

CÁLCULOS PREDICTIVOS DEL CPVC EN PINTURAS BASE AGUA

Por:

Julián A. Restrepo R.

MSc. PhD. Química Sostenible

julianres@hotmail.com

<https://co.linkedin.com/in/julianrestrepor>



**Trabajo de investigación presentado
como ponencia en el Evento
Internacional, ANDINA PAINT 2005
“Francisco Martínez”:** *“Cálculos
predictivos del CPVC en pinturas base agua”*.
Evento organizado por STAR (Sociedad de
Técnicos Andinos en Recubrimientos)
Medellín (Colombia), marzo 9-10 de 2005

<http://starandinapaint.com/>



EL CONCEPTO DEL CPVC

- Los métodos empleados para su determinación experimental pueden ser algo “engorrosos” y requerir una inversión importante de tiempo y dinero.
- No se hace una predicción ó determinación matemática de éste debido a que los métodos existentes exhiben un alto grado de complejidad, y requieren un buen dominio teórico, por parte del formulador, de los tópicos relacionados.

- Los efectos de la concentración en volumen del sistema pigmentario en la formulación de los recubrimientos han demostrado tener un efecto muy importante en su desempeño y propiedades físicas.
- El CPVC es uno de los parámetros más importantes a tener en cuenta cuando se formula cualquier recubrimiento.
- El PVC está definido como:

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_R}$$

- El contenido de pigmento en volumen afecta directamente el recubrimiento: A medida que el PVC aumenta, cambian las propiedades de este, hasta un punto crítico en donde sufren un marcado cambio; así el PVC en donde ocurre este cambio se denomina el CPVC (Critical Pigment Volume Concentration).
- El CPVC es un parámetro de interacción entre el pigmento y el vehículo, y es la condición física en donde hay justo la cantidad suficiente de polímero para humectar y llenar los espacios entre las partículas del sistema pigmentario.

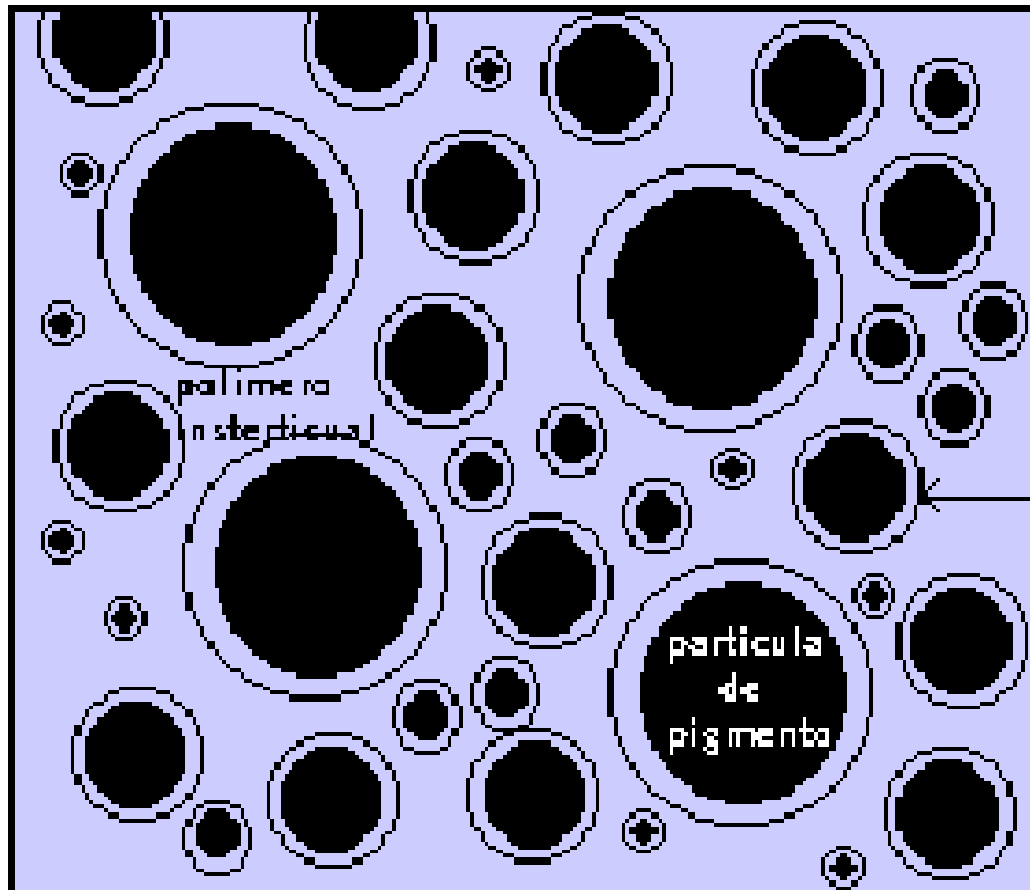
Las propiedades que se ven afectadas pueden dividirse en tres grupos:

- Propiedades de transporte
- Propiedades mecánicas
- Propiedades ópticas

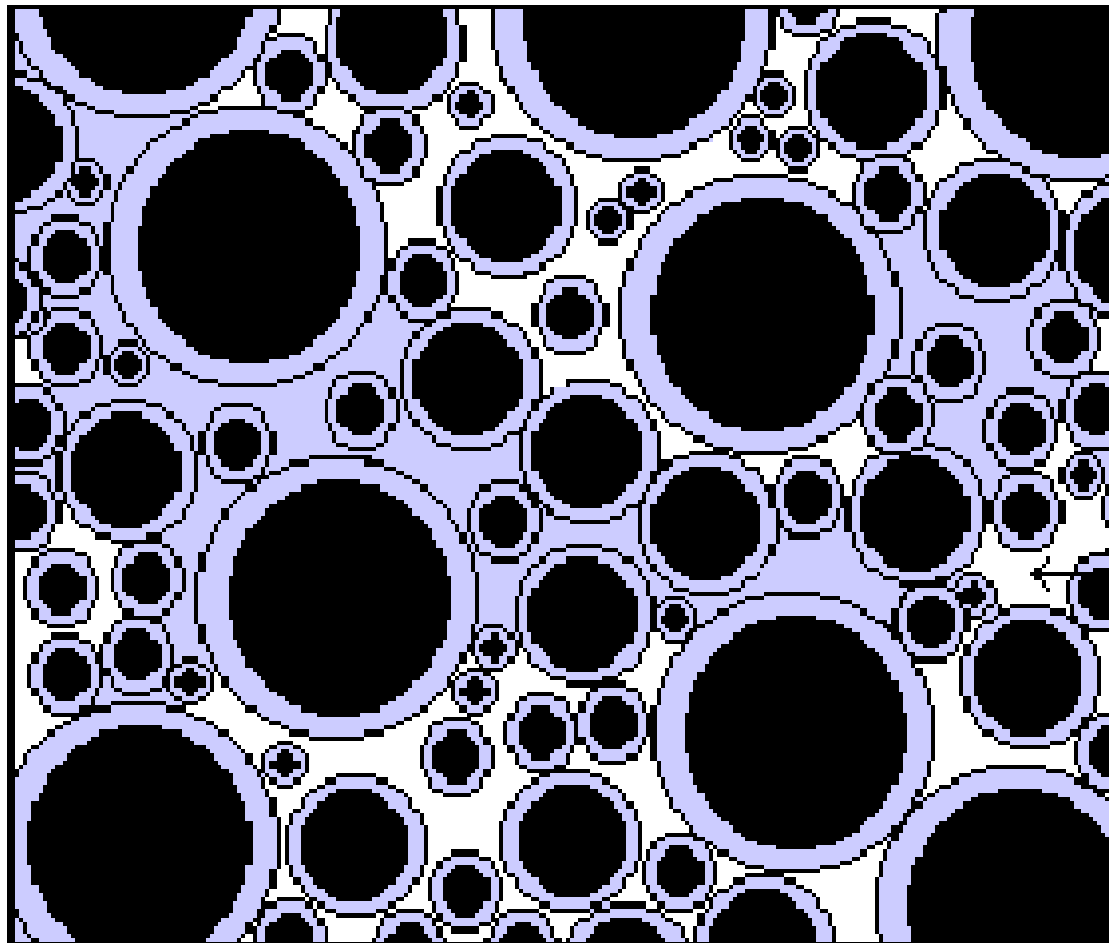
El CPVC ha demostrado ser un parámetro clave para la predicción e interpretación del desempeño de los recubrimientos.

