



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“SÍNTESIS DE MATERIALES POLIMÉRICOS”**

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES**

**P R E S E N T A:**

**Angélica Cárdenas Alcántara**

**Tutor: Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez  
Instituto de Investigaciones en Materiales**

México D.F.

NOVIEMBRE 2014



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.

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“SÍNTESIS DE MATERIALES POLIMÉRICOS”**

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**Angélica Cárdenas Alcántara**

Tutor: Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez  
Instituto de Investigaciones en Materiales

Asesor Técnico: Juan Roberto Herrera Reséndiz  
AP Resinas Grupo COMEX



En el presente Reporte de Investigación se presenta en el Capítulo I, información sobre la síntesis de poliuretanos termoplásticos elastoméricos que son polímeros en bloque con ciertas propiedades de elasticidad y que por su propiedades pueden ser utilizados en la manufactura de guantes que amortiguen las vibraciones, éste polímero fue sintetizado en las instalaciones del IIM-UNAM.

En el Capítulo II se presenta la caracterización del desempeño de un polímero en emulsión que es utilizada en la industria como ligante en la formulación de pinturas, ésta resina fue desarrollada por el equipo de Investigación del Departamento de Investigación y Desarrollo Base Agua de AP Resinas S. A de C. V., empresa del Grupo COMEX.

Noviembre de 2014

## **IMPORTANTE.**

La información aquí presentada es de carácter estrictamente académico, no debe ser utilizado con fines comerciales o de lucro, debido a que gran parte de ella posee derechos de autor y confidencialidad.

Los datos expuestos en el Capítulo II son propiedad de AP Resinas S. A. de C. V. y del Grupo COMEX.

**ATENTAMENTE.**

Dr. Juan Roberto Herrera Reséndiz  
AP RESINAS S.A de C.V. Grupo COMEX

Noviembre de 2014

## **DEDICATORIA.**

*A esa persona pequeñita que llego para cambiar mi vida, que me ayudó a ver las cosas de manera diferente y que siempre estuvo para apoyarme, aun cuando ella no se percataba de lo que sucedía, a mi hermosa hija Karlita Sophia, la cual es y seguirá siendo el amor de mi vida y el motor para seguir luchando y ser mejor persona día a día.*

*A mi esposo Roberto, por todo el apoyo incondicional brindado en ésta ardua tarea..... Muchas Gracias por creer en mí siempre y por sus palabras de aliento que me ayudaron y dieron fuerzas para seguir adelante y concluir.*

*A mis padres Pedro y Juana, que me apoyaron en todo momento, les doy las gracias por este nuevo logro, Mil Gracias por ayudarme..... me demoré un poco, pero aquí está la promesa.*

*A mis hermanos María, Rigo y Rocío, les agradezco el apoyo incondicional, son para mí un ejemplo a seguir y a mis sobrinos Arturo, Alondra y Paulette, a todos ellos les agradezco las risas, el amor y los días agradables.*

## **AGRADECIMIENTOS.**

El presente trabajo de Reporte de Investigación se realizó en el Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México con el apoyo del CONACYT y en las instalaciones de AP Resinas S.A de C.V., empresa del Grupo COMEX ubicada en San Juan del Río, Querétaro.

Agradezco a la Dra. Mirna R. Estrada Yáñez el apoyo y la dirección de este trabajo, al Dr. Juan Roberto Herrera Reséndiz por todo el apoyo moral e intelectual y la dirección que aportó al proyecto.

Agradezco también al personal del IIM, al Ing. Gerardo Cedillo Valverde, al M en C. Salvador López Morales, al Ing. Miguel Ángel Canseco Martínez y al Ing. Esteban Fregoso Israel por el apoyo brindado en la caracterización de los materiales.

Al personal del Departamento de Servicio Técnico a Clientes (Rogelio, Oly, Adriana, Gerardo, Mauro y Gabriel), Servicio Técnico a Planta de AP Resinas S.A de C.V., por el apoyo proporcionado en la caracterización y escalamiento de los productos, al Director de Innovación de la Dirección de Nuevos Negocios del Grupo COMEX el M. en C. Simón Rosen Rabinovich por apoyar la realización de éste proyecto.

## **INDICE GENERAL**

### **CAPITULO I.**

Polímeros en bloque como apoyo a la salud laboral.

### **CAPITULO II.**

Síntesis del copolímero vinil acetato-vinil decanoato mediante polimerización en emulsión (o/w) con propiedades hidrofóbicas.



# **CAPÍTULO I.**

**POLÍMEROS EN BLOQUE COMO APOYO A LA SALUD LABORAL.**

## INDICE

POLÍMEROS EN BLOQUE PARA COMO APOYO A LA SALUD LABORAL.....	1
INTRODUCCIÓN.....	5
I. ANTECEDENTES.....	7
Síndrome de Mano-Brazo.....	9
II. INVESTIGACIONES EN POLIMEROS CON PROPIEDADES AMORTIGUADORES DE VIBRACIÓN.....	16
I. QUÍMICA DE LOS POLIURETANOS.....	18
II. OBJETIVOS.....	20
OBJETIVO GENERAL.....	20
OBJETIVOS PARTICULARES.....	20
III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	21
REACTIVOS Y EQUIPO.....	21
Equipo.....	21
Materia Prima.....	21
Secado de reactivos.....	21
MECANISMO DE REACCIÓN.....	22
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	23
1. Polimerización en solución.....	23
2. Polimerización en masa.....	25
V. RESULTADOS.....	26
1. Polimerización en solución.....	26
a. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).....	26
b. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	27
c. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).....	32
d. Termogravimetría (TGA).....	34
e. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	38
2. Polimerización en masa.....	42
a. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).....	42
b. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	43
c. Termogravimetría (TGA).....	47
VI. CONCLUSIONES.....	51
VII. REFERENCIAS.....	53

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. FORMACIÓN DE FASES E INTERFASES EN EL POLIURETANO.	5
FIGURA 2. TRANSMISIÓN DE VIBRACIÓN A MANO.	8
FIGURA 3. SÍNDROME DE MANO-BRAZO.	10
FIGURA 4. CARACTERÍSTICAS DE GUANTES PROTECTORES DE VIBRACIÓN.	12
FIGURA 5. VISCOELASTICIDAD DE UN MATERIAL.	14
FIGURA 6. GRUPO URETANO.	18
FIGURA 7. ESTRUCTURA TERCIARIA EN UN POLIURETANO	19
FIGURA 8. PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN.	23
FIGURA 9. REPRESENTACIÓN DE PROCEDIMIENTO EN PLANTA.	24
FIGURA 10. PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN EN MASA.	25
FIGURA 11. REPRESENTACIÓN DE PROCEDIMIENTO EN PLANTA	25
FIGURA 12. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR EN PESO, EN NÚMERO E ÍNDICE DE POLIDISPERSIDAD DE MUESTRAS DE PU SINTETIZADO	27
FIGURA 13. ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DE MUESTRA 1D CON 49% SEGMENTO BLANDO	30
FIGURA 14. ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ DE MUESTRA 1D CON 49% DE SEGMENTO BLANDO	31
FIGURA 15. ESPECTRO DE FT-IR DE LAS MUESTRA DE PU VARIANDO LA CONC. DE SB.	33
FIGURA 16. ANÁLISIS DE TGA DEL PU VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE SB	36
FIGURA 17. ANÁLISIS DE DTA DEL PU VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE SB	37
FIGURA 18. ANÁLISIS DE DSC DE MUESTRAS DE PU CON DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE SB.	40
FIGURA 19. ANÁLISIS DE DSC DE MUESTRAS DE PU VARIANDO LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE CALENTAMIENTO EN LA SOLIDIFICACIÓN	41
FIGURA 20. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR EN PESO, EN NÚMERO E ÍNDICE DE POLIDISPERSIDAD DE MUESTRAS DE PU SINTETIZADO POR POLIMERIZACIÓN EN MASA	43
FIGURA 21 FIGURA 21. ESPECTRO DE $^1\text{H}$ -RMN DE MUESTRA 1M CON 49% SB	45
FIGURA 22. FIGURA 22. ESPECTRO DE $^{13}\text{C}$ -RMN DE MUESTRA 1M CON 49% DE SB.	46

FIGURA 23. ANÁLISIS DE TGA DEL PU VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE SB.	48
FIGURA 24. ANÁLISIS DE DTA DEL PU VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE SB.	49
FIGURA 25. ANÁLISIS DE DSC DE MUESTRAS DE PU CON DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE SB.	49

### *INDICE DE TABLAS*

TABLA 1. TRASTORNOS PRODUCIDOS POR LA TRANSMISIÓN DE VIBRACIONES AL CUERPO	9
TABLA 2. LÍMITES MÁXIMOS DE EXPOSICIÓN EN MANOS A VIBRACIONES	11
TABLA 3. CONCENTRACIÓN DE SEGMENTO DURO Y SEGMENTO BLANDO EN TPU	24
TABLA 4. ANÁLISIS DE PESO MOLECULAR DE LOS PU SINTETIZADOS.	26
TABLA 5. DESPLAZAMIENTO QUÍMICO DE RMN DE $^1\text{H}$	28
TABLA 6. DESPLAZAMIENTO QUÍMICO DE RMN DE $^{13}\text{C}$	28
TABLA 7. INTERVALO DE FRECUENCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DEL PU SINTETIZADO.	32
TABLA 8. INTERVALOS DE TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN DEL POLIURETNO SINTETIZADO, A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE SEGMENTO BLANDO	34
TABLA 9. ANÁLISIS DE PESO MOLECULAR DE LOS PU SINTETIZADOS.	42
TABLA 10. DESPLAZAMIENTO QUÍMICO DE $^1\text{H}$ -RMN DE POLIMERIZACIÓN EN MASA.	43
TABLA 11. DESPLAZAMIENTO QUÍMICO DE $^{13}\text{C}$ -RMN DE POLIMERIZACIÓN EN MASA	44

## INTRODUCCIÓN.

En los últimos años se ha incrementado la aplicación y uso de los Poliuretanos Termoplásticos Elastoméricos (TPUE) en la industria, debido a las ventajas de sus propiedades, y al amplio rango de flexibilidad combinado con dureza, resistencia a la abrasión, al ataque químico, a la intemperie, entre otras.

