

**UNIVERSIDAD MOTOLINIA**

**INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**ESCUELA DE QUIMICA**

**POLIURETANOS Y EPOXI RESINAS  
SUS PROPIEDADES. SUS ANALISIS. SUS APLICACIONES**

**M O N O G R A F I A  
Q U E P A R A O B T E N E R  
E L T I T U L O D E  
Q U I M I C O F A R M A C E U T I C O B I O L O G O  
P R E S E N T A :  
G U A D A L U P E E L E N A V A Z Q U E Z M E N D I V I L**

**- 1969 -**



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 ORIGINALMENTE SOBRE EL TEMA.

PRESIDENTE: Q.F.B. Ma. del Consuelo Hidalgo M.  
VOCAL: Q.F.B. Ma. Guadalupe Camarena T.  
SECRETARIO: Q.F.B. Emilia Piarre G.  
1er. SUPLENTE: Ing. Goe. Fernando Iturbe Hermann.  
2o. SUPLENTE: Q.F.B. Herodes Piarre G.

SITIO EN DONDE SE DESARROLLA EL TEMA: Bibliotecas.

SUSTENTANTE: Guadalupe Elena Vázquez Mondivil.  
Nombre completo y firma.

ASESOR DEL TEMA: Q.F.B. Ma. Guadalupe Camarena T.  
Nombre completo y firma.

SUPERVISOR TECNICO: Q.F.B. Ma. del Consuelo Hidalgo M.  
Nombre completo y firma.

DIRECTORA TECNICA DE LA ESCUELA DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE TOLUCA: Q.F.B. Ma. Guadalupe Camarena T.

A NIO PAGES

## POLIURETANOS Y EPOXI RESINAS

### SUS PROPIEDADES, SU ANALISIS, SUS APLICACIONES.

#### PRIMERA PARTE.

PAGINAS.

#### POLIURETANOS.

I	Generalidades.	1
II	Propiedades.	2
III	Métodos de Análisis.	3
	A) Pruebas Físico - Mecánicas.	3
	B) Pruebas Químicas.	12
IV	Campos de aplicación.	19
	A) Aplicaciones de los poliuretanos en general.	19
	B) Aplicaciones de las espumas rígidas de poliuretano.	19
	C) Aplicaciones de las espumas flexibles de poliuretano.	20

#### SEGUNDA PARTE.

#### RESINAS EPOXI.

I	Generalidades.	23
II	Propiedades.	25
III	Métodos de Análisis.	27
	A) Pruebas Físico - Mecánicas.	27
	B) Pruebas Químicas.	33
IV	Campos de aplicación.	41

#### BIBLIOGRAFIA

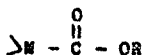
42

POLIURETANOS .  
I GENERALIDADES .

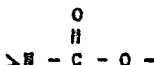
Los poliuretanos, con entre otros, las mas recientes aportaciones a las clases comerciales mas importantes de polimeres. El término "poliuretano" es - mas por convenciencia que por precisión, ya que estos polimeres no son deriva- dos por polimerización de una molécula monómera de uretano.

Los poliuretanos incluyen aquellos polimeres que contengan un número sig- nificativo de grupos uretano. Usualmente estos polimeres se obtienen de la com- binación de un poliisocianato con reactivos, los cuales tienen algunos grupos - hidroxilos, p.e.: poliósteres, aceite de ricino y glicoles simples. Pueden estar presentes también otros grupos reactivo, tales como amino y carboxilo. Así, un típico "poliuretano", puede contener en adición a los grupos uretano, grupos hi- drocarburo alifáticos o aromáticos, éster, éter, amida o urea. Estos polimeres son llamados algunas veces simplemente "uretanos" o algunas otras "polimeres is- ocianato".

Los uretanos pueden ser considerados ésteres del inestable ácido carbóni- co, o amidas-ésteres del ácido carbónico:



y el grupo uretano tiene la configuración característica:

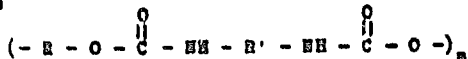


Así, un poliuretano tiene un número significativo de estos grupos ureta- no, sin embargo no necesariamente se repiten en orden regular.

No es de sorprender que exista alguna confusión en la nomenclatura de es- tos productos. Alguién, no familiarizado con ésta materia puede suponer que el monómero esencial es el etil carbamato ( $\text{H}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$ ), el cual ha sido conocido - por muchos años con el nombre de "uretano". Esto es solamente aparente ya que - este compuesto no es un precursor de los poliuretanos y que estos, no pueden de- polimerizarse o hidrolizarse para dar este compuesto. Así, no hay base para su- poner que cualquier característica técnica asociada con el etil carbamato ("ure- tano") se aplique en ningún caso a los poliuretanos.

Los poliuretanos pueden formarse por una gran variedad de métodos, sin - embargo el mas comunmente usado es la reacción de compuestos di o poli hidroxil, p.e.: poliósteres o poliésteres, con di o poliisocianatos.

La estructura general de un poliuretano lineal derivado de un compuesto dihidroxil ( $\text{HOROH}$ ), y un diisocianato ( $\text{OCHN'NCO}$ ), puede representarse por la si- guiente fórmula general:



## POLIURETANOS . II PROPIEDADES .

Las propiedades de los poliuretanos varían de acuerdo al tipo de producto y al uso que se vaya a destinar.

Propiedades de las espumas flexibles de uretano.

Las espumas flexibles de uretano pueden definirse como aquellas espumas de uretano que tienen un alto margen de resistencia a la tensión y a la compresión, gran elongación y una velocidad rápida de recubrimiento y un límite alto de elasticidad.

Las principales pruebas que una espuma flexible debe soportar para tener buenas características físicas son las siguientes: Resistencia a la tensión, límites de elongación, resistencia al rasgado, fatiga a la flexión, resistencia al corte, variación a la compresión, cambios sufridos por humedad, resistencia al calor seco y elasticidad.

La importancia de estas características varía de acuerdo a la clase de uso al que se destine la espuma.

Propiedades de las espumas rígidas de poliuretano.

Algunas propiedades comunes a espumas rígidas de poliésteres y poliésteres son:

- 1.- Propiedades excelentes de aislación térmica especialmente cuando se inflan con fluorocarbonos como triclorofluoro-metano.
- 2.- Combinación de gran resistencia y peso ligero.
- 3.- Buenas propiedades de resistencia al calor.
- 4.- Buenas propiedades de absorción de energía para amortiguar el ruido y para disminuir las vibraciones.
- 5.- Excelente adhesión al metal, a la madera, vidrios, cerámica, etc.

Como se dijo anteriormente, dependiendo del uso al que se destina, varían sus propiedades, así aquellos poliuretanos que se emplean como recubrimientos de superficies deben tener otro tipo de cualidades tales como: resistencia a los ácidos, álcalis, colorantes, grasas, algunas clases de impactos, impermeabilidad, ataque por diversos disolventes y muy especialmente el brillo de estos productos al ser aplicados sobre cualquier superficie.

**POLIURETANOS .**  
**III METODOS DE ANALISIS .**

Este capítulo lo dividiremos en dos partes, de acuerdo con las propiedades físico-mecánicas y químicas de los poliuretanos y serán las siguientes:

**A) PRUEBAS FISICO-MECANICAS.**

- I.- Densidad relativa.
  - 1.- Método con el picnómetro.
  - 2.- Método con el hidrómetro.
- II.- Viscosidad.
- III.- Color.
- IV.- Punto de congelación.
- V.- Tiempo de secado.
- VI.- Tiempo de barnes.
- VII.- Dureza.
- VIII .- Flexibilidad.
- IX.- Resistencia al impacto.
- X.- Brillo.
- XI.- Resistencia a los álcalis.
- XII.- Resistencia al agua.
- XIII.- Resistencia a los colorantes.
- XIV.- Impermeabilidad.

**B) PRUEBAS QUIMICAS.**

- I.- Determinación de grupos isocianato (-NCO)
- II.- Determinación de talón diisocianato libre.

**A) PRUEBAS FISICO - MECANICAS.**

**X.- Determinación de la densidad relativa.**

**Aplicación.**

Entre métodos más usados para determinar la densidad relativa se ve el de poliuretano sino de otros muchos líquidos. Se agrupan como sigue:

Procedimiento 1.- Determinación de la densidad relativa por medio de un picnómetro, con precisión óptima.

Procedimiento 2.- Determinación de la densidad relativa por medio de un hidrómetro, para determinaciones rápidas con menor exactitud.

**Definiciones.**

Densidad relativa.- La relación del peso de un volumen de un material a una determinada temperatura, con el peso de un volumen igual de agua destilada a la misma temperatura.

Debe expresarse como densidad relativa 25°-25° C, indicando que la



muestra y el agua de referencia sea medida a 25°C.

4

#### Procedimiento 1.

Determinación de la densidad relativa por medio de un picnómetro.

#### Aparatos.

a) Un picnómetro de 29-30 ml de capacidad, con tapa cónica con un capilar lateral y un termómetro con escala graduada de 18 a 38°C en divisiones de 2 décimas de grado, unido al cuello del frasco con una unión de vidrio.

b) Baño de agua.- Baño capaz de mantener una temperatura de  $25.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$  durante la prueba.

c) Termómetro.- Un termómetro con límites de  $-2^\circ$  a  $60^\circ\text{C}$ .

d) Balanza Analítica.

#### Procedimiento.

Limpia el picnómetro, llenándolo con una solución de ácido oxálico saturada en ácido sulfúrico, déjelo por unas horas, vacíelo y enjuágalo bien con agua destilada.

Llenar el picnómetro con agua destilada recientemente hervida, la cual se ha enfriado a  $22^\circ - 24^\circ$ , colocar el termómetro del picnómetro, con cuidado de no introducir burbujas de aire. Colocar el picnómetro en el baño de agua manteniéndolo a  $25^\circ \pm 0.05^\circ\text{C}$  por lo menos 15 minutos.

Remover el sobrante del capilar lateral y tapar, sacarlo del agua, secar y pesar.

Vaciar el termómetro y enjuagar sucesivamente con alcohol y éter, remover el vapor de éter y secar al vacío durante 15 minutos. Pesar el picnómetro y restar el peso del picnómetro vacío del peso del picnómetro lleno con agua, para obtener el peso del agua contenida a  $25^\circ\text{C}$ . Esta diferencia la llamaremos W.

Llevar a cabo el resto del procedimiento en una cámara bien ventilada. La muestra por probar debe fundirse (si es sólida). Si la muestra contiene tolueno - diisocianato sólido, tibar toda la muestra en el envase original hasta que se vuelva líquido. Enfriar a  $22 - 24^\circ\text{C}$  y llenar rápidamente el picnómetro procurando que sea el mismo de tiempo el que la muestra está expuesta a la atmósfera.

Insertar el termómetro con cuidado de no introducir aire, sumergir el picnómetro en el baño de agua por lo menos 10 minutos. Quitar el sobrante del capilar, sacar del baño, secar y pesar. Restar el peso del picnómetro vacío del peso del picnómetro lleno con la muestra para obtener el peso de la muestra a  $25^\circ\text{C}$ . - Esta diferencia la llamaremos S.

#### Cálculos.

$$\text{Densidad relativa a } 25^\circ/25^\circ\text{C} = \frac{S}{W}$$

#### Precisión.

Los siguientes datos deben usarse para juzgar la aceptabilidad del método:

a) Resultados por duplicado del mismo operador deben considerarse correctos si se difieren en más de 0.0002

b) Los resultados procedie reportados por un laboratorio no deben considerarse correctos si difieren en más de 0.0003 de los resultados de otro laboratorio.

#### Procedimiento 2

Determinación de la densidad relativa por medio de un hidrómetro.

