

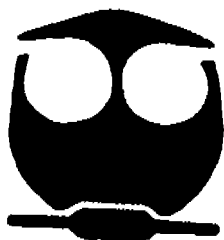


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO DE CROMOFOROS TIPO
CARBOXIFTALOPERINONA PARA MODIFICACION DE
PROPIEDADES OPTICAS EN RESINAS ACRILICAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
ALBERTO ROMO FLORES



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 Prof. ROSA LUZ CORNEJO ROJAS

Vocal Prof. EDUARDO MARAMBIO DENNETT

Secretario Prof. DMITRI LIKHATCHEV

1er Suplente Prof. IRMA CRUZ GAVILAN GARCIA

2º Suplente Prof. ELENA IVANOVNA KLIMOVA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



DMITRI LIKHATCHEV LIKHATCHEVA

ASESOR DEL TEMA



ALBERTO ROMO FLORES

SUSTENTANTE



A mi mama y a la memoria de mi papa...

Agradezco a:

Mis papas

Mis hermanos

Mis amigos y amigas

En especial al CIP por su valiosa atención para conmigo, al Dr. Dmitri Likhatchev y a la

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CONTENIDO

Contenido general

Introducción.....	1
Objetivos y metas.....	3
Resumen.....	4
Capítulo 1.- Antecedentes.....	6
1.1. Barnices.....	7
1.1.1 La función de un barniz.....	8
1.1.2 Clasificación de un barniz.....	12
1.2 Métodos tradicionales de coloración.....	13
1.2.1 Utilizando pigmentos.....	14
1.2.2 ¿Qué es un cromóforo?.....	17
1.2.3 Inconvenientes de los métodos tradicionales de coloración.....	21
1.3 Nuevas tecnologías de coloración.....	24
1.3.1 Síntesis de nuevos cromóforos.....	24
1.3.2 Polímeros intrínsecamente coloridos.....	26
1.3.3 Desventajas de los materiales intrínsecamente coloridos hasta hoy disponibles.....	27
Capítulo 2.- Desarrollo Experimental.....	29
2.1 Materias primas.....	30
2.1.1 Reactivos.....	30
2.1.2 Disolventes.....	32
2.1.3 Catalizadores.....	33
2.2 Síntesis de cromóforos.....	34
2.2.1 Carboxiftaloperinona a baja temperatura.....	34
2.2.2 Carboxiftaloperinona a reflujo con ácido acético.....	36

CONTENIDO

2.3 Coloraciones.....	37
2.3.1 Polimerización de la resina acrílica.....	38
2.3.2 Coloraciones de Resinas acrílicas.....	38
2.4 Caracterización.....	40
2.4.1 Propiedades ópticas.....	42
2.4.2 Propiedades termomecánicas.....	43
Capítulo 3.- Resultados y Discusiones.....	48
3.1 Síntesis de cromóforos.....	49
3.1.1 Carboxiftaloperinona a baja temperatura.....	49
3.1.2 Carboxiftaloperinona a reflujo con ácido acético.....	51
3.2 Caracterización de cromóforos.....	52
3.3 Coloraciones.....	64
3.4 Caracterización de resinas.....	77
3.5 Resultados Generales.....	87
Conclusiones.....	90
Lista de referencias.....	92
Lista de figuras.....	95
Apéndice.....	97

Introducción

El desarrollo en el área de los materiales y en particular, la investigación de nuevos productos, que cada vez contengan más y mejores cualidades sobre los ya existentes, arroja la idea que alienta y se manifiesta en la búsqueda de nuevos métodos de investigación.

Existen ya estudios en el desarrollo de resinas altamente coloridas en base a la inserción de cromóforos en cadenas poliméricas, estas novedosas técnicas en desarrollo cada vez arrojan mejores resultados pero también algunos inconvenientes.

Con el deseo de obtener un grado de licenciatura como Ingeniero Químico, presento la tesis con el nombre de **Desarrollo de cromóforos tipo Carboxiftaloperinona para la modificación de propiedades ópticas en resinas acrílicas.**

Esta investigación se desarrolló en el Centro de Investigaciones en Polímeros-COMEX y en el Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM.

Y algunos de los resultados de este estudio se exponen en la presente tesis, desarrollada en tres capítulos principalmente. En el primero se presenta un resumen teórico muy práctico acerca de investigaciones previas a esta, una breve descripción de barniz, y así como algunos antecedentes de que es un pigmento y que es un cromóforo.

En el segundo capítulo se presenta el desarrollo de la parte experimental, se muestran las sustancias y los disolventes con los que se realizó la síntesis de los

INTRODUCCIÓN

cromóforos. Se presenta además los esquemas generales de reacción, y de una manera breve la metodología de desarrollo de las diferentes pruebas tanto de coloración como de caracterización.

El tercer y ultimo capitulo tiene como objeto presentar los resultados de cada una de las pruebas desarrolladas y de una manera general al final presentar los resultados mas sobresalientes.

Con el objeto de integrar todos los resultados y crear las condiciones necesarias para el fácil manejo de esta tesis, agrego un apéndice en donde se pueden apreciar fotos de diferentes momentos en el desarrollo de esta tesis, una listas de referencias y una lista de figuras para tener un acceso mas rápido en la localización de estas, un contenido general donde aparece cada una de las partes que integran este documento, y muy importante esta introducción, los objetivos, metas y conclusiones que presentan el valor de esta tesis.

Objetivo Y Metas

Objetivo

Modificar las propiedades ópticas de resinas acrílicas por la presencia de cromóforos heterocíclicos fusionados tipo Carboxiftaloperinona

METAS

- Desarrollar nuevos cromóforos altamente coloridos
- Desarrollar y evaluar la posibilidad de coloración en las resinas acrílicas a partir de una mezcla física
- Desarrollar y evaluar la posibilidad de coloración en las resinas acrílicas a partir de la esterificación del grupo carboxilo
- Caracterizar las resinas coloridas obtenidas

Resumen

La mayoría de los polímeros comerciales, como las fibras naturales o sintéticas, los plásticos como el polietileno o el Poliestireno son incoloros entre muchos más. Con el objeto de aumentar su valor agregado y hacerlos útiles para aplicaciones en las que el color es un atributo muy importante, se agrega color a estos materiales.

Los dos métodos tradicionales de coloración para estos materiales son la tinción y la pigmentación. La tinción consiste en disolver un cromóforo en la matriz polimérica, y la pigmentación consiste en dispersar el cromóforo en el polímero.

Los métodos de coloración por pigmentación o por tinción presentan algunos inconvenientes que limitan su aplicación. Entre estos inconvenientes se encuentran la capacidad del cromóforo para difundir fuera de la matriz polimérica, la pérdida de intensidad y brillo en el color debido a la degradación del material durante el procesamiento.

Un estudio que permite eliminar prácticamente todos estos inconvenientes consiste en incorporar el cromóforo a la cadena polimérica mediante enlaces químicos. Esta técnica permite obtener materiales intrínsecamente coloridos que no presentan fenómenos de difusión del cromóforo, son más resistentes a la pérdida de brillo e intensidad del color por degradación y pueden ser usados en

RESUMEN

aplicaciones tanto de industrias cosméticas como de farmacéuticas y de alimentos.

No obstante esta nueva técnica requiere de mayores estudios en la síntesis de los cromóforos, ya que estos cromóforos copolimerizables hasta hoy se han sintetizado con materiales industrialmente peligrosos o fuertemente tóxicos.

En este trabajo se evalúa la posibilidad de utilizar un novedoso enfoque sintético para obtener algunos cromóforos y usarlos en los métodos de coloración por tinción, y se sienta la hipótesis de construir cromóforos que contengan moléculas con dobles enlaces que serían incorporadas a cadenas poliméricas.

ANTECEDENTES

Berenice, la mujer de un rey egipcio y reina de Cirene, que vivió durante el siglo II, había ofrecido su cabellera, de un rubio dorado y brillante solo con el objeto de asegurar la vuelta de su esposo, que estaba en la campaña de Asia. La cabellera depositada sobre el altar de Venus, fue transformada en astros, produciendo la constelación de la vía Láctea, o también nombrada hasta hace muchos años como “cabellera de Berenice”. [4]

Con esta leyenda se fundamenta el origen de la palabra barniz., Berenice es el nombre con el que los griegos se referían al ámbar, este se derivó a Bernic, paso al latín como vernix, a la voz francesa vernis, y de esta al español barniz. Hay que hacer notar que en el alemán ámbar se traduce por Bernstein, “piedra de Berenice”. [4] [5]

1.1 Barnices

Un barniz es un líquido que cuando se aplica sobre una superficie sólida, se seca formando una película transparente, con diversos grados de brillo, dureza, flexibilidad y protección, esto último según su composición. [6]

1.1.1 La función de un barniz

Un barniz debe cumplir específicamente con dos funciones: una que es protectora y otra que es meramente estética. [1]

En la función protectora de un barniz se busca prolongar la vida del objeto sobre el cual se aplicó, protegiéndolo de la luz y del ambiente principalmente. Enseguida se presentan algunos de los factores a los que debe ofrecer protección.

a) Protección a la abrasión y polvo

Para proteger al objeto barnizado de la abrasión, es necesario que la película presente una superficie dura y este grado de dureza requerido debe ser compatible con el movimiento del objeto barnizado, y es por esto que el barniz debe presentar cierta elasticidad, ya que si no fuera suficientemente elástico, se degradaría quebrándose o craquelándose, produciendo estrapos y desprendimientos, además de que los vapores de agua y otros agentes pudieran penetrar por las grietas, afectando directamente al objeto. Como la elasticidad y dureza son propiedades contrarias, no hay muchas substancias que puedan satisfacer ambas, necesita también presentar una capa que no presente una atracción electrostática, para evitar la fijación de polvo o de otras partículas atmosféricas. [4]

b) Protección de las radiaciones electromagnéticas

Debe proteger de las radiaciones emitidas principalmente por las fuentes de iluminación, ya sean naturales o artificiales.

Las radiaciones electromagnéticas (como la radiación ultravioleta) pueden producir procesos fotoquímicos de alteración en la superficie. Por lo que los barnices no deben permitir el paso de estas radiaciones. [4] [5]

c) Protección a la humedad y otros componentes agresivos atmosféricos

Los componentes de una película tienden a absorber impurezas agresivas, las cuales están presentes en la atmósfera, tal es el caso del óxido de azufre, el ozono, los hidrosulfatos, y hasta el mismo oxígeno, que no es una impureza pero sí un agente muy activo. La película debe proteger de cualquier sustancia que pueda dañar al objeto física o estéticamente.

De tal manera la sustancia menos permeable es por esta razón más protectora, teniendo en primer lugar las ceras y en segundo lugar las resinas naturales y un poco más permeables son en cambio, las resultantes de mezclas poliméricas acrílicas y vinílicas. [5]

Función óptica estética

La función estética esta relacionada con varias propiedades ópticas

a) contraste cromático

Un objeto no barnizado, presenta una superficie no completamente uniforme a nivel microscópico, si posteriormente se le aplica una película haciendo total contacto con la superficie, entonces presentara un medio óptico con un índice de refracción diferente, esto eliminara la mayor parte de los fenómenos de reflexión difusa, obteniendo un valor apropiado.

Así el color del objeto se observara mas saturado y recuperara su fuerza e intensidad. [4]

b) transparencia

La transparencia es ahora una propiedad particular en el uso del barniz, a diferencia de antes en la que esta propiedad era indispensable que un barniz presentara. Considerándolo desde un aspecto funcional, la transparencia esta dada por la luz, pero en esta también se encuentran radiaciones no deseadas como son aquellas de alta frecuencia (rayos ultravioleta), que llegan a penetrar en el objeto barnizado. Para evitar esto se requeriría que el barniz poseyera una cierta opacidad que impidiera el paso de estas radiaciones, evitando así el contacto de las radiaciones con el objeto. [4]

Por otra parte son los fenómenos que están relacionados con la humedad y algunos fenómenos atmosféricos, los que causan mayor deterioro físico y afectan la transparencia de los barnices.

c) color en el barniz

Cuando se requiere de un barniz transparente este debe estar constituido por materiales incoloros que permanezcan así a través del tiempo y la coloración que presentara, debiera de ser de una bajísima intensidad. Por otro lado actualmente están surgiendo nuevas tecnologías en donde el color es una de las principales cualidades del barniz. [5] [10]

d) grado de brillantez

La brillantez es una propiedad óptica de las superficies, relacionada con la reflexión de la luz. Bajo este aspecto las superficies pueden ser brillantes, semimates o mates. [10]

No hay que confundir la propiedad de la transparencia del barniz con la de brillantez. La transparencia es una propiedad relativa a la capacidad del paso de las radiaciones a través del interior de la película, mientras que la brillantez depende sobre todo de las condiciones de la superficie. [6]

Si la superficie es suficientemente uniforme a nivel microscópico, se comporta óptimamente como un sistema reflejante y aparece a la vista como brillante, si por el contrario, la superficie es heterogénea microscópicamente, la reflexión se convierte en una reflexión difusa, condicionada por el fenómeno del

CAPITULO 1

esparcimiento de la luz. El efecto que se obtiene en este caso es una capa blanquecina difusa en la superficie del objeto que se examina. [10] [4]

En general la brillantez depende de muchos parámetros, sobretodo por la técnica de aplicación que se halla dado (como brocha o aerosol), de algunas propiedades como serian la densidad, viscosidad, tipo de resina, tipo de disolvente, del proceso de secado (si es lento o veloz, si es en ambiente húmedo o seco), del estado del barniz o sea de su estado de conservación, etc.

Con el progresivo envejecimiento de los barnices, el disolvente contenido tiende a condensarse, provocando que la película sea más frágil y comience a craquelarse. Las microcraqueladuras hacen menos uniforme la superficie y aumentan la difusión de la luz. Y se tiene con esto, un fenómeno aparente de opacidad que molesta progresivamente a la observación del barnizado a fin de requerir la sustitución de la película. [27] [6]

En un barniz, los factores más importantes que se deben considerar son la viscosidad, densidad, tensión superficial del barniz líquido. [7]

1.1.2 Clasificación de un barniz

Los barnices se clasifican principalmente en dos grandes grupos: en barnices óleo resinosos (oleoresinous varnishes) y en disolución (spirit varnishes). [6]

CAPITULO 1

Barnices óleos resinosos

Es el nombre que reciben los barnices que provienen de la mezcla de un aceite con una resina, la cual de ser un líquido pasa a ser un sólido en la formación de la película. [8] [22]

Barnices en disolución ("spirit varnishes".)

El nombre que se le da en castellano a estos tipos de barnices proviene de la naturaleza de la mezcla, mientras que en el idioma inglés, el nombre proviene de la alusión de evaporación del disolvente. El cual se evapora y solo la resina solidifica construyendo la película,

Existe dentro de este último grupo, un tipo de barniz que por poseer propiedades particulares, toma un gran valor dentro de la clasificación de barnices, a este grupo se le llama lacas, el cual por presentarse en el grupo de los barnices en disolución, conserva esta cualidad, pero a diferencia de entre los de su grupo, su característica particular radica principalmente en su estructura lineal y en su rápido secado. Generalmente las lacas más comunes son las acrílicas y las nitrocelulosas. [22]

1.2 Métodos tradicionales de coloración

El color desde hace ya mucho tiempo es introducido en una gran cantidad de artículos de toda índole, y hoy en día para lograr un color deseado en el tratamiento o método de coloración se necesita de la incorporación de compuestos

coloridos como pigmentos o tintes. El término colorante se utiliza frecuentemente abarcando estos dos materiales. [19]

1.2.1 Métodos de coloración utilizando pigmentos

Un pigmento es cualquier tipo de partícula sólida, fina que puede medir desde 0.2 a 10 μ m y sirve para dar color al medio sin disolverse en este. [19]

Los pigmentos se pueden clasificar en naturales o sintéticos, o en orgánicos e inorgánicos.

Los pigmentos orgánicos en su forma natural no se utilizan ya industrialmente. Sin embargo, muchos pigmentos inorgánicos extraídos de la tierra, molidos, lavados y clasificados por tamaño, se siguen utilizando. Y frecuentemente existe un equivalente sintético que aparentemente es igual desde el punto de vista químico, pero que presenta a veces mejores propiedades.

El pigmento natural se encuentra disponible en la forma cristalina en la que se presenta en la naturaleza, mientras que el producto sintético puede ser manipulado para presentar una forma cristalina más apropiada.

El producto natural puede estar contaminado con alguna impureza, como silicatos difíciles de eliminar; el producto sintético puede ser puro o casi puro. [19]

En el siguiente diagrama se puede observar de una forma conceptual la clasificación que se hace dentro del grupo de pigmentos orgánicos e inorgánicos.

