



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

**COPOLIMERIZACION DE CROMOROS  
LUMINISCENTES Y RESINAS ACRILICAS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A

**JUANA LIZBETH ALVARADO MOTA**



MEXICO, D.F.

The coat of arms of the Faculty of Chemistry, featuring a central figure within a shield, surrounded by a decorative border.

**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA**

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Marco Antonio Uresti Maldonado

Vocal: Eduardo Marambio Dennett

Secretario: Dmitri Likhatchev

1er. Suplente: Minerva Tellez Ortiz

2do. Suplente: Eduardo Vivaldo Lima

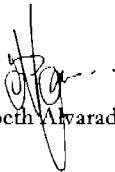
Instituto de Investigación en Materiales, UNAM - Centro de Investigación en Polímeros, COMEX



Asesor: Dmitri Likhatchev




Supervisor técnico: Federico Román G.



Sustentante: Juana Lizbeth Alvarado Mota

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD  
Yo, el suscrito, declaro que el contenido de este documento es fiel y veraz, y que no ha sido alterado en forma alguna.

Juana Lizbeth  
Alvarado Mota  
27 mayo 2004  


“La imaginación no nos finge otro mundo,  
nos revela el sentido de éste y nos llama a la vida.”

## Agradecimientos

Luego de un total de trabajo de un año, en medio de otras tareas y múltiples contratiempos, doy fin a mi trabajo de tesis, y sé que lo que logré no lo habría hecho sin la ayuda de muchos amigos, familiares e instituciones.

Empezaré por expresar mi gratitud a la magnánima **Universidad Nacional Autónoma de México**, que albergó y formó mi intelecto y espíritu durante estos últimos años. Así mismo, agradezco, al **Instituto de Investigación en Materiales** por poner a mi disposición todos los recursos necesarios para el desarrollo de esta tesis, principalmente al Dr. Dmitri Likatchev quien fungió como asesor de esta misma y a su HPPRG en especial a Alberto y a Nelson con quien compartí experiencias e ideas para este trabajo. Al **Centro de Investigación en Polímeros**, al Dr. Fernando G., al M. en C. Federico R (asesor técnico de este trabajo) y a todos y cada uno de los miembros de este centro que participaron en la investigación y experimentación de esto, mil gracias. Mis agradecimientos al Dr. Marambio y al Dr. Uresti que colaboraron en la corrección de el trabajo escrito y a la M. en C. Imelda por sus consejos en el servicio social.

**Esta tesis, como muchas otras cosas en mi vida, difícilmente habría podido llevarse a cabo sin las enseñanzas, ayuda, ánimo, paciencia y tolerancia que, Leticia y Martín, mis padres me han brindado toda mi vida. Gracias.**

Así mismo, he obtenido beneficios y grandes consejos de un número tan enorme de amigos, colegas y críticos desinteresados de la Facultad de Química, que no puedo alcanzar a manifestarles mi agradecimientos a todos. Gracias por los días y noches de esparcimiento, que en su momento, rompieron la tensión acumulada del estudio y/o trabajo. En especial, gracias, Norma, Fernando y Yasser por su amistad desde el 98.

Aunque ajenos a esta empresa, agradezco a mis familiares por ser un aliciente en mi formación profesional y personal. Evelin y Jonathan, esperaré con paciencia verme nombrada en sus agradecimientos de titulación. Gracias Luis, por crecer y cambiar juntos durante estos últimos 7 años, gracias por todo, TT.

## Índice

<u>Resumen</u> .....	1
<u>Capítulo 1.- Introducción</u> .....	3
1.1.- Objetivos y metas.....	5
 <u>Capítulo 2.- Antecedentes</u>	
2.1.- Cromóforos tipo perinonas .....	6
2.1.1.- Antecedentes de la síntesis de Perinonas .....	8
2.1.1.1.- Síntesis a baja temperatura .....	9
2.2.- Caracterización de cromóforos y polímeros .....	14
2.2.1.- Métodos espectroscópicos .....	14
2.2.1.1.- Espectroscopía Infrarrojo .....	15
2.2.1.2.- Espectroscopía UV-Vis .....	16
2.2.1.3.- Ley de Beer .....	17
2.2.1.4.- Luminiscencia .....	18
2.2.2.- Cromatografía de Permeación en Gel .....	20
2.2.3.- Calorimetría Diferencial de Barrido.....	21
2.2.4.- Análisis termogravimétrico (TGA) .....	22
2.3.- Polímeros intrínsecamente coloridos .....	23
2.4.- Polímeros luminiscentes .....	24
2.5.- Conceptos básicos sobre pinturas .....	26
2.5.1.- Definición .....	26
2.5.2.- Propiedades de la pintura líquida .....	27
2.5.3.- Aplicación y secado .....	29
2.5.4.- Determinación de las propiedades de película seca .....	31
2.5.4.1.- <i>Propiedades mecánicas</i> .....	32
2.5.4.2.- <i>Propiedades ópticas</i> .....	33
2.5.4.3.- <i>Pruebas de intemperismo</i> .....	33
2.5.5.- Antecedentes históricos de los barnices .....	35
2.5.6.- Síntesis de barnices .....	37

### Capítulo 3.- Desarrollo experimental

3.1.- Materias Primas	
3.1.1.- Reactivos y disolventes para la síntesis de cromóforos .....	38
3.1.2.- Reactivos para la copolimerización con resinas acrílicas .....	39
3.2.- Síntesis de cromóforos .....	41
3.3.- Copolimerización de cromóforos con MMA .....	42
3.3.1.- Cinética de reacción de polimerización .....	45
3.4.- Caracterización básica de cromóforos y copolímeros .....	45
3.4.1.- Espectroscopia Infrarrojo (FTIR) .....	46
3.4.2.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	46
3.4.3.- Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) .....	46
3.4.4.- Determinación de no volátiles .....	47
3.5.- Caracterización óptica de cromóforos y copolímeros .....	47
3.5.1.- Espectroscopia UV-Vis .....	47
3.5.2.- Determinación de fluorescencia .....	48
3.6.- Desarrollo de un barniz acrílico .....	49
3.6.1.- Propiedades de barniz líquido .....	50
3.6.1.1.- Pot life.....	50
3.6.2.- Aplicación y secado .....	51
3.6.3.- Propiedades de la película seca .....	52
3.6.3.1.- Determinación de propiedades mecánicas .....	52
3.6.3.1.1.- Durcza .....	52
3.6.3.1.2.- Adherencia .....	53
3.6.3.1.3.- Abrasión .....	54
3.6.3.1.4.- Flexibilidad .....	55
3.6.3.1.5.- Resistencia al impacto .....	57
3.6.3.2.- Propiedades ópticas .....	58
3.6.3.2.1.- Brillo .....	58
3.6.3.3.- Propiedades de resistencia al intemperismo .....	58

Capítulo 4.- Resultados y discusión

4.1.- Síntesis de cromóforos .....	61
4.1.1.- Caracterización básica de cromóforos .....	64
4.1.1.1.- Espectroscopia de Infrarrojo .....	64
4.1.1.2.- Calorimetría Diferencial de Barrido .....	67
4.1.2.- Caracterización óptica de cromóforos .....	69
4.2.- Copolimerización	
4.2.1.- Efecto de la inserción del cromóforo en las propiedades básicas .....	80
4.2.1.1.- Monómero residual .....	85
4.2.1.2.- Espectroscopia FT-IR .....	87
4.2.1.3.- Calorimetría diferencial de barrido.....	90
4.2.3.- Efecto sobre las propiedades ópticas en el copolímero modificado .....	91
4.2.3.1.- Espectroscopia UV-Vis .....	91
4.2.3.2.- Propiedades fluorescentes de los copolímeros .....	93
4.3.- Caracterización del barniz	
4.3.1.- Propiedades del barniz líquido .....	95
4.3.2.- Aplicación y secado .....	96
4.3.3.- Propiedades de película seca .....	97
4.3.3.1.- Propiedades mecánicas	
4.3.3.1.1.- Dureza .....	97
4.3.3.1.2.- Adherencia .....	98
4.3.3.1.3.- Abrasión .....	98
4.3.3.1.4.- Flexibilidad .....	99
4.3.3.1.5.- Impacto .....	99
4.3.3.2.- Propiedades ópticas	
4.3.3.2.1.- Brillo .....	100
4.3.3.3.- Propiedades de intemperismo .....	101
<u>Capítulo 5.- Conclusiones</u> .....	103
<u>Bibliografía</u> .....	106



## Glosario

BAC	Barniz acrílico con cromóforo
BAT	Barniz acrílico testigo
CIP	Centro de Investigación en Polímeros
CTC	Complejo de transferencia de carga
DMF	Dimetil formamida
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FT-IR	Espectroscopia Infrarrojo
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HHFP	Hexahidroftaloperinona
HPPRG	High Polymer Performance Research Group
IIM	Instituto de Investigación en Materiales
IP	Itacoperinona
MEK	Metil etil cetona
MMA	Metilmetacrilato
MP	Maleiperinona
PMMA	Poli metilmetacrilato
RA	Sistema de resinas acrílicas del CIP
RAC	Resina acrílica con cromóforo
RAT	Resina acrílica testigo
SP	Succinilperinona
TGA	Termogravimetría
THF	Tetrahidrofurano
THFP	Tetrahidroftaloperinona
UV-Vis	Espectroscopia UV-Visible

## Resumen

El presente trabajo describe el proceso de obtención de polímeros intrínsecamente coloridos y luminiscentes, mediante la inserción de cromóforos tipo perinona en la cadena polimérica de polimetilmetacrilato.

En trabajos anteriores realizados por el HPPRG en el IIM acerca de la síntesis de cromóforos y su inserción en poliestireno y polimetilmetacrilato, se reporta que la maleiperinona actúa como un inhibidor moderado, debido al complejo de transferencia de carga formado en su estructura, dando como resultado bajos pesos moleculares. Con el fin de obtener polímeros intrínsecamente coloridos y luminiscentes con mayor peso molecular, se han desarrollado cromóforos más reactivos que la MP. Se pretendió lograr esto, alejando el doble enlace endocíclico del sistema altamente conjugado.

En este trabajo se reportan las síntesis de los cromóforos tetrahidroftaloperinona (THFP) e itacoperinona (IP), las cuales se llevaron a cabo por la ruta alternativa a baja temperatura. Se describe la caracterización básica de tales compuestos, así como su caracterización desde el punto de vista de las propiedades ópticas.

Más adelante se describe la reacción de copolimerización de los cromóforos con MMA. Tal proceso es considerado el proceso óptimo, ya que involucra un balance entre la complejidad del mismo y las propiedades finales del copolímero acrílico obtenido. Se evalúan los efectos de la inserción de cromóforo en la cadena polimérica sobre el peso molecular resultante y sobre las propiedades ópticas: color y luminiscencia, en la resina resultante. Además se efectuó la caracterización básica de tal copolímero para confirmar los cambios en la estructura y las propiedades térmicas con respecto al homopolímero de MMA.

Finalmente, se muestra la aplicación de la resina acrílica colorida como barniz. Se injertó químicamente el cromóforo en la matriz polimérica de una resina acrílica desarrollada en el Centro de Investigación en Polímeros - COMEX, con las propiedades adecuadas para su copolimerización por condensación con un isocianato y obtener un barniz acrílico. Se realiza un estudio comparativo entre el barniz intrínsecamente colorido y el barniz testigo incoloro, tomando en cuenta las normas ASTM para recubrimientos y analizando las ventajas y desventajas entre ambos barnices.

Para comprender mejor el trabajo realizado, en el capítulo *Antecedentes*, se resumen una serie de conceptos que se consideraron conciermen al tema en cuestión.

## **Capítulo 1.- Introducción**

En la actualidad todos los polímeros comerciales, desde los plásticos hasta las fibras sintéticas, en su mayoría carecen de color, ya que los polímeros intrínsecamente coloridos, debido a su alto costo de producción, no han sido industrializados. Sin embargo, en muchas aplicaciones, los polímeros deben ser coloridos, además de que esto aumenta su valor agregado.

Los materiales poliméricos son coloreados principalmente con tintes y con pigmentos, los cuales se incorporan a la matriz polimérica de distintas formas, ya que los tintes son cromóforos solubles en el polímero, mientras que los pigmentos son compuestos insolubles que deben ser dispersados por medios físicos. Dependiendo del material polimérico, ya sea termoplástico o termofijo, se agregará el colorante durante o después de ser procesado. Estos métodos tradicionales de coloración conllevan algunas desventajas como que el cromóforo se degrade y/o reaccione con el polímero durante su procesamiento. O bien, que el colorante sea tóxico y exista su fuga una vez aplicado, limitándolos por ejemplo: en la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética. Dentro de la industria optoelectrónica, el contar con productos intrínsecamente coloridos y fluorescentes es una gran ventaja, sin embargo el procesamiento sigue siendo complicado.

En la industria de los recubrimientos, se observa que con el tiempo el colorante emigra debido a los factores climáticos y de uso; de tal manera que al obtener un producto intrínsecamente colorido, se obtendrán ventajas sobre los productos ya conocidos.

En el Instituto de Investigación en Materiales, el Grupo de Investigación en Polímeros de Alto Rendimiento (HPPRG) ha obtenido polímeros intrínsecamente coloridos y luminiscentes a partir de la inserción química de cromóforos heterocíclicos fusionados a poliolcfinas. Se desarrolló una ruta de síntesis catalítica a baja temperatura para la obtención de cromóforos polimerizables para su posterior incorporación en la cadena polimérica de

estireno y metilmetacrilato. Con esta ruta se sintetizó la maleiperinona, a partir de la fusión del anhídrido maleico y el 1-8, diaminonaftaleno; también se estudió su reactividad evaluando la posibilidad de la homopolimerización del anhídrido maleico, con lo cual se observó que la MP no se polimerizaba debido a la alta estabilidad del radical libre formado con la apertura del doble enlace, limitando el crecimiento de las cadena..

Con el fin de obtener un cromóforo mas reactivo y por consecuencia copolímeros de mayor peso molecular, se sintetizaron la tetrahidroftaloperinona y la itacoperinona, en las cuales el doble enlace polimerizable se alejó del sistema heterocíclico para obtener un radical mas inestable que el de la MP.

## 1.1.- Objetivos y metas

### *Objetivo general:*

Evaluar la posibilidad de la modificación del polimetilmetacrilato, por inserción química de cromóforos polimerizables tipo perinonas, para el desarrollo de un barniz acrílico intrínsecamente colorido y luminiscente.

### *Metas:*

- Desarrollar cromóforos polimerizables con mayor reactividad, alejando el doble enlace polimerizable de la estructura altamente conjugada. Realizar la caracterización básica (estructural y térmica) de los cromóforos obtenidos.
- Efectuar la caracterización de los cromóforos desde el punto de vista óptico, mediante análisis UV-Vis y de Fluorescencia.
- Evaluar la reacción de copolimerización entre un cromóforo y el polimetilmetacrilato. Estudiar el efecto provocado en la cinética de copolimerización al injertar el cromóforo en la cadena polimérica.
- Llevar a cabo la caracterización básica de los copolímeros obtenidos.
- Estudiar el efecto de la inserción de cromóforo en las propiedades ópticas.
- Desarrollar un barniz a partir de un polímero acrílico modificado con MP y compararlo con un barniz acrílico comercial. Evaluar sus propiedades.

## Capítulo 2.- Antecedentes

### 2.1.- Cromóforos tipo perinonas

Algunos compuestos orgánicos que normalmente están coloreados, contienen grupos llamados "*Cromóforos*" (portadores de color)<sup>1</sup>.

$\text{—N=N—}$ grupo azo	$\begin{array}{c} \text{—N=O} \\    \\ \text{O} \end{array}$ grupo nitro
$\text{—CH=N—}$ grupo azometino	$\begin{array}{c} > \text{C=O} \\ > \end{array}$ grupo carbonilo
$\begin{array}{c} \text{—N=N—} \\    \\ \text{O} \end{array}$ grupo azoxi	$\begin{array}{c} > \text{C=S} \\ > \end{array}$ grupo tio
$\text{—N=O}$ grupo nitroso	$\begin{array}{c} > \text{C=C} < \\ > \end{array}$ grupo etileno

**Figura 2.1.- Grupos cromóforos**

Estos grupos normalmente se encuentran unidos a anillos aromáticos, como el benceno o a estructuras anulares mas complejas como el antraceno.

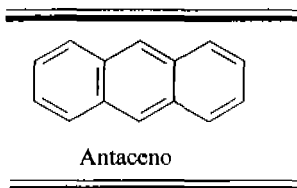


Figura 2.2.- Antraceno

En la palabra perinona, el sufijo “peri” deriva del griego que significa “alrededor”, en la literatura el término perinona se utiliza para señalar compuestos heterocíclicos, como derivados del 1,8-naftaleno y arílenos con 2 o mas anillos de benceno fusionados. Para las perinonas la posición *peri* corresponde a la posición 1,8 del naftaleno <sup>2</sup>. Las perinonas son colorantes heterocíclicos fusionados, con un anillo de 5 o 6 miembros.

Una estructura fusionada implica dos representaciones dimensionales de un anillo pericíclico; el proceso de unir 2 anillos se define como fusión.

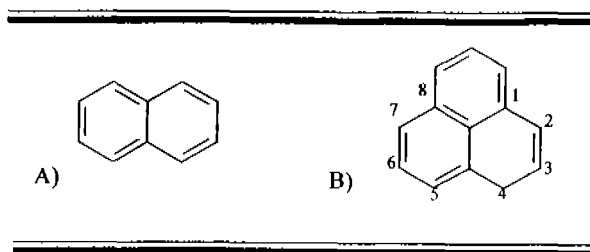


Figura 2.3.- A) Anillos de benceno fusionados posición orto (naftaleno), B) Anillos de benceno fusionados en posición orto y peri (fenaleno).



### 2.1.1.- Antecedentes de la síntesis de perinonas

Anteriormente los colorantes tipo perinonas se sintetizaban mediante procedimientos laboriosos, tal es el caso del método por reflujo en ácido acético reportado por Herzog en 1984<sup>3</sup>, este método se llevaba a cabo en 6 horas a 120°C y se obtenía un rendimiento del 83% de la mezcla cis y trans de la perinona. Posteriormente se realizaron variantes de este método, una de ellas es la de Dietz<sup>4</sup>, para obtener los colorantes: Vat Orange 7 (isómero trans), Vat Orange 15 (isómero cis) y Vat Orange 14 (mezcla de isómeros), obteniendo un rendimiento del 64% correspondiente al isómero trans y el resto al isómero cis.

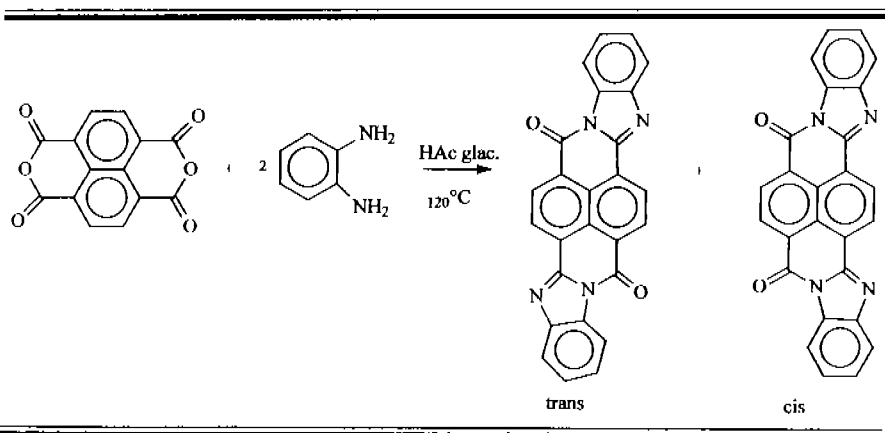
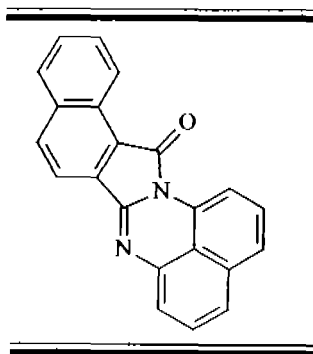


Figura 2.4.- Esquema de síntesis de perinonas por el método de reflujo en ácido acético glacial<sup>3</sup>

Otra variante es la propuesta por Edward E. Jaffe de Du Pont<sup>5</sup> en 1971, para la síntesis de diperinonas luminiscentes. En 1978, Papenfuhs et al.<sup>6</sup> reporta otro tipo de

perinonas sintetizadas con el método por reflujo en ácido acético el cual introduce grupos funcionales en las perinonas que les permitirán incorporarse a poliolefinas por extrusión a 250 °C.

Mas adelante, Roschger, de Bayer propuso un proceso para la preparación de perinonas y su uso para la coloración de plásticos <sup>7</sup>, y obtuvo naftaloperinona y otras ftaloperinonas para procesar con poliestireno por inyección. Además bajo la misma ruta, describió la obtención de una serie de naftaloperinonas sustituidas las cuales incorporó a la cadena de poliestireno por inyección a 240°C.



