son necesarias dos viscosidades con una media del orden de 10^{12} países para explicar el comportamiento de la celulosa. Este valor elevado hace pensar en fuerzas considerables que tiendan a impedir el deslizamiento. No obstante, lo dicho anteriormente, no explica la disparidad de valores obtenidos en la resistencia a la tracción de la celulosa y los valores de resistencia más bien bajos. Ello se debe a que en el fenómeno interviene en la misma forma a la vez, todo el haz en fibras. Supongamos para ello que, en el haz, parte está en forma lineal paralela y orientada y otra parte está en forma helicoidal o enrollada, es decir, con zonas cristalinas y amorfas. Al tensar comenzarán a trabajar los haces lineales paralelos y la rotura vendrá después de un deslizamiento. Al mismo tiempo los haces enrollados comienzan a quedar paralelos y esto conduce a una ordenación y cristalización adicional y, por tanto, a mayor acumulación de energía potencial. Al seguir aumentando la tensión, las cadenas se deslizan, disminuye la sección, aumenta la tensión y finalmente viene la rotura.

Todo lo anterior muestra la disparidad de valores que pueden encontrarse al medir la resistencia de las fibras de celulosa siendo el grado de polimerización uno de los factores que más influyen. Sin embargo, la resistencia va aumentando progresivamente hasta un valor del grado de polimerización de 300 (tomando como unidad estructural la anhidroglucosa), a partir del cual un aumento del peso molecular solo afecta ligeramente a la resistencia.

0.1. - DERIVADOS DE LA CELULOSA.

La celulosa no se disuelve en agua ni en los disolventes corrientes debido a estar formada por grandes moléculas lineales unidas a su vez por valencias, del tipo secunda-

io, de puente de hidrógeno, siendo el responsable de dicha unión el hidrógeno del grupo hidróxilo. Según esto, si el grupo hidróxilo desaparece por reacción química total ó parcialmente, podrá obtenerse un producto más manejable y soluble. Además, según el grado de reacción total o parcial de los grupos hidróxilo (grado de su sustitución) y según el reaccionante/s, podrán obtenerse una amplia serie de productos con variadas propiedades.

Los derivados de la celulosa se obtienen por esterificación y eterificación con ácidos y alcoholes respectivamente, habiendo tenido aplicación comercial el nitrato de celulosa, el acetato de celulosa y el acetobutirato y el aceto propionato de celulosa. Los éteres son la etil celulosa y la bencil celulosa. La metilcelulosa y la carboximetilcelulosa son solubles en agua y no se utilizan como filmógenos sino como aditivo para otras pinturas, en adhesivos y emulsiones.

En general los materiales filmógenos derivados de la celulosa son solubles en disolventes orgánicos, dando soluciones de variada viscosidad relativamente altas, con restos sólidos relativamente bajos, compatibles con otros filmógenos, resinas, plastificantes y un variado número de aditivos.

Las soluciones se aplican sin dificultad y debido a su baja tensión superficial humectan muy bien la madera, con buen extendido, siendo su secado rápido por evaporación de los disolventes dejando una película termoplástica, que puede variar entre amplios límites de dureza, flexibilidad y resistencia.

Teniendo en cuenta que al tratarla químicamente la celulosa sufre más o menos degradación, las propiedades del polímero derivado de la celulosa dependerán del

- 1) Tipo de reaccionante.
- 2) Grado de sustitución.
- 3) Peso molecular del derivado.

Respecto al grado de sustitución, nos referimos a él en forma cualitativa, teniendo en cuenta que el anillo de β -anhidroglucosa tiene tres grupos hidróxilo y, por tanto, pueden obtenerse mono, di ó tri, derivados.

El acetato de celulosa para la preparación de barnices, es una mezcla de di y triacetato, soluble en cetonas y algunos acetatos. Deja películas de combustión lenta y difícil. La compatibilidad con plastificantes es limitada y su permanencia deficiente. También el número de resinas compatibles es pequeño.

