

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO PRACTICO SOBRE LA UTILIZACION DE  
RADIACIONES U. V., PARA LA POLIMERIZACION  
DE RECUBRIMIENTOS ORGANICOS A BASE DE  
RESINAS POLIESTER NO-SATURADAS.

T E S I S

Que Para Obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

L. CECILIO GARCIA REMBAO

México, D F.

1977



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesis 1977  
de ~~M-1~~ 168  
RCHA \_\_\_\_\_  
PROC \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_



7  
200  
101

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

Presidente:	Julio Terán Zavaleta
Vocal:	Antonio Reyes Chumacero
Secretario:	Fernando Iturbe Hermann
1er. Suplente:	Rolando Barrón Ruiz
2do. Suplente:	Margarita González Terán

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de "Sayer Lack Mexicana, S. A."

Asesor del Tema:	Profesor y Químico Don Julio Terán Zavaleta
Sustentante:	L. Cecilio García Rembao

Esta tesis fué dirigida por el Sr. Profesor  
y Químico JULIO TERAN ZAVALAETA, Jefe del De-  
partamento de Pasantes de la Facultad de -  
Química de la U. N. A. M.

A MIS HIJOS:

ANGELA Y CARLOS EDUARDO

Con profundo amor

A ADRIANA:

Por su apoyo, comprensión y ayuda

CON CARÍÑO:

A mis padres, hermanos y sobrinas.

A mis Compañeros de Generación.

A mis maestros de la Facultad de  
Química.

Agradezco especialmente al Sr. Víctor Alvarez Bautista y al Ing. Leobardo Limón Hernández, por las facilidades que me brindaron para el desarrollo del presente trabajo dentro de la empresa Sayer Lack Mexicana, S. A.

Al Sr. Ing. Oscar Hernández B., Jefe del Laboratorio de Estructuras, del Instituto de Ingeniería de la U. N. A. M. y al Sr. Dr. Joaquín Palacios, de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la U. N. A. M. por su valiosa colaboración.

# I N D I C E

	Pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. Generalidades sobre Polimerización.	3
1. Tipos de polimerización.	3
1.1 Polimerización por auto-oxidación.	4
1.2 Polimerización por condensación.	5
1.3 Polimerización por adición.	8
1.3.1 Mecanismos de polimerización por adición.	8
CAPITULO II. Polimerizaciones a base de Radiaciones.	11
1. Tipos de radiación.	11
1.1 Radiación ionizante.	11
1.1.1 Rayos gamma.	12
1.1.2 Electrones acelerados.	13
1.2 Radiación ionizante sobre sistemas poliéster.	14
1.2.1 Poliéster no saturado.	14
1.2.2 Monómeros reactivos.	14
1.2.3 Ventajas y desventajas de un sistema de radiación.	15
1.2.4 Efecto del tipo de monómero en una resina poliéster.	16
1.2.5 Glosario de términos.	19
CAPITULO III. Polimerizaciones a base de Radiaciones Ultra-Violeta.	21
1. Generalidades.	21
2. Energía no ionizante.	21

3.	Elementos para un sistema Ultra-Violeta.	22
4.	Cinética de fotoiniciación y polimerización.	23
5.	Efectos del oxígeno.	27
CAPITULO IV. Resinas Poliéster.		30
1.	Constitución química.	30
1.1	Preparación.	30
1.2	Materias primas.	31
1.2.1	Acidos.	32
1.2.2	Polióles.	33
1.2.3	Monómeros.	33
1.2.4	Inhibidores.	34
2.	Polimerización.	34
2.1	Catalizadores.	34
2.2	Acelerantes.	36
2.3	Fotoiniciadores.	37
2.4	Ceras o parafinas.	38
2.5	Otros aditivos.	38
3.	Fuentes de radiación ultra-violeta.	38
3.1	Lámparas fluorescentes.	38
3.2	Lámparas de vapor de mercurio de alta presión.	41
CAPITULO V. Descripción del Experimento.		43
1.	Variables analizadas.	43
1.1	Proporción de prepolímero insaturado (poliéster) y estireno - en la mezcla inicial.	43

1.2	Tipo de fotoiniciador y concentraciones utilizadas en la mezcla.	45
1.3	Parafina: cantidad y tipo.	48
1.4	Tipo y número de lámparas de emisión ultra-violeta.	49
1.5	Distancia entre las lámparas y el recubrimiento.	50
1.6	Temperatura en el horno.	51
1.7	Tiempo de permanencia del panel bajo radiación ultra-violeta.	51
2.	Pruebas físicas y químicas comparativas sobre barniz poliéster curado por radiación ultra-violeta y catálisis normal.	60
2.1	Resistencia a cambios bruscos de temperatura.	60
2.2	Resistencia a la dureza.	63
2.3	Resistencia a productos químicos.	69
2.4	Resistencia al estrellamiento por corte y por impacto.	71
3.	Pruebas de resistencia a la tensión en probetas.	71
4.	Velocidad de polimerización.	77
	CONCLUSIONES	80
	BIBLIOGRAFIA	82

## INTRODUCCION

En la actualidad los polímeros representan una rama moderna de la Química y la Física, cuyo desarrollo e industrialización ha mostrado uno de los crecimientos más notables en los últimos años. Los materiales poliméricos encuentran múltiples aplicaciones en industrias como la textil, la automotriz, la aeronáutica, la de la construcción, la mueblera, la juguetera, la electrónica, la de refrigeración, la ornamental, la de recubrimientos, etc. La utilización en el mundo de estos materiales es tal que los productos poliméricos se han convertido en parte inseparable de la vida del hombre.

En nuestro País esta rama de los polímeros, dentro de la industria química ha tenido un gran desarrollo. Los centros de investigación de carácter docente y la industria privada han buscado nuevos métodos o procedimientos para optimizar los procesos de polimerización, procurando la elaboración de mejores productos, con ahorro de tiempo y energía, y no contaminando el ambiente.

El presente trabajo está enfocado básicamente al estudio de la polimerización de resinas poliéster en monómero de estireno destinadas a recubrimientos de todo tipo de maderas y aglomerados, curados por medio de radiación ultra-violeta; y pretende lograr que este sistema pueda ser implantado en nuestro País con el consiguiente ahorro de tiempo y recursos, en pro-

cesos continuos a nivel industrial.

En la actualidad el proceso que se lleva a cabo para acabados finales en la fabricación de muebles con este tipo de recubrimientos utiliza un sistema de aceleramiento del mismo, mediante el uso de peróxidos orgánicos y sales organometálicas (aceleradores) con un período de tiempo que oscila entre 24 y 48 horas. Con las experiencias que se mencionan en el presente trabajo y utilizando lámparas fluorescentes que emiten radiaciones en la región ultra-violeta de 300-400 nanómetros de longitud de onda, los tiempos de exposición totales fueron de 10 minutos máximo para obtener los mismos resultados que con los procesos seguidos actualmente en este tipo de polimerizaciones.

El sistema de polimerización por radiación ultra-violeta en México es nuevo, no así en Europa donde aproximadamente hace unos 5 años que es un proceso industrial cotidiano y altamente desarrollado con la utilización, no de lámparas fluorescentes, sino de lámparas de vapor de mercurio de alta presión y donde los tiempos de curado no son de 10 minutos sino de escasos 2 o 3 segundos. Se espera que en breve tiempo este sistema sea implantado en México por la conveniencia económica que el mismo representa.

## CAPITULO I

## Generalidades sobre Polimerización

Como su nombre lo indica, los polímeros son moléculas gigantes constituidas cada una por muchas unidades repetidas de una molécula más simple llamada Monómero. Los Dímeros, Trímeros y Tetrameros son compuestos de dos, tres y cuatro monómeros respectivamente. En un sentido más amplio, bajo el nombre genérico de polímeros quedan incluidos los plásticos, fibras sintéticas y naturales, hules o elastómeros, adhesivos, recubrimientos y prácticamente toda la materia vegetal y animal.

La ciencia de los Polímeros demanda cada día más la participación de muy diversas disciplinas tales como la Física, Química, Matemáticas, Ingenierías Química, Mecánica y Civil, Arquitectura, Biofísica, Medicina, etc. La naturaleza interdisciplinaria de esta Ciencia se deriva de la inmensa variedad de materiales y del tipo de problemas que plantea su fabricación, procesamiento, diseño, uso e investigación.

1. Tipos de Polimerización. W. H. Carothers en 1929 (1) dividía los procesos de polimerización en dos grupos: polímeros por condensación y por adición; posteriormente fué corregido por Flory (2). Ambos procesos son conocidos actualmente como "polimerización por condensación o por etapas" y "polime

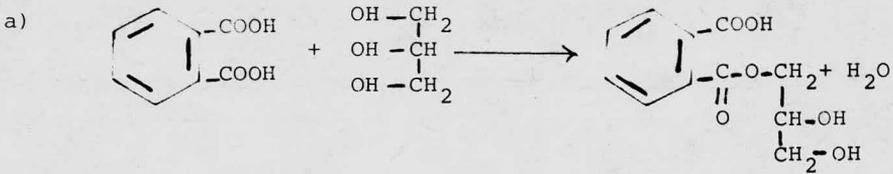


Esta suposición se hace debido a que en las películas formadas a partir de aceites polimerizados, se ha demostrado la existencia de grupos etéricos (3) y debido a que éstos son más resistentes a la saponificación que el aceite mismo. Otra posibilidad es la formación de anillos cíclicos que ocurre mediante la formación de isómeros en el aceite, eliminando oxígeno en lugar de agua, mediante un corrimiento de la doble ligadura a la posición conjugada y la transferencia del hidropéroxido a otro átomo de carbono.

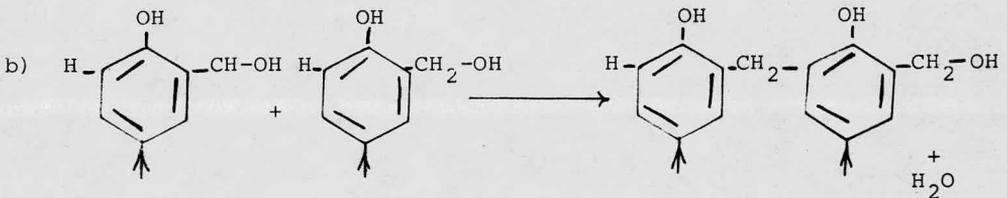
1.2 Polimerización por Condensación. Las reacciones de esterificación entre ácidos polibásicos y alcoholes polihídricos para darnos polímeros resinosos, es un ejemplo clásico de polimerización por condensación, en la cual hay liberación de una molécula de agua, en cada paso de reacción.

El tipo de producto que se forma en una reacción por condensación está determinado por la funcionalidad de los monómeros, es decir, por el número de los grupos reactivos por molécula de monómero. Los monómeros monofuncionales dan únicamente productos de bajo peso molecular, los monómeros polifuncionales, con más de dos grupos funcionales por molécula, dan polímeros ramificados o enlaces tridimensionales siendo muy diferentes las propiedades entre aquellos que son lineales y tridimensionales.

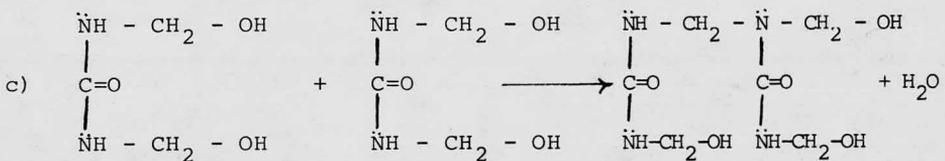
Ejemplos de polimerización por condensación:



Acido Ftálico + Glicerol  $\longrightarrow$  Condensación parcial



Metilol-Fenol  $\longrightarrow$  Condensación parcial



Dimetilol-Urea  $\longrightarrow$  Condensación parcial

En el ejemplo a) se lleva a cabo una reacción parcial del -- anhidrido Ftálico con el glicerol y de acuerdo con su funcio-

nalidad se observa que esta reacción podría producir un polímero altamente entrecruzado; estos dos materiales forman la base de las resinas alquidálicas muy conocidas. Generalmente los ácidos grasos o aceites reaccionan con el glicerol para formar un monoglicérido, ya que el anhídrido ftálico es insoluble en estos aceites, dando como resultado resinas alquidálicas modificadas en aceite.

Los incisos b) y c) demuestran otro tipo de polimerización -- por condensación, eliminando agua igualmente; en el inciso b) el metilol-fenol se condensa mediante calor y un catalizador para darnos la resina fenólica; en el inciso c) se muestra la condensación parcial del dimetilol urea para darnos la resina de urea formaldehído.

La manufactura de resinas lleva a cabo generalmente reacciones de condensación únicamente hasta el punto en que la resina es aún soluble en solventes o aceites.

Comparando las tres reacciones se puede ver que en la primera existen ligaduras "ESTER" y que las otras dos contienen ligaduras "ETILENICAS" entre cada una de las unidades monoméricas. Teniendo en cuenta los conceptos de polaridad, se podrá juzgar que la primera lo es completamente, mientras que las otras no; por lo tanto, aquéllas serán más sensibles al agua y a los álkalis que las de urea formaldehído y fenólicas, que no son polares; ésto se comprueba por los usos que se dan a cada una

de ellas a nivel industrial.

1.3 Polimerización por adición. Como su nombre lo indica, ésta se produce por la simple adición de monómeros insaturados, reaccionando en cadena, sin la eliminación de ninguna molécula; las características de este tipo de polimerización, hacen pensar (2) en la existencia de ciertos tipos de centros activos que hacen crecer las cadenas mediante la adición múltiple de unidades monoméricas, dando como resultado moléculas de altos pesos moleculares.

Respecto a los distintos tipos postulados para los centros activos, se han encontrado experimentalmente tres, a saber: - catiónico, iónico y por radicales libres.

#### 1.3.1 Mecanismos de la polimerización por adición.

En la polimerización por adición o vinílica, llevada a cabo por radicales libres, Flory (2) demostró que ésta procede a través de tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

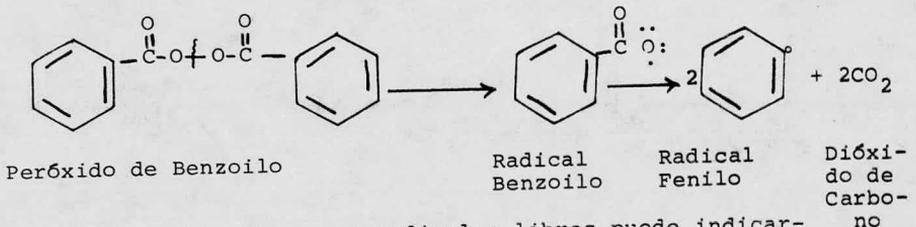
La polimerización por radicales libres puede obtenerse por varios caminos que incluyen: la descomposición térmica o acelerada de peróxidos orgánicos e hidroperóxidos, la descomposición fotolítica de ciertos compuestos con enlaces covalentes (foto-iniciación) y también por la disociación de enlaces covalentes por radiación de alta energía (ionización).

Cuando la polimerización se inicia, los monómeros --

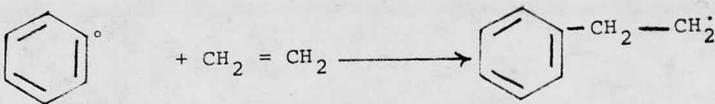
son activados por la luz, calor o un catalizador, el polímero se propaga o desarrolla por adiciones sucesivas de monómeros; la velocidad de crecimiento dependerá de las condiciones de polimerización, del tipo y cantidad de catalizador y/o radiación (ionizante o no ionizante) y del tipo de monómero; terminando ésta cuando ocurre una colisión entre los terminales de los centros activos, o de las cadenas que están creciendo, o por la adición de un terminador y/o por desproporción.

Los peróxidos son compuestos relativamente inestables, que se descomponen para producir radicales libres que nos proveen de la energía necesaria para activar los monómeros, iniciando por lo tanto la polimerización.

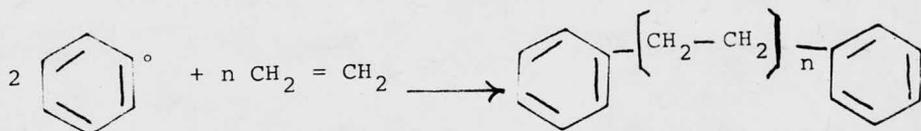
El peróxido de Benzoilo es un catalizador usado ampliamente y el mecanismo para producir radicales libres fenilos se muestra a continuación:



La activación del etileno por radicales libres puede indicarse como sigue:



La cadena va creciendo por adiciones sucesivas de unidades de Etileno hasta que ésta es terminada. En la siguiente reacción se observa desde que se inicia hasta que termina por radicales libres fenilos:



En el caso de la fotopolimerización, los radicales libres se forman por la fragmentación de ciertos compuestos que al absorber energía ultra-violeta de onda corta (alta cantidad de energía por "cuanto") del orden de 3,600 angstroms, inician la polimerización en cadena. Fuentes adecuadas de radiación de este valor las hay disponibles en forma de lámparas de arco de mercurio o lámparas fluorescentes con recubrimientos especiales (4).

## CAPITULO II

## Polimerizaciones a base de radiaciones

Muchos tipos de energía pueden ser usados para llevar a cabo un proceso químico; las transformaciones moleculares pueden realizarse por interacciones espontáneas químicas, por energía térmica, por energía eléctrica, o inducidas por radiación. Estas últimas se han incrementado bastante en los últimos años - debido en gran parte al aprovechamiento de las fuentes naturales de radiación y a los avances de la ciencia y tecnología a este respecto.