CONCEPTO FÍSICO DEL CPVC

- PVC < CPVC:

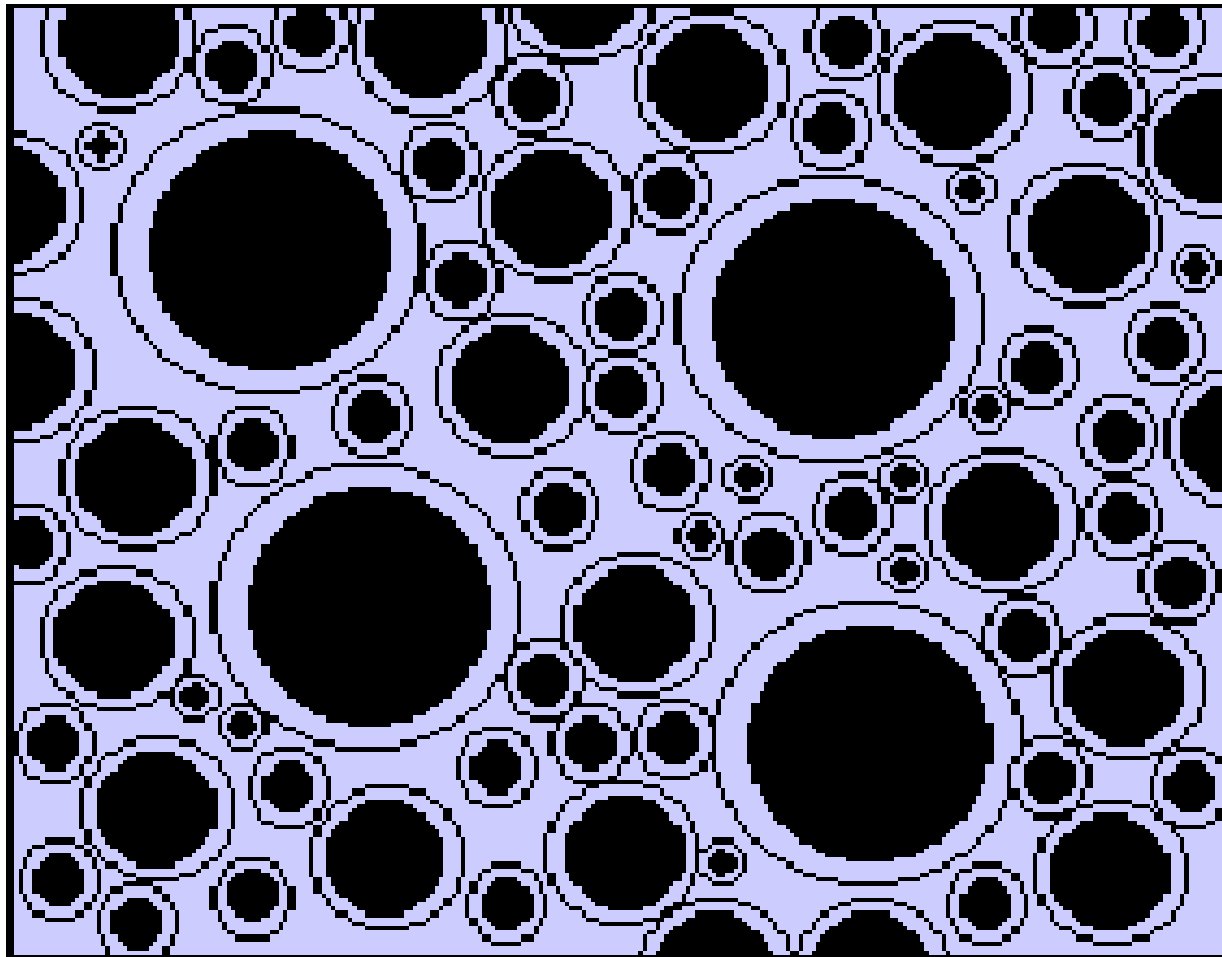


- PVC > CPVC:



→ air
interstitial

- PVC = CPVC:



EL CONCEPTO DEL CPVC EN RECUBRIMIENTOS BASE AGUA

- El CPVC en los recubrimientos base aceite (recubrimientos que emplean resinas en solución como ligantes), está muy extendido y hay una aceptación general en la literatura a cerca del significado y valor del CPVC.
- Sin embargo, en los recubrimientos base agua (recubrimientos que emplean resinas en dispersión como ligantes), ha sido mucho más limitado y de cierto modo desconocido. El CPVC encontrado a partir de diferentes métodos de determinación experimental a menudo no coinciden entre sí

- El CPVC determinado para un contenido de pigmento dado en un recubrimiento base agua es usualmente más bajo que el CPVC obtenido para el mismo contenido de pigmento cuando éste es medido en un recubrimiento basado en una resina en solución:

————→ CPVC = f (pigmento, resina en dispersión)

- Por las diferencias físico-químicas que existen entre los sistemas en dispersión acuosos y los base disolvente:

Pinturas base disolvente: CPVC

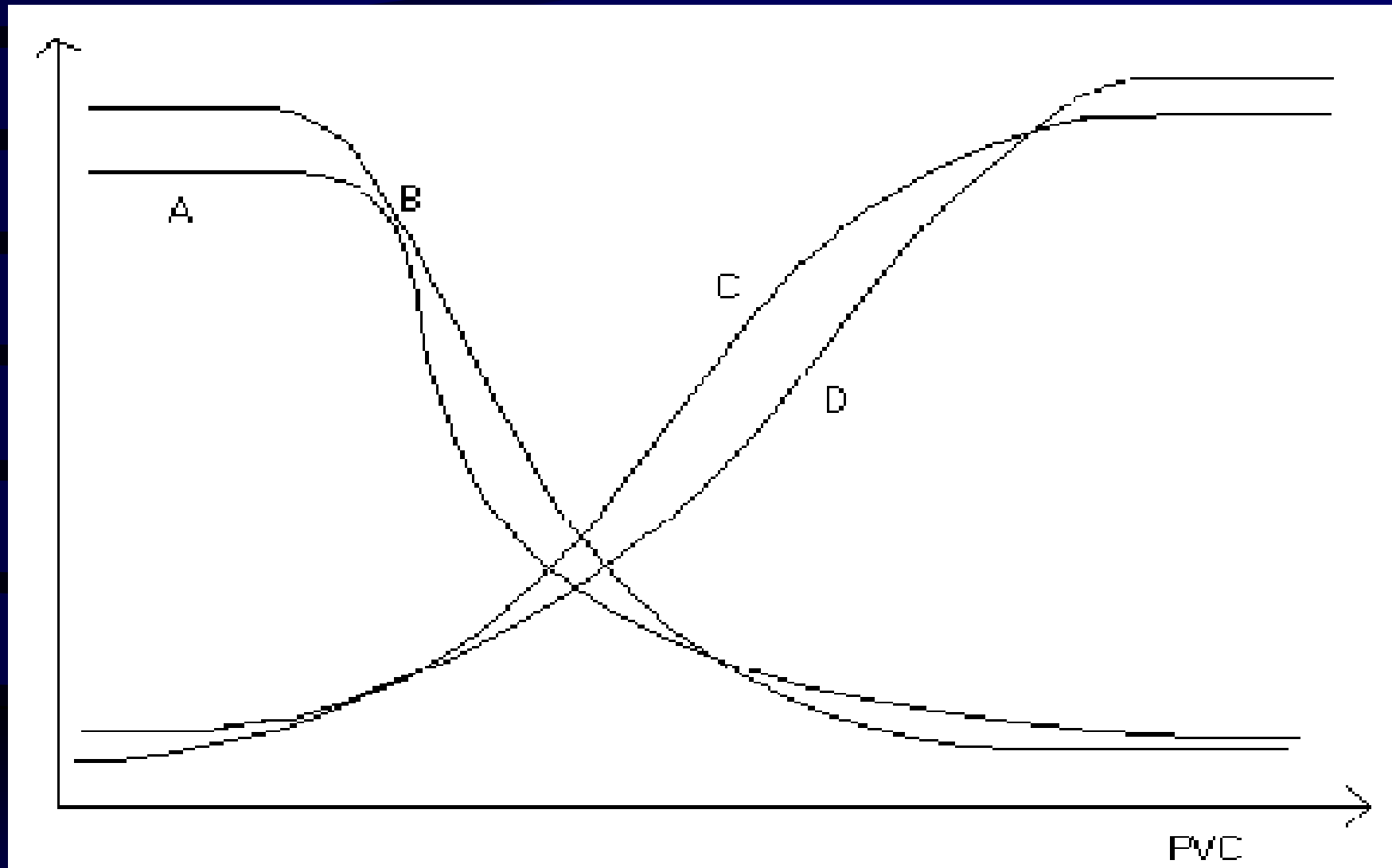
Pinturas base agua: LCPVC (Latex CPVC)

METODOS DE DETERMINACIÓN DEL CPVC EN PINTURAS BASE AGUA

- **METODOS EXPERIMENTALES**
- **METODOS ANALÍTICOS**

METODOS EXPERIMENTALES

- Densidad
- Porosidad
- Prueba de Gilsonite (“Stain removal/ stain resistance”)
- Difusión de luz (“Light scattering”)
- Relación de contraste
- Fuerza de tinturación (“Tint strength”)
- Brillo
- Resistencia a la abrasión en húmedo
- Esfuerzo tensil/ módulo de elasticidad
- Elongación
- Permeabilidad al vapor de agua
- Resistencia a la corrosión
- Durabilidad al exterior
- “Enamel holdout”



a) Brillo, b) Tendencia al ampollamiento (Blistering),
c) Tendencia a la oxidación, d) Permeabilidad.