[10]

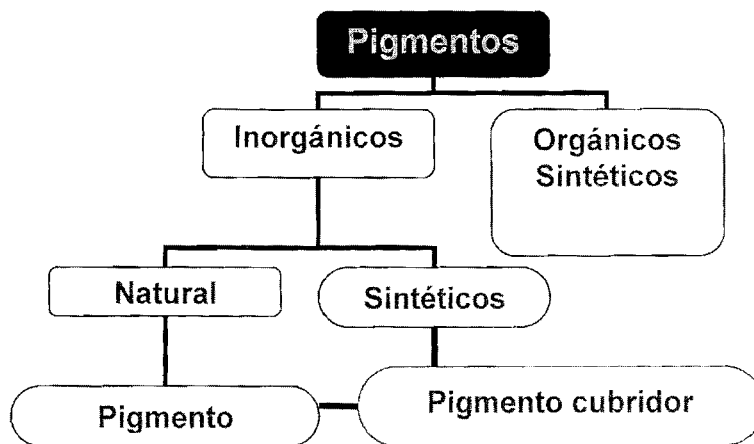


Figura. 1 Esquema general de la clasificación de los pigmentos.

En la actualidad la industria provee más pigmentos orgánicos que inorgánicos, aunque algunos de los más nuevos contienen ambos. La mayoría de los pigmentos orgánicos son productos químicos y se tiene la inclinación por utilizar los pigmentos inorgánicos a diferencia de los orgánicos, pero dadas las propiedades que presentan los orgánicos, son mayormente utilizados. [11]

Cada material a ser coloreado requerirá cualidades dependiendo de su uso como material, pero siempre o casi siempre tendrá que presentar las siguientes características. [19]

- Capacidad de colorear
- Resistencia a la luz
- Características de sangrado
- Poder cubridor
- Índice de refracción
- Tamaño de la partícula
- Forma de la partícula
- Peso específico
- Capacidad química de reaccionar
- Estabilidad térmica

TÉCNICA DE COLORACIÓN UTILIZANDO PIGMENTOS

El pigmento finamente triturado se mezcla con los gránulos de resina hasta obtener una mezcla homogénea. Es importante contar con resina fundida fresca para cubrir la superficie recién colorida. Las resinas, después de la coloración, se cortan y muelen para formar pequeños cubos o gránulos que puedan extraerse o moldearse. Una intensificación del color indica que la dispersión no es completa, mientras que una disminución en la intensidad o el brillo del color son señales de reacciones secundarias de degradación. [6]

Actualmente la mayoría de los plásticos son coloreados utilizando concentrados. Estos concentrados son piezas cúbicas de plástico que contienen una cantidad de

pigmento de 10 a 40 veces mayor a la requerida para darle el color al material. Los cubos de concentrado se mezclan con la resina sin colorear usando extrusión o moldeo. Esto evita el manejo de colorantes en polvo y ahorra espacio de almacenamiento. [6]

1.2.2 ¿Qué es un cromóforo?

Antes de responder a esta pregunta quisiera exponer cual es el origen de esta palabra.

Cromóforo es una palabra compuesta de la antigua voz griega $\chi\rho\omega\mu\alpha$ (cromo), $\chi\rho\omega\mu\alpha\tau\omicron\varsigma$ (cromatos) que pasa al latín como coloris y al castellano como color, $\phi\omicron\rho\omicron$ (foro) es una voz griega que pasa al castellano como portador, entonces cromóforo se define como sustancia que porta color. [19] [9]

Por lo tanto un cromóforo es un compuesto colorante que al aplicarse a un sustrato en forma de dispersión o difusión le da un color permanente. Este tiene que interactuar con el sustrato y este último sea capaz de absorberlo.

Para que una sustancia produzca color (pueda ser un cromóforo) debe absorber la radiación entre 380 y 750 nm. El color que nosotros veremos será el complementario a la radiación absorbida. Vea notas N°1

Por otra parte, no todas las sustancias orgánicas pueden ser cromóforos, la mayoría de los compuestos orgánicos tienen habitualmente transiciones electrónicas de $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ que corresponden a $\lambda = 150-200$ nm. Estos valores están por debajo de la radiación que daría el color visible. Pero si un

CAPITULO 1

compuesto presenta una diferencia estructural que permita que la distancia entre niveles sea menor, la sustancia en cuestión presentara color.

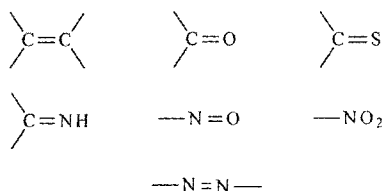
La conjugación y ciertos grupos funcionales son capaces de rebajar esta diferencia de energía, obteniéndose así los compuestos coloridos (cromóforos).

Ejemplos de estos grupos son dobles enlaces, carbonilos, nitros, aromáticos, azos, nitrilos entre otros Además existen grupos que modifican la capacidad de los grupos cromóforos para absorber la luz; son los grupos *AUXOCROMOS* (aumentan el color), como aminos, hidroxilos o halogenuros.

Combinando estos diferentes grupos en estructuras normalmente aromáticas y otros grupos funcionales que modifican la solubilidad, afinidades, etc. Obtenemos los colorantes orgánicos. [11]

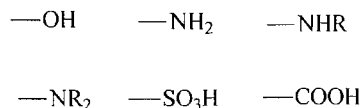
En 1876, Witt propuso por primera vez una teoría de cromóforos y auxóchromos. En donde exponía que para que un compuesto tuviera color, tendría que poseer primero cierto agrupamiento de átomos, lo cual lo caracterizarían como **cromóforo** y que le daría potencialidad para colorear, en segundo lugar el compuesto tendría que poseer un radical formador de sales, un auxóchromo para la intensificación del color y el desarrollo de propiedades colorantes. [25]

Los grupos no saturados son cromóforos típicos:

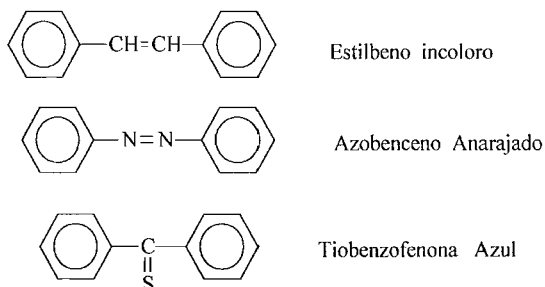


Auxóchromos

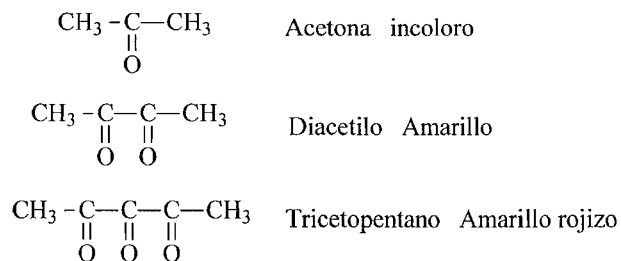
CAPITULO 1



El mismo Witt llamó cromógeno a la molécula que contenía uno o varios cromóforos. En 1879 Nietzki, propuso que el color de un cromóforo podía ser incrementado añadiendo grupos metilo, etilos o fenilos para aumentar el peso molecular. Los cromóforos varían en habilidad para contribuir al color. Por ejemplo en las siguientes estructuras químicas, vemos que solo las que contienen grupos cromóforos presentan coloración:

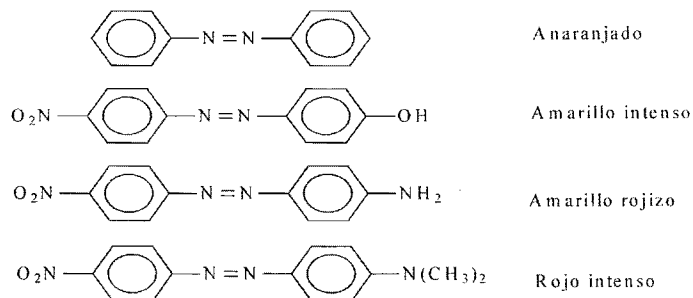


En estas formulas podemos ver que todas presentan anillos orgánicos, pero no son en general estos anillos los que esencialmente dan el color.



Así también notamos que en estas formulas el color se produce solamente cuando se presenta una instauración conjugada. Además la intensidad del color aumenta a medida que aumenta la instauración conjugada. [11] [25]

La adición de auxóchromos a un cromógeno, intensifica el color:



TÉCNICAS DE COLORACIÓN UTILIZANDO TINTES

El tinte finamente homogeneizado se mezcla con el polímero en estado fluido y se obtiene una solución homogénea. Las resinas después de la coloración se cortan y muelen para formar pequeños cubos o gránulos llamados comúnmente pelets que puedan extruirse o moldearse. Para asegurarse de que la disolución es completa y el colorante es estable, la resina se somete a varios ciclos de mezcla o extrusión. Una intensificación del color indica una disolución incompleta, mientras que una disminución en la intensidad o el brillo del color son señales de reacciones de degradación. [11]

Los tintes son cromóforos solubles en la matriz polimérica. La solubilidad de los colorantes depende de su compatibilidad con el medio con el que será mezclado.

[11]

CAPITULO 1

De una manera semejante, los colorantes altamente polares podrán disolverse en los polimeros que contengan grupos polares mientras que los colorantes con baja polaridad serán insolubles en estos materiales.

Los materiales termoplásticos son polimerizados completamente y después son procesados y coloreados a temperaturas cercanas o iguales a su temperatura de fusión. Algunos polímeros pueden ser retritirados y remodelados una vez que han sido coloreados. [11]

En el caso de las resinas termofijas, el colorante se añade antes de que la reacción de polimerización se haya completado y esta concluye durante el proceso de moldeo del material o mediante un tratamiento catalítico. Debido a esto, el colorante suele añadirse al monómero menos reactivo, lo cual facilita una disolución o dispersión completa del tinte o el pigmento antes de entrecruzar el material. El resultado final es un polímero entrecruzado infusible y colorido que no puede ser reprocesado.

En todos los casos, el colorante puede degradarse o reaccionar con el plástico a las temperaturas de procesamiento, de manera que esta temperatura debe seleccionarse dejando un margen adecuado para no comprometer la estabilidad térmica del cromóforo. [4]

1.2.3 Inconvenientes de los métodos tradicionales de coloración

Unas de las principales desventajas de los métodos tradicionales de coloración radican en el colorante, ya que este debe de cumplir con ciertas condiciones que muchas veces hacen que el colorante sea complejo y por lo cual costoso para su

CAPITULO 1

producción, enseguida enumero algunas de las condiciones que un colorante debe cumplir:

1. Tener un fuerte poder colorante, es decir, con poca cantidad de sustancia se debe conseguir gran superficie coloreada.
2. Debe tener solidez, es decir, debe ser resistente a los agentes atmosféricos y la luz.
3. Se debe conseguir una buena adherencia al sustrato.
4. Se tiene que conseguir un buen nivelado, esto es, uniformidad de color en el proceso de teñido.
5. Tiene que tolerar otros colorantes que puedan mezclarse.
6. Debe ser fácilmente aplicable.

Otra gran desventaja que aparece dentro de los métodos tradicionales de coloración radica en la relación del colorante con la matriz y el medio ambiente, en el diagrama siguiente se puede observar cuales son los fenómenos naturales o artificiales con los que el pigmento y muchas veces también el tinte debe de confrontar.

El molido es otra desventaja ya que produce una amplia gama de tamaños de partícula y los métodos de clasificación pueden no ser suficientes para eliminar las partículas más pequeñas o más grandes. [20]

Los tintes o pigmentos se degradan y/o reaccionan con el polímero durante el procesamiento. Esto limita el uso de algunos colorantes para teñir o pigmentar

CAPITULO 1

ciertos materiales, ya que deben seleccionarse de manera que la temperatura de procesamiento del polímero no comprometa su estabilidad térmica o favorezca reacciones secundarias del colorante con el polímero. [20]

La molécula de cromóforo utilizada para teñir o pigmentar puede difundir fuera de la matriz polimérica, haciendo que el material pierda intensidad o brillo en el color. [11]

Muchos de los colorantes que se utilizan son compuestos tóxicos, así que debe tenerse especial cuidado con aquellos que tiendan a sublimar durante el procesamiento. El manejo de polvos implica un riesgo de absorción y/o ingestión del compuesto así que su uso se ha minimizado lo más posible. En el caso de los empaques para alimentos o cosméticos, debe demostrarse mediante una serie elaborada de pruebas de extracción que los colorantes no migran hacia la comida o el maquillaje. Sólo algunos pigmentos inorgánicos como el dióxido de titanio (blanco), los óxidos de hierro (negro, rojo, amarillo y café) y el aluminosilicato de sodio (azul ultramarino) cumplen con este requisito. Una cantidad muy limitada de pigmentos pueden usarse en la industria farmacéutica o cosmética y muy pocos tintes son permitidos en la industria alimenticia.² Sin embargo, estos tintes tienen una estructura que, además de hacerlos poco tóxicos, los hace especialmente susceptibles a la degradación térmica durante el procesamiento final del material.

1.3 NUEVAS TECNOLOGÍAS DE COLORACIÓN

Prácticamente todos los polímeros de interés comercial, como las fibras naturales o sintéticas y los plásticos son incoloros. Con el objeto de aumentar su valor agregado y hacerlos útiles para aplicaciones en las que la tonalidad es un atributo importante se agregan colorantes a estos materiales.

Existe desde hace ya varios años un proyecto en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, y específicamente en High Polymer Perform Research Group del mismo instituto, en donde se desarrolla una tecnología de Innovación sobre materiales intrínsecamente coloridos, partiendo de la síntesis de cromóforos altamente polimerizables.

1.3.1 Síntesis de cromóforos

Actualmente ha habido un gran desarrollo en la innovación de cromóforos que mantengan un gran poder colorante y adicionalmente cualidades que hagan a este compuesto un material que no solo pueda ser utilizado en las formas convencionales de coloración, si no que pueda ser utilizado en materiales altamente tecnológicos, que inclusive puedan ser utilizados en industrias como la alimentaría o la farmacéutica.

- Maleiperinona

Maleiperinona es un cromóforo recientemente sintetizado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, este cromóforo es uno de los materiales mas prometedores para el desarrollo tecnológico de resinas coloridas, cuenta con particularidades que lo hacen ser fácilmente polimerizable sin perder de una forma significativa su color, su gran poder de dar color hace que con un mínimo de compuesto se obtenga gran cantidad de resina colorida, y gracias a esta misma particularidad hace que la resina no sufra de significantes cambios en su resistencia física y algo muy importante es al saber que en la cinética de reacción, al injertar dicho cromóforo no se observa ningún cambio significativo, en la síntesis de las resinas coloridas.

Más sin embargo a este cromóforo se le ha observado que presenta una desventaja en su síntesis, esta desventaja representa el hecho de usar un compuesto muy agresivo en la industria química, haciendo que se busque de una mejora, o de una nueva ruta de síntesis. [11]

- Maleibencimidazol

Con el deseo de encontrar nuevos y mejores cromóforos se trazo la ruta de síntesis de este compuesto, el cual prometía buenos resultados entre los cuales un nuevo tono de color, se desarrollaron métodos de reacción hasta lograr su síntesis, y una vez sintetizado se observó un buen color, pero ya dejaba ver una mala conclusión, el compuesto Maleibencimidazol aislado, no serviría como cromóforo para teñir las resinas acrílicas, esto a simple vista no fue tan

contundente, por lo que se le hicieron las pruebas de espectroscopia de infrarrojo primero, para determinar su verdadera presencia y posteriormente espectroscopia de UV con la cual se comprobó dicha conclusión, que por su longitud de onda máxima, que estaba en un rango muy bajo e inadecuado, y cuando terminara la copolimerización, el cromóforo no presentaría color.

Más aun si se hubiese encontrado color después de la copolimerización, surgía otra gran preocupación, y partía de observar que el compuesto tiene el doble enlace necesario para la copolimerización, sí, pero muy cerca del anillo de resonancia, lo cual hace difícil y complicada su reactividad de copolimerización.

1.3.2 polímeros intrínsecamente coloridos

La posibilidad de obtener polímeros intrínsecamente coloridos se ha estudiado desde mediados de los años 60, gracias a que estos materiales no presentan las desventajas típicas de los polímeros teñidos o pigmentados. [12]

Los primeros polímeros intrínsecamente coloridos que se sintetizaron con el objeto de ser aplicados en la industria fueron patentados entre 1967 y 1969. Hoy en día se ha venido incrementando el estudio de la incorporación del cromóforo con nuevas técnicas que permitan mayores ventajas.