Con el acetato butirato de celulosa (ABC) las dificultades que presentaba el acetato desaparecen. La introducción del grupo butirilo, menos polar que el acetilo, aumenta la solubilidad del polímero, su plasticidad y su compatibilidad con plastificantes y resinas, dando películas que se caracterizan por su estabilidad al calor y a la luz y su resistencia a los hidrocarburos y aceite. Estas buenas propiedades permiten su aplicación para el barnizado de maderas claras con una buena resistencia al "cold-check", lo mismo en acabados brillantes que mates. Particularmente interesantes son las combinaciones urea-

melamina/alquídica/ABC y poliéster/isocianato/ABC, con lo que se obtienen películas de polímeros reticulados más ó menos termoestables, duras y tenaces, no amarilleanes y de secado rápido.

La etilcelulosa tiene 2-2,6 grupos etoxilo por anillo de β -anhidro glucosa, lo que la hace soluble en disolventes orgánicos y compatible con una gran variedad de resinas, dando películas estables a la luz y al calor pero degradables por oxidación, fenómeno que puede estabilizarse. De todos los derivados de celulosa es el de mayor resistencia al ataque químico.

0.2. - FABRICACION DE NITROCELULOSA.

De todos los derivados de la celulosa, el más importante con mucho en la industria de recubrimientos, por sus propiedades y precio, es la nitrocelulosa (nitrato de celulosa).

La celulosa utilizada en su fabricación procede de la madera y del algodón. Por tratamiento químico de la madera se elimina la lignina y se reduce la hemicelulosa. La pasta así obtenida se prensa, seca y se trocea antes de la nitración. Del algodón, una vez separadas las fibras largas, quedan las más cortas (linters), las cuales, una vez purificadas y blanqueadas, se someten a la nitración.

La nitración de la celulosa se realiza mediante una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico, hasta alcanzar porcentajes en nitrógeno en la nitrocelulosa del orden de 10'7 - 12'2 % que corresponde a unos 2 - 2'25 grupos nitrato por anillo de anhidroglucosa. Como la nitración es un proceso reversible, el contenido final de ácido condiciona el grado de nitración, lo cual es fundamental controlar bien ya que las propiedades de solubilidad sobre todo, dependen del contenido en nitrógeno de la nitrocelulosa.

La nitrocelulosa, una vez eliminados los ácidos nitrantes por lavado hasta neutralidad, no es estable. Se descompone desprendiendo óxidos de nitrógeno. Esta descomposición es autocatalítica y se ha comprobado se debe a la presencia de ácido libre oculto entre las fibras de nitrocelulosa y en especial a la presencia de sulfato de celulosa. La estabilización se consigue hirviendo la nitrocelulosa en agua ligeramente acidulada.

Como la viscosidad de las soluciones de nitrocelulosa dependen de su grado de polimerización (entre 200 y 50) se hace preciso degradar en forma controlada la nitrocelulosa así obtenida para conseguir los distintos tipos con diferente grado de polimerización. Esta reducción del peso molecular se consigue calentando la nitrocelulosa en agua ligeramente ácida a presión y a temperatura elevada.

Una vez lavada con agua la nitrocelulosa y eliminado todo resto de ácido, se deshidrata por centrifugación, reemplazando el agua por otro humectante como alcohol isopropílico, metanol ó butanol.

0.3. - TIPOS COMERCIALES DE NITROCELULOSA.

Los distintos tipos y grados de nitrocelulosa utilizados en la industria de barnices se clasifican según su forma física, medio humectante, contenido en Nitrógeno, solubilidad y grado de polimerización (que se refleja en la viscosidad para una concentración y disolvente dados).

Según la forma física, tenemos la nitrocelulosa en fibras humectada con Isopropanol, metanol, etanol o butanol (con contenidos de humectante del 30% aproximadamente). Los contenidos en nitrógeno también son variables: bajo ($10.5 - 11.2\%$), medio ($11.2 - 11.8\%$) y alto ($11.8 - 12.2\%$). Las de contenido bajo en nitrógeno son solubles en alcohol o mezclas de alcohol tolueno. Los de contenido medio-alto, son poco solubles en alcohol pero solubles en ésteres y cetonas. Dentro de cada uno de estos grupos, las Nitrocelulosas se clasifican según su grado de polimerización que, como dijimos, se refleja en la viscosidad de sus soluciones: en igualdad de condiciones, viscosidades más elevadas corresponden a grados de polimerización más altos. Esta clasificación en sus detalles no es internacional y cada país e industria particular, tiene sus peculiaridades. Sobre este asunto trataremos más adelante.