El uso de los TPUE es actualmente diversificado, en este caso se puede hablar de salud laboral, ya que la síntesis de materiales que amortigüen las vibraciones a las que los trabajadores están expuestos, sobre todo en las extremidades superiores evita la aparición de enfermedades laborales como lo son el Síndrome de Raynoud o el Síndrome de Mano Brazo, que afectan las capacidades físicas.

Los poliuretanos son copolímeros segmentados, con una parte dura formado por el grupo uretano y una suave que es más flexible, ambas forman microestructuras de dos fases, la inmiscibilidad de estos segmentos favorece la separación de microfases [26], la separación de fases afecta las propiedades físicas y mecánicas de los materiales de los PU como su dureza y módulo de elasticidad, resistencia a la abrasión y resistencia al rayado, las vibraciones y la capacidad de atenuación del ruido.

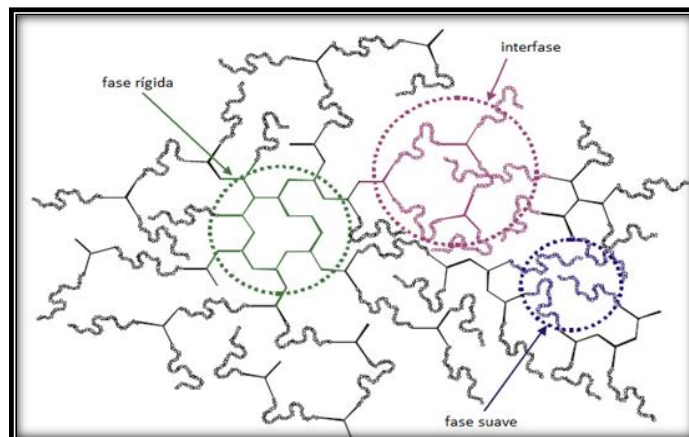


Figura 1. Formación de fases e interfases en el Poliuretano.

El segmento blando en los copolímeros en bloque no solo influye en la elasticidad, sino también contribuyen en las propiedades del material a bajas temperaturas y en la extensibilidad, que también dependen de la estructura y la composición [27].

La Tg (Temperatura de Transición Vítrea) de segmentos blandos es importante para estimar la calidad de la separación de fases, además de que la posibilidad de cristalización influye en las propiedades mecánicas del material final [24].

Los cambios de rigidez son atribuidos al segmento duro, al grado de separación de fases, y a las interacciones moleculares; la cristalización del segmento duro es posible en estado sólido, esto refuerza las propiedades mecánicas del material lo que explica el aumento del módulo, la alta resistencia al rasgado, etc.

## I. ANTECEDENTES.

La salud ocupacional promueve y protege la salud de los trabajadores, ya que en todo lugar de trabajo existe un ambiente físico que rodea a los trabajadores, se ocupa de la búsqueda del máximo bienestar posible en el trabajo, tanto en su correcta realización como en las consecuencias de éste, en todos los planos: físico, mental y social.

Entre el ambiente y las personas se produce una interacción que puede causar daño si se sobrepasan determinados niveles. La seguridad implica el uso de técnicas que permitan eliminar o reducir el riesgo de sufrir lesiones en forma individual o daños materiales en equipos, máquinas, herramientas y locales. Es importante hacer notar que un riesgo se puede hacer evidente también por un daño material, sin haber llegado a afectar personas. A veces ocurren incidentes como la caída de un objeto pesado desde una cierta altura, sin llegar a causar lesiones sólo por el hecho de que la persona se había movido en ese instante. Desde el punto de vista de la seguridad es de mucha utilidad considerar estos incidentes para adoptar medidas preventivas.

Los procesos de trabajo, en general, producen una modificación del ambiente, aumentando factores de riesgo. Los principales factores del ambiente físico que nos interesa conocer son: Ruido, vibraciones, iluminación, condiciones de temperatura (calor-frío), radiaciones [1].

Las vibraciones en el lugar de trabajo están menos esparcidas que el ruido. Se puede definir básicamente como una oscilación mecánica que se transmite al cuerpo humano.

Cuando existen aparatos, máquinas, vehículos, herramientas que utilizan motores, existe riesgo de vibraciones. Un ejemplo son las herramientas manuales con motor, que pueden oscilar desde frecuencias medias a frecuencias muy altas, transmitiendo vibraciones al cuerpo por la zona que entra en contacto, generalmente manos y brazos. También existen grandes aparatos fijos que producen vibraciones y que se transmiten al cuerpo a través del piso. Las máquinas en movimiento oscilan por efecto

del motor y de la irregularidad de la superficie en que se desplazan, transmitiéndose al organismo también de manera global.

Hay cientos de herramientas o equipos que pueden exponer a sus usuarios a las vibraciones. Entre los más comunes se encuentran: Tronzadoras, martillo rompedor/perforador de pavimento, amoladoras de mano, lijadoras, aprietatuercas, esmeriladoras de pie, martillos y cinceles, máquinas cortacésped con motor, remachadoras, recortabordes/recortasetos, estampadoras, tractores, vehículos de combate blindados (tanques), cargadoras, excavadoras, cucharas de arrastre, máquinas forestales, de minas y canteras, carretillas elevadoras, aeronaves, y algunos otros tipos de equipo de uso industrial.

Las personas expuestas de manera constante a vibraciones suelen sufrir problemas de equilibrio. Las vibraciones pueden transmitirse al cuerpo humano como sigue:

1. La transmisión al cuerpo completo ocurren cuando se está apoyado en una superficie vibrante (por ejemplo, cuando se está sentado en un asiento que vibra, de pie sobre un suelo vibrante o recostado sobre una superficie vibrante). Las vibraciones de cuerpo completo se presentan en todas las formas de transporte y cuando se trabaja cerca de maquinaria industrial.
2. La transmisión a las manos (Figura 2) se produce cuando las vibraciones entran en el cuerpo a través de las manos, provenientes de distintos procesos de la industria, la agricultura, la minería y la construcción, en los que se agarran o empujan herramientas o piezas vibrantes con las manos o los dedos.



Figura 2. Transmisión de vibración a mano.



La exposición a las vibraciones transmitidas a las manos puede provocar diversos trastornos.

Entre los diversos trastornos provocados por la transmisión de vibraciones se encuentran los siguientes, de acuerdo a su modo de transmisión:

Tabla 1. Trastornos producidos por la transmisión de vibraciones al cuerpo humano.

<b>MANO- BRAZO</b>	<b>CUERPO COMPLETO</b>
Trastornos vasculares	Alteraciones neuromusculares
Trastornos neurológicos periféricos	Alteraciones cardiovasculares, respiratorias, endócrinas y metabólicas
Trastornos de los huesos y articulaciones	Alteraciones sensoriales y del sistema nervioso central
Trastornos musculares	Molestias lumbares
Alta prevalencia de vacuolas y quistes óseos en las manos y muñecas	Alteración degenerativa primaria de las vértebras y discos intervertebrales
Alteraciones en los nervios de los dedos, como edema perineural, fibrosis y pérdida de fibra	Trastornos periféricos como el Síndrome de Raynaud
Síndrome del Túnel Carpiano	Venas varicosas, hemorroides y varicocele

### **Síndrome de Mano-Brazo.**

El Síndrome de Mano Brazo, HAV (Hand- Arm Vibration por sus siglas en inglés) es una enfermedad de origen laboral que padecen los trabajadores expuestos a las vibraciones transmitidas a las manos o brazos por medio del contacto con maquinaria que en su función requieren de una fuerza oscilatoria, la que se caracteriza por presentar síntomas como alteraciones en los vasos sanguíneos de los dedos que están en contacto con las vibraciones, lo que limita el flujo de sangre a la punta de los dedos, denominado dedo blanco, alteraciones en el sistema musculo-esquelético, alteraciones neurológicas como el síndrome de Túnel Carpiano [12].



Figura 3. Síndrome de Mano-Brazo.

Algunos de los criterios preventivos a tomar en cuenta para la disminución de efectos provocados por la transmisión de las vibraciones son: disminución en el tiempo de exposición a dichas vibraciones, establecer un sistema de rotación de lugares de trabajo, establecer un sistema de pausas durante la jornada laboral, adecuación de los trabajos a las diferencias individuales, intentar, siempre que sea posible, minimizar la intensidad de las vibraciones, reducir las vibraciones entre las piezas de las máquinas y los elementos que vayan a ser transformados o por el funcionamiento de la maquinaria o materiales, y de los motores, alternadores, etc.

También se deben utilizar equipos de protección individual: guantes anti-vibración, zapatos, botas, etc., cuando sea necesario, buscar un diseño ergonómico de las herramientas, adquirir herramientas y equipos de vibración reducida, desfasar o desintonizar las vibraciones, modificando la frecuencia de resonancia por variación de masa o rigidez de partes, usar mandos o controles a distancia o de control remoto, sistema de suspensión de vehículos, en buen estado, soluciones de ingeniería como el uso de equipo que en su estructura posea materiales amortiguadores, entre otras cosas.

La Norma Oficial Mexicana NOM024-STPS-2001, establece los límites máximos permisibles de exposición y las condiciones mínimas de higiene, en los centros de trabajo donde se generen vibraciones que, por sus características y tiempos de exposición, sean capaces de alterar la salud de los trabajadores.

Los niveles de exposición a vibraciones se refieren a la aceleración promedio de las vibraciones, referida al tiempo de exposición del trabajador o personal ocupacionalmente expuesto (POE).

Las vibraciones son movimientos periódicos u oscilatorios de un cuerpo rígido o elástico desde una posición de equilibrio, dichas vibraciones aplicadas en extremidades superiores, son fenómenos físicos que se manifiestan por la transmisión de energía mecánica por vía sólida, en el intervalo de frecuencias desde 8 hasta 1600 Hz, a las extremidades superiores del POE. En la Tabla 2 se observan los Límites Máximos de Exposición en Manos a Vibraciones en Direcciones  $X_h$ ,  $Y_h$  y  $Z_h$ , de acuerdo a la NOM024-STPS-2001.

Tabla 2. Límites Máximos de Exposición en Manos a Vibraciones

<b>Tiempo de exposición diaria a vibraciones (hrs)</b>	<b>Valores cuadráticos medios dominantes de la componente de las aceleraciones de frecuencia ponderada que no deben excederse (<math>a_k</math> en <math>m/s^2</math>)</b>
De 4 a 8	Hasta 4
De 2 a 4	Hasta 6
De 1 a 2	Hasta 8
Menor de 1	Hasta 12

Estudios realizados [1, 12, 16], han mostrado que las vibraciones de baja frecuencia (<50 Hz) se transmiten con poca atenuación a lo largo de la mano y el antebrazo, a frecuencias altas (>50 Hz), la transmisión de vibraciones disminuye progresivamente a medida que aumenta la frecuencia y por encima de 150 a 200 Hz la mayor parte de la energía de vibración se disipa en los tejidos de la mano y los dedos.