La incorporación del cromóforo a una cadena polimérica disminuye dramáticamente la toxicidad de los colorantes, comparada con la toxicidad de las formas libres de estas moléculas. Dicha disminución permitió que estos materiales

CAPITULO 1

fueran utilizados en aplicaciones cosméticas, como la fabricación de barnices para uñas y lociones fijadoras para el pelo y en la industria de alimentos.

Este enfoque también podría resultar útil para la coloración de fibras, las telas hechas a partir de materiales intrínsecamente coloridos han resultado ser más resistentes a los solventes y han logrado mantener mejor su tono original después de exposiciones prolongadas a la luz.

Existen otras nuevas aplicaciones como la creación de resinas coloridas para ser tratadas como barnices, a base de cromóforos insertados en cadenas poliméricas, que van a reducir las desventajas típicas que presentan los barnices comunes.

[21]

1.3.3 Desventajas de los materiales intrínsecamente coloridos hasta hoy disponibles

Como ya se ha visto los materiales intrínsecamente coloridos existen todavía en estudio, casi siempre presentado grandes ventajas, mas aun con el afán de encontrar siempre mejoras continuas en la innovación, se han puesto en tela de juicio algunas de las desventajas que presentan algunas de las resinas y dentro de las cuales se destacan las siguientes:

Una desventaja que se presenta en la etapa de síntesis de los cromóforos maleibencimedazol y maleiperinona entre otros, y como ya anteriormente se había mencionado es el uso de compuestos altamente agresivos como es el caso de la piridina entre otras, que para usarse a un nivel industrial necesitaría de antemano

CAPITULO 1

resolver muchos otros problemas en las áreas ambientales, y de seguridad laboral entre otras.

Otra gran desventaja radica en la reactividad de copolimerización, puesto que muchos de los cromóforos al ser fusionados, encuentran ahí la naturaleza de su color, y muchas veces el doble enlace que sirve para su copolimerización con las resinas, se ve íntimamente relacionado con este anillo de resonancia, haciendo muy difícil la copolimerización.

También existe la desventaja que al ser desarrollada tecnológicamente una resina, eleva su costo, y en este punto se pretende crear un desarrollo mucho más económico desde un punto de vista no riguroso.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPITULO 2

En este segundo capítulo se tiene como objeto, el desarrollo documentado de la parte experimental de esta tesis, y para su mejor comprensión, se dividió principalmente en cuatro etapas:

Materias primas, síntesis de cromóforos, coloraciones de la resina acrílica, y caracterización como la última.

2.1 Materias Primas

Las materias primas son clasificadas de acuerdo al siguiente listado:

- Reactivos
- Disolventes
- Catalizadores

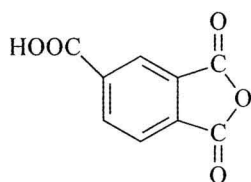
2.1.1 Reactivos

Las especificaciones de los reactivos se encuentran en la siguiente tabla, primero las sustancias para la síntesis de los cromóforos y al final el monómero.

CAPITULO 2

Especificaciones de reactivos

Anhídrido Trimelítico

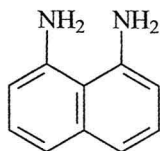


Pureza
97%
Punto de Fusión
165°C
Peso Molecular
192.13
Formula Mínima
C₉H₄O₅

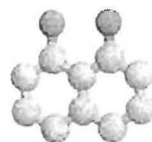


PROVEEDOR
CONDUMEX

1,8-Diáminaftaleno



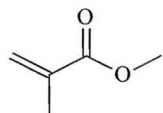
Pureza
99%
Punto de Fusión
65-67°C
Peso Molecular
98.06
Formula Mínima
C₁₀H₈N₂



PROVEEDOR
ALDRICH

Monómero

Metilmetacrilato



Pureza
 99%
Punto de Ebullición
 100°C
Peso Molecular
 100.12
Formula Mínima
 $C_5H_8O_2$



PROVEEDOR
 Akzo Nobel

Figura. 2 Tabla de las especificaciones generales de los reactivos. [30]

2.1.2 Disolventes

Los principales disolventes que son utilizados durante el desarrollo de la presente investigación son los siguientes:

Nombre	grado
BENCENO	<u>GRADO INDUSTRIAL Y HPLC ALDRICH</u>
TOLUENO	<u>GRADO INDUSTRIAL ALDRICH</u>
XILENO (MEZCLA DE ISOMEROS)	<u>GRADO INDUSTRIAL ALDRICH</u>
ETANOL	<u>GRADO INDUSTRIAL ALDRICH</u>

CAPITULO 2

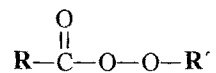
ACETONA	<u>GRADO INDUSTRIAL ALDRICH</u>
TETRAHIDROFURANO	<u>GRADO INDUSTRIAL Y HPLC ALDRICH</u>
DIMETILFORMAMIDA	<u>GRADO INDUSTRIAL Y HPLC ALDRICH</u>
ACIDO ACETICO	<u>GRADO INDUSTRIAL ALDRICH</u>

Figura. 3 Tabla de especificaciones de disolventes. [29]

2.1.3 Catalizadores

Los catalizadores utilizados en la reacción de polimerización de la resina acrílica son parte de un proceso que pertenece a COMEX, por lo que se emite la plena identificación de estos, solo se presenta una vaga descripción de su estructura y principalmente del grupo que genera los grupos hidroxilo de la cadena polimérica.

Compuesto N°1



R es un radical diferente de **R'**

Compuesto N°2

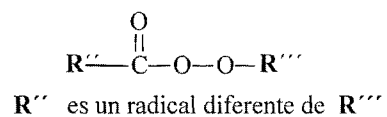


Figura. 4 Catalizadores.

2.2 Síntesis De Cromóforos

La síntesis de los dos cromóforos se llevo a cabo por los siguientes métodos.

2.2.1 Síntesis de 2-Carboxiftaloperinona a baja temperatura

La síntesis de 2-Carboxiftaloperinona por el método de reacción a baja temperatura se describe gráficamente mediante el siguiente esquema de reacción:

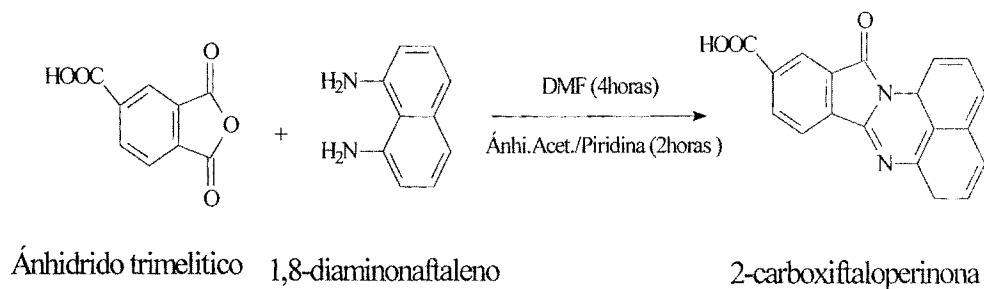


Figura. 5 Reacción de síntesis de 2-carboxifaloperinona a baja temperatura.

Descripción de reacción

Se pesan cantidades equimolares de los reactivos: anhídrido trimelítico y 1,8 diaminonaftaleno, para formar un mol de producto, se vierten en un reactor de tamaño de 100mL. La mezcla de reactivos se disuelve en una cantidad de 30mL de Dimetilformamida o bien en una proporción de 10% de sólidos, el reactor se monta con un equipo de agitación y se mantiene en un nivel adecuado durante 4 horas aproximadamente, y al cabo de estas se adiciona una mezcla de Anhídrido Acético y piridina, esta ultima en un 10% al total de la mezcla, se lleva nuevamente a agitación hasta el termino de la reacción o aproximadamente 2 horas después de la adición de la mezcla anhídrido acético y piridina. Al finalizar la

CAPITULO 2

reacción se desmonta el equipo, se extrae el producto del reactor y se precipita con abundante agua, se filtra y se cuantifica su producción.

2.2.2 Síntesis de 2-Carboxifitaloperinona a reflujo con ácido acético

La síntesis de 2-Carboxifitaloperinona por el método de reacción en reflujo de ácido acético se describe químicamente con el siguiente diagrama

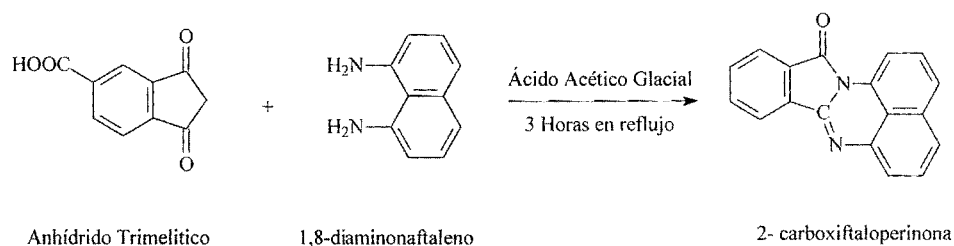


Figura. 6 Diagrama de reacción de 2-Carboxifitaloperinona.

Descripción de reacción

Se pesan cantidades equimolares de los reactivos: anhídrido trimelítico y 1,8 diaminonaftaleno para formar un mol de producto, se vierten en un reactor de aproximadamente 50mL o en una proporción de tamaño de 10 veces mayor que al que se desea llegar con el producto, esta mezcla de compuestos se disuelven con

CAPITULO 2

10mL de Ácido Acético glacial, o en una proporción de un 20% de sólidos, se monta el reactor en un equipo con agitación y se mantiene en un nivel adecuado, así también se conecta un sistema de reflujo, el cual mantendrá al ácido acético en ebullición, el cual estará funcionando hasta el termino de la reacción o aproximadamente 3 horas, cabe mencionar que el producto en esta etapa debe ya presentar un rojo intenso, se desmonta el equipo de reacción, se extrae el producto del reactor y se precipita con agua, se lava, se filtra y de ser posible se recristaliza con etanol. Se haya o no recristalizado, es importante pesarlo y cuantificar su producción.

2.3 Coloraciones

En este apartado se presentan dos partes importantes en el desarrollo del trabajo de investigación, la reacción de polimerización para una mezcla física con el cromóforo como la primera, y la inserción química del cromóforo a la resina polimérica como la segunda.

Con el fin de presentar estos dos temas de una forma sencilla, primero se presenta la obtención de las resinas acrílicas por reacción polimérica, y después las técnicas de coloración mediante mezcla física e inserción química del cromóforo.

2.3.1 Polimerización de la resina acrílica

La polimerización de la resina acrílica se desarrollo mediante una de reacción en disolución, y siguiendo el esquema de reacción que se muestra en la figura 7.

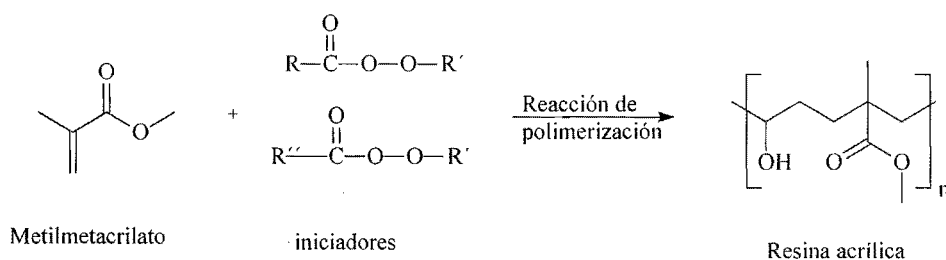


Figura. 7 Diagrama de reacción para la obtención de la resina acrílica.

Dado que esta reacción es una tecnología propiedad de Comex, no se presentan cantidades, ni procedimiento.

2.3.2 Coloraciones de las resinas acrílicas

La parte de coloraciones esta dividida en dos partes, coloración por mezcla física, y coloración por inserción química.

- **Coloraciones a partir de una mezcla física de cromóforo y la resina polimérica.**

Una vez que ya se haya elaborado la resina acrílica, caracterizado y cuantificado, se monta un equipo de calentamiento con reflujo. Y a continuación de esto, se toma una cantidad conocida de resina acrílica, se calienta y se agita, se pesa la cantidad conocida de cromóforo, se vierte con la resina acrílica, y se vuelve a agitar por aproximadamente durante 1 hora, al término de esta hora se hace disminuir la temperatura hasta la ambiente, se etiqueta y se lleva a su estudio.

- **Coloración a partir de una inserción del cromóforo en la resina acrílica**

Para esta técnica de coloración se requiere de montar un equipo para reacción de polimerización en disolución, que contiene un sistema de calentamiento, uno de agitación y uno de reflujo para el disolvente, se prepara la formulación de proporciones conocidas entre el monómero, el disolvente, el cromóforo y los iniciadores (Tecnología COMEX) se pesan y se mezclan, esto último puede ser a temperatura ambiente o en el reactor previamente calentado, se hace funcionar el sistema de agitación y se incrementa la temperatura hasta llegar a la temperatura de ebullición del disolvente, esta temperatura se mantiene durante un tiempo determinado, al finalizar, se hace apagar el sistema de calentamiento, pero no el de agitación, ni el de reflujo, se espera un tiempo hasta llegar a la temperatura ambiente, para poder extraer la resina colorada, etiquetarla y llevarla a su caracterización.

2.4 Caracterización

Los estudios y la caracterización de cada uno de los compuesto con los que se trabajo, se desarrolla dependiendo de los resultados que se necesiten, y de cómo se quieren obtener, para este trabajo es importante tanto el estudio y la caracterización de los cromóforos, y de las resinas coloridas, principalmente, pero cada uno de los compuestos involucrados requerirá de un estudio o caracterización diferente y especial, que ayude en la mejor interpretación de los resultados correspondientes, y por lo tanto requiere de diferentes métodos de caracterización, y muy probablemente de diferentes formas de interpretarlo, por esta razón, se hace necesario y de una manera muy general el desarrollo de un cuadro sinóptico que permita ver el desarrollo de la experimentación y la caracterización que se hizo en cada producto y en cada prueba.

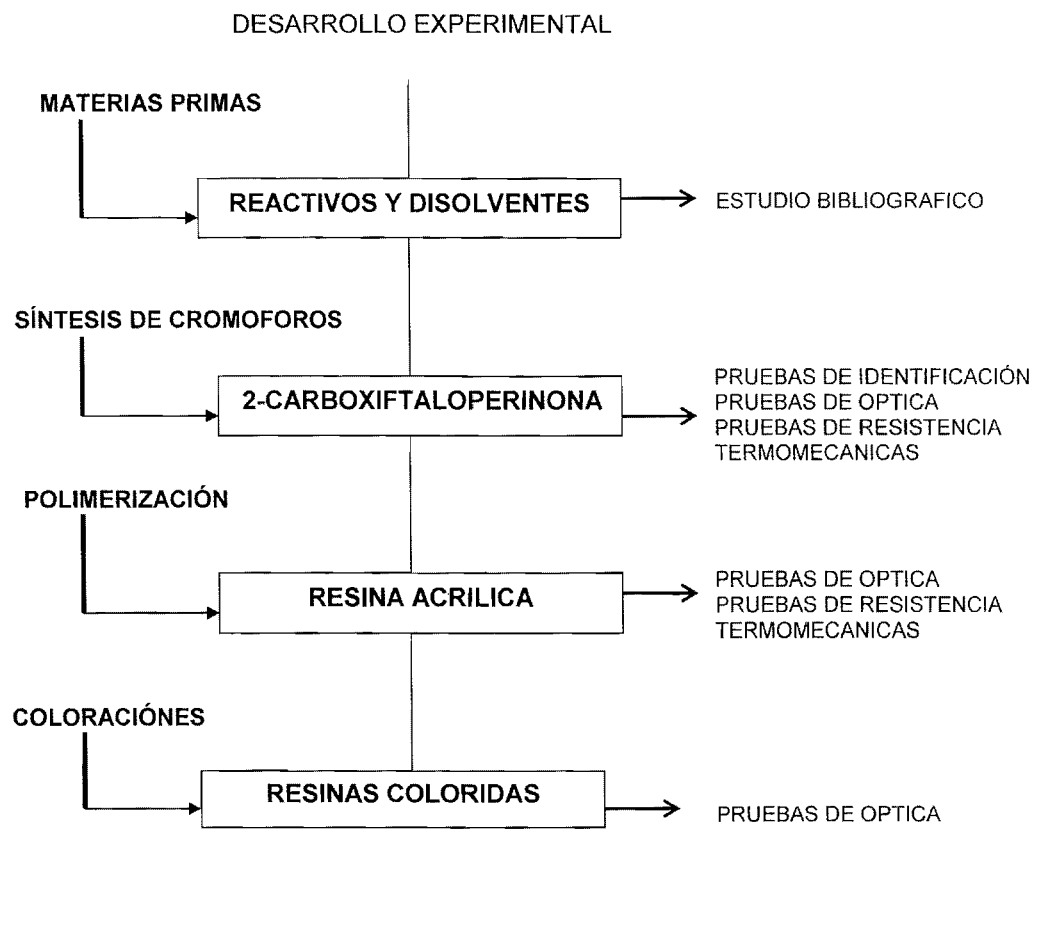


Figura. 8 Esquema general de caracterización.