La nitrocelulosa en fibra, para la fabricación de barnices, tiene sus ventajas e inconvenientes. En primer lugar, necesita un mayor volumen de envase, de tipo metálico, de buena calidad. Desde cualquier punto de vista siempre necesita más volumen para el mismo peso y, además, el humectante se va al fondo del envase, lo que obliga a invertir periódicamente la posición del mismo. La nitrocelulosa caída al suelo y seca constituye una fuente de peligro. Respecto a la calidad de películas, hemos observado mejor resistencia de la película con nitrocelulosa del tipo denso que con la de fibra. Como ventaja tenemos que la obtención de soluciones es casi inmediata sobre todo en las de grado de polimerización elevado.

Esta forma densa tiene grandes ventajas respecto a la anterior: más densidad, ausencia de evaporación o depósito del humectante, más seguridad, menos volumen y calidad de envase; películas de mejor calidad. La desventaja puede ser su disolución que necesita más energía, sobre todo para los de alta viscosidad.

Finalmente, está la variedad de nitrocelulosa en gránulo, pequeñas esferillas de nitrocelulosa plastificada (generalmente al 18%) con plastificantes similares a los anteriores y aun con plastificantes de tipo poliéster para barnices tipo nitro/poliuretano solubles en acetatos y cetonas y con distintos grados de polimerización. Presenta esta forma todas las ventajas de la nitrocelulosa densa y además que su disolución es muy rápida.

También hay otra variedad de nitrocelulosa en forma de polvo esponjoso, no utilizada para barnices para madera, que son los Nitrocelulosas antoemulsionables, que llevan un agente tenso activo, un plastificante y agua (40% aproximadamente).

0 4. - ENSAYOS Y RECONOCIMIENTO DE LA NITROCELULOSA.

Como la nitrocelulosa es un polímero con distinto grado de polimerización, más o menos modificado, que comercialmente se presenta humectado pudiendo llegar a descomponerse y, por tanto, dar soluciones coloreadas y turbias, los ensayos tenderán a esclarecer la situación del producto con respecto a las cuestiones antes apuntadas.

Como dijimos antes, el grado de polimerización de la nitrocelulosa juega un papel fundamental en lo que respecta a viscosidad de soluciones, resto sólido del barniz y resistencia de la película. Interesa, por tanto, conocer la viscosidad de las soluciones de nitrocelulosa, con distintos grados de polimerización, ateniéndonos a unas normas, para poder así clasificarlas. Como ya dijimos el procedimiento varía según cada país y fabricante; WASAG (Alemania) utiliza como viscosímetro el basado en la caída de la bola y fundamenta la clasificación en la concentración de nitrocelulosa, disuelta en un disolvente standard, que hay que conseguir para lograr un tiempo de caída fijo que se establece en 100 segundos (equivalente a 50 poises aproximadamente) a 18°C. BERGERAC (francesa) sigue la misma idea que el anterior, salvo que el disolvente es distinto y la viscosidad a conseguir es de 400 cps a 20°C. Con este método existe una complicación adicional que hace discontinuo al sistema y es que la mezcla disolvente y la concentración dependen del tipo de nitrocelulosa de que se trate. El procedimiento viene detallado en las NORMAS A.S.T.M.D. 301-56 y D 1343-56.

El procedimiento utilizado por I.C.I. es similar al anterior en su idea fundamental, salvo que el disolvente es siempre fijo variando únicamente la concentración de nitrocelulosa según el tipo de que se trate.

La mezcla de nitrocelulosa en diferentes grados de polimerización para obtener una viscosidad adecuada puede realizarse con nitrocelulosa con grados de polimerización no muy dispares. Si éstos son muy distintos puede haber dificultades al disolver las nitrocelulosas obteniéndose además películas con una resistencia menor que lo que debía corresponder al porcentaje agregado de la nitrocelulosa de menor grado de polimerización.

La modificación de la celulosa depende del número de grupos de nitrato que contenga, los cuales pueden determinarse mediante el contenido en nitrógeno usando cualquiera de los sistemas conocidos como el nitrómetro de Lunge ó el de Du Pont (A.S.T.M. D-301).

Para la determinación del agua u otro material humectante, una pequeña cantidad de muestra se deseca a peso constante a 60-65°C., durante ó horas aproximadamente pro curando no alargar el tiempo excesivamente.