##### Aparatos.

a) Hidrómetro. Un hidrómetro para pesos específicos entre los límites de 1.195 a 1.255.

b) Cilindro para el hidrómetro. El recipiente en el cual se medirá la muestra debe ser de vidrio claro y de forma cilíndrica. Para protección debe tener un labio en la parte superior. El diámetro y la altura deben ser por lo menos 2.54 cm mayores que el diámetro y la altura de la porción usada del hidrómetro.

c) Termómetro igual que para la prueba anterior.

d) Baño de agua igual que la prueba anterior.

##### Procedimiento.

Todo el procedimiento debe llevarse a cabo en una campana bien ventilada. La muestra por analizar debe fundirse si es sólida, si es turbia debe tibiarse en el recipiente original hasta que se vuelva clara. Enfriar a 25°C.

Colocar la muestra en el cilindro seco, lentamente para evitar que se formen burbujas de aire. Remover cualquier burbuja adherida a la superficie tocando la con un pedazo de papel filtro seco.

Seleccionar un lugar de la campana en el cual la corriente de aire sea mínima. Colocar el cilindro verticalmente en el baño y dejar que la muestra alcance la temperatura de 25° ± 0.05°C como sigue: revolver el contenido del cilindro teniendo cuidado de no formar burbujas de aire. Cuando la temperatura de la muestra sea de 24.8°C, lenta y cuidadosamente bajar el hidrómetro a la muestra a un nivel de dos divisiones pequeñas abajo, en el cual flotará, soltarlo, después de dejarle flotar libremente lejos de las paredes del cilindro, leer la densidad en el punto en el cual la superficie de la muestra corta aparentemente la escala del hidrómetro. Cuando la temperatura es de 25.00°C hacer la observación colocando el eje abajo del nivel del líquido y levantándolo lentamente hasta que la superficie de la muestra se vea prisa como una elipse distorsionada que se convierte en una línea recta que corta la escala del hidrómetro.

##### Cálculos.

Densidad relativa a 25°/25°C = valor observado + 0.0021

en donde:

0.0021 es un factor de corrección ya que el hidrómetro ha sido estandarizado a 60°/60°F.

### Precisión.

Para juzgar la aceptabilidad del método deben tenerse en cuenta las mismas consideraciones que para el método anterior.

## II.- Determinación de la viscosidad.

### Viscosímetro de Brookfield Synchro-Lectric.

#### Aplicación.

Este método es aplicado a la determinación directa de la viscosidad de poliésteres y poliestéres, cuya viscosidad caiga dentro de los límites de 10 a 100 000 cps a 25°C ó a 50°C. El método es también aplicable a muestras más viscosas que sean solubles en acetato de n-butilo.

#### Definiciones.

La viscosidad de un flujo es su resistencia a un flujo uniformemente continuo sin turbulencia, inercia u otras fuerzas.

#### Sumario del método.

La viscosidad de resinas es medida por determinación de fuerza rotativa en una aguja rotatoria a una velocidad constante en la muestra líquida la cual se ajusta a 25°C  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , ó a 50°C  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Las muestras cuyas viscosidades excedan de 100 000 cps a 50°C son disueltas en acetato de n-butilo (u otro disolvente) y la viscosidad es medida en un viscosímetro Brookfield Synchro Lectric.

#### Aparatos.

Baño de temperatura constante.- Capas de mantener una temperatura de 25°C  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  y 50°C  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . El baño debe estar provisto de unidades de calentamiento, agitación y termorregulación.

Termómetros para el baño y la muestra.- Graduados en subdivisiones de 0.1°

Viscosímetro Brookfield Synchro Lectric. Modelos LVP con velocidades de 60, 12 y 6 r. p. m. Es aplicable para límites de 10 a 100 000 cps. De no usarse este modelo, puedan usarse los modelos RVP o RHP, sin embargo las muestras deben calentarse o disolverse en un medio estándar para mantener la medida de la viscosidad por abajo de 100 000 cps. El aparato debe calibrarse periódicamente midiendo líquidos estándar.

#### Reactivos.

Acetato de n-butilo, grado reactivo.

#### Preparación de la muestra.

Unir el viscosímetro a su soporte. Ajustar por medio de los tornillos de la base hasta que la burbuja esté en el centro del nivel del viscosímetro. Unir la aguja que se suponga esté dentro de los límites esperados para la muestra.

#### Elección de la temperatura.

Las muestras que son líquidas y que tienen una viscosidad menor de 100 000 cps a una temperatura de 25°C, deben ser medidas a dicha temperatura. Los materiales que tienen estas características solo cuando se calientan de 25°C a 50°C

deben medirse a 50°C. Si la viscosidad de la muestra excede de 100 000 cps a 50°, debe ser disuelta en acetato de n-butilo (70 e 35% de sólidos) y medida su viscosidad a 25°C. Pueden usarse otras temperaturas y disolventes si son mas convenientes.

#### Procedimiento.

a) Colocar suficiente muestra en un vase de boca ancha de 600 ml, para poder cubrir la marca de inmersión de la aguja, cubrir el vase con un vidrio de reloj y sumergir la muestra hasta su nivel en el baño de temperatura constante, agitar ocasionalmente sin introducir burbujas de aire. Comprobar la temperatura en diferentes lugares del vase, para estar seguros de que se ha logrado uniformidad. Después de que la temperatura deseada se ha observado por toda la muestra por 10 minutos, sumergir la aguja del viscosímetro hasta la línea de inmersión. Si se observan algunas burbujas, desatornillar la aguja conservandola dentro de la muestra, sacudir hasta que las burbujas sean liberadas, y re-insertar la aguja.

b) Hacer funcionar el viscosímetro, dejando que la aguja dé entre 8 y 10 - revoluciones. Frenar la aguja y parar el motor, leer la escala. Repetir el procedimiento 3 veces leyendo en la escala de 500 dando como margen 5 unidades.

#### Cálculos.

Multiplicar las lecturas de la escala de 500 por los siguientes factores, para tener la viscosidad en centipoises.

#### VISCOSIMETRO MODELO LVP

Aguja No.	Velocidad r.p.m.			
	6	12	30	60
1	2	1	0.4	0.2
2	10	5	2	1
3	40	20	8	4
4	200	100	40	20

A 60 r.p.m., la resistencia del aire en la manecilla tiene cierto efecto. Los valores obtenidos deben reducirse como sigue: aguja #1 deducir 0.4 cps, aguja #2 deducir 2.0 cps, aguja #3 deducir 8.0 cps y aguja #4 deducir 40.0 cps.

#### Reporte.

Los reportes de especificaciones y análisis deben incluir la siguiente información:

- 1.- Temperatura de la prueba.
- 2.- Contenido en sólidos y disolvente, si la muestra fue diluida.
- 3.- Modelo de viscosímetro.
- 4.- Velocidad de rotación.
- 5.- Número de la aguja.
- 6.- Viscosidad en centipoises.

### III.- Determinación del color.

#### Aplicación.

Este método consiste en un procedimiento para la medida visual del color en líquidos esencialmente claros. Es aplicable solamente a materiales en los cuales los cuerpos productores del color tengan una absorción de la luz casi idéntica a las de los estándares Gardner.

#### Apertales.

Tubos de Gardner-Holt.- Estos tubos deben ser de vidrio claro, con un extremo cerrado y deben tener las siguientes dimensiones y marcas.

- 1.- Una longitud interna uniforme de 112 mm.
- 2.- Un diámetro interno uniforme a todo lo largo del tubo de 10.75 mm.
- 3.- Una línea grabada alrededor de la parte externa del tubo a 13 mm del final abierto.

#### Referencias de color.

Los estándares de color deben consistir en soluciones definidas por su transmitancia en el espectro en celdas de 1 cm de paredes paralelas. Estos datos están dados en tablas de acuerdo con la "Standard Methods of Test for Spectral - Characteristics and Color of Objects and Materials".

Para propósitos de comparación, el uso de soluciones permanentes es las - cuales ha sido determinado su color, es más satisfactorio. La composición aproximada de las soluciones es dada también en tablas y es por lo general para 18 colores. Las soluciones están hechas de cloroplatinato de potasio en ácido clorhídrico 0.1N, o para soluciones stock de cloruro férrico, cloruro de cobalto y de cloruro de clorhídrico.

Pueden usarse también como referencia: soluciones de dicromato de potasio en ácido sulfúrico. La composición aproximada de estas soluciones es dada también en tablas. Cada solución debe prepararse fresca para la comparación del color, calentando suavemente para efectuar la disolución.

#### Procedimiento.

Llenar el tubo con la muestra libre de partículas sólidas o de burbujas - de aire de modo que el borde superior aparente del menisco del líquido coincida con la marca inferior del tubo.

Determinar el color por comparación con las soluciones estándar de referencia, comparando el tubo de muestra y el estándar en los tubos Gardner-Holt. - Hacer la comparación a  $25^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$  colocando los tubos juntos y mirando a través de ellos en contra de un fondo el cual es substancialmente igual en color al cielo.

#### Reporte.

El color debe reportarse como uno de los 18 estándares Gardner, el cual es el más cerca de su color, p.e. No. 3 indicará que el color de la muestra era más cercano al estándar No 3. Sin embargo, si la muestra es blanco agua o apreciable

neste mas clara que el estándar No.1 se llama blanco agua o menor de No.1.

#### IV.- Determinación del punto de congelación.

##### Sumario del método.

En esta prueba, el material es enfriado lentamente, con constante agitación hasta que comience la cristalización. Entonces sobre enfriar si es necesario, la temperatura cede a un mínimo, sube a un máximo y cede de nuevo. Esta temperatura máxima es el punto de congelación de la muestra.

##### Aparatos.

El aparato consiste en:

- a) Chaqueta de aire.- Un tubo de ensaye Pyrex de diámetro externo de 50 mm y 175 mm de longitud.
- b) Tubo para punto de congelación.- Un tubo de ensaye Pyrex de 25 mm de diámetro exterior y 150 mm de longitud.
- c) Baño de hielo.- Un vase de 1 litro e un recipiente cilíndrico que tenga una profundidad de por lo menos 180 mm.
- d) Agitador.- Un agitador consistente en un alambre (acero inoxidable) de 1 mm o una varilla de vidrio de 2 mm, achatada en uno de sus extremos de modo que pueda moverse libremente en el espacio entre el termómetro y la pared del tubo de ensaye. El agitador puede ser operado manual o mecanicamente.
- e) Termómetro.- Graduado en 0.1°C, con estimación de 0.03°C y calibrado sobre los límites deseados. (-5°C - 10°C)
- f) Cronómetro de tiempo.- Capaz de leer al segundo.

##### Procedimiento.

Ajustar al tubo de ensaye pequeño, un tapón liberado, e insertar en la horadación central el termómetro y en la otra el agitador.

Colecar una capa de alrededor de .5 cm de algodón absorbente o de asbesto en el fondo del tubo de ensaye grande.

Insertar sobre un tapón o anillo de corcho, el tubo de ensaye pequeño, de modo que quede justamente sobre el labio de la boca del tubo de ensaye grande.

El procedimiento debe llevarse a cabo en una atmósfera bien ventilada.

- a) Llenar el baño de hielo y cloruro de sodio si es necesario, para producir una temperatura aproximadamente abajo de 10°C del punto de congelación esperado para la muestra.
- b) Colecar suficiente muestra en el tubo de ensaye pequeño, hasta una altura de 8 a 9 mm. El análisis debe llevarse a cabo sin demora, ya que el toluén diisocianato es higroscópico.
- c) Insertar el corcho que tiene el termómetro y el agitador en el tubo pequeño y ajustar el termómetro de modo que la marca de inmersión esté justamente a nivel con la muestra y el fondo del termómetro esté a 1 cm aproximadamente del fondo del tubo.

d) Enfriar el tubo de ensayo pequeño en el baño de hielo con constante agitación, hasta estar alrededor de 4-5°C por abajo del punto de congelación esperado. Secar perfectamente e insertar inmediatamente en el tubo de ensayo grande. Colocar los tubos en el baño de hielo.

e) Agitar la muestra continua y vigorosamente y observar de cerca la lectura del termómetro. La temperatura alcanzará un máximo, se conserva este máximo por 5-10 minutos y cae de nuevo. La temperatura mínima se debe al sobre enfriamiento antes de que la solidificación empiece y debe ser no más de 6°C abajo del máximo.