**Figura 2.5.- Naftaloperinona**

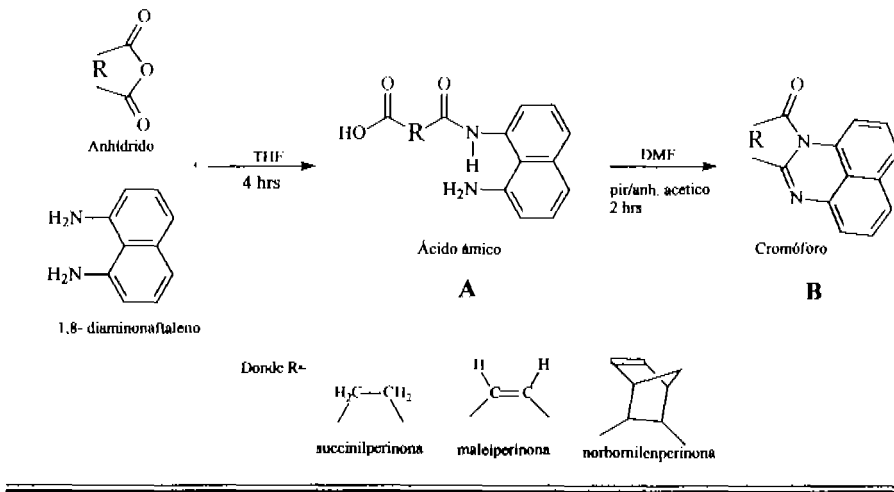
Otro método para la síntesis de compuestos heterocíclicos condensados es la ciclación de Wittig; Zimmer & Al-Khathlan, reportan en 1988 un método realizado por esta vía de ciclación intermolecular, el cual duraba aproximadamente 22 h y se obtenían rendimientos del 25 % <sup>8</sup>.

Actualmente en el IIM se lleva a cabo la síntesis de perinonas mediante rutas a bajas temperaturas y con altos rendimientos de hasta el 80 %, a continuación se muestran los dos métodos de obtención a baja temperatura hasta ahora realizados para obtener los cromóforos objetos de estudio de esta tesis.

### ***2.1.1.1- Síntesis de perinonas a baja temperatura***

Al analizar los métodos anteriores de síntesis de perinonas, se observa que por el método a reflujo en ácido acético, no aparece ningún compuesto con un enlace insaturado polimerizable y los compuestos que se obtienen por este método son incorporados a la cadena de un polímero por extrusión o por inyección a elevadas temperaturas (200-250 °C); por otra parte aunque entre los compuestos reportados por Zimmer, sí aparecen compuestos con un enlace insaturado polimerizable, éstos alcanzan un rendimiento muy bajo (25%).

Una ruta alternativa para la obtención de cromóforos tipo perinonas se ha llevado a cabo a bajas temperaturas. Esta ruta alternativa fue publicada en 1999 por Likhatchev <sup>10</sup>, quien desarrolló un método de síntesis diferente a las ya existentes hasta ese entonces. En un principio se tuvo como objetivo, además de la síntesis de un sistema de anillos heterocíclicos fusionados con dobles enlaces potencialmente polimerizables, conocer el producto intermediario formado en la reacción, por lo que se realizó un paso adicional para aislar tal producto, el cual es el precursor del ácido ámico; a continuación se muestra tal ruta en el siguiente esquema:



**Figura 2.6.- Esquema de la síntesis de cromóforo a baja temperatura, publicado por Likhatchev**

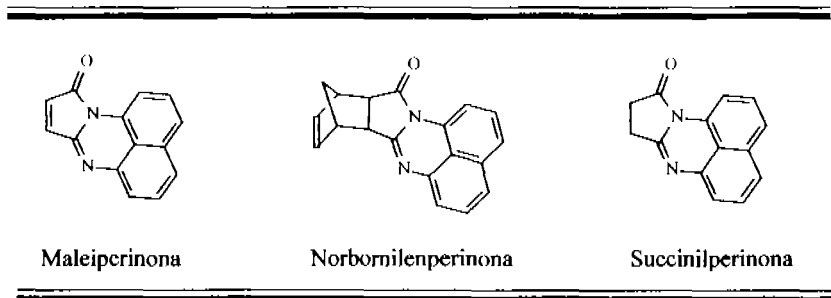
A) Para obtener los intermediarios correspondientes, a una solución en THF de 1,8 diaminonaftaleno se le agregó una cantidad equimolar del dianhídrido correspondiente, la disolución resultante se agitó por cuatro horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se obtuvo un precipitado color café, el cual se filtró y lavó varias veces con THF para eliminar los restos de materias primas sin reaccionar.

Después de filtrado, el producto se secó hasta peso constante para su posterior caracterización (FT-IR, RMN y UV-Vis) y utilización en el segundo paso de la síntesis.

B) Posteriormente se llevó a cabo la ciclación del ácido ámico. Los precipitados

obtenidos de las reacciones de condensación se suspendieron en DMF para formar una suspensión que contiene 10% en peso del intermediario de tipo ácido N-( 8-aminonafil) ámico. A esta suspensión se le agregó un volumen igual al de DMF de una mezcla 50/50 de piridina/anhídrido acético. La mezcla de reacción se agitó por 2 horas y al término de este tiempo se agregó agua para precipitar completamente el producto resultante.

Los productos obtenidos fueron precipitados de color rojo intenso. Los precipitados se filtraron, se secaron hasta peso constante y se purificaron por recristalización de etanol para su posterior caracterización. Con esta ruta se sintetizan compuestos heterocíclicos fusionados con dobles enlaces polimerizables disponible para reaccionar con cualquier otro monómero, además de que se obtienen altos rendimientos, se simplifica el método de obtención de perinonas bajo condiciones menos agresivas. Con este método se sintetizaron 3 compuestos a partir de la fusión del 1,8-diaminonaftaleno con anhídrido maleico, succínico y norbonendicarboxílico por separado, para obtener maleiperinona, succinilperinona y norbonilenperinona respectivamente, la síntesis de tales compuestos fue descrita en el trabajo realizado por Granados<sup>9</sup>.



**Figura 2.7.- Compuestos cromóforos sintetizados por Granados**

Más adelante se simplificó este método de síntesis, eliminando el paso de aislamiento del precursor de ácido ámico obtenido de la mezcla de los respectivos anhídridos y el 1,8-diaminonaftaleno para obtener directamente los compuestos cromóforos. Esta modificación al proceso de síntesis evaluado anteriormente por Likhatchev y Granados, ha sido reportada en el trabajo realizado por Barrientos <sup>10</sup>.

El compuesto cromóforo mas estudiado de los anteriores ha sido la maleiperinona, sujeto de estudio en esta tesis. Debido a que ésta tiene una baja reactividad al copolimerizar, se han desarrollado compuestos con el doble enlace polimerizable mas alejado del sistema heterocíclico, de ahí surgió la itacoperinona. Sin embargo resultó que la itacoperinona actuaba, al igual que la maleiperinona, como inhibidor moderado al copolimerizar. Posteriormente se propuso la síntesis de un compuesto derivado del anhídrido hidroftálico: la tetrahidroftaloperinona, la cual sería mas reactiva y no formaría complejo de transferencia de carga con lo cual se obtendría luminiscencia.

## 2.2.- Caracterización de cromóforos y polímeros

### 2.2.1- Métodos espectroscópicos

“Los métodos espectroscópicos comúnmente usados para medir las propiedades de los enlaces, tienen como base el hacer incidir radiación electromagnética sobre la molécula a estudiar. Las técnicas utilizadas reciben el nombre de la región del espectro al cual pertenece la radiación incidente, se consideran la espectroscopia: Ultravioleta, visible e infrarroja; la información que de ellas se obtiene depende de los cambios inducidos sobre la materia por la energía de la radiación. Al irradiar una molécula, se induce una transición que en forma aproximada puede considerarse que ocurre desde los niveles de energía más altos ocupados, hasta los de menor energía desocupados.

En una forma más precisa, las transiciones ocurren entre estados energéticos por interacciones electrónicas. La energía de un átomo o molécula depende de los orbitales del sistema que tienen densidad electrónica. La separación entre estos niveles electrónicos es grande, del orden de KJ/mol y las espectroscopias visible y UV operan a frecuencias que corresponden a la energía de transiciones electrónicas del estado fundamental molecular a estados excitados.

Las moléculas tienen además otras clases de energía, la longitud de enlace de una molécula no es constante, sino que sufre vibraciones similares a las de dos masas conectadas por un resorte, las cuales dan lugar a diferentes niveles energéticos vibracionales cuya separación es de unos pocos KJ/mol. La espectroscopia IR induce transiciones entre estos niveles vibracionales.<sup>11</sup> La siguiente tabla resume los principales aspectos de los tres tipos de espectroscopia de absorción mencionadas.

**Tabla 2.1.- Métodos espectroscópicos**

Región	Longitud de onda $\lambda$ ( $\mu$ )	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energía (KJ/mol)	Cambio Inducido
UV	$3.5 \times 10^{-7}$ a $2 \times 10^{-4}$	50000-28500	$10^3 - 10^4$	Transiciones electrónicas
VIS	$8 \times 10^{-7}$ a $3.5 \times 10^{-7}$	28500-12500	$10^2 - 10^3$	Transiciones electrónicas
IR	$2 \times 10^{-4}$ a $8.0 \times 10^{-7}$	12500- 50	1 - 50	Vibraciones del enlace

Los métodos espectroscópicos ópticos se fundamentan en seis fenómenos:

- Absorción
- Fluorescencia
- Fosforescencia
- Dispersión
- Emisión
- Quimiluminiscencia

Las propiedades de estos componentes son las mismas independientemente de si se aplican a la región ultravioleta, visible o infrarroja del espectro.

### **2.1.1.1.- Espectroscopia Infrarrojo (FT - IR)**

Cuando se produce un cambio en el momento dipolar de la molécula (ya sea en su magnitud o en su localización) al inducir vibraciones en el enlace, hay una transición en el IR. Este análisis permite reconocer la composición y estructura química del cromóforo, para posteriormente compararlo con el FT-IR del copolímero y evidenciar la existencia de un doble enlace entre la cadena polimérica y el cromóforo; ya que, de acuerdo a la ley de Hooke, las frecuencias de las transiciones vibracionales están determinadas por las masas de los átomos constituyentes, la geometría molecular y las fuerzas interatómicas.



La interpretación de un espectro de infrarrojo, se hace tomando en cuenta las absorciones características correspondientes a cada grupo funcional que cambian poco de un compuesto a otro. Para localizar fácilmente la posición de absorciones específicas en el IR, normalmente se divide la región del IR comprendida entre 4000 y 200  $\text{cm}^{-1}$ .

- La región de 4000 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las absorciones debidas a los movimientos de estiramiento de los enlaces sencillos N-H, C-H y O-H. Los enlaces N-H y O-H absorben en el intervalo de 3300 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ , y el estiramiento C-H ocurre cerca de los 3000  $\text{cm}^{-1}$ .
- En la región de 2500 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  ocurre el estiramiento del triple enlace.
- En la región de 2000 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  absorben los dobles enlaces de todo tipo. Los grupos carbonilo generalmente absorben en el intervalo que va de 1670 a 1780  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que el estiramiento de los alquenos suele presentarse en un intervalo estrecho entre 1640 y 1680  $\text{cm}^{-1}$ .
- La región por debajo de los 1500  $\text{cm}^{-1}$  es la región de huellas dactilares en el intervalo del infrarrojo. En esta región se presenta un gran número de absorciones debidas a las vibraciones de enlaces sencillos C-C, C-O, C-N y C-X.

### ***2.2.1.2.- Espectroscopia UV-Visible***

En este tipo de espectrometría se observan absorptividades molares que van desde cero hasta un máximo del orden de 105. La absorción de radiación ultravioleta o visible por una especie atómica o molecular M se puede considerar como un proceso de dos etapas, la primera de ellas consiste en una excitación electrónica, es decir, se lleva a cabo la reacción entre M y el fotón  $h\nu$  el cual produce una especie excitada:  $M^*$ , con un tiempo de vida breve (10<sup>-8</sup> a 10<sup>-9</sup> s), su existencia se termina por alguno de los distintos procesos de relajación.

La forma de relajación más común supone la conversión de la energía de excitación en calor, la relajación puede ocurrir también por la descomposición de  $M^*$  para dar lugar a nuevas especies; dicho proceso se denomina: reacción fotoquímica. Las propiedades ópticas básicas de los cromóforos se determinan mediante esta técnica, la cual además permite conocer el monómero residual en la reacción de polimerización. Esto se hace primeramente comparando el espectro del cromóforo con el espectro del copolímero y posteriormente mediante la ley de Lambert-Beer. La absorción de radiación ultravioleta o visible es válida para identificar grupos funcionales en una molécula, así como la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes.

### 2.1.2.3.- Ley de Beer

La espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de disoluciones que se encuentran en celdas transparentes que tienen un camino óptico de  $b$  cm. Normalmente la concentración  $c$  absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la ley de Beer:

$$A = b C \epsilon$$

Donde:  $A$  es absorbancia,  $b$  es el ancho de la celda, dado en cm.,  $C$  es la concentración y  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción. Esta ley tiene como limitación, que a altas concentraciones se producen desviaciones de la linealidad entre la absorbancia y la concentración, describiendo mejor el comportamiento de la absorción de una disolución con concentraciones relativamente bajas, generalmente  $< 0.01M$ . El efecto se reduce mediante dilución.

#### 2.2.1.4.- Luminiscencia

Antes de mencionar algo acerca de los polímeros con propiedades luminiscentes, es necesario mencionar, ¿qué es la luminiscencia?, y saber que los compuestos con los cuales se trabajó, tienen tal propiedad en forma de fluorescencia.

La **luminiscencia** es la propiedad de ciertos compuestos de absorber energía (que no sea térmica) a una cierta longitud de onda y después emitirla a una longitud de onda mayor. Dicho de otra manera la luminiscencia es la desactivación por etapas de moléculas excitadas por emisión de fotones <sup>12</sup>.

Cuando la liberación de energía es inmediata se dice que es **fluorescencia**, por lo tanto la fluorescencia es un tipo de luminiscencia rápida. Antes de la absorción de energía, casi todas las moléculas existen en el estado de energía más bajo, llamado estado fundamental.

La absorción de un quantum en la región UV-Vis ocurre en un corto tiempo (10 E-15 segundos) y resulta de la promoción de un electrón a un orbital de mayor energía. Cuando esta transición toma lugar, la molécula está en un estado excitado. La fluorescencia ocurre cuando la molécula pasa del estado singulete excitado al estado fundamental con la emisión de un fotón.

Cuando la molécula pasa de un triplete al estado fundamental se llama fosforescencia, durando más el tiempo de emisión <sup>13</sup>.

La energía de un fotón se define por la expresión  $E=h\nu$ , donde  $E$  es la energía,  $h$  es la

constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la luz absorbida. La energía absorbida correspondiente al cambio de estado de una molécula debe ser exactamente igual que la energía de un fotón. Las transiciones electrónicas son del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , el estado fundamental de cualquier sistema de electrones p, es un singlete ya que el espín de los electrones está apareado. Si los electrones p son excitados sin cambio de espín, el estado excitado resultante, es un singlete (S). Sin embargo, si el electrón p excitado sufre cambio de espín entre el estado fundamental y el estado excitado, el estado excitado resultante es un triplete (T).

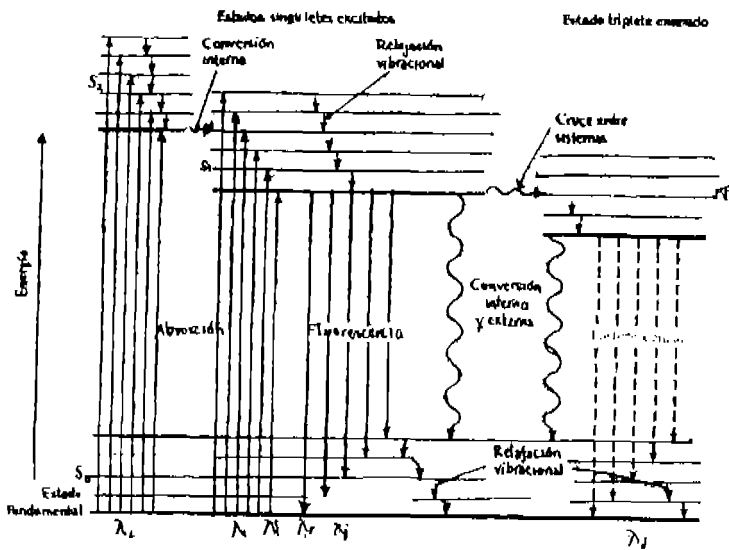


Figura 2.8- Estados excitados y transiciones en una molécula orgánica <sup>14</sup>

### 2.2.2.- Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Esta técnica aplica para la fraccionación de polímeros sintéticos solubles en disolventes orgánicos, principalmente en tetrahidrofurano, tolueno, cloroformo y dimetilformamida. Normalmente se usa para obtener los pesos moleculares y su distribución PD, separando las macromoléculas por la diferencia de tamaño. También se utiliza para obtener diferentes fracciones de pesos moleculares y utilizarlas posteriormente.

### 2.2.3.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Es una técnica que se emplea para estudiar qué ocurre cuando un polímero se calienta, se utiliza para analizar las *transiciones térmicas* del polímero. Las transiciones térmicas son: Capacidad calorífica, Temperatura de transición vítrea, Temperatura de cristalización y Temperatura de fusión.

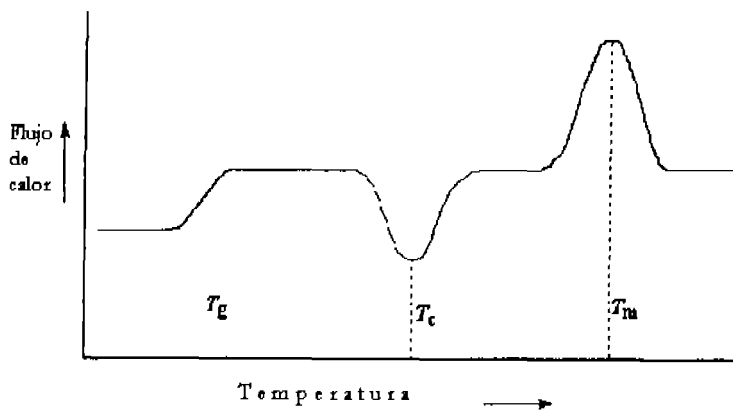


Figura 2.9.- Esquema de transiciones térmicas del DSC

La depresión que forma la cristalización y el pico de fusión sólo aparecerán en los polímeros capaces de formar cristales. Los polímeros completamente amorfos, no exhibirán ni cristalización ni fusión. Pero los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos, mostrarán todas las características mostradas en la figura 2.9. Se dice que la temperatura de transición vítrea es una de segundo orden, ya que no hay calor latente involucrado en la transición, hay solo un cambio en la capacidad calorífica. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí tienen calores latentes, son denominadas transiciones de primer orden.

#### ***2.2.4.- Análisis termogravimétrico (TGA)***

Éste es un estudio de la termoestabilidad de los cromóforos por medio del cual se conoce la temperatura de degradación de un compuesto. Lo cual permitirá planificar la manera adecuada de realizar la reacción de copolimerización sin que ocurra descomposición de los polímeros al trabajar con ellos.

### 2.3.- Polímeros intrínsecamente coloridos

En 1967 y 1969 se patentaron los primeros polímeros intrínsecamente coloridos para su posterior aplicación en la industria, estos fueron sintetizados por tres métodos distintos:

- 1) La amidación y esterificación de grupos carbonilo de algún copolímero con grupos amina en algún cromóforo <sup>15,16</sup>.
- 2) La amidación de derivados del ácido acrílico con tintes de tipo azo y su posterior polimerización <sup>17</sup>.
- 3) El acoplamiento, mediante sales diazonio, de derivados acrílicos aminados con 2-hidroxinaftaleno <sup>18 19</sup>.

El sintetizar estos polímeros ha sido de mucha utilidad para la industria alimenticia y cosmética, ya que la cadena polimérica disminuye la toxicidad de los cromóforos en gran medida en comparación con la toxicidad que tienen en su forma libre. En la industria textil la resina provee a las fibras de resistencia a los disolventes y a la luz, dando mayor durabilidad al color de la prenda.

Después de la década de los 60's, se patentaron mas métodos para la obtención de estos polímero pero en esta ocasión, se incorporó al cromóforo como monómero. El inconveniente que surgió fue el bajo grado de reactividad del cromóforo con respecto al otro monómero para producir poliamidas <sup>20</sup>, lo que implicaba que disminuyera en gran medida el peso molecular del copolímero final, ya que se rompe con el balance estequiométrico de la reacción. Más tarde se cambió el cromóforo con grupos bencimidazol y benzoxazol, superando el problema de la reactividad, teniendo así control sobre la cantidad de cromóforo incorporado y por tanto el

aumento en el peso molecular.

#### 2.4.- Polímeros luminiscentes

Los primeros materiales luminiscentes que se conocieron (1932), fueron usados para hacer fibras textiles, las cuales eran coloradas con tintes o pigmentos fluorescentes disueltos en la matriz polimérica. El tinte se mezcla con la resina, para luego formar gránulos coloridos que posteriormente pueden extrairse y moldearse, esto implica problemas de compatibilidad entre el tinte y la resina o que pueda haber alguna reacción de degradación.

En la segunda guerra mundial (1939-1945), empezaron a surgir materiales fluorescentes utilizados para señales de tráfico y otras señalizaciones en general; los pigmentos utilizados en estos productos eran excesivamente fugaces con la luz del sol. De tal forma que hubo la necesidad para desarrollar mas pigmentos fluorescentes. En los últimos años se han desarrollado pigmentos basados en la modificación de resinas sulfonamidas. Esto permite la síntesis de un pigmento con tamaño de partícula muy pequeño, lo que causa que al ser incorporado a la resina tengan mejores propiedades de fluorescencia.