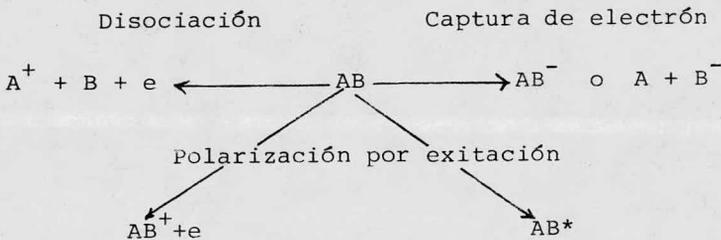
1. Tipos de radiación. Concretamente hablando sobre el terreno de las polimerizaciones a base de radiaciones, puede decirse que existen dos tipos específicos:

- a) Polimerizaciones a base de radiaciones ionizantes, y
- b) Polimerizaciones a base de radiaciones no ionizantes.

1.1 Radiación ionizante. La química de radiaciones es el estudio de los efectos químicos causados por el paso de la radiación a través de la materia; esta energía bien puede venir de sustancias que experimentan transformaciones nucleares, ya sea del espacio exterior en forma de rayos cósmicos o de partículas aceleradas; incluyendo dentro de estas últimas a los rayos alfa, beta y gamma, que provienen de ciertos núcleos radioactivos o rayos x de cierta longitud de onda y a ciertas

partículas cargadas como protones, deuterones, etc. (5).

Los tipos de energía ionizante que más se aplican a procesos de polimerización son los rayos gamma y los electrones -- acelerados, cuya característica fundamental es la alta energía que poseen, muy superior a la energía de enlace de las moléculas orgánicas, por lo que dichas moléculas al absorber este tipo de energía, pueden correr cualquiera de las suertes - que se anotan en el esquema siguiente:



Donde  $\text{A}^+$  o  $\text{B}$  pueden ser radicales libres al igual que  $\text{A}$  o  $\text{B}^-$ , que a su vez pueden ser transformados en otros productos por la captura o emisión de alguna energía apropiada, o bien disociarse y combinarse también.

1.1.1 Rayos Gamma. Son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda muy corta y de alta energía, emitidas por núcleos de isótopos radioactivos naturales o artificiales; siendo la fuente más comúnmente usada la de Cobalto-60. El Cobalto-60 emite un electrón (rayo beta) de 0.306 Mev y rayos gamma de 1.17 y 1.33 Mev (6).

Aplicación: Debido a su alto poder de penetración la radiación gamma ha sido usada para polimerizar una gran cantidad de monómeros, ya sea en solución, en masa o en emulsión.

1.1.2 Electrones acelerados. Los electrones usados para procesos químicos, son generados y acelerados en forma artificial, la aceleración se lleva a cabo por medio de un acelerador lineal; por un transformador de impulsos; o por medio electrostático (6), produciéndose un flujo continuo de electrones cuando se usa este último, (que puede ser por un Van de Graaft); dependiendo de la técnica de aceleración, estas pequeñas cargas negativas pueden llegar a tener energías desde un Mev, hasta un billón de ev.

La utilización de este tipo de radiación es aún más costosa que la radiación gamma, requiriendo en ambos casos personal especializado para su operación o mantenimiento. No obstante que el poder de penetración de los electrones acelerados es menor que la radiación gamma, poseen la energía suficiente para ser utilizados en ciertas aplicaciones de plásticos reforzados con resina poliéster, en la reticulación de polímeros que sirven como protección o como aislamiento de cables, en la industria automotriz y en pinturas para plásticos.

Los recubrimientos curados por este método hechos a base de polímeros y diferentes monómeros, no se ven afectados cuando las formulaciones incluyen ciertas cargas y pigmentos.

1.2 Radiación ionizante sobre sistemas poliéster. El curado de resinas poliéster por radiación ionizante, en el área de recubrimientos ha tenido éxito en algunos países altamente industrializados. Los componentes de un recubrimiento de este tipo son:

- a) un poliéster no saturado de largas cadenas
- b) un monómero reactivo.

1.2.1 Poliéster no saturado. Producto de la estificación de alcoholes polivalentes y ácidos dibásicos no saturados.

1.2.2 Monómeros reactivos. Generalmente derivados vinílicos acrílicos, metacrílicos y alifáticos.

La función de los derivados vinílicos es actuar primero como diluyentes de la resina y después formar parte del retículo originado en la copolimerización propiamente del poliéster no saturado con el monómero mismo bajo ciertas condiciones.

Los métodos convencionales y conocidos en la mayor parte del mundo para la aplicación de este tipo de recubrimientos, señalan que el sustrato una vez cubierto por una capa de este tipo de barniz debe pasar a través de un horno caliente, donde éste seca o cura; o bien a temperatura ambiente dependiendo del tipo de peróxido y acelerador que en uno u --

otro casos sean usados.

### 1.2.3 Ventajas y desventajas de un sistema de radiación ionizante.

#### Ventajas

- a) Menor espacio en cuanto a mobiliario.
- b) Ahorro de tiempo.
- c) Ahorro de mano de obra.
- d) No se necesitan fuentes de calor.
- e) No hay solventes que evaporan.
- f) Se eliminan los largos hornos.

#### Desventajas

- a) Necesidad de importar maquinaria.
- b) Costos muy elevados.
- c) Se requiere personal especializado para operación de la maquinaria.

En el campo de la investigación sobre el curado de sistemas poliéster estireno a base de radiaciones por electrones, Hoffman, Jameson y otros colaboradores (7) estudiaron los efectos causados por estas radiaciones sobre mezclas de monómero de estireno con poliésteres no saturados de diversas composiciones y diversos pesos moleculares, utilizando un acelerador de electrones de 500 Kv. Ellos evaluaron el grado de curado en función del contenido de estireno, de la composición

y peso molecular del poliéster y de la cantidad de sol y de gel presentes en cada una de las mezclas a ciertas dosis de radiación. La densidad de reticulación del material curado la estimaron a partir de datos obtenidos sobre el gel hinchado en cada caso también.

Las conclusiones finales a que llegaron estos investigadores, fueron las siguientes:

1. El tiempo de gelado de soluciones poliéster-estireno bajo condiciones de radiación inducida por electrones depende de: a) la concentración del estireno, b) peso molecular del poliéster no saturado y c) grado de insaturación del poliéster.
2. Las proporciones de mezcla han de ser tales que: a) la viscosidad de la mezcla permita que ésta pueda aplicarse, b) el tiempo de gel no deben ser muy cortos ni muy largos.
3. La eficiencia en la formación de gel es constante a ciertas dosis de radiación, notándose un decremento cuando éstas se aumentan.

1.2.4 Efecto del tipo de monómero en una resina poliéster. Hoffman y Smith (8) en otros trabajos sobre curado por medio de radiación de electrones rápidos en resinas poliéster, encontraron que monómeros como el etil-acrilato y el metil-metacrilato tienen menor efecto en el curado con resi--

nas poliéster que con el estireno, debido a la baja reactividad que presentan éstos y a la tendencia marcada a degradarse bajo irradiación; encontrando sin embargo mejores resultados cuando éstos forman mezclas con el estireno mismo. En sus -- trabajos experimentales concluyeron que: "las resinas poliéster curadas por medio de electrones son comparables en sus -- propiedades a aquellas que son curadas por peróxidos y aceleradores".

En base a los anteriores estudios de Hoffman y su -- grupo de colaboradores; Gerhard J. Pietsch (9) se dió a la tarea de continuar experimentando otros monómeros con mezclas -- de poliésteres hechos a base de anhídrido ftálico, anhídrido maleico y propilen-glicol de diferentes pesos moleculares.

Los monómeros con los que experimentó, fueron los siguientes:

- a) Estireno
- b) Vinil-Tolueno
- c) Cloro-estireno
- d) Metil-Metracrilato
- e) Acrilo-Nitrilo
- f) Divinil-Benceno
- g) Dimetacrilato de etilen-glicol (EGDMA)
- h) Dimetacrilato de butilen-glicol (BGDMA)
- i) Dimetacrilato de tetra-etilen-glicol (TEGDMA)
- j) Trimetacrilato de trimetilol-propano (TMPTMA)

En sus trabajos utilizó un generador Van de Graaff - con capacidad para 3 Mev, suministrando dosis de radiación en múltiples pasos sobre paneles de madera previamente cubiertos por una capa de resina poliéster.

El grado de curado lo evaluó por medio de espectros infrarrojos y la polimerización total en función de la dureza alcanzada por el recubrimiento utilizando un durómetro.

De sus estudios concluyó lo siguiente:

1. No obstante el alto grado de conversión de algunos monómeros como el vinil-tolueno y el alto grado de reactividad como el cloro-estireno siempre se obtuvieron mejores resultados con estireno en cuanto a dureza del poliéster ya curado, e igualmente en cuanto a eficiencia bajo la radiación.
2. El monómero de metil-metacrilato no se ve muy favorecido en cuanto a la reactividad con la doble ligadura del fumarato y sólo cuando se usan altas dosis de radiación se -- pueden obtener buenos curados.
3. Solo con una combinación adecuada de cada uno de estos monómeros con el estireno se pueden obtener buenos resultados en cuanto a dureza, velocidad de curado, eficiencia -- bajo la fuente de irradiación y en cuanto a sus propiedades mecánicas.

4. El nivel de curado es más efectivo cuando la dosis de radiación se da en varios pasos en lugar de uno.

Burlant y Hinsch (10) estudiaron y experimentaron la formación de gel y la copolimerización del estireno con ésteres insaturados (derivados del anhídrido maleico ftálico y propilen-glicol) por medio de radiación gamma.

La velocidad de desaparición de las insaturaciones del éster y del estireno y el grado de polimerización la obtuvieron a través de la desaparición de picos de espectros en el infrarrojo obtenidos a distintos tiempos y diversas concentraciones. La cinética que proponen es aquella en la cual la radiación gamma produce radicales libres que inician la copolimerización en la malla del polímero independientemente de cada una de las dobles ligaduras del éster.

La irradiación de las muestras la llevaron a cabo en celdas selladas y al vacío con una fuente de Cobalto-60 con rapidez de dosis de radiación de  $8.33 \times 10^3$  hasta  $7.10 \times 10^3$  rad/Min. a  $33^\circ \text{C}$ ; suponiendo que la dosis de un Mrad corresponde a la absorción de  $62.5 \times 10^{18}$  e.v./gr. de polímero.

#### 1.2.5 Glosario de términos.

Dosis: Cantidad de energía absorbida por unidad de masa de material o cantidad de energía absorbida por la muestra.

Unidades: Mrad (Mega-rad)

donde: M = 1 millón.

rad = Unidad de dosis igual a la absorción de  
100 ergs/gramo.

Por lo tanto:

$$\text{Mrad} = 1 \times 10^6 \text{ rads}$$

$$\text{Mrad} = 1 \times 10^8 \text{ ergs/gramo}$$

también:

$$\text{Mrad} = 10 \text{ Watts seg/gramo}$$

$$\text{Mrad} = 6.25 \times 10^{19} \text{ e.v./gramo}$$

Rapidez de dosis: Es la dosis por unidad de tiempo, por ejemplo rads/seg, Mrads/segundo.

Mev: Un millón de electrón volts ( $10^6$  ev); equivalente a la energía cinética adquirida por un electrón acelerado a través de un potencial de  $10^6$  volts.

$$1 \text{ Mev} = 10^6 \text{ eV}$$

$$1 \text{ Mev} = 2.3 \times 10^7 \text{ Kcal/mol.}$$

## CAPITULO III

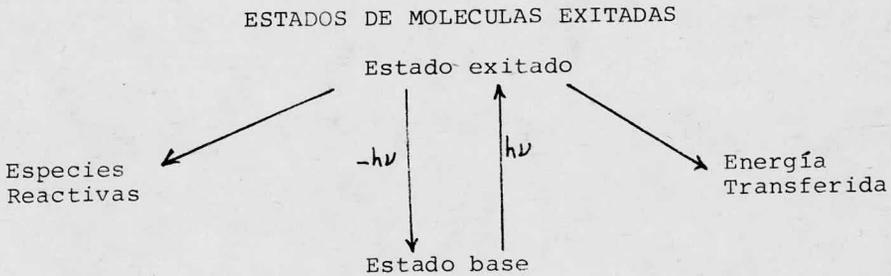
## Polimerizaciones a base de radiaciones Ultra-Violeta

1. Generalidades. La radiación ultra-violeta es una energía comprendida entre los rayos x y la radiación visible (Esquema No. 1), la cual forma parte también como componente de la luz solar. Dentro de las fuentes comerciales de radiación ultra-violeta pueden citarse: a) lámparas fluorescentes tratadas con fósforo, b) Lázers, c) arcos de plasma y d) lámparas de vapor de mercurio de alta presión (11).

2. Energía no ionizante. La radiación ultra-violeta corresponde, dentro del espectro electromagnético, y junto con la energía infrarroja y la de microondas al tipo de radiación "no ionizante" y que utilizadas en polimerizaciones dependen en el primer caso de rompimientos homolíticos de unidades químicas en compuestos orgánicos y en el segundo caso de la conversión de la radiación incidente en calor simplemente. Por lo tanto, las reacciones químicas causadas por radiación tanto visible como ultra-violeta, caben dentro del campo de la fotoquímica; siendo la principal diferencia entre ésta y la radiación ionizante, la cantidad de energía empleada en uno y otro caso.

La energía ultra-violeta es absorbida por muchos tipos de moléculas, la cual las promueve de su estado basal o fundamental a algún estado de excitación; tales moléculas adquieren --

cualquiera de los siguientes estados, como se demuestra en el esquema que sigue (6):



Como puede observarse, una molécula excitada quizás emita su energía absorbida como radiación y regrese a su estado basal o fundamental, o bien la energía ultra-violeta es suficiente para romper varias uniones y la molécula excitada puede disociarse para formar varias especies capaces de iniciar una reacción química o quizás finalmente la molécula excitada pueda transferir la energía a otras moléculas que también puedan degenerarse o disociarse.

Aquellos sistemas en los cuales se ve favorecida esta trayectoria, son llamados "sistemas sensibilizados" en los cuales la energía inicial es absorbida por un sensibilizador. Las especies reactivas formadas por este proceso pueden ser radicales, iones carbenos u otros fragmentos lo suficientemente altos de energía, para poder inducir varios tipos de reacciones.

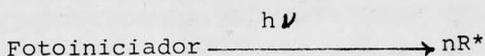
3. Elementos para un sistema Ultra-Violeta. Un sistema cura

ble por luz ultra-violeta consta de los siguientes elementos:

- 1) Una fuente de luz capaz de producir radiaciones en el intervalo de 320-420 nanómetros (12) de longitud de onda -- (3,200 a 4,200 angstroms).
- 2) Monómeros que sean factibles de ser polimerizados por especies formadas durante la exposición a la luz ultravioleta.
- 3) Un fotoiniciador capaz de fragmentarse y producir radicales libres una vez que éste haya absorbido la energía ultra-violeta.

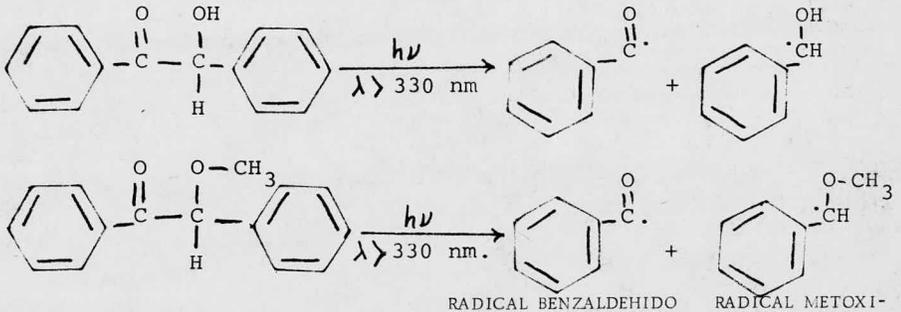
En estos procesos de fotocurado juegan un importante papel los siguientes factores: a) eficiencia del fotoiniciador, b) intensidad de la luz, c) posibles efectos de inhibidores en la velocidad de polimerización.

4. Cinética de fotoiniciación y polimerización. En una polimerización fotoquímica ideal iniciada por radicales libres el fotoiniciador absorbe energía de luz ultra-violeta ( $h\nu$ ) a una determinada longitud de onda y experimenta una fotofragmentación, produciendo una serie de  $n$  radicales libres  $R^*$  (13 y 14).



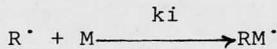
ejemplo de este tipo de luz que induce a la generación de radicales libres son descritos en la foto-química de la benzof-

na y sus derivados.



Ambos fotoiniciadores tienen características foto-físicas similares y producen un par de radicales libres ( $n = 2$ ).

Después de que los radicales  $R^{\bullet}$  son foto-químicamente generados, pueden añadirse a moléculas de monómeros de tipo vinílico "M" para producir una especie de cadena iniciante  $M^{\bullet}$  en un proceso típico de polimerización.

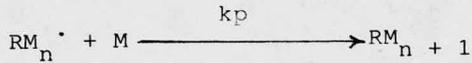


donde la velocidad de reacción está dada por la siguiente expresión (14)

$$V_i = k_i [R^{\bullet}](M)$$

donde la constante  $k_i$  es una medida de la reactividad de  $R^{\bullet}$  para el monómero.