METODOS ANALÍTICOS

- Se han logrado considerables éxitos en el cálculo de los valores del CPVC en pinturas base disolvente empleando las distribuciones de tamaño de partícula (DTP): Pero se requiere el empleo de sofisticados programas computacionales.
- En los recubrimientos base agua en cambio, no se tiene un método analítico “tan exitoso” y los modelos existentes están desarrollados bajo el empleo de correcciones empíricas y semiempíricas

FACTORES QUE AFECTAN EL CPVC: CONSIDERACIONES PARA SU FORMULACION MATEMÁTICA

- El índice de absorción del sistema pigmentario
- El factor de empaquetamiento del sistema pigmentario
- El grado de dispersión del pigmento
- El efecto del tamaño de partícula de la dispersión
- La dureza del polímero
- La presencia y cantidad de agentes coalescentes
- El tipo de ligante empleado
- El tipo y la cantidad de aditivos presentes

EL CONCEPTO DEL INDICE DE ABSORCIÓN DE ACEITE

- El OAI es una medida del ligante (al 100% de sólidos) requerido para llenar sustancialmente los espacios entre las partículas del pigmento, bajo las condiciones particulares de dispersión, especificadas por el procedimiento de la prueba.

EL FACTOR DE EMPAQUETAMIENTO DEL SISTEMA PIGMENTARIO

$$\Phi = \frac{V_P}{V_P + V_R + V_A}$$

- Los métodos analíticos empleados para calcularlo asumen que las partículas de pigmento son esféricas y monodispersas.
- Cuando se pretende obtener el valor del factor Φ se debe recurrir a determinaciones experimentales.

EL GRADO DE DISPERSIÓN DEL PIGMENTO

- El mismo sistema pigmentario dispuesto en un vehículo compuesto por una resina en solución puede presentar diferentes valores del CPVC. Las partículas de pigmento pueden encontrarse más o menos dispersas o aglomeradas. Aquellos sistemas de pigmento en una condición de monodispersidad poseen más altos factores de empaquetamiento, proveyendo el CPVC más alto. Los sistemas de pigmento aglomerados siempre poseen más bajos factores de empaquetamiento, presentando menores valores del CPVC.

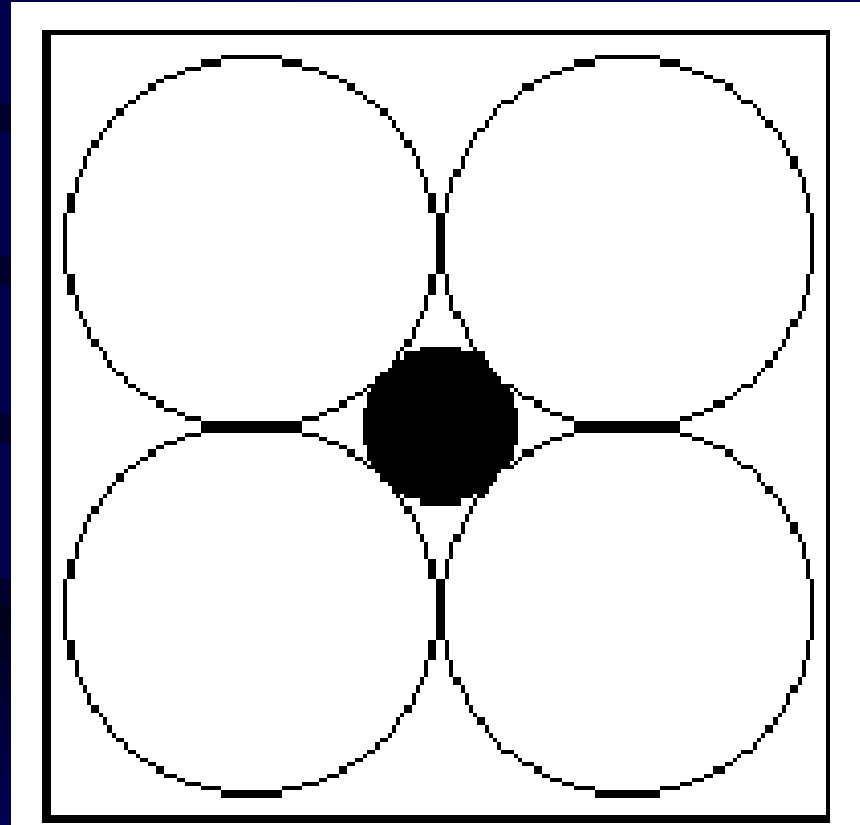
- Cuando las partículas de pigmento están completamente dispersas: “*Ultimate Pigment Volume Concentration*” ó UPVC, el cual, corresponde al máximo valor del CPVC para ese sistema en particular.
- Debido a la condición de monodispersidad de las partículas, las pinturas base agua, generalmente, poseen la más alta densidad de empaquetamiento, proporcionando el más alto CPVC.

————→ Pinturas base agua: $CPVC = UPVC$

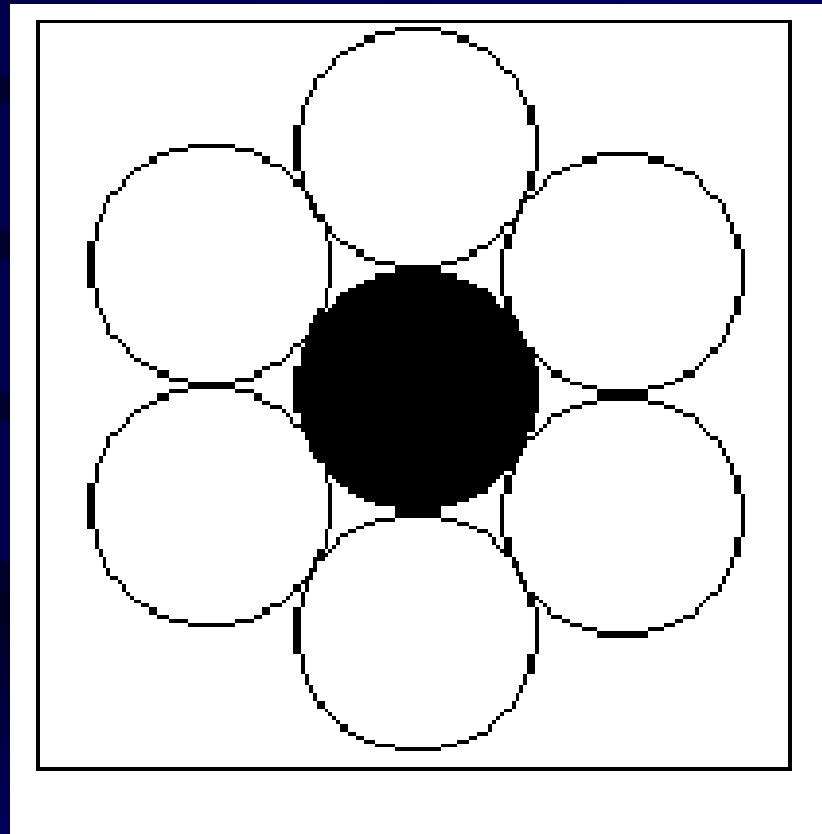
EL EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA DISPERSIÓN

- Pinturas base agua, efecto del tamaño de las partículas de la dispersión de resina en el CPVC: A medida que este aumenta disminuye el CPVC.
- Debe analizarse la influencia de la relación del tamaño de partícula del sistema pigmentario al tamaño de partícula de la resina, es decir, la relación (d_R/d_p), en el CPVC.
- Cuando el tamaño de las partículas de polímero disminuye, con relación al tamaño de las partículas de pigmento, el número de partículas de polímero que pueden estar en contacto con la partícula de pigmento aumenta.