Los *pigmentos fluorescentes*<sup>21</sup> inicialmente fueron utilizados para la fabricación de tintas para hacer carteles de publicidad, actualmente son usados para producción de pinturas en diversas industrias como: pinturas de seguridad de aviones, pinturas para maquinaria industrial, para señales de tránsito, etc. Todo esto debido al gran desarrollo tecnológico que aumentó en gran consideración, además de las ventajas que tales pigmentos tienen sobre los pigmentos normales; ya que los pigmentos fluorescentes son mucho mas brillantes que los pigmentos comunes.



En cuanto a los *polímeros intrínsecamente luminiscentes*, actualmente se sintetizan a partir de métodos similares para la producción de polímeros intrínsecamente coloridos, pero con la gran tendencia a utilizar imidas por sus propiedades estructurales (heteroaromático), su buena resistencia térmica y química, y su fotoestabilidad. Estos polímeros se podrían utilizar en aplicaciones principalmente para la industria optoelectrónica para la producción de láseres modulables, amplificadores, fibras ópticas, fotónica, medicina, espectroscopía óptica y equipos de visualización<sup>22 23</sup>.

## 2.5.- Conceptos básicos sobre pinturas <sup>1,21</sup>

### 2.5.1.- Definición

**Pintura:** es la dispersión de un pigmento en un vehículo, siendo el vehículo la composición de una resina y un disolvente por lo tanto la pintura esta compuesta por tres componentes: pigmento, resina como formador de película y disolvente. Si no contiene pigmento, se dice que es un barniz.

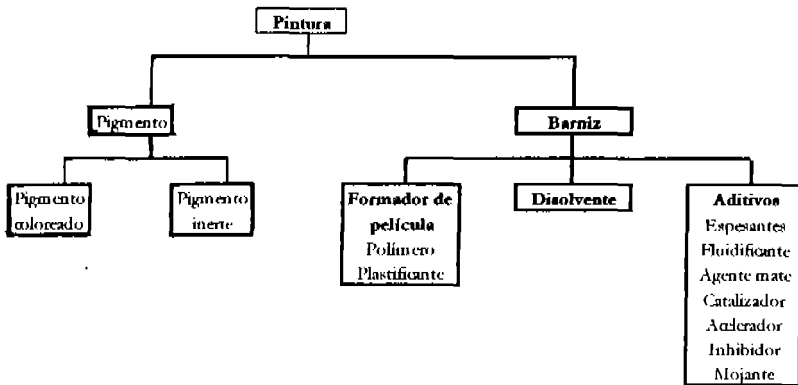


Figura 2.10.- Componentes de las pinturas

El **pigmento** es partícula sólida en polvo que no se disuelve en el vehículo, el cual puede dar o no color al barniz, cuando no da color, se le llama pigmentos de extensión o carga

El **formador de película o aglutinante**, es una resina o un polímero cuya función es mantener juntas las partículas de pigmento, en caso de que no existan el aglutinante cubre y protege la superficie.

El **diluyente** permite dar fluidez a la pintura; a menudo a la mezcla del aglutinante con el disolvente se le llama **vehículo**.

Para darles ciertas propiedades a las pinturas se les agregan pequeñas cantidades de sustancias, las cuales son llamadas **aditivos**. Algunos de estos pueden ser: espesantes, dispersantes, biocidas, acelerador de secado, humectantes, antiespumantes, etc.

### 2.5.2.- Propiedades de la pintura líquida

Al formular una pintura es necesario tomar en cuenta las condiciones en las que se aplicará, ya que éstas serán cambiantes desde la aplicación hasta el secado de la película, por tanto la pintura debe ser fácil de manejar durante el proceso de aplicación. Tanto la viscosidad como el contenido en sólidos son de las propiedades más significativas de las pinturas; pues intervienen directamente durante la aplicación, ya que lo que se busca es una película continua, con el máximo grosor y libre de defectos.

La **viscosidad** se define como la resistencia al flujo de un líquido (simple o Newtoniano), siendo su unidad absoluta el poise y es independiente de la gravedad.

En la industria de las pinturas, la viscosidad se puede medir por diferentes métodos:

- 1) la medición de la viscosidad se basa en el flujo del líquido, o
- 2) por el movimiento de un objeto dentro del líquido.

En el primer método se tienen las copas de flujo simple, en la industria de las pinturas son las más utilizadas para controlar la consistencia. En ellas, se mide el tiempo de un volumen determinado del líquido que se tarda en caer a través de un orificio de dimensiones definidas. De esta manera se obtiene la viscosidad en segundos, la cual es una medida comparativa de la consistencia.

Existen diferentes causas para que aumente la viscosidad en un polímero, tales causas son las fuerzas de atracción que actúan entre las moléculas en la disolución polimérica, y dado que las moléculas son de gran tamaño, está la posibilidad de que se enreden por efecto mecánico. La disolución se vuelve tan viscosa que no es aplicable como pintura al menos que se diluya, por tanto hay un límite en el cual la disolución ya no es utilizable.

El **contenido en sólidos** de la pintura es la cantidad de material no volátil contenida en esta. Mediante su ajuste o el ajuste de los líquidos (diluyentes), se dará la consistencia requerida a la pintura para su aplicación. Es inevitable la evaporación de disolventes al aplicar la pintura, esto implica contaminación a la atmósfera y ya que en todos los países hay legislaciones para evitar esto, es necesario formular pinturas con un mayor contenido posible de sólidos; además que la mayoría de los disolventes provienen del petróleo y éste es un recurso no renovable.

Para que la pintura sea lo suficientemente manejable, debe haber un equilibrio en el contenido en sólidos y líquidos, para tener la consistencia adecuada, esto depende del método

de aplicación (brocha, aspersión, inmersión, etc.) y del espesor de película deseado; por lo general el intervalo va de un 10 hasta un 30 % en sólidos para pinturas convencionales de acuerdo a requerimientos solicitados por el usuario.

### 2.5.3.- Aplicación y Secado

Para que la pintura pierda la parte volátil y se deposite continua y firmemente adherida al sustrato con el fin de que pueda ejercer sus funciones decorativas o de protección sobre el mismo, es necesario elegir el método de aplicación y secado adecuado.

Los *métodos de aplicación* de pintura usados actualmente son los siguientes:

#### a) Pinturas líquidas

- \* Brocha
- \* Inmersión
- \* Rodillos
- \* Baño giratorio
- \* Raspado
- \* Electrodeposición
- \* Aspersión
- \* Flujo
- \* Cortina
- \* Eliminación
- \* Estarsidor

#### b) Pinturas en polvo

- \* Lecho fluidizado
- \* Lecho fluidizado electrostático
- \* Pulverización electrostática

Al considerar las propiedades requeridas de la película seca y el contenido mínimo de sólidos deseado en la pintura, se determinará por ende el mecanismo de secado, el cual queda ya restringido. Existen *mecanismos de secado* con o sin reacción química.

**Secado sin reacción química:** En este caso la pintura seca por evaporación de los líquidos. Durante el proceso no se producen cambios químicos.

**Secado por reacción química:** Este mecanismo se puede dar por reacción entre la pintura y el aire; al evaporarse los disolventes comienza la reticulación, y los polímeros de bajo peso molecular se convierten en una película reticulada, dura y resistente, que ya no se disolverá en los disolventes utilizados en la pintura original, ni en ningún otro.

El secado por este mecanismo también se puede dar por reacción entre los ingrediente contenidos en la pintura. Existen dos opciones dentro de este mecanismo:

a) Que los ingredientes estén separados en diferentes contenedores (generalmente 2) y que antes de aplicarse la pintura, se mezclen considerando la vida de la mezcla.

b) Eligiendo ingredientes que sólo reaccionan a temperaturas más altas o cuando se exponen a radiaciones de algún tipo.

*Métodos de secado:*

- a) Secado al aire
  - Secado por evaporación de disolventes
  - Secado por oxidación
  - Secado por influencia de agentes exteriores diferentes del oxígeno

- b) Secado al horno
  - Por convección
  - Por radiación

La humedad relativa es también un factor importante en la aplicación de una pintura, ya que una concentración alta de humedad puede producir defectos como formación de niebla o ampollas sobre la película.

#### **2.5.4.- Determinación de propiedades de la película seca**

Las propiedades de la película de pintura seca debe cumplir con ciertas funciones como adherencia, flexibilidad y dureza por mencionar algunas, sin perder su capacidad de protección y decoración por largo tiempo.

El grosor de la película es una propiedad básica de la pintura, ya que en la mayoría de los casos las siguientes propiedades del recubrimiento dependen de éste en mayor o menor medida.

### ***2.5.4.1.- Propiedades mecánicas***

***Adhesión:*** Es el estado el cual dos superficies se mantienen juntas por fuerzas interfaciales. La adhesión del barniz depende de las fuerzas polares desarrolladas en la interfase formada con el sustrato, que a su vez dependen de la naturaleza de los materiales formadores de la película y de la orientación de los diferentes componentes dentro de la misma durante el proceso de secado.

***Dureza:*** Habilidad de la película del recubrimiento para resistir cortado, rayado, indentación o penetración por un objeto duro. Generalmente las películas reticuladas son más duras, resistentes y durables que las que no lo son. Sin embargo los polímeros lineales de alto peso molecular también pueden igualar estas características.

***Abrasión:*** Desgaste físico de la superficie de la película de la pintura al estar expuesta a fricción durante un servicio.

***Flexibilidad:*** Es una propiedad que permite la deformación de la película aplicada sin resquebrajamiento de la misma. Los polímeros lineales son más flexibles al mezclarlos con moléculas pequeñas que separan las cadenas largas, reduciendo las fuerzas de atracción entre ellas y permitiendo a las moléculas que se deslicen entre sí más fácilmente.

***Resistencia al impacto:*** Habilidad de un recubrimiento para resistir un golpe repentino. Para un recubrimiento, se describe como el número de kilogramos por metro, requeridos para producir "cracking", es decir, para producir cuarteamiento.



### ***2.5.4.2- Propiedades ópticas***

Dentro de las propiedades finales del barniz, es de gran importancia considerar sus propiedades ópticas.

**Brillo:** Término que se utiliza para describir el factor de reflectancia luminosa relativa del recubrimiento, es decir, cómo funciona un material como espejo. Este factor es, la diferencia entre el flujo de luminosidad reflejado por el recubrimiento con respecto al flujo de luminosidad reflejado por la superficie estándar bajo las mismas condiciones geométricas. La superficie estándar es de vidrio pulido

### ***2.5.4.3- Pruebas de intemperismo***

Las pruebas de intemperismo, son importantes para determinar las características de envejecimiento y son usadas para prever el uso final del material o para mejorar la durabilidad de los recubrimientos expuestos con diferentes factores climáticos.

Los cuatro factores principales que influyen en la degradación de la pintura y los cubrimientos en general, son:

- Los rayos ultravioletas de la luz del sol, tienen energía suficiente para romper ciertos enlaces químicos, con lo que las moléculas cambian; en las pinturas esto se refleja en la fuga o cambio de color, el pigmento puede absorber los rayos UV sin descomponerse, o bien el aglutinante protege en algunos casos al pigmento y la energía se disipa en forma de calor sin

causar daño. También puede causar pérdida de brillo.

- Otro efecto en la exposición a la intemperie de las pinturas, además de los UV, es el vapor o el condensado del agua en el medio ambiente: **la humedad relativa**. La cual puede causar ampulamiento, pérdida de adhesión temprana, oxidación, deterioro bacteriológico, etc.
- El aire (oxígeno) que junto con la humedad, fomenta la oxidación, rompimiento severo y agrietamiento en la película.
- El calor afecta a los recubrimientos mas rápidamente con elevadas temperaturas o con variaciones abruptas de ésta, que pueden acelerar la expansión o contracción del recubrimiento.

Estos efectos reducen el tiempo de duración del recubrimiento, sobre todo cuando estos son muy agresivos.

### 2.5.5.- Antecedentes históricos de los barnices<sup>26</sup>

La palabra *barniz* deriva del latín: vitrum (vidrio), vernis ros (rocío primaveral) y finalmente *vernix*, que deriva de Bernic, que a su vez tiene origen en el nombre Berenice. La cual se explica con la leyenda de Berenice, la mujer del rey egipcio de Cirene, que vivió durante el siglo II a. C.. Berenice ofreció su cabellera rubia dorada y brillante a Venus, a cambio del regreso de su esposo quien estaba en la campaña de Asia; Venus transformó la cabellera en astros, produciendo la constelación de la vía Láctea, conocida como “Cabellera de Berenice”, constelación brillante como el barniz. De igual forma los griegos llamaban al ambar, cuyo color

es amarillo dorado, Berenice; y en alemán la palabra ámbar se traduce por Bernstein (piedra de Berenice). De la palabra latina *vernix*, se pasa fácilmente a la palabra francesa vernis, y al español barniz.

Los barnices mas antiguos se encuentran aplicados sobre sarcófagos que hasta la fecha presentan un acabado de alto brillo y libre de imperfecciones, después de más de 20 siglos.

El autor más antiguo que ha escrito sobre esto es Plino, quien escribió que Apeles enel año 350 a.c., fue el primer pintor que aplicó sobre sus obras un producto oleorresinoso. Hay documentos del siglo XIII y XIV , notas de la iglesia de San Jacobo de Pistoya (Italia), que muestran evidencia de la existencia de un barniz. En la obra “*Schedula Diversarum Artium*” de Teófilo, que data del siglo XV, se reporta una fórmula para producir un barniz, el cual se aplicaba en caliente. Tiempo después, en 1350 Alcherius dio a conocer otro método operatorio digno de tomarse en cuenta, para hacer un buen barniz. En la biblioteca de San Marcos de Venecia, un tratado de Marcian que data de 1520, contiene las primeras fórmulas de barnices ordinarios.

Todos los barnices precedentes eran espesos; no podían ser extendidos más que mediante paletas o con los dedos. Es Alberti quien formula el primer barniz con disolvente volátil, disminuyendo su viscosidad y permitiendo su aplicación con pincel. Durante varios siglos los consumidores de barnices, los producían por sí mismos, conservando en secreto la fórmula.

Los fabricantes de instrumentos de cuerda fabricaban sus barnices, cuya elasticidad y brillo aplicado en la cuerda, juega un papel importante desde el punto de vista sonoro. En 1763, Benjamín Keen y Carlos Frederich patentaron la composición de barnices completamente

nuevos, obtenidos con aceites y diversos productos, sus formulaciones constaban de 17 de componentes entre aceites, gomas y otros, hasta incienso. En 1773, Watin publicó el “Arte del pintor, dorador y barnizador”, donde se encuentran descritas las propiedades de los colores, de los barnices y la manera de emplearlos. La fábrica más antigua que ha sido reportada, es la de barnices ingleses que data de 1790, la cual permitió conseguir un gran avance a Inglaterra, en este ámbito.

Para inicios del siglo XX, la manufactura de barnices seguía siendo una industria artesanal. Pero para la primera guerra mundial cambió rápidamente. A partir de los 20's y hasta los 40's, se hicieron mejoras constantes tanto en la formulación como en el equipo, pero la manufactura siguió teniendo mucho más de arte que de técnica.

Actualmente la adopción de normas para el control de materia prima, la mejora de los reactores y métodos de control de propiedades como temperatura, viscosidad y gelado en el proceso, le han quitado mérito artesanal a esta industria.

### 2.5.6.- Síntesis de barnices

Los barnices base acrílicos llamado comúnmente “acabados de poliuretano”, son producidos por reacciones de condensación de sustancias con hidrógeno activo e isocianatos, en tales reacciones no hay subproductos de condensación como agua, alcohol o cloruro de sodio. Los poliuretanos pueden dividirse en barnices de un componente o en barnices de dos componentes:

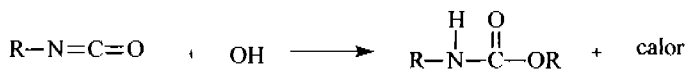
#### 1) Barnices de un componente

- Aceites de uretanos (isocianatos modificados con aceites secantes)
- Prepolímeros curados por humedad o aductos de isocianato-polio
- Barnices de isocianatos bloqueados (curados en horno)

#### 2) Barnices de dos componentes

- Prepolímeros con un agente curante polioxipropilénico en el segundo componente.
- Prepolímeros de isocianato-polio con un catalizador como el segundo componente

La reacción mas importante en la química de los poliuretanos es la siguiente:



**Figura 2.11.- Reacción para producir un barniz de poliuretano**

Este tipo de barnices al combinarse con los hidroxilos (-OH) del agua que encuentra en la atmósfera, forman películas extremadamente duras y altamente resistente a los agentes químicos.

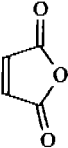
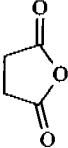
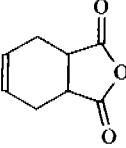
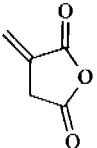
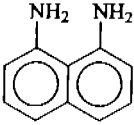
## Capítulo 3.- Desarrollo experimental

### 3.1.- Materias primas

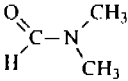


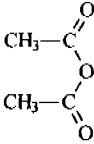
#### 3.1.1.- Reactivos y disolventes para la síntesis de cromóforos

Algunos de los reactivos para la síntesis de los cromóforos fueron provistos por Aldrich Chemical Co..

**Tabla 3.1.- Reactivos para la síntesis de cromóforos**

REACTIVOS	
	<p><b>Anhídrido maleico</b>            P.M.=98.06 g/mol            P.F. = 54-56°C            F.M.= C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p>
	<p><b>Anhídrido succínico</b>            P.M.=100.1 g/mol            P.F. = 118-120°C            F.M.= C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub></p>
	<p><b>Anhídrido tetrahidroftálico</b>            P.M.=152.15 g/mol            P.F. = 97-103°C            F.M.= C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub></p>
	<p><b>Anhídrido itacónico</b>            P.M.=112.09 g/mol            P.F. = 70-72°C            F.M.= C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub></p>
	<p><b>1-8 Diaminonaftaleno</b>            P.M.=158.2 g/mol            P.F. = 63-67°C            F.M.= C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></p>

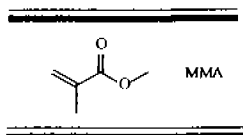
**Tabla 3.2.- Disolventes para la síntesis y caracterización de cromóforos**

DISOLVENTES		
 <chem>CN(C)C=O</chem>	N,N-dimetilformamida 99 % de pureza	
	Piridina 99 % de pureza	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol grado HPLC y grado industrial	
	Tetrahidrofurano grado HPLC	
	 <chem>CC(=O)OC(=O)C</chem>	Anhídrido acético 99 % de pureza

### 3.1.2.- Reactivos para la copolimerización con resinas acrílicas

Para la copolimerización de los cromóforos se realizaron pruebas, primero con MMA para verificar la viabilidad del proceso, y posteriormente con la resina acrílica del CIP. Los monómeros fueron de grado industrial.

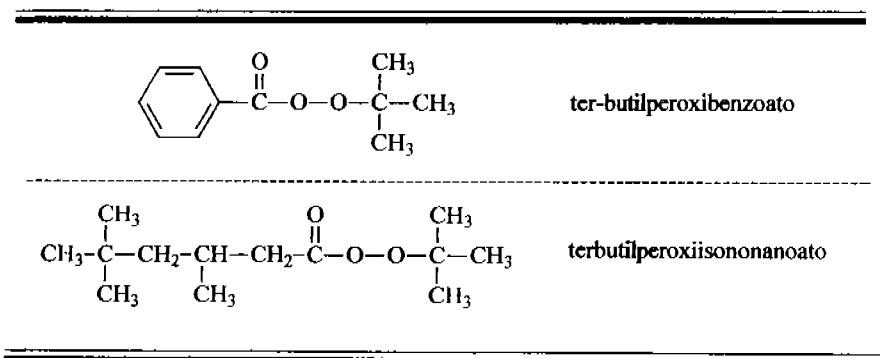




**Figura 3.1.- Metilmetacrilato**

Los disolventes que se utilizaron fueron: Xileno y MEK, en grado industrial, para la copolimerización. Para determinar la cinética de conversión se utilizó etanol (cantidad mínima) e hidroquinona para inhibir la reacción.

Los iniciadores que se utilizaron son los siguientes:



**Figura 3.2.- Estructuras de los iniciadores**

Al llevar a cabo la cinética de conversión, se utilizó etanol e hidroquinona, para inhibir la reacción.

Para producir el barniz acrílico (en la industria de las pinturas llamado barniz de poliuretano), se utilizó un isocianato alifático polifuncional.

