

12

2 Eje m.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**"ESTUDIO DE LA DEGRADACION DE
RECUBRIMIENTOS DE NITROCELULOSA EN
SUSTRATOS DE MADERA"**

TESIS (Mancomunada)

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
GLORIA JULISSA CALVA CRUZ
CATALINO FLORES ROJAS

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1994



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Prof. NATALIO ANIBAL BASCUÑAN BLASET
VOCAL: Prof. HUGO TORRENS MIQUEL
SECRETARIO: Prof. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES
1er. SUPLENTE: Prof. PLINIO JESUS SOSA FERNANDEZ
2do. SUPLENTE: Prof. AMANDO JOSE PADILLA RAMIREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Instituto de Física y
Facultad de Química

Facultad de Química U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA: Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

Dr. Víctor M. Castaño Meneses

SUSTENTANTES:

Gloria Julissa Calva Cruz

Catalino Flores Rojas

Agradecimientos:

al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses, director de esta tesis
Por su apoyo, orientación y consejos para la realización de este trabajo.

al Dr. Luis Salvador Hernández Hernández
Por la supervisión técnica en el desarrollo de este trabajo.

al Dr. Natalio Anibal Bascuñan Blaset
Por sus valiosos consejos y correcciones.

a la Q.F.B. Graciela Chavez Beltrán, a la Q. Maricela Gutierrez Franco y a la Dra. Antonieta Mondragón Sosa
Por los espectros realizados.

al I.Q. Alfredo Maciel
Por habernos proporcionado el intempérometro.

al I.Q. Luis Farrera Gamboa
Por permitirnos el uso de su laboratorio.

al I.Q. Felipe Samario, de la empresa de pinturas RUISAM S. A.
Por proporcionarnos las muestras a estudiar.

Por su valiosa colaboración, MIL GRACIAS.

DEDICATORIA.

A mis padres: Con amor , respeto y admiración, gracias por darme la mejor de las herencias y por ser mi apoyo incondicional en todo momento.

A mi esposo: con amor, gracias por darme tu cariño, comprensión y por compartir conmigo tu vida.

A mi Hija: por que representa mi mayor estímulo y mi más grande ilusión.

A mis hermanos: Quienes siempre me han brindado su apoyo, cariño y respeto.

A Dios: por estar siempre conmigo y permitirme terminar mi carrera.

Gloria Julissa

GRACIAS

A mis padres: Que me han brindado su cariño y apoyo, que se han esforzado tanto por ayudarme y porque gracias a ellos he logrado terminar mi carrera.

A mis hermanos: Que siempre estuvieron en la mejor disposición de ayudarme.

A Hector A. Por su valiosa ayuda en la realización de esta tesis, y por su invaluable amistad.

y principalmente doy gracias a Dios por permitirme terminar mi carrera.

Catalino

ESTUDIO DE LA DEGRADACION DE RECUBRIMIENTOS DE NITROCELULOSA EN SUSTRATOS DE MADERA

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I FUNDAMENTOS DE PREPARACION DE RECUBRIMIENTOS

	Pagina
1.0 Generalidades	4
1.1 Pigmentos	5
1.2 Vehículo	11
1.3 Aditivos	15
1.4 Clasificación de recubrimientos	18
1.5 Fabricación de recubrimientos	19

CAPITULO II NITROCELULOSA

2.0 Generalidades	20
2.1 Propiedades físicas	25
2.2 Propiedades químicas	29
2.3 Manufactura	32
2.4 Aplicaciones	33

CAPITULO III RECUBRIMIENTOS DE NITROCELULOSA

3.0 características de los componentes de un recubrimiento	43
3.1 Composición	48

CAPITULO IV MECANISMOS DE DEGRADACION

4.0 Introducción	50
4.1 Degradación hidrolítica	52
4.2 Descomposición térmica	56
4.3 Fotodegradación	59
4.4 Degradación en ambientes especiales	61
4.5 Estabilizadores	62

CAPITULO V TECNICAS DE CARACTERIZACION

5.0 Espectroscopía de infrarrojo	66
5.1 Intemperómetros	74

CAPITULO VI RESULTADOS

6.0 Procedimiento experimental	79
6.1 Preparación de muestras	80
6.2 Análisis de los espectros de I.R.	84
6.3 Discusión	94

CONCLUSIONES

100

REFERENCIAS

105

INTRODUCCION

Un recubrimiento es una suspensión coloidal compuesta principalmente por pigmento, resina, disolventes y aditivos, que al aplicarse sobre un sustrato determinado forma una película la cual proporciona protección a dicho sustrato. Las pinturas y lacas son tipos de recubrimiento que parten de la misma formulación. Una pintura a diferencia de un recubrimiento simple tiene la función de protección y decoración para la superficie en la que se aplica. Una laca cumple el mismo objetivo, pero a diferencia de la pintura, puede o no contener pigmento. Además, está constituida principalmente de un polímero lineal y su secado es por simple evaporación del disolvente.

En las últimas décadas, el mercado de pinturas y recubrimientos industriales ha sido afectado por la regulación ambiental, y con la apertura comercial lo es, cada vez más, por la dura fuerza competitiva.

En Norte América las ventas de pinturas y recubrimientos se incrementaron a 12.3 billones de dólares en 1992 de 11.4 billones de dólares en 1991. Dicen los conocedores que el crecimiento esperado será menor y equivaldrá solamente al 2 % anual en volumen, por lo que las ventas ascenderán a 13 billones de dólares para 1997.

Las ventas mundiales de pinturas y recubrimientos en 1992 ascendieron a 39 billones de dólares distribuidos de la siguiente manera:

América	16.3 billones de dólares
Europa	10.5 billones de dólares
Asia	5.7 billones de dólares
Oceania	4.6 billones de dólares
Africa	3.0 billones de dólares

En México la producción de pinturas fue :

Año	Miliones de Kg	Miliones de pesos
1987	226.1	603.740
1988	226.7	1.132.119
1991	379.9	2,487,210

En 1994 las pinturas y recubrimientos industriales iniciaron con una industria que vio la tensión entre las compañías pequeñas y su contra parte, debido a los nuevos productos que en su formulación incluyen un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (Volatile Organic Compound).

Los recubrimientos generalmente son usados para incrementar la vida útil de muchos artículos, de ahí la importancia y necesidad de recubrimientos durables, ellos son el principal medio de defenza frente a elementos que causan degradación y corrosión estructural; esto se debe a que proporcionan una barrera para controlar los efectos del agua, oxígeno, luz solar, contaminantes ambientales y microorganismos. En algunas circunstancias el aspecto decorativo es tan relevante como la protección, de ahí la importancia de esta tesis la cual tiene como objetivos principales:

- Determinar la especie química y los factores que originan el amarillamiento de una pintura blanca, que utiliza a la nitrocelulosa como aglutinante y al dióxido de titanio como pigmento.

- Una vez encontrado el origen de este amarillamiento proponer, de ser posible, una alternativa de solución a este problema.

Para poder llevar a cabo estos objetivos fue necesario hacer un estudio de los componentes principales de la pintura, sometidos a condiciones de intemperie, utilizando como técnica de análisis la espectroscopía de infrarrojo.

En el primer capítulo de esta tesis, se dan a conocer los fundamentos de preparación de un recubrimiento, así como las propiedades de cada uno de sus componentes. En los capítulos dos y tres se describe ampliamente las características de la nitrocelulosa así como su participación dentro de la composición de un recubrimiento. Este trabajo explica en su capítulo cuatro los diferentes tipos de degradación que puede sufrir la nitrocelulosa. Para poder interpretar de manera correcta los resultados, se explica en el capítulo cinco los principios de la técnica de análisis empleada.

Por último se incluye una lista de las principales publicaciones (revistas y libros) que se editan en el mundo acerca del tema de recubrimientos, aplicado específicamente a los de nitrocelulosa.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE PREPARACION DE RECUBRIMIENTOS

CAPITULO I FUNDAMENTOS DE PREPARACION DE RECUBRIMIENTOS

La figura 1.a muestra los elementos básicos de un recubrimiento.

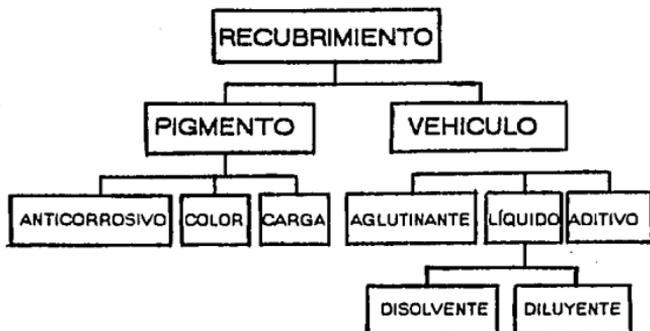


Fig. 1.a Componentes de un recubrimiento

Esencialmente cada uno de estos componentes cumplen las siguientes funciones básicas:

1. Pigmentos: dan color y protección.
2. Vehículo: mezcla de aglutinante con disolvente que humectan y "soportan" a los pigmentos. El aglutinante es el formador de la película. Los disolventes son compuestos orgánicos o agua que cumplen la función de solvatar al aglutinante, originando un producto "estable" y así facilitar su aplicación.

3. Aditivos: productos misceláneos que imparten tixotropía, brillo, facilidad de dispersión etc.

Considerando lo anterior, es posible definir a un recubrimiento como una suspensión coloidal compuesta por pigmento, vehículo y aditivos, que al aplicarse sobre un sustrato determinado formará una película cuyas características de permeabilidad, adhesión y cohesión están en función de la resina polimérica que constituye el aglutinante mientras la protección y decoración depende de los pigmentos, dado que los disolventes en su mayor parte son eliminados por evaporación a la atmósfera. Los aditivos por su parte contribuyen con propiedades específicas tales como viscosidad, brillo, resistencia al rayado y estabilidad, entre otras. Cabe mencionar que cuando no hay pigmentos en la fórmula se habla de un barniz.

1.1 PIGMENTOS

Un pigmento puede ser definido como un polvo finamente dividido, el cual puede ser dispersado en diferentes medios para la elaboración de pinturas y tintas.

Los pigmentos pueden clasificarse de acuerdo a su función como:

- a) Cargas o Extendedores
- b) Anticorrosivos
- c) Colorantes

1.1a Extendedores. Imparten esa pequeña opacidad a las pinturas se emplean para abatir los costos del recubrimiento, conservando el porcentaje de sólidos en volumen constante.

Se utilizan comúnmente como extendedores la barita, caolín, mica, sílicos sintéticos y naturales, talco, carbonato de calcio, entre otros.

1.1b Anticorrosivos. El objetivo de este tipo de pigmentos es el de impedir la formación de celdas de corrosión.

Inicialmente se utilizaron óxidos de plomo y cromatos de zinc para este propósito, actualmente en desuso por sus propiedades tóxicas. La tendencia de investigación contemporánea, es el empleo de sales de boro, fosfato de zinc, óxidos de fierro unos naturales como el micáceo y otros sintéticos, además se tiene el tradicional polvo de zinc que se usa tanto en aglutinantes orgánicos como en inorgánicos.

1.1c Colorantes. Cumplen la función de dar presentación y color finales y están divididos en dos grandes grupos, orgánicos e inorgánicos.

Orgánicos

Dentro de los orgánicos están los pigmentos azo, subdivididos en monoazo y diazo, que tienen el grupo azo ($-N=N-$) en común.

La síntesis de los pigmentos azo es económicamente atractiva, porque la secuencia normal de formación de sales de diazonio y su reacción subsecuente con una selección amplia de componentes copulantes da acceso a una amplia gama de productos. Dentro de los pigmentos azo tenemos a los rojos de toludina, litol, naftol; los de amarillos azo níquel; los naranjas de ortodinitroanilina.

Con los pigmentos monoazo, que son obtenidos por copulación de sales de diazonio con arílicos acetoacéticos como componentes copulantes, cubriendo el rango espectral entre verde y amarillo medio, se puede lograr cubrir un rango de amarillo rojizo a sombra naranja cuando se agrega como copulante al 1-arylpirazolones-5. Toda esta familia de pigmentos son empleados en resinas alquidáticas y en pinturas de emulsión.

El color potencial de los pigmentos diazo cubre el intervalo de color amarillo verdoso a amarillo rojizo y naranja a rojo. Dentro de este tipo de pigmentos tenemos aminacridonas, violeta carbazol dioxazina, ftalocianinas de cobre (verde y azul), etc.

Por ultimo tenemos a los no azo, tales como amarillos y naranjas de diarilina, pigmentos de pirazolona y azul dianisidina, entre otros.

Inorgánicos

Muchos de los pigmentos inorgánicos son extremadamente rápidos en cuanto a su dispersión, y muchos muestran un poder cubriente excelente. Su reología es usualmente una ventaja pero por otra parte tienen limitaciones colorísticas y presentan frecuentemente problemas de aplicación. Se pueden agrupar en óxidos donde figuran los de fierro sintético y naturales, así como los de cadmio y cromatos como los amarillos y naranjas de cromo, molibdatos naranjas y verdes cromo, estos últimos en proceso de eliminación por tener procesos de producción altamente tóxicos y el pigmento mismo no ser biodegradable. Colorantes inorgánicos también tenemos a los blancos dentro de los que destacan el dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de antimonio, sulfuro de zinc y titanato de plomo.

PROPIEDADES GENERALES

i) Poder Cubriente.

Es la medida de la capacidad de ocultar el color de la superficie sobre la que se aplica; esta propiedad depende de la capacidad del pigmento de reflejar la luz incidente, y esta a su vez por el índice de refracción, tamaño y forma de las partículas.

ii) Poder Tintóreo.

Es la capacidad de colorear en caso de pigmentos de color una pasta blanca, en y el caso de pigmentos blancos una pasta azul.

iii) Absorción de Aceite.

Esta es una medida semicuantitativa de la capacidad de los pigmentos de ser humectados por los aglutinantes, que se verá reflejada en la viscosidad final del recubrimiento (¹), debido a que está en función del área superficial del pigmento.

iv) Resistencia a la Luz.

Es la capacidad de algunos pigmentos para absorber luz ultra violeta y disiparla como calor sin sufrir alteración en su estructura química; esto es, sin cambio o pérdida de color protegiendo adicionalmente al aglutinante.

v) Forma y Tamaño de Partícula.

Están dados en función del tipo de pigmento. El tamaño varía de 0,01 a 90 micras y la forma puede ser cristalina, esferoidal, acicular, fibrosa, laminar etc.

vi) Resistencia al Sangrado.

Si un pigmento es soluble en algún disolvente empleado en el recubrimiento, se dice que no tiene resistencia al sangrado.

Esta solubilización del pigmento origina que la parte soluble se separe hacia la superficie del recubrimiento, impartiendo un color o tono diferente. (2)

vii) Peso Específico.

Es la relación de la densidad de un material entre la densidad del agua a 4 °C. Este número adimensional nos indica el uso adecuado de pigmentos de, bajo peso específico, para sustituir a otros de alto peso específico, manteniendo constantes las características iniciales de la formulación.

viii) Reactividad Química.

Es la interacción de los pigmentos con la atmósfera de trabajo, o con otros componentes del recubrimiento.

ix) Estabilidad Térmica.

La mayoría de los pigmentos están limitados a un rango de temperatura de trabajo hasta 200 °C. Por arriba de esa temperatura se requieren pigmentos especiales como aluminio, óxido de hierro micáceo, etc.

x) Índice de Refracción.

Es la relación de la velocidad de la luz en el aire entre la velocidad de la luz en otro medio, en este caso a través de una película protectora. Esta dado en función del aglutinante en el cual esta contenido, pues a mayor diferencia entre el índice de refracción del aglutinante y el pigmento, mayor poder cubriente tiene. (3)

1.2 VEHICULO

El vehículo de un recubrimiento esta compuesto como se mencionó por aglutinante y disolvente.

1.2a Aglutinante.

Es la resina polimérica orgánica e inorgánica que dará las propiedades de adhesión y humectación al sustrato. Además de tener la capacidad de conglomerar los pigmentos, y no permitir

el paso de la humedad y contaminantes de la atmósfera al sustrato.

La habilidad de una resina para formar una película de tales características esta directamente relacionada a su peso molecular y a la reticulación de la misma. En general los polímeros de alto peso molecular forman películas por evaporación de disolvente, por lo mismo son estables en soluciones de bajo contenido de sólidos generando un recubrimiento de bajo porcentaje de sólidos en volumen; las resinas de peso molecular medio y bajo, podrán reaccionar con otro componente adecuado para tener un mayor entrecruzamiento y obtener mejores propiedades de la película.

Los aglutinantes se pueden clasificar en cuatro grupos.

i) **Reacción con oxígeno.** Son polímeros de peso molecular relativamente bajo que reaccionan con el oxígeno del aire, para completar su polimerización. Normalmente son acelerados con jabones metálicos como octoatos o naftenos de plomo (en desuso), calcio, zirconio, zinc, etc. Son de baja resistencia química.

ii) **Secado al aire.** Los polímeros de alto peso molecular, con resistencia química moderada, forman películas por evaporación de los disolventes. Ejemplo de estos aglutinantes son: copolímeros de policloruro de vinilo, hule clorado (con

tendencia a sustituirse por otras resinas, debido a que tienen un proceso de fabricación altamente contaminante), acrílicos, clorosulfonados, entre otros.

iii) **Correactivos.** Se trata de un sistema de dos componentes envasados por separado, que se mezclan al momento de uso con un tiempo de vida limitado por el tipo de polimerización. En estos casos es posible obtener altos pesos moleculares, con alta reticulación. Ejemplos típicos son los epóxidos, que pueden reaccionar con diferentes productos, tales como aminas, poliamidas, isocianatos, etc., mismos que determinarán las propiedades finales de la película, que en general es de alta resistencia química, resistentes al agua y a los disolventes, pero es susceptible al ataque de oxidantes como el gas cloro, los peróxidos y el ácido nítrico.