CAPITULO 2

En base a lo observado en el anterior diagrama y con el objeto de hacer este trabajo mas sencillo en su comprensión, la parte de caracterización aunque se llevo a cabo en cada momento de la obtención de un producto, como se muestra en el anterior diagrama, en esta sección para su documentación se divide en dos grandes bloques, Propiedades ópticas, ya que es parte primordial para esta tesis por ser parte del objetivo general, y Propiedades Termomecánicas, que es también muy importante en esta tesis.

2.4.1 Propiedades Ópticas

Dentro de este apartado, las pruebas tienen como finalidad el caracterizar al producto mediante sus características físicas y un tanto estéticas cuando este es acompañado de energía luminosa, algunas de estas pruebas son como la muy importante espectroscopia de UV, la cual nos habla acerca de la naturaleza del color de la resina, entre otras.

Espectroscopia de UV

Los análisis por espectroscopia UV-VIS se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM utilizando un equipo Cary 400 de Varian. Todos los análisis se hicieron usando disoluciones en THF DMA y Xileno. El rango de concentraciones utilizadas fue de 10^{-3} a 10^{-5} mol/L. Los disolventes THF DMA usados tienen una pureza grado espectroscópico. Se utilizaron celdas

de cuarzo de 1 cm de espesor y un rango de barrido de 200 a 900 en la mayoría de los casos.

2.4.2 propiedades termomecánicas

Dentro de este inciso, se trabajo con muy variadas técnicas de estudio, algunas de las cuales fueron esenciales para la plena identificación de los cromóforos, como es el caso de la espectroscopia de infrarrojo o la prueba de resonancia magnética, mientras que otras dieron colaboraron para la obtención de estudios de resistencia o rigidez entre otras.

Espectroscopia de Infrarrojo

Los análisis por espectroscopia infrarroja se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM utilizando un equipo FT-IR *Equinox 55* de Bruker. Las muestras de los monómeros y las materias primas sólidas fueron analizadas en forma de pastilla utilizando bromuro de potasio como soporte. Las muestras de copolímero fueron analizadas como películas de entre 5 y 20 μ m de espesor.

Resonancia Magnética Nuclear

Los análisis por Resonancia Magnética Nuclear se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Para estos análisis (RMN ^{13}C : 75MHz) se usó un equipo Varian Unity 300 , Laboratories (Chemwin $^{\text{MR}}$ 6.0) Estos estudios se realizaron en disolución utilizando CDCl_3 o C_6D_6 como disolvente.

Termogravimetría (TGA)

Estos análisis se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM utilizando un Analizador termogravimétrico de alta resolución TA instruments, Las mediciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Para estos estudios se usaron muestras sólidas de aproximadamente 10 mg de los compuestos secos.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

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

Las pruebas de resistencia física

En estas pruebas se utilizó un barniz poliuretano, producto de la reacción de un isocianato y la resina acrílica anteriormente obtenida, esto se desarrollo en el Centro de Investigaciones en polímeros-COMEX.

El método de desarrollo del barniz poliuretano no se describirá en esta investigación de tesis por ser una Tecnología propiedad de dicha empresa. En esta tesis solo se presentan los resultados obtenidos y se explican algunas de las pruebas que se desarrollaron para llegar a una conclusión sobre la resistencia física de la resina.

El barniz es diluido en un 10% aproximadamente, se aplica sobre la superficie de las muestras y se deja secar, por 24 horas para la primera prueba.

Estas pruebas están basadas en las Normas ASTM

Adhesión

Se traza una cruz sobre la muestra con un rastrillo como se describe en la norma correspondiente, se coloca una cinta adhesiva sobre la cruz y rápidamente se retira, el resultado obtenido se analiza detenidamente, si es necesario se toma la ayuda de una lupa y se compara con el diagrama presentado en la redacción de la norma. [23]

Impacto

Se toman muestras por duplicado del barniz sobre láminas de metal, se aplica una presión de golpe en un Tester con una pesa de 4 lb. De masa a diferentes pulgadas de distancia, si la película es rota se dice que no paso la prueba y enseguida se presenta contra un valor estándar de resistencia para barnices a base de poliuretanos. [23]

Abrasión

Esta prueba se realiza en base a una diferencia de desgaste por abrasión de las películas del barniz, se manejan láminas muestra y duplicados de estas, se pesan ya con la película de barniz, se hace la abrasión totalmente cuantificada en tiempo y fuerza, se pesa la película después de la abrasión, para que finalmente se de un resultado. [23]

Dureza

En esta prueba se preparan las muestras por duplicado, se toma un portalápiz con un peso y ángulo de posición estándar, se selecciona un numero de lápiz se monta en el portalápiz, y se traza una línea sobre la película, si la película sufre de desgarramiento se dice que no paso la prueba y se selecciona otro valor de lápiz para que finalmente se compare contra un estándar. [23]

Deformación

Se toman muestras por duplicado de láminas de metal con la película del barniz a caracterizar, se meten en un mandril con medidas estándar se hace funcionar el mandril, y si la película se desprende de la lamina o se quiebra se dice que no paso dicha prueba. [23]

ANÁLISIS DE RESULTADOS

La síntesis de nuevos cromóforos, como la 2-Carboxiftaloperinona, mediante este trabajo presenta una nueva tecnología en desarrollo de las resinas coloridas, además de tecnologías en coloración. La tecnología de coloración por inserción de cromóforos en cadenas poliméricas, podría sustituir a la ya tradicional forma de coloración, haciendo un producto más duradero y de mejor calidad.

La anterior aseveración es uno de los principales resultados que en este siguiente capítulo se trata de exponer, estos resultados están divididos principalmente en tres partes: La primera comprende todos los detalles relacionados con la síntesis de los cromóforos, la segunda parte agrupa todas las observaciones derivadas de las pruebas a estos cromóforos, en mezcla física y con una resina acrílica, para obtener resinas coloridas, en la tercera y última parte, se presentan los resultados del desarrollo de la caracterización.

3.1 Síntesis de Cromóforos

3.1.1 Síntesis de 2-Carboxiftaloperinona a baja temperatura

La síntesis de 2-Carboxiftaloperinona por el método de reacción a baja temperatura.

En el siguiente esquema Fig. 9 se observa la presencia de un compuesto intermediario.

CAPITULO 3

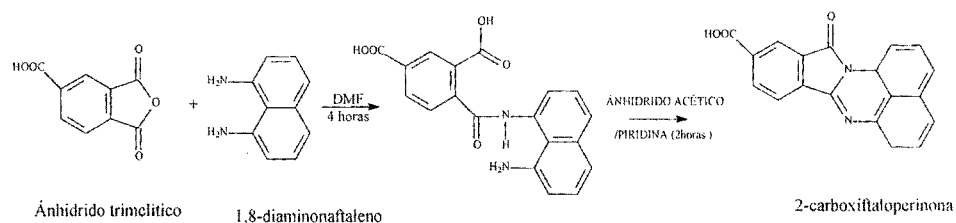


Figura. 9 Esquema de reacción de síntesis de 2-Carboxifaloperinona y un compuesto intermedio

Se hacen pesar en cantidades estequiométricas de los reactivos, se vierten en un reactor con un sistema de agitación, se vierte además una cantidad conocida de Dimetilformamida, tal que a parte de disolver a los reactivos, estos reaccionan con ayuda de este. Esta primera parte de la reacción dura 4 horas, y al término de este tiempo, se agregara una mezcla de anhídrido acético y piridina, los cuales ayudaran a cerrar el ciclo. En esta última parte de la reacción que dura aproximadamente 2 horas, ya se puede observar la presencia del producto colorido.

El producto obtenido es el compuesto con nombre **12-Oxo-12isoindol [2,1-a]perimidina-10-carboxilico**, este nombre es el correspondiente a la

CAPITULO 3

nomenclatura IUPAC, pero para este trabajo de investigación, también es llamado 2-Carboxiftaloperinona. [15]

Aspectos generales

El compuesto obtenido presenta una coloración rojo semintenso, su precipitación es rápida, más no sencilla, su conversión es de 95% sin purificar. Ver fotografía en el apéndice.

Punto de fusión

El punto de fusión obtenido es de 381-384°C

Y con base en los anteriores resultados, se puede decir que se obtuvo el cromóforo 2- carboxiftaloperinona, que presenta un excelente color en condiciones a baja temperatura y con un buen rendimiento

3.1.2 Síntesis de 2-Carboxiftaloperinona a reflujo con ácido acético

La reacción se llevo a cabo mediante el método de reacción en ácido acético glacial, en esta reacción al igual que en la anterior, se mantiene una relación estequiometrica de los reactivos de 1:1 para producir a su vez 1 mol de cromóforo. El cromóforo obtenido es **12-Oxo-12isoindol[2,1-a]perimidina-10-carboxilico** correspondiente a la nomenclatura IUPAC, es también llamado 2-Carboxiftaloperinona. [15]

Aspectos generales

El cromóforo obtenido presenta una coloración rojo intenso, su precipitación es rápida y fácil, su conversión es de 80% sin purificar, si se requiere purificar se utiliza etanol en un 200% y la conversión baja en un 40% aproximadamente. Ver fotografía en el apéndice.

Punto de fusión

El punto de fusión obtenido es de 380-385°C

Los anteriores resultados muestran que se obtuvo el cromóforo bajo diferentes condiciones, pero que en ambos, se obtuvo un excelente color. Una diferencia notable entre ambas técnicas de desarrollo, radica en la menor conversión que presenta el método de síntesis por reflujo en ácido acético glacial.

3.3 Caracterización de cromóforos

La caracterización de los cromóforos obtenidos, hasta la anterior parte se trato de llevar por separado a pesar de que se trataba del mismo cromóforo, esto debido a que se trataba de encontrar alguna prueba que ayudara a corroborar la autenticidad o no del cromóforo, a partir de uno u otro método de síntesis, pero se encontró, que ya sea por uno u otro método de síntesis, siempre se obtiene el cromóforo 2-carboxiftaloperinona. Enseguida se presentaran las pruebas que

arrojo el estudio de Espectroscopia de Infrarrojo para el cromóforo obtenido mediante las dos técnicas de síntesis, estas pruebas son las que nos ayudan a observar la autenticidad del cromóforo, no importando el método de síntesis. Para que después se hicieran las pruebas de caracterización, solo manejando al cromóforo como un único compuesto, sin importar cual fue su método de síntesis.

Espectroscopia de infrarrojo

Dados los anteriores resultados de la síntesis de 2-Carboxifaloperinona se observa que el compuesto puede obtenerse por ambos métodos, cada uno requiere de ciertos pasos de desarrollo y ofrece ciertas ventajas, que posteriormente se analizaran.

Con el fin de presentar los aspectos más sobresalientes de los resultados obtenidos, enseguida se presenta la prueba de espectroscopia de infrarrojo que se divide en dos partes, cada parte para cada uno de los productos obtenidos, diferenciados solo mediante las dos técnicas de síntesis.

Espectroscopia de IR para 2-Carboxifaloperinona obtenida mediante el método de síntesis a baja temperatura.

El espectro muestra las siguientes señales: Una en 1730 cm^{-1} atribuible al enlace C=O del anillo, una en 1655 que pertenece a la parte carboxílica de la molécula, una absorción en 1630 cm^{-1} atribuible al enlace doble C=N, una absorción en 1520 cm^{-1} atribuible al anillo heterocíclico y una absorción en 1420 cm^{-1} atribuible al enlace sencillo C-N. En base a estos resultados el modelo propuesto en la

estructura del cromóforo, encuentra una gran aproximación a los resultados que presenta esta prueba. Vea Fig. 10

Espectroscopia de IR para 2-Carboxifaloperinona obtenida mediante el método de reacción en ácido acético glacial.

El espectro que se muestra en el diagrama 11 muestra señales las mismas características esperadas, salvo una señales que no aparecen en el anterior, a estas señales no se les encontró una interpretación que afecte a nuestra hipótesis. Como ya antes se señaló, se presenta una señal en 1730 cm^{-1} atribuible al enlace C=O del anillo, una absorción en 1630 cm^{-1} atribuible al enlace C=N, una absorción en 1520 cm^{-1} atribuible al anillo heterocíclico y una absorción en 1420 cm^{-1} atribuible al enlace C-N. En base a esto aseveramos que los cromóforos obtenidos mediante diferentes métodos de síntesis son el mismo compuesto. Vea Fig. 11

Como ya antes se a mencionado, las siguientes pruebas ya solo se referirán a los cromóforos como un solo compuesto, pues es de esta forma como realmente se debe de tomar.

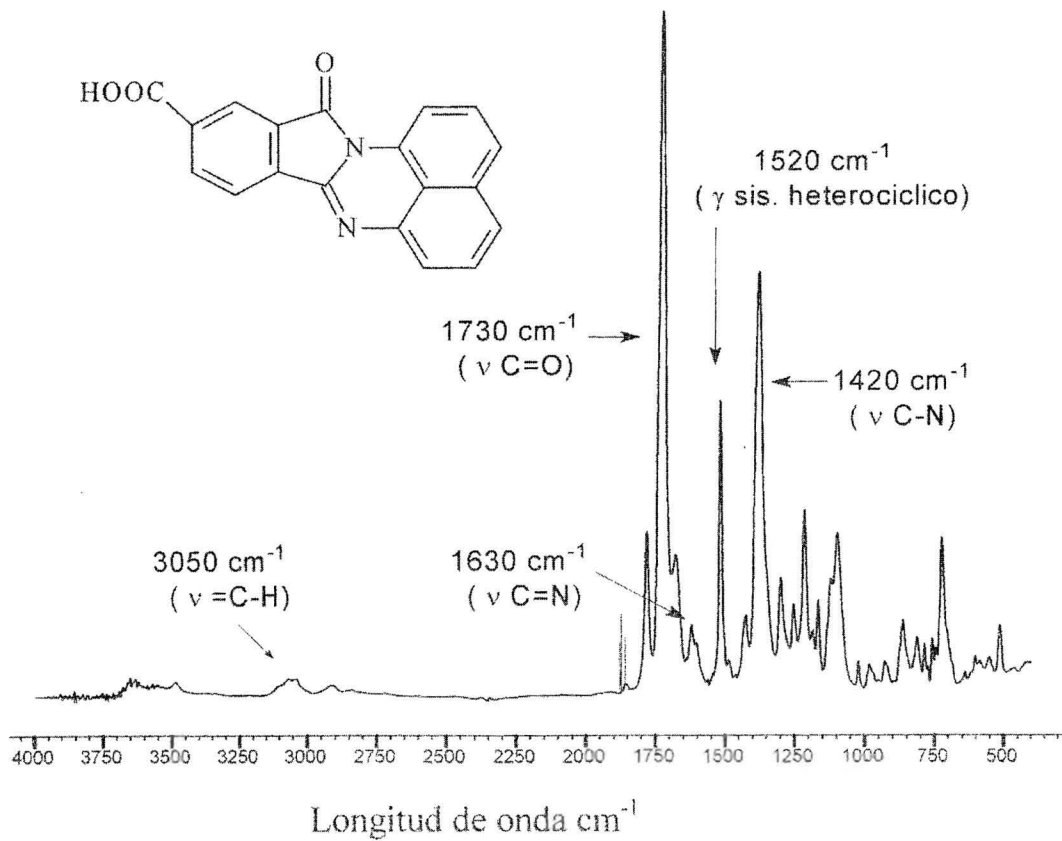


Figura. 10 Espectro de infrarrojo de 2-Carboxifitaloperinona obtenida mediante el método de síntesis a baja temperatura.