La amortiguación de las vibraciones es uno de los criterios preventivos usados en éste problema de salud laboral, por lo que existen en el mercado algunos materiales antivibración utilizados en la producción de guantes de protección personal, alguna de las marcas son: Impacto™ (Canadá), Ergoair™ (EU), Air Bubble™ y Gelfôm®.

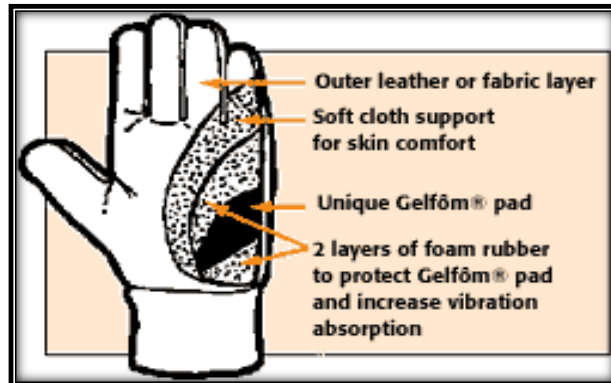


Figura 4. Características de guantes protectores de vibración.

Existen materiales con capacidad de reducir la vibración, que es expresada por valores bajos de la  $\tan \delta$ , que refleja la movilidad de los segmentos de cadenas macromoleculares a determinada Temperatura y el Módulo de Almacenamiento ( $E'$ ) que representa el componente elástico del material [13, 14, 15].

Entre los materiales que poseen estas características antivibración se encuentran algunos metales, polímeros, cerámicas y compositos.

En el amortiguamiento de vibraciones de los materiales intervienen las siguientes características estructurales como los defectos de dislocación, límites de fase, grano e interfases, algunos defectos pueden moverse ligeramente y las superficies pueden deslizarse ligeramente uno respecto al otro y así, disipar energía [2]. Así, la amortiguación depende del material, la frecuencia de la vibración, la viscoelasticidad y también de la temperatura.

Los polímeros proporcionan amortiguamiento de vibraciones debido al comportamiento viscoelástico que presentan, sobre todo los polímeros termoplásticos, entre los que se encuentran el hule natural, politetrafluoroetileno (PTFE), poliuretano (PU), mezclas de polipropileno/ butil-caucho, cloruro de polivinilo/ polietileno clorado/ caucho natural epoxidado, poliimida/poliimididas, polisulfona/polisulfona, nylon 6/ propileno [2].

El mecanismo de antivibración en los polímeros consiste en disminuir la amplitud de la onda de vibración en un determinado tiempo [3], en lo que intervienen las

características estructurales mencionadas anteriormente. Además de las propiedades físicas y químicas características de los polímeros, que permiten la absorción de parte de la energía mecánica de vibración, disipada como energía calorífica por fricción entre las moléculas, ésta energía se traduce en el movimiento de cadenas. Es decir, entre mayor sea la movilidad de dichas cadenas, la disipación de calor será mayor y por lo tanto, también el amortiguamiento será beneficiado [4].

Las enfermedades de tipo laboral afectan a las dos partes, es decir, a la empresa, porque se traduce en pérdida de horas de producción, gastos médicos y por lo tanto, en pérdida monetaria, y por el otro lado, a los trabajadores, ya que su salud se ve quebrantada.

En base a lo anterior y a las investigaciones que se han realizado, se sabe que existen ciertos criterios preventivos para evitar, en este caso, el Síndrome de Mano-Brazo producido por la transmisión de vibraciones a los miembros superiores de los trabajadores que están en contacto con maquinaria y equipos que requieren de energía mecánica oscilatoria para funcionar.

En la síntesis de guantes que amortigüen las vibraciones a las que está expuesto el trabajador, se han tomado en cuenta a los polímeros, que poseen comportamiento viscoelástico, es decir, el cuerpo sobre el que se aplica el esfuerzo recupera parte de la deformación aplicada, ya que este comportamiento es difícil de visualizar, se emplean modelos mecánicos para su representación. En estos modelos se representa el comportamiento viscoso como un fluido de Newton con un pistón trabajando en un cilindro, mientras que el comportamiento elástico se representa como un sólido de Hooke, basados en el modelo de Maxwell y Kelvin. El pistón representa la energía almacenada en el cuerpo, y el muelle la energía liberada en forma de calor.

Las medidas dinámicas y oscilatorias se utilizan para caracterizar las propiedades viscosas y elásticas de los materiales, la deformación aplicada varía sinusoidalmente, mientras que el esfuerzo varía con la misma frecuencia, pero representando un desfase  $\delta$  con respecto a la deformación.

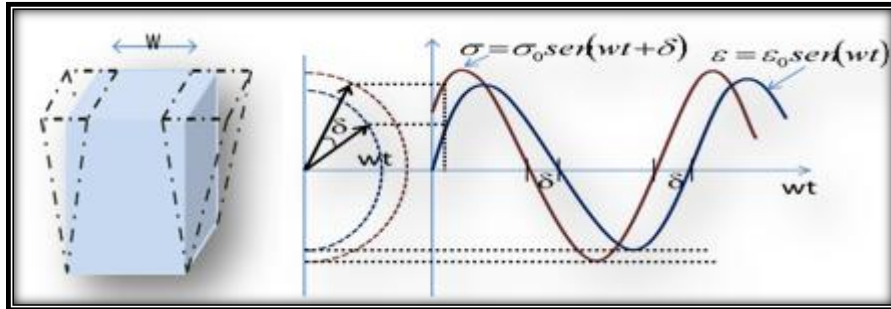


Figura 5. Viscoelasticidad de un material.

Por lo que tenemos:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 \sin(\omega t) \text{ y } \sigma = \sigma^0 \sin(\omega t + \delta)$$

Donde

$\varepsilon$  es la deformación que sufre el material

$\sigma$  es el esfuerzo aplicado al material que sufre una deformación

Por lo tanto

$$\sigma = \varepsilon^0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad \text{Ecn. (1)}$$

$$\text{y } \sigma = \sigma^0 [\cos(\delta) \sin(\omega t) + \sin(\delta) \cos(\omega t)] \quad \text{Ecn (2)}$$

Definiendo el Módulo elástico como  $G'$  y al módulo de viscosidad  $G''$

$$G' = \frac{\sigma^0}{\varepsilon^0} \cos(\delta) \quad \text{Ecn (3)}$$

$$\text{y } G'' = \frac{\sigma^0}{\varepsilon^0} \sin(\delta) \quad \text{Ecn (4)}$$

Así, el módulo de almacenamiento es el cociente entre el esfuerzo que está en fase con la deformación. El módulo de pérdidas es el cociente entre el esfuerzo que está desfasado  $\pi/2$  con la deformación.

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{Ecn (5)}$$

Donde  $\delta$  representa el desfase existente entre la deformación y el esfuerzo, siendo un parámetro indicativo de la relación entre la energía disipada y la almacenada por el material y de la viscosidad del mismo.

Los Poliuretanos Termoplásticos Elastoméricos (TPUE, Thermoplastic Polyurethane Elastomer por sus siglas en inglés) es un grupo importante de los poliuretanos elastoméricos, y son materiales que presentan amortiguación de vibración, ya que se trata de un copolímero en bloques, que tiene un segmento amorfo que es el responsable de la flexibilidad del material y un segmento duro que refuerza los segmentos blando y da estabilidad dimensional al material.

## II. INVESTIGACIONES EN POLIMEROS CON PROPIEDADES AMORTIGUADORES DE VIBRACIÓN.

La creación de polímeros con propiedades antivibratorias puede ser a partir del uso de materiales específicos como rellenos (partículas inorgánicas) en mezclas, que limita el movimiento de las cadenas y por tanto los valores de amortiguamiento, esto como consecuencia de la disminución del volumen libre, sin embargo el aumento de la fricción interna entre las cadenas poliméricas y el relleno aumenta la habilidad de amortiguamiento, esto se observa en el copolímero formado por poliuretano y poli(etilmetacrilato) con un relleno de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) como lo publica Trakulsujaritchok en el 2006 [17]. Un aspecto importante es la forma del relleno, ya según Nugay (1997) [18] y Yamada (1999) [19], utilizando polibutadieno, policloruro de vinilo, polietileno clorado, caucho natural epoxidado con partículas de arcilla, sílica, carbón negro, grafito, micas y wallastonitas, señalan que dependiendo de eso, existirá mayor interacción entre la partícula y la matriz polimérica.

Por otra parte, la formación de copolímeros amplía el intervalo de  $T_g$  (temperatura de transición vítrea), la cual es mayor cuando se trata de copolímeros heterogéneos que presentan una mejor disipación de energía, como lo explica Chu en 2004 [20] trabajando con un copolímero de acetato de vinilo y acrilato de n-butilo.

La formación de Redes Interpenetrantes en polímeros amplía el intervalo de transición vítrea por la densidad de entrecruzamiento que hay en el polímero, lo que se traduce en una mejor morfología del material polimérico y estabilidad en las microfases, sin embargo la movilidad de las cadenas disminuye como lo comenta Trakulsujartchok en 2006 [17] con la reacción entre un poliuretano y el polimetacrilato.

Con lo anterior podemos decir que en el amortiguamiento de la vibración existen materiales que poseen mejores propiedades antivibración, entre los que se encuentran los TPUEs y los copolímeros con redes interpenetrantes, que en años recientes se han estudiado sus propiedades mecánicas cuando se han sintetizado con



diferentes aceites. Larock (2000, 2001, 2002) [9, 10, 7] en diversas publicaciones ha encontrado que utilizando copolímeros como divinilbenceno-estireno, norbornadieno-estireno, dicitripentadieno-estireno (DVB-ST, NBD-ST, DCP-ST) sintetizado a partir de una copolimerización catiónica con aceite de pescado y aceite de soya, el DVB-ST es el que presenta mejores propiedades amortiguadoras en comparación con los otros copolímeros trabajados.