Otro grupo lo constituyen los conocidos como poliuretanos, resultado de la reacción entre una resina con grupos hidróxilos o amoniacales con isocianatos monoméricos o poliméricos. Sus propiedades son semejantes a las presentadas por los epóxidos, pero con mejor resistencia al intemperismo.

iv) **Silicatos orgánicos e inorgánicos.** Por la inclusión del silicio en su composición no son combustibles ni afectados por la luz solar o los disolventes orgánicos. Su principal uso es como matriz del polvo de zinc metálico ⁽³⁾

1.2b Disolventes .

Se dividen en diluyentes y cosolventes, teniendo los primeros la característica principal de solvatar el aglutinante, mientras los segundos no solvatan el aglutinante pero disminuyen los costos de formulación. Aun así es posible encontrar disolventes que individualmente no solvatan un aglutinante determinado, pero mezclados sí son eficientes. Esto es posible explicar de acuerdo a la interacción entre enlaces de hidrógeno y la polaridad de los disolventes y el aglutinante. Los más empleados son los siguientes:

i) Naftas alifáticas y aromáticas. Proviene de la destilación fraccionada del petróleo, de alto punto de ebullición usados en alquidáticos, alquidál-modificados, hule clorado, etc.

ii) Aromáticos. Compuestos de la familia del benceno que incluye tolueno (en desuso por cancerígeno), xilenos y otros homólogos de mayor peso molecular, se emplean principalmente en hule clorado, alquitrán de hulla, alquidáticos y alquidál-modificados, y como cosolventes en vinílicos, epóxidos y otros.

iii) Cetonas. De la familia de la cetona incluyendo la metil etil cetona (MEK), metil isobutil cetona (MIBK) y la ciclohexanona, eficientes para vinílicos y epóxidos.

iv) Esteres. Son de olores característicos. Ejemplos son: los acetatos de etilo y butilo, el acetato de cellosolve , etc., se emplean en la fabricación de epóxidos, poliuretanos y vinílicos.

v) Eteres. El etilén glicol y sus derivados son conocidos comercialmente como "cellosolve" (marca registrada de Unión Caribe Co. Ltd.) el etilén glicol etil éter. Son disolventes de alto punto de ebullición empleado en compuestos inorgánicos de zinc, epóxidos y epoxi-modificados.

vi) Alcoholes. Son disolventes para fenólicos y cosolventes para epóxidos, y compuestos inorgánicos de zinc.

vii) Agua. Se emplea en aglutinantes emulsionados en agua, como los acril-vinílicos, y el butadieno-estireno (4).

1.3 ADITIVOS

Los aditivos son aquellos productos cuyo objetivo es el de proporcionar mejor apariencia, estabilidad y durabilidad a los recubrimientos y su proporción en la fórmula es baja, pero su aportación es importante para los efectos antes mencionados, así como para la aplicación del mismo.

Entre los principales aditivos figuran los siguientes:

i) Agentes que afectan la viscosidad. De acuerdo con el aglutinante principal del recubrimiento se tiene una viscosidad típica, pero, se debe recordar que al aplicarse sobre una superficie normalmente vertical, se observará el fenómeno de escurrimiento. Esto es, la película ya aplicada, antes de secar o reaccionar, se desplaza en su lugar original hacia el inmediato inferior; provocando disparidad en el espesor de la película seca, y heterogeneidad en las propiedades de la misma. Este efecto se controla con los llamados agentes tixotrópicos, que darán las características para evitar este proceso, y lo hacen modificando el comportamiento del fluido, pues al aplicar un esfuerzo cortante constante, el recubrimiento fluye sobre la superficie pero al suspenderlo mantiene su posición, evitando el escurrimiento. Los agentes más usados son bentonitas modificadas y sílicas pirogénicas.

ii) Agentes que afectan la tensión interfacial y superficial. Entre estos se encuentran los humectantes, los niveladores de flujo y los antiespumantes. El mecanismo general de acción consiste en disminuir la tensión interfacial y/o superficial entre los componentes líquidos y sólidos del recubrimiento, mejorando y optimizando el proceso de fabricación y aplicación. En general son moléculas de carácter anfotérico conocidas como surfactantes. El número de estos productos es tan grandes como el de las resinas que se emplean y las diferentes

formulaciones específicas en que se use. Otros pueden ser los promotores de adhesión, que son moléculas con afinidad por el sustrato, y al mismo tiempo son compatibles con el aglutinante y los pigmentos.

iii) Agentes que afectan el brillo. La idea es la de reducir la reflexión de la luz, misma que se evita con la adición de sílicas sintéticas de alta absorción de aceite cuya función es la de difractar el haz luminoso, de tal forma que no haya reflexión.

iv) Agentes que afectan la velocidad de reacción química. En este rubro están incluidos los secantes, que son los responsables de acelerar la captura de oxígeno del aire para promover la polimerización en alquidálicas y alquidal-modificadas, son conocidos como jabones metálicos .

Hay otros aditivos responsables de inhibir las reacciones anteriores, para dar estabilidad de envase. En las resinas alquidálicas es generalizado el uso de metilcetoxima que es de fácil evaporación, una vez aplicado el recubrimiento. En la lata sirve como antioxidante evitando la formación de una capa externa (5).

1.4 CLASIFICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos pueden clasificarse de la siguiente manera :

a) Por tipo de disolvente. Base disolvente es aquel que emplea compuestos orgánicos para solvatar el aglutinante, y base acuosa es aquel que utiliza agua para el mismo fin.

b) Por tipo de aglutinante. Esta clasificación coincide con la expresada en el inciso 1.2a

c) Por tipo de secado.

i. Secado al aire. evaporación de disolvente.

ii. Reacción química que puede ser entre dos componentes, por oxidación con aire o reacción con la humedad de la atmósfera.

En la tabla No. 1 se hace un resumen de todas las características anteriores.

PROCESO DE SECADO	PESO MOLECULAR DEL AGLUTINANTE	PORCENTAJE DE SÓLIDOS	TIPO DE AGLUTINANTE
EVAPORACION	ALTO	1)BAJO SOLUCION DE 10 A 35 % 2)ALTO A MEDIO 40 A 70 % (EMULSION)	LINEAL
REAC. QUIMICA ENTRE EL RECUBRIMIENTO Y AIRE	BAJO	MEDIO A ALTO 35 A 100 %	ENTRECRUZADO
REAC. QUIMICA ENTRE LOS COMP. DEL RECUBRIMIENTO	BAJO	MEDIO A ALTO 35 A 100 %	ENTRECRUZADO
VELOCIDAD DE SECADO	TEMPERATURA MIN. DE SECADO	MANEJO Y ALMACENAMIENTO	EJEMPLOS
RAPIDA	NO HAY LIMITE PRACT. EN LAS SOLUCIONES, EN EMULSIONES NORMALMENTE ARRIBA DE 5 °C	SEGUROS	LACAS DE NITROCELULOSA, VINILICAS, ETC.
LENTO A MODERADO	MUY LENTO EN ATMOSFERAS MUY FRIAS	EL ENVASE DEBE SER AISALADO	ALQUIDALICOS, ALQUIDAL, MODIFICADOS, POLIURETANOS DE UN COMPONENTE
RELATIVAMENTE RAPIDO	VARIA DE 5 A 10 °C	ENVASADO EN DOS COMPONENTES O MAS CON TIEMPO LIMITADO DE VIDA	EPOXICOS, POLIURETANOS, POLIESTERES.

Tabla 1.1 Clasificación de los recubrimientos ²

² Turner, G.P. "Introduction to paint chemistry and principles of paint technology", 2nd edition, Chapman and Hall, Great Britain, 1980.

1.5 FABRICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Principales operaciones en el proceso de fabricación de un recubrimiento

- 1. Mezclado.** Es la incorporación de los componentes.
- 2. Dispersión.** Se efectúa a alta velocidad de mezclado o en un molino de perlas.
- 3. Control de proceso.** Comparación de los lotes anteriores para mantener el producto bajo ciertas especificaciones.
- 4. Empaque.** Envasado de acuerdo a las necesidades de aplicación y etiquetado para identificación, aquí se deben incluir datos de toxicidad y manejo adecuado del producto.
- 5. Transporte y almacenamiento.** Esta regido por las condiciones de manejo de los disolventes y resinas que componen la pintura, para eso es importante conocer los valores de punto de inflamación, velocidad de evaporación, calor latente de evaporación, toxicidad y cuidados en caso de derrame principalmente.

CAPITULO II

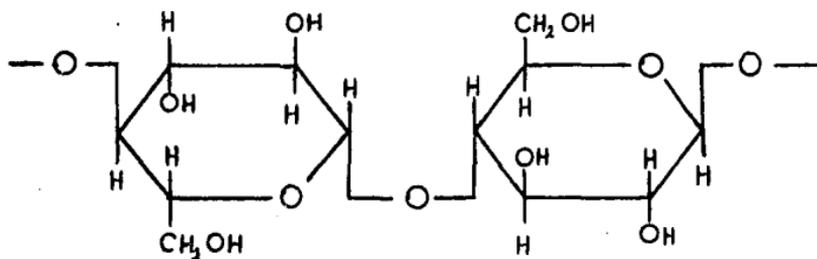
NITROCELULOSA

CAPITULO II NITROCELULOSA

GENERALIDADES.

A) CELULOSA

Para hablar de nitrocelulosa es necesario mencionar brevemente el material principal de que esta constituido, es decir, de la celulosa. Todos los ésteres de celulosa son derivados de la celulosa, cuyo constituyente principal proviene de los copos de algodón o de la pulpa de madera. La unidad monómerica de esta es la de la glucosa; tales unidades monoméricas de anhídrido de glucosa están unidas por enlaces de oxígeno glucosídico en los carbonos 1-4, para la cadena de celulosa originando con esto el polímero el cual posee forma lineal. Una representación de esta estructura es la siguiente:



Esta estructura es conocida como la fibra de celulosa y está compuesta de 36 a 45% de regiones amorfas y 55 a 65% de regiones cristalinas. Las regiones cristalinas consisten de varias cadenas ordenadas, asociadas por bandas (enlaces) de hidrógeno y unidas por áreas amorfas.

El grado de polimerización (Degree Polimerization) se determina por la viscosidad intrínseca, la presión osmótica y la dispersión de luz, este conjunto de parámetros dan origen a los siguientes valores:

La nitrocelulosa nativa	3500-10000
Algodones químicos	500-4500
Pulpa de madera	500-2100

Por otra parte hay que considerar la parte más importante del polímero con relación a sus derivados es la presencia de tres grupos hidróxilo los cuales pueden ser esterificados.

B) NITROCELULOSA

Los químicos desde hace muchos años demuestran un gran interés por los productos obtenidos por el tratamiento nítrico de la celulosa. El primer derivado de la celulosa fue descubierto en 1832 cuando Bracannot logro nitrar la celulosa con ácido nítrico concentrado, pero se dice que no fue sino hasta 1848 en Basilea

cuando el descubrimiento de la nitrocelulosa fue acreditado. Esto se debió a Schönbern quien nitró la celulosa con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico. El descubrimiento del nitrato de celulosa fue asociado por su uso a la industria de explosivos.

Posteriormente, en 1866, Abel demostró que la eliminación de ácido retenido en el proceso de manufactura de la nitrocelulosa podía aumentar gradualmente su estabilidad. Este descubrimiento dio lugar a que la expansión de las industrias convencionales llegara a ser posible.

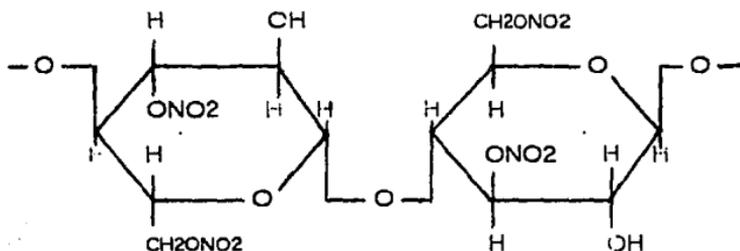
El desarrollo más significativo en la historia de este derivado de celulosa fue seguramente la creación del primer plástico, el "celuloide". Lo logró Hgatt en 1868 quien mezcló nitrato de celulosa con alcanfor, suministrando a la reacción calor y presión.

Las nitrocelulosas son productos fibrosos cuya morfología es la de las fibras de la celulosa que les dio origen. Al principio de siglo Paul Vieille descubrió las propiedades de gelatinización de las nitrocelulosas, ello abrió la ruta no solamente a las aplicaciones pirotécnicas sino también a las posibilidades de utilizar la nitrocelulosa como base de la primera materia plástica: el celuloide.

En 1884 Wilson y Green obtuvieron su patente sobre soluciones de "Pyroxylin" la cual estableció las bases para la elaboración de las lacas de hoy.

Por otra parte, en 1889, la adopción del celuloide fue el soporte para la emulsión fotográfica y esto se debió a la disponibilidad del nitrato de celulosa en la formación de películas y hojas transparentes.

Durante la primera Guerra Mundial, la nitrocelulosa fue fabricada utilizando copos (borra) de algodón, esto dio como resultado la escasez de las cosechas de algodón en los E.U. por tal razón en 1918, se investigo lo que ahora sabemos; el uso de la celulosa utilizando como materia prima la pulpa de madera, investigación que arrojó un buen resultado en la obtención de nitrocelulosa. Sin embargo, el proceso económicamente factible no fue desarrollado sino hasta el período comprendido entre 1930 y 1940.



Estructura de la nitrocelulosa.

Las innovaciones subsecuentes en esta importante área de la tecnología de la nitrocelulosa son las siguientes

INNOVACIONES EN LACAS DE NITROCELULOSA.

AÑO	APLICACIÓN DE LA NITROCELULOSA
1935-1940	Lacas en emulsión
1940-1945	Lacas de alto contenido de sólidos
1945-1950	Lacas de rociado caliente
1950-1955	Lacas catalizadas
1955-1960	Esmaltes de lacas multicolor
1960-1965	Lacas poliméricas
1965-1970	Super lacas de nitrocelulosa-uretano
1970-1975	Recubrimientos de nitrocelulosa base agua
1975-	Lacas con bajo VOC

Desafortunadamente el uso de la nitrocelulosa en grandes cantidades, hoy en día esta severamente limitado por sus características inherentes de flamabilidad. Sin embargo, la nitrocelulosa es considerada dentro de los recubrimientos, explosivos y propelentes industriales.

PROPIEDADES FÍSICAS

Calor específico de la nitrocelulosa

película de celuloide.....0.48 kcal/kg/°C

Índice de refracción.....1.51

Constante dieléctrica (50-60 Hz).....7.0-7.5

Pérdida dieléctrica (sobre película de celuloide de 70% de NC y 30% alcanfor)

56-60 Hz.....0.09-0.12

10⁶ Hz.....0.06-0.09

Calor de combustión

trinitrato.....-2180 cal/g

dinitrato.....-2606 cal/g

celulosa.....-4165 cal/g

Calor de formación

celulosa.....-1421 cal/g

dinitrato.....-715 cal/g

trinitrato.....-524 cal/g

Conductividad térmica

celuloide.....0.20 kcal/m.h./°C

Calor de disolución

nitrocelulosa de 11.5% de nitrógeno.....-17.5cal/g

se puede hacer la comparación con el

linter en solución cuproamoniacal.....-36.2cal/g

hidroscopicidad

se ha establecido de manera empírica:

%N=porcentaje de nitrógeno

%N+%H₂O=14.6

%H₂O= humedad de equilibrio

esta relación no se aplica a la celulosa pura.

Propiedades ópticas

La nitrocelulosa posee una anisotropía óptica (birefringencia) que se encuentra en relación con la estructura microcristalina.

La diferencia de índice de refracción para dos rayos de diferentes longitudes de onda en una dirección con ángulo recto es de unos $-0.5 \cdot 10^{-3}$ a $0.3 \cdot 10^{-3}$

Con luz polarizada, la nitrocelulosa toma unos colores variados en el microscopio en función de su porcentaje de nitrógeno.

11.4% rojo pálido

11.5 a 11.8% amarillo

12.0 a 12.6% azul a verde

Porcentaje de nitrógeno	435 nm	650 nm
13.16	-0.50	-0.23
12.85	-0.32	-0.12
11.88	-0.12	+0.02
10.55	+0.35	+0.13
celulosa	+2.80	+1.31

VISCOSIDAD.

Las nitrocelulosas son productos sólidos que dan soluciones más o menos viscosas según la longitud de las cadenas celulósicas. El valor de la viscosidad es muy importante desde el punto de vista de sus aplicaciones; las características físicas de las películas y las condiciones de uso dependen de ella.

La viscosidad de la nitrocelulosa depende de:

- su grado de polimerización
- porcentaje de nitrógeno
- de la regularidad de las sustituciones para un mismo porcentaje de nitrógeno medio.

Las propiedades de los recubrimientos de barniz dependen, entre varias cosas, de la distribución de longitudes de las cadenas, siendo las propiedades mecánicas mejores cuando las cadenas son de igual longitud. Por esto no es aconsejable mezclar nitrocelulosas con viscosidades muy diferentes. Las mezclas de nitrocelulosas similares conservan sus propiedades mecánicas.

Solubilidad

El poder disolvente de un producto es difícil de determinar, pero podemos decir que es tanto más grande:

- cuando a volumen igual, el contenido de materias secas es más elevado
- cuando a una solución de concentración dada, se le puede añadir una cantidad más importante de un líquido no disolvente llamado diluyente, sin provocar la precipitación de la materia filmógena

Se ha establecido en la literatura un conjunto de valores de los parámetros de solubilidades de los disolventes y polímeros usuales. algunos ejemplos son:

Disolventes apolares			
n-pentano	7.0	xileno	8.8
hexano	7.3	tolueno	8.9
white spirit	7.6	tricloretileno	9.3
ciclohexano	8.2	nitrobencono	10.0
Disolventes de polaridad mediana			
eter etílico	7.4	metiletilcetona	9.3
MIBK	8.4	etilglicol	9.9
aceto.de but.	8.5	acetona	10.0
aceto.de etil.	9.1	metilglicol	10.8
ftalato de B.	9.3		
disolventes con enlace de hidrógeno de fuerte polarización			
isobutanol	10.7	metanol	14.5
n-butanol	11.4	glicerol	16.5
isopropanol	11.5	agua	23.4
etanol	12.8		
Parámetros de solubilidad de algunos polímeros			
teflón	6.2	PVC	9.7
polietileno	7.9	resinas epoxi	9.7-10.9
PVA	9.5	nitrocelulosa	10.6-11.5

Si consideramos un disolvente y un polímero con respectivos parámetros de solubilidad \bar{U}_1 y \bar{U}_2 muy poco diferentes (diferencia inferiores a 1), el disolvente disolverá en general el

polímero. En realidad, esto no da ninguna indicación sobre la clase de disolvente que se debe escoger puesto que existen anomalías.