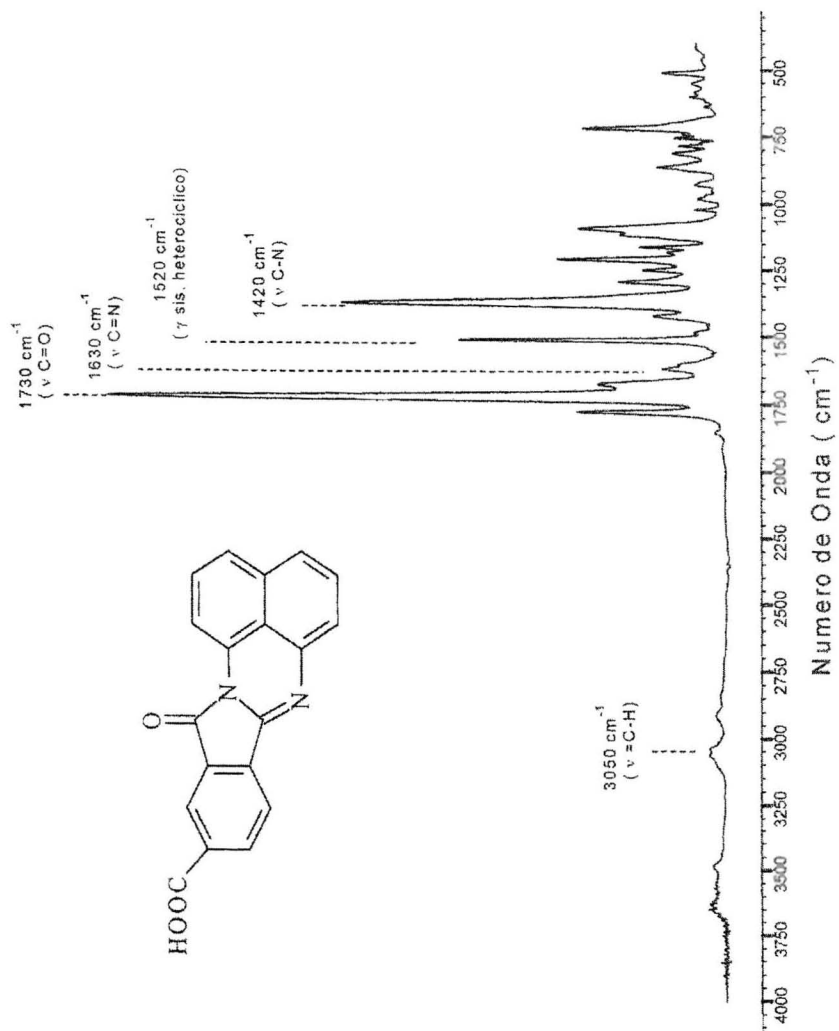


Figura.11 Espectro de infrarrojo de 2-Carboxifaloperinona obtenida mediante el método de síntesis en reflujo con ácido acético glacial.

Espectroscopia de UV

La prueba de espectroscopia de rayos UV, que se desarrollo, en el instituto de Investigaciones en Materiales, puede observarse en la figura 13. En esta prueba el color se presenta en el máximo de absorbanca para 475 nm de longitud de onda, y es esta la que le ofrece la característica del color a este cromóforo, y esta a su vez se presenta por la transferencia de carga con que cuenta la estructura del compuesto. La tonalidad del color rojo que se muestra, se debe principalmente a la posición en la que se encuentra el máximo de onda. Y en base a presentar este color se le puede llamar cromóforo. [16]

Coefficiente de extinción

Para estudiar las propiedades ópticas del cromóforo, se desarrolló un prueba de colorimetría, para obtener de esta una grafica patrón de coloración y muy importante el coeficiente de extinción que presenta este cromóforo.

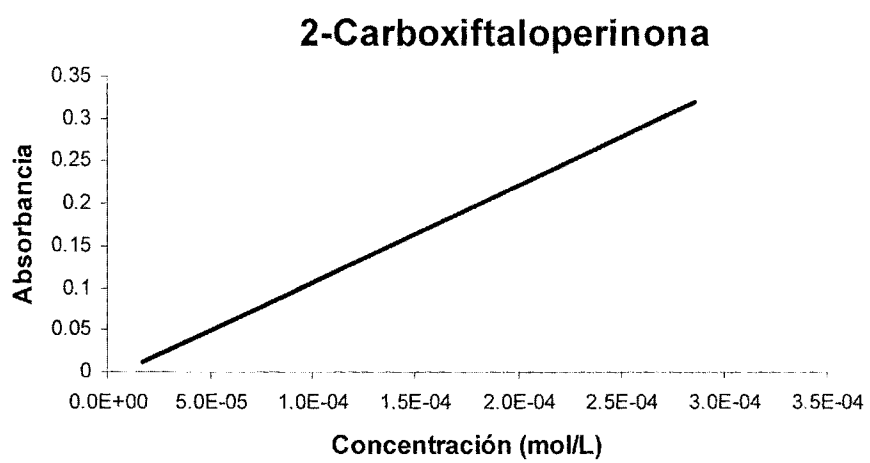


Figura. 12 Coeficiente de extinción de 2-Carboxiftaloperinona.

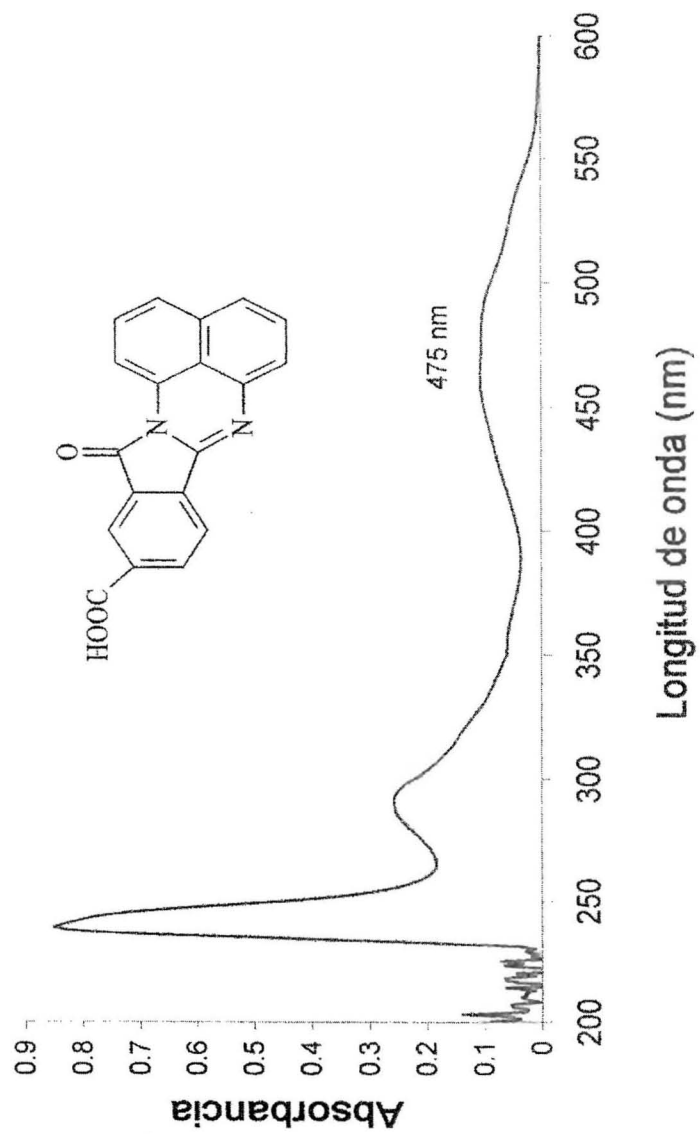


Figura. 13 Espectro de absorción de UV-VIS de 2-Carboxyftalperinona.

El resultado que se obtuvo para el coeficiente de extinción es el siguiente:

Se tiene un coeficiente de extinción de 1141.4, y se puede observar la presencia de un complejo de transferencia de carga. [16] [11]

Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C

Los resultados de Resonancia Magnética Nuclear, tienen la importante tarea de corroborar la originalidad del compuesto, los resultados obtenidos de esta prueba, se muestran en la figura 14. E indican los siguientes resultados:

Con el objeto de facilitar la interpretación de esta prueba se utilizó la ayuda de un programa de cómputo, que mediante la estructura del compuesto a estudiar, se obtiene de una manera teórica los espaciamientos y las posiciones de las señales que ofrecen los enlaces de dicho compuesto, estas señales aparecen en el diagrama junto a la molécula en la posición más cercana al enlace al que corresponden. [24]

Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN coinciden en una gran medida con la estructura propuesta, esto se puede observar en la respectiva figura.

Con la anterior observación se puede constatar que el compuesto 2-carboxíftaloperinona es en verdad el compuesto sintetizado en este trabajo de tesis.

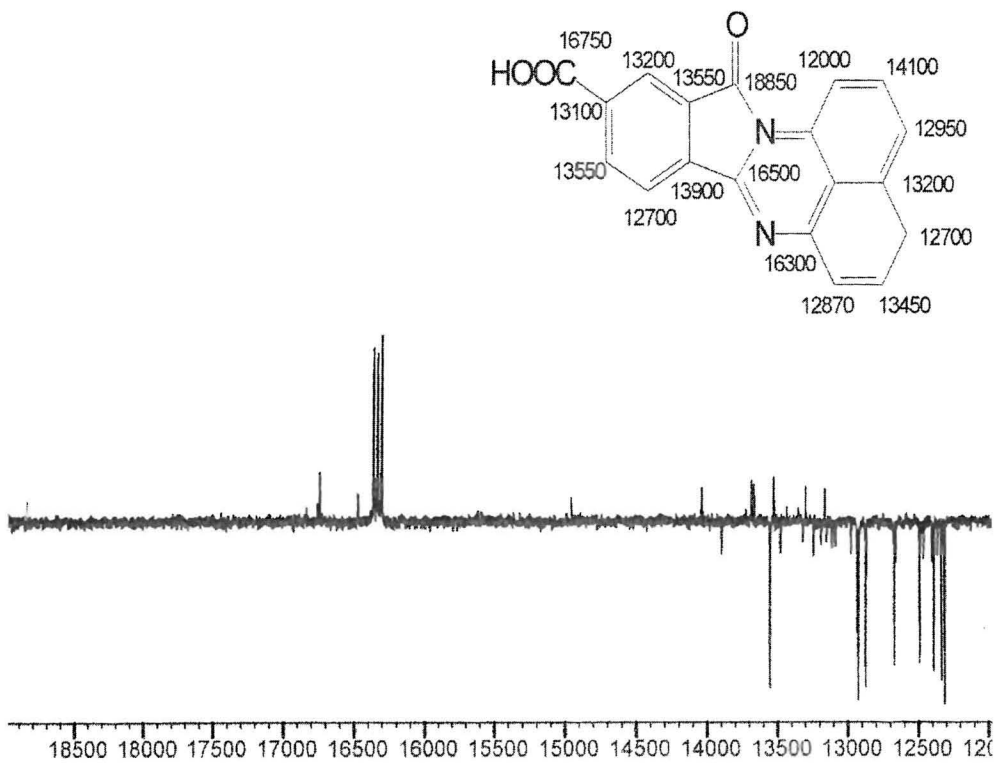


Figura. 14 Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C de 2-Carboxiflalooperinona.

TERMOGRAVIMETRÍA (TGA)

Una de las pruebas que ayudan a estudiar al compuesto desde un punto de vista térmico mecánico es la presente prueba, que consiste en desarrollar un calentamiento del compuesto hasta llegar a temperaturas muy elevadas, e ir observando los cambios que sufre este compuesto a medida que va aumentándose la temperatura.

Los resultados de este análisis se muestran en la Fig. 15. Este compuesto presenta un cambio considerable de pérdida de peso en aproximadamente 380°C y es en donde se presenta la fusión del cromóforo, con la ayuda de la segunda derivada, se observa que la pérdida del compuesto se presenta en tres fases.

Sample: MUESTRA DL TP
Size: 3.6425 mg
Method: TGA NORMAL
Comment: ATM DE N2 DE CAL. 20°C/MIN

TGA

File: C:\SECTECI.573
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 13-Nov-03 09:56

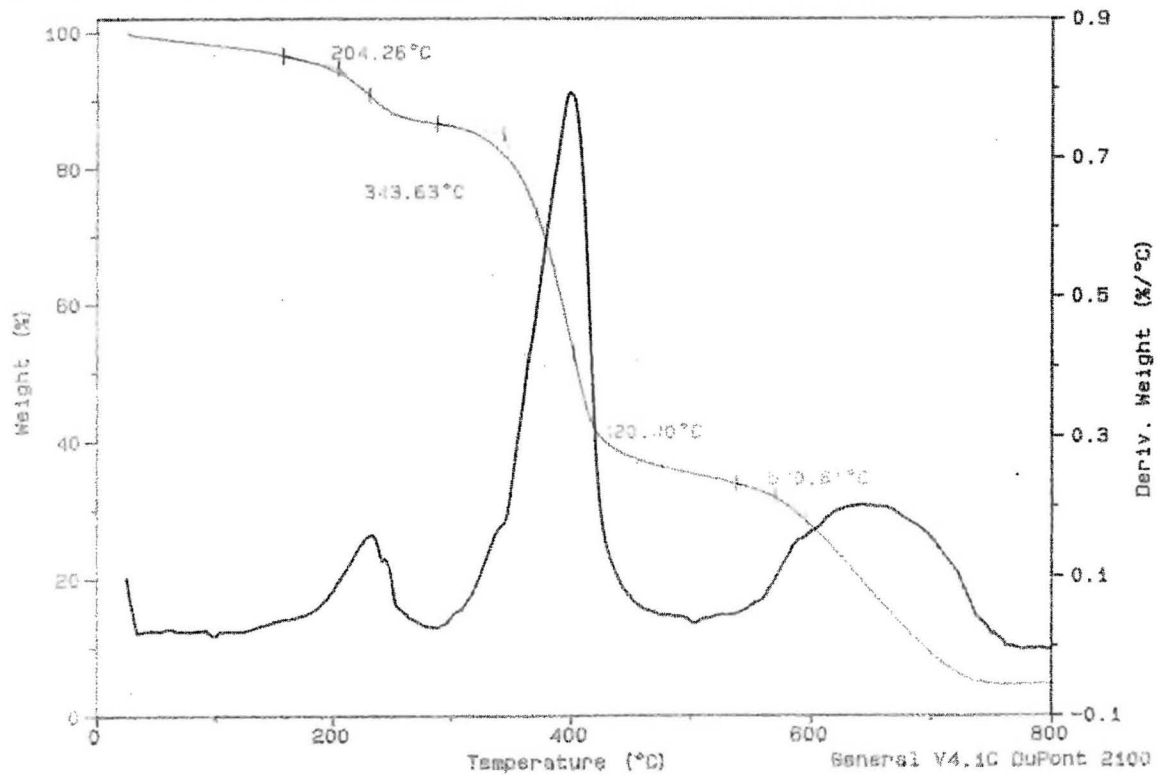


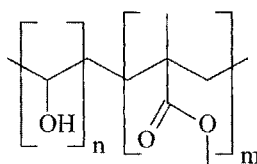
Figura. 15 Termogravimetría de 2-Carboxifaloperinona.

3.2 Coloraciones

En esta primera parte de coloraciones se presentan los resultados obtenidos de la polimerización del Metilmetacrilato, después y como segundo apartado de la investigación, se presentan los resultados de las coloraciones de las resinas.

Resina acrílica

Los resultados de la reacción de polimerización de la resina dejan ver como producto el siguiente polímero.



Resina acrílica

en donde $n \neq m$

Figura. 16 Producto de la polimerización

En el anterior diagrama se puede observar que la reacción de polimerización se lleva a cabo mediante una reacción de polimerización en disolución, y que el disolvente utilizado es el Xileno (mezcla de orto, para y metaxileno).

CAPITULO 3

Características Generales

Se presenta en estado líquido, incoloro, con un peso molecular mayor a 16891.

Los resultados de las pruebas que caracterizan a la resina acrílica son presentadas en una primera parte como resultados de una caracterización a este producto y en una segunda parte solo como comparaciones en las diferentes pruebas de coloración y copolimerización. Debido a que en algunas pruebas solo es prioridad para esta tesis la comparación de esta resina con las nuevas resinas y no su estudio.

Estudio de Termo gravimetría (TGA) para el polimetimetacrilato

En base a este estudio, podemos observar los siguientes resultados que sobresalen en esta prueba:

Primero y muy importante es la temperatura de 199.15°C, que es en donde el polímero pierde gran cantidad de su peso, esta temperatura se debe muy probablemente a una fusión o lo que comúnmente se le conoce como transición vítrea, y es hasta la temperatura de 425.62°C en donde el material mantiene ya una constante en su peso. [7]

Vea figura 18.