#### Reporte.

Debes reportarse las correcciones de calibración del termómetro.

Para la determinación de varias de las pruebas que a continuación describiremos es necesario hacer un extendido del producto por probar. Esta película puede hacerse por varios métodos: aspersión, cepillado, inmersión o por medio de un bisturí, aunque se prefiere hacerlo por aspersión o con una cuchilla especial con las que se logran películas de 0.004 cm.

#### V.- Tiempo de Secado.

Son dos las pruebas que se hacen:

1.- Secado al tacto. Es el tiempo comprendido entre la aplicación de la película y el momento en que la superficie no sufre perturbación al darse un golpecito con el dedo sobre ella.

2.- Tiempo de secado libre. Representa el tiempo entre la aplicación de la película y el momento en el cual no se adhieren a ella hilas de un papel absorbente al presarlo suavemente sobre ella.

#### VI.- Tiempo de horneado.

El tiempo de horneado para una determinada superficie del producto es determinado de valores de dureza de películas expuestas a una elevada temperatura por periodos variables de tiempo. Así, se ha encontrado que las películas uniforman su dureza después de 15 minutos de horneo a 150°C, por lo que las películas deberán hornearse 15 minutos a 150°C previamente a su evaluación.

#### VII.- Dureza.

La dureza es un valor relativo. El método Sward Rocker ha encontrado amplia aplicación y da valores que expresan la dureza de la película con respecto a un estándar arbitrario, planchas de vidrio. Al vidrio se le ha asignado un valor de 100%. Si la película tiene de dureza 50, es la mitad de lo duro que es el vidrio según las medidas del método.

#### VIII.- Flexibilidad.

La flexibilidad puede ser medida en varias formas. Un método conveniente es aquel que hace uso del Zahn Conical Mandrel. La prueba consiste en rodear con el material una pieza de acero, colocándola sobre el eje de prueba y examinando la curvatura observando si hay cuarteaduras.

#### IX.- Resistencia al Impacto.

El instrumento adecuado para determinar esta propiedad es proporcionado por los laboratorios Gardner.

La prueba consiste en dejar caer pesos calibrados de distintas alturas, - sobre el reverso de las tablas revestidas del producto. Las burbujas así formadas se examinan para cuarteaduras y pérdida de adhesión. Los valores son el número de pulgadas libras las cuales no afectan la integridad de la película.

#### X.- Brillo.

La determinación del brillo se hace en un aparato llamado "Gardner - Portable 60° Glossmeter", y los resultados son reportados en por ciento de reflexión.

#### XI.- Resistencia a los álcalis.

Se hacen pequeñas pilas de parafina sobre la superficie de la película y se coloca dentro de ellas un álcali de concentración conocida y se tapan con pequeños vidrios de reloj para que la evaporación sea mínima. Las pruebas reportadas se han llevado a cabo a 23°C. La parafina y las soluciones se renuevan a intervalos pre-determinados y las películas se investigan visualmente, reportando cualquier defecto encontrado.

#### XII.- Resistencia al agua.

Algunos paneles revestidos por el producto son recubiertos de una - laca consistente en nitrocelulosa, resina alquídica no secante y fosfato de dibutilo. Estas piezas son sumergidas parcialmente en agua destilada tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas, manteniéndolas por intervalos predeterminados, removidos y secados. Se examinan visualmente los defectos en la superficie. Todos los defectos son reportados.

#### XIII.- Resistencia a los colorantes.

Se aplican algunas manchas de algunas fuentes de colorantes tales - como mostaza, salsa de tomate, tinta, etc., con una espátula. Después de 1, 5 y 10 minutos las manchas se renuevan con un lienzo suave y se examina la superficie visualmente para observar si hay pigmentación. Las superficies son enjuagadas luego con agua destilada y secadas para re-examinarlas. Cualquier defecto es reportado.

#### XIV.- Impermeabilidad.

La impermeabilidad es determinada aplicando películas del producto



sobre un sustrato representando tres fases transitorias en la preparaci3n de una superficie: una, una superficie porosa; otra, una superficie sellada; y la tercera una superficie sellada y preparada. El grado de impermeabilidad se mide por los contrastes en color y sobreado.

## B) PRUEBAS QUIMICAS.

### I.- Determinaci3n de grupos isocianato (-NCO).

Para esta determinaci3n describiremos 3 m3todos, que son los mas usuales. Dos de estos m3todos son muy similares variando solamente uno de los reactivos. El tercero es un poco mas complicado, ya que es un procedimiento llevado a cabo en el espectrofot3metro infra-rojo, siendo necesario hacer una curva de calibraci3n.

#### Procedimiento 1.

##### Principio.

Este proceso determina el porcentaje de grupos -NCO unidos a la cadena del pol3mero. La muestra se hace reaccionar con un exceso de n-butil amina en tolueno. Despues de que la reacci3n es completa el exceso de n-butil amina es determinado por titulaci3n con soluci3n estandar de 3cido clorh3drico.

##### Presci3n.

Para un contenido de 10% de NCO, la presci3n del an3lisis es de  $\pm 0.05\%$ .

##### Aparatos y reactivos.

- a) Matraces Erlenmeyer de 250 ml.
- b) Tapones de corcho para los matraces. Los tapones deben estar cubiertos con papel aluminio.
- c) Agitadores magn3ticos.
- d) Barras magn3ticas cubiertas de teflida para los agitadores.

##### Reactivos.

- a) Tolueno seco. Al tolueno se a3aden lentejas de cloruro de calcio y se deja reposar por varios dias.
- b) Soluci3n 0.1N de 3cido clorh3drico. Estandarizar usando como indicador azul de bromofenol.
- c) Soluci3n 0.1N de n-butil amina en tolueno seco. Esta soluci3n no necesita estandarizarse.
- d) Soluci3n indicadora de azul de bromofenol al 0.1%. Manejar 0.1g del indicador con 1.5 ml de NaOH 0.1N y diluir a 100 con agua destilada.
- e) Alcohol isopropilico grado reactivo.

##### Procedimiento.

Pesar con exactitud de 0.001g, una muestra que contenga aproximadamente - 1.5 meq de NCO (0.5g de un pol3mero de 9.5% de NCO son aproximadamente 1.5 meq de

HCO) y colocarlo en un matras Erlenmeyer de 250 ml perfectamente seco, añadir - 25 ml de tolueno seco y agitar en el agitador mecánico por 5 minutos. Añadir exactamente 25 ml (con pipeta o bureta) de solución 0.1N de n-butil amina y continuar la agitación por 15 minutos mas.

Añadir 100 ml de alcohol isopropílico y 4 a 6 gotas de azul de bromofenol. Titular con solución 0.1N de ácido clorhídrico hasta el punto final amarillo verdoso.

Hacer un blanco incluyendo todos los reactivos, omitiendo la muestra. Cálculos.

$$\frac{(B - V) \times N \times 4.202}{\text{peso de la muestra}} = \% \text{-HCO}$$

En donde:

B = ml de ácido clorhídrico 0.1N para el blanco

V = ml de ácido clorhídrico para el problema

N = Normalidad del ácido clorhídrico.

Para mayor seguridad en el procedimiento deben llevarse a cabo las siguientes modificaciones:

- 1.- Usar matraces de 300 ml para digestión, en lugar de Erlenmeyer de 250 (mayor espacio para el volumen de los líquidos de titulación).
- 2.- Secar los matraces en la estufa a 100°C durante 30 minutos (enfriar -- con los tapones colocados con papel aluminio en la boca del matras).
- 3.- Añadir la barra magnética cubierta de teflón y pesar exactamente.

#### Procedimiento 2

Este método es muy semejante al descrito anteriormente, variando solamente uno de los reactivos y los periodos de agitación.

#### Aparatos.

- a) Matraces Erlenmeyer de 250 ml
- b) Tapones de corcho cubiertos con papel aluminio.
- c) Agitador magnético.
- d) Barras magnéticas cubiertas de teflón.

#### Reactivos.

- a) Tolueno seco. Secar en la forma descrita para el primer procedimiento.
- b) Solución de dibutil amina en tolueno seco 2N.
- c) Solución de azul de bromofenol seco, que se prepara disolviendo 0.5g de azul de bromofenol seco en 7.5 ml de agua 1N, llevando a 500 con agua destilada.
- d) Solución 1N de ácido clorhídrico
- e) Alcohol isopropílico anhidro.

#### Procedimiento.

- 1.- Pesar 15 ml de tolueno seco en un matras de 250 ml.
- 2.- Añadir exactamente (con pipeta o bureta) 20 ml de solución N de dibutil amio.
- 3.- Pesar el matras.
- 4.- Añadir la muestra (pesar 10-15 g si el NCO es menor de 0,5; pesar 1-3g si el NCO es mayor de 0,5) Pesar con exactitud de 0,1 g.
- 5.- Añadir alrededor de 0,5 ml de acido de bromofenol.
- 6.- Añadir alrededor de 100 ml de alcohol isopropílico. El volumen exacto no es importante ya que es únicamente para mantener una sola fase durante la titulación.
- 7.- Titular con ácido clorhídrico normal hasta el punto final anaranjado.

$$\% \text{ NCO} = \frac{(\text{ml blanco} - \text{ml muestra}) \times N \times 4,7}{\text{peso de muestra}}$$

Procedimiento )

Principio.

La absorbancia de la banda de infrarrojo debida al  $\text{-N-C-O}$  a 4,4 $\mu$  micras es medida por la técnica de la línea base y su valor (absorbancia), se lee de una curva estándar y es convertida en porcentaje.

Preparación de la curva estándar.

Pesar en un frasco volumétrico de 50 ml, por lo menos 5 diferentes pesadas de tolueno disociado. Estas pesadas deberán mantener límites de 0 - 250 mg de  $\text{-NCO}$  (para calcular la cantidad de  $\text{-NCO}$  en cualquier peso de TDI multiplicar por el factor 84/174) El TDI debe ser lo mas fresco posible y debe ser determinado usando el método de Du Pont. Cada uno de los frascos debe ser cerrado a 50 ml con acetato de etilo grado analítico, con una jeringa de 5cc una muestra de cada matras y se inyecta en una celda sellada de NaCl con un espesor determinado, aproximadamente de 0,100 cm. La transmisión se fijada al 0,5 a 2,5 micrones y el espectro se obtiene entre 1,5 y 3 micrones. Esto se hace con cada una de las cinco muestras estándares.

La absorbancia de cada muestra es medida y se hace una gráfica relacionando la absorbancia contra los mg de  $\text{-NCO}$  por 50 ml de solución final.

La absorbancia es determinada llevando a cabo las medidas de la curva del  $\text{-NCO}$ .

Técnica para la medida de la absorbancia por la línea base.

La distancia del punto más bajo de la banda a la base de la gráfica (transmisión 0) es designada  $i_1$ , una línea trazada de la parte superior de la banda es conocida como la línea base. La distancia del centro de esta línea a la base de la gráfica (transmisión) es designada como  $i_2$ .

$$\text{Absorbancia} = \log \frac{I_0}{I}$$

En este procedimiento el tamaño de la muestra es importante. Si el contenido de -NCO de un polímero es conocido aproximadamente puede usarse la siguiente escala:

Producto	tamaño de la muestra
Aprox. 5% NCO	2.5 g
4% NCO	3.0 a 3.5 g
2.5% NCO	3.5 a 4.0 g
2.0% NCO	5 g

## II.- Determinación de Tolueno diisocianato libre.

Este es un procedimiento para la determinación del tolueno diisocianato libre (TDI), sobrante en un isocianato intermedio destinado para usarse en recubrimientos de uretanos. Para fácil y seguro manejo, el contenido de TDI debe ser menor de 1.0%.