Para una mezcla de disolventes, se toma la media aritmética de los valores de los parámetros de solubilidad.

Selección de disolventes

para la nitrocelulosa se pueden distinguir tres tipos de líquidos por su poder disolvente:

- los disolventes verdaderos (ésteres, cetonas, cellosolves)
- los disolventes latentes, que aunque no sean ellos mismos disolventes aportan las propiedades disolventes cuando se emplean mezclados (en el caso de los alcoholes para nitrocelulosas solubles en ésteres)
- los diluyentes (tolueno, xileno) no son disolventes de la nitrocelulosa pero su bajo precio, incita a mezclarlos con disolventes verdaderos. Dan evidentemente, a concentración igual, viscosidades superiores a las que obtienen con verdaderos disolventes.

PROPIEDADES QUÍMICAS

El comportamiento de la nitrocelulosa viene de la presencia combinada de los ésteres nítricos y del ciclo anhidroglucoso.

El porcentaje de nitrógeno actúa como factor que amplifica más o menos las reacciones.

Acción de los ácidos y bases

La acción de los ácidos, o de las bases, conduce generalmente a la desnitrificación del polímero.

- el ácido sulfúrico concentrado en frío disuelve la nitrocelulosa y se acompaña de una hidrólisis de los grupos nítricos que libera ácido nítrico.

Esta propiedad ha sido aprovechada para determinar el porcentaje de nitrógeno en el método llamado LUNGE; el ácido nítrico liberado se reduce a óxido nítrico por el mercurio.

- el ácido sulfúrico diluido frío ataca a la nitrocelulosa muy lentamente.

- el ácido nítrico al 50% denitra a la nitrocelulosa muy lentamente.

- las bases tienen una acción fuerte de saponificación, acompañada de una destrucción del esqueleto celulósico.

Entre los productos que tienen una acción desnitrante, podemos citar las soluciones acuosas de hidrosulfitos o de amonio como

las más eficaces; esta propiedad ha sido utilizada para la fabricación de la seda artificial, en el cual se desnitrán inmediatamente los hilos obtenidos para lograr una celulosa regenerada.

Acción de la luz

La acción prolongada de la luz solar y las radiaciones de alta energía producen un amarillamiento en las películas de nitrocelulosa. Se produce generalmente una ruptura de los grupos nitratos, con una degradación del esqueleto celulósico.

Acción del calor

Cuando se eleva la temperatura las nitrocelulosas desprenden óxidos de nitrógeno.

A la temperatura ambiente, no se observa ningún desprendimiento apreciable de óxido de nitrógeno. Pero a temperaturas entre 170-180 °C la descomposición es total en unos minutos.

Combustión

La nitrocelulosa seca se quema con gran rapidez, pero la presencia de un agente de mojado -agua o alcohol- frena enormemente la velocidad de combustión.

Los gases formados son generalmente, gas carbónico, vapor de agua, óxidos de carbono, nitrógeno y eventualmente óxidos de nitrógeno en ciertas condiciones muy particulares (ambiente reductor, baja temperatura).

Manufactura

En la industria son empleadas mezclas de ácido nítrico, sulfúrico y agua para nitrar celulosa.

La adición de agua o piridina al proceso de nitración de la celulosa fue descubierto por Tribot y Chedin para incrementar la velocidad de nitración; aunque esta se incrementa más al aumentar la temperatura. Normalmente las temperaturas empleadas en este proceso van de 20°C a 40°C ya que temperaturas más altas, ocasionan una excesiva degradación de la nitrocelulosa. La reacción de nitración de la celulosa es efectuada en aproximadamente 30 min.

Es importante mencionar que la naturaleza celulósica del material que se va a nitrar debe ser considerado. esto es porque no se utiliza la misma cantidad de ácido nítrico en la mezcla, para nitrar la pulpa de madera que para la misma extensión en algodón; los resultados experimentales de Schrimppf demostraron que la proporción de ácido nítrico con la relación al sulfúrico es mayor para nitrar pulpa de madera que algodón en iguales cantidades.

El proceso básico de manufactura para el nitrato de celulosa es el siguiente:

La celulosa y una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico son combinados con agua para formar el nitrato de celulosa. Ejem.



Se centrifugan las faces y se aplica la separación por derivación; esto se lleva a cabo calentando en una serie de procedimientos de lavado y ebullición para remover los ácidos y productos inestables no deseados. Además la ebullición abate, pero para obtener grados específicos de nitrato de celulosa, es necesario hacer la digestión más severa, y esto se consigue aplicando presiones y temperaturas muy altas. El producto final es entonces deshidratado y almacenado en agua o alcohol dependiendo de la calidad y el propósito final.

Aplicaciones Industriales

Generalidades

Las nitrocelulosa industriales utilizan disolventes. Sus aplicaciones son muy numerosas; la mayor parte se encuentran concentradas en tres especialidades que son de nuestro interés:

- Las pinturas
- Los barnices
- Las tintas

La facilidad de empleo de las nitrocelulosas viene de su excelente poder filmógeno por simple disolución, aplicación y evaporación del disolvente. Sus principales ventajas son las siguientes:

Rapidez de secado

La estructura del polímero por su esqueleto celulósico y su peso molecular proporciona un desarrollo rápido de la cohesión de las películas. Además el secado se acelera cuando se utilizan disolventes muy ligeros como lo es el acetato de etilo; En tal caso las películas se ponen duras rápidamente y no pegan. Los tiempos de secado se escalonan entre unos segundos para las tintas y de 20 a 30 minutos para las pinturas.

Mezcla con otros ligantes

La nitrocelulosa, por su estructura química y los disolventes utilizados, es compatible con numerosos ligantes polares, es decir, polímeros con funciones éster, cetona, eter, amina, uretano, etc.

Retención de disolventes

Esta propiedad ha contribuido ampliamente al desarrollo de las nitrocelulosas industriales en las tintas de imprenta. Permite el enrollamiento rápido en bobina sin blocking. La retención del disolvente esta en relación directa con el porcentaje de nitrógeno de las nitrocelulosas.

Ausencia de olor e inocuidad

Estos puntos proporcionan ventajas cuando se trata de envases de alimentos. Sobre ello es preciso recordar que la nitrocelulosa esta reconocida para este uso por la food and Drug Administration American.

Termoresistencia.

La termoresistencia es la aptitud que tienen las películas para soportar las temperaturas relativamente elevadas durante tiempos más o menos largos, sin que se ablande. La nitrocelulosa esta clasificada como un polímero escogido para todo sistema que debe soportar presión y temperatura.

2 PINTURAS DE NITROCELULOSA.

2.1 Lacas nitrosintéticas

Las ventajas aportadas por la nitrocelulosa para las fórmulas de las lacas son:

- La facilidad de aplicación
- La rapidez de secado
- La resistencia a los hidrocarburos

Las lacas celulósicas de acabado se utilizan para retoques en carrocerías, muebles de oficina, accesorios automotrices, etc.

Los tipos de nitrocelulosas más empleados son las normas 24E a 33E (CA4 E32-CA4 E20). Las resinas asociadas a la nitrocelulosa más a menudo son las gliceroftálicas, aunque se pueden utilizar también las acrílicas hidróxiladas.

La plastificación de la nitrocelulosa se asegura generalmente por el ftalato de butilo o por el aceite de ricino.

2.2 Masillas

La aplicación más corriente es la masilla para retocar las carrocerías.

Las propiedades de adherencia, de flexibilidad, de poca refracción y de dureza resultan preponderantes.

La parte nitrocelulósica de la fórmula puede constituirse de una mezcla de dos índices de viscosidad, (Norma 24E y Norma 9E). Muy a menudo se le asocia a la nitrocelulosa una resina alquidálica corta en aceite. Las alquidicas a base de aceite de ricino son recomendables. Es preciso plastificar la nitrocelulosa con un plastificante gelatinizante como el ftalato de butilo.

La granulometría de las cargas debe elegirse para tener a la vez partículas finas, medianas y gruesas y obtener un llenado óptimo en el seno de la película seca.

2.3 Aprestos y capas inferiores

La nitrocelulosa se adapta perfectamente a la formulación de recubrimientos para las capas intermedias que son aplicadas a los metales.

Por sus propiedades de secado, permite reducir el tiempo de espera antes de aplicar otra capa de acabado. es por ello que entre sus aplicaciones están: los aprestos y capas inferiores para muebles metálicos, ascensores y accesorios automotrices. Los tipos de nitrocelulosa, para ello son las normas 33E a 24E (CA4 E20 a E32).

Se puede asociar a la nitrocelulosa las resinas siguientes:

- alquidálicas cortas en aceite
- poliésteres hidróxilados
- acrílicas termoplásticas
- acrílicas termoendurecibles del tipo acrilamina hidróxilada
- aminoplastos (urea-formol, melanina-formol)
- epoxi-líquidos
- poliuretanos

Se puede asociar al sistema filmógeno dos tipos de plastificantes, los plastificantes primarios del tipo ftalato de butilo, adipato de octilo, etc., y los plastificantes secundarios como el NEP-PLAST 1026 y 1051 que mejoran la adherencia sobre los metales ligeros. Los NEP-PLAST se fabrican en la SNPE de Bergerac, Francia.

Es recomendable utilizar disolventes con un porcentaje de agua lo menor posible ya que la presencia de esta y de pigmentos inhibidores alcalinos como el cromato de estroncio, el cromato de zinc, aumenta la viscosidad de las preparaciones pigmentarias y pueden evolucionar hasta la gelatinización.

3 TINTAS DE NITROCELULOSAS

El considerable desarrollo de los envases flexibles para los alimentos, ha llevado a los fabricantes de tintas líquidas a la utilización máxima de las propiedades de la nitrocelulosa para desarrollar series de tintas que presentan una universabilidad óptima:

- utilizables a la vez en helio y en flexo
- con una excelente adherencia sobre los soportes más diversos
- destinadas a impresiones recto y verso
- que presenten un secado correcto sobre máquinas que giren con velocidad ascendente pero con temperatura de aire descendente
- que presentan todas las resistencias necesarias (termoresistencia, resistencia mecánicas y químicas las más diversas)

Las propiedades complementarias se aportan por adición de cierto número de composiciones, las más importantes son las resinas de adición de las cuales podemos mencionar las siguientes:

- resinas sintéticas acrílicas
- cetónicas
- poliamidas
- poliuretánicas

- goma lacas
- resinas maleicas solubles en alcohol
- resinas poliésteres
- los ésteres polivinílicos (butyral)
- los copolímeros etilén-acetato de vinilo
- las resinas de condensación trimetilolpropano-ácido abiético

Los plastificantes son muy importantes en la formulación de las tintas. Entre los que gelatinizan la nitrocelulosa se encuentran los ésteres ftálicos. Existen sin embargo, una tendencia para utilizar otros como son maleatos, adipatos, etc., propuestos por las legislaciones toxicológicas (FDA)

4 BARNICES DE NITROCELULOSA

4.1 Barnices para madera

Para estos productos se utilizan nitrocelulosas solubles en ésteres. las viscosidades más empleadas son las normas 20E, 27E, 30E, 33E.

La nitrocelulosa se asocia generalmente con resinas alquídicas,abieto maleicas, etc. El porcentaje de plastificante gelatinizante con respecto a la nitrocelulosa se sitúa al 30% .La mezcla de disolventes se constituye por ésteres, alcoholes e hidrocarburos aromáticos. La volatilidad de cada uno de estos se escoje en función del modo de aplicación y el medio de secado que se utilizan

4.2 Barnices para papel y cartón

Para un barniz de este tipo las propiedades particulares que se requieren, se pueden obtener añadiendo a la nitrocelulosa resinas urea-formol, cetónicas, poliésteres, vinilacrílicas, etc.

En el caso de los barnices en calandras, se añaden plastificantes secundarios que favorecen la lubricación en la superficie y que aumenta la termoresistencia.

4.3 Barniz para hoja de aluminio

La nitrocelulosa es de gran importancia en el barnizado e impresión del aluminio para envases. Al lado de cualidades ya citadas (gran velocidad de secado, y poca retención de disolvente), la inocuidad de la nitrocelulosa desde el punto de vista alimenticio la hace muy apreciada para este tipo de aplicación.

Este sector cubre el aluminio termopegado (envases lecheros) y el tubo de aluminio. La nitrocelulosa es muy apreciada por su poca termoplasticidad que permite aplicar una presión de termosellado en caliente encima de un sobrelacado nitro del lado opuesto al sellado sin degradación de la impresión.

CAPITULO III

RECUBRIMIENTOS DE NITROCELULOSA

CAPITULO III RECUBRIMIENTOS DE NITROCELULOSA

Introducción

La nitrocelulosa es el principal componente de las películas y pinturas. En la mayoría de los casos, existe una amplia variedad de tipos posibles. Los tipos de baja viscosidad permiten la formulación de lacas de alto contenido de sólidos en la película y las de viscosidad alta dan lacas de bajo contenido de sólidos, con viscosidades que permiten utilizarlas como sprays o en rociado. El contenido de sólidos puede incrementarse con el uso de resinas apropiadas, lo cual nos lleva a grandes grosores y dureza en la película.

Los componentes que intervienen en la formulación de un producto que utiliza como base la nitrocelulosa son muy variados, tales como:

- disolventes
- resinas duras
- resinas alquidáticas
- plastificantes
- agentes mateantes
- aceites
- pigmentos

Los disolventes son el elemento indispensable para disolver la nitrocelulosa, pueden clasificarse como:

- disolventes activos
- disolventes latentes
- diluyentes

Los disolventes activos son los únicos que disuelven la nitrocelulosa. Ejemplos de ellos son : la acetona, metil etil cetona, benceno etc.

Los disolventes latentes, por si solos no pueden disolver la nitrocelulosa, pero mezclados con los disolventes activos proporcionan a estos últimos mayor poder disolvente. Por ejemplo el metanol, ácido acético, acetato de metilo, entre otros.

Los diluyentes se emplean para completar un volumen requerido y además abaratan la formulación. Ejemplos de estos son: tolueno, hexano, heptano, etc.

La mezcla de estos disolventes es lo que constituye un thinner, un buen adelgazador o thinner debe tener una proporción adecuada teniendo en cuenta la velocidad de evaporación y el poder disolvente de cada uno de sus componentes para que el producto final no presente defectos al secar.

La composición de un thinner depende del uso que se le dará, un ejemplo de composición de un thinner es la siguiente (6):

componente	%
Metanol	22.8
Isopropanol	14.8
Tolueno	60.35
Butilcelosolve	2.05

Una manera sencilla y efectiva de probar un adelgazador consiste en colocar en una tapa plana de lata galletera 1,2,3.....10 gramos de laca negra industrial y completar con el thinner a probar, revolver con una espátula y cubrir la superficie de la tapa.

Entre mayor poder tenga el adelgazador menor cantidad de laca será necesaria para dejar en la tapa, logrando al secar una superficie uniforme y sin defectos.

En general podemos elegir nuestros thinners de la siguiente manera:

	gr de laca	gr de thinner
thinner de 1a	1 - 2	9 - 8
thinner de 2a	3 - 4	7 - 6
estandard	4 - 6	6 - 4

RESINAS DURAS

Generalmente son resinas de tipo maleico con un punto de fusión de 125 °C o más y de índice de acidez de 35 o menos.

Se utilizan en las lacas para impartirles adherencia, brillo, dureza, propiedades de lijado y para acumentar los sólidos.

Son indispensables para fabricar primers, selladores, etc.

RESINAS ALQUIDÁLICAS

Las resinas alquidálicas empleadas en las lacas generalmente son de bajo contenido de aceite.

Estas resinas son fabricadas con aceite de coco, ricino, soya, etc., y proporcionan a las lacas adherencia, brillo, plasticidad y resistencia a la intemperie. Son usadas también como un vehículo para la molienda de pigmentos.

Las resinas son usadas para aportar grosor y adhesión a las películas.

La nitrocelulosa da origen a películas de grosor mediano y poca adhesión. La resina agregada debe tener buena compatibilidad en todas las proporciones con la nitrocelulosa y el plastificante.

Entre las resinas más empleadas están las llamadas resinas maleicas debido a que presentan buena compatibilidad y producen películas muy duras. Debe lograrse un buen plastificado para evitar la fragilidad. Estas resinas no son recomendables para el uso en exteriores.

Las resinas alquidales han reemplazado a ciertas resinas naturales tales como kauri, congo, copal, y rosín. Son usados tanto el tipo de secante y no secante. Este último suele ser el más comunmente utilizado. La adición de un plastificante alquidático no secante plastifica la película y le confiere buen espesor y durabilidad. La película es también resistente al alcohol y al calor

Los pigmentos, principales componentes de las pinturas, proporcionan coloración. Pueden ser agentes bloqueadores o absorbedores de luz, y pueden incrementar la estabilidad del recubrimiento. Uno de sus principales usos es el dar color. Sus principales aplicaciones son en el recubrimiento para automóviles, muebles metálicos, etc.