El grado de descomposición de una nitrocelulosa, bien estabilizada, es insignificante en condiciones normales de almacenaje. El calor, sin embargo, la descompone con desprendimiento de vapores ácidos. Este fenómeno se utiliza para medir el grado de estabilidad de la nitrocelulosa. Los distintos métodos empleados varían en las temperaturas usadas y en el método de medir estos vapores ácidos. Son significativos el ensayo del ca-

lor de Abel y el ensayo de Violeta de metilo, entre los ensayos de corta duración que, por otro lado, son poco representativos de la realidad, prefiriéndose, en este caso, los ensayos de larga duración, con mayor cantidad de producto.

El ensayo de color y turbidez se realiza disolviendo la nitrocelulosa en acetato de butilo y observando la solución obtenida por comparación con otra standard.

Finalmente un ensayo interesante a la hora de los costos es el de dilución con tolueno que consiste en agregar Tolueno a una solución de Nitrocelulosa.

La presencia de Nitrocelulosa, lo mismo en barniz que en película, se detecta perfectamente con difenilamina. Para ello, disolver 0,1 gr. de difenilamina en 30 ml. de agua y añadir 100 ml. de ácido sulfúrico de 96 %. Añadiendo una cantidad de este reactivo, recién preparado, al barniz o a la película, se desarrolla inmediatamente una coloración azul.

0.5. - PROPIEDADES FISICAS DE LA NITROCELULOSA CONSIDERADA COMO RECUBRIMIENTO.

La nitrocelulosa, para utilizarla como material de recubrimiento, va siempre en combinación con otra serie de sustancias: resinas, plastificantes, etc., que modifican las propiedades de la película, aunque no obstante, sigue siendo la nitrocelulosa, como material filmógeno la que ejerce la influencia más importante en las propiedades físicas de la película.

Según su grado de polimerización, la resistencia a la tracción de las películas de Nitrocelulosa pura varía entre límites amplios (980 kg/cm² - 560 Kg/cm²), siendo el alargamiento hasta rotura aún más pronunciado (17% - 5%). En el caso de nitrocelulosa plastificada con 20% de D.B.P. por ejemplo, los valores de la resistencia a la tracción varían algo con respecto a la Nitrocelulosa pura siendo los valores algo más bajos 770 kg/cm², disminuyendo aún más a medida que aumenta el contenido en plastificante. Sin embargo, los valores de alargamiento no aumentan mucho más (18% - 4%) para contenidos de D.B.P. del 20 %, pero pueden crecer mucho si el contenido de plastificante aumenta.

El punto de ablandamiento de la película de nitrocelulosa, medido por la penetración de aguja, aumenta a medida que crece el grado de polimerización. Este crecimiento es muy rápido con nitrocelulosa de grados de polimerización bajos, siendo menos pronunciado el aumento del punto de ablandamiento para grados de polimerización elevados.

Sobre la permeabilidad a la humedad de las películas de Nitrocelulosa influye el contenido en Nitrógeno de la nitrocelulosa, siendo mayor la permeabilidad cuanto menor es el contenido en nitrógeno. La permeabilidad disminuye en la presencia de plastificantes, D.B.P. o aceite de ricino y particularmente con ceras de parafinas.

El efecto inmediato del calor sobre la nitrocelulosa es ablandarla, sobre todo si está plastificada, ya que se trata de un material termoplástico. Si el calentamiento es prolongado o se hace a temperatura elevada (130°C) la nitrocelulosa se descompone dando vapores de óxidos de nitrógeno, dejando películas con menor punto de ablandamiento.

La luz solar, principalmente la región ultravioleta, afecta a la película de Nitrocelulosa en el sentido de provocar desnitración, pérdida de resistencia a la tracción y fragilidad, estando influidos estos fenómenos principalmente por la presencia de los otros constituyentes en la película. Así el fosfato de tricresilo provoca amarilleamiento y las resinas derivadas de la colofonia, que presentan una fuerte absorción para la luz ultravioleta, aumentan el grado de deterioro.

En general se observa una mayor duración de la película en su comportamiento a la intemperie, cuanto mayor es el grado de polimerización de la nitrocelulosa. Un ensayo que da una indicación sobre el comportamiento en este sentido, principalmente sobre soporte de madera, es el ensayo de cold-check (A.S.T.M. D 1211) que consiste en someter las placas barnizadas, 1 hora a 50°C + 1 hora a -20°C + $\frac{1}{2}$ hora a la t.a. Esto constituye un ciclo. El recubrimiento que resiste 20 ciclos puede considerarse como bueno.