### Principio.

El TDI libre y los disolventes son removidos de la solución de uretano por destilación al vacío. El TDI es determinado colorimétricamente después de convertirlo con reactivo de nitrito de sodio-collosolve, en un producto que tenga una absorbencia máxima a 440 m $\mu$ .

### Precisión y exactitud.

La precisión de este método ha sido determinada a 2 niveles en muestras conocidas y ha sido satisfactoria.

### Aplicación.

Este análisis ha sido designado para la determinación del contenido de tolueno diisocianato libre en soluciones de uretano de bajo peso molecular. El procedimiento se hace menos preciso conforme aumenta el porcentaje de diisocianato libre y no es recomendable para determinaciones de tolueno diisocianato libre arriba de un nivel de 3%.

### Reactivos.

Nitrito de sodio al 0.5% en collosolve. Disolver 5g de nitrito de sodio y 10.0 g de ácido bórico en 200 ml de agua destilada. Diluir esta solución 1:1 con collosolve. Debe prepararse fresca cada semana.

Mezcla de disolventes: acetato de collosolve-éster difenilico, partes iguales por volumen, preparandola con solventes que hayan sido destilados para remover toda el agua.

### Aparatos.

Balanza con exactitud de  $\pm 0.1$ mg

Aparato para destilación al vacío en pequeña escala.  
 Oteros.  
 Frascos volumétricos de 50 ml  
 Cubas de cuarzo de 1 cm  
 Espectrofotómetro Beckman o un aparato similar.  
 Baño de aceite. Se ha encontrado satisfactorio al nujol.  
 Frascos Dewar de 500 ml.  
 Parrilla  
 Termómetro de  $-10^{\circ}$  a  $250^{\circ}\text{C}$   
 Tapones.  
 Bomba de vacío.  
 Manómetro.  
 Prensa de laboratorio.  
 Embudo de 60 mm de diámetro.  
 Papel semi-logarítmico.  
 Campana de seguridad.

#### Riesgos.

El diisocianato libre en la muestra es un fuerte irritante, la inhalación de sus vapores y el contacto con la piel deben evitarse cuidadosamente.

El procedimiento debe llevarse a cabo en una campana protectora.

#### Procedimiento.

A) Determinación del diisocianato libre en la muestra.

1.- Pesar con exactitud de  $\pm 10$  mg, aproximadamente 1 g de muestra en un frasco seco y añadir una cantidad igual por peso, de la mezcla de solventes y tapar ajustadamente y efectuar la disolución por agitación.

2.- Pesar con exactitud de  $\pm 0.1$  mg, 15 g aproximadamente de la muestra diluida como se explica anteriormente, en un cartucho de destilación previamente tarado. La muestra debe estar tapada durante el proceso de pesado.

3.- Unir el cartucho a la porción del condensador del aparato de destilación con uniones apropiadas y arreglar el aparato de manera que el tubo en U del condensador se sumerja en un baño de hielo y acetona contenido en un frasco Dewar.

4.- Hacer vacío en el sistema por medio de una bomba de vacío de 1 a 3 mm de mercurio de presión. Mantener ésta presión 5 minutos antes del procedimiento.

5.- Levantar el baño de aceite previamente calentado a  $150^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , sobre el cartucho conteniendo la muestra y subir sin tocarlo hasta el bulbo del condensador de aire.

6.- Dejar el baño de aceite en ésta posición y mantener la temperatura a  $150^{\circ}$  por 10 minutos  $\pm$  30 segundos, bajar el baño de aceite y dejar que el cartucho llegue a temperatura ambiente.

7.- Lentamente dejar entrar aire al sistema de enfriamiento del aparato - por medio de una válvula apropiada.

8.- Separar el aparato completo de destilación de la línea de vacío y des- conectar los componentes dejando el tubo en U del condensador en el baño de hielo seco y acetona.

9.- Limpiar el aceite de la unión interior del condensador de aire.

10.- Sostener el condensador de aire de modo que la unión superior se vuel- va hacia arriba. Usando un gotero colocar de 1 a 2 ml de reactivo nitrito de so- dio-celcosolve, en la columna, golpeando para que el reactivo baje por el tubo - hasta el bulbo, rotar la columna de modo que el bulbo sea agitado con el reacti- vo. Llevar la columna a una posición vertical, permitiendo al reactivo llegar al codo de la cabeza de la columna. Transferir la solución a un matras volumétrico de 50 ml.

11.- Repetir el paso anterior hasta que los lavados sean incoloros.

12.- Remover el tubo en U del condensador del baño de hielo seco y tibar con agua fría. (El agua no debe entrar en el tubo).

13.- Enjuagar el contenido del condensador en el matras volumétrico con - reactivo de nitrito de sodio-celcosolve, hasta que 1 - 2 ml del enjuague sean in- coloros.

14.- Diluir las soluciones de enjuague a 50 ml con reactivo adicional.

15.- Pipetear una alícuota de 2 ml de ésta solución en un matras volumétrico de 50 ml y llevar a volumen con reactivo.

16.- Determinar el por ciento de transmisión de ésta solución contra un - blanco de reactivo a 440 m $\mu$  usando cubas de cuarzo de 1 cm y un espectrofotóme- tre Beckman Modelo B o un aparato similar.

17.- De una curva de calibración previamente preparada determinar los mg - de toluén diisocianato libre presentes.

18.- Calcular el por ciento de toluén diisocianato libre con la ecuación - que se explica mas adelante.

19.- Hacer una determinación doble.

B) Preparación de la curva de calibración.

1.- Pesar aproximadamente 0.05 g de una muestra conocida, con exactitud de  $\pm 0.1$  mg en un matras volumétrico de 100 ml.

2.- Añadir aproximadamente 70 ml de la mezcla de solventes y agitar suavemente para efectuar la disolución. Diluir a volumen con mezcla de solventes y mez- clar perfectamente. Cada ml de ésta solución contiene aproximadamente 0.5 mg de - toluén diisocianato.

3.- Pipetear alícuotas de 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 y 10.00 ml de ésta solución en frascos individuales.

4.- Diluir cada solución a su volumen con reactivo de nitrito de sodio y

colleceivo, mezclar completamente y dejar reposar por 30 minutos.

5.- Determinar el porcentaje de cada una de estas soluciones contra la solución reactiva, usando cubas de cuarse de 1 cm en un espectrofotómetro Beckman - Modelo B, u otro aparato similar.

6.- Preparar la curva de calibración usando papel semi-logarítmico, trazando el por ciento de transmitancia en la escala logarítmica, contra los mg de toluén disociante en 50 ml de solución, en la escala lineal.

7.- Cálculos.

Calcular el por ciento de toluén disociante libre en la muestra con la ecuación:

$$\% \text{ de toluén disociante} = \frac{N \times \pi \times 12.5}{W}$$

En donde:

N = mg de toluén disociante en 50 ml de solución determinada por la curva de calibración.

W = Peso de la muestra en gramos.

## POLIURETANOS .

### IV CAMPOS DE APLICACION .

#### A) Aplicaciones de los poliuretanos en general.

Los uretanos tienen un gran número de aplicaciones en la actualidad, debido a que por sus características tales como ligereza, buenos rendimientos de producción, etc., han desbancado a otros materiales en diversas industrias. Comercialmente se conocen dos tipos de espumas de poliuretano: espuma rígida y espuma flexible teniendo ambas un amplio campo de aplicaciones.

A continuación enumeramos algunas de estas aplicaciones generales para después hablar por separado de cada clase de espuma.

Modificación del papel, curtido de pieles, vulcanización del hule, en tapicería, revestimientos para paredes a prueba de ruido, recubrimientos protectores, estretelas para guardias y sacos para dormir, manufactura de redes para pescar, filtros para aire y cigarrillos, como aisladores, espaciadores, selladores, adhesivos y en la construcción de algunas partes de aviones y equipos espaciales.

Estos poliuretanos tienen también bastantes aplicaciones de interés biológico y médico:

se usan como insecticidas, herbicidas, acaricidas, anestésicos, en vendajes, en estudios experimentales en el tratamiento de lesiones óseas, en experimentación de la germinación de hongos y como agentes farmacéuticos.

Muchos derivados de los isocianatos se han investigado también como insecticidas, herbicidas y agentes farmacéuticos.

El almidón ha sido tratado como monoisocianatos para reducir su punto de fusión y con diisocianatos para reducir su inflación y gelatinización en agua. Ninguna de estas modificaciones del almidón ha encontrado aún uso comercial.

#### B) Aplicaciones de las espumas rígidas de poliuretano.

##### 1.- Usos estructurales.

El gran mercado de la espuma rígida de uretano se encuentra en la industria de la construcción. Muchas de las aplicaciones en este campo incluyen la construcción de paredes, paneles y cancelos pre-fabricados y de aspersiones aplicadas a la construcción de paredes. Se usan también para aislar paredes en bodegas u otros edificios similares.

##### 2.- Transportes refrigerados.

Diferentes tipos de camionetas refrigeradoras tales como transportes de leche, helados; y de camiones que transportan comestibles, han sido aislados con espumas rígidas de poliuretano. Además de tener buen valor aislante, estas espumas contribuyen a dar consistencia a estos vehículos, son ligeros y en general estables a disolventes tales como gasolina.

##### 3.- Aislación de tuberías y tanques.



Gran número de compañías están produciendo espumas rígidas de uretano en secciones semi-circulares para la aislación de tuberías.

Otro método para aislar tuberías largas, conductos calientes, tanques - de almacenamiento, etc., es recubrirlos con espuma aislante la cual es a prueba de agua y no se corroe.

#### 4.- Empaques.

Se han encontrado varios usos de las espumas rígidas en el empaque de - ciertas partes de maquinaria delicada y de tubos electrónicos encerrados en espumas de uretano para su manejo fácil y seguro.

#### 5.- Industria eléctrica

En transformadores y tapones de tipo electrónico, se usan las espumas rígidas de poliuretano. La resina se adhiere fuertemente a todas las superficies y exhibe los siguientes beneficios:

- a) Peso ligero
- b) Protección de vibraciones externas e internas.
- c) Protección del calor y polvo.

#### 6.- Aplicación a la navegación espacial.

Se han investigado como agasotes que dan rigidez para algunas aplicaciones espaciales en algunos tipos de cápsulas y parte de equipos.

#### 7.- Misceláneas.

Matraces aisladas con uretano para almacenar líquidos fríos en el laboratorio.

Recipientes para crecimientos limitado y sin tierra, de algunas plantas para fines comerciales.

Sandwich metal-espuma-metal para trenes de aterrizaje de jets.

Se han usado con gran éxito para unir huesos rotos.

#### C) Aplicaciones de las espumas flexibles de poliuretano.

##### 1.- Muebles.

Su peso ligero, gran resistencia y facilidad de fabricación, ha hecho que un gran número de fabricantes de muebles estén empleando espumas de poliuretano en algunas líneas de muebles para descanso. El uso de estas espumas hace además que el costo de los muebles sea más bajo.

##### 2.- Colchones.

La fabricación de colchones es otro de los usos de las espumas de uretano y han encontrado gran aceptación debido a su durabilidad, ligereza, libres de olor, propiedades no alérgicas, facilidad de limpieza y resistencia a disolventes y aceites para limpiar en seco. Los colchones fabricados con esta espuma se usan principalmente en los hospitales por todas las características antes mencionadas.

##### 3.- Transportes.

#### a) Automóviles.

En la industria de los automóviles ha encontrado gran número de aplicaciones tales como en respaldos, asientos completos, panel de instrumentos, sesteras para los brazos, tapetes, visores para el sol, aislantes del techo, recubrimientos interiores de las puertas, filtros de aire, etc..

#### b) Aviacón.

En este campo las espumas flexibles de poliuretano tienen las mismas aplicaciones que en los automóviles, siendo factor de gran importancia la ligereza de su peso.