Formulación de una pintura con nitrocelulosa como base:

- solución No 4
- solución No 7
- barniz ac. 60
- DOP
- resina maleica
- acetato de butilo
- alquidai
- tolueno
- MIBK
- butil cellosolve
- dióxido de titanio
- thinner

Sol No 4 solución de nitrocelulosa de 0.5 seg. (25 % de sólidos)

Sol No 7 solución de nitrocelulosa de 1000-1500 seg. (10% de sólidos)

Para la elaboración de esta pintura se utilizó el pigmento blanco dióxido de titanio, por reunir las siguientes propiedades específicas:

- Posee un índice de refracción muy elevado, causa por la cual los revestimientos y otros productos que los contienen, adquieren un alto grado de opacidad y poder cubriente.
- Tiene un gran poder de reflexión, es decir, absorbe muy poco la luz visible. Posee un alto grado de brillantez y de blancura.

- La granulometría puede ser cuidadosamente controlada para asegurar la dispersión muy estricta en el entorno de un valor óptimo, previamente seleccionado. De ahí la posibilidad de llegar a obtener las máximas propiedades de dispersión del pigmento.
- Es térmicamente estable, química y biológicamente inerte y no es tóxico ni fibrógeno.
- El TiO_2 (rutilo) es inerte desde el punto de vista fotoquímico y presenta ciertas propiedades interesantes de semiconductividad.
- Las calidades ultrafinas del TiO_2 (dimensiones de las partículas 0.015 - 0.35 micras), son aptas para producir el efecto particular de las pinturas metalizadas.

Si consideramos que el TiO_2 es conocido, sobre todo por sus propiedades de pigmentación, no nos sorprenderá que la industria de revestimientos aparezca con alrededor del 60 % del consumo global actual. Le sigue la industria del plástico con un 17 %, la del papel con un 14 % y el 11 % restante se distribuye entre varios sectores: cerámica, cosméticos, electrónica, industria farmacéutica, mueblera, tintas de impresión, caucho y textil (7).

Aunque el TiO_2 , por si mismo no es más que un componente, la demanda esta ligada a la buena marcha de un cierto número de sectores

CAPITULO IV

MECANISMOS DE DEGRADACION

CAPITULO IV DEGRADACIÓN DE ESTERES DE CELULOSA

Introducción

Los procesos de degradación de los ésteres de celulosa se deben a la naturaleza química de la celulosa, y a los sustituyentes contenidos a lo largo de ella. La extensión con la cual cada uno de estos factores contribuyen a la degradación dependen del tipo y grado de sustitución del polímero individual. La degradación de los ésteres de celulosa se manifiesta por la pérdida de viscosidad acompañada de una correspondiente pérdida en su resistencia mecánica, la aparición de color es y, en muchos casos, marcados cambios en las propiedades de solubilidad.

Los ésteres de celulosa son muy estables en solución de ácidos orgánicos. El oxígeno acelera su degradación ligeramente, pero los ácidos orgánicos tienen efectos pequeños. Los ácidos minerales fuertes causan la degradación del acetato de celulosa. Sin embargo, la reacción es tan lenta como con la celulosa misma.

Las soluciones de ésteres de celulosa son completamente sensibles al oxígeno, especialmente bajo la influencia de la luz. Esta acción puede ser practicamente eliminada por la adición

de inhibidores de oxidación. Todos los ésteres de celulosa son completamente estables frente a los alcalis en la ausencia de oxígeno.

Las películas de celulosa y de soluciones derivadas de celulosa tienen las mismas propiedades, sin importar si fue usada originalmente un tipo de solución de baja viscosidad o si fue rebajada una solución de tipo de alta viscosidad hasta la misma viscosidad baja. Esto es una evidencia adicional de que la disminución de viscosidad es causada por una degradación y no es un efecto coloidal típico.

En la mayoría de los casos la disminución de la viscosidad característica de los derivados de celulosa en solución es evidentemente debido al rompimiento de la cadena.

DEGRADACION DE NITROCELULOSA

El uso de nitrocelulosa inestable puede ocasionar una gradual desintegración de la película. La inestabilidad de las lacas puede causar corrosión del metal en el que se aplica.

La inestabilidad de la nitrocelulosa puede ser causada por las trazas de ácido nítrico retenido por esta. Se ha observado que la estabilidad de la nitrocelulosa disminuye al aumentar el contenido de ácido retenido.

Hake y Lewis sugieren que la inestabilidad de la nitrocelulosa puede ser causada por el gradual rompimiento de los grupos sulfatos inestables de la mezcla de ácidos nitrantes.

Un incremento del agua en la mezcla ácida nitrante incrementa la estabilidad de la nitrocelulosa producida. Lavando los productos con agua fría se obtiene una nitrocelulosa de alta estabilidad.

La estabilidad del color de las lacas de nitrocelulosa y de las soluciones bases son mejoradas por incorporación de una pequeña cantidad de H_3PO_4 , ácido cítrico o ácido tartárico, en la nitrocelulosa.

DEGRADACIÓN HIDROLÍTICA DE LA NITROCELULOSA

En general la degradación hidrolítica es una consideración importante de tomar en cuenta con respecto a la durabilidad de muchos polímeros; especialmente de aquellos que contienen grupos funcionales dentro de la cadena principal del polímero. La hidrólisis, por lo tanto, provoca el rompimiento de la cadena y por tanto una rápida reducción en el peso molecular, con el consecuente deterioro de las propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tensión. Cuando están presentes los grupos funcionales colgantes, el rompimiento de la cadena no ocurre a menos que los grupos colgantes estén en la cadena principal.

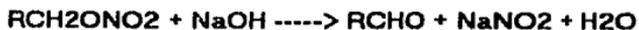
Dado que los polímeros orgánicos son hidrofóbicos, el agua casi no penetra en la película de polímero, y cuando lo hace ello ocurre en forma de una difusión muy lenta de ella. Por tal razón el ataque hidrolítico ocurrirá frecuentemente en la superficie misma de los polímeros. De aquí que se dice que los polímeros orgánicos son completamente resistentes a la hidrólisis.

En la nitrocelulosa la hidrólisis es efectivamente demostrada por la degradación catalizada por el disolvente en solución. Cambell y Johnson encontraron que tanto los ácidos como las bases aceleran la degradación.

Aunque la nitrocelulosa es un éster, cuando se le trata con los agentes de saponificación, no produce la celulosa y el nitrato alcalino esperado sino más bien una serie de productos de descomposición, los cuales son reportados por varios investigadores. Una marcada descomposición tiene lugar en la formación de nitrilo alcalino y productos de descomposición de celulosa. Los compuestos que se han encontrado como productos de la acción de los alcalis sobre la nitrocelulosa incluyen nitratos inorgánicos, nitritos, amoníaco, dióxido de carbono, ácido oxálico, ácido maleico, azúcar, celulosas modificadas y sus nitratos, etc. La formación de nitritos por la descomposición de la nitrocelulosa debieron medirse cuantitativamente, como lo muestra el consumo de alcali. Kenyon y Gray, encontraron que se producen cantidades

relativamente pequeñas de CO₂ y proporciones relativamente grandes de grupos nitrato que son reducidos a nitrito.

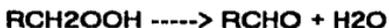
En intentos de explicar el mecanismo de la descomposición alcalina de ésteres de ácido nítrico. Berthelot sugirió que la degradación por alcali puede llevarse a cabo de la siguiente manera:



Klason y Carlson elaboraron sobre esta reacción una hipótesis en la que sugirieron que los productos primarios o iniciales son un peróxido y un nitrito⁽⁷⁾.



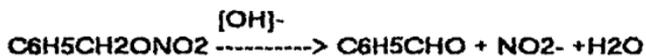
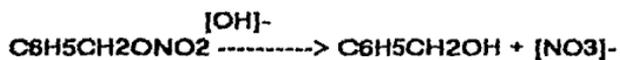
El peróxido se descompone para dar un aldehído y agua



En contraste con esto otro investigador ⁽⁸⁾ sugiere que el grupo nitrato es reemplazado por un grupo hidróxilo solo para sufrir inmediatamente una oxidación.

Un cierto número de estudios debieron ser realizados por Lucas y Hammech en la descomposición del bencil-nitrato catalizado

con una base. Esto es interesante para extrapolar tales hallazgos para el caso de la nitrocelulosa. Sin embargo, tales esquemas de reacción no están bien sustentados.



DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA

La nitrocelulosa presenta gran inestabilidad, la que puede atribuirse a su extrema sensibilidad térmica. Esta origina la descomposición, formando productos o impurezas que pueden conducir a reacciones secundarias en la nitrocelulosa. Dichas reacciones incluyen procesos de oxidación, nitración, hidrólisis, grupos ésteres y rompimiento hidrolítico de la cadena celulósica. Así la degradación puede asumir una naturaleza autocatalítica.

A temperaturas elevadas, otras reacciones tienen lugar en la descomposición de la nitrocelulosa, tales como la combustión interna de algunos de los grupos hidroglicosos que originan rompimientos de la cadena de celulosa. Si los óxidos de nitrógeno no son removidos, estos forman con el agua presente una solución de ácido nítrico y nitroso. Se tiene así el medio adecuado para las reacciones secundarias siguientes:

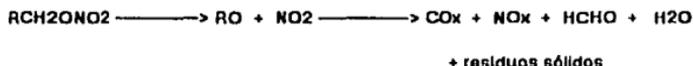
- a) Oxidación de unidades de glucosa
- b) hidrólisis de grupos nitrato
- c) rompimiento hidrolítico de la cadena celulósica

La temperatura juega un importante papel en la descomposición de la nitrocelulosa, por ejemplo, en el caso de la hidrólisis el agua no ejerce ninguna acción a la temperatura de 15-20 °C

sobre una nitrocelulosa preparada apropiadamente, pues esta se halla intacta después de 30 años. Sin embargo, a una temperatura entre 50 °C y 70 °C en una atmósfera húmeda el deterioro es bastante rápida. La hidrólisis inicial del éster es la causa de esta rápida descomposición.

La causa más importante de la degradación de nitrocelulosa es su gran sensibilidad térmica. Aquí la degradación térmica es una reacción espontánea.

La descomposición es exotérmica y puede ocurrir sin la participación del oxígeno. La etapa inicial es considerada como la ruptura del enlace O-NO₂ seguido por una serie de reacciones de oxidación, asumiendo que es por el radical NO₂ ⁽¹⁰⁾

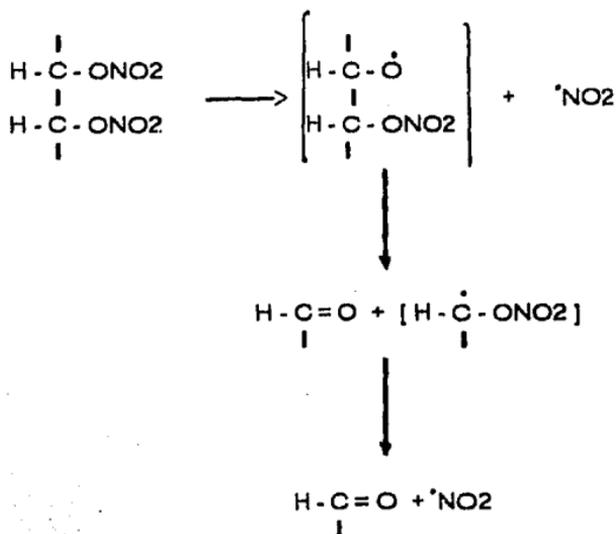


Estas reacciones son altamente exotérmicas y por lo tanto responsables del fenómeno de autoignición observado. Entonces la degradación térmica es dependiente de la temperatura y de los productos de la descomposición.

Algunos estudios se llevaron a cabo en determinados compuestos modelos los cuales pueden ser extrapolados para el caso de la nitrocelulosa, dado que los ésteres nítricos son

muy similares a los peróxidos orgánicos en la química de su descomposición.

Considerando las reacciones mostradas a continuación, el radical libre orgánico formado en la reacción (I) podría ser muchas más veces reactivo que cualquier NO₂ formado. Todos los procesos descritos podrían ocurrir simultáneamente para llevar a la separación del enlace C-C y la producción de aldehídos o cetonas. Al mismo tiempo, el radical libre podría deshidrogenar otra materia orgánica para dar alcoholes o agregar compuestos insaturados.



FOTODEGRADACIÓN

En ausencia de luz, la mayoría de los polímeros son estables por períodos de tiempo muy largos a temperatura ambiente. El efecto de la luz consiste usualmente en acelerar la velocidad de oxidación del polímero.

La literatura en cuanto a la fotodegradación de los ésteres de celulosa es escasa. Sin embargo, es generalmente conocido el hecho de que los ésteres de celulosa, en particular los acetatos, tienen una mayor estabilidad ante la luz ultravioleta que las celulosas que los originan.

En 1867 Abel realizó las pruebas de sensibilidad de la nitrocelulosa ante la luz. En 1912 Berthelot y Gaudehon identificaron CO_2 , CO , NO_2 , N , y agua como productos de la fotodegradación de la nitrocelulosa. Asociado con estos productos se detectó la formación de ácido fórmico, ácido nítrico y glucosa. Esto también hizo notar que esos productos aceleran la depolimerización. Además, también se encontró una reducción de grupos $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$ y enlaces glucosídicos, acompañados por un incremento en el contenido de carbonilos, es decir, $\text{C}=\text{O}$ y $-\text{COOH}$.

Trabajos más recientes por Han y Gui sobre la irradiación de nitrocelulosa en aire y vacío mostraron la formación de un nuevo sistema cromofórico a 280 nm. Aquí junto con la desnitración

ocurrida durante la irradiación. apareció la formación de estructuras reticuladas. En estos procesos, se encontró que tanto el oxígeno como los grupos nitratos son necesarios para el segundo efecto. Además la exposición a la luz resultó en el rompimiento de la estructura reticular, junto con la ruptura de la cadena y la formación de grupos carbonilo.

Lawton y Nason estudiaron el rompimiento de acetato de celulosa y nitrocelulosa en películas cuando son expuestas a la irradiación UV. Se usaron muestras de acetato de celulosa (38% acetil) y nitrocelulosa (11.1%) con 0.005 in de grueso de película, las que fueron expuesta a la luz UV, en atmósfera de oxígeno y nitrógeno alternativamente a 60 °C. Las características obtenidas de estos resultados es un gran velocidad en la reducción de la viscosidad intrínseca en una atmósfera de oxígeno comparada con una de nitrógeno.

Esto debe ser propuesto que esa reacción catalizada por luz UV en el caso de la nitrocelulosa el oxígeno puede jugar solo un papel secundario.

Como con la degradación catalizada por el calor, los plastificantes incorporados son para dar un efecto de estabilidad ante la luz UV. Algunos estudios han demostrado que algunos plastificantes aromáticos intensifican la estabilidad ante la degradación por UV.

DEGRADACIÓN EN AMBIENTES ESPECIALES

La degradación de los ésteres de celulosa puede ser particularmente severa en exposiciones a medios agresivos tales como la radiación de alta energía, los contaminantes orgánicos, etcétera.

Algunos estudios han sido realizados tratando películas de ésteres de celulosa con radiación de alta energía, como las exposiciones a los rayos X, en las cuales la nitrocelulosa experimenta un número de cambios significativos en su superficie.

Mientras tales estudios parecen tener poca relevancia en aplicaciones prácticas en ésteres plásticos de celulosa, ellos son importantes con respecto a la estabilidad de medios especializados tales como rayos X.

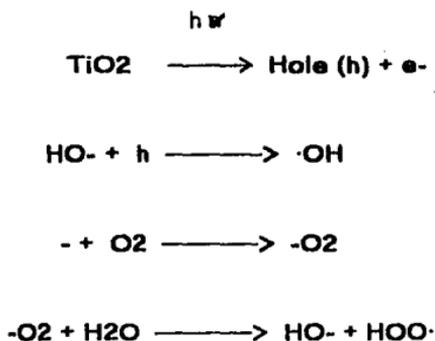
Muchos de los mecanismos de degradación oxidativa operando en ésteres de celulosa puede ser provocado por la presencia de contaminantes orgánicos. Los gases atmosféricos tales como NO₂, SO₂, y O₃ tienen efectos perjudiciales en ésteres de celulosa.

BLOQUEADORES DE LUZ UV

Quizá la forma más antigua de protección para luz ultravioleta en polímeros ha sido el uso de absorbentes de Luz Ultravioleta o pigmentos opacos en recubrimientos . Los pigmentos tales como el negro de humo y el dióxido de titanio (TiO₂) absorben la Luz Ultravioleta y pueden incrementar la estabilidad de los recubrimientos ante la Luz Ultravioleta.

efecto fotodegradativo

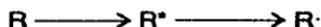
Algunos bloqueadores que absorben Luz Ultravioleta pueden llegar a "asentarse" por degradación. El TiO₂, por ejemplo, con la absorción de Luz Ultravioleta, puede liberar electrones formando electrofilos (electrón hole). La interacción del electrófilo con aniones hidróxido, o del electrón con el oxígeno y el agua pueden formar radicales libres.



ABSORBEDORES DE LUZ ULTRAVIOLETA

Los absorbedores, así como los bloqueadores de Luz Ultravioleta, son diseñados para trabajar por la interrupción de la primera etapa del proceso de degradación, que es la absorción de la luz. Sin embargo, a diferencia del pigmento usado como bloqueador, estos absorbedores de Luz Ultravioleta son aditivos incoloros o casi incoloros, los cuales absorben luz muy intensamente en la región de la Luz Ultravioleta. Los absorbedores de Luz Ultravioleta son capaces de deshacerse de la energía absorbida en forma de calor.

Si la luz es absorbida por el recubrimiento y una molécula es tomada en el estado excitado, y si esta no es otro mecanismo por el cual libera la energía, los enlaces pueden romperse homolíticamente para formar radicales libres de varios tipos.



Una vez en esta etapa, si no se termina, los radicales alquílicos pueden combinarse con oxígeno y comienza la reacción en cadena de autooxidación.

Los aditivos agregados tienen como objetivo terminar con los radicales libres. Ellos son antioxidantes fenólicos (Aos) y los más recientemente introducidos los HALS (hindered amine ligth stabilizers), por ejemplo la 2,4,5,5-tetrametil piperidina.