Esta primera cadena de radical  $RM^{\bullet}$  reaccionará con otro monómero para producir  $RM_2^{\bullet}$ , el cual reaccionará con otro para producir  $RM_3^{\bullet}$  y así sucesivamente



donde se supone generalmente que la constante de velocidad de propagación  $k_p$  es la misma para todos los pasos de propagación, independientemente del tamaño de  $RM_n \cdot$ . Finalmente la velocidad de propagación quedará como sigue:

$$V_p = K_p p \cdot (M)$$

donde  $p \cdot$  es la suma de la concentración de las cadenas de radicales crecientes.

La mayoría de las polimerizaciones ultra-violeta de interés comercial son llevadas a cabo por radicales libres reaccionando en cadena. El paso de iniciación para estas reacciones en cadena es realmente una combinación de dos tipos: a) producción de radicales primarios y b) iniciación de los radicales en cadena.

La velocidad total de iniciación  $R_j$  (7) dependerá de la producción de radicales en cadena por "cuanto" de energía absorbida  $\phi$  y de la Intensidad de radiación absorbida  $I_a$  como en la ecuación No. 1

$$R_j = \phi I_a \dots \dots \dots 1$$

Idealmente dos radicales en cadena son producidos por "cuanto" (por ejemplo  $\phi = 2$ ) pero en realidad  $\phi$  será determinada por la velocidad relativa de las moléculas excitadas;  $I_a$  depen

derá de la intensidad incidente  $I_0$ , del coeficiente de extinción " $\epsilon$ " y de la Concentración de moléculas absorbentes  $[S]$  (fotoiniciadores) como en la siguiente ecuación:

$$I_a = I_0 \epsilon [S] \dots\dots\dots 2$$

Combinando las ecuaciones 1 y 2 se obtiene la siguiente ecuación:

$$R_j = \phi I_0 \epsilon [S] \dots\dots\dots 3$$

La velocidad total de polimerización  $R_p$  en polimerizaciones por radicales libres puede expresarse como sigue: (2)

$$R_p = K_p (M) \left[ \frac{R_j}{K_t} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots 4$$

donde  $K_p$  y  $K_t$  son constantes de velocidad de propagación y terminación y  $(M)$  es la concentración del monómero; por lo tanto reorganizando 4 y 3 tenemos para polimerizaciones ultra-violeta lo siguiente:

$$R_p = K_p (M) \left[ \frac{\phi I_0 \epsilon [S]}{K_t} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots 5$$

de la ecuación anterior puede verse que la velocidad total de una polimerización fotoiniciada depende de la raíz cuadrada de la concentración del fotoiniciador y también de la intensidad de luz.

Cada uno de los parámetros de la ecuación 5 pueden ser contro

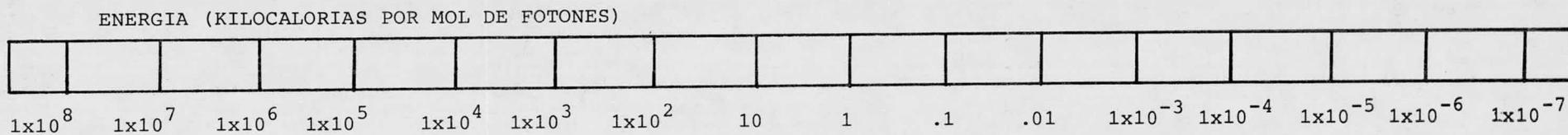
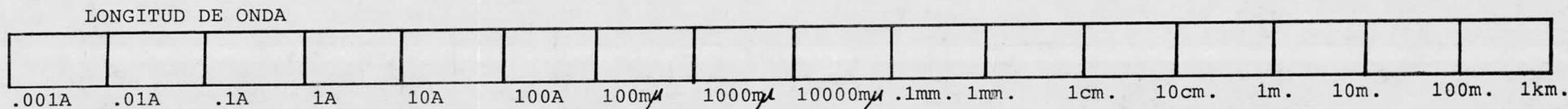
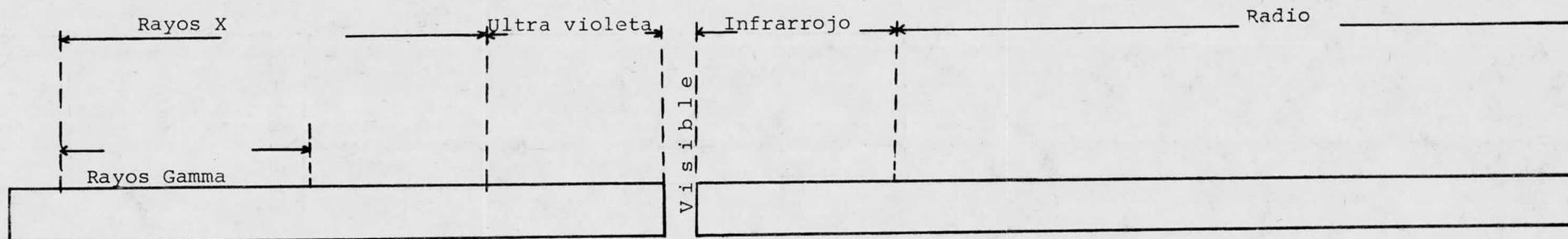
lados y ajustados por las formulaciones químicas apropiadas y por los diseños físicos del sistema. Las polimerizaciones ultra-violeta son consecuentemente del todo versátiles; sin embargo, la ecuación 5 puede tener algunas desviaciones que dependen de varios factores, entre ellos:

- a) homogeneidad de la luz incidente
- b) concentración del fotoiniciador
- c) grosor de la película
- d) poder de penetración de la radiación y
- e) cambios en las terminales de cadenas

5. Efectos del Oxígeno. Un factor adicional que debe ser -- considerado en las polimerizaciones de resinas poliéster en monómero de estireno tanto en aquéllas que son llevadas a cabo por medio de catalizadores y aceleradores como por el sistema ultra-violeta, es el efecto del oxígeno en la inhibición y terminación de cadenas en reacciones por radicales libres, por lo que este tipo de recubrimientos polimerizables deben realizarse en atmósferas libres del mismo, lo cual se logra de varias maneras:

- 1) en atmósferas inertes, (15)
- 2) con protección de los materiales reactivos
  - 2.1) Mediante un recubrimiento externo
  - 2.2) Mediante ceras o parafinas en solución dentro de la masa polimerizable.

El caso mas comúnmente usado es el de las ceras o parafinas - por ser un sistema muy económico y práctico; las ceras o parafinas se introducen solubilizadas en algún solvente apropiado dentro de la masa que va a polimerizar como parte importante dentro de las formulaciones. La finalidad es que estas ceras migren hacia la superficie del recubrimiento evitando que el oxígeno inhiba la polimerización.



En los siguientes esquemas se muestra el espectro electromagnético que ha sido dividido cualitativamente por el hombre en diferentes regiones (barra superior); sin embargo, la única diferencia entre un tipo de radiación y otra está referida a longitudes de onda (barra central). La radiación comprende desde los Rayos Gamma medidos en unidades de Angstroms o cientos de - millonésimos de centímetro, continuando con las ondas de luz medidas en milimicras o diezmillonésimos de centímetro (m $\mu$ ), - para finalizar con el rango más grande de ondas de radio. Las diferencias en las longitudes de onda están asociadas con una decisiva diferencia en la energía transferida por radiación a cada una de las longitudes de onda. Esta energía contenida -- (barra inferior) es inversamente proporcional a las longitudes de onda. (16)

ESQUEMA No. 1

## CAPITULO IV

## Resinas Poliéster

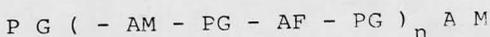
1. Constitución química. Los "poliésteres" son una familia de resinas líquidas, claras y transparentes cuya patente fué registrada en el año de 1936. Estas resinas son esencialmente poliésteres no saturados (ftalatos-maleatos de propileno) disueltos en monómeros capaces de reaccionar mediante ligaduras cruzadas con el poliéster para formar masas no fusibles.  
(17)

1.1 Preparación. Un poliéster se prepara por condensación de ácidos dibásicos y polioles (la insaturación etilénica puede existir en el ácido o en el poliol). La esterificación se efectúa a temperaturas elevadas del orden de los 190 a 200° C en atmósferas inertes mediante la eliminación de -- agua.

Una reacción de policondensación de un poliéster típico se -- prepara como sigue:

- 1 Mol Anhídrido Maleico (A M)
- 1 Mol Anhídrido Ftálico (A F)
- 2 Moles de Propilén-Glicol (P G)

para formar el siguiente poliéster





- a) ácidos dibásicos
- b) glicoles
- c) monómeros
- d) inhibidores

1.2.1 Ácidos. Un ingrediente necesario en las resinas poliéster es un ácido o un anhídrido insaturados. El anhídrido maleico es el de uso más común, tratándose de este tipo de resinas. La posibilidad de usar éste y no el ácido es por la pérdida de una molécula de agua por cada mol de anhídrido usado.

El maleato o el fumarato es la fuente de insaturación combinable con los grupos vinílicos del monómero para formar el polímero de enlaces transversales en forma tridimensional.

La relación directa de maleato o fumarato en una resina poliéster es lo que viene a dar el grado de reactividad presente en el poliéster, lo cual se refleja en las propiedades mecánicas de la resina respecto a flexibilidad, dureza, etc. de la misma. Otro de los componentes del poliéster es el anhídrido-ftálico que da a la resina una mayor resistencia y se usa en lugar de su ácido, igual que el anterior.

Otros ácidos que también dan una mayor flexibilidad a este tipo de resinas es el ácido adípico, de muy alta calidad pero también de alto costo.

1.2.2 Polióles. Los glicoles de uso más general en la producción de resinas poliéster son:

- a) propilen-glicol
- b) dipropilen-glicol
- c) dietilen-glicol

El etilen-glicol se usa también para los fines de rigidez en un poliéster, sólo que tiene ciertas limitaciones -- por su poca compatibilidad con el monómero de estireno.

El que mayor uso tiene en la fabricación de estas resinas en la actualidad, es el propilen-glicol.

1.2.3 Monómeros. El monómero más usado en las resinas poliéster es el estireno; su bajo costo y su gran pureza lo hacen deseable para esta finalidad.

El estireno o vinil-benceno, cuyo peso molecular es 104.14 g/g mol es el hidrocarburo aromático más sencillo, con una cadena lateral no saturada. Es un líquido incoloro, inflamable y de olor característico no desagradable. Tiene las reacciones típicas olefínicas y se caracteriza de modo especial por ser fácilmente polimerizable, propiedad que resulta de la reactividad reforzada del grupo vinílico debido al efecto activador del grupo fenilo electronegativo.

Dentro de los principales usos industriales del estireno se encuentran la copolimerización con el butadieno, para

la fabricación del caucho sintético y la polimerización y copolimerización en amplia variedad de resinas y plásticos que se efectúan por métodos de emulsión en masa, o en solución.

1.2.4 Inhibidores. Son sustancias que se añaden a las resinas poliéster, para impedir lo siguiente:

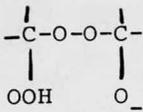
- a) gelificación durante el proceso de adelgazamiento y durante el almacenaje del producto
- b) aumento de viscosidad en el envase, durante su almacenaje.

2. Polimerización. Una vez fabricada la resina, ésta necesita de los siguientes elementos para poder obtener el copolímero termofijo de capa delgada.

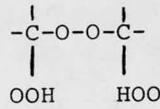
- 1) catalizadores
- 2) aceleradores, y/o
- 3) fotoiniciadores
- 4) fuentes de radiación ultra-violeta
- 5) ceras o parafinas
- 6) otros aditivos

2.1 Catalizadores. Dependiendo de la temperatura a la cual se lleve a cabo la polimerización y del uso que se le de a la resina poliéster, los peróxidos pueden ser diversos: a) peróxido de metil-etil-cetona, b) peróxido de benzoilo, c) hidroperóxido de cumeno, d) peróxido de lauroilo, e) peróxido de ciclohexanona, etc.

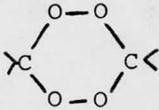




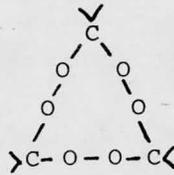
(4)



(5)

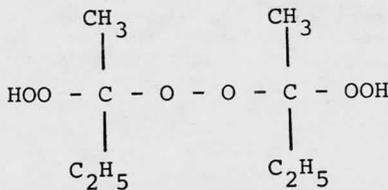


(6)



(7)

Para fines prácticos la fórmula del peróxido de metil-etil-cetona se toma como sigue:



2.2 Acelerantes. El curado de resinas poliéster no saturadas mediante el uso de peróxidos e hidroperóxidos, a temperatura ambiente es ayudado por ciertas sales organometálicas principalmente de cobalto llamadas comúnmente aceleradores, - los cuales inician la descomposición de los peróxidos y éstos por un mecanismo de radicales libres inician la reacción en cadena de polimerización o copolimerización. La polimerización por cadena radical se inicia por la construcción de una

molécula monómera sobre un radical (iniciación), el cual se convierte nuevamente en un radical en los cuales ellos mismos promueven la actividad de monómeros en sucesión rápida (propagación) pudiendo ocurrir la terminación por cualquiera de los casos mencionados en el Capítulo I.

Los naftenatos metálicos tienen otros usos en la industria de recubrimientos orgánicos a base de aceites secantes, los cuales son ampliamente utilizados por varias razones.

2.3 Fotoiniciadores. Son sustancias químicas que al ser activadas por radiación ultra-violeta, experimentan una fragmentación produciendo radicales libres; éstos inducen el inicio de una rápida polimerización en sistemas poliéster y acrílicos donde existe la presencia de monómeros y polímeros insaturados, los cuales en forma instantánea reticulan en mallas tridimensionales en el espacio, dando como resultado plásticos termofijos.

Dentro de estas sustancias que actúan como tales, se encuentran las siguientes (20):

- a) benzoína
- b) éteres benzoínicos
- c) derivados clorados de acetofenonas
- d) otros

El intervalo de absorción oscila entre los 300 y 400 nanó

metros de longitud de onda.

2.4 Ceras o parafinas. Como se mencionó en el capítulo tercero son aditivos indispensables para un curado adecuado, cuando se trata de recubrimientos a base de resina poliéster en capas delgadas (de 0.1 a 1 mm.). Estas sustancias, en combinación con los acelerantes, catalizadores y/o fotoiniciadores, ayudan a una perfecta extendibilidad de la película, --- siempre y cuando se usen los tipos adecuados referentes al -- punto de fusión de las mismas.

2.5 Otros aditivos. Dependiendo de la forma en que el - poliéster se aplique como barniz, éste se verá ayudado por -- ciertos aceites siliconados o ciertos solventes que de alguna manera atenúan ciertos fenómenos de superficie, lo cual habrá de reflejarse en una superficie más tersa.

### 3. Fuentes de radiación ultra-violeta.

3.1 Lámparas fluorescentes. Teoría del funcionamiento. El principio de la producción de luz, empleado en las lámparas fluorescentes, fué del conocimiento de la ciencia por espacio de varios años, antes que se aplicara una fuente de luz práctica. La primera lámpara fluorescente de utilidad práctica hizo su aparición en el año de 1938. (21)

La lámpara fluorescente es una fuente de descarga eléctrica que hace uso de la energía ultra-violeta generada a una al

ta eficiencia por un vapor de mercurio en un gas inerte (argón, kriptón o neón) a baja presión para activar un revestimiento de material fluorescente (fósforo) puesto sobre la superficie interna de un tubo de vidrio. El fósforo simplemente actúa como transformador para convertir la luz ultra-violeta invisible en visible.

Esencialmente, la lámpara es un bombillo tubular revestido y evacuado que contiene una pequeña cantidad de mercurio y de gas inerte. Un electrodo especialmente tratado denominado cátodo incandescente, va sellado a ambos extremos. En el esquema 2 se muestra la forma en que se genera la luz visible en una lámpara fluorescente típica de cátodo incandescente.

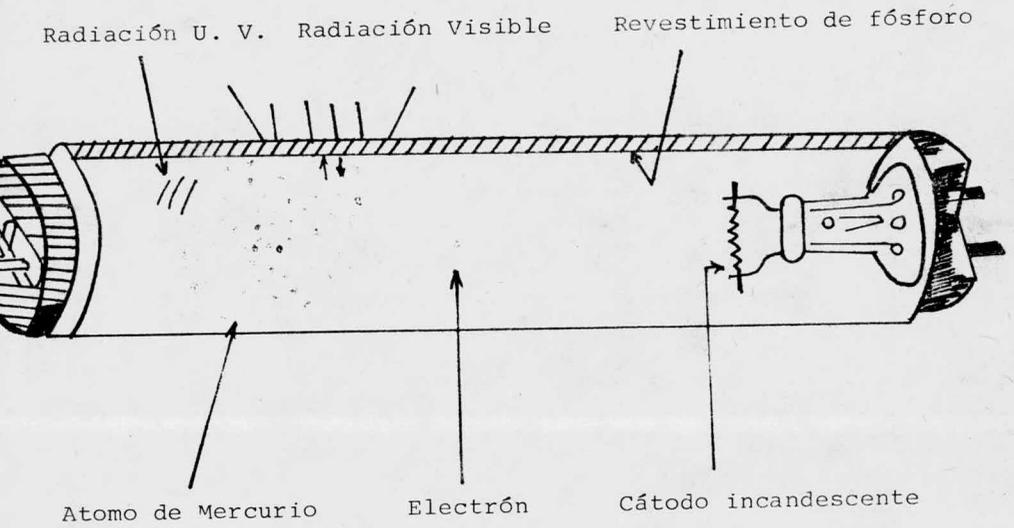
Al encenderse inicialmente una lámpara fluorescente, el paso de la corriente eléctrica, a través de los electrodos, hace que éstos se calienten y suelten electrones del material emisor con el cual están revestidos. Además de los electrones liberados térmicamente, hay también electrones desprendidos por la diferencia de potencial entre los electrodos. Esos electrones viajan a altas velocidades desde un electrodo hasta el otro, estableciendo una descarga eléctrica o arco, a través del vapor del mercurio. La lámpara se calienta rápidamente aumentando la presión del vapor de mercurio al valor de máxima eficiencia. Un arco de esta naturaleza encerrado en un tubo de vidrio, tiene ciertas características que varían con la presión del gas y con el voltaje aplicado a los elec-

trodos. La característica más importante es la producción de radiación visible y ultra-violeta. El choque entre los electrones de rápido movimiento, desde los electrodos y los átomos de mercurio, desprenden los electrones de los átomos de mercurio de su órbita. Estos electrones, desplazados casi inmediatamente, retornan a su lugar normal liberando, por lo tanto, la energía que han absorbido principalmente en forma de radiación ultra-violeta. Esta radiación es convertida en luz visible por los fósforos, los cuales tienen la propiedad de absorber la energía ultra-violeta y de volverla a irradiar a longitudes de onda mayores que se puedan observar como radiación visible. En otros palabras, los fósforos son excitados al punto de fosforescencia por la energía ultra-violeta de la longitud de onda debida. El color de la radiación producida, depende de la composición química del revestimiento que va dentro del bombillo o foco.