#### c) Asientos públicos.

Estos materiales han sido usados además de autobuses y aviones, en autobuses y trenes públicos. La resistencia al fuego, a los agentes químicos, disolventes y grasas ha contribuido a aumentar sus usos en este campo. Se han usado también en asientos en auditorios, teatros y gimnasios.

#### 4.- Empaques.

Las espumas flexibles son ideales para las más diversas aplicaciones — en empaques, características tales como absorción de choque, buen aislamiento, — densidad de la espuma, etc., ha hecho que ésta aplicación aumente considerablemente. Se usa para empaquetar materiales delicados tales como porcelana y cristal.

#### 5.- Material para filtración.

Las aplicaciones típicas incluyen filtros en sistemas de ventilación, filtros de aire en carburadores de autos, en acondicionadores de aire. Otras aplicaciones son en compresoras de aire, equipo neumático y equipo que se mueva a base de aire.

#### 6.- Construcción, aislamiento y usos misceláneos industriales.

La espuma flexible de poliuretano tiene buenas características de aislamiento térmico.

En la industria de la construcción la espuma flexible tiene aceptación como aislador del ruido para cuartos impresores, áreas fabriles, bñliches, etc.

Existe una clase especial de espuma flexible en forma de paneles para paredes y techos, decorados con atractivos diseños.

Otra característica que favorece estas aplicaciones es que el costo es 30% mas bajo que otros materiales.

#### 7.- Horticultura.

La espuma flexible de poliuretano ha sido empleada para reemplazar la tierra de cultivo en siembras pequeñas con fines comerciales. La siembra de las semillas se hace directamente sobre la espuma que debe mantenerse húmeda durante la germinación. Si se desea se pueden hacer trasplantes de estos cultivos.

#### 8.- Industria zapatera.

La espuma flexible de uretano ha sido usada en diversas formas por varios años en la industria zapatera, sin embargo su aceptación ha sido lenta en algunas de estas aplicaciones.

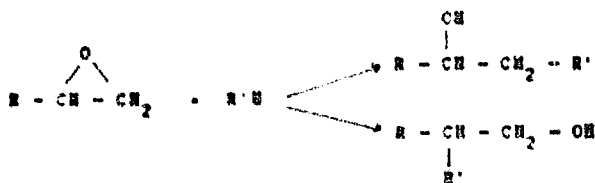
#### 9.- Aplicaciones médicas.

La espuma flexible ha sido introducida para aplicaciones médicas tales como vendajes sin ligaduras, no alérgicos y fácilmente esterilizables, los cuales tienen también la ventaja de la permeabilidad para con los rayos X y características de ventilación propia.

Los hospitales usan también espumas que pueden ser esterilizables con vapor, para cojines de piso móviles para enfermos inválidos, para vendajes elásticos e injertos quirúrgicos bajo la piel. Se han producido también vendajes de espuma de uretano para animales.

## RESINAS EPOXI. I GENERALIDADES.

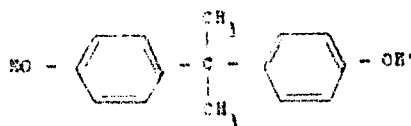
Las epóxidos o resinas epoxi, conocidas también como resinas etoxilénicas se caracterizan por un contenido promedio de más de un grupo de óxido de etileno por molécula. El agrupamiento 1,2 del óxido de alquileo es excepcionalmente reactivo. La adición de compuestos con átomos de hidrogeno activos tales como: a cinas, ácidos, fenoles, tioles, alcoholes, etc., sobre el anillo de 3 miembros y para formar un grupo hidroxilo que puede en su caso reaccionar con un epoxi o cualquier grupo reactivo.



El uso de compuestos monoepoxi tales como óxido de etileno en aplicaciones técnicas, data de hace bastante tiempo. Por otro lado, los compuestos poli-epoxi han alcanzado importancia comercial muy recientemente. Gracias a su carácter polifuncional y su capacidad de adición a un gran número de sustancias sin formar productos de descomposición tienen un interés particular en la química de materiales plásticos.

Síntesis y constitución de las resinas epoxi.

Casi todos los grupos básicos de resinas epoxi son productos de reacción del 2,2 - bis - (4 oxifenil) propano, conocido también como bisfenol A y epíclorhidrina.



La síntesis tiene lugar en medio alcalino en el cual los siguientes 3 pasos de la reacción dan una resina epoxi.

Bajo la influencia catalítica del álcali, el grupo epoxi del epíclorhidrina reacciona con un grupo hidroxilo fenólico para formar un éter clorhidrina. Entonces el cloruro de hidrogeno es escudo del grupo clorhidrina para formar un glicidil éter. En el tercer paso, el nuevo grupo epoxi del éter glicidil es capaz de reaccionar en la misma forma que el epíclorhidrina con un grupo hidroxilo libre de bisfenol.

A continuación están indicadas estas tres reacciones:

Reaction 1



Reaction 2



Reaction 3



## RESINAS EPOXI.

## II PROPIEDADES.

Las resinas epoxi se usan básicamente para la elaboración de barnices y esmaltes y, también como material estructural para diversas aplicaciones.

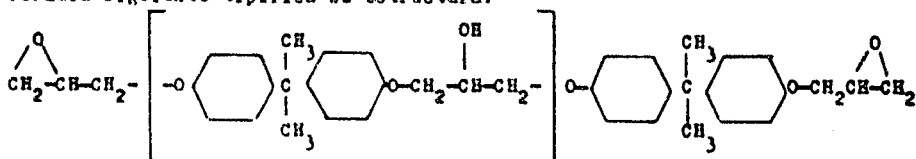
El notable desarrollo tenido por estas sustancias se debe a que las mismas, una vez usadas presentan en forma simultánea las siguientes propiedades: adhesividad a las superficies, flexibilidad, dureza, resistencia química y tenacidad.

Se pueden agregar como propiedades, de especial interés para los empleos estructurales, su estabilidad dimensional y buena rigidez dieléctrica.

Es de destacar que ninguna de las otras resinas conocidas hasta ahora - presentan todas estas propiedades simultáneamente.

## A) Propiedades Químicas.

Las resinas epoxi representan una clase enteramente nueva de polímeros de condensación. Se preparan a partir de epíclorhidrina y difenol propano y la fórmula siguiente tipifica su estructura:



Las relevantes propiedades de las resinas epoxi pueden correlacionarse en términos generales con su estructura. Debe notarse que la estructura química de la cadena del polímero contiene sólo enlaces carbono-carbono, o enlaces éter y por lo tanto la estabilidad de la molécula es muy grande. Los grupos funcionales en la molécula son los grupos epóxido, en los extremos de la cadena y los grupos hidroxilo que se derivan de los radicales epíclorhidrínicos. Estos están muy espaciados a lo largo de la cadena de modo que los enlaces transversales - formados por agentes de curado que las hacen termofraguables están suficientemente apartados unos de otros como para dar lugar a la poca común flexibilidad exigida por las películas de resinas curadas. La adherencia extraordinaria de estas resinas está conectada indudablemente con la naturaleza polar de la molécula. El grupo hidroxilo fenólico que a menudo es una causa de color en los polímeros, ha sido esterificado, y por lo tanto las resinas epoxi presentan generalmente color bueno y estable.

## B) Propiedades Físicas.

Las propiedades físicas de las resinas epoxi varían de acuerdo con su peso molecular existiendo principalmente 6 tipos de resina que podemos considerar como básicas, es decir que estas resinas no tienen ningún agente que pueda

modificar sus características.

TIPOS	PUNTO DE FUSION °C (1)	COLOR (Gardner)(2)	VISCOSIDAD (Poises)(3)	EQUIVALENTE (Epoxydo)(4)
1	-	5	100 - 160	180 - 195
2	-	5	4.1 - 9.8	230 - 280
3	65 - 75	4	1.0 - 1.7	425 - 550
4	95 - 105	4	4.6 - 6.6	875 - 1025
5	125 - 135	5	18 - 28	2000 - 2500
6	145 - 155	5	38 - 100	2500 - 4000

(1) Método del mercurio de Durrán.

(2) y (3) Para la resina 1 determinado en resina pura; tipo 2 determinado en solución de butil carbitol al 70% en peso; todos los demás tipos en solución de butil carbitol al 40% en peso.

(4) Gramos de resina que contienen un equivalente gramo de epoxydo.

#### Solubilidad.

La metil etil cetona, la dietona alcohol, la metil ciclohexanona, el cellosolve, el butil cellosolve y el acetato de cellosolve, son disolventes activos de las resinas epoxy. Sin embargo, estas presentan en común con muchas otras resinas sintéticas, un grado limitado de miscibilidad con ciertos disolventes. Por ejemplo, es posible preparar una solución al 40% en peso, pero no al 20% en peso de resina con equivalente epoxy de 2000 a 2500 en acetona o acetato de etilo aunque en ciertos casos se puede aumentar la miscibilidad en este tipo de disolvente, por el agregado de alcoholes y disolventes aromáticos.

Aunque los alcoholes e hidrocarburos aromáticos no son disolventes activos de las resinas epoxy, tienen un efecto latente y pueden usarse para mejorar la fluidez y otras propiedades de formación de películas, pues proveen un mejor equilibrio de "solventia". Considerando que en ciertos casos se registra una miscibilidad limitada, se recomienda al preparar soluciones de resinas epoxy, hacer primero una solución concentrada y luego diluirla hasta el contenido deseado en sólidos.

#### Compatibilidad.

Las resinas epoxy son compatibles con una gran variedad de resinas ureicas y otras resinas usadas en la industria de la pintura, las cuatro clases de pinturas obtenidas con las resinas epoxy difieren sin embargo en su compatibilidad con otras resinas. El tipo de menor peso molecular de las resinas epoxy sólidas, es compatible con una gama más amplia de resinas que los otros tres tipos. Hay, en efecto, una tendencia general hacia la menor compatibilidad con el aumento del peso molecular.

## RESINAS EPOXI.

## III METODOS DE ANALISIS.

Este capítulo como en el caso de los Poliuretanos, lo dividiremos también de acuerdo a las propiedades de las resinas, en dos partes que serán:

## A) PRUEBAS FISICO MECANICAS.

- I.- Determinación cualitativa para resinas epoxi.
- II - Determinación de la viscosidad.
- III.- Determinación del color en líquidos claros.
- IV - Determinación del punto de ablandamiento de resinas sólidas.
- V.- Determinación del peso específico de resinas líquidas y sólidas.
- VI - Determinación de la densidad de los líquidos.
- VII.- Determinación del índice de refracción.
- VIII.- Exámen general de la materia insoluble.

## B) PRUEBAS QUIMICAS.

- I.- Determinación de los grupos epoxi con cloruro de litio.
  - II.- Determinación cuantitativa de grupos reactivo en resinas epoxi.
  - III.- Determinación del número ácido en resinas epoxi esterificadas.
  - IV.- Destilados y olores durante el calentamiento.
  - V.- Prueba para halógenos, nitrógeno y azufre.
  - VI.- Prueba para color. Reacción de Liebermann - Storch.
  - VII Exámen cuantitativo.
- Valor de saponificación.
- Cenizas.

## A) PRUEBAS FISICO - MECANICAS.

- I - Determinación cualitativa de resinas epoxi.
- 1.- Prueba de Swann.

Este es un método rápido para la determinación de películas de resinas bisfenolepídicas secadas al aire o de barnices horneados. Dos gotas de la resina en solución o de su equivalente de resina seca, se disuelven en unos cuantos mililitros de ácido sulfúrico concentrado, (si es necesario calentar a 40 - 50°C). Entonces se añade una cantidad adicional de ácido sulfúrico concentrado, - hasta obtener una coloración semejante al de una solución 0.1N de bicromato de potasio. Aplicar entonces unas gotas de la solución a una tira de papel filtro, con una varilla de vidrio. Si está presente una resina bisfenolepídica, el papel se tornará púrpura en menos de un minuto y después cambiará a azul. Para la prueba - puede usarse papel filtro común.