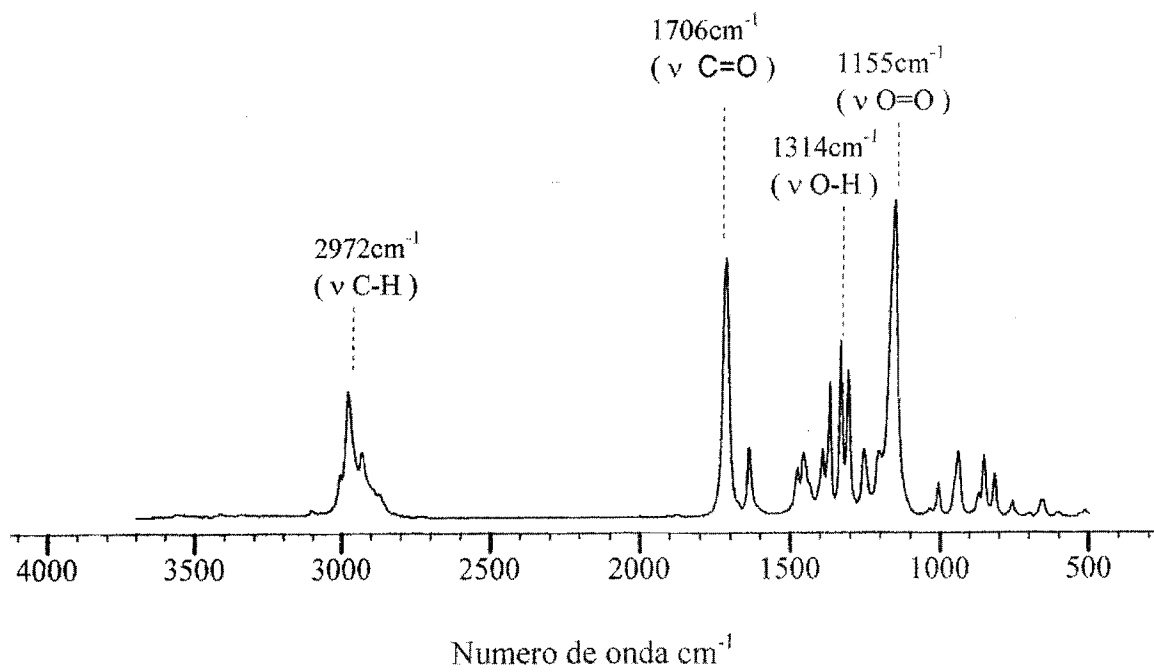


Figura. 17 Espectroscopia de infrarrojo de la resina acrílica sin cromóforo.

Sample: MUESTRA DL MM
Size: 4.2911 mg
Method: TGA NORMAL
Comment: ATM DE N2 DE CAL. 20°C/MIN

TGA

File: C:\SECTECI.523
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 2-Nov-03 22:05

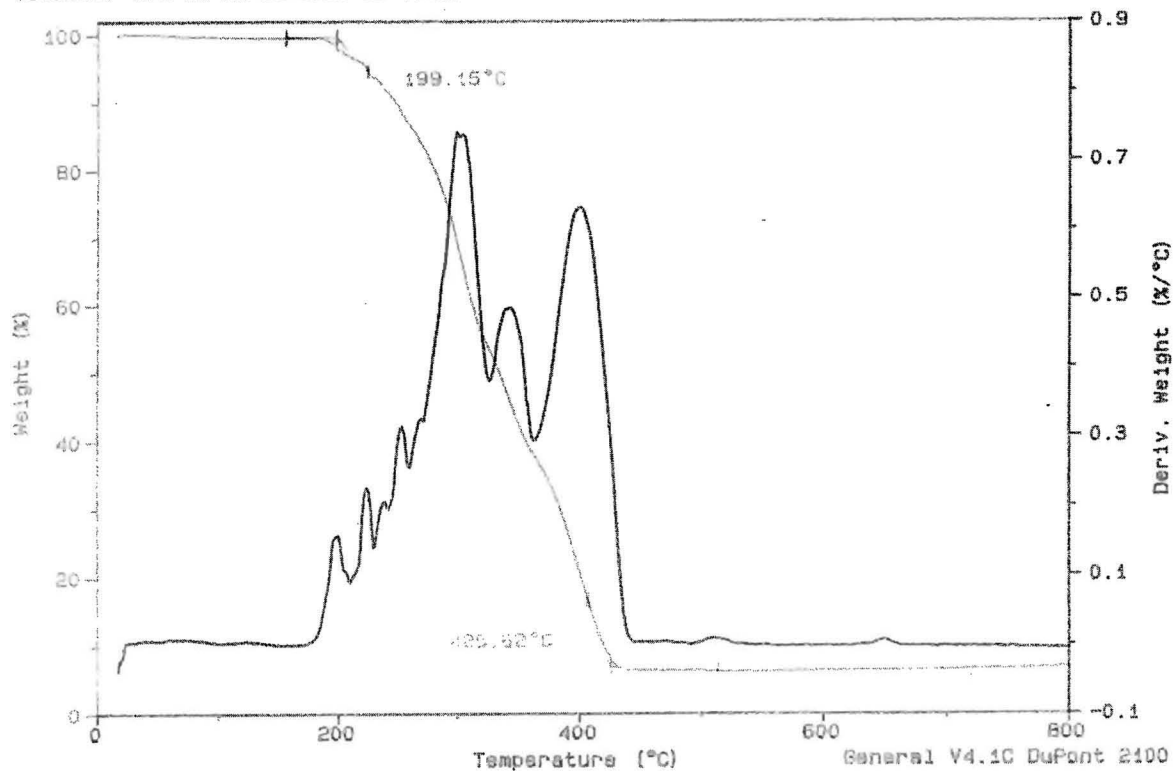


Figura. 18 Termogravimetría de la resina acrílica.

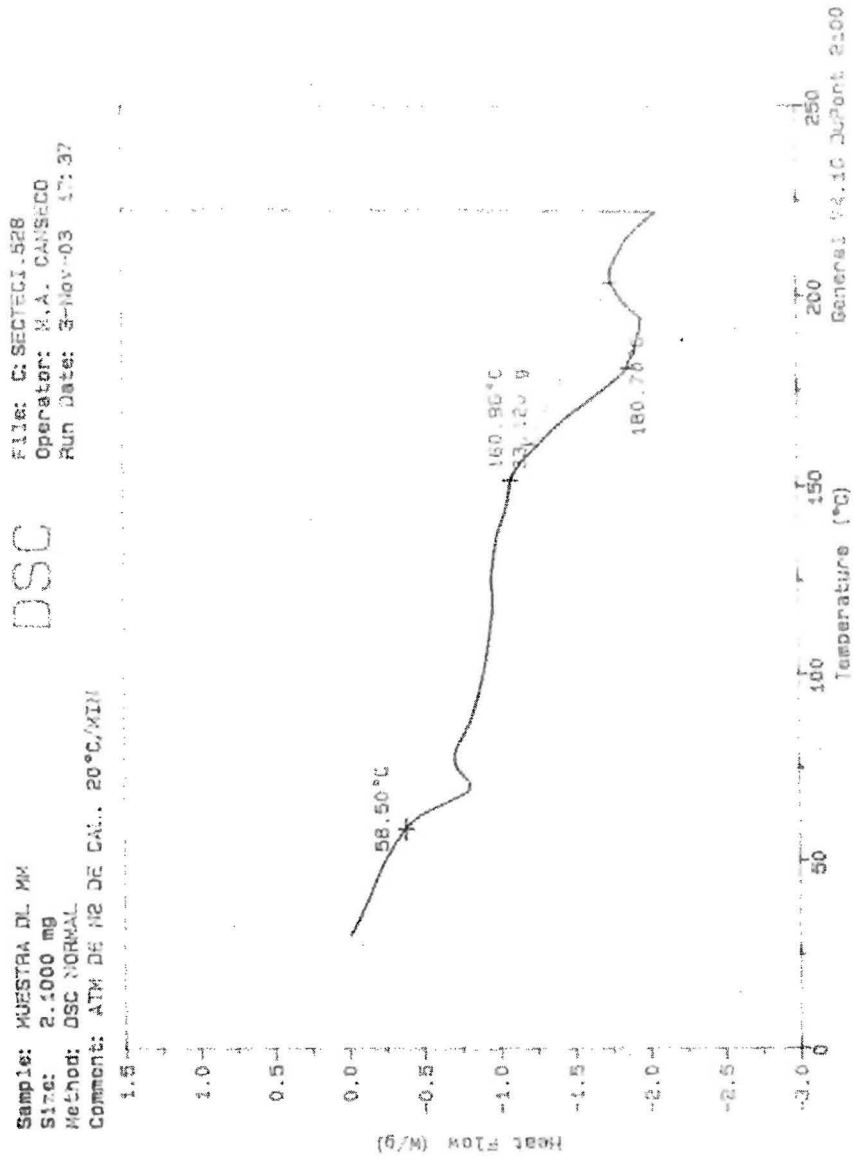


Figura. 19 Calorimetría diferencial de barrido de la resina.

Estudio de Calorimetría diferencial de barrido para el polimetilmetacrilato

En este estudio podemos observar los siguientes resultados, a medida que se va aumentando la temperatura al material, este absorbe o no una cantidad de calor, con esta prueba observamos que a la temperatura de 58.57°C, hay posiblemente un arreglo estructural, a la que el material esta sujeto, después de este cambio, a la temperatura de 180.76°C empieza un nuevo cambio que es en donde el material sufre de una fusión o transición vítrea, que al igual que el anterior estudio (TGA) es una temperatura de 190°C en donde se puede ver con claridad de la descomposición del material.

Estos dos estudios ayudan a comprender mejor la capacidad que tiene el material para resistir tales temperaturas, y esto es de gran utilidad para saber a que temperaturas es posible llevar a las resinas sin que estas sufran de cambios estructurales.

Vea Fig. 19

RESINAS COLORIDAS

Resinas coloridas son el nombre de todos aquellos polímeros que mantienen un color, ya sea por naturaleza o por adición.

En este trabajo de investigación esta enfocado a desarrollar resinas que originalmente son incoloras, y que mediante innovadoras técnicas se les adiciona color.

Se desarrollaron dos métodos de coloración de resinas, el primero es una técnica comúnmente ya utilizada, se trata de una mezcla física del cromóforo con la resina, y el segundo método es una inserción química del cromóforo a la resina acrílica, por medio de una reacción de esterificación.

- **Método de coloración por mezcla física**

Como ya antes lo he mencionado esta técnica es comúnmente conocida y no presenta grandes avances, mas sin embargo y gracias a propiedades específicas tanto del cromóforo, como de la resina, se ha podido observar un avance en lo que respecta a esta tecnología de coloración.

Este método consistió en mezclar físicamente el cromóforo con la resina, a una temperatura que ayudara a esta última a disolver el cromóforo, y con esto ganar un color. Por otra parte, se sabe que una resina colorida que mantiene a un cromóforo como objeto de su coloración, puede sufrir de infortunios, como por ejemplo y muy conocido, la migración de este del seno de la resina ala superficie. Con el objeto de no presentar con este infortunio se presenta un enlace de Puentes de hidrogeno, que se sitúa de entre los Hidrógenos del radical hidroxilo de la resina al Oxigeno del grupo carboxilo de cromóforo o como se puede observar en los siguientes diagramas.

Resultados

La resina acrílica en mezcla física con el cromóforo 2-Carboxifitaloperinona se nombro como resina TP, solo con el fin de hacer la lectura más sencilla en los siguientes diagramas, no se siguió ninguna técnica de nombramiento especial.

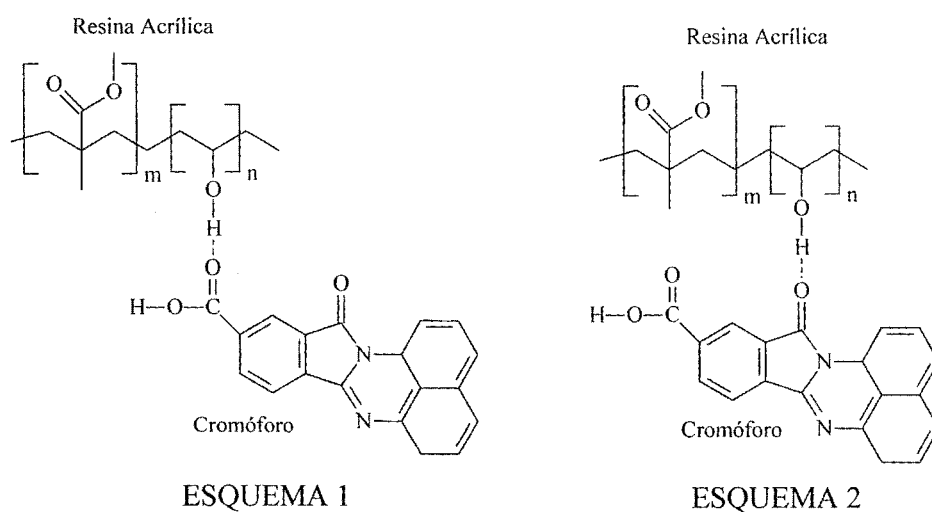


Figura. 20 Esquemas del modelo de enlace por puente de hidrogeno.

Esquema 1

En este primer esquema se puede observar como teóricamente se lleva a cabo el enlace comúnmente llamado Puente de Hidrogeno que presenta un Oxígeno del grupo carboxilo del cromóforo, con el Hidrogeno del grupo Hidroxilo de la resina acrílica, No necesariamente esperamos que este enlace se lleve a cabo con precisamente el oxígeno que lleva un doble enlace con el carbón del grupo carboxilo, sino que existan diferentes arreglos de este tipo de enlace, como en el siguiente esquema.

Esquema 2

En este esquema se muestra como podría llevarse a cabo un enlace de puente de Hidrogeno a través del oxígeno unido a la molécula, que se localiza en el pentaciclo, a si como otras posibilidades que tengan como único fin hacer mas fuerte la unión del cromóforo con la resina.

Como prueba de esta hipótesis, se desarrollo la espectroscopia de infrarrojo del cromóforo y de la resina, para observar si estos enlaces son lo bastante representativos y de esta forma se pudiera dar una valiosa conclusión.

Observando la figura 22 se puede observar que es de un grado muy alto la incertidumbre para cuantificar de una forma estricta la presencia de este tipo de unión, solo se cuenta con la presencia de una señal características del grupo carboxilo que presentaba la resina acrílica. También se puede observar que la señal que presenta el enlace C-O en alrededor de 1300 tiene un ligero cambio, del

CAPITULO 3

cual por su magnitud no se puede sacar por si sola una valiosa conclusión, mas sin embargo con las dos anteriores observaciones y en un forma cierta se cree que si existe este tipo de enlace, solo que son del menor numero al que se pudieran observar en una prueba de este tipo.

Propiedades ópticas de la resina TP

Algo muy importante para esta tesis son las propiedades ópticas que presente esta resina, y de estas el color es una de las más importantes. Con el objeto de caracterizar el color, se desarrollaron las siguientes pruebas.

Coefficiente de extinción

Solo para obtener el coeficiente de extinción y compararlo con el del cromóforo.

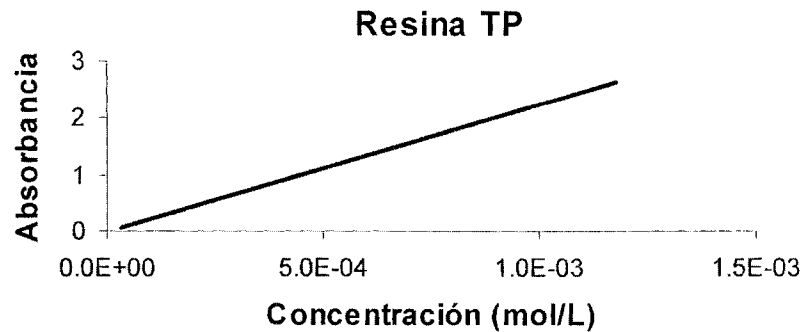


Figura. 21 Coeficiente de extinción de la resina de TP.

El coeficiente de extinción para el cromóforo 2-Carboxíftaloperinona es de **1141.4**

Se obtuvo que el coeficiente de extinción que presenta la resina es muy similar al que presenta el cromóforo.