Mediante la combinación, en proporciones variantes de distintos fósforos, es posible producir una amplia variedad de colores. Los colores disponibles en la actualidad incluyen varias tonalidades de blanco, así como azul, verde, dorado, rosa y rojo. Otras lámparas fluorescentes están diseñadas con fósforos que generan los colores de la radiación que son más estimulantes al crecimiento de las plantas. Además hay otros que tienen un fósforo conocido como "370 BL", el cual produce una radiación ultra-violeta.

Las lámparas fluorescentes de luz negra azulada, son como las de luz negra, salvo que van dotadas de un tubo especial - azul oscuro que absorbe casi toda la radiación visible, mientras transmiten libremente radiación ultra-violeta.

3.2 Lámparas de vapor de mercurio de alta presión. Difieren de las anteriores en que éstas no llevan ningún recubrimiento interno, es decir, el tubo es completamente transparente a semejanza de lámparas germicidas, siendo éstas las -- que realmente se usan en escala industrial.



Forma en que se produce "la luz" en una lámpara fluorescente típica de cátodo incandescente.

## CAPITULO V

## Descripción del Experimento

1. Con objeto de determinar las condiciones óptimas de operación se analizaron los efectos de cada una de las siguientes variables:

- 1.1 Proporción de prepolímero insaturado (poliéster) y estireno en la mezcla inicial.
- 1.2 Tipo de fotoiniciador y concentración del mismo.
- 1.3 Parafina: cantidad y tipo (de diferente punto de fu si ón).
- 1.4 Tipo y número de lámparas de emisión ultra-violeta.
- 1.5 Distancia entre las lámparas y el recubrimiento.
- 1.6 Temperatura en el horno.
- 1.7 Tiempo de permanencia del panel bajo radiación ul tra -violeta.

A continuación se describen los resultados obtenidos al modi ficar cada una de las variables citadas.

- 1.1 Proporción de prepolímero insaturado (poliéster) y estireno en la mezcla inicial.

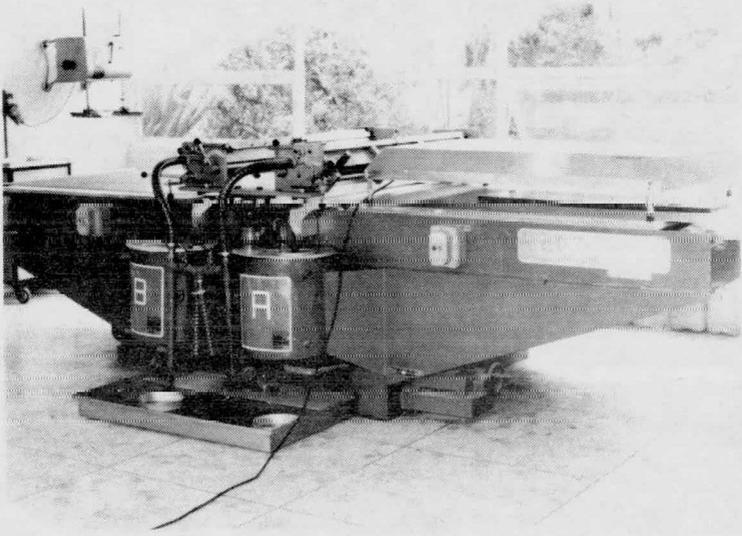
Ya que la intención del experimento es determinar las -- ventajas que representa la catálisis ultra-violeta res-- pecto a la convencional, se utilizó inicialmente la mis-- ma resina y con la misma proporción de estireno que se emplea comúnmente: 50% de polímero insaturado y 50% de -- estireno (monómero).

Esta mezcla dá como resultado una resina que puede ser -- aplicada, tanto por aspersion como por máquina de corti-- na (fotografía No. 1).

Con las concentraciones mencionadas de prepolímero y es-- tireno, se obtuvieron resultados satisfactorios en quan-- to a propiedades físicas y químicas del recubrimiento; -- sin embargo se probaron otras proposiciones con los re-- sultados que se anotan enseguida:

a) 75% de prepolímero y 25% de estireno (monómero).

- Resultados:
- Película muy quebradiza.
  - Aplicación difícil por su alta viscosidad.
  - Burbujas atrapadas en el seno de la pelí-- cula.
  - Areas brillantes y pegajosas
  - Distribución no uniforme de la parafina -- en la superficie.
  - Desnivelación del material aplicado.



FOTOGRAFIA No. 1

b) 25% de prepolímero y 75% de estireno.

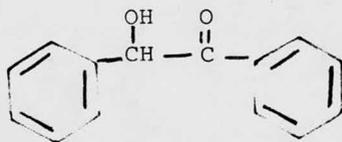
Resultados: - Por su baja viscosidad el material aplicado escurre y se evapora.  
 - Por tanto, la película que queda es delgada, dejando ver el poro de la madera.  
 - Debido al escaso material polimerizado es necesario aplicar varias capas para obtener el espesor adecuado para su posterior acabado.

1.2 Tipo de fotoiniciador y concentraciones utilizadas en la mezcla.

Con base en las experiencias obtenidas en 1973 por McGinnis y Dusek (13) de la Compañía Glidden Durkee Div. EE. UU., quienes realizaron polimerizaciones en sistemas --- acrílicos con radiación ultra-violeta en presencia de --- ciertas sustancias llamadas fotoiniciadores, se tomó la idea para llevarla al campo de la copolimerización de poliésteres insaturados con estireno.

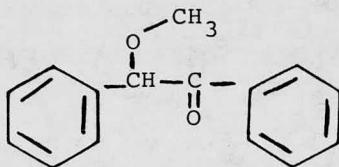
Los fotoiniciadores que se probaron fueron los siguientes (22) y (23):

a)



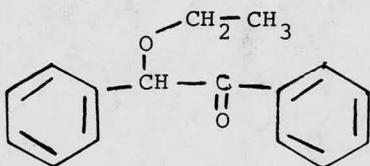
α hidroxibenzoin      α fenil acetofenona

b)



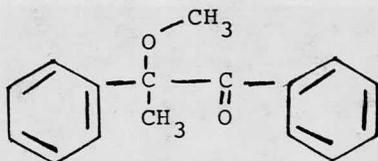
$\alpha$  metoxi  $\alpha$  fenil acetofenona.

c)



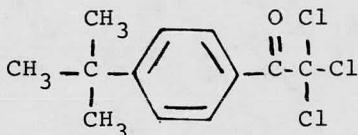
$\alpha$  etoxi  $\alpha$  fenil acetofenona

d)



$\alpha$   $\alpha'$  dimetoxi  $\alpha$  fenil acetofenona

e)



para-terbutil tricloro acetofenona

Estos fotoiniciadores son polvos blancos estables a la luz; con excepción del  $\alpha$  hidroxí  $\alpha$  fenil acetofenona, todos los demás fueron perfectamente solubles en estireno.

La cantidad óptima de fotoiniciador para películas de espesor menor de 0.8 mm. fué el 2%, con lo cual se obtuvie ron los resultados que se dan en las tablas: 1, 2, 3, - 4, 5, 6, 7 y 8 referidas a resistencia a cambios bruscos de temperatura, dureza y a resistencia química.

Las cantidades mayores a ese porcentaje, probadas antes de llegar a la óptima, dieron como resultado:

- Amarillamiento en la película.
- Dificultad para polimerizar la parte más profunda del material.
- Películas muy rígidas.
- Heterogeneidad en la polimerización.
- Difícil emigración de la parafina hacia - la superficie.
- Dificultad para el lijado.

Los porcentajes menores de 2 dieron los siguientes resultados:

- Tiempos largos de exposición para alcanzar la dureza requerida.
- Sobrecalentamiento del recubrimiento.
- Areas brillantes y pegajosas que afectan el acabado final.

1.3 Parafina: cantidad y tipo (de diferente punto de fusión).

La parafina fundida en algún solvente de alto punto de ebullición, es incluida como parte fundamental en las formulaciones de recubrimiento poliéster, pigmentadas o transparentes, curadas a temperatura ambiente, ya sea por radiación ultra-violeta o por aceleradores y catalizadores.

La expulsión homogénea de la parafina hacia la superficie traerá como beneficio ahorro de materia prima en el acabado final del recubrimiento.

El control de la migración o flotación de la parafina es una variable que en la mayoría de los casos se ajusta sobre la marcha en el proceso mismo de aplicación, cuando no se mantiene un control adecuado de temperatura en el lugar de trabajo.

En pruebas de laboratorio y a una temperatura de 20-25° C la polimerización de poliéster bajo radiación ultra-violeta se llevó a cabo con parafina de punto de fusión de  $51 \pm 3^\circ \text{C}$  y  $58 \pm 3^\circ \text{C}$  con porcentajes que fueron desde 0.05 hasta 0.15, dependiendo del tipo de fotoiniciador utilizado y de la distancia entre la fuente de radiación y el sustrato recubierto.

Bajo las condiciones anotadas, los mejores resultados se obtuvieron cuando:

- 1) la concentración de parafina de  $51 \pm 3^\circ \text{C}$  fué de --  
0.12%
- 2) la concentración de parafina de  $58 \pm 3^\circ \text{C}$  fué de --  
0.08%

#### 1.4 Tipo y número de lámparas de emisión ultra-violeta.

Se probaron dos tipos de lámpara:

- a) lámparas de 40 Watts de la serie BL
- b) lámparas de 40 Watts de la serie BLB (21)

únicamente las lámparas de la serie BL fueron las apropiadas, por lo que todas las pruebas se realizaron con este tipo. Las de la serie BLB no funcionaron por su baja intensidad de radiación ultra-violeta.

Características y dimensión de las lámparas:

- a) encendido rápido
- b) tiempo de vida aproximado: 20,000 hrs. (24)
- c) diámetro: 3.81 cms.
- d) longitud: 120 cms.

Inicialmente se trabajó con 6 lámparas distribuidas en un

área de  $1.4 \text{ M}^2$  (fotografía No. 2), obteniéndose resultados poco favorables, ya que la polimerización no fué homogénea pues en la superficie de los paneles aparecieron zonas duras, blandas y brillantes.

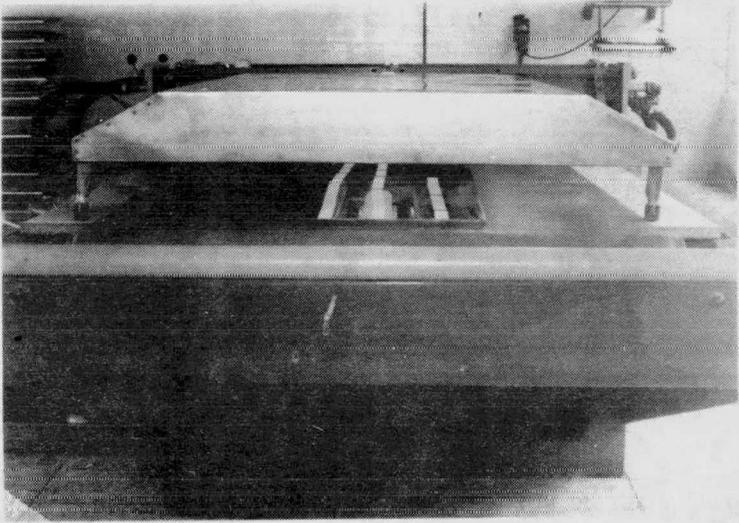
Con la intercalación de 4 lámparas más, se obtuvo mayor intensidad de radiación por unidad de área, ajustándose en este punto las variables de los incisos 1.2, 1.3 y -- 1.5; todas las pruebas subsiguientes se realizaron bajo esta potencia de 400 Watts (10 lámparas de 40 Watts cada una) con paneles de dimensiones no mayores de un metro - cuadrado.

#### 1.5 Distancia entre las lámparas y el recubrimiento.

Dependiendo de la intensidad de radiación, la distancia entre el sustrato recubierto y las lámparas se fué ajustando hasta obtenerse un espacio libre de 10 cms., el -- cual resultó óptimo una vez que se ensayaron diferentes porcentajes de fotoiniciador y de parafina.

Se probaron distancias menores de 10 cms. obteniéndose - los siguientes resultados:

- a) La película se vió afectada por insectos que son -- atraídos por la radiación ultra-violeta.
- b) La temperatura alcanzada por las lámparas ( $45-50^\circ \text{ C}$ ) afectó la película quemando la parafina.



FOTOGRAFIA No. 2

- c) Para el acabado final se requería utilizar dos tipos de lija.

También se probaron distancias mayores de 10 cms. y se obtuvo lo siguiente:

- a) Tiempos muy largos de exposición (60 minutos) bajo la radiación ultra-violeta para alcanzar propiedades y características comparables a aquellas obtenidas por catálisis normal de poliéster.

#### 1.6 Temperatura en el horno.

Cuando el horno permaneció encendido por períodos mayores de 3 horas, se llegó a obtener un sobrecalentamiento en la película de poliéster que provocó arrugamientos y acumulamientos de parafina en ciertas zonas del panel de prueba; al colocarse un ventilador estas irregularidades desaparecieron.

#### 1.7 Tiempo de permanencia del panel bajo radiación ultra-violeta.

El tiempo óptimo bajo la acción de la radiación ultra-violeta del recubrimiento fué de 10 minutos, con el cual se obtuvo una dureza comparable con la de poliéster polimerizado normalmente por acelerantes y peróxido de metil-etil-cetona; con este tiempo de exposición se obtuvieron además las condiciones adecuadas para dar al recubrimiento

to el acabado final.

Se probaron tiempos de exposición mayores y trajeron como consecuencia:

- amarillamiento excesivo en la película
- películas muy quebradizas

cuando se probaron tiempos menores de 10 minutos se observó:

- a) arrugamientos en la película al momento de ser abrillantadas con borlas de lana giratorias
- b) penetración excesiva del grano de la lija (dureza - insuficiente).

Con los resultados obtenidos a nivel laboratorio se programó una demostración del funcionamiento de este sistema ante un numeroso grupo de personas (industriales y -- técnicos de la madera) (fotografía No. 3).

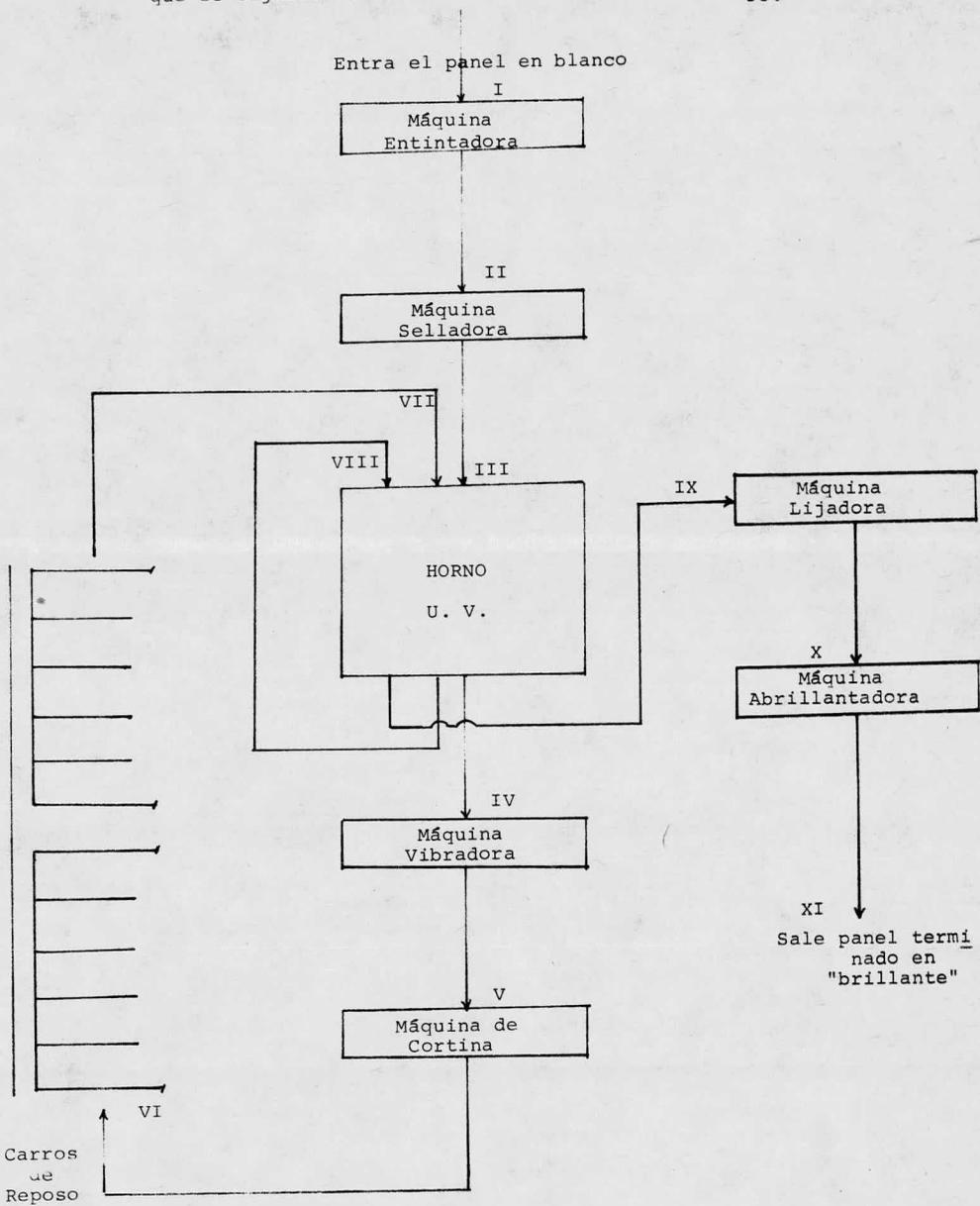
Para realizar esta demostración se acondicionó un horno de 3 metros de largo por 1.3 de ancho sobre un transportador de rodillos con velocidad variable; en el horno se colocaron 40 lámparas de 40 Watts cada una.