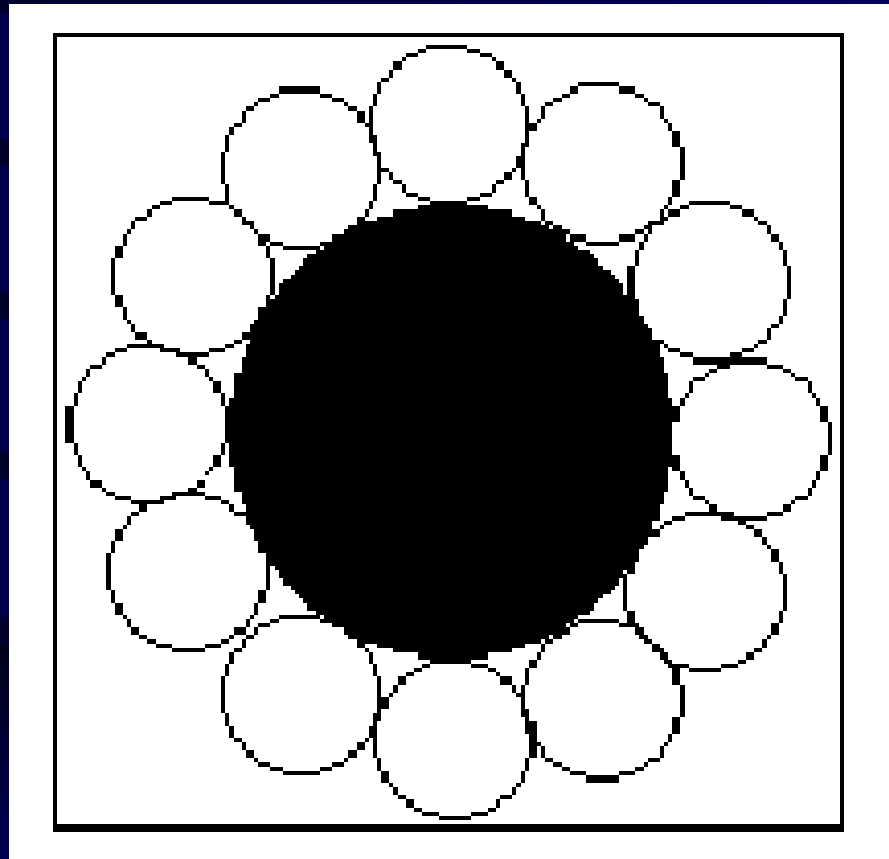
- $(d_R/d_P) = 2.41$; PVC = 1.76 % ; $n_R = 4$



- $(d_R/d_P) = 1$; PVC = 14.28 %; $n_R = 6$



- $(d_R/d_P) = 0.349$; PVC = 66.21 %; $n_R = 12$



DESARROLLO DEL MODELO PREDICTIVO DEL CPVC

- **EL INDICE DE ABSORCIÓN DE ACEITE**

Es posible obtener analíticamente una expresión que relacione el CPVC con el índice de absorción:

$$CPVC = \frac{V_P}{V_P + V_{R.C.}}$$

$$\Rightarrow CPVC = \frac{1}{1 + \frac{\sum IA_i \cdot x_i}{100} \left(\frac{\rho_p}{\rho_H} \right)}$$

Para pinturas base agua:

$$\Rightarrow CPVC = \left[1 + \frac{\sum WAI_i \cdot x_i}{100} \rho_p \right]^{-1}$$

- Se asume que el WAI de la mezcla (WAI_m) puede calcularse linealmente:

$$WAI_m = \sum_i^n WAI_i \cdot x_i$$

- La gravedad específica de la mezcla pigmentaria puede calcularse como:

$$\rho_p = \sum_i^n \left(\frac{x_i}{\rho_i} \right)^{-1}$$

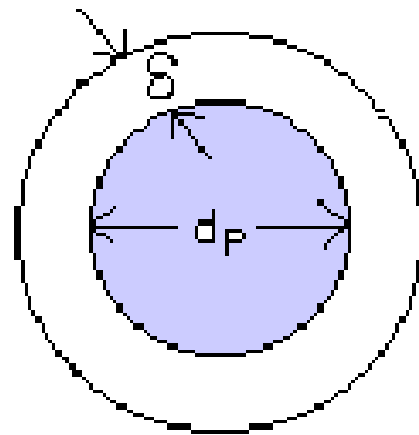
- Se propone que el factor de absorción puede calcularse como:

$$WAI_m = \sum_i^n \left(\frac{x_i}{WAI_i} \right)^{-1}$$

- Así, la expresión dada para el CPVC puede expresarse como:

$$\Rightarrow CPVC = \left[1 + \frac{WAI_m}{100} \rho_P \right]^{-1}$$

EL FACTOR DE EMPAQUETAMIENTO DEL PIGMENTO



- Planteando la relación entre el volumen de la partícula de pigmento humectada por una película de resina (de espesor δ) y el volumen de la misma partícula sola:

$$\therefore \frac{V_{P+\delta}}{V_P} = \left(1 + \frac{2\delta}{d_P}\right)^3$$

Se supondrá que:

$$\left(1 + \frac{2\delta}{d_P}\right)^3 \cong 1$$

EL GRADO DE DISPERSIÓN DEL PIGMENTO

- Se asumirá que tanto la resina como la mezcla pigmentaria se encuentran en un estado de “dispersión ideal”: Ambos se encuentran en el vehículo en forma de partículas individuales, estabilizadas y sin la presencia de aglomerados.

—————> CPVC = UPVC

EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA DE LA DISPERSIÓN

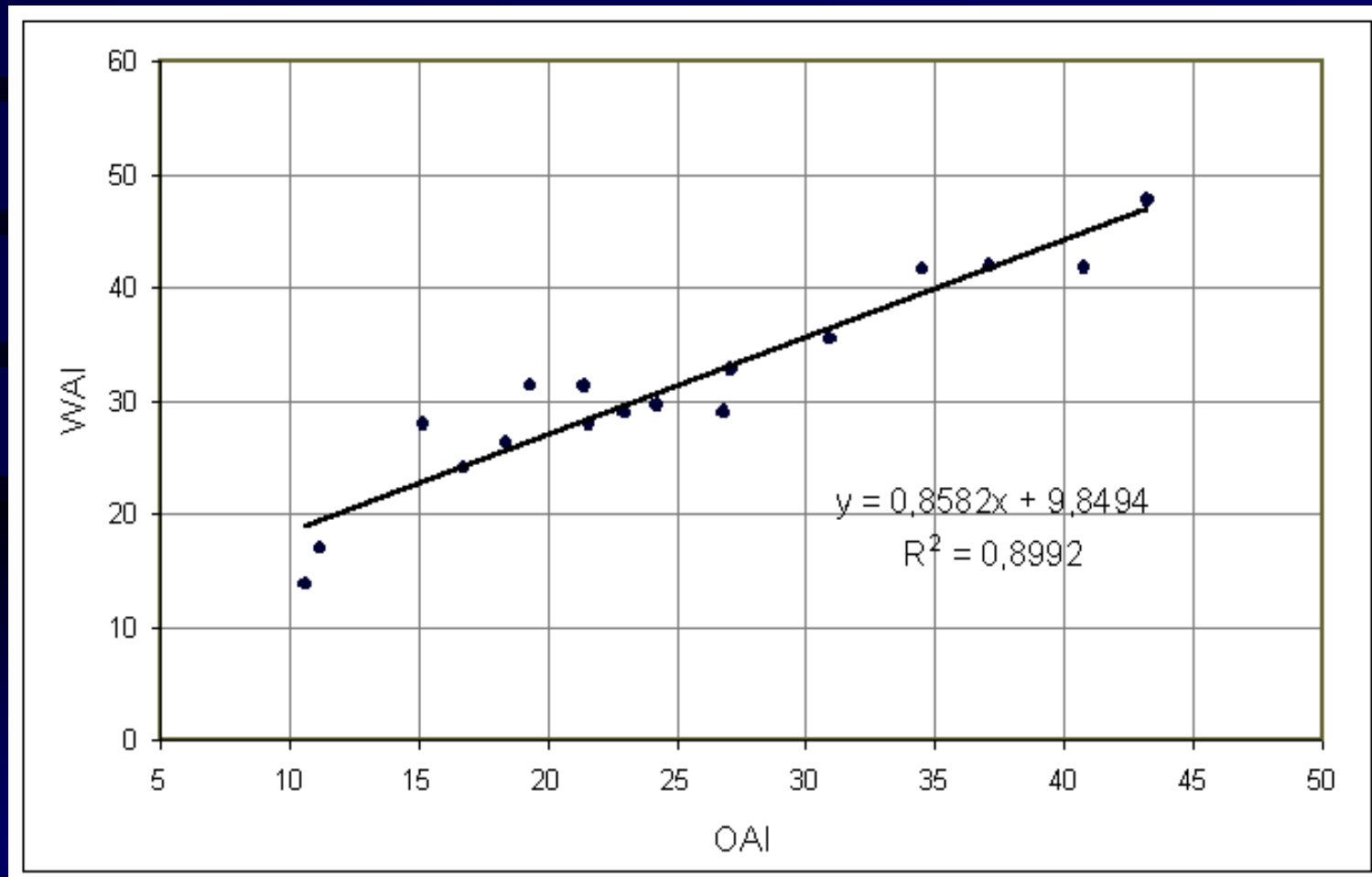
- Se supondrá que tanto el pigmento como la resina poseen una distribución de tamaño de partícula (DTP) que se acerca a una condición de monodispersidad.