Rendimiento

Se disolvió 0.23% mol de TP en la resina logrando un excelente color. La resina TP presentó un color rojo como puede observarse en la Fotografía del apéndice. Con base en comparaciones visuales con el método Munsell. La resina TP está representada como un color **5R6/14**. Esta medida puede tener un porcentaje de error puesto que se trata de comparaciones visuales. [14]

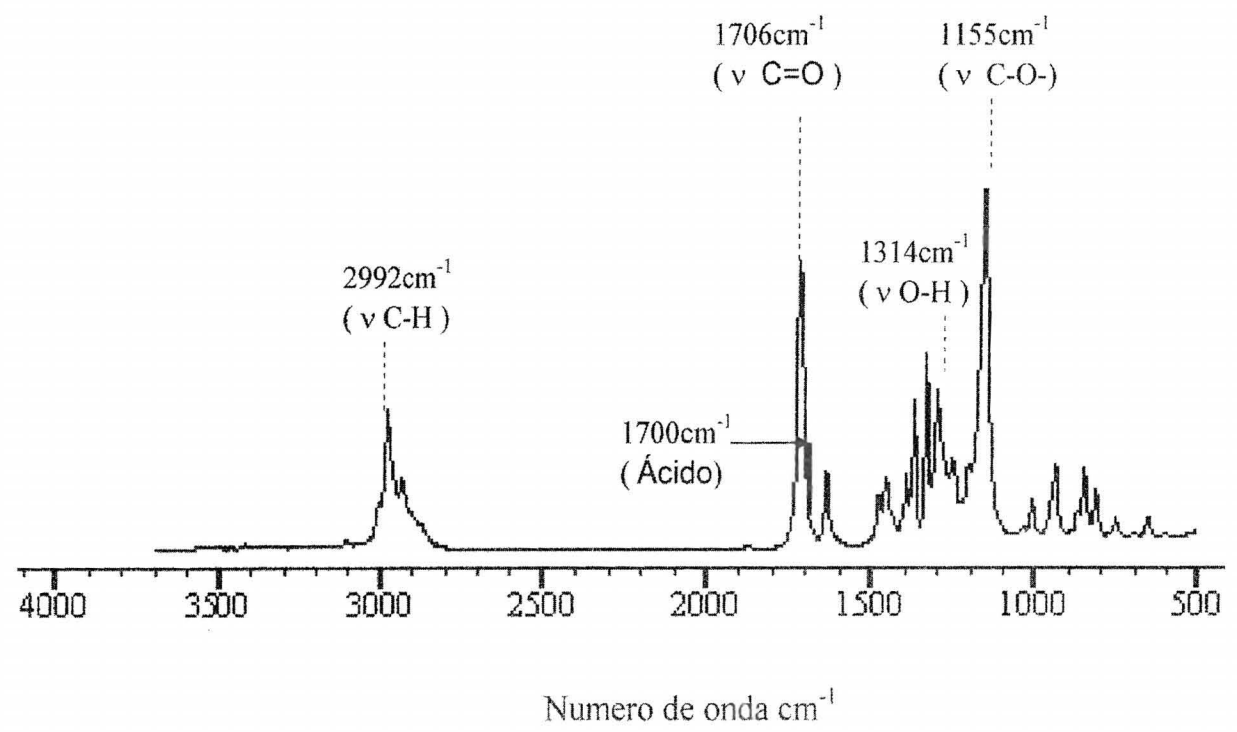


Figura. 22 Espectroscopia de infrarrojo para la resina TP.

• **Inserción química por reacción de esterificación.**

Este es el segundo método de coloración que se presenta en esta tesis, y al igual que el anterior su objetivo esta en desarrollar una resina mucho mas resistente a los fenómenos físicos.

Este método se basa en la peculiaridad que tiene el cromóforo como un compuesto que mantiene a un grupo carboxilo reactivo.

En el siguiente diagrama se puede observar el esquema de reacción.

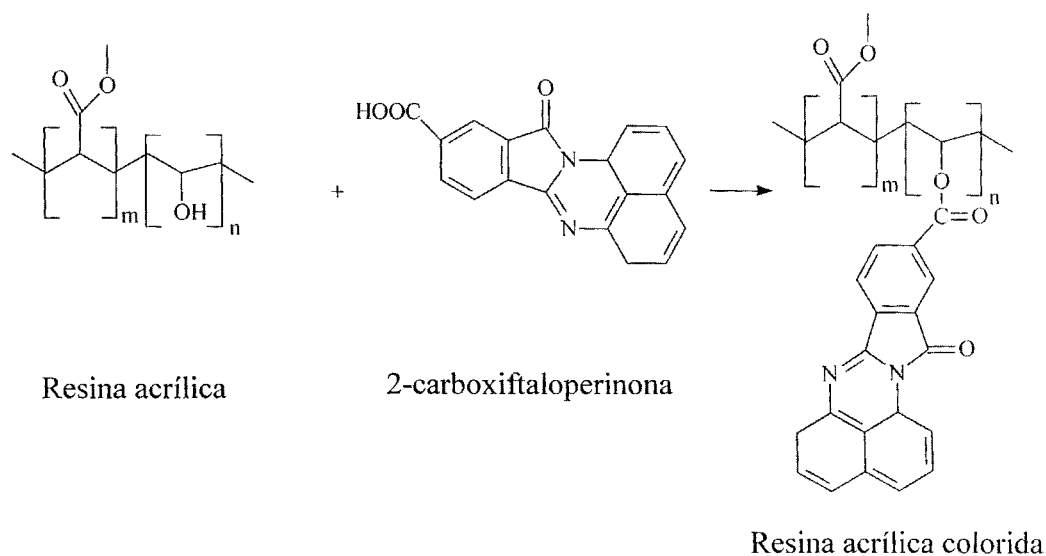


Figura. 23 Esquema de reacción de esterificación.

CAPITULO 3

Este esquema permite observar el método de unión que tiene el grupo carboxilo con el grupo hidroxilo de la resina, en presencia de un exceso de OH

Desarrollo

Se hizo reaccionar el cromóforo con el monómero mediante un proceso que es tecnología privada.

3.4 Caracterización de las Resinas acrílicas

Espectroscopia de Infrarrojo

Haciendo una comparación de entre los espectros de infrarrojo de la resina acrílica sin cromóforo y de la resina colorida, podemos concluir satisfactoriamente que existe una inserción por parte del cromóforo a la resina, El espectro de la resina colorida muestra las señales características de la resina acrílica y la señales esperadas de la estructura del cromóforo, ¡Vea la figura 24 Se observan las señales en aproximadamente 1735 cm^{-1} atribuible al enlace ester de la molécula, una absorción en 1605 cm^{-1} atribuible al enlace C=N del cromóforo, una absorción en 1525 cm^{-1} atribuible a los anillos heterocíclicos una absorción en 1420 cm^{-1} atribuible al enlace C-N, y una señal muy importe que aparecía en el espectro de la resina incolora perteneciente al grupo hidroxilo, en este espectro desaparece. En base a los resultados el modelo propuesto, se tiene una gran aproximación a la prueba, y las señales que no son interpretadas se deben en gran medida a las impurezas del producto o a la presencia de los catalizadores.

Espectroscopia de UV

La prueba que se desarrollo puede observarse en la figura 25. En esta prueba el espectro del polímero cambia en una pequeña medida con respecto a la de la resina colorida, este sigue presentando un máximo absorbancia para 475 nm de longitud de onda, solo que ahora la intensidad del color que presenta el cromóforo disminuye. Esta prueba no es lo suficientemente fuerte para indicar un cambio de color debido a la inserción, puesto que el cromóforo que no reacciona sigue tiñendo la base polimérica.

Propiedades ópticas de la resina colorida

Como ya antes se ha mencionado, la parte de propiedades ópticas es uno de los estudios que tiene como fin esta tesis, y dentro de estas el color es una de las más importantes.

Enseguida se presenta el diagrama de abs. Vs. concentración, y del cual se obtuvo el coeficiente de extinción.

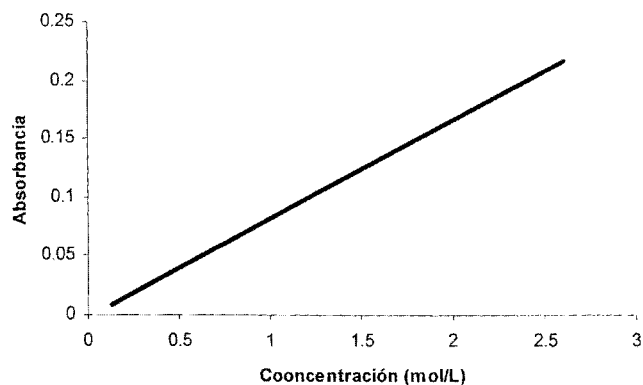


Figura. 24 Colorimetría de la resina de la resina colorida.

El coeficiente de extinción para el cromóforo 2-Carboxiftaloperinona es de **1190**

Se obtuvo que el coeficiente de extinción que presenta la resina está ligeramente por arriba del que presenta el cromóforo y la resina TP

Rendimiento

Se utilizó 0.3% mol de cromóforo para hacerlo reaccionar con el monómero. La resina presentó un color rojo más intenso como puede observarse en la Fotografía del apéndice.

Con base en comparaciones visuales con el método Munsell. La resina está representada como un color **5R6/14**. Esta al igual que la anterior puede tener un porcentaje de error puesto que se trata de comparaciones visuales.

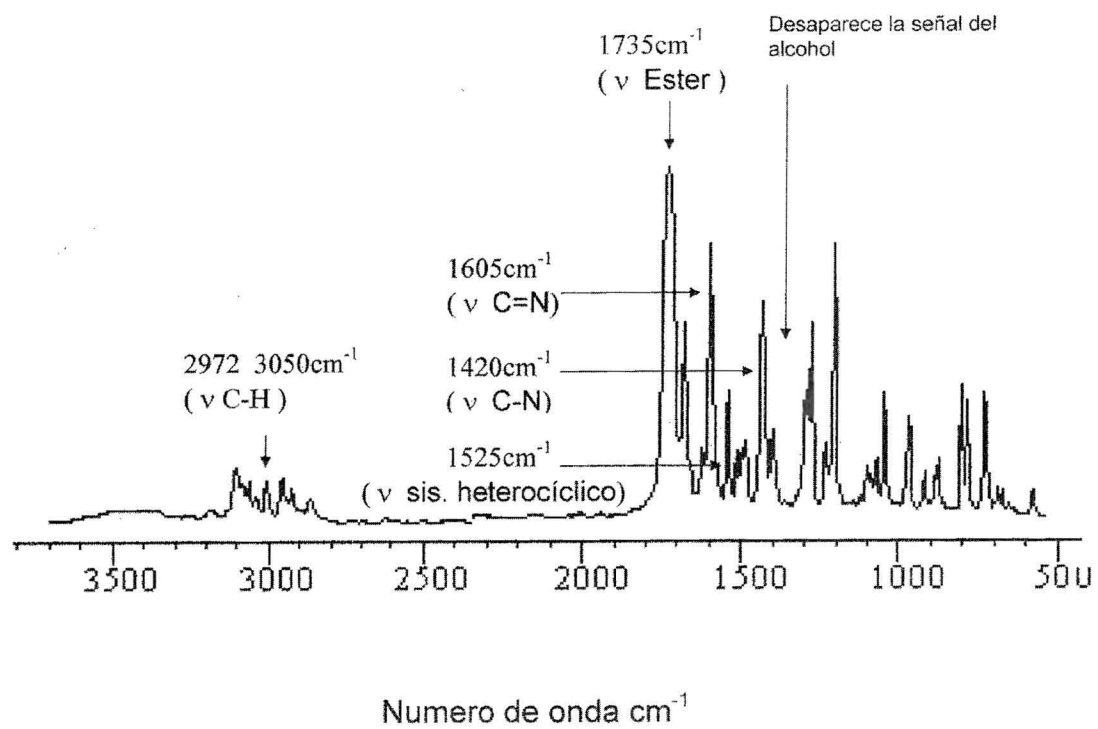


Figura.25 Espectro de infrarrojo de la resina colorida.

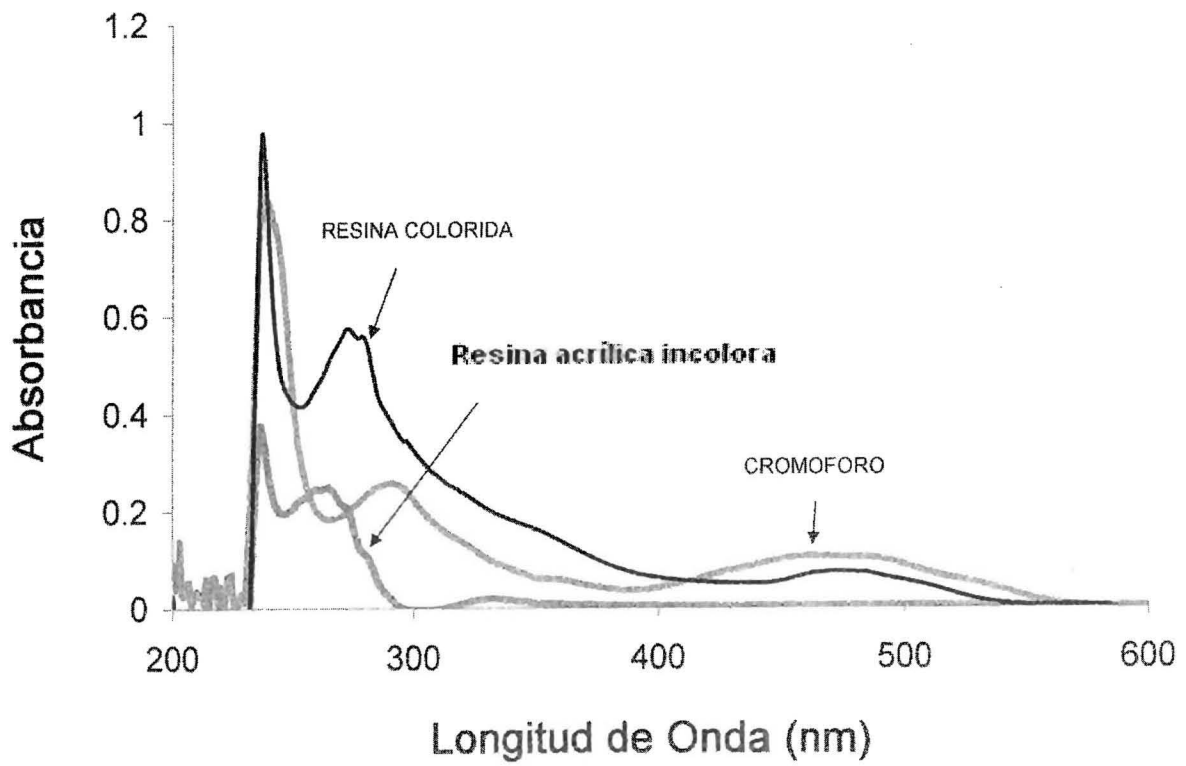


Figura.26 Espectros de absorbancia de UV-VIS de las Resinas y del Cromóforo.

Cinéticas de Polimerización

El estudio en esta parte es solo para comparar la velocidad de reacción de la resina con la polimerización del Metilmetacrilato.

En base a la Fig. 27. Se observa que la polimerización de la resina acrílica incolora (que no tiene cromóforo) es mucho mas rápida, esto se debe en gran medida al rápido reordenamiento de las estructuras de los oligómeros cuando se tiene un solo monómero, y a diferencia del copolímero que tiene la presencia del cromóforo, este ultimo hace mas grande el tamaño de las moléculas en un mismo tiempo y con esto mas difícil el arreglo de estructuras, cada ves mas grandes en volumen con mas impedimentos estéricos y mas lenta la velocidad de reacción.

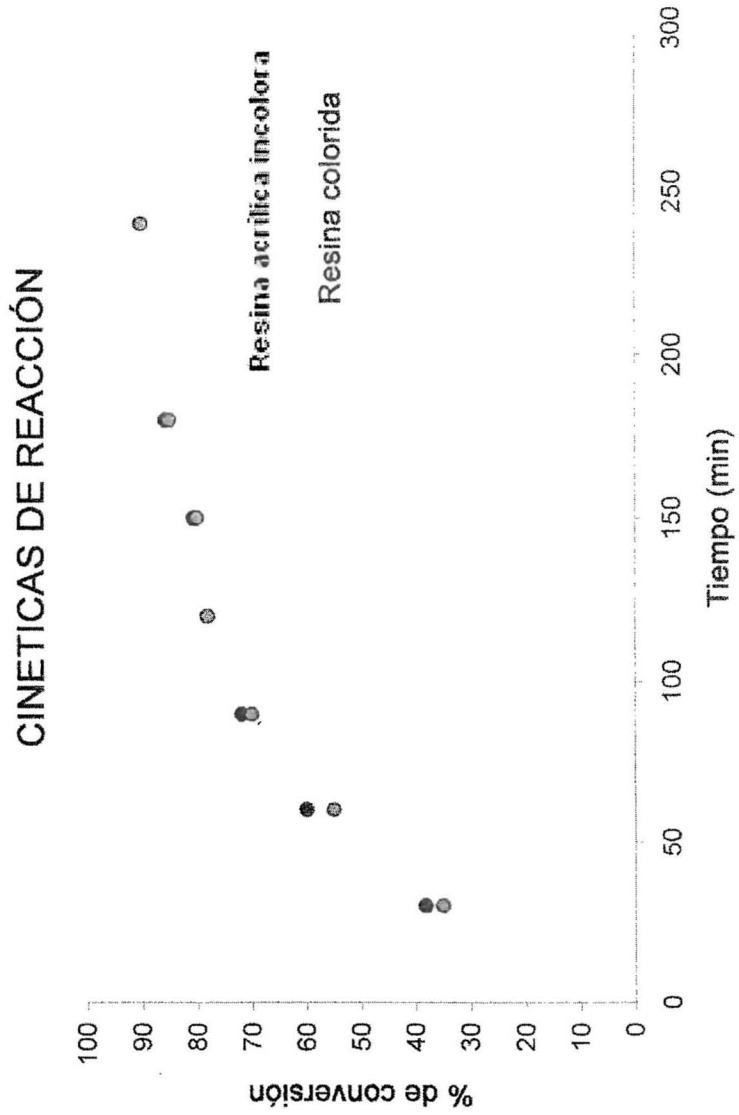


Figura. 27 Cinéticas de reacción de polimerización y copolimerización.