0.6. - DISOLVENTES Y DILUYENTES.

El disolvente o porción volátil de un barniz o laca de Nitrocelulosa, es el medio que permite mantener en disolución o dispersión los diferentes componentes, formando una mezcla uniforme que al ser depositada en película húmeda y evaporarse el disolvente, deja una película seca uniforme de recubrimiento.

En un disolvente podemos distinguir dos tipos de propiedades: las que posee como tal producto químico y las que posee frente al producto/s que hay que disolver. De entre los primeros vamos a considerar aquí solo la volatilidad (la norma A.S.T.M. D 268-64 trata de todas las demás propiedades).

El grado de evaporación de un disolvente depende de una serie compleja de factores: peso molecular, presión de vapor, polaridad, unión por puente de hidrógeno, calor latente de vaporización y densidad de energía de cohesión, que son difíciles de determinar. Teniendo en cuenta solamente el peso molecular (M) y la presión del vapor (p) a una temperatura dada, podemos establecer que la volatilidad vale:

$$\text{VOLATILIDAD} = K.p.M.$$

siendo K = constante, dependiente de la temperatura. Los valores obtenidos según la ecuación anterior, se aproximan a los hallados experimentalmente.

De forma experimental, el grado de evaporación se determina teniendo en cuenta la expresión:

$$\text{GRADO DE EVAPORACION DEL DISOLVENTE} = \frac{\text{tiempo para la evaporación del disolvente}}{\text{tiempo para la evaporación del eter}}$$

Si le damos al eter el grado de evaporación 1, cuanto más alto es el grado de evaporación del disolvente más lento es. Otro método de valorar el grado de evaporación de un disolvente es tomando el acetato de butilo como patrón dándole el valor 100 y teniendo en cuenta la expresión:

$$\text{GRADO DE EVAPORACION DEL DISOLVENTE} = \frac{\text{tiempo para la evaporación de acetato butilo}}{\text{tiempo para la evaporación del disolvente}}$$

según esto, cuanto más alto es el valor del grado de evaporación, más rápida es la evaporación del disolvente.

Hasta ahora no hemos tratado más que de una propiedad general, la volatilidad de un disolvente puro. En la práctica, sin embargo, el problema es muy distinto pues no solo se trata de mezclas de disolventes, sino que el disolvente hay que estudiarlo frente a la sustancia/s a disolver. Según esto, lo anteriormente estudiado sólo sirve en una primera aproximación, pues en el grado de evaporación del disolvente que abandona la película juegan también otros factores principalmente la afinidad que el disolvente tenga por el vehículo fijo, ya que cuanto mayor sea ésta afinidad mayor reducción habrá en la evaporación del disolvente que abandona la película. Según todo lo anterior parece que una mezcla óptima disolvente podría obtenerse con dos o más disolventes del producto, pero que mezclados fueran disolvente y que además formasen mezclas de evaporación constante que fuesen más rápidas que el disolvente solo. En general se ha encontrado que, al principio, hay una rápida evaporación de disolvente de la película húmeda, seguido por una progresiva disminución en la evaporación mientras otro nuevo disolvente abandona la película, siendo el tiempo necesario para lograr la película seca proporcional al espesor de la película húmeda.

Volviendo al comportamiento del disolvente o mezcla disolvente frente al producto/s a disolver, aparecen una serie de propiedades a considerar, las cuales se tratarán teniendo en cuenta la Nitrocelulosa como producto fundamental así como las resinas a-bieto-maleicas y alquídicas no secantes.

Los disolventes de la Nitrocelulosa se pueden dividir en tres grandes grupos: disolventes verdaderos como los ésteres y cetonas; disolventes latentes como los alcoholes y diluyentes como los hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Los disolventes latentes tienen la propiedad de aumentar la solubilidad de los disolventes verdaderos y diluyentes o las mezclas de ambos. Los diluyentes se agregan por motivos de costo y también para aumentar la solubilidad de resinas y plastificantes.

El poder de disolución de un disolvente es un término difícil de definir. En el ca-

so concreto de la Nitrocelulosa el poder de un disolvente se puede calibrar por la viscosidad de la solución obtenida o por su capacidad de dilución con diluyentes, resultado al que puede llegarse en forma experimental, en un caso concreto.