$$\Rightarrow CPVC = \left[1 + b \frac{WAI_m}{100} \rho_p \right]^{-1}$$

$$b = \left[1 + \frac{1}{2} \frac{d_R}{d_p} \right]^{1/3}$$

PARTE EXPERIMENTAL

- RELACIÓN ENTRE EL WAI Y EL OAI:



DETERMINACIÓN DEL INDICE DE ABSORCIÓN (AI) DE UNA MEZCLA DE PIGMENTOS

Se determinó el OAI empleando:

$$WAI_m = \sum_i^n WAI_i \cdot x_i$$

$$WAI_m = \sum_i^n \left(\frac{x_i}{WAI_i} \right)^{-1}$$

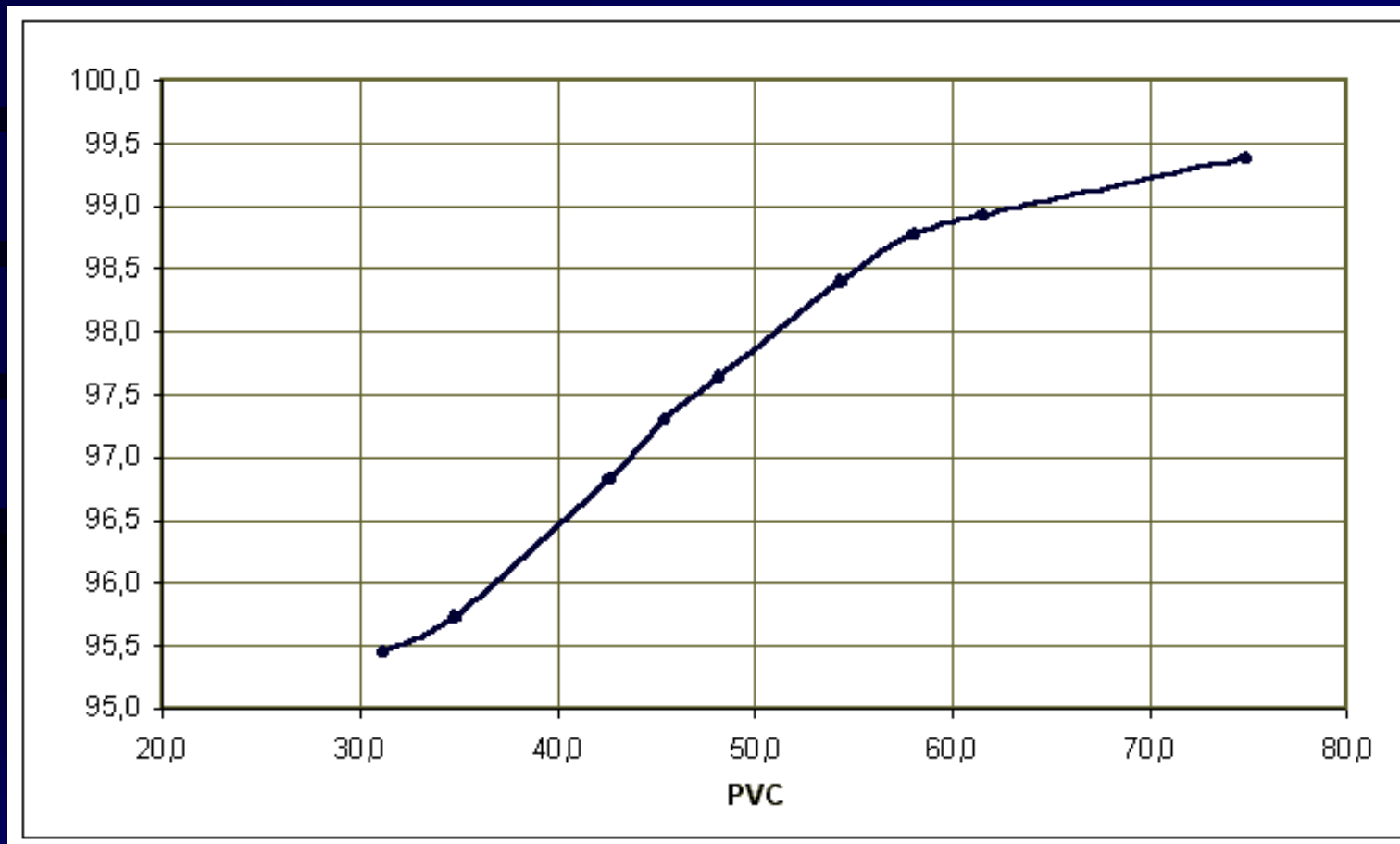
PRUEBAS REALIZADAS PARA DETERMINAR EL CPVC DE LA PINTURA BASE AGUA

- Con base en formulación de una pintura base agua típica del mercado colombiano, la cual presentaba un PVC $\cong 57\%$ y unos sólidos teóricos totales (en volumen) $\cong 34\%$.
- Se estableció realizar pruebas a diferentes PVC's, con base en esta formulación, manteniendo el contenido de sólidos en volumen aproximadamente constante. Se establecieron diez formulaciones que presentaron un PVC desde un 31% hasta un 75%.

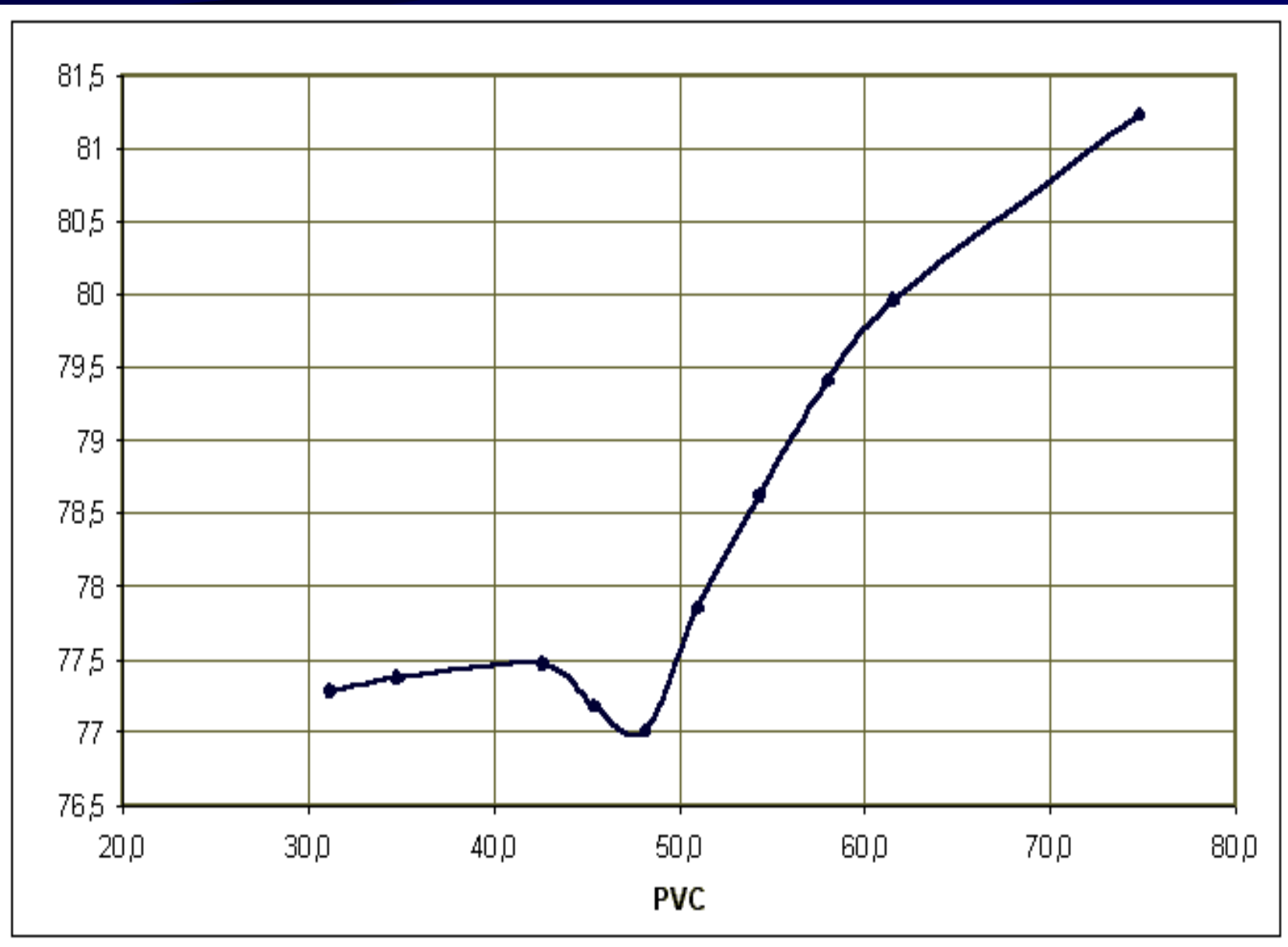
Para la determinación del CPVC se emplearon las siguientes pruebas:

- % de Cubrimiento
- % de Whiteness
- % de Brightness
- Prueba de resistencia a la abrasión en húmedo
- % de Yellowness
- Prueba Gilsonite

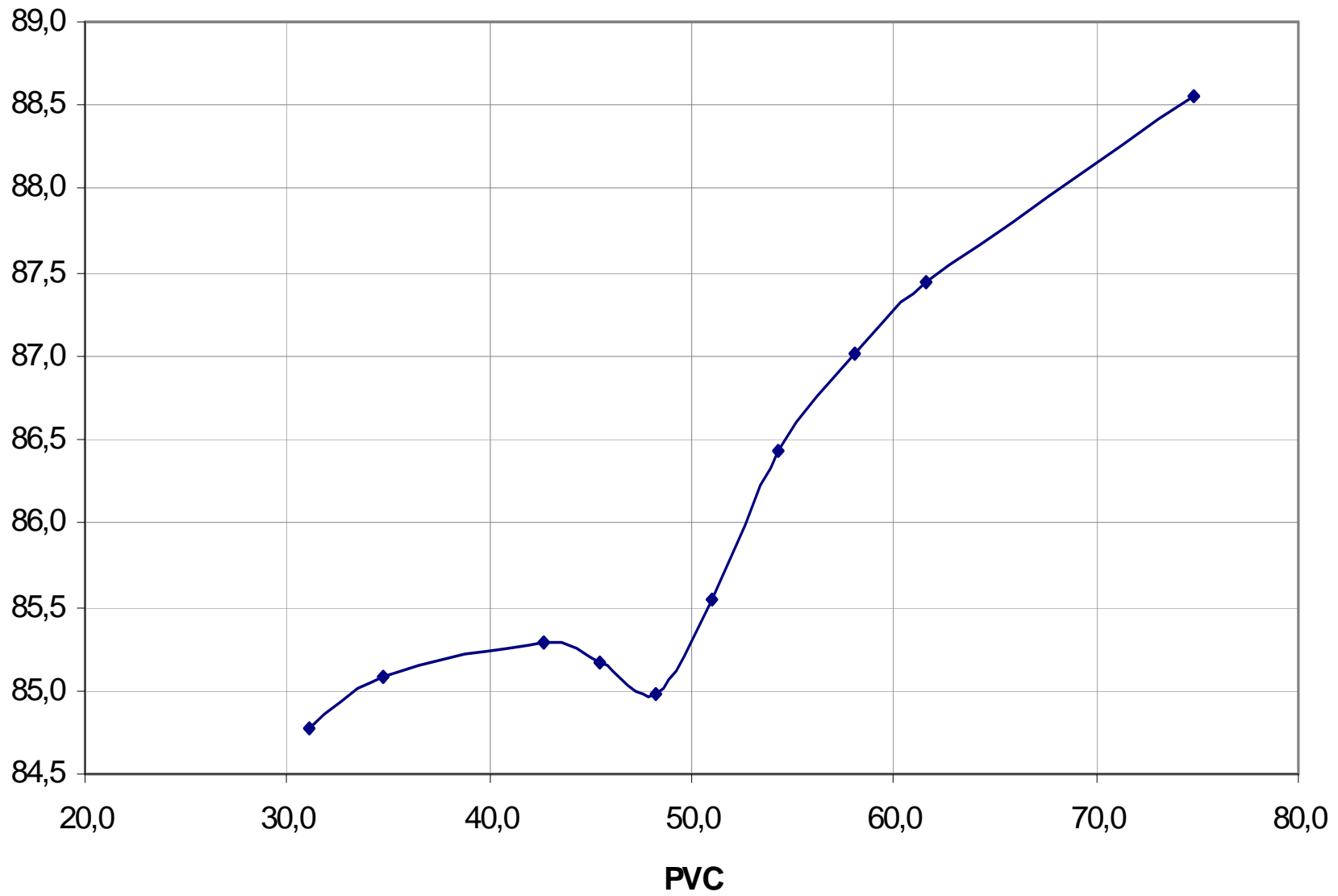
RESULTADOS GRÁFICOS DE LAS PRUEBAS:



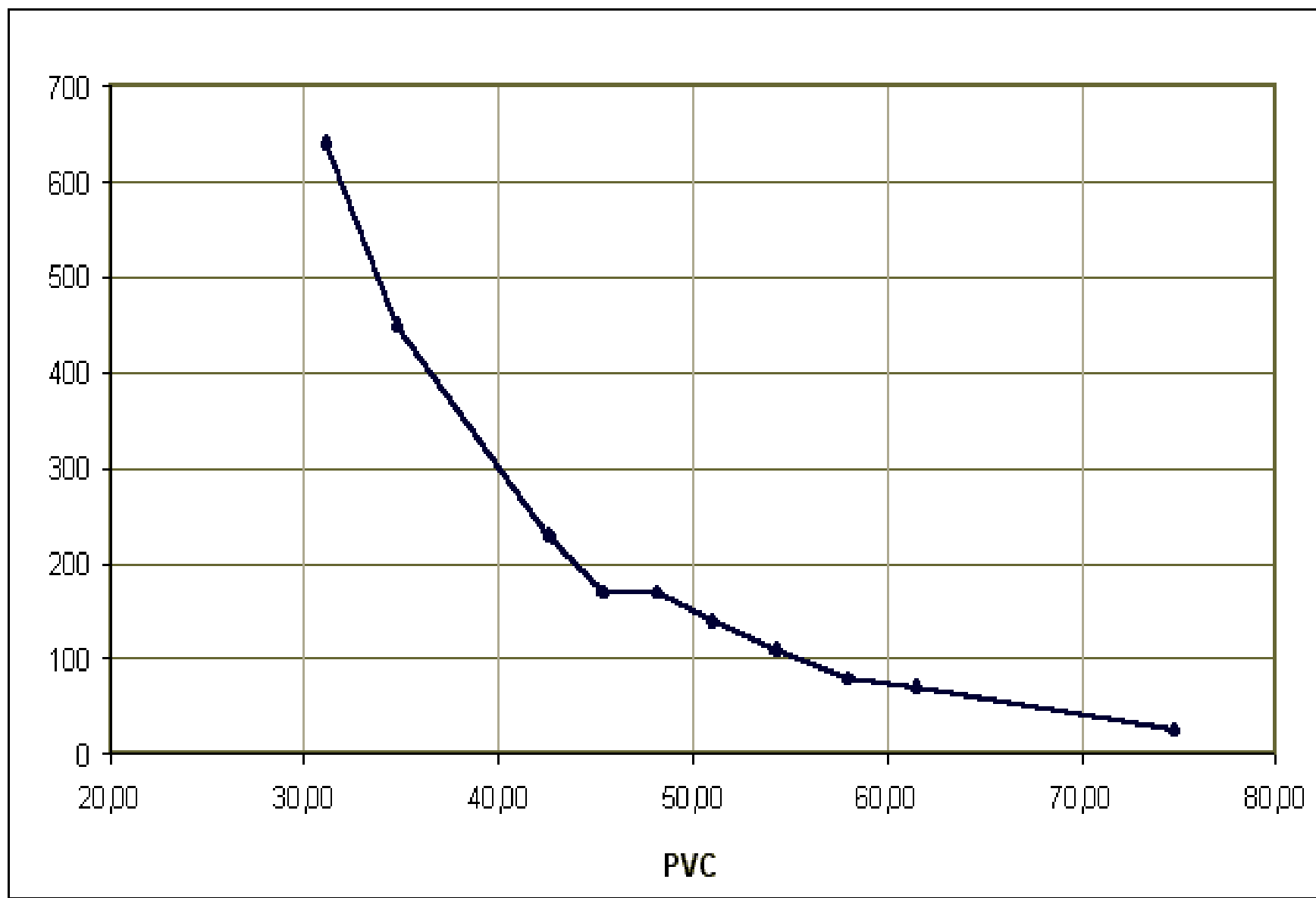
Prueba de Cubrimiento



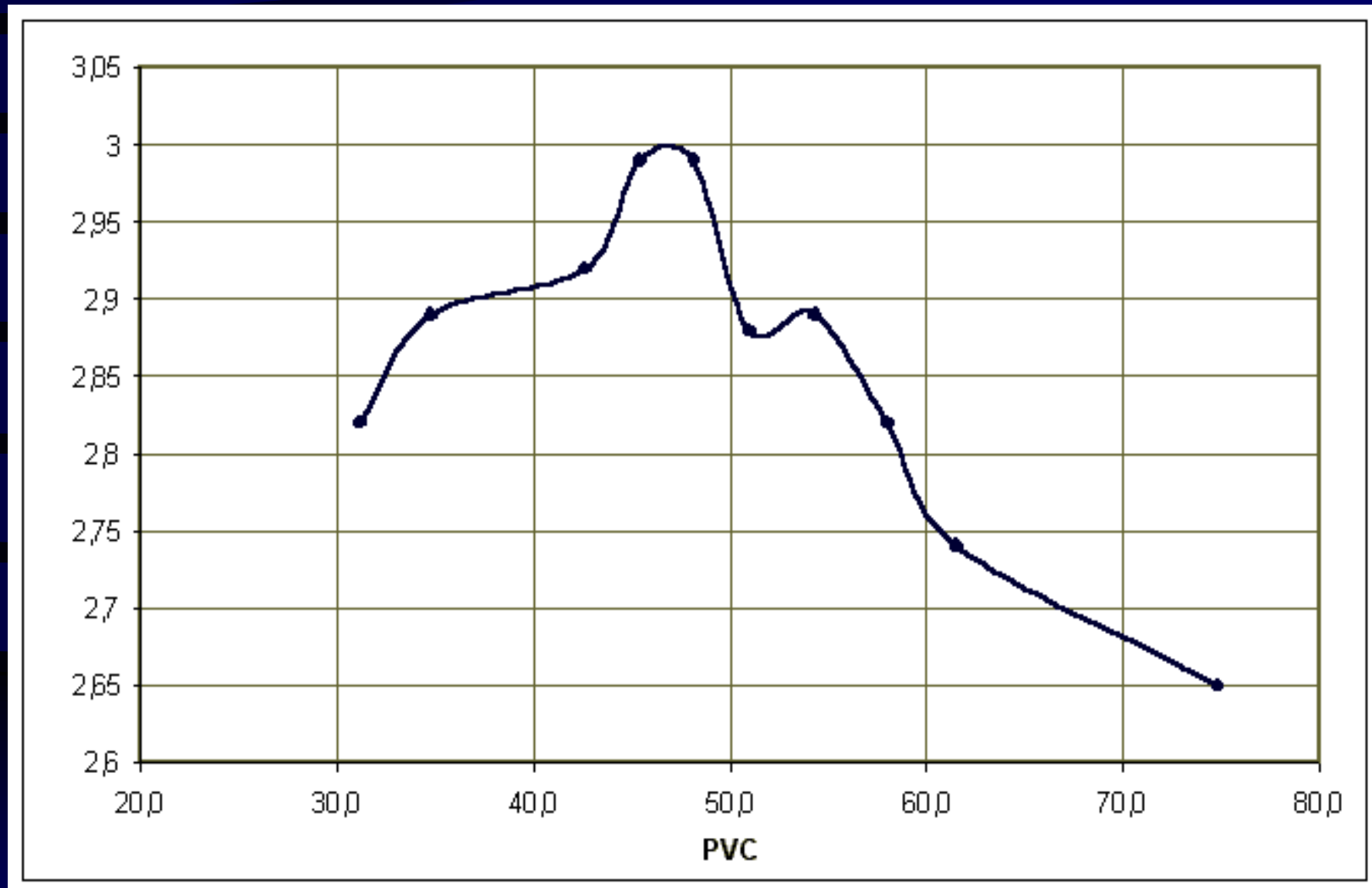
Prueba de Whiteness



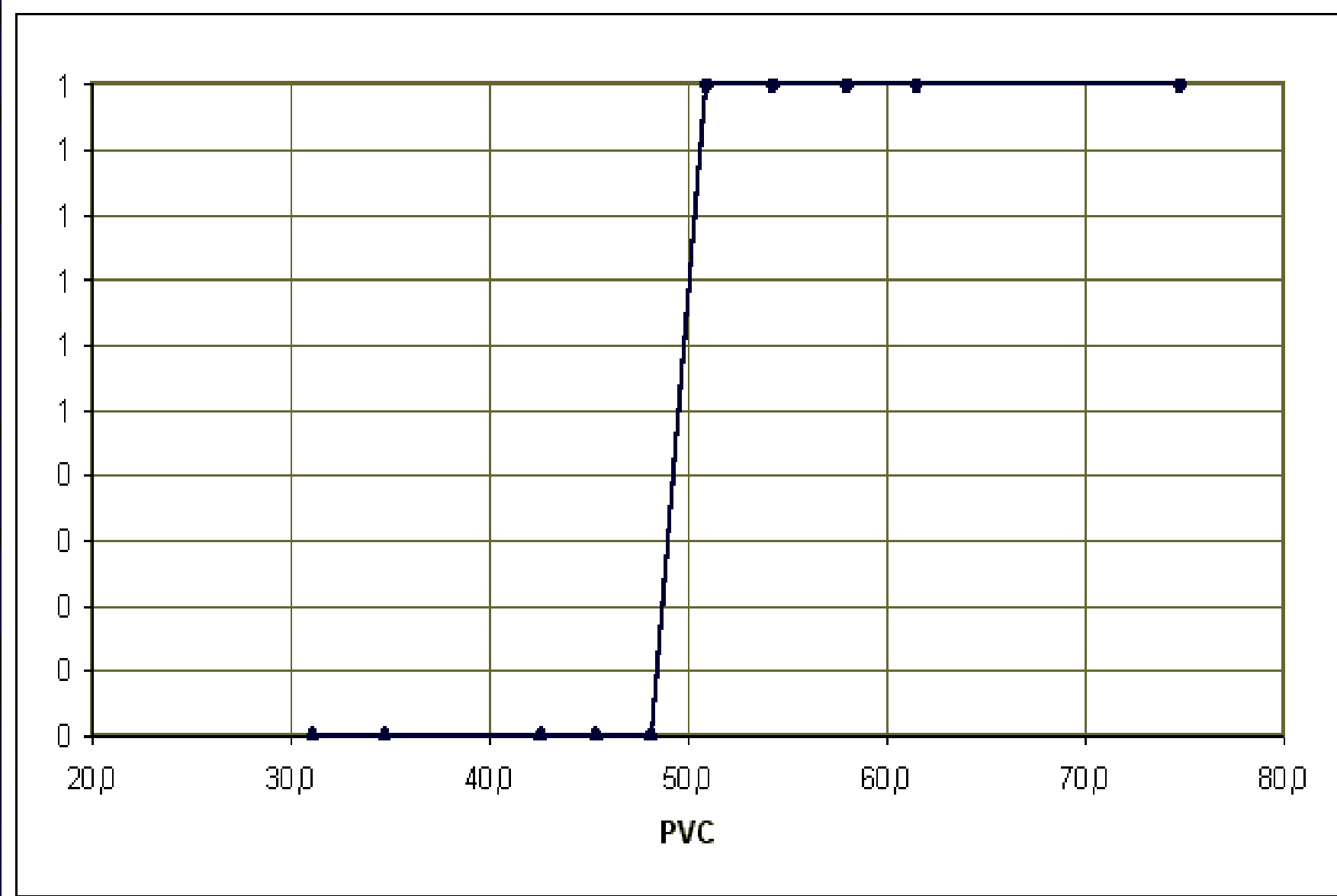
Prueba de Brightness



Prueba de resistencia a la abrasión



Prueba de Yellowness

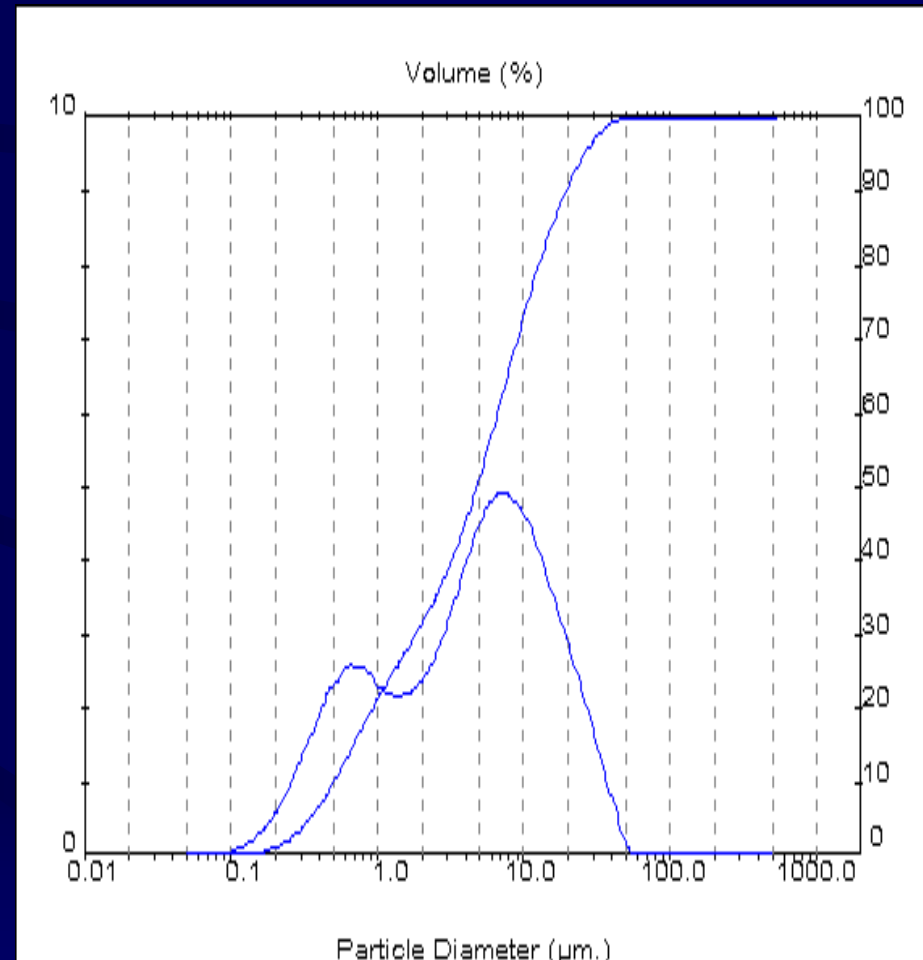
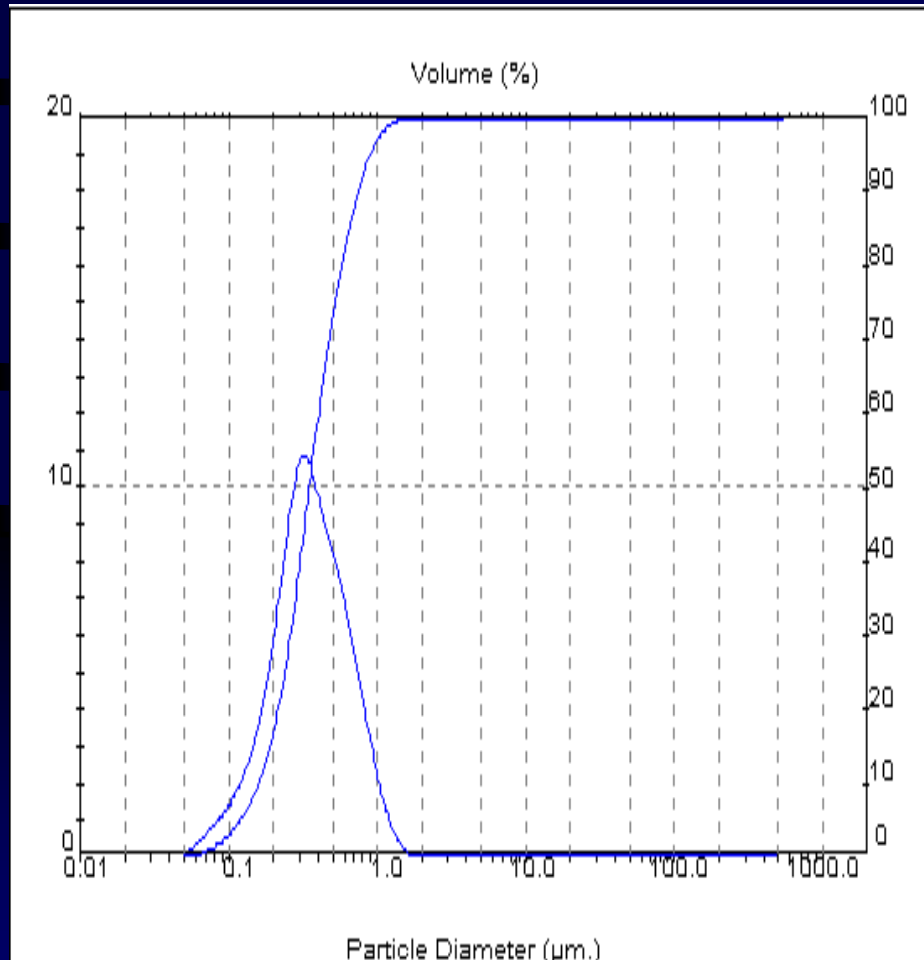


Prueba de Gilsonite

CPVC's obtenidos a partir del análisis gráfico de los diferentes métodos empleados

| Prueba | % CPVC |
|---------------------------|---------|
| % Cubrimiento | 47 |
| % Whiteness | 47.5 |
| % Brightness | 48 |
| Resistencia a la abrasion | 47 |
| % Yellowness | 47 |
| Gilsonite | 48 - 51 |

DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL PIGMENTO Y LA RESINA



DETERMINACIÓN TEÓRICA DEL CPVC

$$\Rightarrow CPVC = \left[1 + b \frac{WAI_m}{100} \rho_p \right]^{-1}$$

$$b = \left[1 + \frac{1 d_R}{2 d_p} \right]^{1/3}$$

WAI:

- EXPERIMENTAL: CPVC = 53.57 %
- CALCULADO CON LA ECUACIÓN PROPUESTA : CPVC = 48.29 %.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

- RELACIÓN LINEAL ENTRE EL OAI Y EL WAI
- EL OAI MAS ACERTADO SE OBTUVO CON LA ECUACIÓN PROPUESTA
- DTP DE LA RESINA CON RELACIÓN AL SISTEMA PIGMENTARIO