Pruebas de Resistencia Física

Estas pruebas son hechas a las resinas que ya contaron con una reacción adicional que les dio la propiedad de poliuretanos, esta reacción no será aquí documentada, puesto que se trata de una reacción propiedad de Comex. Por lo que solo haré referencia a los resultados que tuvo esta resina en su último estudio. Siendo esto adicional al objetivo en esta tesis.

Adhesión

La prueba de adhesión se realizo con 4 muestras, un original y 3 testigos para el copolímero e igual para el polímero y el resultado fue para todas la misma, una clasificación **5B**. Vea Fig. 28

Classification of Adhesion Test Results



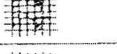

Classification	Surface of cross-cut area from which flaking has occurred. (Example for 5B parallel cuts)
5B	None
4E	
3B	
2B	
1B	
0B	Greater than 65%

FIG. 1 Classification of Adhesion Test Results

Figura. 28 Tabla de comparaciones de la prueba de adhesión.

Es decir que se obtuvo una excelente adhesión por no presentar craqueladuras o desprendimientos.

Impacto

Se desarrollo la prueba para 5 muestras testigo para cada una de las resinas, y el resultado promedio fue de una escala de 40 pulgadas para el barniz sin color, y para el colorido a base de inserción de 39 pulgadas.

Esta grado en la escala es el máximo valor que soporto el material cuando se le dejo caer una pesa estándar de 4lb de peso a la altura del grado obtenido en la escala.

Se puede observar la presencia de mayor rigidez en el barniz colorido, seto se debe principalmente a la rigidez del material por la presencia del cromóforo.

Abrasión

Se desarrollo la prueba para 3 muestras, los resultados promedio fueron los mismos para ambos casos, es decir se obtuvo el mismo resultado de desgaste para un barniz sin color (barniz tipo poliuretano de Comex) que para nuestro barniz.

Dureza

Esta prueba se llevo a cabo a las 24 horas de la aplicación y a los 7 días y los resultados fueron los siguientes. Para 24 horas la película tiene una resistencia de

CAPITULO 3

HB y para los 7 días llego a 3H. Esto muestra que a la semana de aplicación llega a su dureza promedio.

Estos resultados son los máximos que permite el material, antes de ser rayado por el lápiz del grado mencionado.

Deformación

Se realizaron 3 muestras testigo de esta prueba para las dos resinas y en ambos casos el resultado fue el mismo, todas permanecieron en la lámina sin deformación ni quebramiento.

3.5 Resultados Generales

El cromóforo 2-carboxifitaloperinona es sintetizado mediante los métodos de: síntesis a baja temperatura y síntesis en reflujo de ácido acético glacial.

La técnica de síntesis de cromóforos a baja temperatura es el resultado de anteriores investigaciones en donde ya se ha demostrado su fácil desarrollo y gran eficiencia, pero presenta la desventaja de utilizar como catalizador a un compuesto toxico (Piridina).

La técnica de síntesis de cromóforos en reflujo con ácido acético glacial presento un buen rendimiento y un sencillo procedimiento, y gracias a la naturaleza del cromóforo se pudo sintetizar sin ningún problema.

El producto llamado 2-Carboxifitaloperinona resulto atractivamente colorido y presento una gran conversión de reacción.

La estructura del cromóforo 2-Carboxifitaloperinona por no contar con dobles enlaces resulto atractiva para ser sintetizada por ambos métodos. Sin presentar el riesgo que corren los compuestos Maleibenzimidazol y Maleiperinona.

CAPITULO 3

La temperatura de fusión que presenta la 2-carboxifitaloperinona permite la incorporación de esta en resinas que necesitan de elevadas temperaturas para su polimerización, sin esta sufrir daños.

El complejo de transferencia de carga que presenta el cromóforo 2-carboxifitaloperinona y que es responsable del color de esta, no se ve amenazado por una inserción química en resinas acrílicas.

Las pruebas de coloración del cromóforo 2-Carboxifitaloperinona obtuvieron gran poder de coloración a muy bajas concentraciones, lo que hace muy atractivo estética y económicamente a este cromóforo.

En la mezcla física se puede contar con enlaces de puente de hidrogeno entre los grupos carboxilo e hidroxilo, creando así una unión dentro de estas especies, y que no se vean amenazadas por el fenómeno físico de la migración.

El resultado de las pruebas de caracterización demostraron que si es posible la inserción de cromóforos a cadenas poliméricas dándole un color inherente al polímero.

Los resultados de las pruebas de UV y el color que presentaron las resinas coloridas, hace una fuerte aseveración del propósito de esta tesis, se demuestra que gracias a la síntesis de cromóforos como 2-carboxifitaloperinona es posible modificar las propiedades ópticas de una resina acrílica.

CAPITULO 3

Los resultados de las pruebas de resistencia física demostraron que la resina desarrollada tanto para la coloración física de los cromóforos como la del copolímero esta dentro del nivel de resistencia de las producidas ya comercialmente.

Es posible obtener materiales poliméricos intrínsecamente coloridos mediante la copolimerización en disolución. Estos materiales son atractivos para aplicaciones tradicionales, en las industrias cosméticas, textiles y de alimentos.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos del desarrollo de síntesis de 2-Carboxiftaloperinona permiten ver, que la reacción se puede llevar a cabo mediante dos metodologías diferentes sin alterar las características del producto, así como también se puede observar que el producto obtenido presenta un excelente color.

Las pruebas de coloración arrojaron excelentes resultados en el rendimiento de la coloración y una excelente tonalidad, además de obtener una coloración con poco degradamiento y sin sufrir modificaciones en su estructura molecular gracias a los enlaces tipo puente de hidrogeno que presentan.

Se puede afirmar que es posible insertar químicamente grupos cromóforos bajo las condiciones de reacción por esterificación empleada para desarrollo de resinas de alto grado de color.

Se obtuvieron excelentes resultados en la modificación de las propiedades ópticas de resinas acrílicas por el uso de nuevos cromóforos tipo Carboxiftaloperinona así como también por el uso de nuevas técnicas de coloración que desafían el fenómeno físico de la migración.

CONCLUSIONES

Para finalizar este estudio permitió evaluar la viabilidad del enfoque y sienta las bases para su extensión hacia la modificación de las propiedades ópticas de otros copolímeros y para la utilización de nuevos cromóforos obtenidos tipo Carboxifaloperinona utilizando el método de síntesis a reflujo de ácido acético glacial.

REFERENCIAS

LISTA DE REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

1. Allyn, Gerould, 1997, Acrylic Resins, Willard H Madison.
2. Allen, G. A., Kuhn H.H., 1970, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers.
3. Angulo, José Luis, Caracterización Fisicoquímica de los polímeros, Limusa.
4. Arcelus de Diego, Maria soledad, 1990, Análisis de las estructuras moleculares en barnices envejecidos. Tesis de licenciatura, Escuela Nacional de Restauración y conservación.
5. Bentley, J. 1999, Química y Tecnología de Pinturas y Revestimientos. A. Vicente Ediciones, 1ra Edición.
6. Blanco, A y Villegas. Tecnología de Pinturas y Recubrimientos Orgánicos.
7. Brandup, Polymer Hand book.
8. Bykov A.N, 1967, Transactions of Higher Education Institutions, Chemistry and Chemical Technology Series
9. Federation, Series, Coatings Technology, unit Four, Modern Varnishes Technology.
10. Gordon P.F., Gregory P., 1983, Organic Chemistry in Colour, Springer-Verlag, Berlin.

REFERENCIAS

11. Granados S., 2001, Nuevos enfoques sintéticos para la obtención de estructuras heterocíclicas tipo 1,2-benzotriazol. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
12. Gregory, Meter. 1998, Colorants for High Technology, Lizhuoshu & Hujiazhen.
13. Hecht, Eugene, 2000, Óptica, Addison Wesley Iberoamericana.
14. Herbst, W.; & Hunger, K. Industrial Organic Pigments, 2 ed. VCH a Wiley Company, Germany, 1997
15. IUPAC nomenclature of organic chemistry sections A & B 4th edition; 1979
16. Jaffé, J.; & Orchin M. Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. John Wiley & Sons publisher, USA, 1965
17. Johnston, M Ruth. New York, Color Theory, Kollmorgen Corporation.
18. Lakowicz, J. Principles of Luminiscence Spectroscopy, 2nd ed. Plenum Press, New York 1999
19. Levison, Henry. (1990) Norwood Ohio. Permanent Pigments, Pigmentation of Artist's colors Inc.
20. Likhatchev D., Granados-Fócil S., Gaviño R., Canseco M., y Alexandrova L., 1999, High Performance Polymers.
21. Likhatchev, D.; Granados, S.; & Alexandrova, L. High Performance Polymer, 1999
22. Morgans, W M. (1999) New York, Outlines of Paint Technology, Halsted Press, Third edition.

REFERENCIAS

23. Normas ASTM D3359
24. Perry, Manual del Ingeniero Químico
25. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; & Affolter, C. Structure Determination of Organic Compounds, Tables of spectral data. 3th ed. Springer-Verlag, Berlin, 2000
26. Qian, X., & Zhu, K., 1989, Dyes Pigments.
27. Rejón G. & García Andrés. México, Introducción a la reología de los polímeros.
28. Sanchez, Luis. Mexico, Pigmentos luminiscentes.
29. Smallwood, M. Ian, 1996, London. Hand book of Organic, Solvents Properties, Arnold Editions.
30. The Merk Index.
31. Voedison, W Robert. Chicago Illinois, Luminescent Pigments Organic, Lawter Chemicals Inc.
32. Van Deusen R.L., Goins O.K., Sicree A.J, 1966, Amer. Chem. Soc. Div. Polymer. Chem. Preprints.
33. Williams B., 1968, New York, Polymer Science and Engineering, John Wiley & sons.

FIGURAS

LISTA DE FIGURAS

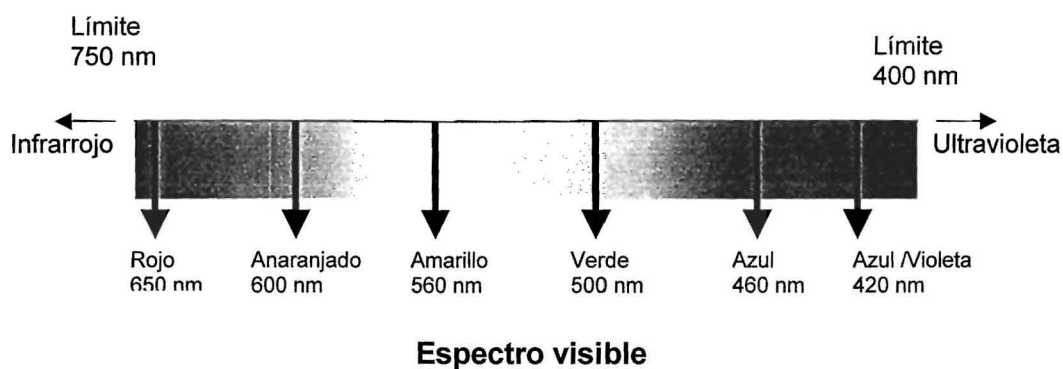
- 1 Esquema general de la clasificación de los pigmentos
- 2 Tabla de las especificaciones generales de los reactivos
- 3 Tabla de especificaciones de disolventes.
- 4 Catalizadores
- 5 Reacción de síntesis de 2-Carboxiftaloperinona a baja temperatura
- 6 Diagrama de reacción de 2-Carboxiftaloperinona
- 7 Diagrama de reacción para la obtención de la resina acrílica
- 8 Esquema general de caracterización
- 9 Esquema de reacción de síntesis de 2-Carboxiftaloperinona y un compuesto intermediario
- 10 Espectro de infrarrojo de 2-Carboxiftaloperinona obtenida mediante el método de síntesis a baja temperatura
- 11 Espectro de infrarrojo de 2-Carboxiftaloperinona obtenida mediante el método de síntesis en reflujo con ácido acético glacial.
- 12 Coeficiente de extinción de 2-Carboxiftaloperinona.
- 13 Espectro de absorción de UV-VIS de 2-Carboxiftaloperinona.
- 14 Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C de 2-Carboxiftaloperinona.
- 15 Termogravimetría de 2-Carboxiftaloperinona.
- 16 Producto de la polimerización

FIGURAS

- 17 Espectroscopia de infrarrojo de la resina acrílica sin cromóforo.
- 18 Termogravimetría de la resina acrílica.
- 19 Calorimetría diferencial de barrido de la resina
- 20 Esquemas del modelo de enlace por puente de hidrogeno.
- 21 Coeficiente de extinción de la resina de TP.
- 22 Espectroscopia de infrarrojo para la resina TP.
- 23 Esquema de reacción de esterificación.
- 24 Colorimetría de la resina de la resina colorida.
- 25 Espectro de infrarrojo de la resina colorida.
- 26 Espectros de absorbancia de UV-VIS de las Resinas y del Cromóforo.
- 27 Cinéticas de reacción de polimerización y copolimerización.
- 28 Tabla de comparaciones de la prueba de adhesión.

APÉNDICE

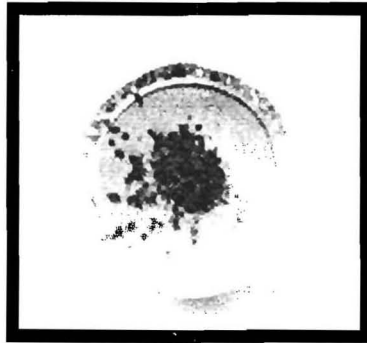
El color es físicamente el resultado de un fenómeno sensitivo dada la activación de la retina del ojo por vibraciones electromagnéticas, que difieren en su longitud de onda y que nosotros describimos como ondas luminosas, cada longitud de onda produce una específica sensación y a su vez un diferente color.



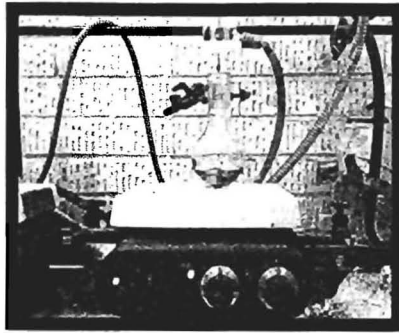
En el anterior diagrama podemos observar los diferentes colores asociados a su longitud de onda, con esto observamos que el color rojo tiene una mayor longitud de onda mientras que el azul/violeta una menor.

Conocer cual es el color resultado, de las sensaciones que produce en nosotros un respectiva longitud de onda es de gran importancia primero para lograr la manipulación de este y para el desarrollo de nuevas técnicas en las ciencias, en el arte y en la industria.

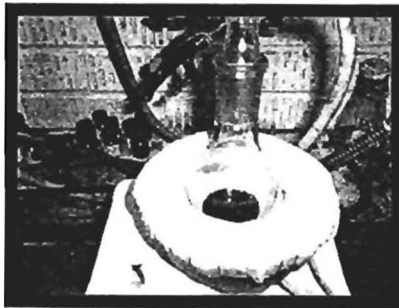
APÉNDICE



2-Carboxiftaloperinona

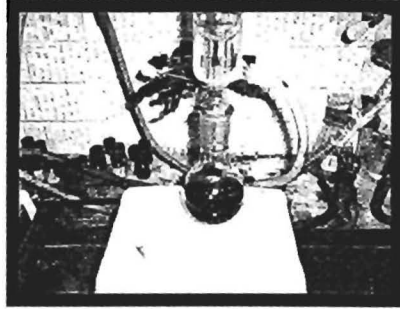


Resina acrílica TP
(Mezcla física)



Resina colorida

APÉNDICE



Resina colorida



Resina TP