Adición de agentes estabilizadores

Muchos compuestos orgánicos han sido propuestos y evaluados como estabilizadores para la nitrocelulosa. La gran mayoría de estos compuestos son bases orgánicas débiles; aunque los compuestos inorgánicos básicos fueron los primeros estabilizadores que fueron probados. Con respecto a las bases orgánicas débiles, los siguientes son algunos de los muchos materiales sugeridos en la literatura: difenilamina / trifenilamina, amoníaco, dimetilamina, carbazol, urea y derivados de urea, N,N-dimetil carbanilida, alcohol amílico y dicianidamida.

Entre los compuestos inorgánicos básicos utilizados están; la tiza, el silicato de sodio y el carbonato de sodio, entre muchos otros. Otras sustancias probadas incluyen; jalea de petróleo, glucósidos insaturados, fenantreno y ácidos polibásicos.

Como se había señalado antes, una verdadera estabilidad del color en las lacas de nitrocelulosa fue encontrado por Gilbert, quien incorpora una pequeña cantidad de ácido fosfórico, ácido cítrico o tartárico.

Existen estabilizadores con una acción más específica. Estos comprenden el uso de bromofosfato y epóxido como estabilizadores térmicos; junto con ácido isoftálico, alquilfenil ésteres y ácido bencen dicarboxílico o ácido bencen tricarboxílico como estabilizador ante la luz ultravioleta.

Pocos trabajos han sido realizados en esta área de la química de ésteres de celulosa, principalmente porque los mecanismos de degradación son poco conocidos.

En general, los intentos de estabilización hasta la fecha pueden ser divididos en dos categorías: aquellos métodos que se refieren a la neutralización o remoción de productos químicos residuales de la manufactura, y aquellos otros que incorporan estabilizadores UV, o antioxidantes dentro del polímero mismo.

Considerando lo primero, desde 1866 Abel notó que la estabilidad de la nitrocelulosa puede ser mejorada notablemente por remoción del ácido retenido en el proceso de manufactura.

Verdaderamente, como previamente se ha dicho, el ácido sulfúrico combinado es considerado como la mayor causa de inestabilidad en los ésteres de celulosa. Finalmente Reeves y Giddens trataron la nitrocelulosa con soluciones acuosas diluídas de amoníaco obteniendo una marcada mejora en la estabilidad, sin embargo, no hay reducción en el contenido de sulfato de la nitrocelulosa original. La mejoría en la estabilidad se le atribuye a una efectiva remoción de ácido sulfúrico no combinado y atrapado en las fibras de nitrocelulosa.

CAPITULO V

TECNICAS DE CARACTERIZACION

CAPITULO V TECNICAS DE CARACTERIZACION

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

La espectroscopía es el estudio de la interacción de la radiación con la materia. La radiación electromagnética es una amplia gamma de diferentes contenidos energéticos y comprende valores que van desde los rayos cósmicos con energía de 10^{14} cal/mol hasta radiofrecuencias de 10^{-6} cal/mol.

La radiación electromagnética posee naturaleza dual, tiene propiedades de onda y de partícula, por lo que se le ha descrito como una onda que corre simultáneamente en campos eléctricos y magnéticos, pero también como partícula denominada quantum o fotón.

rayos	(UV)	(U V)	(I R)	(I R)	microondas	
ośmicos	rayos X	ultravioleta	ultravioleta visible	infrarrojo	infrarrojo	de
X Y	en el vacio	cercano	cercano			radio



AUMENTA λ

Las radiaciones electromagnéticas de onda larga poseen poca energía, mientras que las de onda corta tienen muy alta energía.

La luz visible es la pequeña fracción del espectro electromagnético con longitudes de onda entre 400 y 800 nm. Esta región de radiación es la única que puede captar el ojo humano. Cuando observamos diferentes colores es debido a las longitudes de onda de luz que van del violeta al rojo. La radiación infrarroja está situada en regiones de longitud de onda mayor que la luz visible como podemos observar en la figura No 1.

Las sustancias orgánicas presentan frecuencias de grupo características en la región infrarroja. El espectro de absorción de una sustancia dada es, por lo general específico para esa y solo esa sustancia, además de ser aditivo cuando se trata de mezclas. Es por ello que de todas las propiedades de un compuesto orgánico, la que da más información acerca de su estructura molecular es su espectro infrarrojo.

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta información es obtenida a partir de la absorción de dicho compuesto al someterlo a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro.

La radiación infrarroja corresponde a energías relacionadas con las vibraciones moleculares. Una muestra introducida en un espectrofotómetro de infrarrojo y expuesta a longitudes de onda de radiación infrarroja continuamente cambiante observará luz cuando la radiación incidente corresponda a la energía de una vibración molecular concreta.

La región del espectro de infrarrojo normal queda comprendida entre 2.5 milimicras y 15 milimicras, medidas en unidades de longitud de onda que corresponde a 4000 cm^{-1} y 666 cm^{-1} respectivamente si se expresa en número de onda.

Los espectrofotómetros de infrarrojo típicos cubren las regiones de tensión y deformación molecular. Los instrumentos modernos, sin embargo, registran la absorción de energías en función de las frecuencias decrecientes (energías decrecientes), de izquierda a derecha.

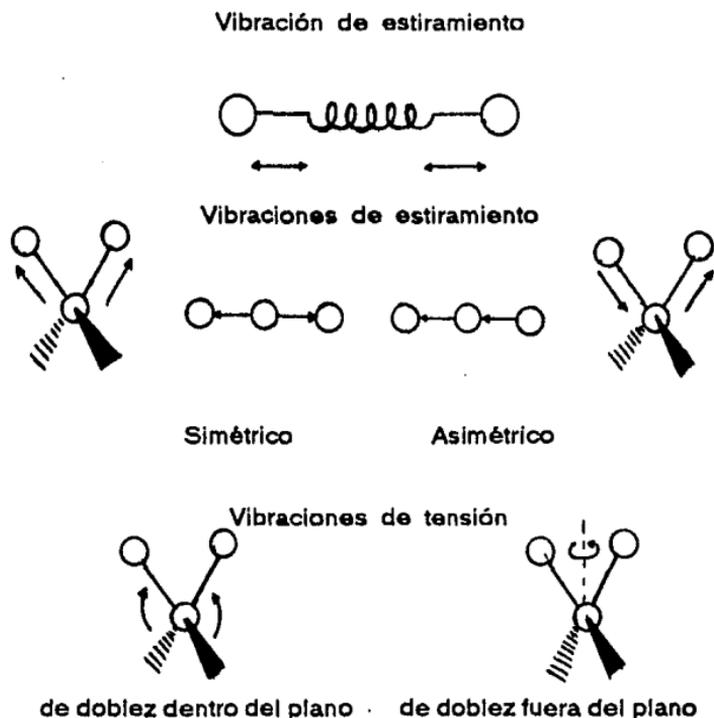
La localización de una banda de absorción (o pico) en el infrarrojo puede especificarse en unidades de frecuencia, por su número de onda, que se mide en cm^{-1} o por su longitud de onda λ , expresado en micras (μm), abreviación de micrómetro (μm) siendo $\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}=10^6\text{ nm}$.

CAPITULO VI

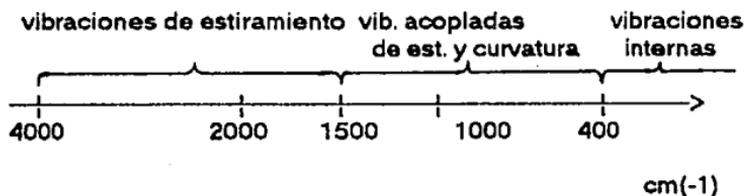
RESULTADOS

PRINCIPIOS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Los átomos de una molécula vibran de diversas formas pero siempre tomando en cuenta niveles de energía cuantizados y específicos. Si consideramos los átomos de una molécula poliatómica como si fueran esferas conectadas entre si por resortes por las leyes del movimiento veríamos que existen $3n-6$ modos de vibración. En la figura 2 se representan modos de vibración comunes.



Las vibraciones de las moléculas ocasionan tres tipos de cambio en los enlaces (cambio en la longitud de los enlaces). La deformación angular de los enlaces (variaciones del ángulo de enlace) y las rotaciones internas alrededor de los enlaces sencillos. Las vibraciones que ocasionan el alargamiento de los enlaces implican los cambios máximos de energía y pertenecen a una región características del espectro infrarrojo, aproximadamente de 4000 a 1500 cm^{-1} . Esta es la región más útil para obtener pruebas sobre la estructura orgánica (fig 3).



La interpretación de un espectro infrarrojo no es sencilla, ciertas bandas pueden estar enmascaradas por el traslape de otras; pueden aparecer sobretonos (aromáticos) en frecuencias que son exactamente el doble de las de la banda fundamental. La banda de absorción de un grupo específico puede desplazarse debido a varias características estructurales como conjugación, atracción de electrones por un sustituyente vecino, tensión angular o de Van der Waals, puentes de hidrógeno; por lo que puede confundirse con una banda de un grupo totalmente diferente.

INFRARROJO

En la preparación de muestras de materiales sólidos para su registro en la región de infrarroja, pueden emplearse los siguientes procedimientos:

- a) la obtención de películas
- b) la fusión o suspensión en un líquido viscoso
- c) y la dispersión en un disco o pastilla de haluro inorgánico

Los métodos empleados para el análisis de los recubrimientos a estudiar en esta tesis, son descritos brevemente a continuación:

METODO DE LA PASTILLA

Igual que un material puede dispersarse, puede molerse junto con un haluro inorgánico, tal como bromuro de potasio y luego comprimirse en un disco fino o pastilla. El procedimiento generalmente consiste en pulverizar la muestra, añadir bromuro de potasio y continuar moliendo hasta que la muestra se haya mezclado por completo, y posteriormente se coloca la mezcla de muestra y bromuro de potasio en el espectrofotómetro.

Si la muestra a examinar es un sólido de bajo punto de fusión, a menudo es posible calentar con cuidado dos laminas de cloruro de sodio en una estufa y preparar una masa fundida de la muestra entre las mismas.

La mayoría de los materiales de bajo punto de fusión no cristalizan enseguida entre las laminas de sal, y pueden examinarse como verdaderas masas fundidas. Es posible obtener buenos espectros después de enfriar y cristalizar la muestra entre las laminas de sal ya que las bandas son con frecuencia muy agudas y bien definidas.

METODO DE FORMACION DE PELICULAS

Las películas de polímeros orgánicos pueden depositarse sobre láminas de sal empleando soluciones. En la mayoría de los casos, resulta mejor utilizar disolventes de bajo punto de ebullición y alta volatilidad, pero algunas veces los disolventes de alto punto de ebullición pueden eliminarse bien por evaporación al vacío a altas temperaturas. Las películas pueden prepararse de muchas maneras, una de ellas es, utilizando soportes adecuados de metal o vidrio, entre otros y se pueden examinar directamente después de desprenderlas.

En la siguiente tabla se representan las frecuencias características de absorción infrarroja.

Enlace	Tipo de compuesto	Frecuencia
C-H	ALCANOS	2850-2960
C-H	ALQUENOS	1350-1470
C-H	ANILLOS AROMÁTICOS	3020-3080 675-1000
C-H	ALQUINOS	3000-3100 675-870
C=H	ALQUENOS	3300
C-H	ALQUINOS	1640-1680
C=C	ANILLO AROMÁTICO	2100-2260
C-O	ALCOHOLES, ETÉRES, ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, ESTÉRES	1500,1600 1080,1300
C=O	ALDEHIDOS, CETONAS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS ESTÉRES	1690-1300
O-H	ALCOHOLES MONOMEROS FENOLES, ALCOHOLES CON PUENTES DE HIDRÓGENO, FENOLES ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	3610-3640 (U) 3200-3600 (anchoa) 2500-3000 (anchoa)
N-H	AMINAS	3300-3500
C-N	AMIDAS	1190-1360
C-N	NITRILOS	2210-2260
-NO2	COMPUESTOS NITRO	1515-1560 1345-1385

Todas las bandas intensas, salvo las marcas: m., moderada y v. variable.

Los espectros infrarrojo se pueden obtener de muestras sólidas, líquidas y gaseosas utilizando diferentes técnicas de preparación como el de películas, pastillaje, entre otras, según el caso.

INTEMPERISMO

Los aparatos de intemperismo artificial se han utilizado desde los años 1920s para pruebas rápidas de durabilidad de los materiales, tanto para control de calidad como para ocultar nuevos materiales y formulaciones. La importancia de estos aparatos radica en su habilidad para acelerar los procesos de intemperismo bajo condiciones controladas y reproducibles. Sin embargo, ellos son tan útiles si el resultado concuerdan con aquellos bajo exposición natural. Por ejemplo, si los cambios físicos y químicos inferidos en materiales duplica aquellos causados por exposición al aire libre y la pruebas asociadas.

Las principales causas de la degradación, como son: la radiación ultravioleta, temperatura y humedad, son incluidas en el diseño básico de todos los aparatos de intemperismo artificial.

Las muestras generalmente se montan sobre un soporte que rota alrededor de una fuente de luz, para compensar las fluctuaciones espaciales de la intensidad de radiación. En algunos instrumentos es posible monitorear y controlar la radiación ultravioleta, y además ajustar la temperatura y humedad sobre un rango de valores bastante amplio. Un rociado periódico de agua para simular lluvia y se da un choque térmico, ciclos de rocío y luz-obscuridad son otras opciones posibles en muchos de estos equipos.

La principal diferencia entre la variedad de aparatos de intemperismo, es el tipo de fuente de luz empleado, porque la velocidad y tipo de degradación son dependientes de la longitud de onda, la distribución de energía espectral de la fuente de luz es un factor crítico. De hecho, producen el efecto de exposición a la intemperie, la distribución de energía de la fuente artificial puede simular el espectro solar terrestre, al menos en la región del ultravioleta. Sin embargo, en algunos aparatos, las fuentes de luz no dan una distribución de energía como la radiación de la luz del día.

TIPOS DE INTEMPEROMETROS

El arco de carbon cerrado usado por primera vez en 1918, en el FDAR (Fade-Ometer), para pruebas aceleradas de claridad de textiles y fue usado en 1928 en el primer tipo de intemperómetro, el intemperómetro de arco de carbon cerrado. Este es aun usado en algunos aparatos. La fuente consiste de una combinación de un sólido neutro y centrado en un electrodo de carbono ardiente, dentro de un globo de vidrio de borosilicato 9200-PX, en un medio libre de oxígeno.

La luz de arco de carbono de flama abierta fue desarrollado en los años 1930s. Este usa electrodos de carbon con un óxido de cerio central y opera en un flujo libre de aire. Cuando la emisión de longitud de onda corta es reducida por un filtro apropiado, esta fuente da una mejor simulación de la radiación solar de

ultravioleta. La irradiación representativa del arco de flama abierta, es filtrado por un cristal No 7058 de vidrio de borosilicato.

El arco de xenón fue usado por primera vez en un aparato de intemperismo en 1950 en Europa y en los años 60s en los Estados Unidos debido a la radiación solar es mejor simulada por el arco de xenón que por cualquier otra fuente artificial de prueba. Este es recomendado para pruebas aceleradas de la mayoría de los materiales que son expuestos a la radiación solar en su uso final.

Varios tipos de lámparas fluorescentes de luz ultravioleta, conocidas como lámparas UVB con picos de emisión a 313 nm, son las más ampliamente usadas. Las lámparas UVB tienen deficiencia de energía en la región lejana de longitud de onda del ultravioleta, pero muy rica en energía por debajo de 325 nm, comparada con la luz solar. Debido a su alto flux de radiación de ultravioleta de longitud de onda corta. Las fuentes UVB causan mucho más rápido la degradación de los materiales, que la misma radiación solar.

PARAMETROS DE INTEMPERISMO

La temperatura, humedad, ciclos de rociado, formación de rocío y contaminantes en el aire aceleran significativamente el intemperismo iniciado por radiación. Una adecuada simulación de estos factores es importante para una buena correlación

entre las pruebas en aparatos de intemperismo artificial y exposiciones al medio ambiente. Ajustes apropiados de estos factores basados en datos climatológicos y la programabilidad de los instrumentos para la simulación cerrada de un área geográfica específica son conocidas como pruebas ambientales programadas (PET).

TEMPERATURA

En la mayoría de los aparatos de intemperismo la temperatura es medida y regulada en la base de un panel de control, por un termómetro de acuerdo a las normas descritas en el ASTM G23 y ASTM G26.

Un instrumento puede manejar ciclos de temperatura para pruebas de congelado-descongelado. Durante exposiciones al arco de xenón, este puede ser usado entre -40 °C y 150 °C.

HUMEDAD, CICLOS DE ROCIADO Y CONDENSACION

Los efectos de humedad, lluvia y rocío combinados con los efectos de radiación ultravioleta pueden realmente ser simulados en aparatos de intemperismo. La humedad es producida por introducción de agua dentro de la corriente de aire como un aerosol. La humedad relativa es regulada manualmente o por control termostático, generalmente basado en la diferencia de la temperatura de bulbo húmedo y bulbo

seco. En algunos aparatos con control automático de humedad pueden ser ajustados para diferentes niveles en el ciclo de luz-obscuridad y alcanzando un 100 % de humedad bajo ciertas condiciones.

La lluvia es simulada por rociado de las muestras a intervalos periódicos con agua desionizada. Los ciclos de rociado son por lo general de 102 minutos y seguidos por 18 minutos de luz más rociado de agua. Estos ciclos son investigados para permitir el humedecimiento y secado de las muestras. El incremento en la tensión causado por la humedad es más realista para las condiciones climatológicas.

La formación de rocío en las muestras es un medio efectivo para simular las condiciones nocturnas en Florida. Esto es importante durante el ciclo de obscuridad para prever las condiciones de alta humedad, mientras se enfrían las muestras con el aire o con un rociado de agua.

Los efectos de los tres tipos de contaminantes gaseosos más comunes, ozono, dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno, así como otros gases, pueden ser determinados en presencia o ausencia de radiación. Para este último los materiales son expuestos para monitorear la concentración de gases contaminantes bajo un flujo dinámico en una cabina en la cual la temperatura y humedad son controladas.