- COMPORTAMIENTO GRÁFICO DE LAS MEDICIONES
- ANALISIS CPVC'S EXPERIMENTALES CONTRA TEÓRICOS OBTENIDOS

- CPVC EXPERIMENTAL:

[promedio]: 47.3 %

[prueba de Gilsonite]: 48-51 %.

- CPVC CALCULADO:

[WAI medido]: % de error del 13%,
encontrándose por encima del intervalo de la
prueba de Gilsonite.

[WAI calculado]: % de error del 2%,
encontrándose en el intervalo de la prueba de
Gilsonite.

- Claramente se observa que se obtienen mejores resultados en este caso, empleando el valor calculado del WAI de la mezcla pigmentaria a partir de la ecuación propuesta.

- *CONCLUSIÓN:*

La ecuación propuesta para calcular el CPVC, en este caso, empleando el WAI calculado a partir de la ecuación propuesta, arroja muy buenos resultados; ya que un % de error del 2% es extremadamente bajo, en un modelo de este tipo.

AGRADECIMIENTOS

- A la empresa MINERALES INDUSTRIALES S.A., y a sus ingenieros: María Eugenia Jaramillo y Jorge Enrique Orrego por su compromiso y acertados aportes.
- A su vez, deseo agradecer el apoyo que me dió el Dr. Francisco Martínez (q.e.p.d.) para llevar a cabo esta investigación, así como su valiosa colaboración e invaluable aportes.