En el caso general de tener que conocer la capacidad de disolución de un disolvente o la compatibilidad entre dos sustancias se utilizan el sistema "parámetro de solubilidad/unión de hidrógeno".

En realidad este sistema está basado en la conocida regla "semejante disuelve a semejante". Así como un hidrocarburo disuelve a una resina de hidrocarburo y un disolvente oxigenado disuelve a una resina oxigenada (celulosa, vinilica). Según esto ya no queda más que averiguar que propiedades hacen que dos sustancias sean semejantes en el aspecto que se considera y medir el grado de esta semejanza. Esta propiedad parece estar relacionada con la atracción y unión entre las moléculas. El parámetro de solubilidad (δ) está relacionado con la densidad de energía cohesiva, que es la energía de vaporización por cm^3 del producto. La otra propiedad es la intensidad de unión por puente de hidrógeno entre moléculas.

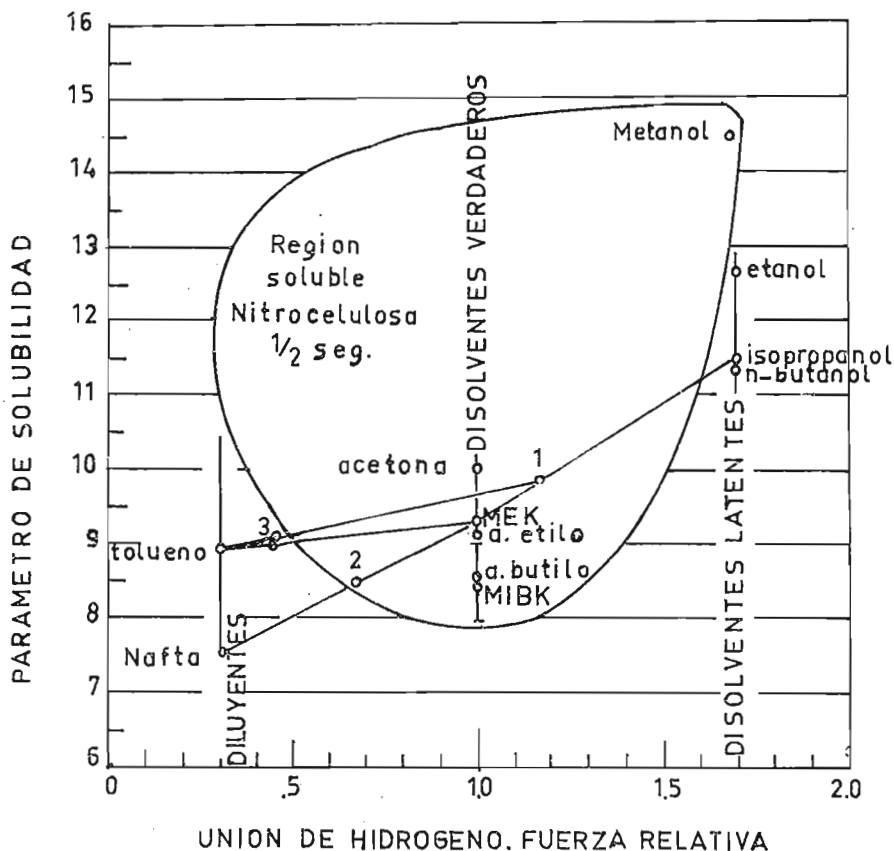
Según lo dicho anteriormente, dos productos serán más o menos solubles o compatibles cuanto más estén próximos los valores del sistema parámetro de solubilidad/unión de hidrógeno de ambos productos.

Refiriéndonos al caso concreto de la solubilidad de un polímero en un disolvente uno de los éxitos más importantes de éste sistema es que se puede componer una mezcla disolvente de forma que posea unos valores de δ y unión-H que se asemejen al del polímero y por tanto que lo disuelve. Además es posible predecir también el grado de disolución que admite la solución de un polímero en un disolvente dado.

En el caso concreto de la Nitrocelulosa supongamos que conocemos la región de solubilidad de una Nitrocelulosa de baja viscosidad (o sea la zona de valores δ / unión-H que ha de reunir un disolvente para solubilizar esta Nitrocelulosa) y una serie de disolventes según indica la figura.