CAPITULO VI

RESULTADOS

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como se hace mención en el primer capítulo, una pintura esta constituida por una gran variedad de compuestos químicos, mismos que pueden contribuir, junto con los factores atmosfericos, a su degradación.

Partiendo de los problemas que en la actualidad presenta este tipo de pinturas, que se utiliza para recubrir y decorar muebles de madera, se deduce que los factores ambientales como son: la luz solar, la humedad y la temperatura, contribuyen al amarillamiento de dicha pintura. Es por ello que se pretende simular las condiciones ambientales, correspondiente a un período largo de tiempo, mediante una cámara de intemperismo, tambien conocida como intemperómetro. Este nos permite fijar estas condiciones y obtener resultados en un tiempo muy corto.

Por esta razón y para poder encontrar con mayor facilidad la especie química responsable del fenómeno de amarillamiento, fue necesario analizar en forma aislada los principales componentes de nuestra pintura. Para este fin, se siguió el siguiente procedimiento.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

SELECCIÓN DE MUESTRAS

a) Muestra de sustancias puras.

- Nitrocelulosa de medio segundo
- Nitrocelulosa de 1000 a 1500 segundos
- Resina Maleica
- Dióxido de Titanio

b) Muestras de mezclas

- Nitrocelulosa de 0.5 seg. Pigmento y disolventes
- Nitrocelulosa de 0.5 seg. Resina Maleica y disolventes
- Nitrocelulosa de 0.5 seg. Resina Maleica, pigmento y disolventes
- Pintura completa

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- 1.- Preparar una serie de placas de madera y vidrio con las medidas establecidas para el interperómetro (14 * 7 * 0.3 cm).
- 2.- Aplicar una capa gruesa de cada una de las muestras tanto en vidrio como en madera.
- 3.- Dejar las placas mínimo por 24 horas, para un secado completo.
- 4.- Introducir las placas dentro de la cámara de interperismo.

- 5.- Fijar las condiciones de prueba en el intemperómetro (50 % de humedad, 45 °C en el día y 35 °C por la noche y radiación U.V. entre 280 y 320 nm.
- 6.- Dejar las muestras durante un período de 144 horas, equivalente a 3 meses aproximadamente.
- 7.- Sacar las muestras del intemperómetro.
- 8.- Raspar cuidadosamente la capa de recubrimiento para su análisis en el espectrofotometro de I.R.
- 9.- Obtener los espectros correspondientes.
- 10.- Finalmente se preparan muestras de nitrocelulosa y mezcla de nitrocelulosa ,pigmento y disolventes mezclados con ácido fosfórico al 0.2 porciento en peso, y se procede de la misma manera que con las demas muestras.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

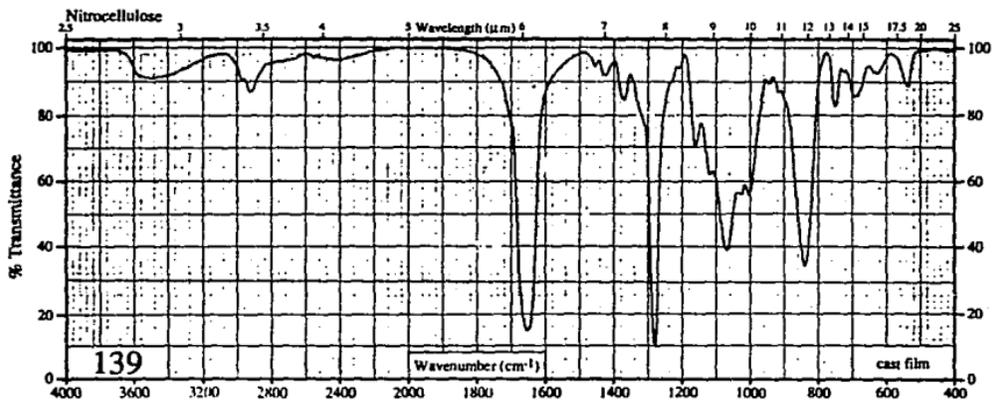
Para la espectroscopía de infrarrojo se trabajó con un espectrofotómetro de infrarrojo FTIR Perkin Helmer modelo 1600, utilizando para el análisis de las muestras los métodos de pastilla y película.

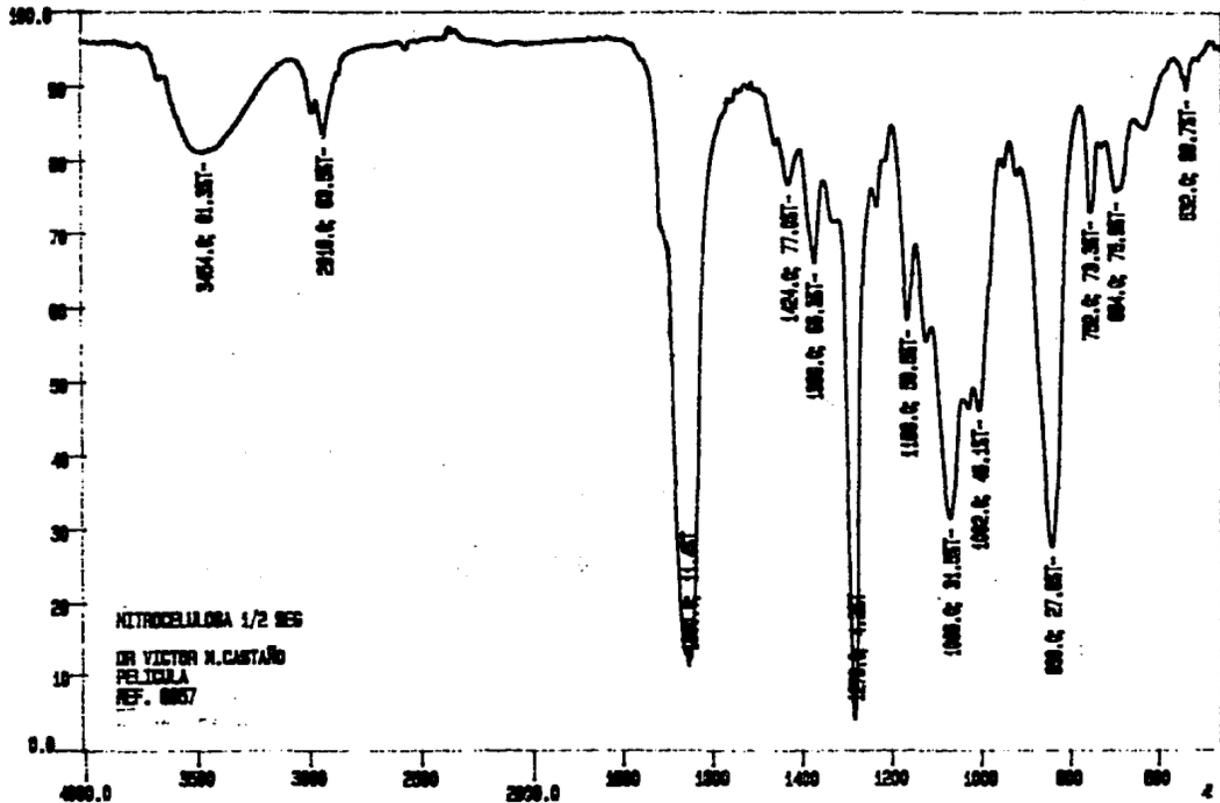
INTEMPERISMO ACELERADO EQUIPO Y METODO DE PRUEBA

El equipo de prueba fue un intemperómetro modelo QUV de The Panel Company con luz ultravioleta y control de humedad, programado en ciclos de 16 hrs. de día y 8 hrs. de noche, las lámparas usadas son tipo QUV, que irradian luz ultravioleta entre 280 y 320 nanómetros.

Las primeras muestras estuvieron expuestas 144 hrs. bajo condiciones de humedad relativa (H:R: de 50 %). La temperatura de prueba en ciclo de día fue de 45 °C y durante la noche de 35 °C.

Considerando al tiempo como una de nuestras variables importantes se introdujeron al interperómetro un segundo grupo de muestras con iguales características que las primeras, pero con la diferencia en el tiempo de exposición el cual fue de 200 hrs., bajo condiciones de humedad relativa de saturación (H:R:100 %). Las condiciones de temperatura de prueba fueron iguales a las anteriores.





Espectro de IR de Nitrocelulosa pura

Absorciones en:

3452 cm^{-1} : Vibración de alargamiento para alcohol asociado, la característica es una banda intensa y ancha

2918 cm^{-1} : Absorción por alargamiento del enlace C - H con hibridación Sp^3

1650 y 1278 cm^{-1} : vib de alargamiento del grupo R-ON O₂, simétrico y asimétrico respectivamente

1424 cm^{-1} : Absorción por la vibración de alargamiento del grupo O - C - O

1368 cm^{-1} : absorción por vibración de alargamiento del grupo N O₃-

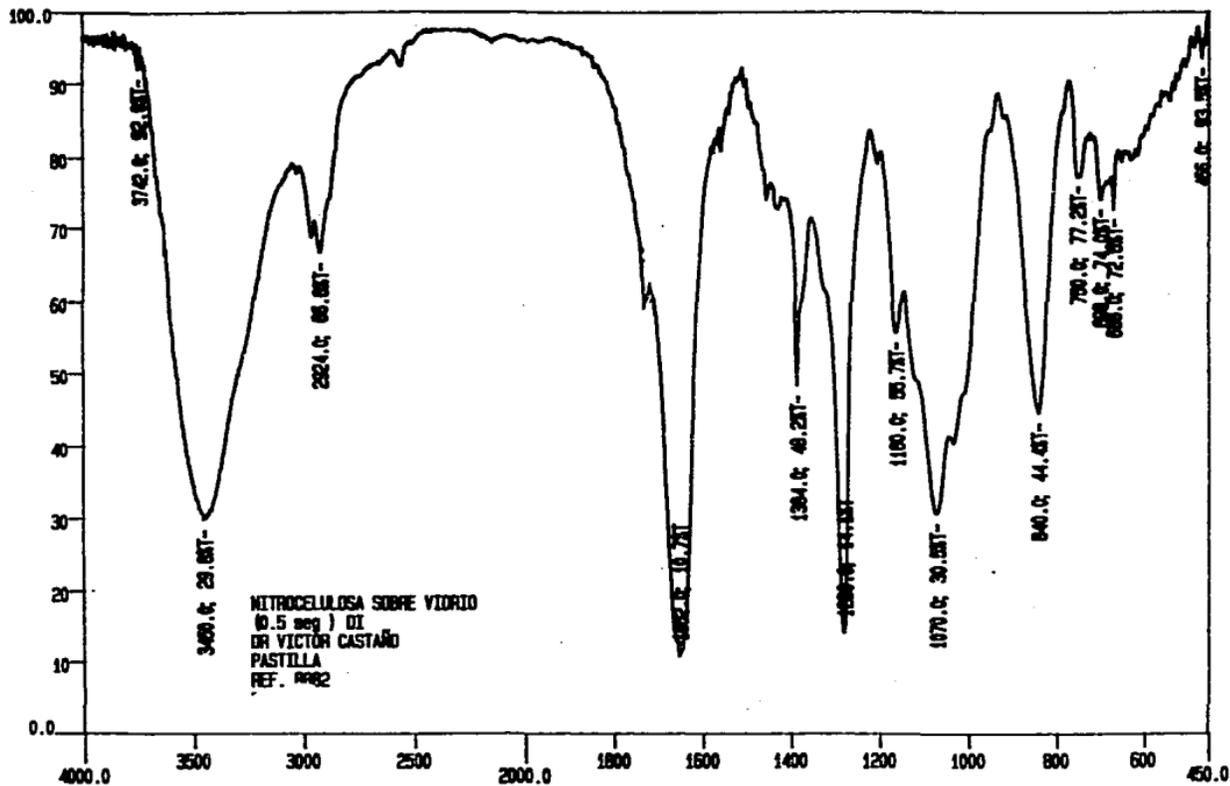
1160, 1066 y 1002 cm^{-1} : Absorción por vibración de estiramiento del enlace C - O del grupo éster, aparecen dos o más bandas, una más fuerte que las otras

838 cm^{-1} : Absorción por la vibración de alargamiento del enlace N - O

752 cm^{-1} : Absorción por la vibración de deformación del enlace N - O (flexión fuera del plano)

532 cm^{-1} : Absorción por la vibración de flexión fuera del plano del enlace C - OH

IT



Espectro de IR de Nitrocelulosa sobre vidrio degradada con intemperismo (DI)

Absorciones en:

3450 cm^{-1} : Vibración de alargamiento para alcohol asociado, la característica es una banda intensa y ancha

2924 cm^{-1} : Absorción por alargamiento del enlace C - H con hibridación Sp^3

1704 cm^{-1} : Absorción por vibración de alargamiento de los enlaces del grupo R - CO OH

1652 y 1280 cm^{-1} : vib de alargamiento del grupo R-O-NO₂, simétrico y asimétrico respectivamente

1384 cm^{-1} : absorción por vibración de alargamiento del grupo NO₃-

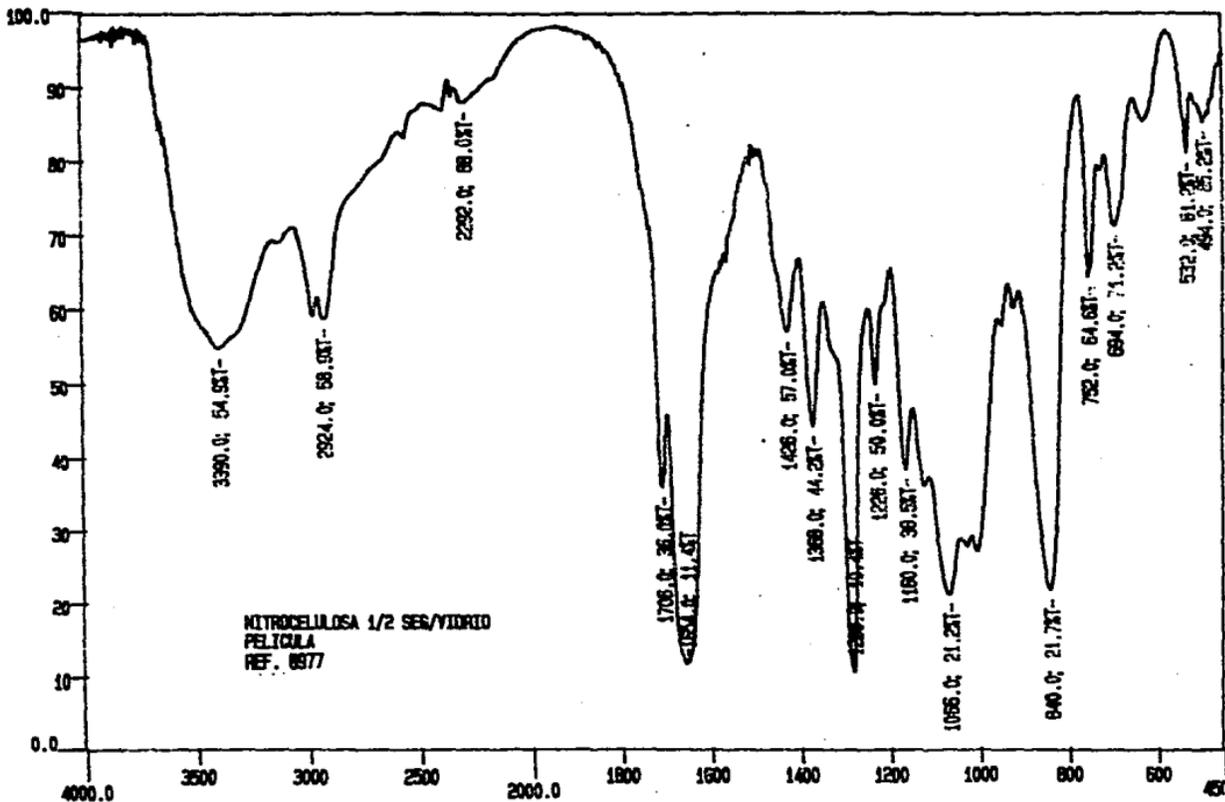
1160, 1070 y 1002 cm^{-1} : Absorción por vibración de estiramiento del enlace C - O del grupo éster, aparecen dos o más bandas, una más fuerte que las otras

824 cm^{-1} : Absorción por la vibración de alargamiento del enlace N - O

750 cm^{-1} : Absorción por la vibración de deformación del enlace N - O (flexión fuera del plano)

532 cm^{-1} : Absorción por la vibración de flexión fuera del plano del enlace C - OH

51



Espectro de IR de Nitrocelulosa sobre vidrio degradada con intemperismo (DIH)

Absorciones en:

3390 cm^{-1} : Vibración de alargamiento para alcohol asociado, la característica es una banda intensa y ancha

2924 cm^{-1} : Absorción por alargamiento del enlace C - H con hibridación Sp^3

1706 cm^{-1} : Absorción por vibración de alargamiento de los enlaces del grupo R - CO OH

1654 y 1280 cm^{-1} : vib de alargamiento del grupo R-O-NO₂, simétrico y asimétrico respectivamente