Durante el desarrollo del proceso los asistentes pudie-- ron observar desde el momento en que un panel en blanco entra a la línea de trabajo hasta que éste sale con aca-



FOTOGRAFIA No. 3

bado brillante. En el esquema siguiente se detallan los pasos que se siguieron: 53.



## Descripción del esquema anterior:

- I. El panel de aglomerado entra a una máquina de rodillos donde recibe una capa de tinta para dar color a la cha pa. Esta tinta seca a temperatura ambiente mientras se traslada sobre la línea de trabajo en un tramo de 3 metros.  
Tiempo aproximado: 5 minutos.
- II. El papel entintado entra a una máquina de 4 rodillos - donde es sellado el poro de la madera por un material hecho a base de resina poliéster, una carga mineral -- transparente y fotoiniciador. Se traslada sobre la lí nea 2 metros.  
Tiempo aproximado: 3 minutos.
- III. El panel, con la capa de sellador, entra al horno ul tra violeta donde endurece completamente el material. Se traslada sobre la línea 2 metros.  
Tiempo aproximado: 7 minutos.
- IV. El panel con la capa endurecida pasa a una máquina vi bradora que quita el grumo del material. Se traslada sobre la línea 2 metros.  
Tiempo aproximado: 3 minutos.
- V. El panel pasa a través de la máquina de cortina donde recibe la capa de poliéster.

Traslado manual a carros de reposo.

Tiempo aproximado: 1 minuto.

VI. El panel con la capa de políester reposa para expulsar la burbuja y extender la película.

Tiempo aproximado 4 minutos.

VII. El panel con la capa de poliéster entra al horno ultra violeta.

Operación: manual

Tiempo aproximado: 5 minutos.

VIII. El panel vuelve a entrar al horno ultra-violeta.

Tiempo aproximado: 5 minutos.

IX. El panel con la capa de poliéster completamente endurecido pasa al departamento de lijado.

Operación: manual

Tiempo aproximado: 10 minutos.

X. El panel lijado pasa al departamento de abrillantado.

Operación: manual

Tiempo aproximado: 15 minutos.

XI. El panel queda listo para armar o para terminado de -- cantos.

Tiempo total empleado en el proceso: 58 minutos.

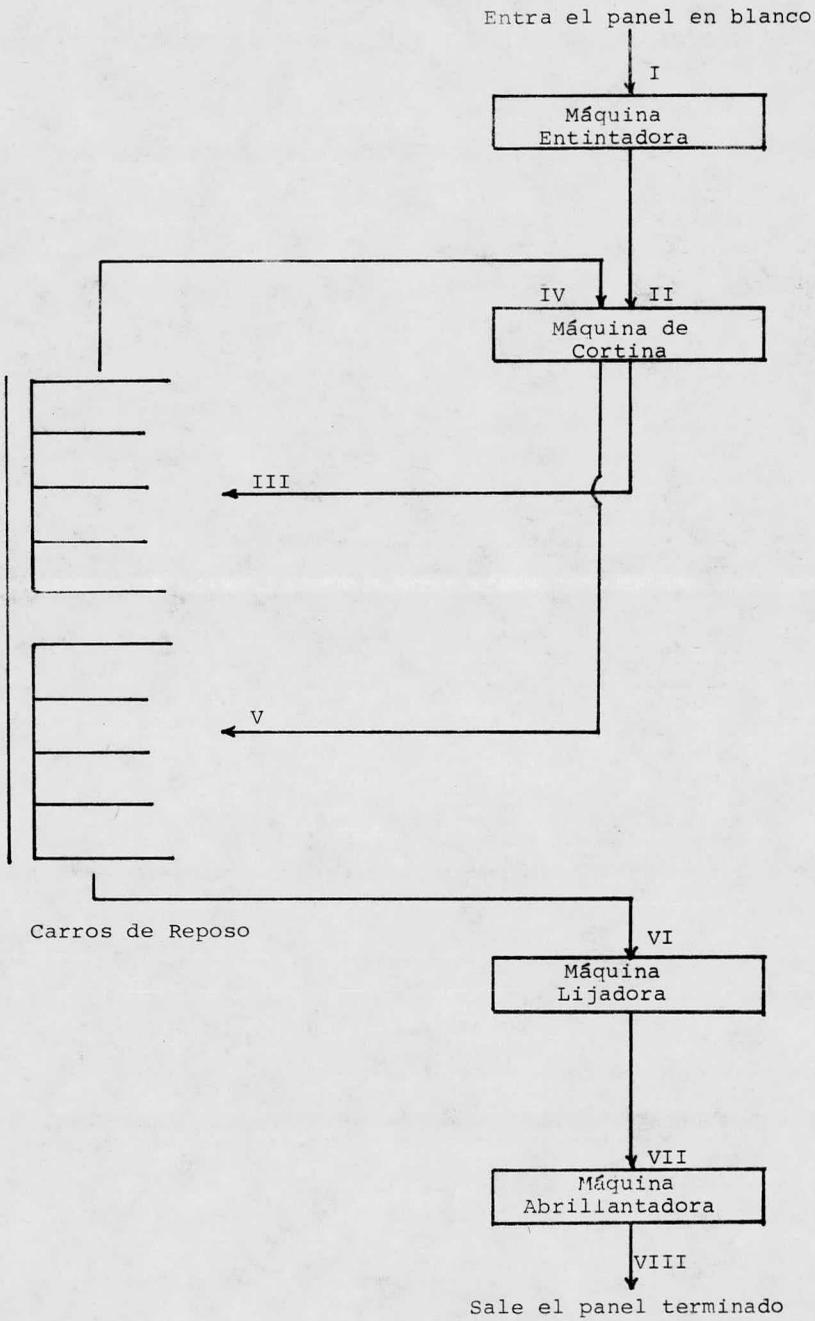
Al concluir esta demostración, los asistentes quedaron honda

mente satisfechos por los resultados vistos. Una vez más el trabajo de laboratorio extrapolado a nivel semi-industrial, es una realidad que se demuestra en el presente trabajo.

La maquinaria utilizada para el acabado de poliéster por este sistema, es muy semejante a la utilizada en el sistema de catálisis convencional; la única innovación es la introducción de radiación ultra-violeta para lo cual es necesaria la construcción de gabinetes especiales u hornos, donde puedan ser instaladas lámparas que emitan este tipo de energía. Los costos a este respecto son variables, dependiendo del diseño del gabinete y del tipo de lámparas que se desee emplear. - Por lo que respecta a las demás condiciones óptimas de aplicación, no difieren mucho ambos sistemas.

Con la utilización de este sistema en la rama mueblera, el industrial, además de reducir considerablemente el tiempo de proceso ahorra costos de material, ya que se aplican menos gramos de poliéster por metro cuadrado y se obtienen los mismos resultados en cuanto a calidad.

En la hoja que sigue se presenta el proceso expuesto anteriormente, ahora por el sistema de catalización normal:



## Descripción del esquema anterior:

- I. El panel de aglomerado entra a una máquina de 3 rodillos donde recibe una capa de tinta para dar color a la chapa. Esta tinta seca a temperatura ambiente, --- mientras se traslada sobre una línea de trabajo de 3 - metros.  
Tiempo aproximado: 5 minutos.
- II. El panel entintado pasa a la máquina de cortina donde recibe dos capas de poliéster (una por cada cabeza). - Después se traslada manualmente o por rodillos hasta - un carro de reposo.  
Tiempo aproximado: 1 minuto.
- III. El panel reposa hasta que el poliéster catalice (película gelada).  
Tiempo aproximado: 25 minutos.
- IV. El panel pasa de nuevo a la máquina de cortina, donde recibe una segunda aplicación de material.  
Tiempo aproximado: 1 minuto.
- V. El panel pasa a reposar de nuevo hasta que endurece -- completamente la película.  
Tiempo aproximado: 24 horas.
- VI. El panel pasa al departamento de lijados donde se le -

desprende la capa de parafina.

Tiempo aproximado: 10 minutos.

VII. El panel pasa al departamento de abrillantado hasta ob  
tener una superficie semejante a un espejo.

Tiempo aproximado: 15 minutos.

VIII. El panel sale listo para ser armando o para terminado  
de cantos.

Tiempo total empleado: 24 horas con 57 minutos.

2. Pruebas físicas y químicas comparativas sobre barniz poliéster curado por radiación ultra-violeta y catálisis normal.

2.1 Resistencia a cambios bruscos de temperatura.

2.2 Resistencia a la dureza.

2.3 Resistencia a productos químicos.

2.4 Resistencia al impacto.

2.1 Resistencia a cambios bruscos de temperatura.

Es una prueba que se realiza con el objeto de determinar si el poliéster es muy rígido o muy blando y consiste en exponer los paneles recubiertos con este material a cambios bruscos de temperatura.

Siguiendo una modificación de la norma A.S.T.M. D-1211 - (25), se dispuso de un horno a temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  y de un refrigerador con temperatura en el congelador de  $-4^{\circ}\text{C}$ ; donde en forma alternativa los paneles entraron y salieron después de permanecer una hora completa en cada caso y 15 minutos a temperatura ambiente. Lo anterior se denomina un ciclo y los cambios ocurridos en cada uno de ellos se anotan en las tablas 1 y 2.

TABLA No. 1

RESULTADOS DE LA PRUEBA DE RESISTENCIA A LA ROTURA Y OTRAS DEFORMACIONES OCURRIDAS SOBRE EL BARNIZ POLIESTER DE 0.3 MM. DE ESPESOR APROXIMADAMENTE, AL SER ESTE SOMETIDO A CAMBIOS BRUSCOS DE TEMPERATURA

## Catálisis convencional

CICLOS	PANEL NO. 1	PANEL NO. 2	PANEL NO. 3
1°	Sin alteración	Sin alteración	Sin alteración
2°	" "	" "	" "
3°	" "	" "	" "
4°	" "	" "	" "
5°	" "	" "	" "
6°	" "	" "	" "
7°	" "	" "	" "
8°	" "	ligero hundimiento en un tanino del panel.	" "
9°	ondulamientos en la película.	1a. rotura de 20 cm. longitudinalmente.	" "
10°	" "	" "	Se observa parafina ramificada.
11°	" "	" "	" "
12°	" "	" "	" "
13°	" "	" "	" "
14°	" "	" "	aparecen ligeras ampollas cristalinas.
15°	" "	" "	" "
16°	se observa parafina ramificada.	" "	" "
17°	" "	" "	" "
18°	" "	" "	" "
19°	" "	2a. rotura de 20 cm. longitudinalmente.	aumento de las ampollas en la película.
20°	" "	" "	" "

TABLA No. 2

RESULTADOS DE LA PRUEBA DE RESISTENCIA A LA ROTURA Y OTROS DEFORMACIONES OCURRIDAS SOBRE BARNIZ POLIESTER DE 0.3 MM. DE ESPESOR APROXIMADAMENTE, CUANDO ESTE FUE SOMETIDO A CAMBIOS BRUSCOS DE --  
TEMPERATURA

## Catálisis Ultra-Violeta

CICLOS	PANEL NO. 1	PANEL NO. 2	PANEL NO. 3
1°	Sin alteración	Sin alteración	Sin alteración
2°	" "	" "	" "
3°	" "	" "	" "
4°	" "	" "	" "
5°	" "	" "	" "
6°	" "	" "	" "
7°	" "	" "	" "
8°	hundimiento de aproximadamente 1 cm. de la película.	" "	" "
9°	" "	" "	ligero ondulamiento en la película.
10°	rotura de 13 cm. en zig zag.	" "	" "
11°	" "	" "	" "
12°	" "	" "	" "
13°	" "	1a. rotura de 16 cm. 2a. rotura de 5 cm.	" "
14°	" "	" "	" "
15°	segundo hundimiento de 1 cm.	aumenta la rotura No. 2 a 6 cm.	" "
16°	" "	" "	" "
17°	" "	3a. rotura de 14 cm. longitudinalmente.	" "
18°	" "	" "	" "
19°	ligeros puntos de aguja.	" "	ligeras ampollas en la película.
20°	" "	" "	" "

## 2.2 Resistencia a la dureza.

Para llegar a obtener un acabado brillante y completamente terso, es necesario que el poliéster tenga una cierta dureza; normalmente ésta se obtiene 24 horas después de su aplicación.

Mediante la catálisis por radiaciones ultra-violeta el tiempo se reduce considerablemente como se anota anteriormente en este capítulo.

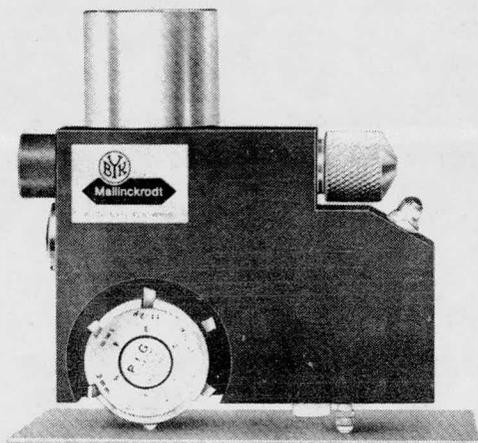
Las tablas 3, 4, 5, 6 y 7, muestran los resultados de dureza de penetración, obtenidas sobre películas de poliéster de 0.3 mm. de espesor aproximadamente.

La fotografía No. 4 muestra el aparato PIG UNIVERSAL, -- que se utilizó para realizar esta prueba. El funcionamiento del mismo es el siguiente:

- Se escoge la herramienta de penetración.
- Se introduce un peso en la parte superior
- Se coloca el aparato sobre la superficie a probar, dejando caer suavemente la cuchilla
- Se toma el tiempo de permanencia sobre la superficie.

Una vez terminado el tiempo, se levanta el aparato y se lee la huella de penetración en  $\text{mm}^{-1}$ , mediante el microscopio y la fuente de luz que el aparato posee.

Para cada marca (largo de penetración) existe un valor de penetración y uno de dureza BUCCHOLZ, según la norma DIN 53-153 (26).



FOTOGRAFIA No. 4

TABLA No. 3

REACTIVIDAD DE LOS DERIVADOS BENZOINICOS PROBADOS BAJO RADIACION  
ULTRA-VIOLETA EN RESINA POLIESTER NO-SATURADA

FOTOINICIADOR		% DE FOTO- INICIADOR	TIEMPO DE FLOTACION DE LA PARAFINA	TIEMPO PARA AL- CANZAR LA DURE- ZA MAXIMA, COM- PARADA CON LA DE POLIESTER NORMAL (24 HS)
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>			
$\begin{array}{c} \text{OR}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{R}_1 \end{array}$				
			SEGUNDOS	MINUTOS
H	CH <sub>3</sub>	2	60	20 - 25
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	30	10 - 15
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	20	10 - 15

TABLA No. 4

DUREZA DE PENETRACION EFECTUADA SOBRE PELICULAS DE BARNIZ POLIESTER CURADO POR EL SISTEMA CONVENCIONAL

	LARGO DE PENETRACION mm x 10 <sup>-1</sup>	PROFUNDIDAD DE PENETRACION m $\mu$	RESISTENCIA A PENETRA CION SEGUN BUCCHOLZ	
Registro a las <u>12 hs.</u>	17	24	59	
	16	21	63	
	17	24	59	
	17	24	59	
	16	21	63	
	17	24	59	
	15	18	67	
	17	24	59	
	16	21	63	
	16	21	63	
	Promedio:			61.4
	Registro a las <u>18 hs.</u>	12	12	83
11		10	91	
13		14	77	
11		10	91	
12		12	83	
13		14	77	
13		14	77	
12		12	83	
12		12	83	
11		10	91	
Promedio:				83.6
Registro a las <u>24 hs.</u>		8	5	125
	8	5	125	
	7	4	132	
	9	7	111	
	9	7	111	
	8	5	125	
	7	4	132	
	8	5	125	
	8	5	125	
	8	5	125	
	Promedio:			123.6

Pruebas efectuadas con el aparato "Piq Universal", Mod. 2431, según la norma DIN 53-153.