### 3.2.- Síntesis de cromóforos

La síntesis de los cromóforos se llevó a cabo por el método a baja temperatura, a continuación se muestra en un esquema:

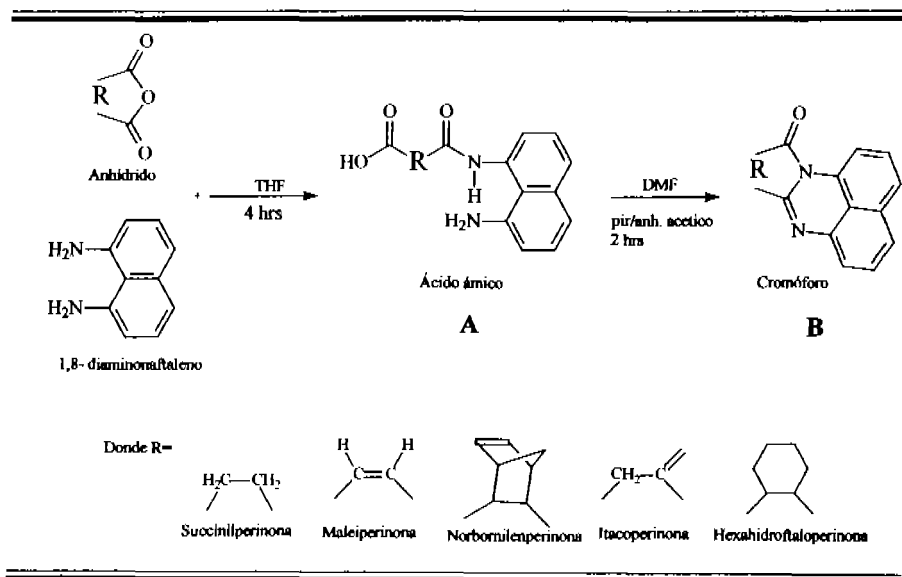


Figura 3.3.- Esquema de síntesis de cromóforos a baja temperatura

Durante la síntesis de los cromóforos se forma un producto intermediario que es el ácido ámico correspondiente a cada anhídrido, este producto se puede aislar agregando THF a

la mezcla de 1,8-diaminonaftaleno y el respectivo anhídrido, la disolución resultante se agita por cuatro horas. Una vez transcurrido este tiempo se precipita el producto obtenido, se filtra y se lava con THF para eliminar los restos de materia sin reaccionar. Este producto intermediario se puede caracterizar para su ciclación. Sin embargo como se mencionó anteriormente, es posible obtener los cromóforos directamente sin la necesidad de aislar los productos intermediarios.

Para obtener los cromóforos directamente, se agregó una cantidad equimolar del anhídrido correspondiente y 1,8-diaminonaftaleno en DMF ( 10 % volumen del producto final), esta disolución se mantuvo con agitación constante y a temperatura ambiente durante 4 horas. Posteriormente se agregó una cantidad igual a la de DMF de la disolución de piridina - anhídrido acético 50:50, se mantuvo la reacción bajo las mismas condiciones por dos horas mas. Al término de la reacción se agregó suficiente agua para precipitar el producto. Se filtró el precipitado y se purificó por recristalización de etanol.

### **3.3.- Copolimerización de cromóforos**

Tanto la copolimerización de MP como la de THFP, se realizaron en polimerización por radicales libres en disolución; de acuerdo los siguientes esquemas:

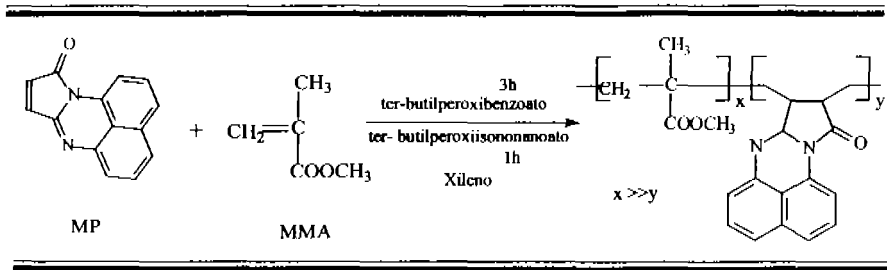


Figura 3.4.- Esquema de copolimerización de MP con MMA

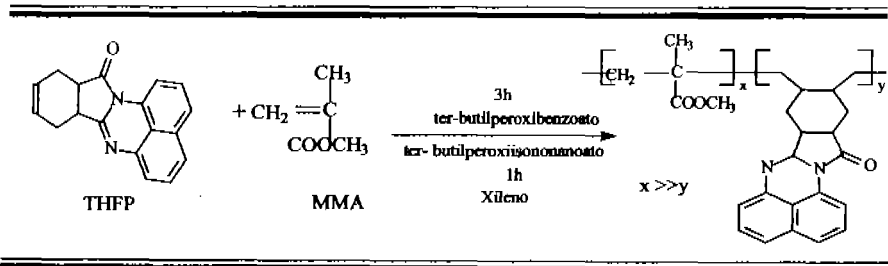


Figura 3.5.- Esquema de copolimerización de THFP con MMA

Se agregó 2% de cromóforo en sustitución del MMA en xileno para disolverlo, se le agregó el MMA y en seguida el iniciador ter-butilperoxybenzoato. Esta mezcla se dosificó durante 3 horas, manteniendo la reacción con agitación continua y a temperatura de ebullición de xileno con reflujo de este mismo. Al término de este tiempo, se agregó el ter-butilperoxyisobutanoato para promover la terminación de la reacción durante 1 hora mas. Después de esta hora mas se dejó enfriar.

Al obtener el polímero se observó si la consistencia de tal, era la adecuada, es decir, que fuera homogéneo, para posteriormente medir el peso molecular mediante cromatografía de permeación en gel. Cuando se observó el producto precipitado, se le agregó metil etil cetona, ya que de acuerdo a pruebas de solubilidad realizadas simultáneamente, se determinó que un 5% en peso de metil etil cetona de la solución total, era suficiente para disolver la parte precipitada.

De la misma forma, se realizó la copolimerización de ambos cromóforos con la resina acrílica para el desarrollo del barniz acrílico.

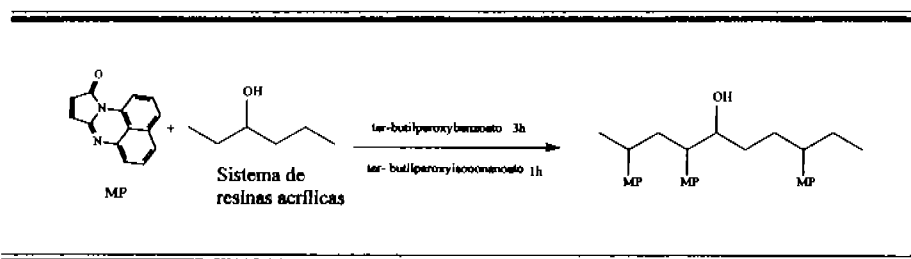


Figura 3.6.- Esquema de copolimerización de MP con RA

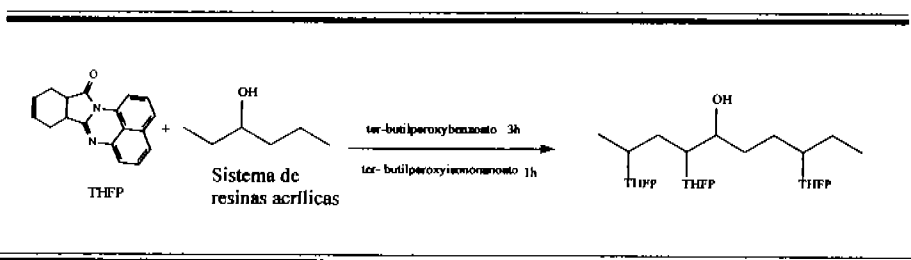


Figura 3.7.- Esquema de copolimerización de THFP con RA

### **3.3.1.-Cinética de copolimerización**

Para determinar la cinética de copolimerización en disolución, durante la reacción de copolimerización, se tomaron muestras cada media hora a partir del inicio de la reacción. Conforme se tomó cada muestra, se le agregaron 5 gotas de una mezcla de hidroquinona - etanol (50-50) para inhibir la reacción; enseguida se colocó cada muestra en el refrigerador. Finalmente se determinó el por ciento en sólidos para posteriormente cuantificar el por ciento de conversión.

### **3.4.- Caracterización básica de cromóforos y copolímeros**

Los métodos analíticos utilizados para medir las propiedades básicas tanto de los cromóforos como de los copolímeros fueron: espectroscopía infrarroja FT-IR y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Con el método FT-IR se buscó confirmar la obtención del cromóforo deseado y en un momento dado su pureza. Otro método utilizado para la determinación de la pureza fue la medición de punto de fusión. Con el DSC se determinaron las propiedades térmicas de los cromóforos y de los copolímeros obtenidos.

El FT-IR también se utilizó para la caracterización de los polímeros resultantes; en este caso la espectroscopía infrarroja corroboró la inserción del cromóforo en la cadena polimérica. El peso molecular es una propiedad básica en los polímeros, para este trabajo se usó la Cromatografía de Permeación en Gel, para lo cual se necesitó cuantificar el por ciento de sólidos no volátiles en los polímeros obtenidos.

### ***3.4.1.- Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)***

Este análisis se realizó en el IIM de la UNAM utilizando el equipo FT-IR Equinos 55 de Bruker, las muestras de copolímeros fueron analizadas a una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$  con 20 barridos por muestra, cada una en forma de pastilla utilizando bromuro de potasio como soporte.

### ***3.4.2.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)***

Estos análisis se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM usando un calorímetro diferencial de barrido de T.A. Instruments modelo 2100. En atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , se llevaron a cabo las mediciones. Para estos estudios se utilizaron muestras sólidas de aproximadamente 10 mg de los compuestos recién purificados y secos.

### ***3.4.3.- Cromatografía de permeación en Gel***

Este análisis se llevó a cabo en el cromatógrafo HPLC/GPC, del CIP. Se usó un detector sensible al índice de refracción, la fase móvil fue THF y sustancia de referencia de poliestireno monodisperso. Para realizar la cromatografía, fue necesario determinar el porcentaje en sólidos, ya que éste sirvió de parámetro para saber que cantidad inyectar en el aparato.

#### **3.4.4.- Determinación de no volátiles**

El por ciento en peso de sólidos, se determinó por diferencias de pesos al evaporar los disolventes. Se prepararon tres muestra de 0.5 g de resina cada una, previamente se pesó cada charola en la cual se colocó la resina; se le agregó dos o tres gotas de tolueno y se metió a un horno de circulación forzada de aire, por tres horas con una temperatura de 110° o por dos horas con una temperatura de 130°. Una vez el tiempo transcurrido se metieron las charolas al secador de sílica por cinco minutos mas. Finalmente se pesaron las charolas con el contenido total. La diferencia entre el peso final y el peso inicial dividido entre el contenido de resina pesado, multiplicado por cien, es el por ciento en sólidos.

#### **3.5.- Caracterización óptica de cromóforos y copolímeros**

Mediante los análisis de espectroscopía UV-Vis y espectroscopía de fluorescencia se determinaron las siguientes propiedades ópticas: eficiencia cuántica, desviación de Stokes, coeficiente de extinción y longitud de emisión.

##### **3.5.1.- Espectroscopía UV-Vis**

Este análisis se llevo a cabo en el equipo Cary 400 de Varian en el IIM con un barrido en el intervalo de 200 a 900 nm de longitud de onda. Se prepararon disoluciones de cromóforos y de polímeros en THF con concentraciones de 0.01g y 0.001g en 10 ml. Se utilizaron celdas de cuarzo de 1 cm. Este análisis además de proporcionar datos para obtener



las propiedades ópticas, se utilizó en conjunto con la ley de Lambert-Beer para la determinación de la cantidad de cromóforo insertado en la cadena polimérica.

### ***3.5.2.-Determinación de fluorescencia***

Los análisis por espectroscopia de fluorescencia se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer LS-50B con unidad óptica incorporada a una fuente de xenón de 8.3 watt (50 Hz); un monocromador para excitación en un intervalo de 200 a 800 nm y otro monocromador para emisión en el intervalo de 200 a 650 nm. Se realizaron disoluciones del cromóforo en cuestión en etanol y para los copolímeros se hicieron películas entre 5 y 20  $\mu\text{m}$  de espesor.

### 3.6.- Desarrollo de un barniz acrílico

Para el desarrollo del barniz se utilizó el copolímero de malceperinona – resina acrílica (formulación del CIP), ya que para tal propósito es necesario que la resina acrílica esté hidroxilatada para reaccionar con el isocianato, propiedad la cual el copolímero MP-MMA no tenía.

Una vez caracterizada la resina acrílica obtenida, se lleva a cabo la obtención del barniz. Se mezcló en una proporción de 3 a 1.7 la resina acrílica con el poliisocianato, se agitó y se dejó reposar por 5 minutos. Esto se lleva a cabo tanto con la resina acrílica con inserción de cromóforo, a la que llamaremos RAC, como con la muestra testigo de resina acrílica que llamaremos RAT, para mayor facilidad en la descripción de las pruebas realizadas. A continuación se muestra el esquema de copolimerización por condensación para la obtención del barniz.

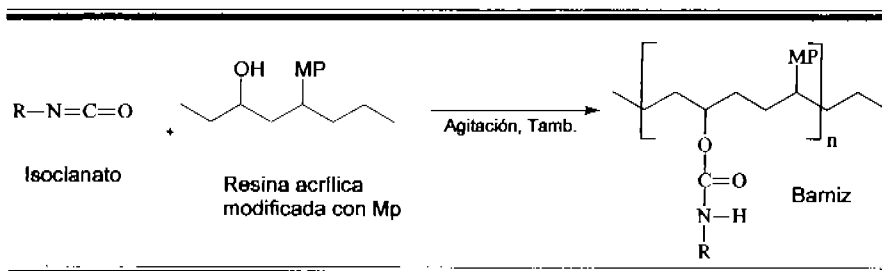


Figura 3.8.- Esquema de copolimerización del isocianato con la resina acrílica con injerto del cromóforo MP.

### 3.4.1.- Propiedades del barniz líquido

#### 3.4.1.1.-Pot life

“Pot life”: La viscosidad será medida mediante el método mas utilizado en la industria de las pinturas, el cual consiste en medir el tiempo determinado que 100 ml de solución tarda en caer a través de una copa de flujo simple Ford 4 a una temperatura de 25° C y una humedad relativa del 50%. Las mediciones se hacen cada hora a partir del mezclado hasta que las soluciones tengan un cambio abrupto en el tiempo de flujo, ya que la solución ya estará demasiado viscosa para fluir.

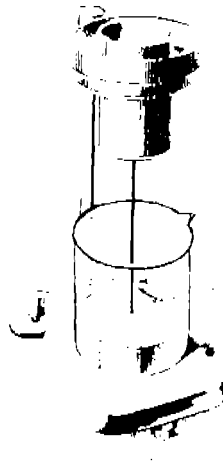


Figura 3.9.- Copa Ford # 4 ASTM D-1200

### 3.4.2.- Aplicación y secado

La aplicación del barniz se realizó en bases de metal, madera y vidrio; de acuerdo a la propiedad que se determinaría en cada una de ellas. Los métodos de aplicación que se realizaron fueron: aplicación con brocha y aspersión.

- Aplicación con brocha: Se realiza lo mas uniforme posible, si después de 24 h el grosor de la película no es el adecuado se pasa una “segunda mano”.
- Aplicación por aspersión: Se utilizó una pistola para aspersión con aire comprimido.

El método de secado utilizado fue “secado al aire”. Se llevó a cabo a una temperatura ambiente de 25° C y una humedad relativa de 50%. Se monitoreó el tiempo de secado al polvo, secado al tacto, secado a la huella, secado en duro y finalmente secado completo.

Para poder determinar las propiedades de la película seca, es necesario contar con un grosor de película apropiado para determinar cada propiedad:

- > a 1 mm: Adherencia, dureza, impacto, brillo
- > a 1.5 mm: Abrasión

### 3.4.3.- Propiedades de la película seca

#### 3.4.3.1- Determinación de propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas que se consideraron para este acabado fueron: dureza, adherencia, abrasión, flexibilidad y resistencia al impacto. La determinación de tales propiedades se realizaron de acuerdo a las normas ASTM establecidas para la industria de los recubrimientos orgánicos.

##### 3.4.3.1.1- Dureza (Norma ASTM D-3363-74):

Esta prueba se realizó conforme a la norma ASTM correspondiente, de acuerdo al método estándar para dureza de película por la prueba del lápiz (Wolf Wilbron). Se utilizó una base de vidrio con aplicación con brocha, con el grosor mayor a 1 mm.

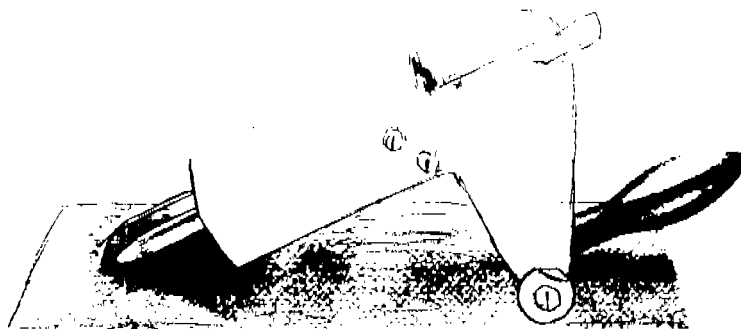
Se coloca el lápiz sobre un soporte montado en rodillos y cuyo peso se regula en tal forma que la presión de la punta del lápiz sobre la película de pintura es exactamente de 300g, la punta del lápiz está a 45°, ejerciendo una presión uniforme sobre la superficie. El aparato es arrastrado sobre el material, tratando de rayar la superficie. El proceso es iniciado con el lápiz mas duro 9H y se continúa con el siguiente lápiz de forma descendente, de acuerdo a la siguiente escala:

6B-5B-4B-3B-2B-2-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H

Suave

Duro

Cuando se observa que la película ya no es rayada, se considera esa dureza como la apropiada.







**Figura 3.10.- Comprobador de dureza según Wolf Wilbron**

#### *3.4.3.1.2- Adherencia (Norma ASTM: D 3359-90)*

Esta prueba se llevó a cabo con el método B de acuerdo a la norma ASTM. Con un “cutter” de seis navajas, separadas entre sí a distancias de 1 mm, se dibuja una red (ver figura 3.9) sobre una superficie metálica, en seguida se presiona fuertemente sobre la zona rayada una cinta engomada, la cual se despegará rápidamente en un movimiento. La forma en que quedan las aristas de los cortes y el despegue parcial o total de los cuadros, sirve para determinar y clasificar el grado de adherencia del barniz, de acuerdo a la siguiente escala:

**Tabla 3.3.- Clasificación de resultados de prueba de adhesión**

Clasificación	Superficie después del despegue de cinta engomada
5B	Sin cambio
4B	
3B	
2B	
1B	
0	Despegue total de la superficie

#### 3.4.3.1.3- Abrasión (Norma ASTM D 4060-90):

Para llevar a cabo esta prueba, se utilizó el aparato para medir la resistencia a la abrasión según Taber de acuerdo a la norma ASTM correspondiente. El barniz se aplicó en una lamina de acero de 10.6 cm. por lado y con una perforación en el centro por medio del cual se inserta sobre un eje un soporte horizontal que gira a una velocidad constante. La

abrasión se hace con el frotamiento de unos discos que están en contacto con la superficie pintada, en los cuales se colocó una carga de 500 g en adición a los 250 g de su propio peso.

La operación se realizó por 250 ciclos. La abrasión se reporta por diferencia de pesos de la lámina con el recubrimiento antes y después del desgaste; o calculando el por ciento de desgaste.



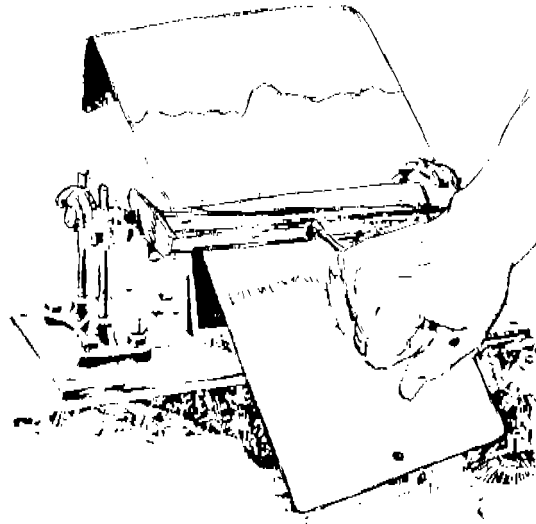
**Figura 3.11.- Aparato para medir la resistencia a la abrasión según Taber**

*3.4.3.1.4- Flexibilidad (Norma ASTM D 522-88):*

Esta propiedad se midió de acuerdo a la norma ASTM correspondiente, con el



método de Mandril cónico. Se coloca la lámina de acero (la cual debe tener las medidas correspondientes de acuerdo a la norma) con el recubrimiento, entre una barra y el rodillo que es de forma cónica de 23 cm. de largo, un diámetro base de 3.81 cm. y un ápice de 0.32 cm. La lámina es doblada hasta  $180^\circ$  durante 15 segundos aprox. por medio de una barra paralela a la superficie del cono accionada con una palanca. Se observa a que distancia de la base del cilindro hay defecto de craqueo en la película. De acuerdo a la siguiente gráfica se determina el porcentaje de elongación correspondiente.



**Figura 3.12.- Mandril cónico ASTM D-522-88**

*3.4.3.1.5- Resistencia al impacto (Norma ASTM D 2794-90):*

Se utilizó una lámina de acero con aplicación de recubrimiento a brocha y aspersion. El aparato estándar para prueba de resistencia al impacto consiste en una pesa metálica con una determinada masa que se encuentra dentro del tubo guía en posición vertical, fue accionada por medio del perno que se mueve a lo largo de la abertura en el tubo, la cual tiene la escala grabada en centímetros y pulgadas. La lámina de prueba es colocada sobre la base del instrumento y el peso se dejado caer sobre la misma desde diferentes alturas tomándose como resultado la altura máxima de caída del mismo sin rompimiento de la película. Los resultados obtenidos se dan en Kg/cm. En el sistema métrico decimal y en libras/pulgadas en el sistema inglés.