En ella se aprecia que:

- El tolueno y la nafta no son disolventes. Tampoco lo son el etanol, IPA y n-butanol.
- Conociendo la situación de los disolventes activos podemos saber en que proporción podemos mezclarles con los latentes y a que grado de dilución podemos llegar con un disolvente puro o con una mezcla. Por ejemplo, el punto 1 supone un 75 % de MEK + 25 % de IPA. El grado de dilución del MEK (punto 2) respecto a la nafta llega al 52 %. El grado de dilución de la mezcla del punto 1 está indicado en el punto 3 que nos dice que dicha mezcla se puede diluir hasta un 82 % con tolueno.



-- Según la gráfica, el aumento del disolvente latente respecto al disolvente verdadero aumenta el grado de dilución, dentro de ciertos límites.

Dada esta idea sobre solubilidad y dilución, vemos algunas cuestiones sobre viscosidad de soluciones y grado de dilución.

La viscosidad de una solución de Nitrocelulosa, a una temperatura dada, depende de:

1. Grado de polimerización de la Nitrocelulosa. Mayor grado de polimerización, mayor viscosidad.
2. De la concentración de Nitrocelulosa.
3. Del disolvente o mezcla disolvente. Los disolventes de peso molecular bajo dan soluciones de la mínima viscosidad, disminuyendo esta aun más en presencia de alcoholes. Por el contrario, la adición de diluyentes aumenta la viscosidad. Así tenemos que para una concentración dada, los disolventes siguientes dan viscosidades cada vez más altas: acetona, MEK, acetato de etilo, MIBK, acetato de butilo, acetato de amilo. Para igual grado de evaporación, las cetonas dan viscosidades más bajas que los ace-

I N D I C E

	página
PRESENTACION	1
INTRODUCCION	3
0.0. CELULOSA	5
0.1. DERIVADOS DE LA CELULOSA	6
0.2. FABRICACION DE NITROCELULOSA.....	8
0.3. TIPOS COMERCIALES DE NITROCELULOSA	9
0.4. ENSAYOS Y RECONOCIMIENTO DE LA NITROCELULOSA ..	10
0.5. PROPIEDADES FISICAS DE LA NITROCELULOSA CONSIDERA DA COMO RECUBRIMIENTO	11
0.6. DISOLVENTES Y DILUYENTES	12
0.7. PLASTIFICANTES	16
0.8. RESINAS	18
0.9. FORMULACION DE BARNICES NITROCELULOSICOS	19
0.9.1. Tipos de barnices nitrocelulosicos	19
0.9.2. Ensayos y requisitos a reunir por un barniz	21
0.10. INFLUENCIA DE LA NITROCELULOSA EN OTROS TIPOS DE BARNICES	24
0.10.1. Sistemas nitrocelulosa/urea-melamina/alquídica ...	24
0.10.2. Sistemas nitrocelulosa/poliuretano	26
0.10.3. Sistemas nitrocelulosa/poliester no saturado	26
0.11. ESTABILIDAD DE BARNICES DURANTE EL ALMACENAMIE NTO	27
0.11.1. Degradación	27
0.11.2. Desnitraci3n	29
0.11.3. Coloraci3n	30
1.0. ENSAYOS DE LOS BARNICES RECIBIDOS	31
1.1. CARACTERISTICAS DE LOS BARNICES	31
1.1.1. Aspecto	31
1.1.2. Color	31
1.1.3. Viscosidad	33
1.1.4. Peso especifico	34
1.1.5. Materia fija y volatil	34
1.1.6. Identificaci3n de barnices nitrocelulosicos	35

	página
1.2. CARACTERÍSTICAS DE SU APLICACION	35
1.2.1. Tiempo de secado	35
1.3. CARACTERÍSTICAS DE LA PELÍCULA SECA	37
1.3.1. Dureza pendular	37
1.3.2. Rayado	37
1.3.3. Plegado	38
1.3.4. Resistencia al impacto	38
1.3.5. Resistencia al frotado	39
1.3.6. Cold-Check	41
1.3.7. Resistencia térmica superficial	42
1.3.8. Resistencia al cigarrillo	42
1.3.9. Cambio de color	44
1.3.10. Resistencia a los productos domésticos	45
BIBLIOGRAFIA	49