TABLA No. 5

DUREZA DE PENETRACION EFECTUADA SOBRE PELICULAS DE BARNIZ PO  
 LIESTER CURADO POR RADIACION ULTRA-VIOLETA

Fotoiniciador:  $\sphericalangle$  Metoxi  $\sphericalangle$  Fenil-Acetofenona

	LARGO DE PENETRACION mm x 10 <sup>-1</sup>	PROFUNDIDAD DE PENETRACION m $\mu$	RESISTENCIA A PENETRA CION SEGUN BUCCHOLZ
Registro a las			
2 hs.	14	16	71
5' de exposici3n U.V.	15	18	67
	13	14	77
	14	16	71
	13	14	77
	14	16	71
	13	14	77
	15	18	67
	15	18	67
	15	18	67
Promedio:			71.2
Registro a las			
2 hs.	12	12	83
10' de exposici3n U.V.	11	10	87
	11	10	87
	11	10	87
	12	12	83
	12	12	83
	11	10	87
	11	10	87
	12	12	83
	12	12	83
Promedio:			85.0
Registro a las			
2 hs.	8	5	125
15' de exposici3n U.V.	9	7	111
	9	7	111
	10	8	100
	10	8	100
	8	5	125
	9	7	111
	9	7	111
	8	5	125
	9	7	111
Promedio:			113.0
Registro a las			
2 hs.	8	5	125
20' de exposici3n U.V.	8	5	125
	9	7	111
	9	7	111
	8	5	125
	9	7	111
	9	7	111
	9	7	111
	8	5	125
	8	5	125
Promedio:			118.0

Pruebas efectuadas con el aparato "Pig Universal", Mod. 2431,  
 segun norma DIN 53-153.

TABLA No. 6

DUREZA DE PENETRACION EFECTUADA SOBRE PELICULAS DE BARNIZ POLIESTER CURADO POR RADIACION ULTRA-VIOLETA

Fotoiniciador:  $\alpha$   $\alpha$ ' Dimetoxi  $\alpha$  Fenil Acetofenona

	LARGO DE PENETRACION mm x 10 <sup>-1</sup>	PROFUNDIDAD DE PENETRACION m $\mu$	RESISTENCIA A PENETRA CION SEGUN BUCCHOLZ
Registro a las 2 hs.	10	8	100
5' de exposici3n U.V.	10	8	100
	8	5	125
	8	5	125
	10	8	100
	10	8	100
	10	8	100
	10	8	100
	10	8	100
	8	5	125
Promedio:			107.5
Registro a las 2 hs.	8	5	125
10' de exposici3n U.V.	8	5	125
	8	5	125
	8	5	125
	9	7	105
	8	5	125
	8	5	125
	8	5	125
	9	7	105
	8	5	125
Promedio:			121.0
Registro a las 2 hs.	8	5	125
15' de exposici3n U.V.	8	5	125
	7	4	132
	6	3	139
	6	3	139
	7	4	132
	7	4	132
	7	4	132
	7	4	132
	7	4	132
Promedio:			132.0
Registro a las 2 hs.	7	4	132
20' de exposici3n U.V.	6	3	139
	6	3	139
	6	3	139
	6	3	139
	7	3	132
	6	3	139
	6	3	139
	6	3	139
	6	3	139
Promedio:			137.6

Pruebas efectuadas con el aparato "Pig Universal", Mod. 2431, segun norma DIN 53-153.

TABLA No. 7

DUREZA DE PENETRACION EFECTUADA SOBRE PELICULAS DE BARNIZ PO  
LIESTER CURADO POR RADIACION ULTRA-VIOLETA

Fotoiniciador:  $\propto$  Etoxi  $\propto$  Fenil - Acetofenona

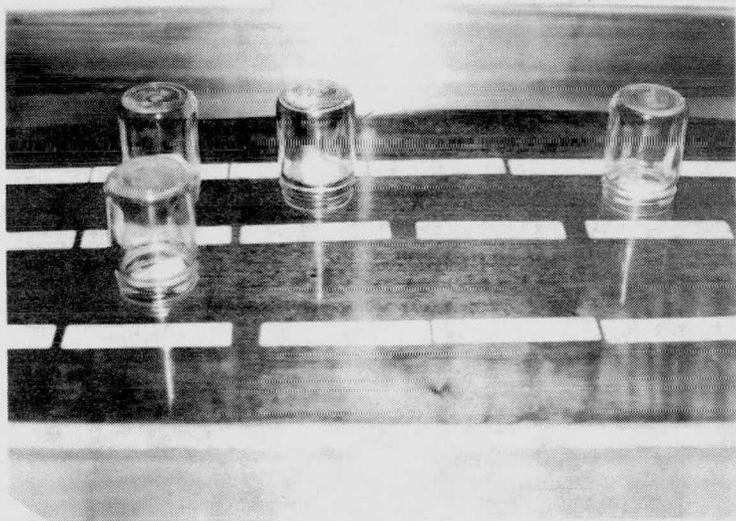
	LARGO DE PENETRACION mm x 10 <sup>-1</sup>	PROFUNDIDAD DE PENETRACION mm	RESISTANCIA A PENETRA CION SEGUN BUCCHOLZ
Registro a las 2 hs.	10	8	100
5' de exposición U.V.	9	7	105
	9	7	105
	10	8	100
	10	8	100
	10	8	100
	9	7	105
	10	8	100
	10	8	100
	10	8	100
	Promedio:		
Registro a las 2 hs.	8	5	125
10' de exposición U.V.	9	7	105
	9	7	105
	8	5	125
	8	5	125
	8	5	125
	7	4	132
	8	5	125
	8	5	125
	8	5	125
	Promedio:		
Registro a las 2 hs.	8	5	125
15' de exposición U.V.	8	5	125
	7	4	132
	8	5	125
	7	4	132
	7	4	132
	7	4	132
	8	5	125
	8	5	125
	7	4	132
	Promedio:		
Registro a las 2 hs.	7	4	132
20' de exposición U.V.	7	4	132
	8	5	125
	8	5	125
	6	3	139
	6	3	139
	7	4	132
	7	4	132
	7	4	132
	6	3	139
	Promedio		

Pruebas efectuadas con el aparato "Pig Universal", Mod. 2431,  
según norma DIN 53-153.

### 2.3 Resistencia a productos químicos.

El poliéster normal es un plástico termofijo (17) que resiste el ataque de una gran cantidad de productos químicos dentro de ciertos períodos de tiempo de exposición. A este respecto el poliéster curado por radiación ultra-violeta no difiere mucho.

Las pruebas se realizaron de la siguiente manera: sobre paneles de 100 x 40 cm. con recubrimiento poliéster curado en cada caso por radiación ultra-violeta y por catálisis normal, se colocaron algodones saturados de diversos productos químicos (solventes, ácidos, bases, líquidos calientes, etc.) dentro de frascos de vidrio (fotografía No. 5) para observar los resultados que se anotan en la Tabla No. 8, que sigue:



FOTOGRAFIA No. 5

TABLA No. 8

RESISTENCIA A DIVERSOS SOLVENTES, ACIDOS Y BASES DE UNA PELICULA DE BARNIZ POLIESTER DE APROXIMADAMENTE 0,3 mm. DE ESPESOR, APLICADA SOBRE PANELES DE MADERA Y POLIMERIZADA EN AMBOS CASOS POR CATALISIS NORMAL Y POR RADIACION ULTRA-VIOLETA

	POLIESTER NORMAL	POLIESTER U. V.
I. <u>ALCOHOLES</u>		
a) Metanol	A las 24 horas enchina la película.	No produce alteración a las 24 hs.
b) Isopropanol	No produce alteración a las 24 hs.	No produce alteración a las 24 hs.
II. <u>CETONAS</u>		
a) Metil etil cetona y dimetil-cetona	A partir de las 4 horas de exposición empieza a hincharse el poro de la madera y se continúa reblandeciendo la película.	El reblandecimiento se inicia a partir de las 6 horas de exposición.
b) Metil-Isobutil-cetona	No produce alteración a las 24 hs.	No produce alteración a las 24 hs.
III. <u>SOLVENTES ACTIVOS</u>		
a) Esteres, Glico-Eteres y aromáticos (benceno, Xileno)	No alteran la película a las 24 hs.	No alteran la película a las 24 hs.
IV. <u>ACIDOS FUERTES</u>	Carbonizan la película sin reblandecerla a las 2 horas.	Carbonizan la película sin reblandecerla a las 2 horas.
V. <u>BASES FUERTES</u>	No producen alteración a las 24 hs.	No producen alteración a las 24 hs.
VI. <u>DERIVADOS CLORADOS</u>		
a) Cloruro de metileno	A los 60' de exposición levanta totalmente la película.	La película se levanta totalmente a las 2 horas de exposición.
b) Tetra-cloruro de carbono.	A las 4 horas la película comienza a levantarse.	A las 6 hs. la película empieza a reblandecer.
c) Cloroformo y clorobenceno.	Levanta la película hasta las 24 hs. de exposición.	Levanta la película hasta las 24 hs. de exposición.
VII. <u>OTROS</u>		
a) Agua, chocolate y aceite caliente	No alteran la película en absoluto.	No alteran la película en absoluto.
b) Bebidas alcohólicas	No alteran la película en absoluto.	No alteran la película en absoluto.
c) Agua regia	No altera la película en absoluto.	No altera la película en absoluto.
d) Mezcla crómica	Quema la película a las 2 hs. de exposición.	Quema la película a las 2 hs. de exposición.

#### 2.4 Resistencia al estrellamiento por corte y por impacto.

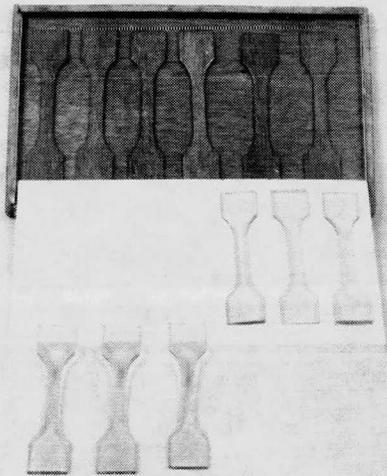
El poliéster, además de tener cierta resistencia a la dureza, debe también poseer resistencia al estrellamiento (flexibilidad), propiedad no menos importante, ya que el terminado de ciertos muebles requieren "cortes" posteriores al barnizado. Pruebas realizadas con máquina "fresadora" dieron resultados igualmente satisfactorios que con poliéster normal.

El poliéster curado por radiación ultra-violeta, se vió ligeramente favorecido al probar la resistencia al estrellamiento por impacto (caída libre de balines y otros objetos).

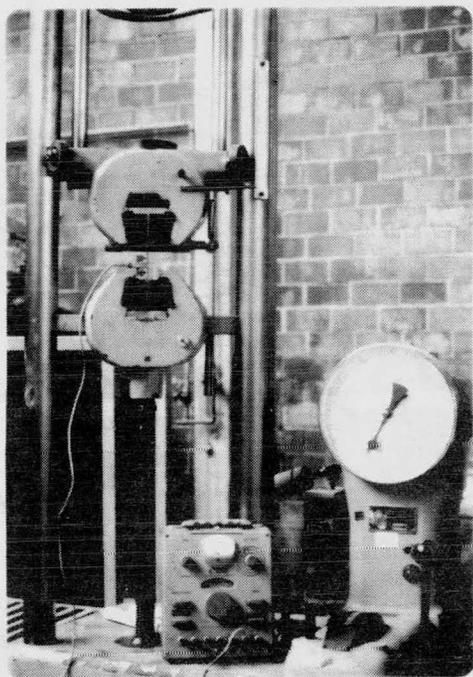
### 3. Pruebas de resistencia a la tensión en probetas.

Con objeto de determinar propiedades diferentes en la resina - poliéster aplicada como recubrimiento, se realizaron pruebas de resistencia a la tensión en probetas, siguiendo la norma -- A.S.T.M. D-638-61-T (27). Las pruebas se realizaron en el Laboratorio de Resistencia de Materiales del Instituto de Ingeniería de la U.N.A.M.

La fabricación de probetas se realizó en moldes de silástico - (hule siliconado) (fotografía No. 6) y las pruebas de tensión se llevaron a cabo utilizando la "máquina Universal" (fotografía No. 7).



FOTOGRAFIA No. 6



FOTOGRAFIA No. 7

Descripción de la prueba:

La probeta se coloca entre las pinzas de la máquina (fotografía No. 8), colocándose en la parte central un extensómetro - debidamente calibrado que se deforma en la medida que lo hace la probeta. Estas deformaciones unitarias se leen directamente en la parte complementaria del apartado. Esta prueba se basa en la aplicación de una fuerza constante que tira de un extremo de la probeta, estando el otro fijo.

En las gráficas Nos. 1 y 2 se muestran los resultados de 5 -- pruebas de resistencia a la tensión de resinas curadas por catálisis ultra-violeta y por catálisis convencional; y en la figura No. 1 se dan las dimensiones de las probetas.

Las tablas 9 y 10 muestran las cargas en Kg. (fuerza de tensión que se lee en el disco de lecturas de la máquina universal), el esfuerzo  $\sigma$  entre carga y carga, las lecturas en el "puente" y las deformaciones unitarias .

Las deformaciones unitarias  $\epsilon$  se obtienen por la diferencia entre las deformaciones inicial y final entre cada una de las cargas, multiplicada por un factor de corrección.

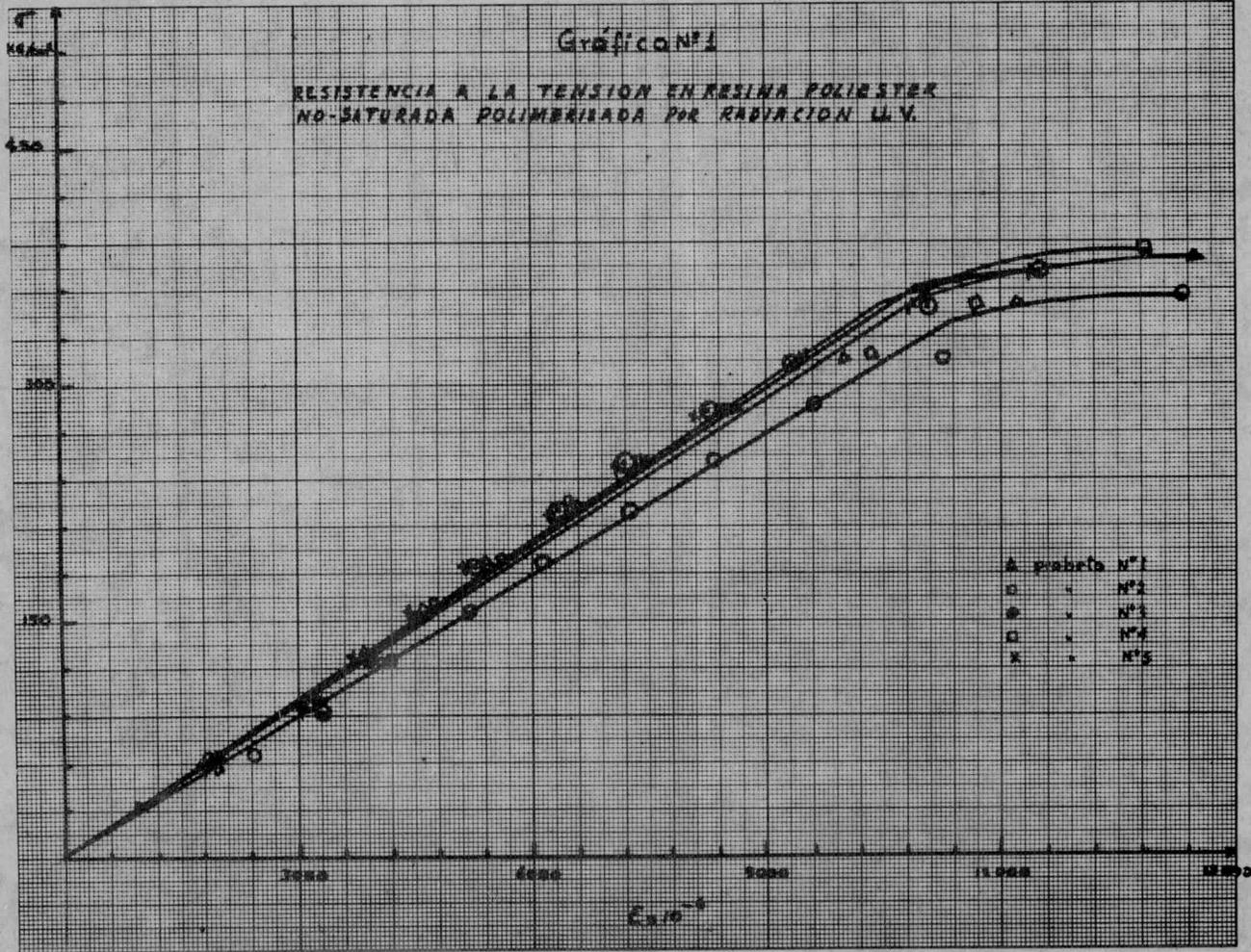
Cálculos:

Area = espesor x ancho

Area = 0.35 cm x 0.9 cm = 0.315 cm<sup>2</sup> (valor constante para todas las probetas)