El uso de aceites en la síntesis de TPUEs ha sido reportado, con lo que se muestra que la composición y la relación de los grupos funcionales NCO/OH de los segmentos del PU afectan la estructura, organización y flexibilidad del polímero, además de la morfología y propiedades mecánicas. Estos poliuretanos presentan características de flexibilidad, debido a la presencia de cadenas largas de ácidos grasos en su estructura, y gran resistencia a la abrasión como lo informa Valero en 2008 [6] con el uso de aceite de Higuera, Cabrera y col en 2007 [22], Prashantha et, al en 2001 [21], entre otros.

Sin embargo, y tomando en cuenta las publicaciones y estudios existentes en el área, se requiere sintetizar un material que posea una densidad de entrecruzamiento menor a  $1 \times 10^3$  mol/m<sup>3</sup>, con valores mayores a 0.3 para la tangente  $\delta$ , resistencia a la abrasión, que posea una Tg menor a la temperatura ambiente, para que el material se comporte como elastómero y disipe la mayor parte de la energía a temperatura ambiente, entre otras características, que son de vital importancia en la aplicación de estos materiales al manufacturar equipo de protección personal, es decir, guantes que minimicen la vibración a la que está expuesto el trabajador.

En los últimos años se ha incrementado la aplicación y uso de los Poliuretanos Termoplásticos Elastoméricos (TPUE) en la industria, debido a las ventajas de sus propiedades, y al amplio rango de flexibilidad combinado con dureza, resistencia a la abrasión, al ataque químico, resistencia al ataque de ácidos, resistencia a la intemperie, entre otras [28].

## I. QUÍMICA DE LOS POLIURETANOS.

El poliuretano se caracteriza por tener en su estructura a un grupo Uretano producto de la reacción de policondensación de un isocianato, extensor de cadena y un macrodiol.

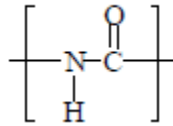
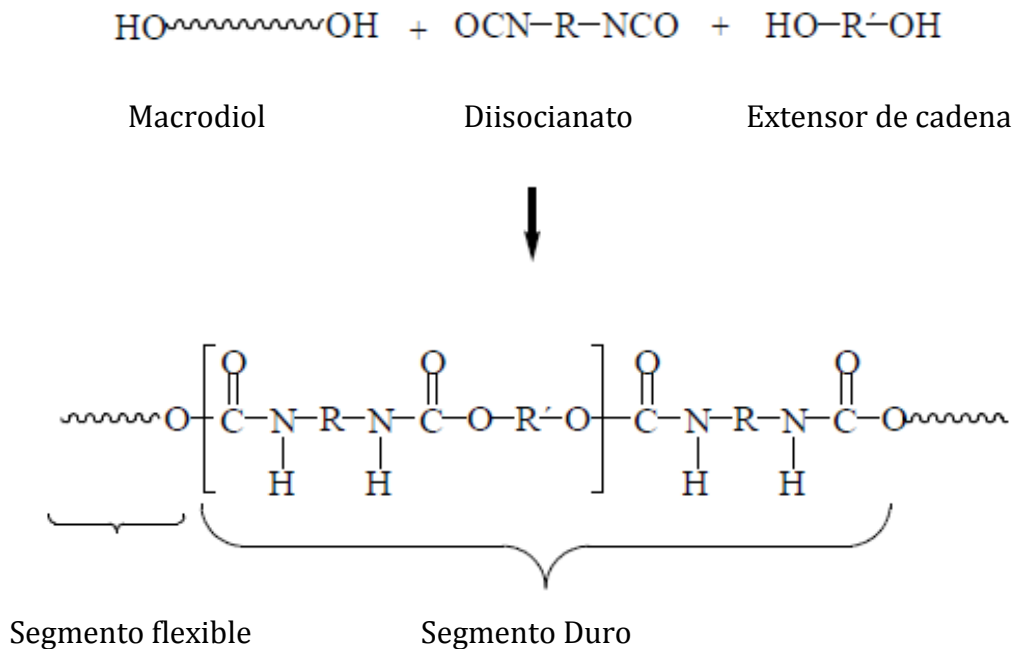


Figura 6. Grupo uretano.

El macridol de alto peso molecular constituye el segmento flexible, mientras que el isocianato y el extensor de cadena en conjunto constituyen el segmento duro, debido a que poseen una estructura segmentada, pueden considerarse copolímeros en bloque.



Los poliuretanos están constituidos por estructuras primarias, secundarias y terciarias. Las estructuras primarias están integradas por los grupos uretanos formados en la reacción, las estructuras secundarias se forman por la asociación de segmentos duros

debido a la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo  $-C = O$  y el grupo uretano  $-NHC = O$  cadenas cercanas de Segmento Duro, debido a esto existirán zonas que tengan una mejor organización que otras, dependiendo de la distancia entre los segmentos duros del polímero.

En la estructura terciaria se observan zonas ricas en segmento flexible que (fase suave) y otras zonas ricas en segmento duro (fase rígida) que dependiendo de su acomodo, poseerán una cristalinidad diferente entre sí, la existencia de estas fases le darán al polímero diferentes propiedades tanto de flexibilidad como de dureza.

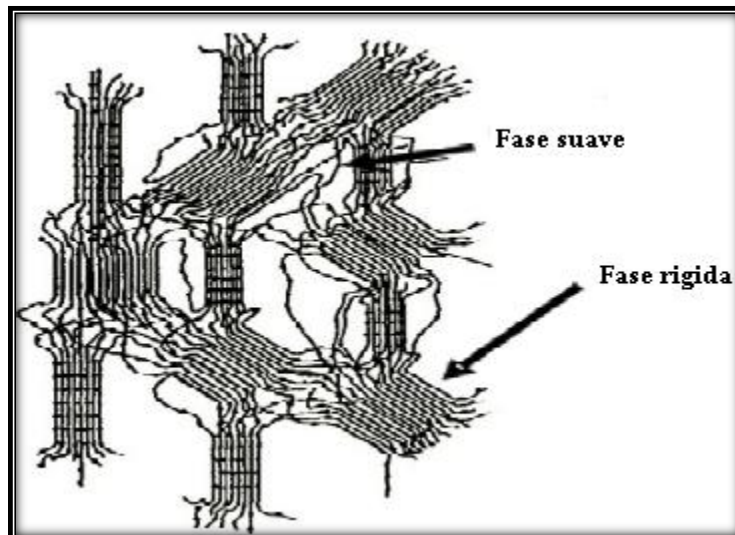


Figura 7. Estructura terciaria en un Poliuretano

## **II. OBJETIVOS.**

### **OBJETIVO GENERAL.**

Síntesis de un polímero constituido por un Segmento Blando y un Segmento Duro.

### **OBJETIVOS PARTICULARES.**

- Establecer las condiciones experimentales para la síntesis del polímero.
- Caracterizar por diferentes técnicas el polímero sintetizado.

### III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

#### REACTIVOS Y EQUIPO.

A continuación se describen las Materias Primas y Equipos empleados en la realización de este trabajo de investigación.

#### Equipo

Reactor de 4 bocas. Debe estar provisto de alimentación de N<sub>2</sub>, vacío, Termopar y agitador magnético y equipado con equipo de destilación a vacío.

Trampa de vacío. Para evitar que la humedad del aire tenga contacto con la solución de síntesis.

#### Materia Prima.

Politetrahidrofurano (PTHF). Poliol de alto peso molecular (2900 Daltons) y cadena lineal, ≥ 98% de pureza, Proveedor Aldrich.

4, 4' Metilen (bis) fenil isocianato (MDI). Isocianato que contiene los isómeros 4,4' y 2, 4 al 97 y 3% respectivamente. Se encuentra en estado sólido al 98% de pureza, Proveedor Aldrich.

1, 4 Butanodiol (BD). Extensor de cadena al > 98% de pureza, Proveedor Aldrich.

N, N' Dimetilacetamida (DMAc). Disolvente usado en la síntesis del polímero, al > 99% de pureza. Proveedor Aldrich.

N, N' Dimetilformamida (DMF). Disolvente usado en el análisis del polímero, al > 99% de pureza. Proveedor Aldrich.

#### Secado de reactivos.

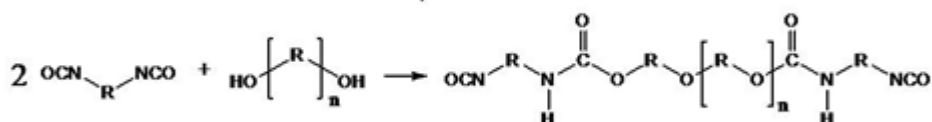
Para la síntesis del poliuretano se siguieron las condiciones del manejo de reactivos.

- El polioli (PTHF) y el isocianato (MDI) se secaron a vacío de 20-25 mmHg por 24 hrs antes de ser usados y se mantuvieron en atmósfera inerte.
- Al extensor de cadena (BD) se evaporó el agua mediante destilación a vacío, adicionando tamices moleculares para absorber la humedad manteniéndose en atmósfera inerte.
- Al disolvente (DMAC) se le adicionaron tamices moleculares y se mantuvieron en atmósfera inerte.

### MECANISMO DE REACCIÓN.

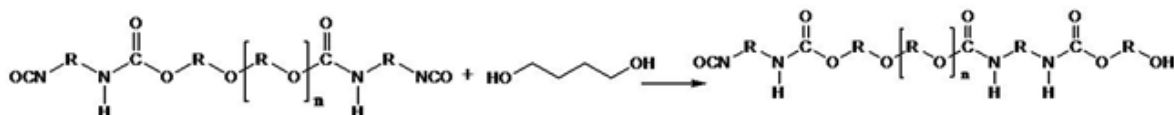
La reacción de condensación general es la siguiente.

#### 1ª ETAPA. Formación del Prepolímero



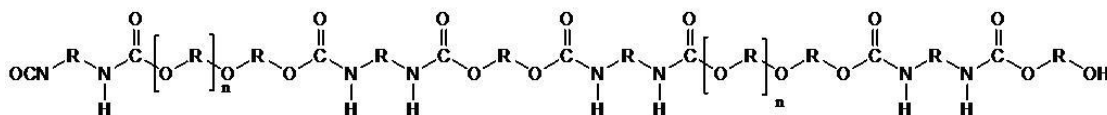
El polioli y el isocianato se mezclan a una temperatura de 60-65°C para llevar a cabo la formación del prepólmero por un tiempo de 2 hrs, en ésta etapa el isocianato reacciona con el OH del diol formando el grupo uretano.