**Figura 3.13.- Aparato para prueba de resistencia al impacto**

### **3.4.3.2.- Propiedades ópticas**

#### **3.4.3.2.1.- Brillo (Norma ASTM D 523-89):**

El instrumento que se utilizó para medir esta propiedad fue el Tri-microgloss 20-60-86, Sheen 160; el cual es basado en los principios de reflexión de la luz, por tanto cumple con la norma ASTM establecida para medir esta propiedad. Las mediciones se realizaron con geometrías de 20° y 60°, primero a 24 horas y luego a 7 días después de la aplicación.

#### **3.4.3.3.- Propiedades de resistencia al intemperismo**

Esta prueba se llevó a cabo en la máquina de intemperismo acelerado QUV del CIP. La máquina se programó por ciclos de 4 h de condensación de vapor de agua y 4h de radiación de luz UV. Se mantuvo a 60°C y la radiación a 0.53 Watts/m<sup>2</sup> a 310 nm. Las muestras permanecieron 360 h dentro del QUV, tiempo establecido para poliuretanos. Cada 120 h se midió brillo, color y textura. Esta prueba es para simular luz solar, lluvia y temperatura.

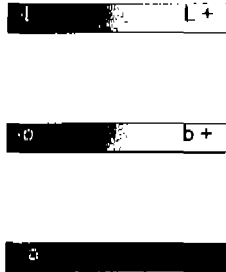
Las mediciones de brillo se realizaron a 20° y 60° con el Tri-microgloss 20-60-86, de acuerdo a la norma ASTM correspondiente.

Las mediciones de cambio de color se llevaron a cabo con un espectro fotógrafo CM-3700d Minolta, mediante el método de determinación de las coordenadas de color L, a, b. Y

de acuerdo a la norma ASTM D 2244-93. La ecuación especificada para medir el cambio de color es la siguiente <sup>24</sup>:

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

En donde: *L* es la coordenada que mide luminiscencia, *a* es la coordenada que mide el intervalo de rojo-verde y la coordenada *b*, mide el intervalo azul-amarillo.



**Figura 3.14.- Coordenadas para determinación de color: L, luminiscencia; a, intervalo rojo- verde; b, intervalo amarillo-azul.**

## **Capítulo 4.- Resultados y Discusiones**

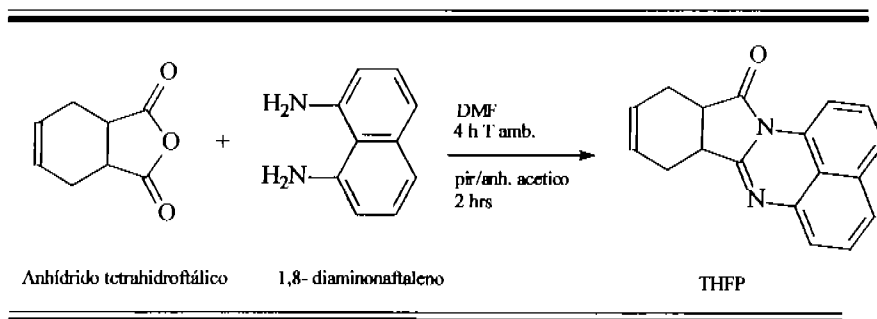
En este trabajo se evaluó la posibilidad de modificar el PMMA con cromóforos tipo perinonas, y evaluar sus características, para su posterior desarrollo como barniz. Dichas copolimerizaciones se realizaron con un 2 % mol de cromóforo en sustitución de metilmetacrilato.

Se estudió el efecto causado por el complejo de transferencia de carga localizado entre el doble enlace polimerizable y el anillo heterocíclico en la MP e IP; comparándolo con la THFP. Se evaluaron las propiedades básicas y ópticas de tales cromóforos para el posterior estudio de su inserción química en la cadena polimérica y los efectos causados por tal en el peso molecular, en las propiedades térmicas y en las propiedades ópticas.

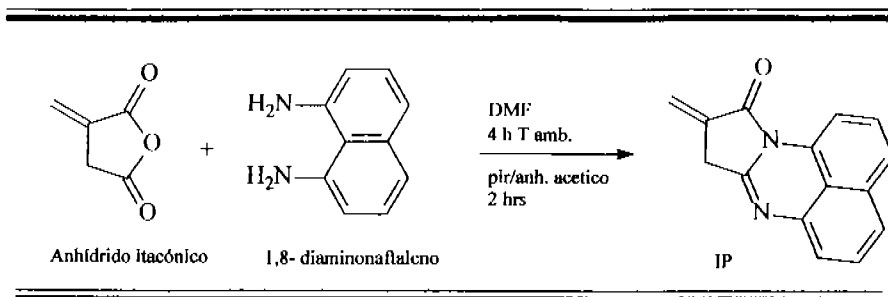
Es necesario que los copolímeros obtenidos, tengan el peso molecular (de 10,000 a 20,000) y la consistencia adecuada, mediante una ruta de síntesis no complicada, fácil de realizar a mayor escala, obteniendo la mayor incorporación del cromóforo en la cadena polimérica.

#### 4.1.- Síntesis de cromóforos

En el Instituto de Investigación en Materiales se llevó a cabo la síntesis de los cromóforos THFP e IP a partir del anhídrido tetrahidroftálico e itacónico fusionados con el 1-8, diaminonaftaleno respectivamente. La obtención de estos cromóforos se realizó mediante la ruta sintética a baja temperatura eliminando el paso del aislamiento del ácido ámico como producto intermediario.



**Figura 4.1.- Esquema de síntesis a baja temperatura de la Tetrahidrotaloperina (THFP)**



**Figura 4.2.- Esquema de síntesis a baja temperatura de la Itacoperlina (IP)**

El rendimiento de la síntesis del cromóforo THFP con el método a baja temperatura fue del 90 % aproximadamente, un rendimiento bastante alto en comparación con el método de ciclación intermolecular de Wittig, además el proceso es de mas bajo costo por su sencillez. En el caso del cromóforo derivado del anhídrido itacónico, se reporta un rendimiento del 65 %, lo cual es aceptable. A continuación se muestran las características de los compuestos heterocíclicos cromóforos que se han sintetizado mediante la ruta a baja temperatura Likhatchev:

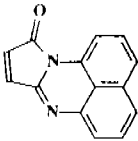
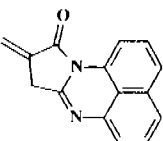
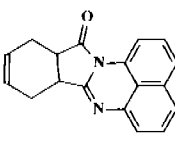
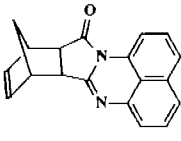
			
<b>Maleiperinona</b> P.F. = 161°C $\epsilon$ = 6300 Rend. = 98 %	<b>Itacoperinona</b> P.F. = 166°C $\epsilon$ = 6997 Rend. = 98 %	<b>Tetrahidroftaloperinona</b> P.F. = 151°C $\epsilon$ = 12 232 Rend. = 98 %	<b>Norbonilenperinona</b> P.F. = 148°C $\epsilon$ = — Rend. = 62 %

Figura 4.3.- Cromóforos obtenidos en el IIM por el método a baja temperatura

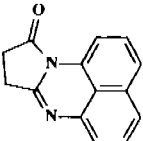
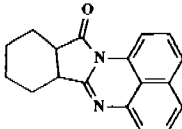
	
<b>Succinilperinona</b> P.F. = 176°C $\epsilon$ = 12 368 Rend. = 98 %	<b>Hexahidroftaloperinona</b> P.F. = 55°C $\epsilon$ = 13 727 Rend. = 98 %
<b>Cromóforos modelos</b>	

Figura 4.4.- Compuestos modelos obtenidos en el IIM por el método a baja temperatura



#### 4.1.1. Caracterización básica de los cromóforos

Las técnicas de caracterización que se utilizaron fueron: espectroscopia de infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido. La primera técnica se utilizó para corroborar la obtención del compuesto deseado, confirmando la estructura química de los cromóforos. La calorimetría diferencial de barrido se utilizó para determinar las propiedades térmicas de los compuestos obtenidos.

##### 4.1.1.1.- Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Se confirmó la estructura química de los cromóforos mediante el análisis de espectroscopia de infrarrojo. Los grupos funcionales presentes en cada cromóforo se identificaron en el espectro con las bandas correspondientes a cada uno y con la ayuda de tablas de datos espectrales tomadas del libro de Química Orgánica de Mc. Murry<sup>24</sup>.

En el FT- RI siguiente se muestra la caracterización de la THFP. La absorción en  $3041\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace C-H, la señal en  $1745\text{ cm}^{-1}$  es atribuible al estiramiento del grupo carbonilo C=O  $\text{cm}^{-1}$ , la señal en  $1647$  corresponde al estiramiento del enlace C=N  $\text{cm}^{-1}$ , la absorción en  $1585\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración esqueletal de los anillos heterocíclicos y finalmente la absorción en  $1408\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace C-N.

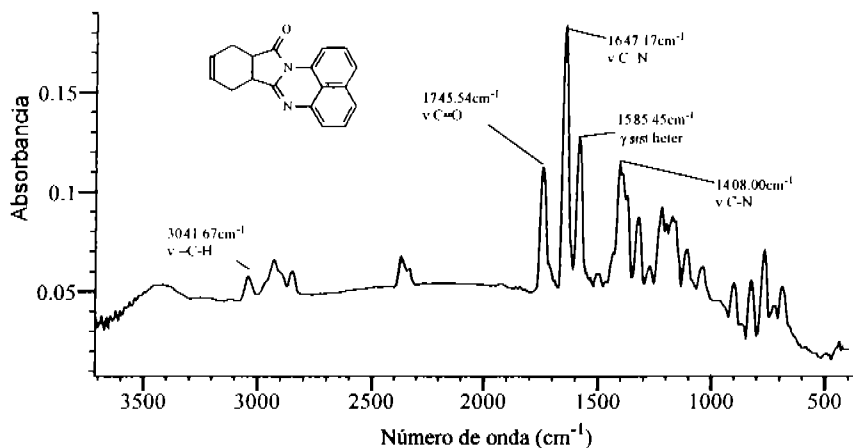


Figura 4.5.- Espectro Infrarrojo de la THFP

El espectro infrarrojo de la itacoperinona se muestra en la figura 4.6, en donde se muestran las señales esperadas para la estructura del compuesto, la absorción en 2932 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento del enlace C-H, la señal en 1712 cm<sup>-1</sup> es atribuible al estiramiento del grupo carbonilo C=O cm<sup>-1</sup>, la señal en 1635 corresponde al estiramiento del enlace C=N cm<sup>-1</sup>, la absorción en 1589 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la vibración esqueletal de los anillos heterocíclicos, la absorción en 1415 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento del enlace C-N y finalmente la absorción en 825 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento del enlace C=C.

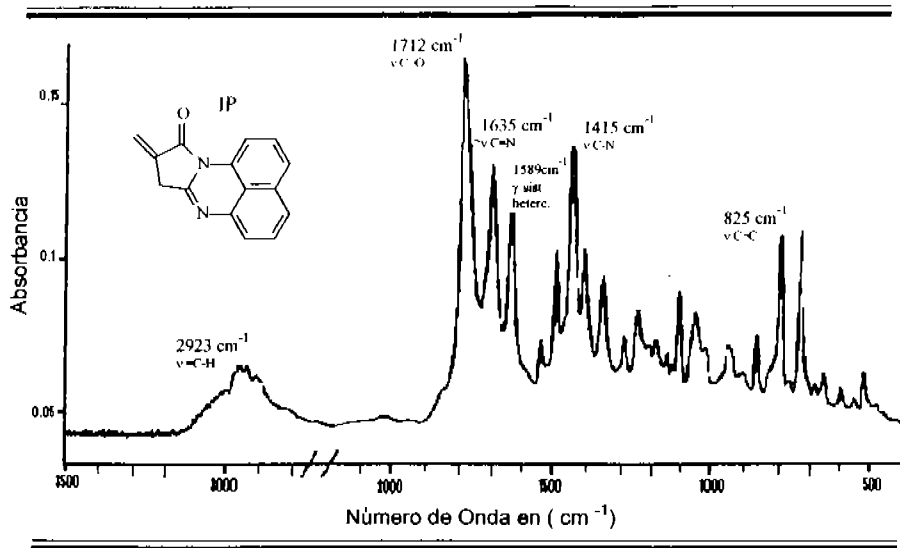


Figura 4.6.- Espectro Infrarrojo de la IP

#### 4.1.1.2.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Mediante esta técnica se corroboraron los puntos de fusión determinados por el método capilar, encontrándose una diferencia de 2°C entre cada método. A continuación se muestran las curvas de DSC para cada cromóforo, en donde se observa el pico endotérmico característico de una fusión, así como la pureza de cada cromóforo, en donde la THFP fue la que se obtuvo mas pura.

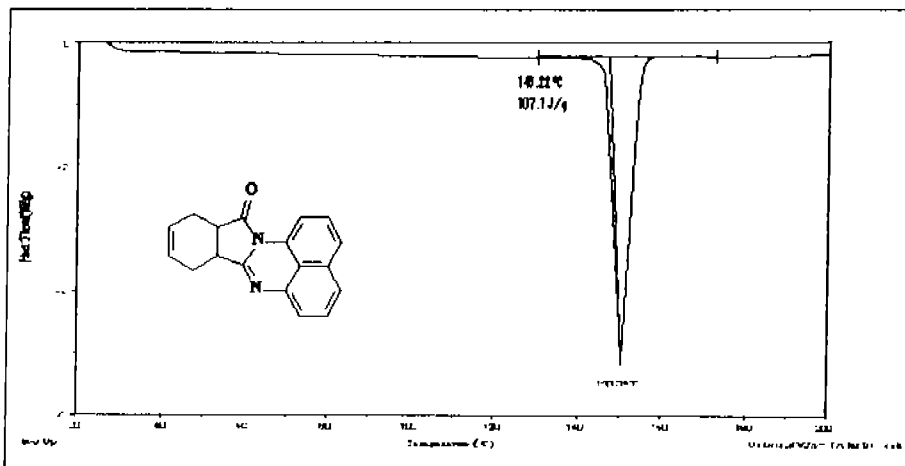


Figura 4.7.- DSC del cromóforo THFP

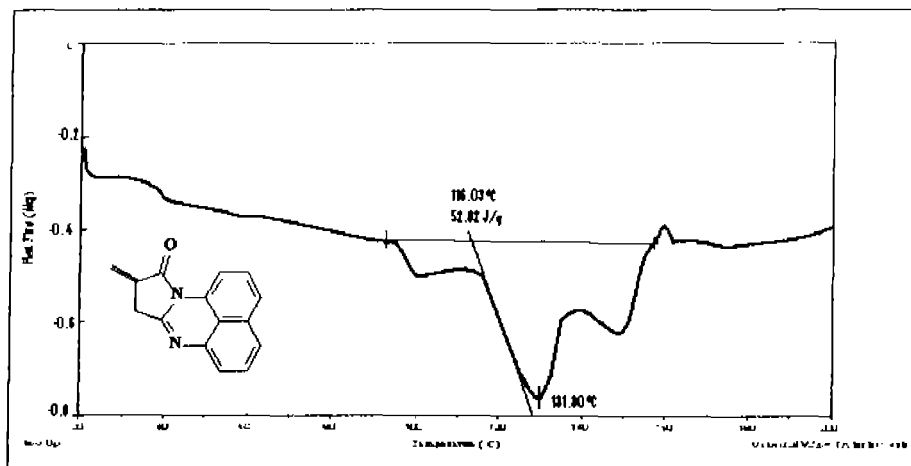


Figura 4.8.- DSC del cromóforo IP

#### 4.1.2.- Caracterización óptica de los cromóforos

Las propiedades ópticas del cromóforo se determinaron principalmente con espectroscopía UV-Vis. En la siguiente tabla se muestran la propiedades ópticas básica de los cromóforos, absorción máxima en estado fundamental  $\lambda_{\text{max}}$  (nm), mitad del ancho de la banda de absorción  $\Delta \nu_{1/2}$  (cm<sup>-1</sup>), logaritmo del coeficiente de extinción  $\text{Log } \epsilon$  y fuerza de oscilador  $f$ .

**Tabla 4.1.- Propiedades ópticas**

Compuesto	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\text{Log } \epsilon$	$\Delta \nu_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$f$
Maleiperinona (MP)	480	3.7993	4710	0.1281
Itacoperinona (IP)	480	3.8449	4427	0.1338
Tetrahidroftaloperinona (THFP)	331	4.0871	5293	0.2796
Succinilperinona (SP)	331	4.0922	5309	0.2836
Hexahidroftaloperinona (HHFP)	331	4.1375	5385	0.3193

Los datos de absorción máxima se obtuvieron directamente de los espectros UV-Vis. Como se puede observar en los siguientes espectros, el máximo de absorción de la maleiperinona y de la itacoperinona son iguales, ya que las transiciones electrónicas son muy parecidas 480 nm, producto del complejo de carga de los electrones  $\pi$  del doble enlace de los cromóforos hacia el anillo heterociclo, otro máximo en 227 nm para MP y 226 nm para IP sugieren la transición electrónica  $\pi$  a  $\pi^*$  de las bandas etilénicas del anillo aromático del naftaleno y las absorciones en 293 nm (MP) y 296 nm (IP) indican una transición electrónica  $n$  a  $\pi^*$ .

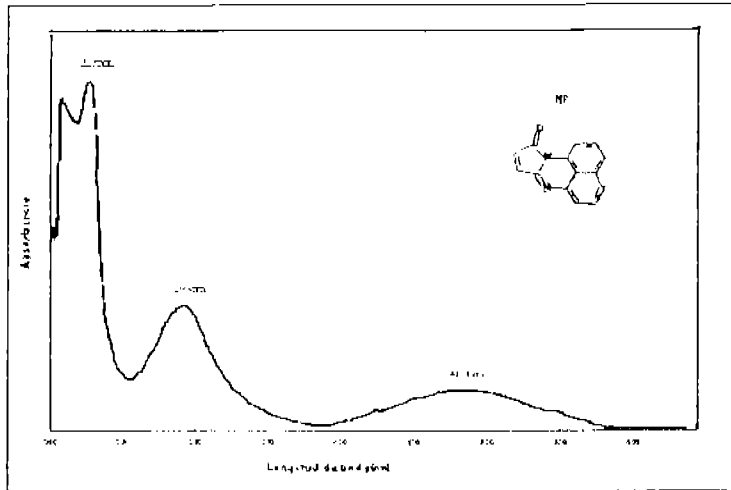


Figura 4.9.- Espectro UV-Vis de MP

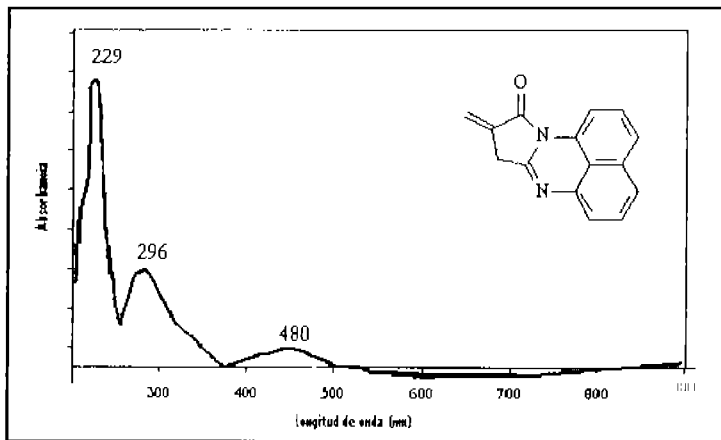


Figura 4.10.- Espectro UV-Vis de IP

En ambos espectros se da un complejo de transferencia de carga debido a la cercanía entre el doble enlace y el sistema altamente conjugado donde el CTC es responsable de dar color. Esto quiere decir que el doble enlace polimerizable presente en ambos cromóforos, tanto en la MP como en la IP, está muy cerca del anillo heterocíclico. Esto se corrobora al observar el UV- Vis del compuesto modelo succinilperinona (ver figura 4.11), en el cual no aparece la absorción que indica la existencia del CTC en 480 nm.