## 2.- Método de Foucry.

## a) Reactivos.

Acido nítrico 40° B<sub>é</sub>

Acido sulfúrico 66° B<sub>é</sub>



### Sosa cáustica 1N

#### Solución de formaldehído al 40%

##### b) Procedimiento

Alrededor de un gramo de la resina por ser probada se disuelve en 100 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico 66° Bé. Mesclar 1 centímetro cúbico de la muestra con 1 centímetro cúbico de ácido nítrico 40° Bé y dejar reposar la solución alrededor de 5 minutos, entonces añadirla a 100 centímetros cúbicos de sosa 1N. Si la mescla contiene bisfenol o una resina basada en bisfenol, aparecerá un intenso color rojo anaranjado.

A la solución de ácido sulfúrico descrita anteriormente se añaden 1 a 2 gotas de formaldehído al 40%, después de cinco minutos ésta solución es vaciada a 10 centímetros cúbicos de agua. Si está presente bisfenol o una resina epoxi basada en bisfenol aparecerá un intenso color rojo ± anaranjado.

#### II.- Determinación de la viscosidad.

##### 1 - Método con el viscosímetro de Brookfield.

##### a) Condiciones de la prueba.

Las resinas sólidas son normalmente probadas en solución al 40% en butil carbitol. Las resinas líquidas son normalmente probadas sin dilución. La temperatura usual es de 25°C.

##### b) Definición.

Viscosidad (flexibilidad) es la propiedad de un líquido de ofrecer resistencia (fricción interna) al desplazamiento recíproco de dos capas vecinas.

##### Viscosidad dinámica ( $\mu$ o $V_d$ )

Unidad - 1 g/cm<sup>2</sup> s = 1 poise = p

La subunidad de uso común = 1 centipoise = 1 cp = 0.01 p

##### c) Aparatos.

Viscosímetro Brookfield Synchro Lectric, tipo HBF de 8 velocidades y 7 agujas para medir.

Tensión del resorte: 14 374 dina/cm ó 57 496 dina/cm cuando la escala está totalmente desviada.

Exactitud absoluta: 1% en todo el margen de medidas.

##### d) Procedimiento.

Las muestras por probar y las agujas del viscosímetro son precalentadas a una temperatura de 2 a 5° mayor que la deseada para la prueba. Las agujas son sumergidas en el líquido por probar y atornilladas al viscosímetro; cuando la muestra se ha estabilizado a la temperatura de la prueba, el viscosímetro es encendido a la velocidad deseada y el resultado se lee aproximadamente después de un minuto.

##### e) Cálculos.

La viscosidad en centipoises es calculada como sigue:

$$\text{lectura} \times \text{factor}^1 = \text{cps}$$

El factor varía de acuerdo al tipo de viscosímetro, agujas y velocidades usadas y es dado en tablas especiales.

Para reportar los resultados deben anotarse la unidad con que se midió (aguja), la velocidad y la temperatura.

## 2 - Método con los tubos de Gardner.

### a) Principio.

Comprobación de la ascension de las burbujas de aire en líquidos transparentes.

### b) Aparatos.

Viscosímetro de Gardner Holt de burbujas.

Baño de agua con control termostático.

### c) Notas.

La muestra debe estar libre de partículas sólidas, filtrar si es necesario.

Para resinas sólidas el procedimiento es disolver la resina en butil carbital (éster dietilén glicol monobutílico) y probarlas en soluciones que contengan el 40% de sólidos. Si se adopta otro método deben proporcionarse datos específicos sobre disolventes y contenido en sólidos.

### d) Procedimiento.

La muestra se coloca en un tubo de Gardner limpio, el tamaño de la burbuja (el espacio entre el nivel del líquido y el tapón de goma) debe ajustarse lo más cerca posible de los tubos estándar y se invierte para que las burbujas asciendan. Los dos tubos más cercanos a la muestra en la velocidad de ascension de las burbujas son separados. Para obtener el resultado final, los tres tubos (dos estándar y el de la muestra), se colocan en el soporte y se llevan a baño de agua hasta llegar a la temperatura de la prueba que es de  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.25$ . Una vez que la temperatura requerida se ha alcanzado, el soporte se invierte en el baño de agua, para hacer que las burbujas asciendan verticalmente desde el final plane de los tubos. Es completamente necesario que las burbujas comiencen al mismo tiempo. Si empiezan a distintos niveles debido a inevitables desniveles en la forma final de los tubos, ajustar los tubos en el soporte hasta que los puntos de comienzo de las tres burbujas esté completamente a nivel, y completamente formadas. Esto tiene lugar alrededor de 10 cm del fondo del tubo, y es el fondo del menisco de cada burbuja el que se usa para la comparación.

La viscosidad de la muestra se considera igual al estándar correspondiente o al más cercano al tubo de la muestra.

## III.- Determinación del color de líquidos claros.

### a) Fundamento

Este método es practicado para la determinación del color de productos opaci, líquidos y sólidos. Las resinas sólidas, son normalmente probadas en solución de butil carbitol (contenido en sólidos 40 p.p.p.) las resinas líquidas, se prueban normalmente sin dilución.

b) Reactivos.

Butil carbitol (éter dietil glicol monobutílico)

c) Aparatos.

Comparador de color Hellige completo, con las dos escalas de color estándar, 1 - 9 y 10 - 15.

Tubos para la prueba de 100 x 12 mm.

d) Procedimiento.

Colecar la muestra en un tubo de prueba e insertarla en el comparador. Girar el tornillo del comparador hasta que haya correspondencia entre el color del estándar y el de la muestra. Se debe probar un tubo vacío para comprobar que el vidrio está conforme al estándar. Observar a través de luz del día difusa.

e) Precisión y exactitud.

Una determinación por duplicado debe convenir entre los límites de media unidad Gardner.

IV.- Determinación del punto de ablandamiento de resinas sólidas.

a) Aparatos.

"Kofler heating bench", tipo 7691, límites de temperatura de 45° - 260°C.

Precisión  $\pm 1^{\circ}\text{C}$

b) Procedimiento.

Separar alrededor de 1 a 2 g de la muestra pulverizada, por medio de un tamis usando la fracción tamizada por Din No. D (malla de 0.20 mm) y Din No. 20 (malla de 0.30 mm).

Esparcir la muestra tamizada sobre la plancha caliente en una línea de alrededor de 6 cm de largo. Esto se debe hacer en 0 - 6 segundos, para que de esta manera el número de partículas por centímetro cuadrado sea aproximadamente de  $150 \pm 25$ . Al mismo tiempo debe espesarse la observación.

Después de 90 segundos (+ 0 - 6), limpiar el granulado de la zona fría usando un cepillo de pelo fino. La temperatura a la cual se adhiere el primer gránulo a la superficie caliente, es el punto de ablandamiento.

Tan pronto como el resultado se ha obtenido, limpiar la plancha de calentamiento con un lienzo suave humedecido en etilén glicol y probar la constante de nuevo por diez minutos.

V.- Determinación de la densidad de resinas líquidas y sólidas.

a) Objeto.

Para resinas líquidas y sólidas.

## b) Definición.

Densidad relativa es una relación abstracta expresada como la relación de la densidad absoluta de la sustancia con la densidad absoluta de un líquido de referencia, generalmente el agua, bajo condiciones iguales. Esta prueba suele ligarse a cabo a 20°C.

## c) Aparato.

Volcmetro NOTARI (hecho por: Dr. Arthur Uto, Präzisionsmechanik, Berna, Suiza).

## Balanza analítica.

## d) Funcionamiento.

El volcmetro "Notari", es usado para medir el volumen de sustancias líquidas y sólidas. Mide el volumen realmente desplazado, un factor que debe ser considerado para la determinación de la densidad relativa. Las muestras por probar no sufren cambio, como si estuvieran únicamente en contacto con el aire.

## e) Principio.

La construcción del volcmetro "Notari" está basada en la ley de los gases de Boyle Mariotte, de acuerdo a lo cual el producto de la presión y volumen de una sustancia permanece constante si el gas es comprimido isotérmicamente.

Para los propósitos de la prueba la presión es aplicada en dos recipientes diferentes del mismo volumen, estando uno de ellos vacío y el otro lleno. Esto da dos presiones diferentes que pueden ser leídas en la escala,  $h_0$  (para el recipiente vacío) y  $h_1$  (para el recipiente lleno). El volumen del contenido del recipiente lleno es calculado entonces como sigue:

$$X = K \frac{h_1 - h_0}{h_1} \quad \text{oo}$$

en donde:  $K$  es el valor estándar para cada recipiente, está expresada en centímetros cúbicos y representa el volumen total correspondiente a la marca cero del instrumento cuando el recipiente está vacío.

## f) Procedimiento.

El primer paso es determinar la constante estándar  $K$ , lo cual se hace con una simple medida. Cuando se conoce  $h_1$ ,  $h_1 - h_0$  y el volumen estándar  $V$ , la constante se calcula como sigue:

$$K = V \frac{h_1}{h_1 - h_0} \quad \text{oo}$$

El volumen desconocido  $X$  se calcula de la misma forma que la constante  $K$ . Los valores  $h_1$ ,  $h_1 - h_0$  son determinados nuevamente, la constante  $K$  es ya conocida por lo tanto, el volumen  $X$  es calculado por la siguiente ecuación:

$$X = X \frac{h_1 - h_0}{h_1} \text{ cc}$$

g) Cálculos.

Una vez que el peso (G) ha sido determinado, la densidad relativa se calcula como sigue:

$$\frac{G}{V} = g/cc$$

VI.- Determinación de la densidad de los líquidos.

a) Definición.

La densidad (d) de una sustancia, es la masa (g) de esa sustancia por la unidad de su volumen (cc). Se calcula dividiendo la masa entre su volumen:

$$d = \frac{m}{V} \quad (g/cc)$$

La unidad de la densidad es la masa de un centímetro cúbico de agua a 40°C y a 760 mm de mercurio.

b) Aparatos.

Picnómetro de 25 ml  $\pm$  0.005 ml calibrado a 20°C

Balanza analítica: repetidas determinaciones deben estar dentro de variaciones de  $\pm$  0.0005 g-ml

Termómetro: escala con exactitud de  $\pm$  0.1°C

Baño de agua.

c) Procedimiento.

Preparación.

Lavar el picnómetro con un disolvente (benceno o acetona) y cesar en corriente de aire libre de polvo.

Método.

El picnómetro limpio es estandarizado a 1 mg ( $G_0$ ) y entonces llenado con el líquido de la prueba teniendo cuidado de evitar las burbujas y de mantener la muestra lo mas cerca posible de la temperatura deseada. Después de llenarlo, es colocado en el baño de agua a 20°C  $\pm$  0.1°C en donde se deja alrededor de 30 minutos hasta que la temperatura se estabiliza. Durante este tiempo el nivel del líquido debe ser comprobado y eliminado cualquier excedente. Una vez que la temperatura se ha estabilizado, sacar el picnómetro del agua, secarlo y pesarlo. ( $G'$ )

d) Cálculos.

La densidad en g/ml a la temperatura de la prueba  $t = 20^\circ\text{C}$  se calcula como sigue:

$$d_{20} = G \frac{G' - G_0 + \lambda}{V_{20}}$$

En donde:

$Q_0$  = peso del picnómetro con aire

$Q'$  = peso del picnómetro con líquido problema

$V_{20}$  = volumen del picnómetro a 20°C

$\lambda$  = 0.0012 g/ml. Densidad del aire a 20°C y 760 mm de mercurio. Valor teórico.

Los resultados deben darse acompañados de las tres primeras cifras decimales.

#### VII.- Determinación del índice de refracción.

##### Método de Becke.

Obtener el índice de refracción con el microscopio siguiendo el método de Becke que es un método simple y práctico. Cuando se emplea un cono de iluminación de eje delgado y un objetivo de apertura pequeña, una fina banda de luz es visible fuera del contorno de la partícula sumergida en una cantidad apropiada de medio. Esta banda de luz es llamada línea de Becke. El delgado halo brillante se mueve hacia el índice de refracción medio o alto si el foco es levantado, y se mueve hacia el índice de refracción medio o bajo si el foco es bajado.