#### 2ª Etapa. Extensión de cadena



En ésta etapa, se adiciona un extensor de cadena que en éste caso es el butanodiol, haciendo que la cadena de polímero sea mayor.

#### Poliuretano



#### IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

##### 1. Polimerización en solución.

En un reactor de 4 bocas, acondicionado con un termopar, alimentación de  $N_{2(g)}$  para preservar una atmósfera inerte, agitación magnética y equipo de destilación a vacío, se coloca la cantidad deseada de PTMG en solución del 25% de DMAc, se calienta a  $45^{\circ}\text{C}$  y se burbujea  $N_{2(g)}$  por 30 min,. En seguida se adiciona gota a gota 2/3 partes de la cantidad total de MDI en solución al 25% en DMAc, se aumenta la temperatura a  $60-65^{\circ}\text{C}$  manteniendo la temperatura por un periodo de 2 hrs, en este intervalo de tiempo, se lleva a cabo la formación del prepolímero.

A continuación, se adiciona el extensor de cadena (BD) en solución al 25% de DMA y se permite reaccionar por 20 minutos.

La cantidad faltante de MDI (1/3) es añadida gota a gota, la temperatura aumenta a  $80-85^{\circ}\text{C}$ . Se mantiene a esa temperatura por 4 hrs para que la cantidad de MDI libre, disminuya hasta 1%.

La solución de polímero en DMA se coloca a presión reducida con el fin de evaporar la mayor cantidad de DMAc. El polímero se coloca en el molde a  $55^{\circ}\text{C}$  por 24 horas, seguido de un tratamiento de  $60^{\circ}\text{C}$  con presión de 20-24 lb/in<sup>2</sup>.

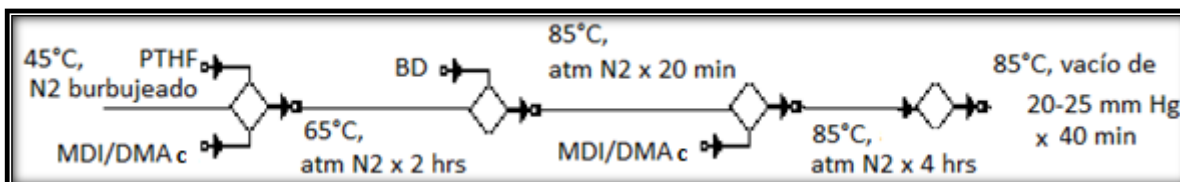


Figura 8. Procedimiento de reacción de polimerización en solución.

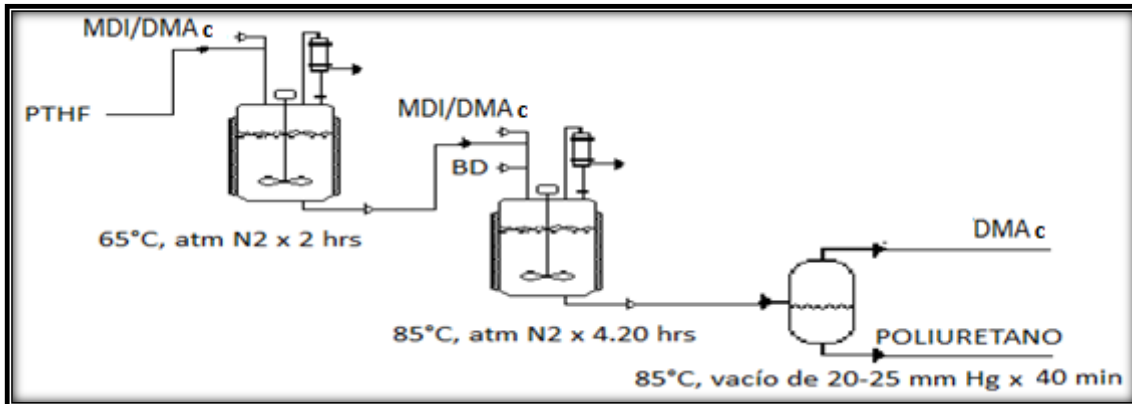


Figura 9. Representación de procedimiento en Planta.

En la siguiente Tabla se muestran las codificaciones de cada muestra sintetizada, ya sea por polimerización en disolución o en masa, con su correspondiente % de Segmento Blando que lo constituye el Politetrahidrofurano.

Tabla 3. Concentración de Segmento Duro y Segmento Blando en TPU.

<b>% Segmento Blando (PTHF)</b>	<b>Polimerización en disolución</b>	<b>Polimerización en Masa.</b>
<b>92</b>	1D	1M
<b>83</b>	2D	2M
<b>76</b>	3D	3M
<b>70</b>	4D	4M
<b>60</b>	5D	5M
<b>49</b>	6D	6M



## 2. Polimerización en masa.

En un reactor de 4 bocas, acondicionado con alimentación de  $N_2$  (g), termómetro, vacío, y agitador mecánico (CAFRAMO), se coloca la cantidad deseada de PTMG por 30 min a  $80^\circ C$ , con agitación constante, adicionando la cantidad requerida de MDI en forma de hojuelas poco a poco por un espacio de 30 min. Manteniendo la temperatura por un espacio de 2 horas.

El extensor de cadena (BD) se adiciona y se continúa el calentamiento por 1 min, manteniendo la agitación constante

Después de este procedimiento, el polímero se coloca en los moldes, para ser calentado a  $100^\circ C$  por 24 horas en atmósfera de  $N_2(g)$ .

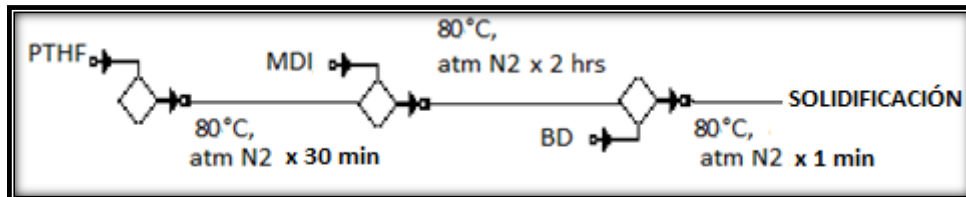


Figura 10. Procedimiento de reacción de Polimerización en masa.

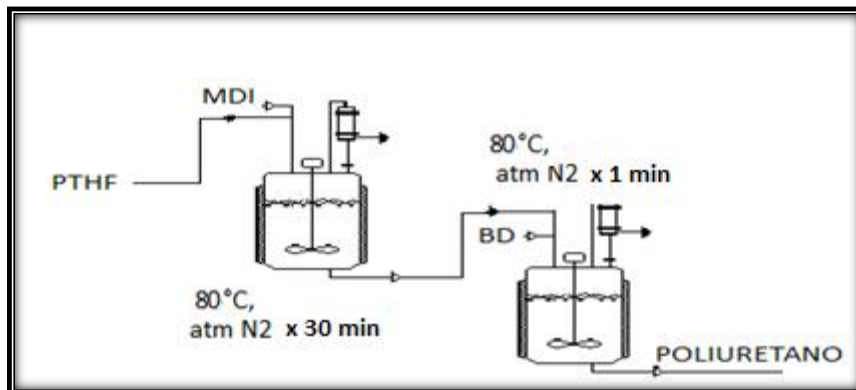


Figura 11. Representación de procedimiento en Planta

## V. RESULTADOS.

En el siguiente apartado, se mostraran los resultados obtenidos al analizar las muestras obtenidos por polimerización en solución y masa mediante las técnicas de caracterización.

### 1. Polimerización en solución.

Las muestras sintetizadas mediante polimerización en solución fueron caracterizadas utilizando las técnicas: Cromatografía de permeación en gel, Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopía Infrarroja, Termogravimetría, Calorimetría Diferencial de Barrido.

#### a. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

Se sintetizaron materiales poliméricos con diferente concentración de Segmento Blando que está compuesto por la presencia de (PTHF) y se obtuvo la distribución del peso molecular, que se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4. Análisis de Peso Molecular de los PU sintetizados.

<b>% SB (PTMG)</b>	<b>Peso Molecular Promedio Mw</b>	<b>PDI</b>
<b>92</b>	11,106	1.441
<b>83</b>	20,946	1.740
<b>76</b>	25,112	2.165
<b>70</b>	14,919	1.437
<b>60</b>	12428	1.422
<b>49</b>	7,591	2.174

Los datos se muestran en la figura 12 donde se puede observar la Distribución de Peso Molecular de los PU sintetizados tanto en masa como en número además del índice de polidispersidad.