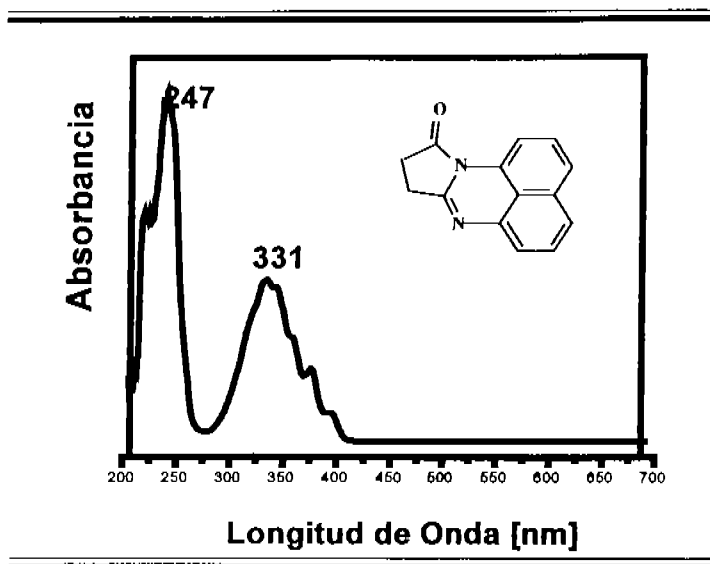


Figura 4.11.- Espectro UV-Vis de SP

En el espectro UV-Vis del cromóforo THFP se tiene un máximo de absorción en el 231 nm lo cual sugiere una transición electrónica  $\pi$  a  $\pi^*$  del anillo aromático del naftaleno el cual absorbe en el intervalo de 220 nm a 240 nm. También se observa el máximo de absorción a 331 nm la cual indica una transición electrónica  $n$  a  $\pi^*$  hacia el anillo aromático



del naftaleno. En este compuesto se tiene que la absorción en 480 nm ya no aparece puesto que el doble enlace polimerizable se encuentra lo suficientemente alejado del anillo heterocíclico como para formar CTC.

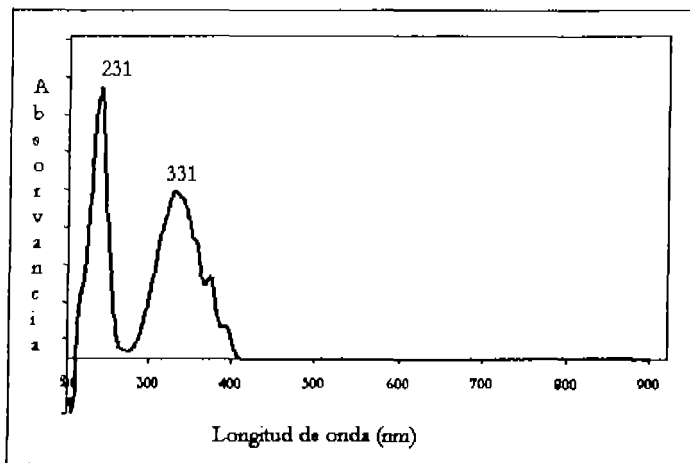
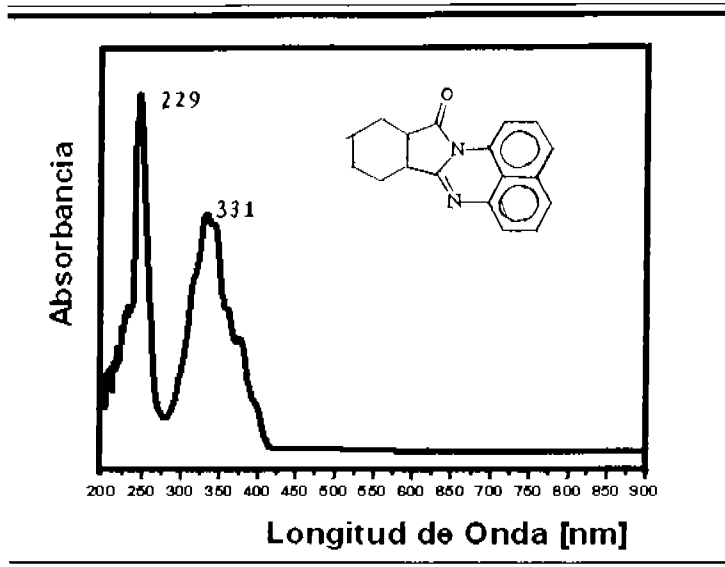


Figura 4.12.- Espectro UV-Vis de THFP



**Figura 4.13.- Espectro UV-Vis de HHFP**

Estos resultados muestran que los compuestos en los cuales aparece la banda de absorción atribuible al CTC (MP e IP), son aquellos en los cuales el doble enlace polimerizable y el anillo heterocíclico actúan como aceptor y donador de electrones, generando el espectro de transferencia de carga. El compuesto THFP no produce CTC al igual que los compuestos modelos SP y HHFP, los cuales carecen de doble enlace polimerizable.

En la tabla 4.1 donde se muestran las propiedades ópticas, se tiene el coeficiente de extinción ( $\epsilon$ ), el cual se obtuvo según las respectivas curvas de calibración para cada cromóforo:

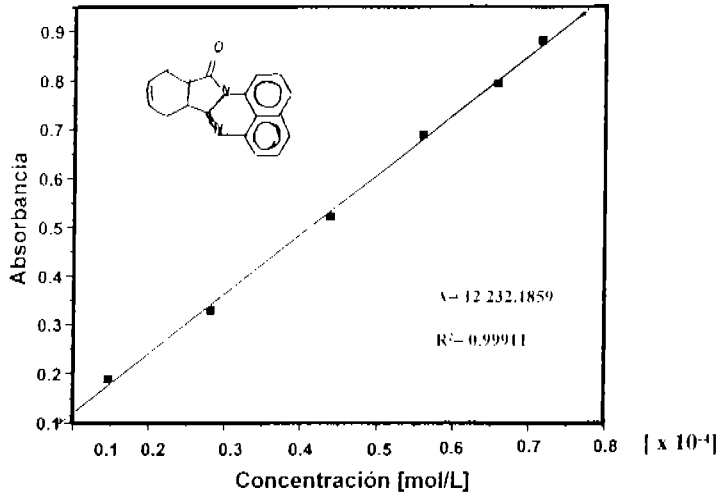


Figura 4.14.- Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para determinar  $\epsilon$  de THFP

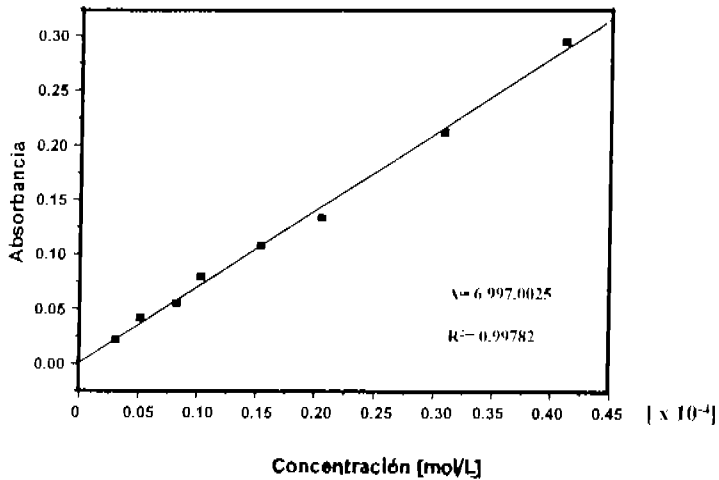


Figura 4.15.- Curva de calibración por espectroscopia UV-Vis para determinar  $\epsilon$  de IP

La fuerza de oscilador  $f$  es un indicador de la intensidad de color en cada cromóforo, se calculó utilizando la fórmula:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \Delta\nu_{1/2} \epsilon_{\max}$$

Donde  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y  $\Delta\nu_{1/2}$  es el ancho de la banda de absorción en  $\text{cm}^{-1}$  a  $\epsilon_{\max} / 2$ . Tanto mayor es el valor del parámetro  $f$ , mayor es el color observado ya que es mayor la intensidad de la transición electrónica.

Aunque tanto la MP como la IP tiene una estructura a la cual se le confiere la propiedad de la luminiscencia, pues además sus estructuras son más planas y rígidas que la de THFP, SP y HHFP, al observar los espectros de fluorescencia de ambos cromóforos en comparación con la rhodamina 6G, excitando a  $\lambda = 500 \text{ nm}$  (ver figura 4.16.), se tiene que ambos compuestos no presentan fluorescencia, esto debido nuevamente al complejo de transferencia de carga, ya que aunque el CTC es responsable del color, la carga sobre el heteroátomo (nitrógeno) está deslocalizada entre el anillo heterocíclico y el sistema aromático del naftaleno, lo que provoca la inhibición de las propiedades fluorescentes<sup>10</sup>.

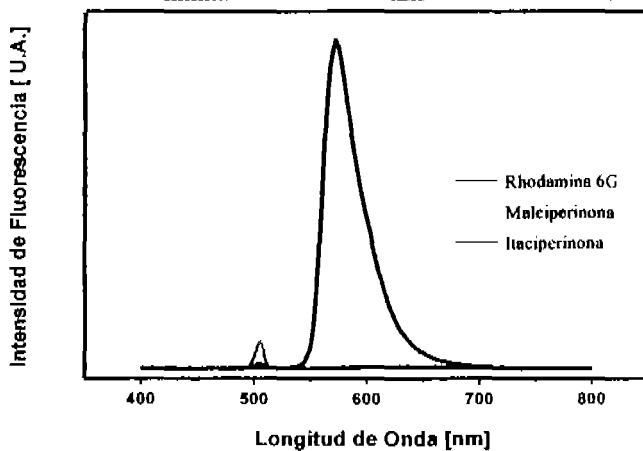


Figura 4.16.- Espectroscopia de fluorescencia de MP comparado con Rhodamina 6G e

#### Itacoperinona

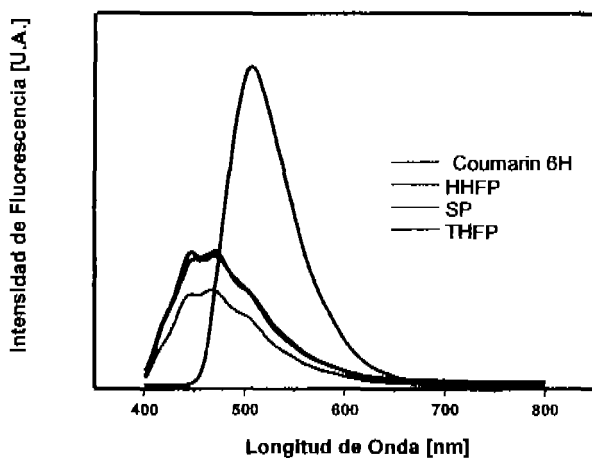


Figura 4.17.- Espectroscopia de fluorescencia de THFP comparado con Coumarin 6H,

#### SP y HHFP

En la THFP, si es posible encontrar propiedades fluorescentes, ya que además de que su estructura lo permite, no forma un complejo de transferencia de carga. A continuación se muestran las propiedades fluorescentes de los cromóforos fluorescentes THFP, SP y HHFP: longitud de fluorescencia máxima ( $\lambda_{fl\ max}$ ), desviación de Stock ( $\Delta v$ ), área bajo la curva del espectro de emisión ( $F$ ) y eficiencia cuántica relativa de fluorescencia ( $\Phi_f$ ), así como la absorbancia a la longitud de onda de excitación ( $A_{lex}$ ) a 350 nm.

**Tabla 4.2.- Datos de fluorescencia de los cromóforos**

Compuesto	$A_{lex}$	F (área)	$\lambda_{fl\ max}$ (nm)	$\Delta v$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_f$
THFP	0.0468	$3.804 \times 10^9$	456	8281	0.055
SP	0.0485	$2.837 \times 10^9$	468	8843	0.04
HHFP	0.0453	$4.02 \times 10^9$	456	8519	0.06

La longitud de onda de fluorescencia máxima  $\lambda_{fl\ max}$  (nm), se determino mediante los espectros de emisión de fluorescencia de cada compuesto, también se compararon con el espectro del coumarin 6H atenuado x 100 para poder llevar a cabo la comparación. (Ver figura 4.7). Otra propiedad importante es el desplazamiento de Stokes  $\Delta v$ , ya cuando hay fluorescencia, los fotones de una molécula en estado excitado son emitidos a longitudes de onda mayores y por tanto menos energéticos. Esta diferencia entre la excitación y emisión máxima es el de  $\Delta v$ . Se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\Delta v = \left| \frac{1}{\lambda_{abs\ max}} - \frac{1}{\lambda_{fl\ max}} \right| \times 10^{-7}$$

En las siguientes figuras se presentan los espectros de absorción y de emisión de fluorescencia para THFP, y los compuestos modelos SP y HHFP:

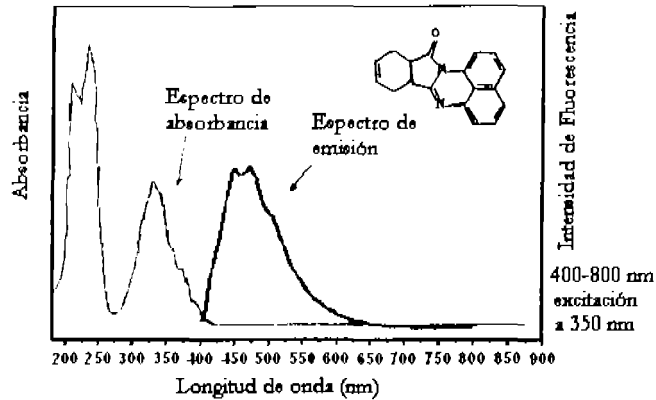


Figura 4.18.- Espectroscopia de absorción y emisión de THFP

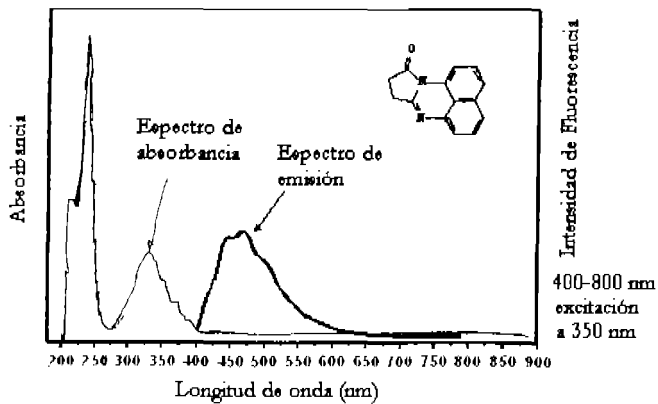


Figura 4.19.- Espectroscopia de absorción y emisión de SP

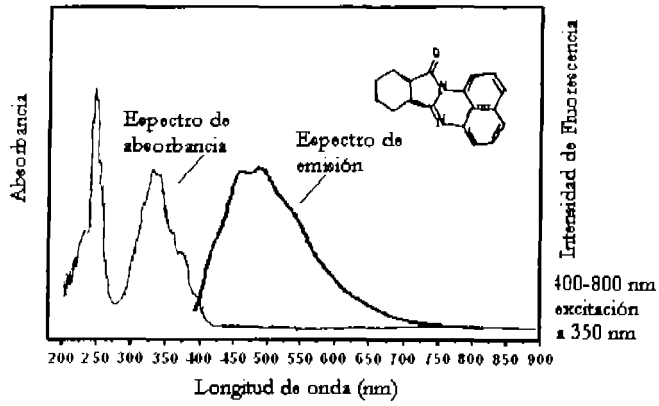


Figura 4.20.- Espectroscopia de absorción y emisión de HHFP



## 4.2.- Copolimerización

La copolimerización se realizó solo con los cromóforos MP y THFP, ya que como se discutió anteriormente la IP forma CTC teniendo propiedades ópticas similares a las de la MP. Los cromóforos se injertaron en metilmetacrilato (MMA) y en un sistema de resinas acrílicas (RA) del CIP.

### 4.2.1.- Efecto de la inserción del cromóforo en las propiedades básicas

La caracterización básica de los copolímeros obtenidos comprende la determinación de pesos moleculares, espectroscopía de infrarrojo para confirmación de estructura y calorimetría diferencial de barrido para observar el efecto en las propiedades térmicas en los polímeros modificados. La copolimerización se realizó por radicales libres en disolución, por tanto el peso molecular obtenido es mucho mas bajo que el que se obtiene en la polimerización por masa, reportado por Granados <sup>9</sup>. Los resultados obtenidos en la polimerización en disolución, son los siguientes:

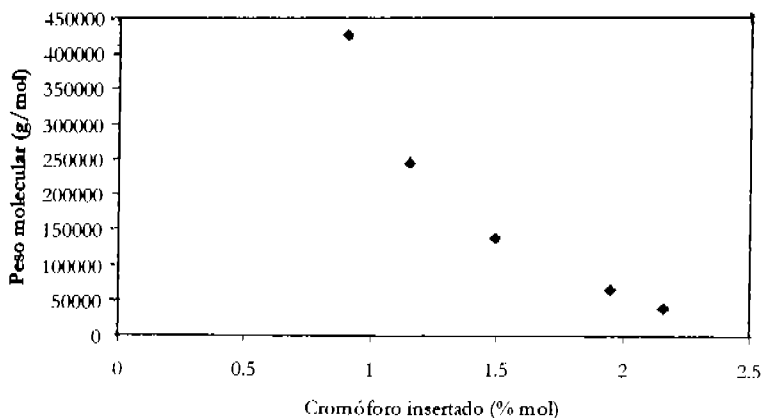
**Tabla 4-3.- Pesos moleculares de los copolímeros obtenidos**

Polímero	Mn	Mw	Mp	P.D.
MP-RA	6466	12619	10698	1.95
MP-MMA	5046	9489	8667	1.88
THFP-RA	7942	18474	15924	2.33
THFP-MMA	10500	21500	19000	2.04
PMMA	7279	17095	16981	2.35
RA	4385	13754	12667	3.14

Se esperaba que el efecto de la inserción del cromóforo en los pesos moleculares del copolímero modificado no fuese grande, ya que el por ciento de cromóforo en sustitución de MMA fue muy bajo (2%). Al comparar los pesos moleculares promedio de los copolímeros de MP con los pesos moleculares del PMMA y RA, se observa que en ambos casos, los pesos moleculares son menores:  $10698 < 12667$  para MP-RA y RA respectivamente. Y  $8667 < 16981$  para MP-MMA y PMMA respectivamente. Se observa que al injertar el cromóforo hay disminución en el peso molecular Mp. Esto se debe a que en la MP, el doble enlace polimerizable está muy cerca de una estructura altamente conjugada, fungiendo como agente de retardo.

En el caso de los copolímeros THFP-MMA y THFP-RA, se tienen pesos moleculares mas alto que los copolímeros correspondientes con MP, ya que según su cinética, el THFP se injerta más puesto que su doble enlace está alejado del sistema altamente conjugado, dando como producto un radical libre que no es tan estable como el radical formado por la MP. Al finalizar esta reacción se encuentra un precipitado, prueba cualitativa de que su peso molecular subió demasiado. Para desarrollar el barniz, fue necesario agregar metiletil cetona MEK (menos del 5% de la mezcla total), antes de enfriar el copolímero, lo que provocó que el peso molecular disminuyera; de tal forma que aunque se obtuvo la consistencia adecuada, es necesario aumentar el peso molecular para su incorporación con los isocianatos y producir el barniz correspondiente. Por lo que queda campo abierto para ahondar en la optimización y en la cinética de la copolimerización de THFP con las resinas acrílicas.

Se sabe, por el trabajo realizado anteriormente por Granados, que al aumentar la cantidad de maleiperinona en el copolímero, el peso molecular de la resina obtenida disminuirá ya que es inversamente proporcional. Esta observación se determinó a partir de la copolimerización de MP con estireno, utilizando el detector de UV-Vis conectado al GPC, siendo posible calcular las composiciones con la ley de Lambert-Beer y los coeficientes de absorptividad de la succinilperinona a 331 nm y del etilbenceno a 259 nm. “Esta disminución del peso molecular al aumentar la cantidad de maleiperinona presente en el sistema apoya la suposición de que el cromóforo actúa como agente de transferencia de cadena y como retardador del crecimiento de las cadenas<sup>9</sup>.” Ver la siguiente figura:



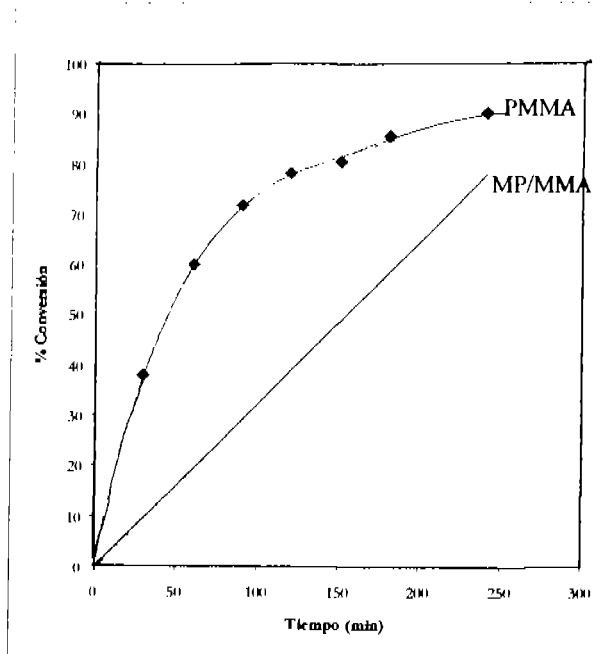
**Figura 4.21.- Copolímero estireno-maleiperinona (98-2) fraccionado por GPC**

Los resultados de velocidad de copolimerización se obtuvieron a partir del porcentaje de sólidos en cada muestra, a continuación se muestran en la tabla 4.4:

**Tabla 4.4.- Cuantificación del % de conversión**

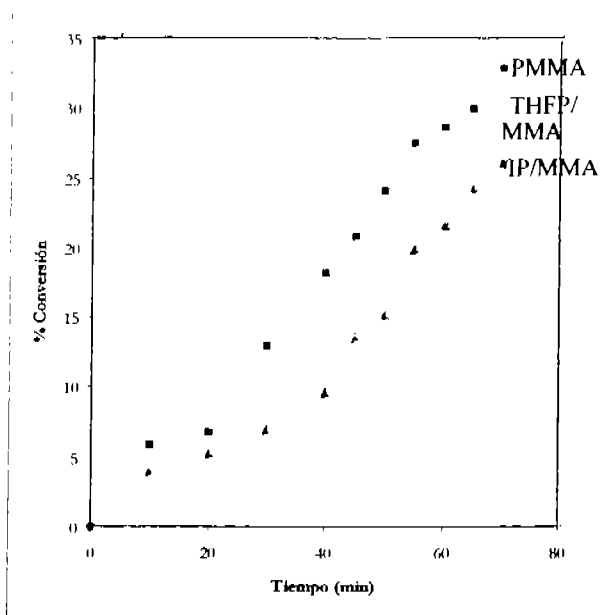
Tiempo (s)	Homopolímero MMA		Copolímero MP-MMA	
	% Sólidos	% conversión	% Sólidos	% Conversión
30	5.71	38.23	0.89	5.84
60	8.95	59.94	2.07	13.58
90	10.72	71.84	4.46	29.26
120	11.67	78.16	6.19	40.61
150	12.03	80.61	7.89	51.77
180	12.79	85.69	8.94	58.66
240	13.46	90.21	13.33	87.46

Al graficar los datos de tiempo vs. % de conversión, se observa que la cinética de polimerización del copolímero con cromóforo insertado MP-MMA, es más lenta que la del homopolímero de MMA, lo que corrobora que como se menciona en trabajos anteriores reportado por Granados y Likhtchev, conforme aumenta la concentración de maleiperinona la reacción es mas lenta, efecto producido por el radical estable que se forma cuando se tiene el doble enlace polimerizable muy cerca de una estructura altamente conjugada como lo es la maleiperinona y que funge como agente de retardo.