# Gráfico N°1

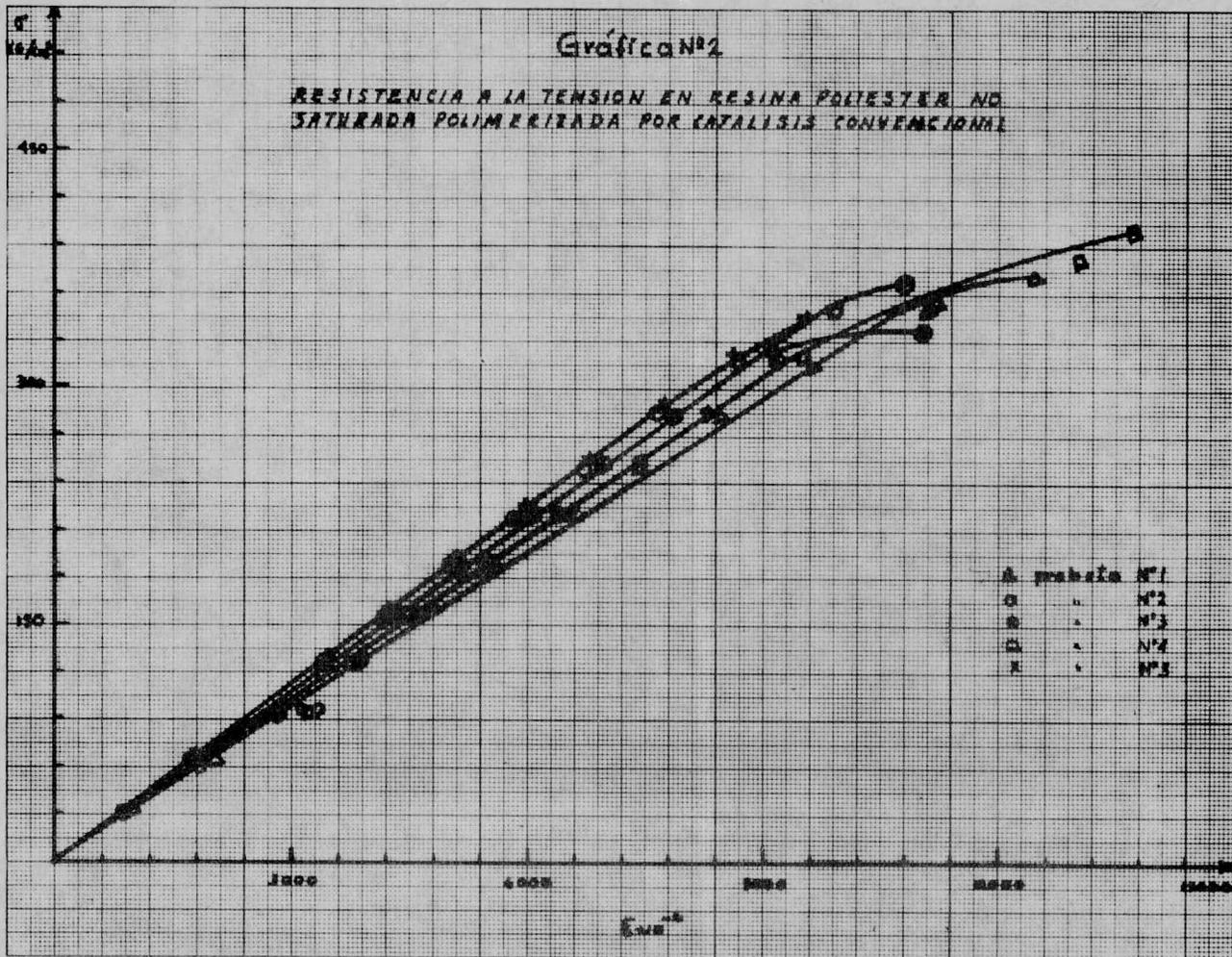
RESISTENCIA A LA TENSION EN RESINA POLIESTER  
NO-SATURADA POLIMERIZADA POR RADIACION U.V.



- Δ prueba N°1
- " N°2
- " N°3
- ◻ " N°4
- X " N°5

## Gráfica N°2

RESISTENCIA A LA TENSION EN RESINA POLIESTER NO  
SATURADA POLIMERIZADA POR CATALISIS CONVENCIONAL



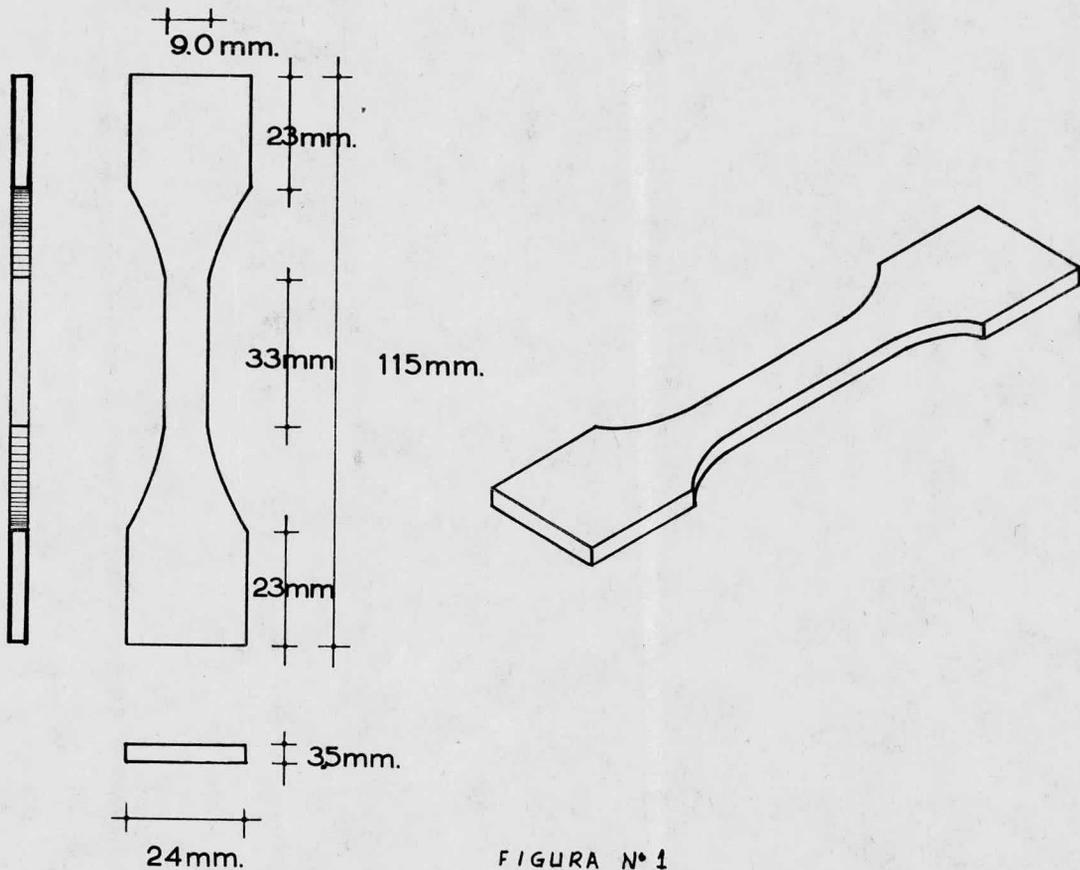
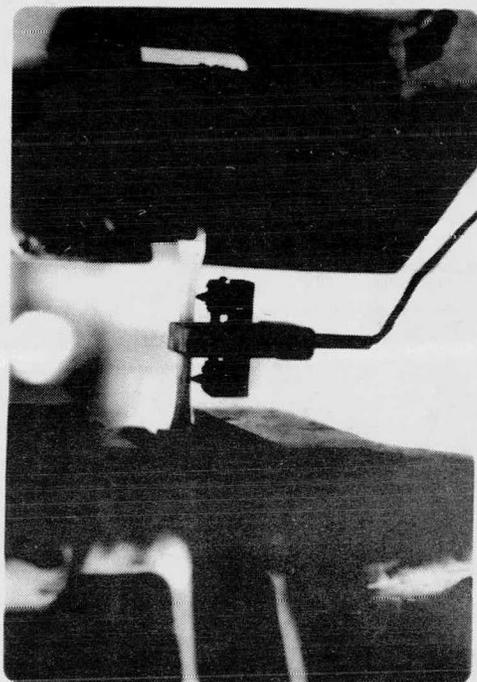


FIGURA N° 1

ESC. 1:1



FOTOGRAFIA No. 8

$$\sigma = \frac{P}{A} = \frac{(\text{Kg})}{(\text{cm}^2)}$$

$$\epsilon = (l_f - l_i) \times 10^{-6} \times \frac{100}{52}$$

La tabla No. 11 muestra los módulos de elasticidad "E" considerando 3 puntos en cada curva

cálculo

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

TABLA No. 9  
 DATOS OBTENIDOS EN LA PRUEBA DE RESISTENCIA A LA TENSION EN PROBETAS DE RESINA POLIESTER NO-SATURADA EN MONOMERO DE ESTIRENO; POLIMERIZADAS  
 POR EL SISTEMA PEROXIDO-COBALTO (CONVENCIONAL)

PROBETA No. 1				PROBETA No. 2				PROBETA No. 3				PROBETA No. 4				PROBETA No. 5			
Cargas Kg	Kg/cm <sup>2</sup> $\sigma$	Lectura en el puente x10 <sup>-6</sup>	$\epsilon$ x10 <sup>-6</sup>	Cargas Kg	Kg/cm <sup>2</sup> $\sigma$	Lectura en el puente x10 <sup>-6</sup>	$\epsilon$ x10 <sup>-6</sup>	Cargas Kg	Kg/cm <sup>2</sup> $\sigma$	Lectura en el puente x10 <sup>-6</sup>	$\epsilon$ x10 <sup>-6</sup>	Cargas Kg	Kg/cm <sup>2</sup> $\sigma$	Lectura en el puente x10 <sup>-6</sup>	$\epsilon$ x10 <sup>-6</sup>	Cargas Kg	Kg/cm <sup>2</sup> $\sigma$	Lectura en el puente x10 <sup>-6</sup>	$\epsilon$ x10 <sup>-6</sup>
Po		11,991		Po		10,892		Po		12,176		Po		10,954		Po		10,182	
10	31	12,506	990	10	31	11,407	990	10	31	12,644	900	10	31	11,422	900	10	31	10,650	900
20	63	13,360	2,633	20	63	11,859	1,860	20	63	13,081	1,740	20	63	11,890	1,800	20	63	11,118	1,800
30	95	13,680	3,248	30	95	12,640	3,360	30	95	13,700	2,931	30	95	12,600	3,165	30	95	11,700	2,919
40	127	14,000	3,863	40	127	12,940	3,938	40	127	13,980	3,469	40	127	12,920	3,781	40	127	12,000	3,496
50	158	14,430	4,690	50	158	13,170	4,381	50	158	14,400	4,277	50	158	13,420	4,742	50	158	12,400	4,265
60	190	14,900	5,594	60	190	13,530	5,073	60	190	14,830	5,104	60	190	13,850	5,569	60	190	12,770	4,977
70	222	15,450	6,652	70	222	13,950	5,881	70	222	15,340	6,085	70	222	14,300	6,435	70	222	13,300	5,996
80	254	15,910	7,536	80	254	14,420	6,785	80	254	15,830	7,027	80	254	14,860	7,512	80	254	13,700	6,765
90	285	16,440	8,556	90	285	14,900	7,708	90	285	16,340	8,008	90	285	15,310	8,377	90	285	14,200	7,727
100	317	17,040	9,710	100	317	15,450	8,765	100	317	17,000	9,277	100	317	15,970	9,646	100	317	14,700	8,688
110	349	17,820	11,210	110	349	16,100	10,015	108 máx.	343	17,560	10,354	110	349	16,870	11,377	108 máx.	343	15,170	9,592
118 máx.	375	18,520	12,556	114 máx.	362	16,440	10,670					120	381	17,800	13,165				
												125 máx.	397	18,100	13,742				

DATOS OBTENIDOS EN LA PURIFICACION Y POLIMERIZACION DE ESTIRENO; POLIMERIZADAS

PROBETA No. 4		PROBETA No. 5			
Cargas Kg	PROBETA No. 4 Lectura en el puente $\times 10^{-6}$	Cargas Kg	PROBETA No. 5 Lectura en el puente $\times 10^{-6}$	Cargas Kg	PROBETA No. 5 Lectura en el puente $\times 10^{-6}$
Po	11,887	Po	11,969		
10	12,355	900	10	31	12,468
20	12,885	1,919	20	63	12,967
30	13,580	3,256	30	95	13,610
40	13,970	4,006	40	127	13,950
50	14,330	4,698	50	158	14,320
60	14,780	5,563	60	190	14,700
70	15,210	6,390	70	222	15,290
80	15,700	7,332	80	254	15,750
90	16,300	8,468	90	285	16,250
100	17,060	9,948	100	317	16,950
110	18,000	11,756	110	349	17,700
120	19,120	13,910	118	374	18,500
máx.			máx.		12,560

TABLA No. 11

CALCULO DE LOS MODULOS DE ELASTICIDAD EN TENSION E =

Resina Poliéster curada por Catálisis Convencional

Curva No. 1	Curva No. 2	Curva No. 3	Curva No. 4	Curva No. 5
95/.003248	95/.003360	95/.002931	95/.003165	95/.002919
190/.005594	190/.005073	190/.005104	190/.005569	190/.004977
285/.008556	285/.007708	285/.008008	285/.008377	285/.007727
Prom. 32,175	Prom. 34,234	Prom. 35,076	Prom. 32,718	Prom. 35,868

PROMEDIO FINAL: E = 34,014

Resina Poliéster curada por Catálisis Ultra-Violeta

Curva No. 1	Curva No. 2	Curva No. 3	Curva No. 4	Curva No. 5
95/.003283	95/.003210	95/.003358	95/.003256	95/.003156
190/.005340	190/.006138	190/.005415	190/.005563	190/.005252
285/.008667	285/.009658	285/.008415	285/.008486	285/.008233
Prom. 32,467	Prom. 30,020	Prom. 32,416	Prom. 32,305	Prom. 33,632

PROMEDIO FINAL E = 32,168

#### 4. Velocidad de polimerización.

La desaparición de insaturaciones en el "poliéster" y en el estireno, se siguió por medio de espectros infrarrojos tomados a ciertos intervalos de tiempo en un espectrofotómetro - PERKIN-ELMER Mod. 467.

Para la desaparición de la doble ligadura del ester se analizó el pico que corresponde a la longitud de onda de  $1640 \text{ CM}^{-1}$  ( $6.10 \mu$ ) (28 y 29) y para el estireno el pico de  $1630 \text{ CM}^{-1}$  ( $6.15 \mu$ ). Las tablas 12 y 13 muestran las bandas de absorción, los intervalos de tiempo y la desaparición de los picos mencionados antes; así como el pico representativo del grupo Carbonilo ( $1720 \text{ CM}^{-1}$ ) y otros más que pertenecen también a grupos vinílicos ( $775, 910$  y  $990 \text{ CM}^{-1}$ ) (29 y 30) (ver espectro).

Las gráficas 3 y 4 muestran los picos de  $1640$  y  $1630 \text{ CM}^{-1}$  -- que disminuyen y tienden a desaparecer conforme avanza la polimerización en cada caso, respecto al tiempo; las gráficas 5 y 6 dan una idea de la velocidad de polimerización, tomando como base al grupo Carbonilo (grupo que permanece constante).