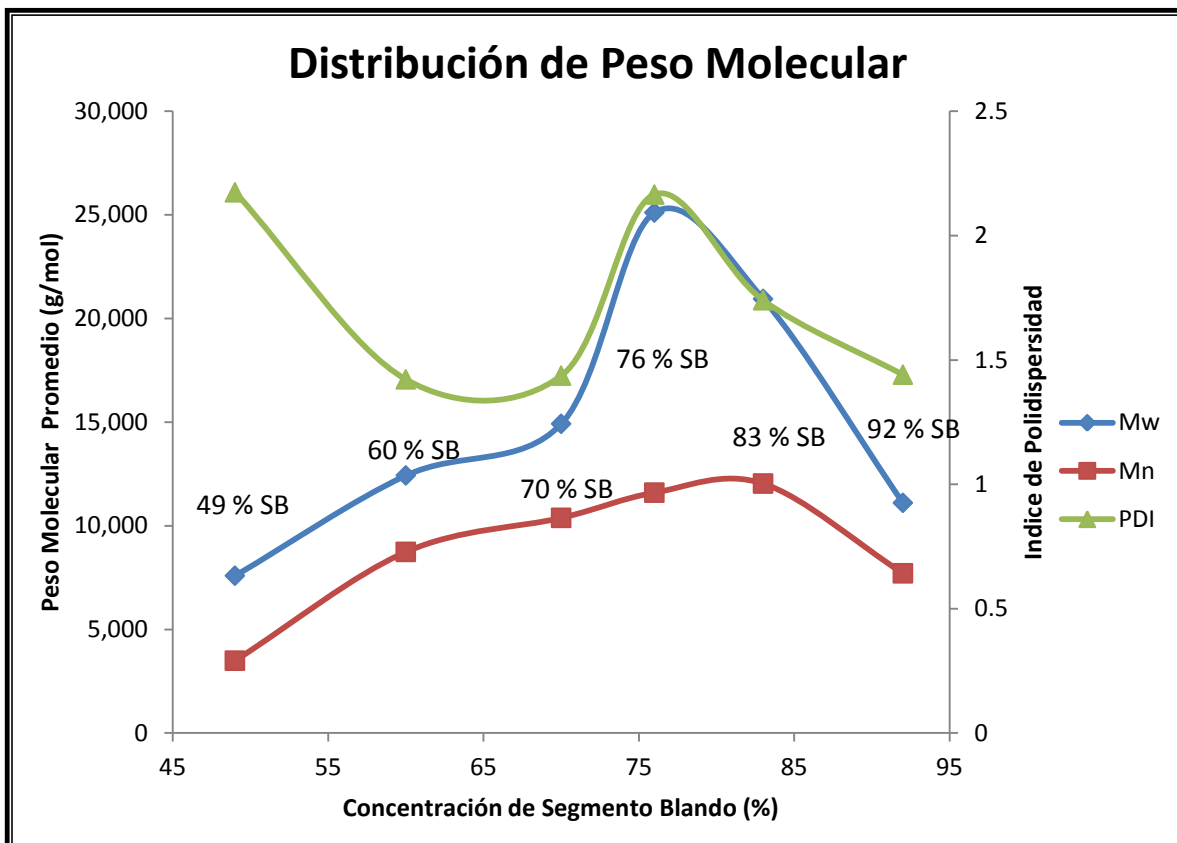


Figura 12. Distribución de Peso Molecular en peso, en número e Índice de Polidispersidad de muestras de PU sintetizado.

Se puede observar que cuando se trata de un IPD más bajo, indica que las cadenas de Segmento Duro pueden acoplarse mejor y cristalizarse o formar agregados que darían mejores propiedades mecánicas al polímero, lo que se puede ver en los Polímeros sintetizados con concentraciones de 60,70,83 y 82% de Segmento Blando.

Sin embargo, los materiales que contienen 49 y 76% de Segmento Blando, poseen un IPD más alto, lo que quiere decir que existe una gran cantidad de cadenas de muchos pesos moleculares, dicho de otra manera, se tiene una menor regularidad estructural.

### b. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de RMN protónico ( $^1\text{H}$ ) y de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ) se obtuvieron por análisis de gel utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente.

### Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .

La Tabla 5 muestra los desplazamientos químicos esperados y observados para el análisis de Protón en la caracterización de las muestras de poliuretanos sintetizados.

Tabla 5. Desplazamiento químico de RMN de  $^1\text{H}$  [23, 24, 25].

<b>Grupo funcional</b>	<b>Intervalo esperado (ppm)</b>	<b>Desplazamiento Químico experimental (ppm)</b>
<b>-CH<sub>2</sub>- (8)</b>	1.3-1.7	1.56
<b>-CH<sub>2</sub>-O- (7)</b>	3-3.5	3.36
<b>C-C Benceno (3,4)</b>	6-8.5	7.01
<b>-CH<sub>2</sub>-Ar (6)</b>	2-3	2.28
<b>N-H</b>	9-10	9.87

En la figura 13 se observa el desplazamiento químico del CH<sub>2</sub> alifático en 1.56, el CH<sub>2</sub> tiene un enlace con el grupo éter en 3.36, mientras que el CH<sub>2</sub> enlazado a un grupo bencénico apenas se observa en 2,287. Los anillos aromáticos se observan en 7.0 ppm.

Los dos picos principales (7 y 8) son asignados al PTHF, a los metilenos y a los protones que tienen como vecino al grupo éter.

### Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .

En la Tabla 6 se muestran los desplazamientos químicos observados en RMN de Carbono 13 en la caracterización de las muestras de poliuretanos sintetizados.

Tabla 6. Desplazamiento químico de RMN de  $^{13}\text{C}$  [24, 25, 26].

<b>Grupo funcional</b>	<b>Intervalo esperado (ppm)</b>	<b>Desplazamiento Químico experimental(ppm)</b>
<b>HN-C=O-O(1,1',1'')</b>	90-180	129.33
<b>C-C (Ar) (2,3,4,5)</b>	110-170	118.9
<b>CH<sub>2</sub>-Ar (6)</b>	60-70	67.92
<b>CH<sub>2</sub>-O- (7)</b>	50-85	70.59
<b>CH<sub>2</sub>- (8)</b>	15-50	26.51

En la Figura 14 se observa la gráfica de RMN del núcleo de Carbono 13, los enlaces de C-H alifáticos se encuentran en 26.51 ppm, los enlaces de C-H que tienen como vecino al éter en 70.59. Los anillos bencénicos se encuentran en 118.9 y la señal de desplazamiento químico que prueba la existencia del grupo uretano se percibe en 129.33, donde se conjugan los movimientos de flexión de C-N y C-O.

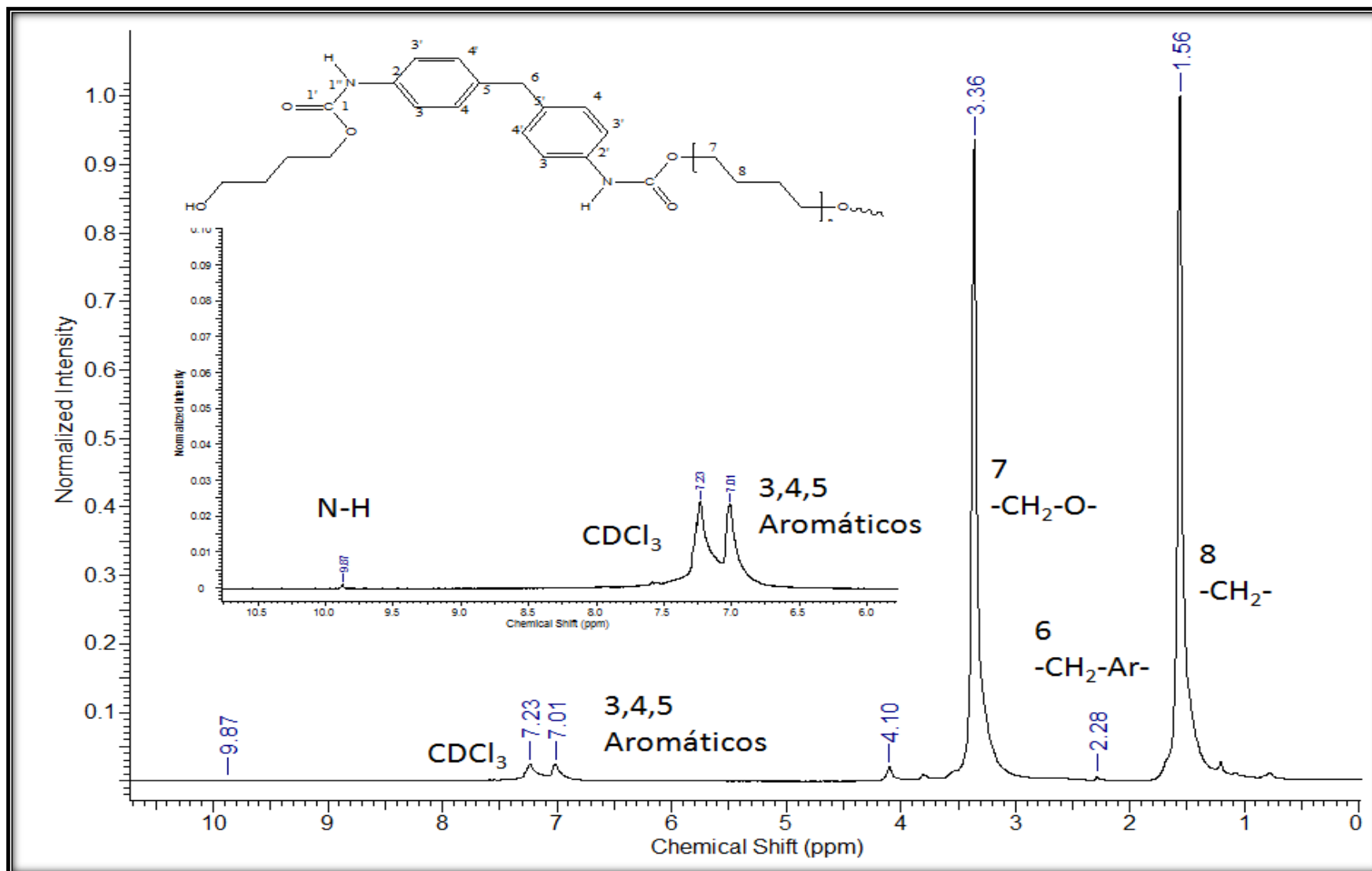


Figura 13. Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  de muestra 1D con 49% Segmento Blando.