**Figura 4.22.- Gráfica % de conversión vs. tiempo para copolímero de MP-MMA y homopolímero de MMA.**

La disminución en la velocidad de conversión es mayor para la MP y para la IP que para la THFP, ya que tanto la MP como de la IP, actúan como trampa de radicales libres, retardando el proceso y favoreciendo las reacciones de transferencia de cadena. Se observa que la velocidad de conversión para la THFP no disminuye mucho tomando como base la cinética del homopolímero.



**Figura 4.23.- Gráfica % de conversión vs. tiempo para copolímeros de THFP-MMA, IP-MMA y homopolímero de MMA.**

#### 4.2.1.1.- Monómero residual

La cantidad de cromóforo insertado en la cadena polimérica, se cuantificó por espectroscopia UV-Vis, en la figura 4.24, se presentan los espectros de absorción de la MP y del copolímero MP-RA, en ellos se puede identificar un máximo de absorción a 480 nm correspondiente al complejo de transferencia de carga de la maleiperinona, en el espectro del copolímero MP-RA, la banda de absorción en 480 nm es mucho menor, lo cual indica que el

espectro del copolímero casi ya no tiene restos de MP sin reaccionar. Sin embargo, de acuerdo a normas, la cantidad de sólidos sin reaccionar debe ser menor al 1% de la solución total. Para calcular tal cantidad de cromóforo sin insertar, utilizamos la ley de Lambert-Beer:  $A = \epsilon \cdot l \cdot C$ . El coeficiente de extinción de la maleiperinona es de: 6300, el espesor de la celda es de 1 cm., y A es la absorbancia que se determina a 480 nm en el espectro del copolímero, en este caso como se observa en el espectro del copolímero fue de: 0.015. Por tanto se obtiene la concentración de la MP y al hacer cálculos con respecto al volumen de la disolución en THF, realizada especialmente para obtener este espectro, nos encontramos que la cantidad de monómero residual para el copolímero de MP-RA del 0.19 %.

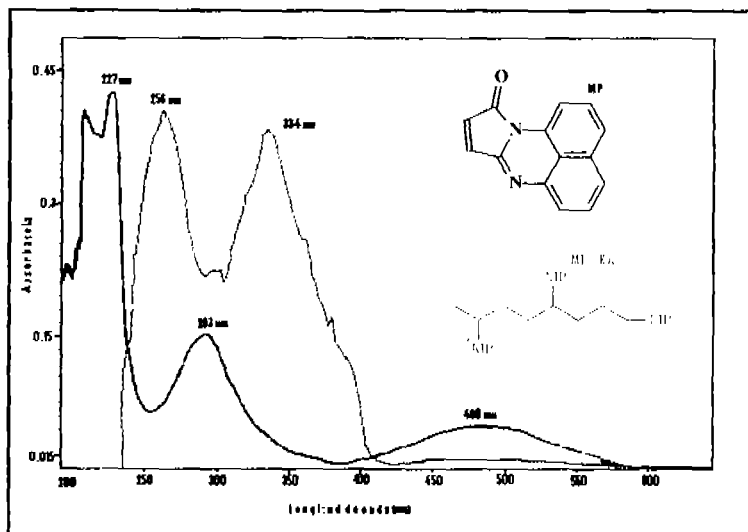


Figura 4.24.- Espectro UV-Vis del copolímero MP-RA

Este análisis no se puede llevar a cabo para el cromóforo THFP, ya que se mencionó anteriormente no hay complejo de transferencia de carga, con lo cual la banda de absorción en

480 nm no es indicativo del rompimiento de su doble enlace polimerizable.

#### 4.2.1.2.- Espectroscopia FT- IR

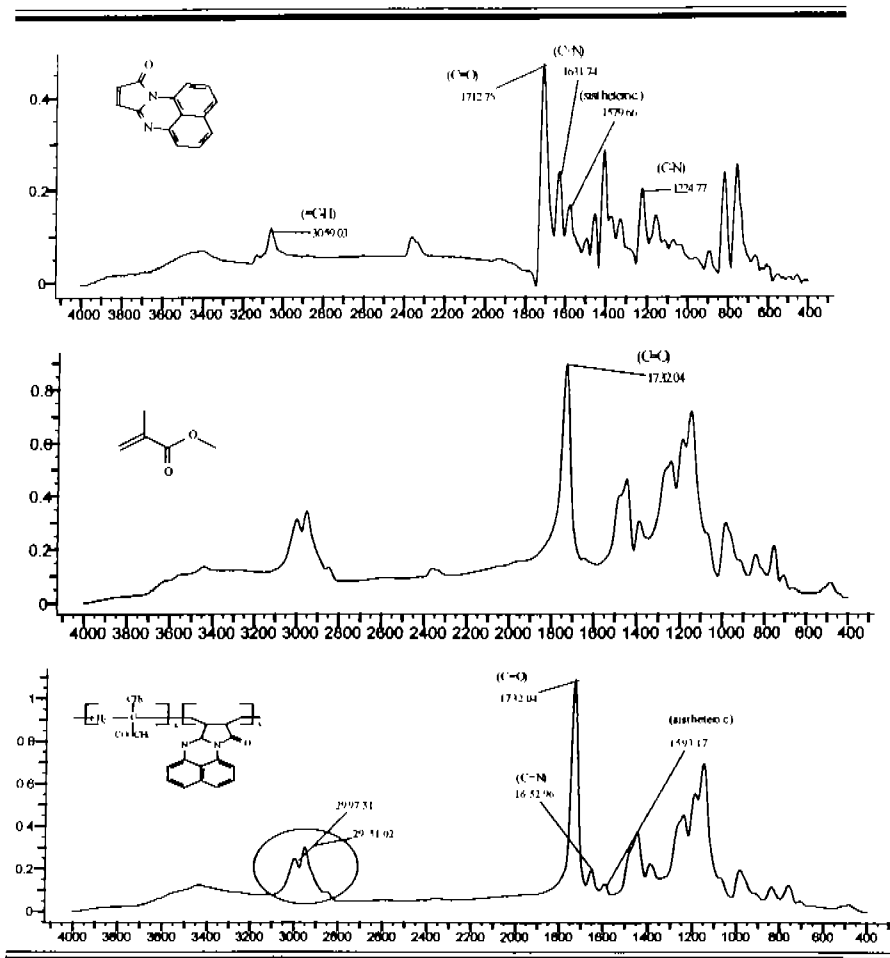
A continuación se muestran los FTIR, del cromóforo antes de romper el doble enlace; del copolímero con MMA y del compuesto modelo succinilperinona. La similitud entre los dos últimos espectros sugiere que la MP y la THFP han sido insertada respectivamente en la cadena de PMMA

En el espectro FTIR del copolímero MP-MMA se observan las absorciones esperadas, para el estiramiento del grupo C=N ( $\nu$ ), en una absorción de  $1632\text{ cm}^{-1}$  y una absorción en  $1593\text{ cm}^{-1}$ , atribuible a la vibración esquelética ( $\gamma$ ) de los anillos heterocíclicos, es claro que estas absorciones no aparecen en el FTIR del PMMA. Un análisis más, para evidenciar la inserción de cromóforo en la cadena polimérica, es comparando los FTIR del copolímero obtenido con el del compuesto modelo succinilperinona, ambos espectros, carecen de la señal a  $3059$  que aparece en el FTIR de la MP, atribuible a un estiramiento ( $\nu$ ) del enlace =C-H.

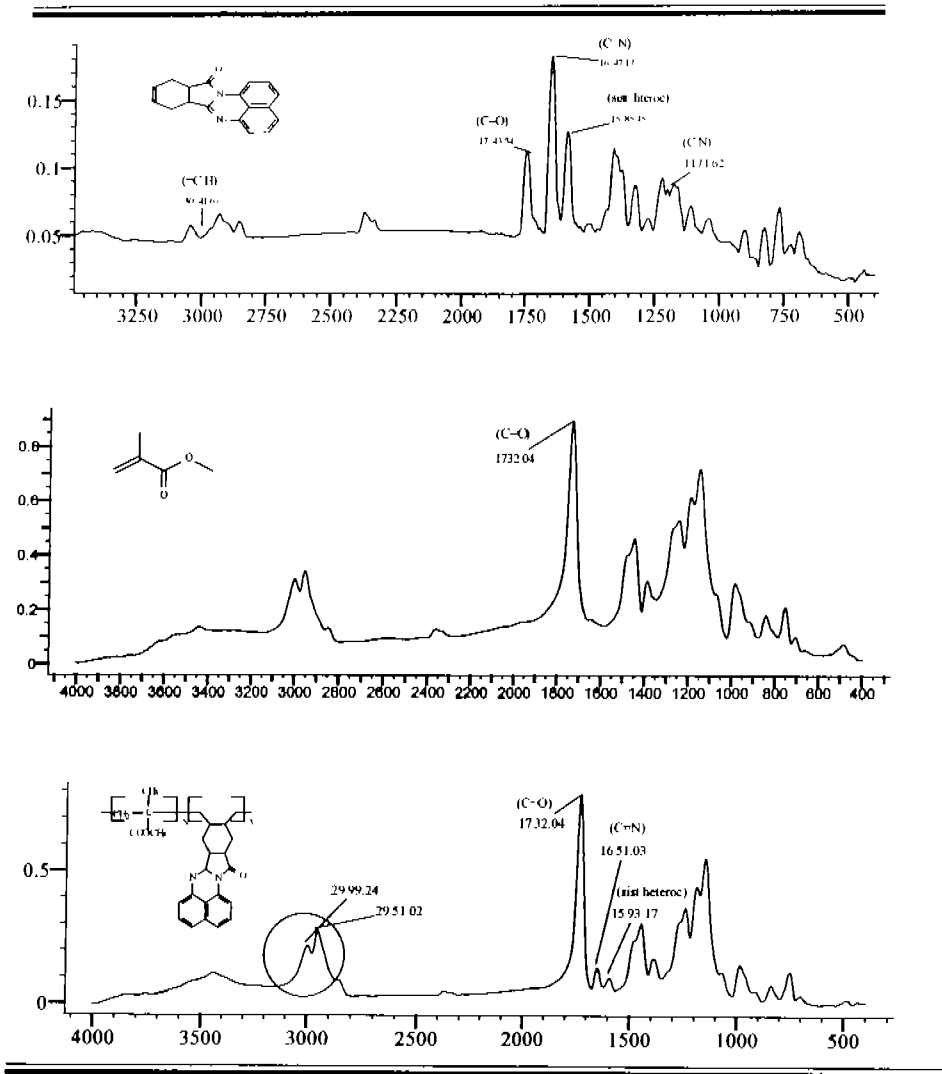
De igual forma que se observó en el análisis de evidencia de MP en la cadena de MMA, para el THFP se tiene que, la absorción correspondiente al estiramiento del enlace C=N aparece en el FTIR del copolímero THFP-MMA en la absorción de  $1651\text{ cm}^{-1}$  y para la vibración esquelética de los anillos heterocíclicos, se presenta la señal en  $1593\text{ cm}^{-1}$ . Al comparar el FTIR del compuesto modelo THFP con el FTIR del copolímero se observa la carencia de la señal de absorción para el estiramiento del enlace =C-N en  $3041\text{ cm}^{-1}$ , el cual



a desaparecido para polimerizar.



**Figura 4.25.- Espectros FTIR que muestran la evidencia de la inserción química de la MP en la cadena de polimetilmetacrilato**



**Figura 4.26.- Espectros FTIR que muestran la evidencia de la inserción química de la que la THFP en la cadena de polimetilmetacrilato**

#### 4.2.1.3.- Calorimetría diferencial de barrido

Los resultados del análisis por DSC para los sistemas de MP-MMA y MP-RA, se muestran en la figura 4.6. Se sabe que la cantidad de cromóforo en la cadena polimérica es de 2% base monómero, lo cual explica porque la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) no cambia significativamente entre los copolímero con cromóforo y los homopolímero de MMA y RA, es claro entonces, que la concentración de cromóforo es tan baja que no modifica las propiedades térmicas y mecánicas del PMMA y del RA.

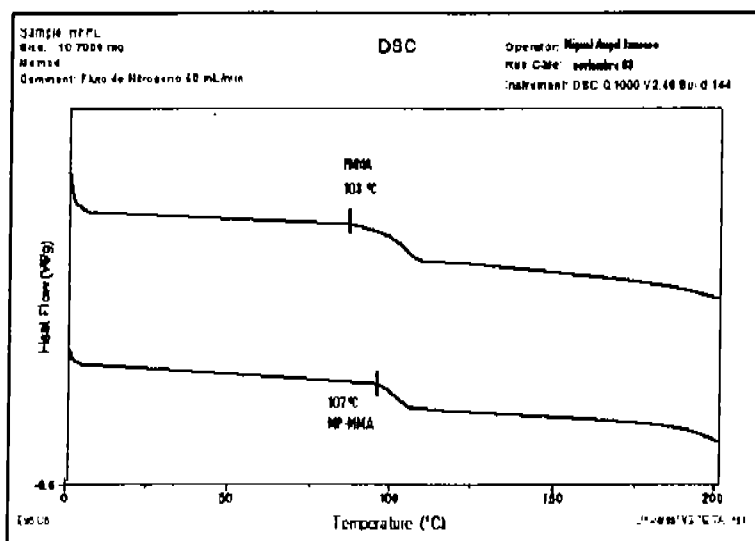
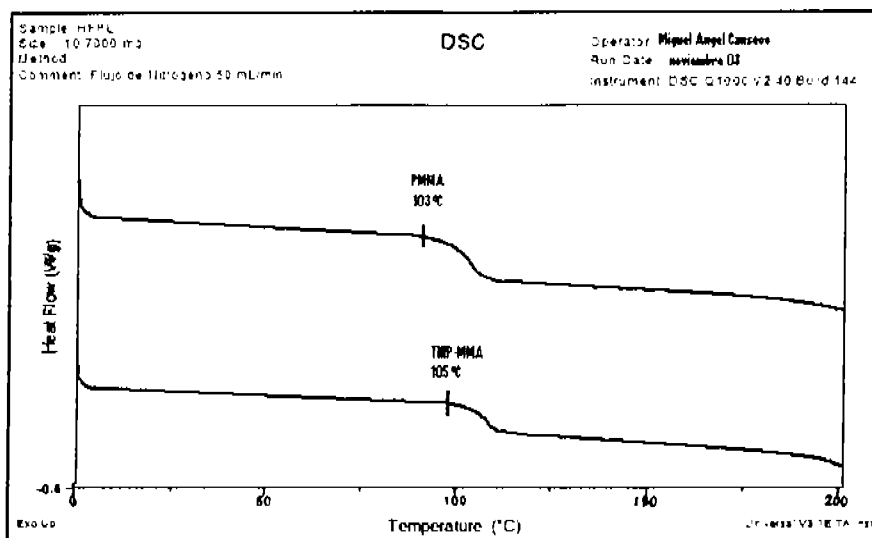


Figura 4.27.- Análisis por DSC para el copolímero MP-MMA y el homopolímero PMMA



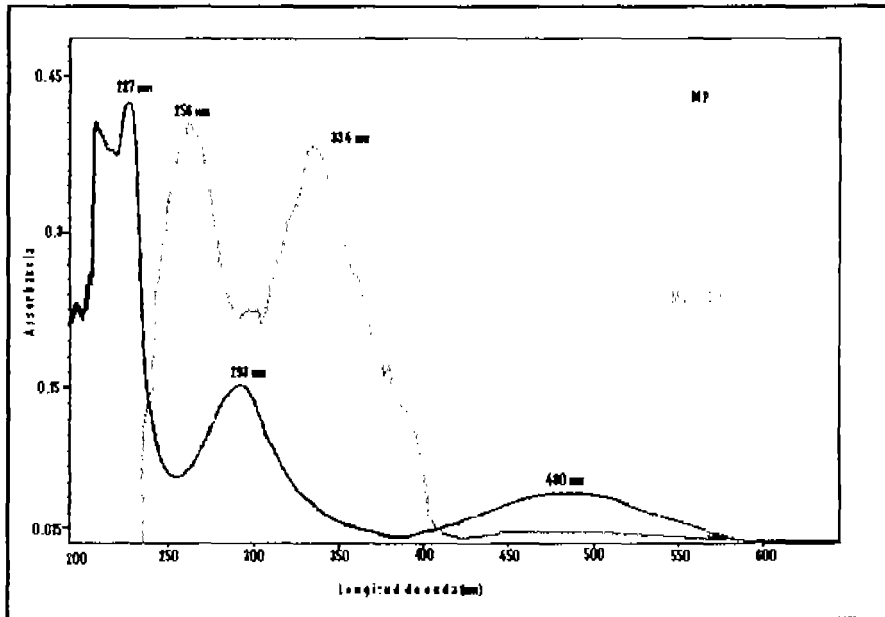
**Figura 4.28.- Análisis por DSC para el copolímero THFP-MMA y el homopolímero PMMA**

#### 4.2.3.- Efecto sobre las propiedades ópticas en el copolímero modificado

##### 4.2.3.1.- Espectroscopia UV-Vis

Los copolímeros obtenidos presentan una coloración rojiza, la cual se manifiesta en la banda de absorción con un máximo en la longitud de onda de 334 nm. Esta banda de absorción no se observa en el espectro UV-Vis del polimetilmetacrilato, ya que es incoloro, ni en el espectro UV-Vis del cromóforo inicial. Esto se atribuye a la presencia de estructuras

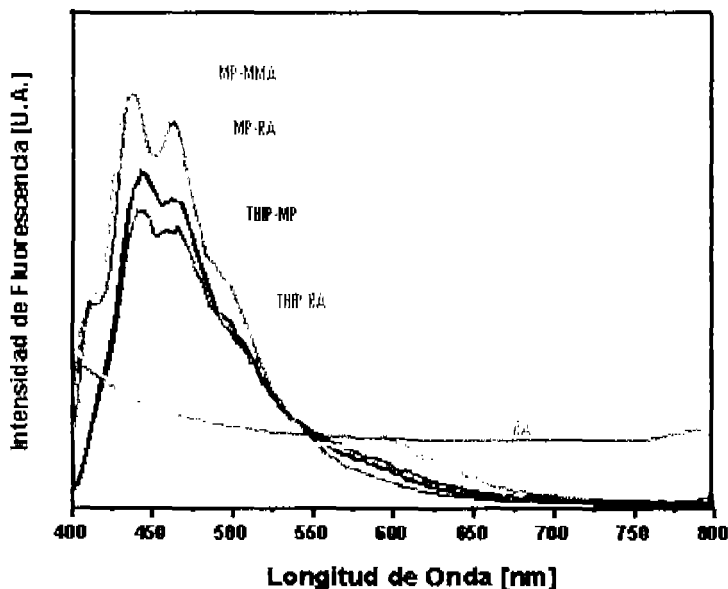
heterocíclicas similares a las del compuesto succinilperinona. El cambio de color del cromóforo inicial al del color del copolímero se debe al cambio en la estructura de la molécula colorida durante la reacción, la apertura del doble enlace presente en el anillo de cinco miembros de la maleiperinona elimina su absorción en 480 nm y produce un desplazamiento a la zona de absorción en 331 nm. En la siguiente figura se muestran los espectros UV-Vis del cromóforo MP, del copolímero MP-RA (sistemas de resinas acrílicas del CIP) y del PMMA:



**Figura 4.29.- Espectroscopia UV-Vis que explica el cambio de color entre el cromóforo y el copolímero obtenido**

#### 4.2.3.2.- Propiedades fluorescentes de los copolímeros

Se estudiaron las propiedades fluorescentes de los copolímeros obtenidos, encontrando resultados favorables al insertar los cromóforos, como se muestra en la figura 4.30:



**Figura 4.30.- Espectros de emisión de fluorescencia de los copolímeros obtenidos**

Como mencionamos anteriormente, el máximo de absorción de los copolímeros es de 332 nm, de esta forma, al fijar la longitud de onda de excitación a 332 nm durante los análisis de espectroscopia de fluorescencia encontramos que el intervalo del espectro de emisión de los copolímeros está entre 450-460 nm. No sucede lo mismo para los polímeros de MMA y

RA, los cuales no son fluorescente como se observa en la figura 4.30.