TABLA No. 12

TABLA QUE RELACIONA LAS BANDAS DE ABSORCION Y LA INTENSIDAD DE CADA UNO DE LOS PICOS CONSIDERADOS (% DE TRANSMITANCIA) DEL EXPECTRO INFRARROJO DE UNA RESINA POLIESTER CU RADA POR EL SISTEMA PEROXIDO-COBALTO, A DIFERENTES TIEMPOS EN MINUTOS

BANDA EN CM <sup>-1</sup>	0	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'	135'	150'
1720	7.9	8.0	8.0	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
1640	0.6	0.3	0.2	0.15	0.1	0.0					
1630	1.2	1.1	0.9	0.8	0.7	0.5	0.4	0.35	0.30	0.25	
1020	0.5	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.0				
990	3.0	2.6	2.2	2.0	1.9	1.7	1.6	1.5	1.5	1.4	1.2
910	4.4	3.8	3.5	3.2	2.7	2.4	2.2	2.1	2.0	1.9	1.8
775	5.2	4.5	4.1	3.7	3.3	3.0	2.4	2.0	1.8	1.3	1.1

TABLA No. 13

TABLA QUE RELACIONA LAS BANDAS DE ABSORCION Y LA INTENSIDAD DE CADA UNO DE LOS PICOS CONSIDERADOS (% DE TRASMITANCIA) DEL EXPECTRO INFRARROJO DE UNA RESINA POLIESTER CON FOTOINICIADOR; PRIMERO SIN EXPOSICION A LA LUZ U. V. Y POSTERIORMENTE CON EXPOSICION U. V. MARCADA EN SEGUNDOS

BANDA EN CM <sup>-1</sup>	SIN EXP. U. V.	30"	60"	90"	120"	150"	180"	210"	240"	270"
1720	7.2	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.4	7.6	7.4	7.4
1640	0.9	0.8	0.75	0.40	0.30	0.20				
1630	1.6	1.4	1.3	1.25	1.00	0.8	0.7	0.6	0.40	
1020	0.8	0.7	0.6	0.5	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	
990	3.5	3.1	3.1	2.9	2.50	2.20	1.80	1.70	1.6	
910	4.6	4.45	4.10	3.70	3.00	2.60	2.4	2.1	1.9	1.8
775	5.7	5.50	5.30	4.60	3.90	3.15	2.70	2.1	1.8	1.6

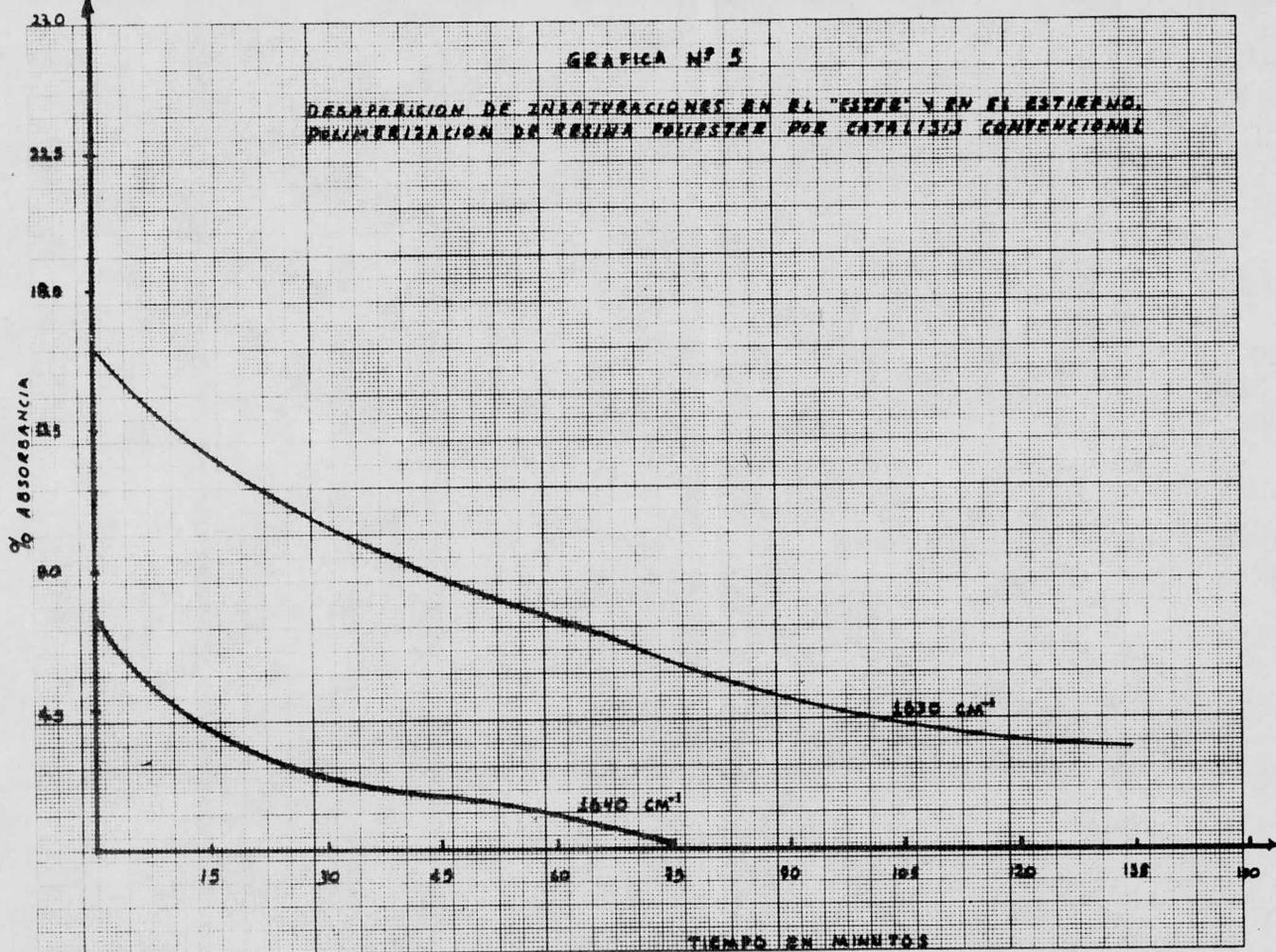


6 7 MICRONES

GRATICA Nº 4		TIEMPO = 0 EN EXPOSICION UV.			
INICIA POLIMERIZACION		TIEMPO = 30" EN EXPOSICION UV.			
		TIEMPO = 60"	✓	✓	✓
		TIEMPO = 90"	✓	✓	✓
		TIEMPO = 120"	✓	✓	✓
		TIEMPO = 150"	✓	✓	✓
		TIEMPO = 180"	✓	✓	✓
		TIEMPO = 210"	✓	✓	✓
FINLIZA POLIMERIZACION		TIEMPO = 240"	✓	✓	✓

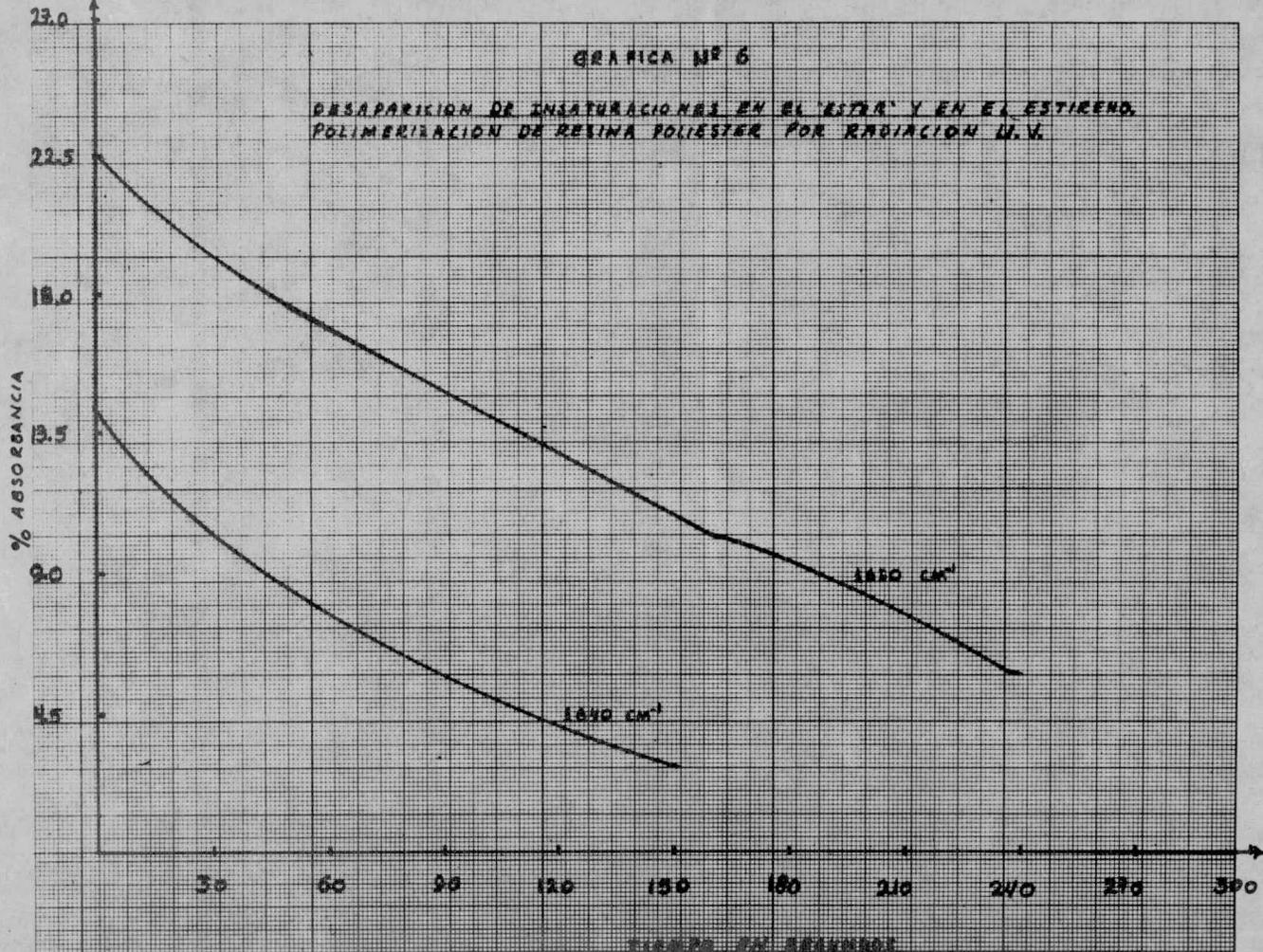
GRAFICA Nº 5

DESPARICION DE INSATURACIONES EN EL "ESTER" Y EN EL ESTIERNO.  
POLIMERIZACION DE RESINA FRIESTER POR CATALISIS CONVENCIONAL



GRAFICA Nº 6

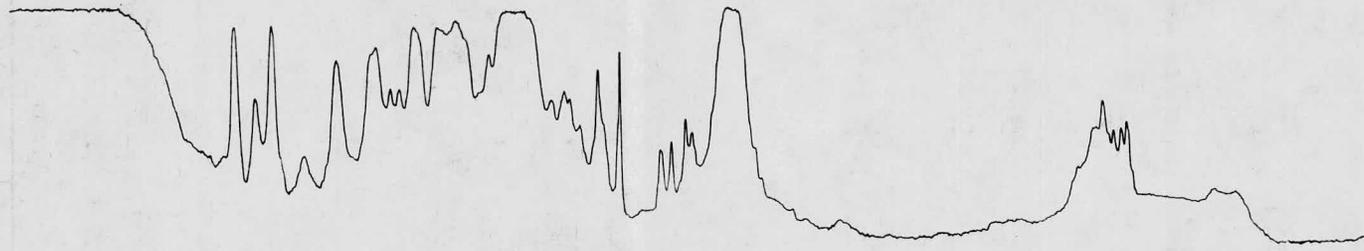
DESAPARICION DE INSATURACIONES EN EL 'ESTER' Y EN EL ESTIRENO.  
POLIMERIZACION DE RESINA POLIESTER POR RADIACION U.V.





Prueba de esta muestra no realizada en  
momento de escribirse la tesis en el  
Laboratorio Satec UCT Mexicana S.A.

100%  
MIE



PRIMER ESPECTRO DE LA SEMA QUE POSTERIORMENTE  
SE PUEDE OBSERVAR EN ALGUNAS PARTES DE LA  
MUESTRA DE LA SEMA EN RESERVA DE LABORATORIO  
ALTA-VISTA

Rapido  
García Ramírez C.  
22-II-77  
Española 111

### CONCLUSIONES

El presente trabajo demuestra las ventajas que representa, -- con respecto al sistema de catálisis convencional y a nivel industrial, el uso de la radiación Ultra-Violeta en la polimerización de resinas poliéster no saturadas en monómero de estireno, aplicadas éstas como recubrimiento de capa delgada en diversos tipos de madera. Entre estas ventajas pueden citarse como principales las siguientes:

- a) Ahorro de tiempo, ya que el proceso se reduce considerablemente al pasar de 24 horas 58 minutos en el sistema -- convencional, a 58 minutos solamente en el sistema Ultra-Violeta.
- b) Ahorro en los costos de material, ya que se aplican menos gramos de poliéster por metro cuadrado y se obtienen los mismos resultados en cuanto a calidad respecto al sistema convencional.
- c) Ahorro de espacio en las plantas de producción, por la -- eliminación de "carros de reposo" usados en el sistema -- tradicional.
- d) Incremento de la producción por tratarse el sistema U. V. de un proceso continuo y de menor duración.

Los resultados de las pruebas de resistencia comparativas efec

tuadas entre el sistema de catálisis convencional y el de ultra-violeta en este tipo de recubrimientos, nos muestran que la polimerización llevada a cabo por ambos sistemas no difiere mucho en cuanto a resistencia al ataque de solventes, productos químicos, cambios bruscos de temperatura, impacto, dureza, etc.

En cuanto a las pruebas de resistencia al calor y a la presión, tampoco se encontraron diferencias de importancia. En las pruebas de resistencia a la tensión en probetas, los resultados nos indican una mínima diferencia para la misma resina polimerizada por ambos métodos, sin embargo se nota que existe una mayor rigidez al momento de la ruptura en el sistema Peróxido-Cobalto.

No obstante que las pruebas se llevaron a cabo con lámparas fluorescentes de baja intensidad de radiación Ultra-Violeta, los resultados obtenidos fueron satisfactorios a nivel laboratorio e industrial, lo cual hace factible la implantación del sistema en México, en el ramo mueblero.

Este sistema de polimerizaciones a base de radiaciones Ultra-Violeta, ofrece un nuevo campo de investigación sobre otras resinas y monómeros no-saturados que pueden tener diversos usos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) W. H. CAROTHERS, "Polimerization", Chem. Revs. Vol. VIII, No. 3-353-426 (1931).
- (2) P. J. FLORY "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University, Press, Ithaca, N. Y. (1953).
- (3) H. F. PAYNE "Organic Coating Technology", Vol. I John Wiley and Sons Inc. (1954).
- (4) F. W. BILLMEYER JR., "Ciencia de los Polímeros", Edit. Reverté, S. A. (1975).
- (5) WILSON E. JOSEPH, "Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics", Marcel Dekker Inc. New York, (1974).
- (6) KINSTLE F. JAMES, Dr. "Radiation Polimerization", - Paint and Varnish Production, Jun. 1973.
- (7) HOFFMAN S. ALLAN, JAMESON T. JOHN Y OTROS, "Electron Radiation Curing of Styrene-Polyester Mixtures", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 9 No. 2, Pag. -- 158-167, (1970).
- (8) HOFFMAN A. S. Y SMITH D. E., "Electron radiation curing of monomer/polyester mixtures" Modern Plastics, 43(10) 111 (1966).
- (9) PIETSCH J. GERHARD, "Effect of Composition in Radiation Curing of Unsaturated Polyester Coatings" Ind. - Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 9, No. 2 Pags. - 149-154, (1970).
- (10) BURLANT W. AND HINSCH, "Radiation-Initiated Copolymerization of Styrene with Unsaturated Esters", Journal of Polymer Science, Vol. 2, 2135-2149 (1964).
- (11) WRIGHT A. N. Polym. Eng. Sci., Vol. 11, Pag. 416, -- (1971).
- (12) PAPE MARTIN, "Industrial Applications of Photochemistry", IUPAC, Photochemistry-V, Edit. Butterworths, -- London, (1974).
- (13) MCGINNIS, VINCENT Y DUSEK M. DAVID, "Comparative Kinetics of Ultraviolet Curable Coating Systems", Journal of Paint Technology, Vol. 46 No. 589, Pag. 23-30, (1974).

- (14) OSTER GERALD Y YANG BAB-LOH, "Photopolymerization of - Vinyl Monomers", Chemical Reviews, Vol. 68, No. 2, Pag. 125-146 (1968).
- (15) CONNELLY H. HERBERT, "New Ultra-Violet Oven Reduces Cu re Time", Furniture Design and Manufacturing (1974).
- (16) WALD GEORGE, "Life and Light", "Lasers and Ligght Rea- dings from Scientific American", Pag. 93-99, V. H. Freeman and Company, San Francisco, (1968).
- (17) TERAN ZAVALETA, JULIO, "Plásticos y Silicones II", Fa- cultad de Química, UNAM. (1974).
- (18) ORGANIC PEROXIDE TECHNOLOGY Noyes Data Corporation, -- 1973, Pag. 193.
- (19) SWERM, DAVID, "Organic Peroxides", Tomo I, Wiley Interscience (1970).
- (20) HEINE H. G., ROSEFRANZ H. J. Y RUDOLPH H., Angew Chem. Internat. Edit., Vol. II, Pags. 974-978, (1972).
- (21) BOLETIN DE INGENIERIA No. 0-341, Sylvania, "Lámparas - Fluorescentes".
- (22) HEINE H. G. Y RUDOLPH H., Liebigs Ann Chem., Pags. 754 -28-34 (1971).
- (23) J. BELICAR "Initiateurs photosensibles pour le Séchage des vernis et encres sans solvant sous rayonnement ul-- tra-violet", Text de la conférence présentée aux jor--- nées AFTPV du Touquet, septiembtre 30-octubre 3, 1975.
- (24) Lamp Catalog form OLD-9200, January 1975 Ed. "Incandes- cent lamps high intensity discharge lamps, Quartz lamps. and Fluorescent lamps", General Electric.
- (25) ANNUAL BOOK OF A.S.T.M. STANDARS, Parte 21, Pags. 216- 219, 1970.
- (26) TECHNICAL DATA SHEET -BYK-Mallinckrodt Chemische Pro-- dukte GMBH, 4230 Wesel Postfach, 245, W. Germany.
- (27) ANNUAL BOOK OF A.S.T.M. STANDARS, Parte 27, Pag. 207- 218, 1961.
- (28) W. BURLANT Y J. HINSCH, "Divinil copolime rization -- Initiated by High Intensity, Low Energy Electrons" -- Journal of Polymer Science, Parte "A", Vol. 3, Pags. 3586-3597 (1965).

- (29) KOJI NAKANISHI. "Infrared Absorption Spectroscopy", --- Pags. 17-30 y 38-46, Holden-Day Inc., San Francisco. - Nankodo Company Ltd. Tokio (1969).
- (30) ALPERT L. NELSON, KEISER W. WILLIAM, SZYMANSKY A. HERMANN, "IR, Theory and Practice of Infrared Spectroscopy", A. Plenum/Roseta Edition.