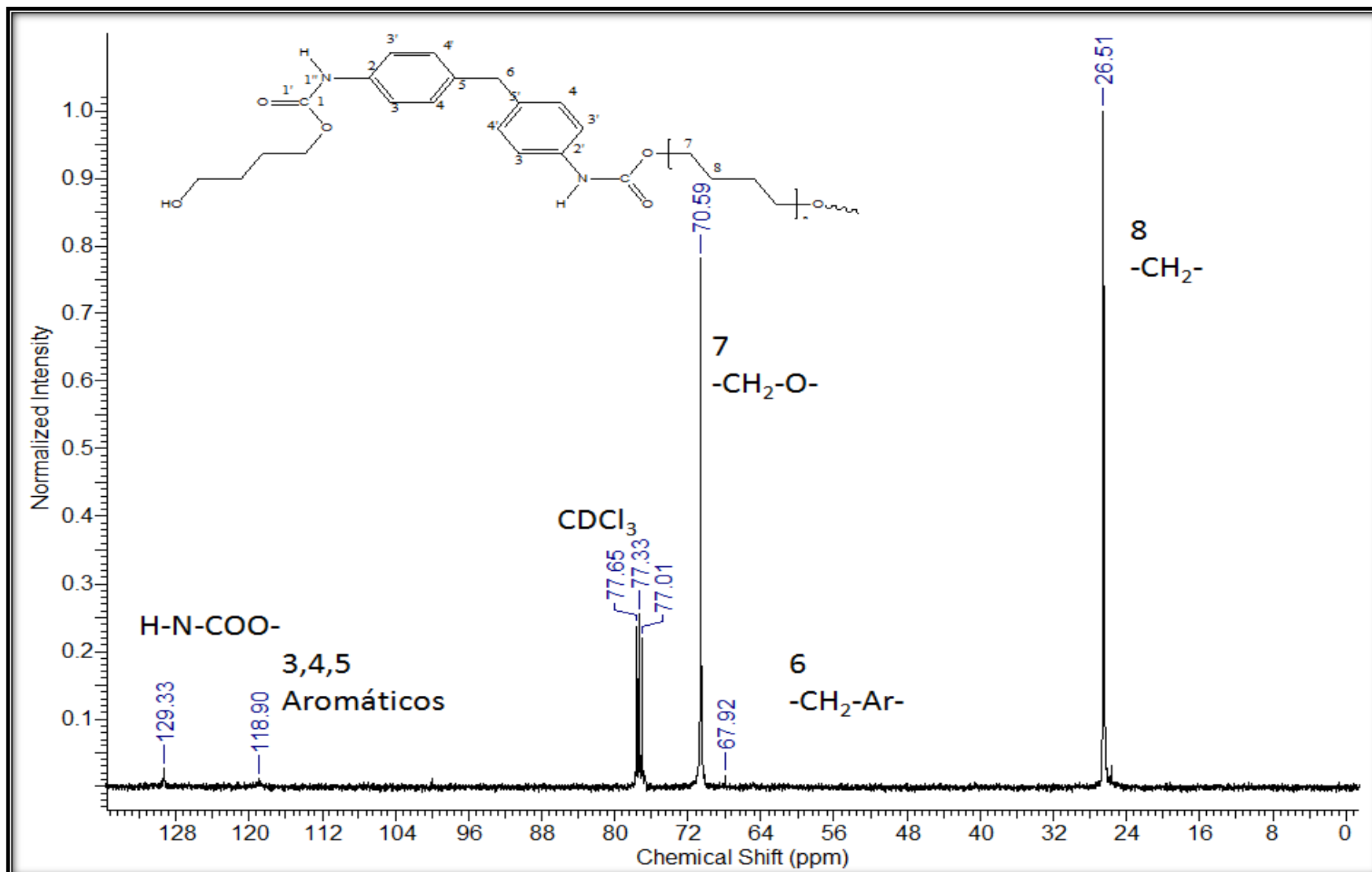


Figura 14. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de muestra 1D con 49% de Segmento Blando.

### c. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).

La figura 15 muestra el espectro de la muestra de poliuretano sintetizado a partir de polimerización por solución. En él se analizan las bandas características de los grupos funcionales que componen el poliuretano que se sintetizó y que se reportan en la Tabla 7.

Tabla 7. Intervalo de frecuencia de los grupos funcionales del PU sintetizado [23, 24, 25].

Grupo funcional	Intervalo esperado (cm <sup>-1</sup> )	Posición de banda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Intervalo esperado (cm <sup>-1</sup> )	Posición de banda (cm <sup>-1</sup> )
<i>N-H Mov. Tensión</i>	3300-3500	3309	<i>Tensión en C-H de CH<sub>2</sub>-O</i>	2750-2800	2802
<i>N-H Mov. Deformación</i>	1500-1550	1537	<i>Vibración C-C de anillo bencénico</i>	1450	1413
<i>Tensión de C=O</i>	1670-1780	1731	<i>Vibración de C=C de anillo bencénico</i>	1500-1600	1644
<i>Tensión C-O</i>	1050-1150	1105	<i>O-C=O</i>	1050-1270	1074
<i>Estiramiento asimétrico de C-H</i>	2940-2920	2940	<i>Isocianatos N=C=O</i>	2250-2275	NO
<i>Estiramiento simétrico de C-H</i>	2860-2850	2860			

En la Figura 13 se observa que cuando el Segmento Blando, la intensidad de pico de NH que representa al grupo uretano, también depende de la concentración de éste dentro del polímero.

Los picos de NH se ven en 3,309 y 1,537 en conjunto y la forma del pico muestran que se trata del grupo uretano.



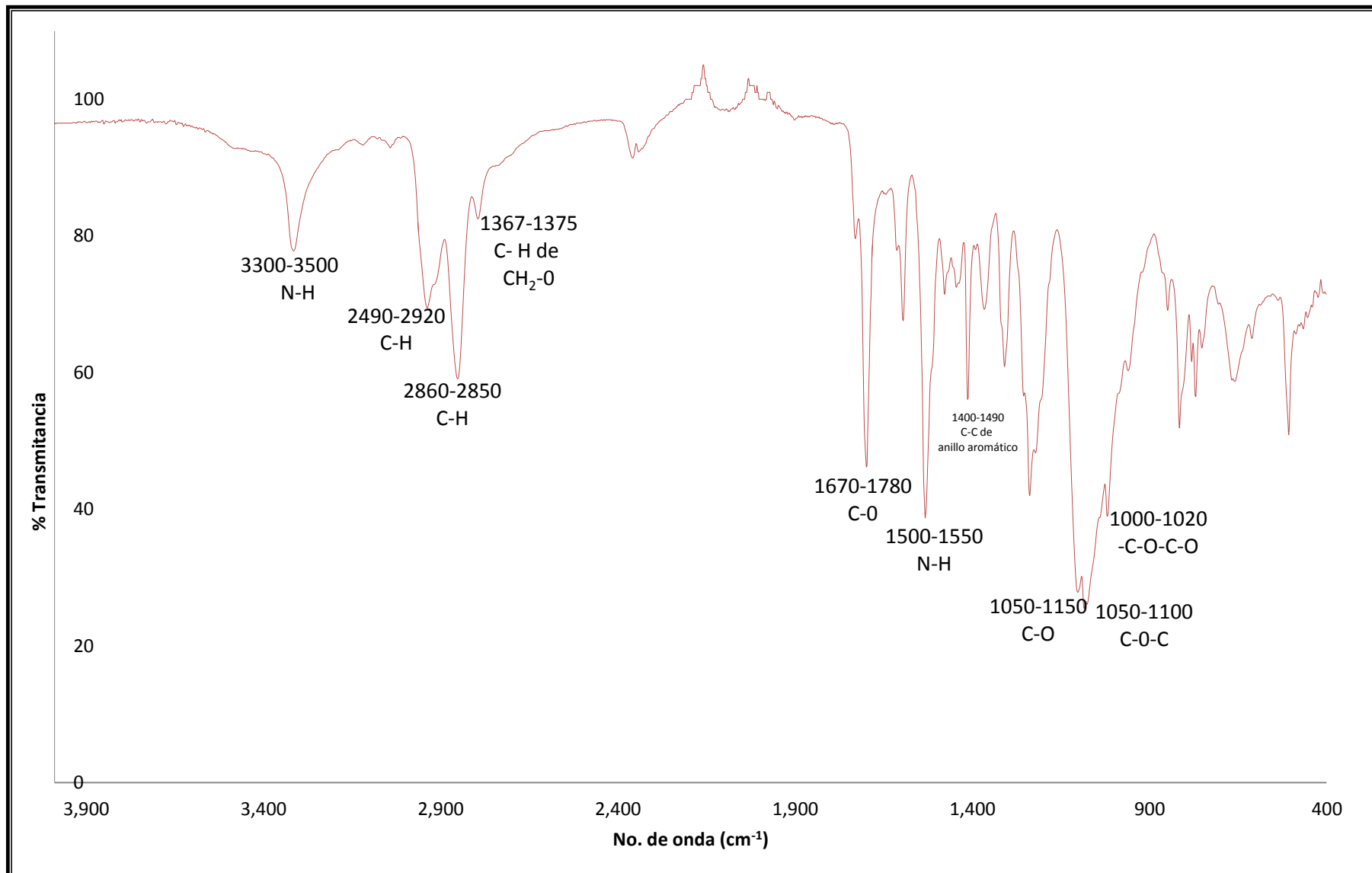


Figura 15. Espectro de FT-IR del polímero sintetizado con concentración de 49% de Segmento Blando.

#### d. Termogravimetría (TGA).

En el análisis de TGA se estudia la Estabilidad Térmica del polímero respecto a la pérdida de peso, dicho comportamiento depende de la relación del Segmento Blando y del Segmento Duro dentro del Poliuretano.

Se realizó en un TA Instruments Q600 en un intervalo de temperatura de 25 a 800 °C. La Figura 15 muestra el Análisis termogravimétrico de las muestras de PU sintetizado.

En la Tabla 8 se pueden ver las Temperaturas esperadas y observadas en la descomposición del PTHF, MDI, DB y Poliuretano.

Tabla 8. Intervalos de Temperatura de descomposición del Poliuretano sintetizado, a diferentes concentraciones de Segmento Blando

<b>GRUPO</b>	<b>Intervalo esperado (°C)</b>	<b>Intervalo 1 Observado</b>	<b>Intervalo 2 Observado</b>
<b>PTHF</b>	370-440	-	410-500
<b>MDI</b>	300-360	290-410	-
<b>92</b>	-	305-350	360-460
<b>83</b>	-	290-360	360-470
<b>76</b>	-	260-360	360-490
<b>70</b>	-	260-340	360-480
<b>60</b>	-	260-340	370-460
<b>49</b>	-	260-360	360-470

La primera degradación ocurre aproximadamente a 150°C, el porcentaje de pérdida de peso a esta temperatura se atribuye a las moléculas de agua absorbidas por la muestra, la segunda degradación se observa en un intervalo de temperatura de 150 a 360°C. La siguiente degradación ocurre de 360 a 440°C. La última degradación se

observa a partir de 500°C y se atribuye a la oxidación del material residual, esta etapa termina con la pérdida de la fracción volátil y una pérdida de masa que no cambia mucho después de 500°C.

La descomposición térmica del grupo uretano es reportada en 300 y 360°C y aparece en el rango de 290 a 410, mientras que la degradación de los enlaces éter del macrodiol, es reportada entre 370 a 440 y se observan entre 410 a 500°C. Las temperaturas de descomposición se pueden observar en la figura 14, donde se grafica la derivada del peso vs la temperatura de descomposición.

Se observa que cuando la concentración de Segmento Blando aumenta, el área bajo la curva del pico también aumenta debido a la concentración de Segmento Blando que posee el poliuretano, es decir, el material que se degrada en un rango de temperaturas características del grupo éter (Figura 17).