1426 cm^{-1} : Absorción por la vibración de alargamiento del grupo O - C - O

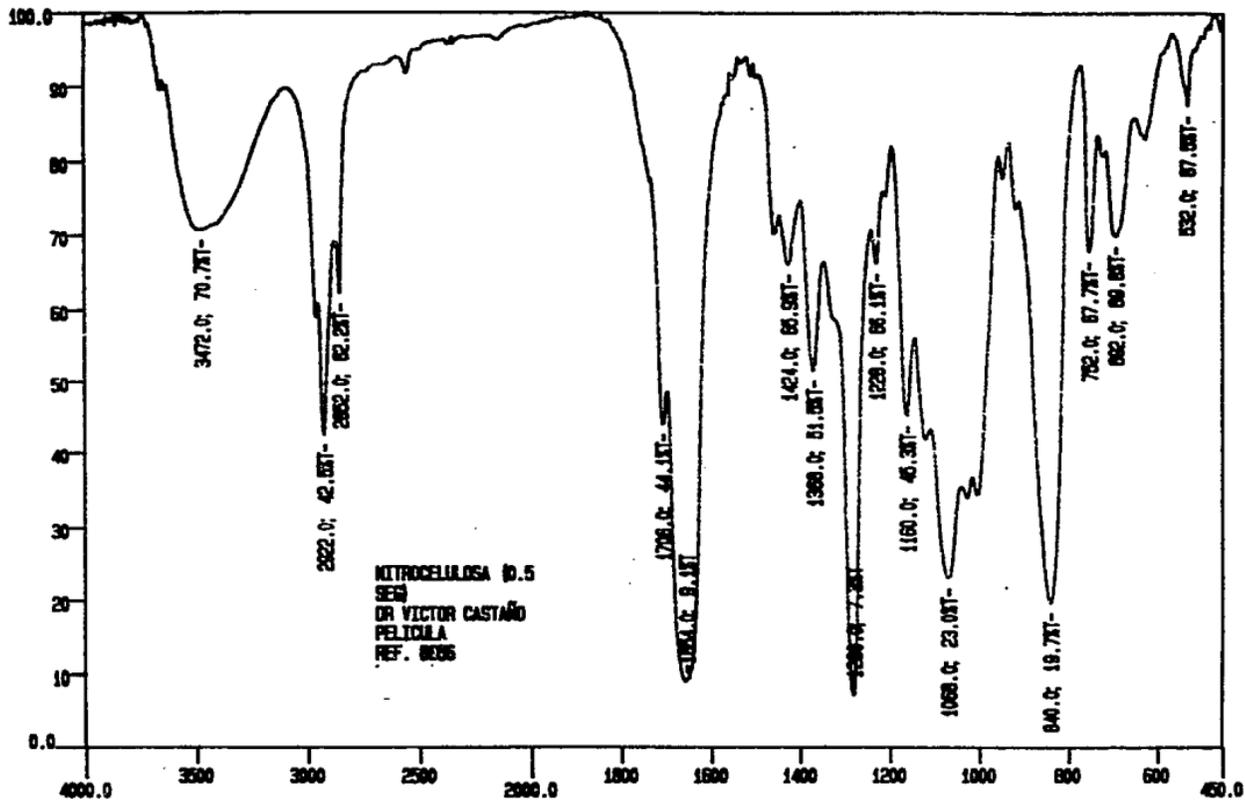
1368 cm^{-1} : absorción por vibración de alargamiento del grupo NO₃-

1160,1066 y 1002 cm^{-1} : Absorción por vibración de estiramiento del enlace C - O del grupo éster, aparecen dos o más bandas, una más fuerte que las otras

840 cm^{-1} : Absorción por la vibración de alargamiento del enlace N - O

752 cm^{-1} : Absorción por la vibración de deformación del enlace N - O (flexión fuera del plano)

532 cm^{-1} : Absorción por la vibración de flexión fuera del plano del enlace C - OH



Espectro de IR de Nitrocelulosa sobre madera degradada con intemperismo (DIH)

Absorciones en:

3472 cm^{-1} : Vibración de alargamiento para alcohol asociado, la característica es una banda intensa y ancha

2922 cm^{-1} : Absorción por alargamiento del enlace C - H con hibridación Sp^3

1706 cm^{-1} : Absorción por vibración de alargamiento de los enlaces del grupo R - COOH

1654 y 1280 cm^{-1} : vib de alargamiento del grupo-R-O-N O₂, simétrico y asimétrico respectivamente

1424 cm^{-1} : Absorción por la vibración de alargamiento del grupo O - C - O

1368 cm^{-1} : absorción por vibración de alargamiento del grupo NO₃-

1160,1068 y 1000 cm^{-1} : Absorción por vibración de estiramiento del enlace C - O del grupo éster, aparecen dos o más bandas, una más fuerte que las otras

840 cm^{-1} : Absorción por la vibración de alargamiento del enlace N - O

752 cm^{-1} : Absorción por la vibración de deformación del enlace N - O (flexión fuera del plano)

532 cm^{-1} : Absorción por la vibración de flexión fuera del plano del enlace C - OH

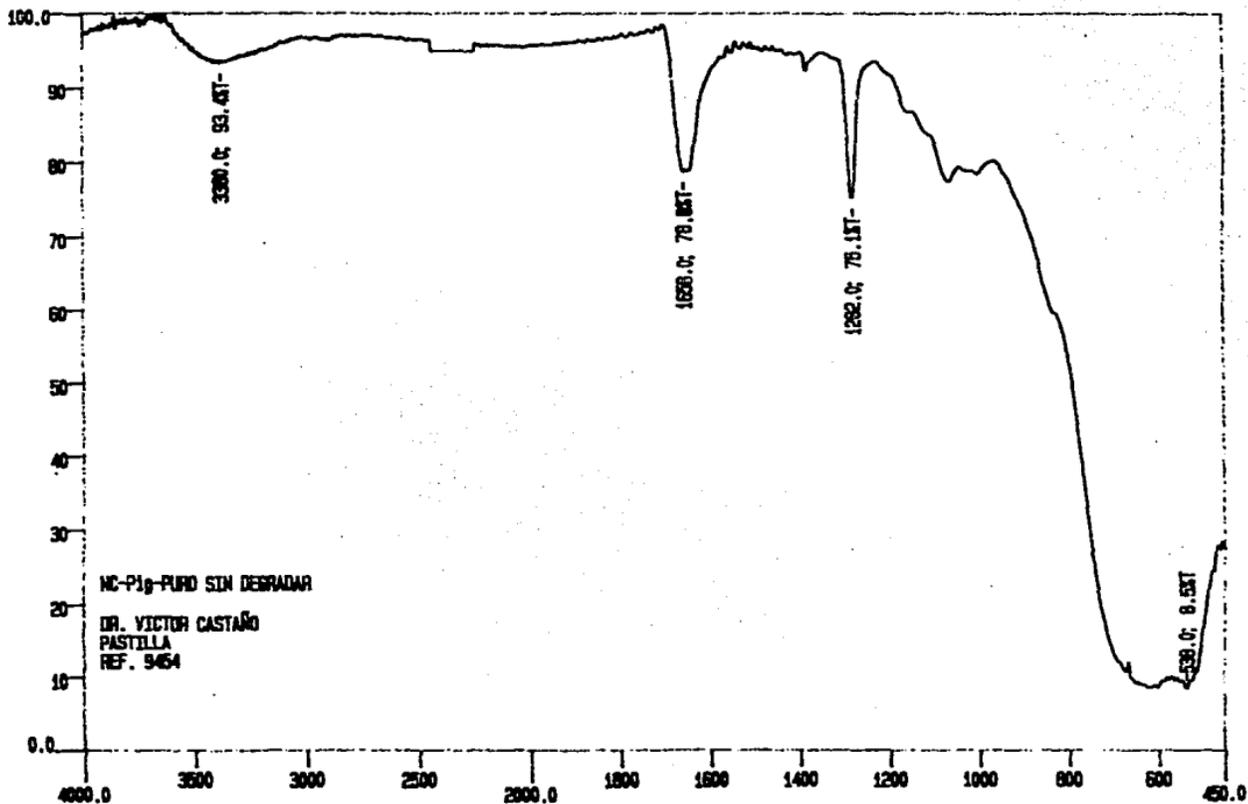
Análisis de la nitrocelulosa pura

La absorción a una frecuencia de 1704 cm^{-1} , corresponde a la absorción de un grupo carboxilo, este aparece cuando la nitrocelulosa se degrada y su intensidad incrementa al sométersela a condiciones de humedad más severas con un tiempo de exposición mayor. Esta se debe a la degradación hidrolítica de la nitrocelulosa.

La absorción a una frecuencia entre 1340 y 1410 cm^{-1} muestra la presencia del radical libre NO_3^- en la nitrocelulosa sin degradar, debido a una pequeña cantidad de ácido nítrico remanente del proceso de nitración, misma que se incrementa de manera notable en la nitrocelulosa degradada, en forma proporcional a la humedad. Este incremento se debe a al hidrólisis de la nitrocelulosa, la cual origina la formación del ácido nítrico.

El notable incremento en la intensidad de la banda de absorción a la frecuencia de 3000 a 3500 cm^{-1} , la cual corresponde al grupo de un alcohol asociado, se debe al incremento de la cantidad de estos grupos, por la formación de nuevos alcoholes, producto de la ruptura de la cadena celulósica.

BT



CM-1

Espectro de IR de la mezcla de Nitrocelulosa y pigmento sin degradar.

Absorciones en:

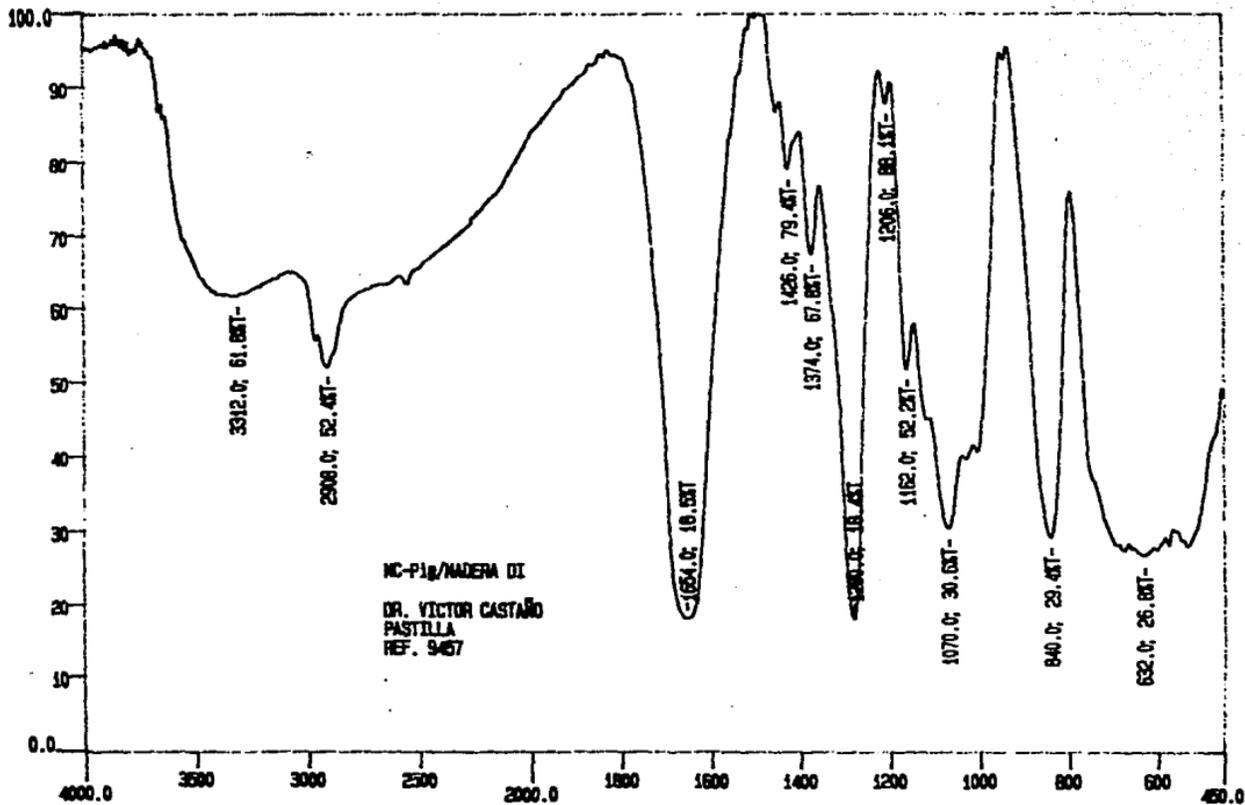
3380 cm^{-1} : Vibración de alargamiento para alcohol asociado, la característica es una banda intensa y ancha

1658 y 1282 cm^{-1} : vib de alargamiento del grupo R-O-NO₂, simétrico y asimétrico respectivamente

1072 cm^{-1} : Absorción por vibración de estiramiento del enlace C-O del grupo éster, aparecen dos o más bandas, una más fuerte que las otras

632 cm^{-1} : banda de absorción por la vibración del dióxido de Titanio

KT



Espectro de IR de la mezcla de Nitrocelulosa y pigmento sobre madera degradada con intemperismo (DI)

Absorciones en:

3312 cm^{-1} : Vibración de alargamiento para alcohol asociado, la característica es una banda intensa y ancha

2908 cm^{-1} : Absorción por alargamiento del enlace C - H con hibridación Sp^3

1654 y 1280 cm^{-1} : vib de alargamiento del grupo R-O-NO₂, simétrico y asimétrico respectivamente

1426 cm^{-1} : Absorción por la vibración de alargamiento del grupo O - C - O

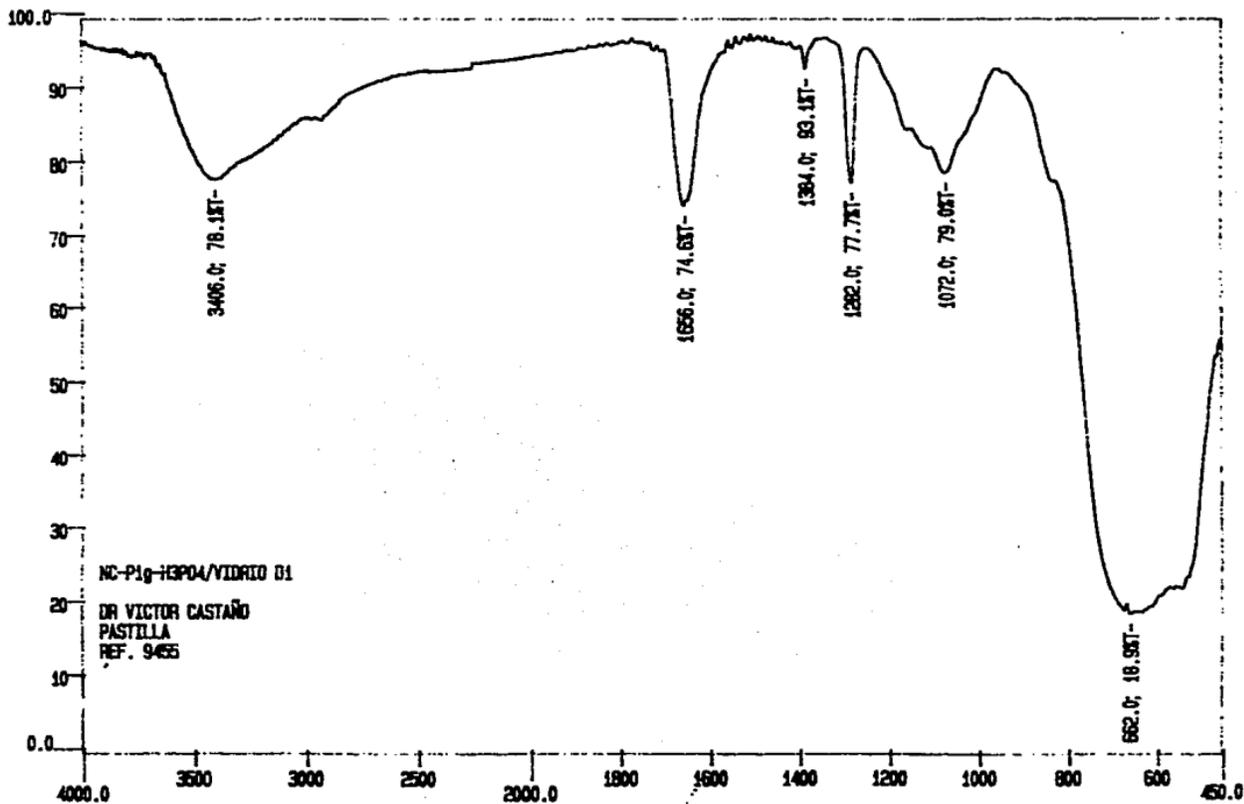
1374 cm^{-1} : absorción por vibración de alargamiento del grupo NO₃-

1162,1070 y 1002 cm^{-1} : Absorción por vibración de estiramiento del enlace C - O del grupo éster, aparecen dos o más bandas, una más fuerte que las otras

840 cm^{-1} : Absorción por la vibración de alargamiento del enlace N - O

532 cm^{-1} : banda de absorción por la vibración del dióxido de Titanio

KT



NC-P1g-HEP04/VIDRIO D1

DR VICTOR CASTAÑO
PASTILLA
REF. 9455

Espectro de IR de la mezcla de Nitrocelulosa, Acido fosforico y pigmento sobre vidrio, degradado con intemperismo (DI)

Absorciones en:

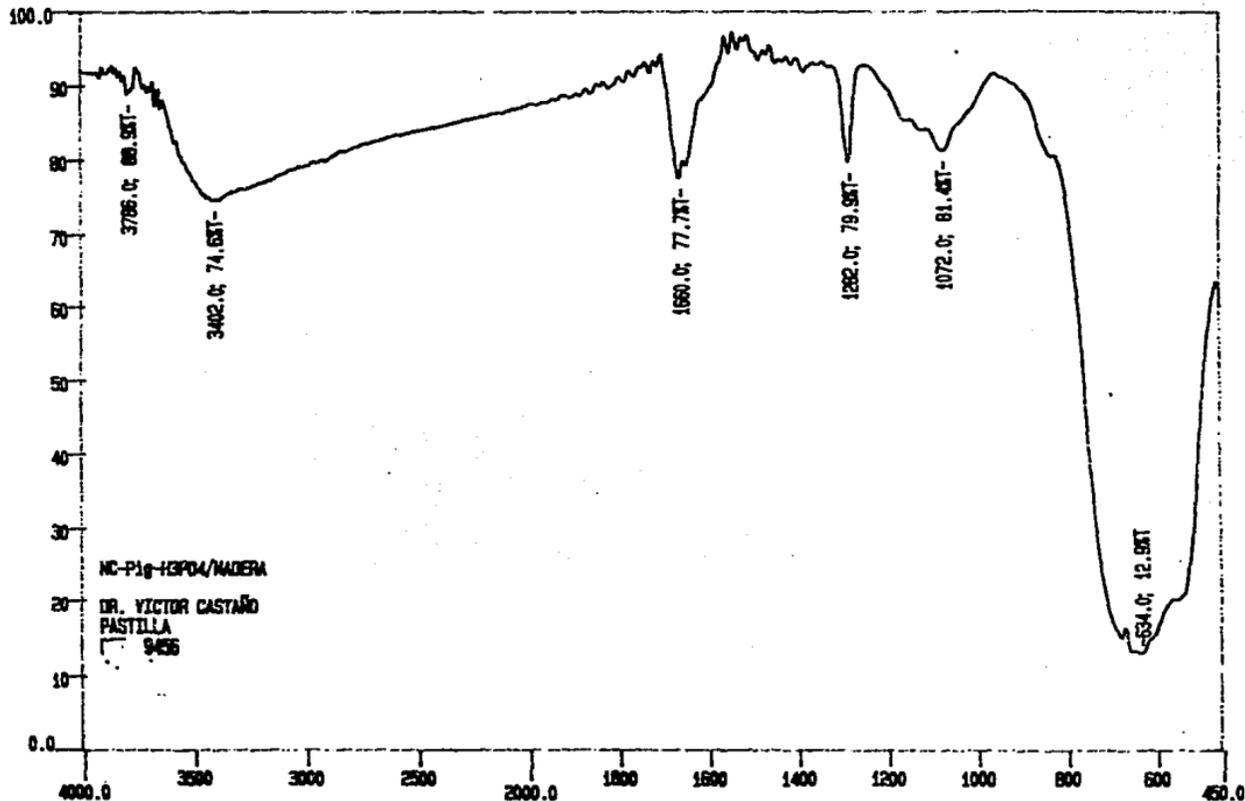
3406 cm^{-1} : Vibración de alargamiento para alcohol asociado, la característica es una banda intensa y ancha

1656 y 1282 cm^{-1} : vib de alargamiento del grupo R - O - N O₂, simetrico y asimetrico respectivamente

1072 cm^{-1} : Absorción por vibración de estiramiento del enlace C - O del grupo éster, aparecen dos o más bandas, una más fuerte que las otras

632 cm^{-1} : banda de absorción por la vibración del dióxido de Titanio

KT



CH-1

Espectro de IR de la mezcla de Nitrocelulosa, Acido fosforico y pigmento sobre madera, degradado con intemperismo (DI)

Absorciones en:

3402 cm^{-1} : Vibración de alargamiento para alcohol asociado, la característica es una banda intensa y ancha

1656 y 1282 cm^{-1} : vib de alargamiento del grupo R - ON O₂, simétrico y asimétrico respectivamente

1072 cm^{-1} : Absorción por vibración de estiramiento del enlace C - O del grupo éster, aparecen dos o más bandas, una más fuerte que las otras

634 cm^{-1} : banda de absorción por la vibración del dióxido de Titanio

Análisis de las muestras de mezclas de Nitrocelulosa y pigmento

La presencia del pigmento, el cual tiene una muy fuerte absorción, no permite observar todas las bandas de los grupos presentes, es decir, las señales de los grupos como CH₂, los iones inorgánicos y otras señales débiles son tan pequeñas que no se alcanzan a ver, o son enmascaradas por la señal mayor.

Los espectros de las muestras de la nitrocelulosa con pigmento a las cuales se les agrego el ácido fosfórico para estabilizarlas, son similares a la muestra patrón de nitrocelulosa más pigmento puros. Mientras que las muestras no tratadas con el ácido, presentan una banda de absorción correspondiente a un grupo carboxílico, producto de la descomposición de la nitrocelulosa.

El análisis de esta muestra se dificulta por la presencia de la banda de absorción del dióxido de titanio, lo cual origina la desaparición de las señales de los grupos funcionales presentes. Por esta razón, lo mejor es hacer el análisis sobre los espectros de nitrocelulosa sin pigmento, ya que sabemos que es la nitrocelulosa la que se degrada.

DISCUSION

Los ésteres compuestos de la fórmula general $R - O - R$, $Ar - O - R$, y $Ar - O - Ar$. En nuestro caso $R - O - R$, donde R es un éter cíclico. La mayoría de los éteres cíclicos son iguales a los éteres lineales, la química de la unión es esencialmente la misma, forme parte de una cadena abierta o de un anillo alifático.

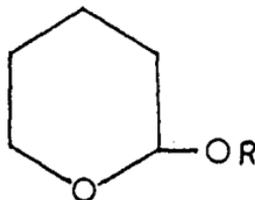


figura 1 éter tetrahidropironilico (THP éter)

Como otros éteres un éter THP (ver figura 1) es resistente a las bases y a muchos otros reactivos pero es atacado (escindido) por los ácidos. Un éter THP se escinde con mucha facilidad mediante un ácido acuoso diluido, de acuerdo con la siguiente reacción:



Dado que la molécula de nitrocelulosa tiene una estructura similar a un THP éter, su comportamiento debe muy parecido.

La hidrólisis de la nitrocelulosa se origina por la humedad del medio ambiente en este caso, y es catalizada por un medio ácido diluido, lo cual provoca el rompimiento de la cadena principal, iniciando con esto la degradación del polímero. En este caso el medio ácido lo establece la presencia de trazas de ácido nítrico remanente del proceso de nitación de la nitrocelulosa. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

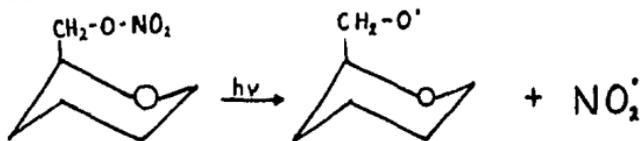


Se regeneran los alcoholes y depolimeriza la nitrocelulosa, de aquí la formación de nitrocelulosas modificadas como producto de reacción.

Los alcoholes productos de esta reacción, los cuales presentan un equilibrio tautomérico ceto-enol, son los responsables de la presencia de la banda de absorción en el espectro de infrarrojo correspondiente al enlace C - O del éster formado por la estructura tautomérica ceto, en la frecuencia de 1000 - 1200 cm^{-1} .

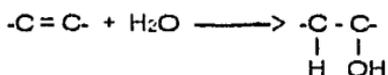
La inestabilidad de la nitrocelulosa se puede atribuir también a su sensibilidad ante la luz ultravioleta; las energías de los enlaces son: N - O 163 kJ/mol, C - C 347 kJ/mol, C = O 360 kJ/mol y C - H 314 kJ/mol. Lo cual nos indica que el enlace N - O es el más susceptible de romperse para dar como resultado la liberación de dióxido de nitrógeno.

El rompimiento de la molécula por hidrólisis y por fotodegradación se dan simultáneamente, dando como productos principales el ácido nítrico y el dióxido de nitrógeno respectivamente, los cuales son los responsables de la coloración amarillenta en la nitrocelulosa degradada, podemos suponer que el rompimiento del enlace O - N es vía radicales libres.



La aparición de una banda de absorción a una frecuencia de 1700 a 1725 cm^{-1} , corresponde a un grupo carbonilo C = O, procedente del equilibrio ceto-enol de los alcoholes presentes, esta banda se intensifica a medida que se incrementa la degradación, que como ya se dijo es producto de la hidrólisis.

La intensidad de la banda de absorción característica de grupo NO₃⁻ depende del grado de descomposición de la nitrocelulosa y es el resultado del rompimiento del enlace C - ONO₂, en el cual el grupo O-NO₂ se lleva el par de electrones, formando el NO₃⁻ presente con mayor intensidad en la nitrocelulosa degradada, dejando una carga positiva en el carbono, la cual se estabiliza liberando un protón y formando un doble enlace, mismo que en presencia de un medio ácido y húmedo se hidrata para formar un alcohol.



La formación de todos estos alcoholes, es la causa de que la banda de absorción característica del grupo OH asociado incrementa considerablemente a medida que la nitrocelulosa se degrada.

Por lo antes mencionado nos damos cuenta que la nitrocelulosa y en particular sus productos de descomposición son los responsables del amarillamiento de nuestra pintura estudiada.

En los espectros correspondientes a la mezcla de nitrocelulosa, pigmento y disolventes, se observa un incremento en la intensidad de la banda de absorción correspondiente al enlace de un alcohol asociado, a medida que se incrementa la

descomposición. Además de un incremento ligero en la banda de absorción del enlace C - O en 1000 a 1200 cm^{-1}). Por el mismo motivo; el color amarillento en la pintura se puede explicar con la presencia de la banda de absorción característica del NO_3^- (en 1374 cm^{-1}), en dichos espectros.

Para evitar este amarillamiento la literatura especializada menciona que con la adición de ácido fosfórico, cítrico o tartárico, así como de urea, carbonato de sodio o alcohol amílico se consigue una estabilización de la nitrocelulosa.

Al hacer pruebas variando las concentraciones de todos ellos el único que proporcionó estabilidad en la nitrocelulosa fue el ácido fosfórico. Encontramos que a concentraciones altas no se obtienen resultados satisfactorios, pero, utilizando concentraciones dentro de un rango de 0.01 y 0.2 por ciento en peso los resultados mejoran notablemente, es decir, las placas cubiertas con la mezcla de nitrocelulosa, ácido fosfórico, pigmento y disolventes, sometidas a las mismas condiciones de humedad, radiación ultravioleta, temperatura y tiempo de exposición, no presentaron degradación visible como las que no tienen este estabilizador.

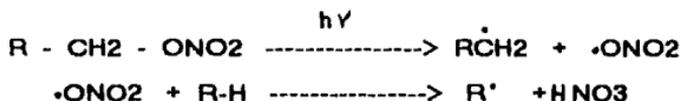
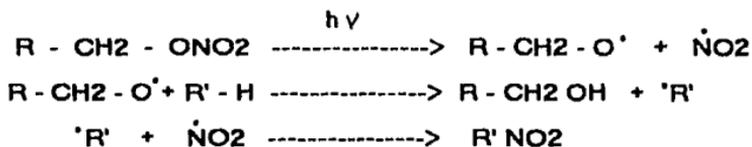
Con esto se observa una disminución en el efecto de descomposición. Es importante mencionar que si se excede la concentración el efecto resulta contraproducente, debido a que

se favorece la hidrólisis por un medio excesivamente ácido, y con esto se produce la degradación.

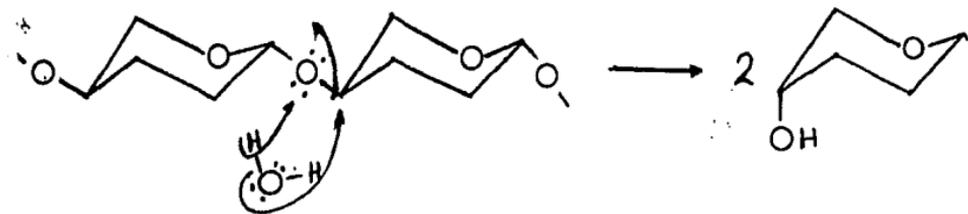
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

-Despues de someter a condiciones de intemperismo los componentes principales de la pintura, así como a esta misma, encontramos una vez analizados sus espectros respectivos que es la nitrocelulosa la responsable de la degradación de la pintura, la cual se manifiesta por un color amarillento que se presenta al transcurrir un período corto de tiempo. Esto se debe a la acción prolongada de la luz solar y las radiaciones de alta energía, que provocan la ruptura de los grupos nitro, de acuerdo a las siguientes reacciones de fotólisis:



Así también, se presenta simultáneamente la degradación hidrolítica la cual provoca la depolimerización, esta se representa con la siguiente reacción:



- Los principales productos de descomposición de la nitrocelulosa que nos dan el color amarillento, son los grupos carbonilo que se forman durante la reacción de hidrólisis y que se encuentran presentes en los espectros de infrarrojo, además los óxidos de nitrógeno generados tanto por descomposición hidrolítica y fotodegradación también contribuyen a este fenómeno.

- El pigmento de dióxido de titanio, no es capaz de absorber la luz ultravioleta en su totalidad, ya que la degradación se presenta aun en la presencia de éste. Es por ello que fue necesaria la intervención de un estabilizador adecuado para este tipo de pinturas. El ácido fosfórico a concentraciones bajas, que van de 0.01 a 0.2 por ciento en peso, permite disminuir notablemente la pérdida del color original de la pintura.

Consideramos que la función del ácido fosfórico dentro del mecanismo de la degradación, es la de reaccionar con los grupos OH- que se encuentran presentes en la molécula, para dar origen a un ión fosfato y agua, el ión fosfato cargado negativamente reaccionaría con el carbocatión que se forma durante la hidrólisis, dando como producto un éster fosfórico estable, con lo cual se reduce la probabilidad de formación de grupos carbonilos, que son el producto de un equilibrio ceto-enólico.

-Es importante mencionar que el recubrimiento aplicado sobre un sustrato de vidrio al ser degradado en el intemperómetro, muestra la presencia de los grupos nitro, iones nitrato y grupos carbonilo, los cuales son productos de la descomposición, y sin embargo, el amarillamiento no se detecta a simple vista como en el caso de las muestras sobre madera. Esto nos lleva a

concluir que el sustrato no interviene químicamente en el proceso de degradación, sino que ésta se lleva a cabo en la película, y el amarillamiento es un problema óptico.

-La técnica instrumental de espectroscopía de infrarrojo nos ayudo a determinar los principales grupos funcionales que intervienen en el proceso de degradación. Sin embargo, con esta técnica de análisis no es posible hacer un estudio cuantitativo y por lo tanto no podemos determinar el grado de descomposición de la nitrocelulosa.

-El intemperómetro es el medio más eficiente, para simular y controlar las condiciones ambientales, acortando el tiempo de prueba.

-Independientemente de los resultados obtenidos, una de las aportaciones importantes que esta implícita en este trabajo, fue el reconocer la importancia de dar una interpretación correcta de los espectros de infrarrojo.

PROPUESTA

De acuerdo con los resultados obtenidos, consideramos que independientemente del ácido fosfórico, para evitar el amarillamiento podría aplicarse una capa de recubrimiento o "primer" anterior a la pintura, para disminuir el color amarillento que se presenta en este tipo de recubrimientos. En estudios recientes se han encontrado aditivos de silicona, los cuales ayudan a eliminar los problemas ocasionados por la luz ultravioleta y radiaciones de alta energía, además de mejorar las propiedades de adhesión. Esto podría ser otra alternativa para la estabilización de la nitrocelulosa. Pero, esto requiere un estudio más profundo.

REFERENCIAS

BIBLIOGRAFIA

DOUGLAS, Miles Frank, "Cellulose Nitrate". Intercience Publishers Inc.

WINCHESTER, C. M., "Water-Borne Nitrocellulose Wood Laquer With Lower VOC", Journal of Coating Technology, Vol. 63 No. 803, New Orleans, 1991, 47-53.

MAROLD, F. Maag, "Low-VOC Water-Borne Coatings for Wood Based on Nitrocellulose-Acrylic Latex", Jr. Proc. Water-Borne Higer-solid, Vol. 19, New Orleans, 1992, 239-57.

CLIFFORT, J. C., "Spectral Analisis of Organic Compouds", 2da. edición, Minneapolis, 1972.

TURNER, G.P.A., "Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology", 3ra. edición, London, 1988.

WINCHESTER, C.M., "Waterborner Nitrocellulose Laquers Emulciones for Wood" . U.S.A. PATENT, 0494607A1, (Jul.8,1992).

AHMED, Syed Mahmood, "Waterborner Nitrocellulose/Acrylic Emulcion" U.S.A. PATENT, 0494607A1, (July,15,1992).

SCHIRMANN, Pater and DEXTER, Martin, "Light and Heat Stabilizers for Coatings",Coba-Geigy Corporation, New York, 1990.

EDGE M. and ALLEN N.S., "Mechanism of deterioration in Cellulosa Nitrate base Archival Cinematograph Film",Eur. Polym J., VOL. 26 No.6 Great Britain, 1990, 623-630.

ADAMS, Reg."El TiO hacia el 2002", AETEPA, E spañ,1992.

SNAPE ,Usine de Bergerac, "Quimica de la Nitrocelulosa", Francia, 1988.

HERMAN, F. Marck, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 11, Interscience Publihed.

HERCULES, Incorporated, "solution viscosities and film properties".(1980).

WLTERBST, Hunger K, "Industrial Organic Pigments".

FRAUNHOFER, Vol J. A., "Protective Paint Coatings for Metals".

Portulc # 3a

- 1" Test Metod for Oil Absortion of Pigment by Spatula rub-out" P 281-84 Vol 06.02, Annual book of ASTM USA, 1989
- 2" Test Metods for Blending of pigment." Vol. 06.02 Annual Books of ASTM USA, 1989.
- 3 Blanco, M. A., Sanchez Rol. " Tecnología de Pinturas y Recubrimientos Orgánicos" Vol. I Editorial Química de México, 1974.
- 4 Blanco, M. A., Sanchez Rol. "Tecnología de pinturas y Recubrimientos Orgánicos" Vol I, Editorial Química México, 1974.
- 5 Calbo, L. J. "handbook off Coating Adding Additives", Marcel Dekker ing. N. Y., 1989.
- 6 Miriam R.Estevez G. " Estudio comparativo de técnicas de caracterización de disolventes industriales" (tésis) 1993.
- 7 " European Coating Journal" 11/92 Pág. 763.
- 8 Kenyon, W. O. and Gray, H. LeB., "J. Am. Chem. Soc.", 58, 1422 (1936).
- 9 Farmer, R. C. " J. Chem. Soc.", 117, 806 (1920).
- 10 Isler, J. and Fleiger, D. in " Cellulose and Its Derivatives", (Eds, J. F. Kennedy, G. D. Phillips, D. J. Wedlock and P. A. Williams), John Willey & Sons, (1985) ch. 29, p. 329/336.