Usar la media de los diferentes índices de refracción angostando gradualmente los rayos hasta que las líneas de Becke desaparezcan. Esto ocurre cuando el medio y la muestra son del mismo índice de refracción. En este punto las partículas se hacen invisibles, ya que los rayos de la luz son refractados en el mismo ángulo que como son refractados a través del medio. Esta constante es particularmente útil para distinguir resinas sintéticas de las resinas naturales.

#### VIII - Exámen general de la materia insoluble en éter de petróleo.

Observar la dureza relativa, color y cualquier solubilidad en alcohol, — benceno, acetato de etilo, acetato de butilo, cellosolve y trementina al 95%. Para las resinas que tienen solubilidad apreciable en un disolvente, la viscosidad de las soluciones puede ser útil en algunos casos para comparar con soluciones de resinas conocidas. Esto implica la utilidad de muchas resinas.

#### B) PRUEBAS QUÍMICAS.

##### I.- Determinación de grupos epoxi con cloruro de litio.

Este método permite la determinación directa de los grupos epoxi con cloruro de litio. Esto es desde luego, admisible para resinas epoxi e compuestos derivados epoxídicos que contengan grupos epoxi libre.

##### a) Reactivos.

Metil glicol (metil cellosolve)

Solución 1% de fenolftaleína en alcohol e metil glicol

Solución de cloruro de litio preparada como sigue:

10 partes de cloruro de litio anhidro.

- 5 partes de agua  
25 partes de metil glicol.

Mezcladas con fenolftaleína las soluciones anteriores deben ser incoloras una hirviéndolas por largo tiempo.

b) Procedimiento.

Unas cuantas gotas de fenolftaleína y alrededor de 2 ml de solución de cloruro de litio se añaden a 2 cc de una solución que consiste en 1 parte de resina y alrededor de 2 partes de metil glicol, y se lleva a ebullición en un tubo de ensayo. Si están presentes grupos de óxido de etileno, aparecerá un color rojo después de alrededor de 10 segundos. Si esto no sucediera, añadir unas gotas de solución indicadora para estar totalmente seguros del resultado (la fenolftaleína puede reaccionar en algunos casos con resinas estofílicas, en cuyo caso sus propiedades indicadoras se destruyen) Si aparece un color rojo después de añadir el cloruro de litio es indicación de que el producto probado contiene aditivos básicos y puede ser neutralizado con ácido acético antes de añadir la solución salina.

Si la muestra por probar contiene carga es recomendable removerla por filtración antes de hacer la prueba.

II.- Determinación cuantitativa de grupos reactivo en resinas epoxi.

1.- Determinación del valor epoxi.

a) Objeto.

Este método expone el procedimiento para determinar el valor epoxi de las resinas epoxi.

b) Reactivos.

Acido clorhídrico 1N

Solución de yoduro de potasio (3.0g de KI en 5.0g de agua destilada) El yoduro de potasio debe ser bajo en yodatos (0.00)% e menos)

Solución indicadora (0.1g de azul de bromofenol en 99.9g de n-propanol).

Alcohol propílico normal.

Alcohol bencílico.

c) Procedimiento.

Resinas epoxi líquidas.

1.0 a 1.5 g de la resina son exactamente pesadas en un matraz Erlenmeyer tarado. A la resina se le añaden 25 ml de alcohol propílico normal. El matraz es colocado en un agitador térmico y la mezcla resina/ alcohol se calienta a reflujo mientras se agita.

Resinas epoxi sólidas.

Añadir 50 ml de alcohol bencílico y 50 ml de alcohol propílico normal a 2.0 - 2.5 g de la resina y proceder en la misma forma que con las resinas líquidas.

Cuando la resina se ha disuelto quitar el matras del agitador y añadir rápidamente 20 gotas de la solución indicadora y de la solución de yoduro de potasio recién preparada. La mezcla resultante se titula con ácido clorhídrico 1N hasta obtener un color amarillo, cuando una gota de ácido clorhídrico 1N cambia el color de azul a amarillo y persiste por un minuto. Si durante la titulación, la solución cambia rápidamente a amarillo, es indicación de un exceso de ácido clorhídrico, el cual en unos cuantos segundos se une al grupo epoxi y una vez que la reacción es completa, la solución se torna azul de nuevo. Las soluciones de resina se pueden esterificar durante la titulación, si esto sucede añadir unos mililitros de alcohol propílico normal, calentar a reflujo y continuar la titulación.

#### d) Cálculos.

El valor epoxi (equivalente/100 g de resina) se calcula como sigue:

$$\text{Valor epoxi} = \frac{\text{ml HCl (emplacado)} \times N \text{ del HCl}}{\text{Peso de la muestra (g)}}$$

El peso equivalente epoxi se calcula como sigue:

$$\text{Peso equivalente epoxi} = \frac{1000 \text{ (g)}}{\text{valor epoxi}}$$

#### e) Precisión.

Los valores resultantes son de 1 a 3% menos que el valor teórico.

#### f) Desviación.

La desviación tolerable del valor nominal es de  $\pm 1.3$ . El promedio de los resultados debe estar en los límites de  $\pm 1.3\%$  de sus valores.

#### g) Notas.

El método descrito por Darbetaki (Analytical Chem 28, no. 12, p2000, 1956) basado en la adición de bromuro de hidrógeno, produce prácticamente los mismos resultados.

2 - Determinación de la reactividad total de las resinas epoxi por esterificación total.

#### a) Objeto.

Este método describe el procedimiento para determinar el valor de esterificación de resinas epoxi líquidas y sólidas, por medio de la esterificación de todos los grupos epoxi e hidroxilo.

#### b) Reactivos.

Solución normal de metóxido de sodio en etanol ( $\text{NaOCH}_3$ )

Solución de cloruro de piridina.

Solución de anhídrido acético.

Solución indicadora de azul de timol-fenolftaleína.



## c) Aparatos.

Matraz a Erlenmeyer de 250 ml

Buretas de 100 ml

Agitador magnético térmico con barras de teflón o vidrio.

Pipetas automáticas de 5, 20 y 50 ml.

## d) Procedimiento.

2.0 a 2.5 g de resina, son exactamente pesados en un matraz Erlenmeyer de 250 ml previamente tarado. Añadir a la muestra 20 ml de solución de cloruro de piridina y 20 ml de solución de anhídrido acético. Tapar el matraz holgadamente, pasar la muestra al agitador térmico y calentar aproximadamente a 80°C. Digestar la muestra por una hora. Si la solución se torna oscura durante la digestión es señal de que la muestra es demasiado grande para la cantidad de anhídrido acético en solución. Si ocurre el oscurecimiento, descartar la muestra. Después de la digestión, enfriar la muestra en un baño de agua y lavar las paredes del matraz con 5 ml de agua destilada. Dejar reposar la muestra por 15 minutos, añadir entonces 50 ml de butil carbitol, 50 ml de acetona y 30 gotas del indicador azul de timol-fenolftaleína. Titular la muestra con el nitrato de sodio. El cambio de color será de amarillo a azul. Se prepara sin calentamiento un blanco consistente en 20 ml de solución de cloruro de piridina y 20 ml de solución de anhídrido acético y se titula en la misma forma que la muestra, teniendo cuidado de obtener el mismo punto final en la muestra que en el blanco.

## e) Cálculos.

El valor total de esterificación por 100 g de resina se calcula como sigue:

$$\frac{\text{valor total de esterificación}}{1000 \text{ g de resina}} = \frac{(a-b) F}{e}$$

En donde:

a = ml de nitrato de sodio usados en el blanco

b = ml de nitrato de sodio usados en la muestra

F = normalidad de la solución de nitrato de sodio

e = peso de la muestra (g)

El peso equivalente de la esterificación total (gramos de resina esterificada por 1 molécula gramo de ácido monobásico), se calcula como sigue:

$$\text{Peso equivalente de esterificación total} = \frac{1000 (g)}{\text{Valor total de esterificación}}$$

### III.- Determinación del número ácido en resinas epoxi esterificadas.

## a) Objeto.

Este método presenta el procedimiento para determinar el número ácido de éteres epoxi durante el proceso de cocinado y en el producto final. El número ácido es de número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos libres de un gramo de muestra.

b) Reactivos.

Solución indicadora (1g de fenolftaleína en 100 ml de alcohol etílico)

Mescla de xileno-alcohol isopropílico (75g de xileno y 25 g de alcohol isopropílico).

c) Aparatos.

Bureta de 50 ml

Matraces Erlenmeyer de 250 ml.

d) Procedimiento.

Extraer la muestra del material horneado, pesar de 5 a 10 g en un matraz Erlenmeyer y añadir 100 ml de la mescla xileno-alcohol isopropílico, conteniendo el indicador. Agitar hasta que la disolución sea completa. Calentar si es necesario, cuidadosamente en una parrilla. Después de enfriar, titular con la potasa -alcohólica hasta la aparición de un ligero color rosa.

e) Cálculos.

El número ácido del material es calculado como sigue:

$$\text{Número ácido} = \frac{a \times 56.1 \times f}{e}$$

En donde a = ml de KOH usados

f = normalidad de la solución de potasa

e = gramos de muestra.

IV.- Destilados y olores durante el calentamiento.

Calentar fuertemente una pequeña porción de la resina en un tubo de ensayo. La formación de aguja cristalinas blancas de anhídrido fáltico formadas sobre la parte superior del tubo, indican la presencia de una resina fáltica.

Notar cuidadosamente cualquier olor característico. El olor penetrante ácido de la acroleína sugiere la presencia de glicerina o de glicéridos. Esto no indica necesariamente una gliceril resina, la glicerina puede ser un plastificante. Si es necesario, calentar otra vez con bisulfato de sodio fundido para ayudar en la deshidratación. Si están presentes glicerina o glicéridos, se desarrollará una gran cantidad de acroleína. La presencia de acetaldehído indica derivados de vinilo, glicoles o de resinas acetaldehídicas.

Una resina de acetaldehído dará una fuerte evidencia de formaldehído. El formaldehído puede determinarse en algunas ocasiones pero no tan fácil como el formaldehído. Las resinas vinílicas frecuentemente se carbonizan por calentamiento.

Para una identificación más precisa, calentar destructivamente bastante con

idad de resinas y absorber los vapores en agua y probar la solución de acuerdo con las resinas investigadas. Fundir suficiente cantidad con el 50% de su peso de hidróxido de sodio sólido. La difusión de fuerte olor a alcohol caprífico indica aceite de ricino, usado como plastificante en algunas resinas. Resinas fenólicas, vinílicas y difenil cloradas producen materiales que pueden ser examinados después de absorber en agua los vapores de la destilación destructiva.

Muchas de las resinas sintéticas puras tienen olores característicos que resultan familiares al analista, debe tenerse en cuenta, sin embargo que muchas resinas son modificadas y que un olor puede disfrazar a otro menos fuerte.

#### V.- Prueba de halógenos, nitrógeno y azufre.

Fundir con cuidado una porción de la resina con un volumen igual de sodio metálico en un pequeño tubo de ensayo. La muestra no debe ser mayor que un par de gramos. Dejar enfriar y añadir alcohol goteando para destruir el exceso de sodio. Cuando la reacción sea completa, calentar a ebullición y filtrar.

##### . Halógenos.

Acidificar una porción del filtrado con ácido nítrico 1:3 y añadir solución de nitrato de plata. Un precipitado blanco indica la presencia de cloruros. Un precipitado amarillo indica bromuros o yoduros, los cuales no están presentes frecuentemente. La prueba positiva a cloruros puede indicar una resina difenil clorada sobre todo si la resina es soluble en alcohol. También puede estar presente un polímero de cloruro de vinilo o en ocasiones clorofталatos o clorofenoles.