Como sabemos, ni la MP y ni la IP por si mismas son luminiscentes, sin embargo sus copolímeros sí, ya que al injertarse tanto la MP como la IP en la cadena polimérica, el doble enlace polimerizable desaparece con lo cual el complejo de transferencia de carga que existía entre el anillo heterocíclico y el doble enlace ya no se forma; por tanto estos resultados son una evidencia mas de la inserción química del cromóforo en la cadena polimérica de PMMA y RA.

La capacidad de estos materiales para emitir energía como luz visible los hace atractivos para su utilización en aplicaciones no solo en la industria de las pinturas, sino también en la industria óptica y optoelectrónica.

### 4.3.- Caracterización del barniz

Las pruebas de caracterización del barniz, se realizaron con el barniz obtenido a partir del copolímero de MP-resinas acrílicas, que para fines prácticos llamaremos BAC (Barniz Acrílico con Cromóforo) y se compararon con el barniz de poliuretano sin cromóforo al cual llamaremos muestra testigo BAT (Barniz Acrílico Testigo).

#### 4.3.1.- Propiedades del barniz líquido

Los resultados del *pot life*, se muestran en la tabla 4.3:

**Tabla 4.3.- Medición de viscosidad para ambas resinas**

Tiempo (h)	BAT (s)	BAC (s)
0	22	17.5
1	22	18
2	27.4	19.2
3	40	20.2
4	75	22
5	292	24
6	--	26
7	---	30.8
8	--	43.8



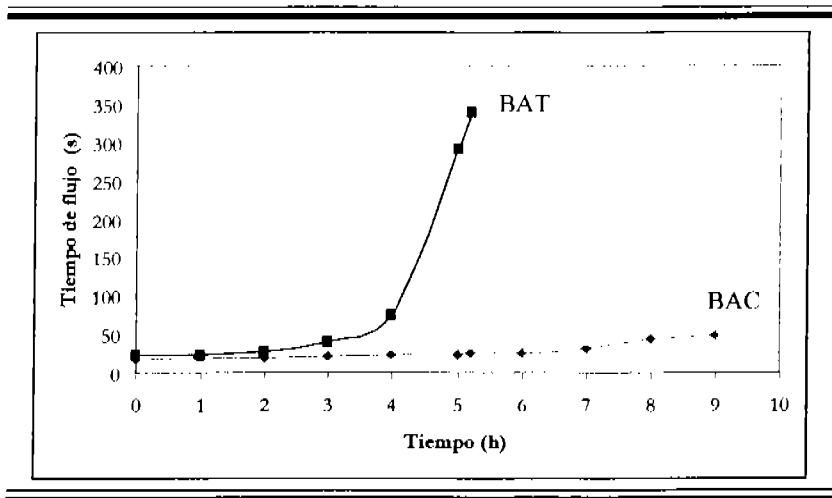


Figura 4.31.- Gráfica de tiempo transcurrido a partir de la mezcla de la resina con el isocianato vs. tiempo de flujo

Como se observa en la gráfica, el barniz BAC tiene un tiempo de vida para su aplicación mucho mayor al de la muestra testigo. El tiempo de gelación de BAT es alrededor de 5 h, mientras que el de BAC es mayor a 8 horas; lo que le proporciona una gran ventaja en la aplicación. Lo cual indica que la maleiperinona funge como agente retardante.

#### 4.3.2.- Aplicación y secado

Las pruebas de aplicación, inicialmente se realizaron con brocha, tanto en las bases metálicas como en la madera y vidrio. Sin embargo para llevar a cabo la medición de pruebas mecánicas, ópticas y de intemperismo, es necesario que cumpliera con el grosor mínimo, especificado en el capítulo anterior. Por tanto la aplicación a brocha sobre base metálica para prueba de aspersión, requirió de una “segunda mano”, la cual fue aplicada

después de 24 h de la primera aplicación.

El secado de la aplicación se monitorco de la siguiente forma, de acuerdo a la norma ASTM correspondiente:

- Entre 1h y 2 h de aplicación: Secado al polvo y secado al tacto.
- Después de 4 h de aplicación: Secado a la huella.
- 24 h después: Secado en duro.
- De 5 a 7 días después de la aplicación: Secado completo.

Después de 24 h, el “curado” completo era lo suficientemente aceptable como para realizar las primeras mediciones de propiedades mecánicas.

El grosor de las películas obtenidas mediante la aplicación por aspersión, fue aceptable para realizar todas las pruebas mecánicas.

#### 4.3.3.- Propiedades de película seca

La siguientes pruebas se realizaron por duplicado, tanto de BAC como de BAT. Los resultados mostrados en la siguiente parte, son los promedios de todas la mediciones correspondientes.

##### 4.3.3.1.- Propiedades mecánicas

###### 4.3.3.1.1- Dureza

Las pruebas de dureza se realizaron después de 24 h de aplicación y 7 días después de la aplicación. No hubo diferencia de dureza entre la muestra testigo BAT con respecto a BAC, de acuerdo a la escala de la norma ASTM, en la primera medición (24 horas después), se obtuvo una dureza **HB** y en la segunda medición (7 días después) se desplazó 2 rangos de la escala y llegó a **2H**, lo que significa que como todo barniz de poliuretano aumentó su dureza después del tiempo transcurrido. Esto se debe a que a medida que avanza el curado de la película de pintura, la polimerización de los componentes llega a un grado máximo de dureza.

#### 4.3.3.1.2.- Adherencia

Los resultados de esta prueba, indican que la adherencia, tanto de BAC como de BAT, es muy buena, pues de acuerdo a la escala se obtuvo el grado de adherencia máxima de **5B**, es decir, no hubo cambios en la superficie después de retirar la cinta engomada. Esto se debe a que las fuerzas de atracción entre la interfase formada entre el sustrato y el barniz son lo suficientemente fuertes.

#### 4.3.3.1.3.- Abrasión

Los resultados de la resistencia a la abrasión, realizadas en Taber 5130, se muestran en la tabla 4.4:

**Tabla 4.4.- Mediciones de abrasión**

	BAT	BAT duplicado	BAC	BAC duplicado
<b>E (mm)</b>	3.56	2.85	2.49	2.89
<b>Wi (g)</b>	71.0026	70.588	71.6068	71.8539
<b>Wf (g)</b>	70.9895	70.5839	71.606	71.8504
<b>D W (mg)</b>	13.1	4.1	0.8	3.5
<b>Wl (g)</b>	69.8436	69.6992	70.8308	70.9115
<b>Wps (mg)</b>	1145.9	884.7	775.2	938.9
<b>% Desgaste</b>	1.14	0.46	0.10	0.37

	<b>BAT</b>	<b>BAC</b>
% de desgaste promedio =	0.803320073	0.237987914

Como se puede observar, no hay gran desgaste en las películas, sin embargo se obtuvieron mejores resultados para la BAC.

#### 4.3.3.1.4.- Flexibilidad

La medición de esta propiedad resultó > 32%, para ambas resinas, lo que implica que es el máximo de flexibilidad que un pintura puede tener sin llegar a deformación. No hubo desprendimiento de película ni agrietamiento.

#### 4.3.3.1.5.- Impacto

Esta medición se llevó a cabo sobre lámina metálica, con recubrimiento a brocha y por aspersión, a continuación se muestran los resultados:

**Tabla 4.5.- Pruebas de resistencia al impacto**

Muestra	Aplicación por brocha Espesor (mm)	Impacto máx. (Lb/in)	Aplicación por aspersión Espesor (mm)	Impacto máx. (Lb/in)
BAT	1.5	28	3.7	40
BAC	1.4	14	3.2	29

En la mediciones de esta propiedad, se observa que, para el caso de la aplicación por aspersión, la BAC soporta un 28% menos el peso que soportó la BAT, y sobre aplicaciones con brocha un 50 % menos. Esta prueba unida a las anteriores nos da una medida indirecta de la adhesión y flexibilidad de la película del barniz, los cual indica que en este aspecto la

BAC necesita ser mejorada puesto que el cromóforo afecta a esta propiedad.

Al considerar que la polidispersidad de la BAC es menor que la polidispersidad de la BAT, se deduce que hay una mayor homogeneidad en el tamaño de las cadenas poliméricas, lo que implica que los "huecos" que se encuentran entre estas sean mayores, puesto que no hay tantas moléculas pequeñas que llenen tales huecos. Por tanto se puede deducir que debido a estos huecos si llenar, la estructura del polímero es menos resistente al impacto.

#### 4.3.3.2.- Propiedades ópticas

##### 4.3.3.2.1.- Brillo

Para un barniz el brillo es una propiedad decorativa importante, continuación se muestran los resultados:

**Tabla 4.6.- Resultados en la medición de brillo**

Tiempo después de aplicación	24 h		7 días	
	20 °	60 °	20 °	60 °
<b>Geometría</b>				
<b>Muestra</b>	<b>% de brillo</b>		<b>% de brillo</b>	
<b>BAT</b>	99.46	95.68	104.64	99.18
<b>BAT d</b>	100.84	95.54	99.38	97.1
<b>BAC</b>	94.04	94.02	94.1	95.36
<b>BAC d</b>	92.86	93.08	92.66	94.46

Como se puede observar, el brillo de la BAT, en general, es mayor. Aunque la BAC no tiene tan alto brillo como el barniz testigo, el % en brillo obtenido es bastante alto y se encuentra dentro del porcentaje normal para acabados de poliuretanos.

## 4.3.3.3.- Propiedades de intemperismo

Los resultados en esta prueba se registraron cada 120 h, durante 360 h, se midió el brillo y el cambio de color que tuvo las resinas aplicadas bajo las condiciones que simularon los principales factores climáticos que afectan todo recubrimiento.

Tabla 4.7.- Medición de coordenadas cromáticas

Tiempo	Aplicación	L	a	b	$\Delta E$
<b>Barniz testigo sin cromóforo</b>					
0 h	BAT	63.86	13.1	39.68	
	BAT d	70.13	9.83	33.9	
120 h	BAT	65.81	10.99	35.2	5.3221
	BAT d	60.39	13.37	37.96	11.1303
240 h	BAT	64.28	11.83	37.63	2.4478
	BAT d	59.02	14.04	39.48	13.1260
360 h	BAT	63.02	12.83	40.31	1.0842
	BAT d	57.91	14.72	41.22	15.0606
<b>Barniz con cromóforo</b>					
0 h	BAC	20.48	40.79	33.41	
	BAC d	19.24	40.12	31.3	
120 h	BAC	20.31	40.3	32.63	0.9367
	BAC d	19.16	39.17	30.7	1.1265
240 h	BAC	20.75	40.37	33.3	0.5113
	BAC d	19.48	39.81	31.18	0.4100
360 h	BAC	20.96	40.1	32.6	2.6331
	BAC d	19.64	39.49	30.94	0.8286

Como se puede observar, el cambio de color es mas acentuado para BAT, de acuerdo a las coordenadas cromáticas hay un desplazamiento hacia el amarillo y también una menor luminosidad. Después de 120 h el cambio de color promedio ( $\Delta E$ ) es de 8.31 para BAT, en cambio para el poliuretano con cromóforo, BAC, es de 0.84, un 90 % menor aproximadamente. La misma tendencia se tiene después de 240 h y al finalizar la prueba se

reafirma que la pérdida de color para la BAC, es mucho menor; a simple vista el cambio de color no se distinguiría.

**Tabla 4.8.- Mediciones de brillo**

Tiempo de prueba	Geometría	% brillo			
		RAT	RAT d	RAC	RAC d
0 h	20°	99.46	99.38	94.1	92.66
	60°	95.68	97.1	95.36	94.46
120 h	20°	72.24	67.26	72.38	66.82
	60°	89.32	88.04	88.5	88.82
240 h	20°	64.9	67.7	79.8	68.6
	60°	88.6	88.6	88.9	88.4
360 h	20°	68.4	61.9	75.9	71.5
	60°	88.9	87.4	88.7	87.8

Los cambios en el % de brillo se presentan en ambos poliuretanos, como se puede observar esta propiedad fue mas afectada por las condiciones bajo las cuales se realizó la prueba, sin embargo el cambio fue ligeramente mayor para BAT que para BAC.

## **Capítulo 5.- Conclusiones**

El objetivo principal se cumplió exitosamente para la maleiprinona (MP). La modificación del PMMA por inserción química de MP, fue desarrollada y optimizada para obtener un copolímero con las propiedades ópticas y térmicas adecuadas, para su posterior aplicación como barniz.

La síntesis de los cromóforos IP y THFP se realizó con el fin de obtener compuestos con mayor reactividad que la MP; sin embargo la IP, al igual que la MP, forma radicales libres estables por la cercanía entre el doble enlace polimerizable y el sistema altamente conjugado, dando como resultado el retardo en la cinética de copolimerización provocando un peso molecular menor al del PMMA. Para el caso con THFP, en el cual se alejó el doble enlace endocíclico del sistema altamente conjugado, se logran obtener radicales menos estables, permitiendo el crecimiento de la cadena polimérica y por tanto mayores pesos moleculares en menor tiempo a comparación de los obtenidos para los copolímeros de MP e IP.

La obtención de los cromóforos se realizó mediante la ruta alternativa a baja temperatura. Los resultados de la caracterización básica de los cromóforos mediante análisis FTIR y DSC, fueron favorables. Los espectros FTIR confirmaron los grupos funcionales en la estructura del cromóforo y los análisis DSC muestran los puntos de fusión similares a los obtenidos por el método capilar.



Las propiedades ópticas de los cromóforos se determinaron a partir de los análisis de UV-Vis y de fluorescencia. Se sabe que la MP como tal no es un cromóforo luminiscente, debido a que el complejo de transferencia de carga, aunque es responsable del color, interactúa directamente con el sistema de electrones  $\pi$ , ya que la carga sobre el heteroátomo de nitrógeno está deslocalizada entre el anillo heterocíclico y el sistema aromático del naftaleno, lo que da como resultado la inhibición de las propiedades fluorescentes. Esto se corrobora con el espectro de absorción UV-Vis de MP en el cual se observa un máximo a 480 nm correspondiente al complejo de transferencia de carga mencionado anteriormente. A su vez el espectro de fluorescencia de la JP, al igual que el de la MP, indica que este compuesto no presenta fluorescencia. Por el contrario, en el cromóforo THFP se tiene el doble enlace polimerizable mas alejado del anillo heterocíclico y por tanto no hay complejo de transferencia de carga responsable de la inhibición de la fluorescencia, esto también es confirmado con su espectro UV-Vis, en el cual solo aparecen los máximos de absorción a 221 y 331 nm correspondientes a las transiciones electrónicas en el anillo aromático de naftaleno. Los espectros de absorción y emisión del THFP también resultaron favorables.

Al copolimerizar la MP, el complejo de transferencia de carga desaparece, lo cual da un cambio de color, y la transferencia de electrones del átomo de nitrógeno hacia la parte fluorófora de la molécula ya no se lleva a cabo, permitiendo fluorescencia en los copolímeros. El color final de los materiales obtenidos cambia con respecto al del cromóforo inicial, ya que la apertura del doble enlace presente en la estructura cíclica de la molécula de MP, elimina su absorción en 480 nm y produce la aparición de una nueva absorción a 334 nm.

La caracterización básica de los polímeros modificados indica que, la inserción del cromóforo en una magnitud del 0.5 % al 2 % base monómero, no afecta en las propiedades térmicas ni mecánicas del copolímero desarrollado

El análisis de UV- Vis para los polímeros modificados con MP, indican que la inserción del cromóforo en la cadena polimérica fue aproximadamente de un 80% del cromóforo agregado inicialmente, es decir, el 1.6 % de la disolución total. La determinación de cromóforo residual mediante la técnica con UV-Vis no es posible para el THFP, ya que las bandas de absorción en 231 y 331 nm son iguales tanto para el cromóforo como para el copolímero, sin embargo en trabajos realizados anteriormente en el IIM, se sabe que la inserción de la THFP en el poli estireno es de hasta 3 veces mayor que la inserción de la MP.

Los resultados del desarrollo del barniz acrílico modificado con cromóforo, se consideran favorables. Tanto en las propiedades de barniz líquido como en las propiedades de barniz aplicado, se obtuvo una gran semejanza a las propiedades del barniz testigo. Se observa una ventaja en el tiempo de vida de aplicación del barniz antes de su gelación, para el barniz testigo este efecto se alcanza a las 5 h después de la mezcla con isocianato, sin embargo el barniz con cromóforo tiene un tiempo mayor a 9 h, lo cual nos indica que la MP que no se incorporó a la cadena polimérica del acrilato, sigue actuando como agente de retardo. Otra ventaja que resultó en el barniz acrílico con cromóforo, se observó en los resultados de la prueba de resistencia al intemperismo, ya que los barnices de este tipo tienen una tendencia al amarillamiento y en este caso el cambio de color es mínimo, lo cual indica que como barniz para exteriores dentro del campo decorativo, tiene un buen futuro.

## **Bibliografía**

- <sup>1</sup> Bentley, J.; Turner, G. P. A.; *Química y Tecnología de Pinturas y Revestimientos*; Ediciones A. Madrid Vicente; Madrid 1999.
- <sup>2</sup> Roschger, et al.; US Patent; US 5530130; Junio, 25; 1996.
- <sup>3</sup> Herzog, H.; et al.; EP 0104530, april 4, 1984.
- <sup>4</sup> Dietz, E., et al.; US patent, US 5074919.
- <sup>5</sup> Jaffe, E.; US patent, US 3622581, nov. 23, 1971.
- <sup>6</sup> Papenfush, T., et al.; US patent, US 4097450, jun. 27, 1978.
- <sup>7</sup> Roschger, P.; US patent, US 5466805, nov. 14, 1995.
- <sup>8</sup> Zimmer, H.; Al-Khathlan, H.; *J. Heterocyclic Chem.* **25**, 1047-1049 (1988).
- <sup>9</sup> Granados, S. *Tesis de Maestría*, IIM-UNAM. México D.F. 2002
- <sup>10</sup> Barrientos, S. *Tesis de Maestría*, IIM-UNAM, México D.F. 2003
- <sup>11</sup> <http://www.virtual.unal.edu.co/>
- <sup>12</sup> Voedisch, Robert W.; *Luminescent pigments organic*; p.891.
- <sup>13</sup> Castellán, G.; *Fisicoquímica*; 2da. ED.; Addison - Wiley Iberoamericana; México; 1978.
- <sup>14</sup> Kalopissis G.; 1969, Belg. Patent, 718865; *Chem. Abstr.*, 71; 42172d, 1969.
- <sup>15</sup> Kalopissis G.; 1968, Fr. Patent, 1,527,405; *Chem. Abstr.*, 71, 9230x, 1969.
- <sup>16</sup> Ida, T.; Takahashi, S.; Utsumi, I.; *Yakugaku Zasshi*; 89; 517; *Chem. Abstr.*; 1969.
- <sup>17</sup> Utsumi, T.; Ida, T.; Takahashi, S.; 1966 Japan; Pat 17,065; *Chem. Abstr.*, 71, 51214w; 1969.
- <sup>18</sup> Ida, T.; Watanabe, S.; Takahashi, S.; Utsami I.; 1969, *Yakugaku Zasshi*, 89524; *Chem. Abstr.*, 71; 51215x; 1969.

- <sup>19</sup> Kalopissis G.; Viout, A.; 1968, Belg. Patent, 716565; *Chem. Abstr.*, 71; 53468f, 1969.
- <sup>20</sup> Blanco Matas, Alberto; Sanchez Reyes, Luis; *Tecnología de Pinturas y Recubrimientos Orgánicos*; Ed. Química, S. A.; México D. F.; 1974.
- <sup>21</sup> Grabchev, I.; Bojinov, V.; *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*; V. 139, 157; 2001.
- <sup>22</sup> He, z.; et al.; *Journal of Luminiscence*; V. 86; 1; 2000.
- <sup>23</sup> Mc. Murry, *Química Orgánica*; Gpo. Editorial Iberoamérica; 3ª ed.; México D. F.; 1994; p.p. 1278.
- <sup>24</sup> Federation of Societies for Paint Technology; *Intoduction to Coatings Technology*; Philadelphia, Pennsylvania; Octubre 1964.
- <sup>25</sup> Angulo Jose Luis; *Caracterización físicoquímica de los polímeros*; ed. Limusa; 1997
- <sup>26</sup> Alle G.A.; *Enciclopedia de la ciencia de los polímeros y su tecnología*; 1970; Interscience publicacion
- <sup>27</sup> Bentley J.; *Química y tecnología de pinturas y revestimientos*; Vicente ediciones; 1999.
- <sup>28</sup> Likatchev D., Granados Fósil S.; *High Performance Polymer; Polymer and Technology*; 1999.
- <sup>29</sup> Likatchev D., Granados Fósil S., Alexandrova, Larissa; *High Performance Polyimer; Polymer and Technology*; 1999.