##### Nitrógeno.

A una porción del filtrado añadir dos gotas de solución de sulfato ferroso recientemente preparada. Puede precipitarse hidróxido ferroso. Hervir durante un minuto. Si se encuentra presente nitrógeno, la fusión con sodio produce cianuro, el cual se convierte en ferrocianuro de sodio hirviendo con hidróxido ferroso. Enfriar, añadir una gota de cloruro férrico y acidificar con ácido clorhídrico. Una coloración azul o un precipitado de ferrocianuro férrico indica la presencia de nitrógeno. Algunas veces ocurre inicialmente una coloración fugaz azul, formando luego un precipitado estable. La prueba positiva de nitrógeno sugiere la presencia de una resina-urea o resina-melamina.

##### Azufre.

A otra porción del filtrado añadir una solución de nitroprusiato de sodio recientemente preparada. Una coloración violeta intensa, indica la presencia de un sulfuro en la solución. Todos los compuestos de azufre producen sulfuro de sodio por acción reductora del sodio a altas temperaturas. Una resina de tiourea o sulfonamida da reacción positiva.

#### VI.- Prueba de color. Reacción de Liebermann-Storch.

Calentar de 1 a 7 g del material por probar, completamente seco, con 3 - 10 ml de anhídrido acético. Debido a que los vapores de este reactivo son corrosivos y altamente inflamables, mantenerlos alejados del contacto con la piel y de las flamas. Frier y filtrar si es necesario. Transferir unas cuantas gotas a una placa de porcelana, añadir 1 - 7 gotas de ácido sulfúrico 1:1 a la temperatura ambiente. Si está presente una resina, se produce inmediatamente una coloración violeta, que cambia a violeta muy intenso cuando la resina es mucha, o a un violeta fugaz que cambia a café cuando la resina es poca. Si la prueba que se sospecha positiva es obtenida como tal, añadir cantidades conocidas de jabón con teniendo resina y tratar igualmente para confirmar. Esta prueba servirá también para dar una idea aproximada de la cantidad de resina presente.

#### VII. - Prueba cuantitativa.

##### 1 - Valor de saponificación.

Se sigue el método usual, siendo sin embargo, algunas veces necesario, usar un alcali mas fuerte de 0.5 N y un solvente de ebullición mas alta.

El valor de saponificación es una medida de la cantidad de materia saponificable presente. Se llama también número de saponificación o número de Kottstätter. Se expresa como los miligramos de hidróxido de potasio consumidos por 1 g de muestra. De esto se deduce que a mayor peso molecular de la muestra saponificada, menor el valor de saponificación. Sin embargo, el valor sirve para un propósito doble. Si se sabe que la muestra es completamente saponificable da una idea del peso molecular promedio del material, recíprocamente, debido a que la mayoría de los aceites saponificables tienen valores de saponificación entre 190 y 195, es de utilidad estimar la cantidad aproximada de aceite en una fracción aislada de muestra. Al hacer tales interpretaciones debe recordarse que el aceite de ricino tiene un valor de saponificación alrededor de 180 y el de coco alrededor de 260, de esto se deduce que el peso molecular del glicérido graso del aceite de ricino es mayor que lo normal. Debido a que los ácidos grasos forman jabones por neutralización y los glicéridos grasos se saponifican para formar jabones y glicerina, de esto, que el valor de saponificación sea siempre igual o excede al valor ácido, debido a que el valor de saponificación incluye la neutralización del ácido graso con la saponificación del glicérido. Cuando el valor ácido y el valor de saponificación son substancialmente idénticos, se deduce que los glicéridos grasos están ausentes. Cuando en una muestra están presentes esteres volátiles tales como acetato de etilo, butilo e amilo, siendo de peso molecular relativamente bajo, podrán aumentar el valor de saponificación. Las resinas sintéticas que son por lo general polímeros de bajo peso molecular, tienen también valores de saponificación altos. Por lo demás, este método tiene muchas aplicaciones además de los aceites saponificables.

### Procedimiento.

Pesar una muestra exacta de alrededor de 5 g en un matras cónico de 250 ml. Pipetear 50 ml de solución alcohólica de KOH aproximadamente 0.5N y un volumen igual en otro matras semejante sin contener muestra. Es importante succionar la solución con una perilla debido a que es bastante odusica. Dejar escurrir la pipeta el mismo tiempo en los dos matraces. Conectar los matraces a los condensadores de aire y hervir no menos de 30 minutos o alargando el tiempo para saponificar la muestra por completo. Enfriar la muestra y el testigo y titular con HCl - 0.5N. Notar que la potasa alcohólica no necesita ser de normalidad exacta ya que la titulación se adquiere por diferencia con el blanco.

### Cálculo.

$$\text{Valor de saponificación} = \frac{28.05}{\text{peso de la muestra}} \times (\text{ml del blanco} - \text{ml de la muestra})$$

Un valor de saponificación mayor de 200 indica que la substancia es o contiene un éster resinoso de ácido polibásico tipo. Aunque el aceite de coco, los aceites altamente oxidados y los ésteres de peso molecular comparativamente bajos pueden dar valores de saponificación altos, no se encuentran presentes usualmente. Ésteres resinosos de ácidos polibásicos pueden estar presentes e inclusive dar valores de saponificación menores de 200 cuando están modificados por resinas fenólicas o materia saponificable.

### 2.- Cenizas.

Esta determinación es de particular importancia si la resina contiene materia inorgánica como carga.

### Procedimiento.

Pesar una muestra conveniente en una cápsula de porcelana e incinerar cuidadosamente hasta que el carbón sea totalmente eliminado. En algunos casos es deseable el análisis mineral cuantitativo de las cenizas.

## IV CAMPOS DE APLICACION.

La primera descripción correcta de la síntesis de varios ésteres poliglicídicos se encuentra en una aplicación patentada por Schlaack en 1934. Schlaack, sin embargo, no reclamó derecho alguno sobre los productos en sí, sino solamente su uso en la producción de poliaminas de alto peso molecular. Estas se usarían en primer lugar para aderezo de textiles sin mencionarse ninguna aplicación práctica. El químico suizo Pierre Castan (para de Trey Bros., Zurich, Suiza) fue el primero en hacer resaltar que las resinas epoxi eran eminentemente adecuadas para aplicaciones en el campo de materiales plásticos. En 1936 reclamó los derechos exclusivos con respecto a materiales plásticos, curados, sin evolución de materia volátil y con reducción escabrosamente baja, dando productos finales que exhiben propiedades mecánicas resistentes. Estas eran resinas epoxi estabilizadas con anhídridos de ácidos policarboxílicos. Una segunda patente siguió en 1943, esta vez cubriendo el uso de sustancias básicamente reactivas como agentes estabilizadores. Para de Trey Bros., la aplicación de las nuevas composiciones de resinas estaba limitada al campo de la cirugía dental, pero CIBA de acuerdo con de Trey, empezó a hacer trabajos de investigación para introducir dichos materiales a la industria de los plásticos como tal. Una larga lista de patentes y publicaciones y un largo número de productos comerciales (adhesivos, resinas rígidas, resinas laminadas, resinas para revestimientos, etc.) han resultado de estos trabajos. En julio de 1945 se encontró la primera aplicación real de estos productos en el campo de los adhesivos. En la primavera de 1946, la primera resina epoxi, fue presentada en la Feria Industrial Suiza (Basilea).

El trabajo en el campo de protección de superficies proviene del mismo período aproximadamente. La primera patente fue en agosto de 1946.

El desenvolvimiento de las resinas epoxi en los Estados Unidos se llevó a cabo en forma independiente del trabajo hecho en Suiza. Se empezó unos cuantos años después y fue encaminado en diferente dirección. La primera aplicación patente fue de Greenlee (Devoe y Reynolds) hecha en septiembre de 1945. No mucho tiempo después Shell empezó a trabajar también en el campo de las resinas epoxi.

A continuación mencionaremos algunos de los muchos usos actuales de estas resinas: barnices, recubrimientos, adhesivos, estabilizadores para compuestos que tengan olor; las resinas laminadas se usan para construir tanques plásticos para aviones, para recubrimientos de pinturas, en cementos plásticos, como materiales de incrustación de microscopía electrónica, bases para películas, plastificantes para polímeros del cloruro de polivinilo, en algunas partes de vehículos espaciales y para cirugía dental.

## B I B L I O G R A F I A

- Brunfield, H.L. - Infrared Spectrophotometric Analysis of Urethan Compounds. - U.S. At. Energy Comm. SCR 322. - (1963)
- Dee Snell, P. y Biffen, P.M. - Commercial Methods of Analysis. - Primera edición, segunda Impresión. - Págs. 443-44, 495, 477-479. - Mc Graw-Hill Book Company, Inc. Nueva York y Londres. - 1944
- Dombrow, R. - Polyurethanes. - 1a. edición. - Págs. 39-54, 75-105. - Reinhold Publishing Corporation, Nueva York. - Chapman and Hall, Londres. - Enero 1963.
- Fouory, H.J. - Plásticos, Pigmentos, Vernis, 10, p 925. - (1954)
- Phillips, H.E. y Parker D.B.V. - Polyurethanes, Chemistry, Technology and Properties. - págs. 27-31, 36-42. - The Plastics Institute. - Iliffe Books Ltd. - Londres. 1964.
- Proposed Standard Methods for Chemical Analysis of Urethane Foam Raw Materials. - Preparado por "The Society of the Plastics Industry" para E.I. Du Pont de Nemours & Company (Inc.), División Plásticos. - HR-18 12-15-56. Págs. 9-11, 14-16, 20-31 Wilmington Delaware.
- Reaington, W.C. - The determination of Isocyanate Groups and free toluen diisocyanate in Urethane Polymers. - Du Pont Elastomers Division. - Paint Bulletin PB-5. - Págs. 4-6. - E.I. Du Pont de Nemours & Co. - Wilmington, Delaware.
- Salvatore Joseph E. y Mandarino Michael P. - Polyurethan Polymer, its use in osseous lesions. An experimental study. - Ann. Surg. 149. - Págs. 107-9. - (1959).
- Saunders, J.H. y Frisch K.C. - Polyurethanes, Chemistry and Technology. - Volumen XVI, Parte I, Chemistry. - Págs. 1-3. - Interscience Publishers. - Nueva York. - 1964
- Saunders, J.H. y Frisch K.C. - Polyurethanes, Chemistry and Technology. - Volumen XVI, Parte II Technology. - Págs. 159-178, 268-285, 765-791. - Interscience Publishers Nueva York. - 1964.
- Spindler H. (I.R. Geigy A.G. Basilea, Suiza). - Systeme insecticides. - Z. Pflanzkrankh u Pflanzenschutz 62. - Págs. 97-105. - (1955).
- Swann, H.H. - New "spot" test for epoxy resins. - Federat. Paint. Varn. Product. Clubs Off. Digest 10. - No. 406, Págs 1277-1279. - (1956)
- The Condensed Chemical Dictionary. - Sexta edición. - Págs 445, 919. - Reinhold Publishing Corporation, Nueva York. - Chapman and Hall, Londres. - 1956.
- The Condensed Chemical Dictionary. - Quinta edición. - Págs 436, 884. - Reinhold Publishing Corporation, Nueva York. - Chapman and Hall, Londres. - 1956.

Trimethylpropane.- Celanese Chemical Company, división de "Celanese Corporation of America".- Page. 59-61.- 1962

Vade-mecum on the Formulation of Epoxy Products for Surface Protection.- CIBA Products Corporation.- Technical Bulletin TB-1.0.- Page. 1-3.- Fair Lawn, Nueva Jersey.- Enero de 1966.

Vade-mecum on the Formulation of Epoxy Products for Surface Protection.- CIBA Products Corporation.- Technical Bulletin TB-7.0.- Page 1-10.- Fair Lawn, Nueva Jersey.- Enero 1966.

Vlosbergh André.- Systemic Insecticides and Acaricides.- Agricultura.- 44 No. 203, 62-7.- (1954).