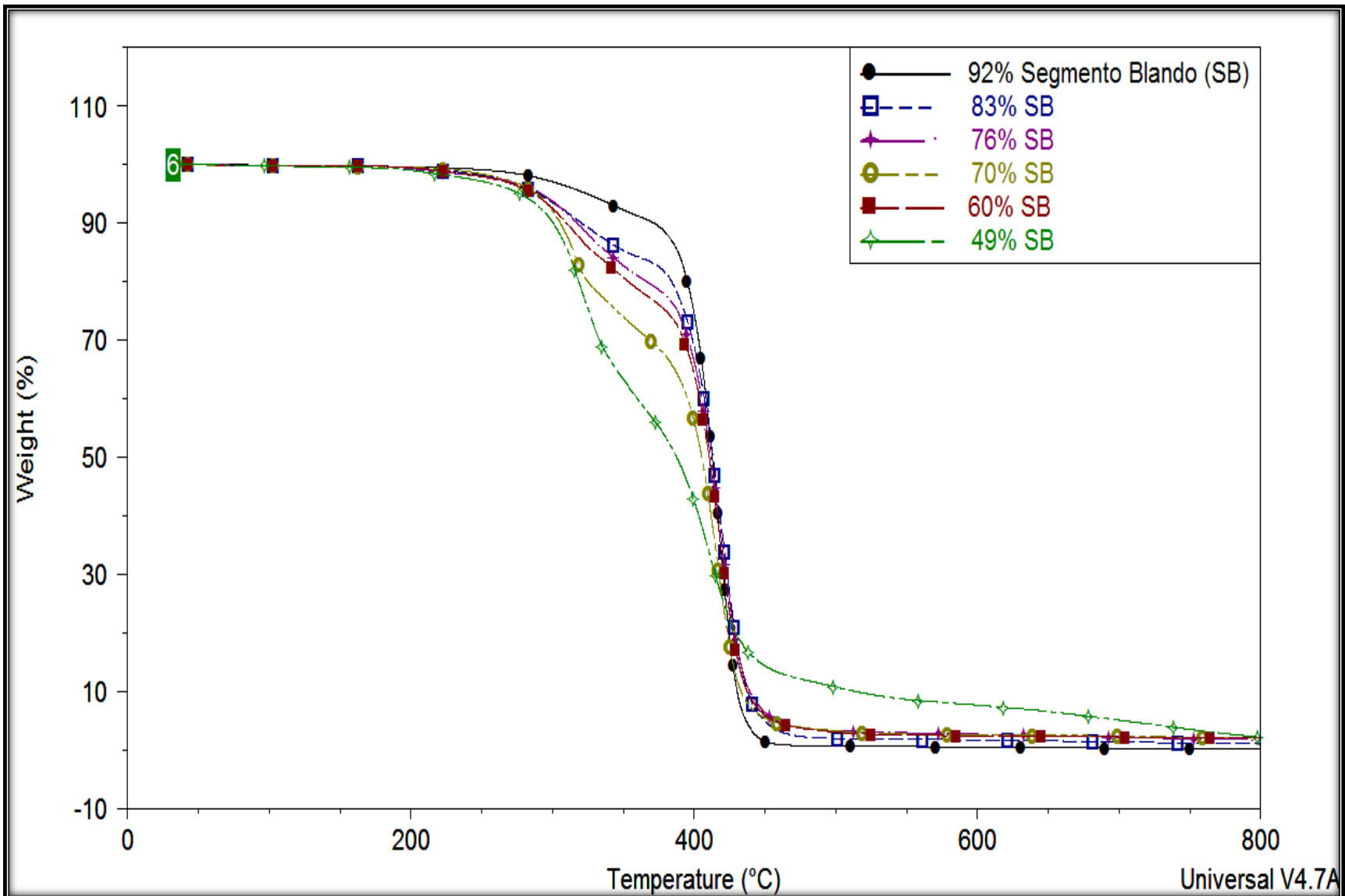


Figura 16. Análisis de TGA del PU variando la concentración de Segmento Blando.

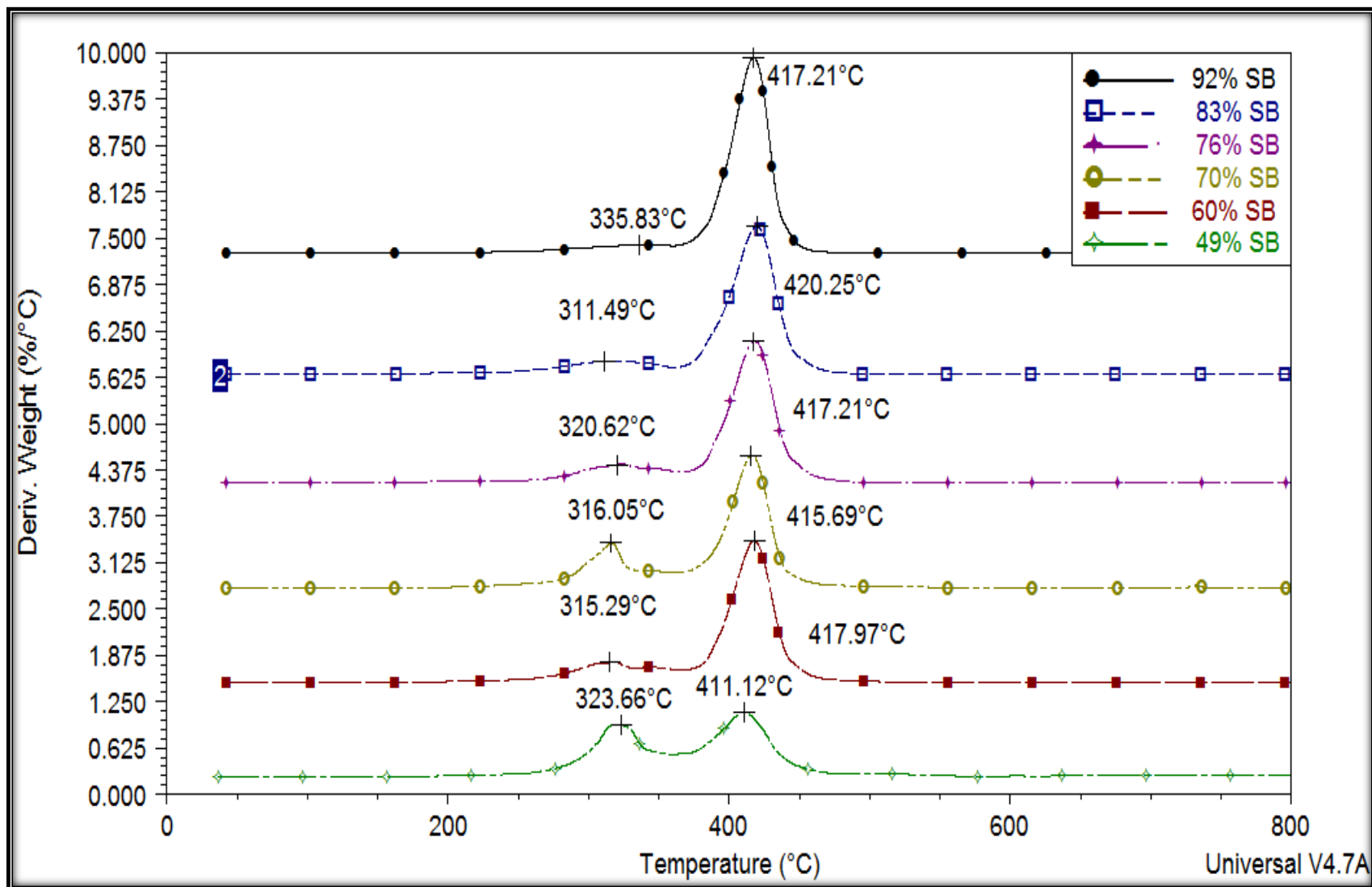


Figura 17. Análisis de DTA del PU variando la concentración de Segmento Blando

#### **e. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).**

La técnica de DSC es una técnica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, además de las temperaturas características de transición como: transición vítrea, cristalización, fusión descomposición, etc.

Las transiciones de fase y temperaturas de transición se estudian con el análisis de DSC. El análisis realizado para seis composiciones sintetizadas se muestra en la figura 18.

##### Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

La temperatura de transición vítrea del Segmento Blando (PTHF) se observa generalmente a bajas temperaturas, Camberlin [32] y Martin [33] en sus respectivos trabajos, reportan que la  $T_g$  del PTMG puro se observa entre  $-92.8$  y  $-96^\circ\text{C}$ , pero en los poliuretanos se observa en temperaturas un poco más altas, debido a la presencia del Segmento Duro.

La temperatura de transición vítrea del Segmento Duro cuando está formado por MDI y BD se reporta en un intervalo de  $107$  a  $110^\circ\text{C}$ , de acuerdo con Curve [34], Martin [33] y Chen [30].

La temperatura de transición vítrea aparece en un rango de  $-27$  a  $-64^\circ\text{C}$ , aumentando debido a la cantidad de SD. La degradación del PU se da aproximadamente a  $271^\circ\text{C}$ , cuando se tiene el 49% de SB.

##### Temperatura de fusión <sup>TM</sup>

En las muestras de PU analizadas, se observa que el punto de fusión característico de la cadena de PTMG, se evidencia entre  $23$  y  $36^\circ\text{C}$  para los polímeros sintetizados [31].

### Reacomodo de cadenas.

El análisis térmico de TGA y DSC se realizó a una muestra de PU con SB de 70%, que fue sometida a un calentamiento de 110°C por un periodo de 24 hrs, después de esto, la muestra se sometió a una temperatura de 140°C por espacio de 1 hora, lo que se muestra en las figuras 19, en ella no es posible observar la Tg del polímero, sin embargo Tm es de aproximadamente 15°C, mientras que cuando la muestra no es sometida a calentamiento, la Tm es a 14°C, esto debido a un reacomodo de cadenas que favorecen la formación de fases en el Poliuretano.

Se observa que los cristales que sufren la transición de segunda fase conocida como fusión son de diferentes tamaños, que crecen entre las lamelas de las moléculas de los polímeros, y quizá también entre los intersticios de estas moléculas, por lo que es posible que cierta cantidad de cristales se funda pero como sucede en una temperatura menor al punto de fusión del polímero, vuelvan a cristalizar a diferente tamaño, esto puede explicar que el intervalo de temperatura de fusión sea grande.

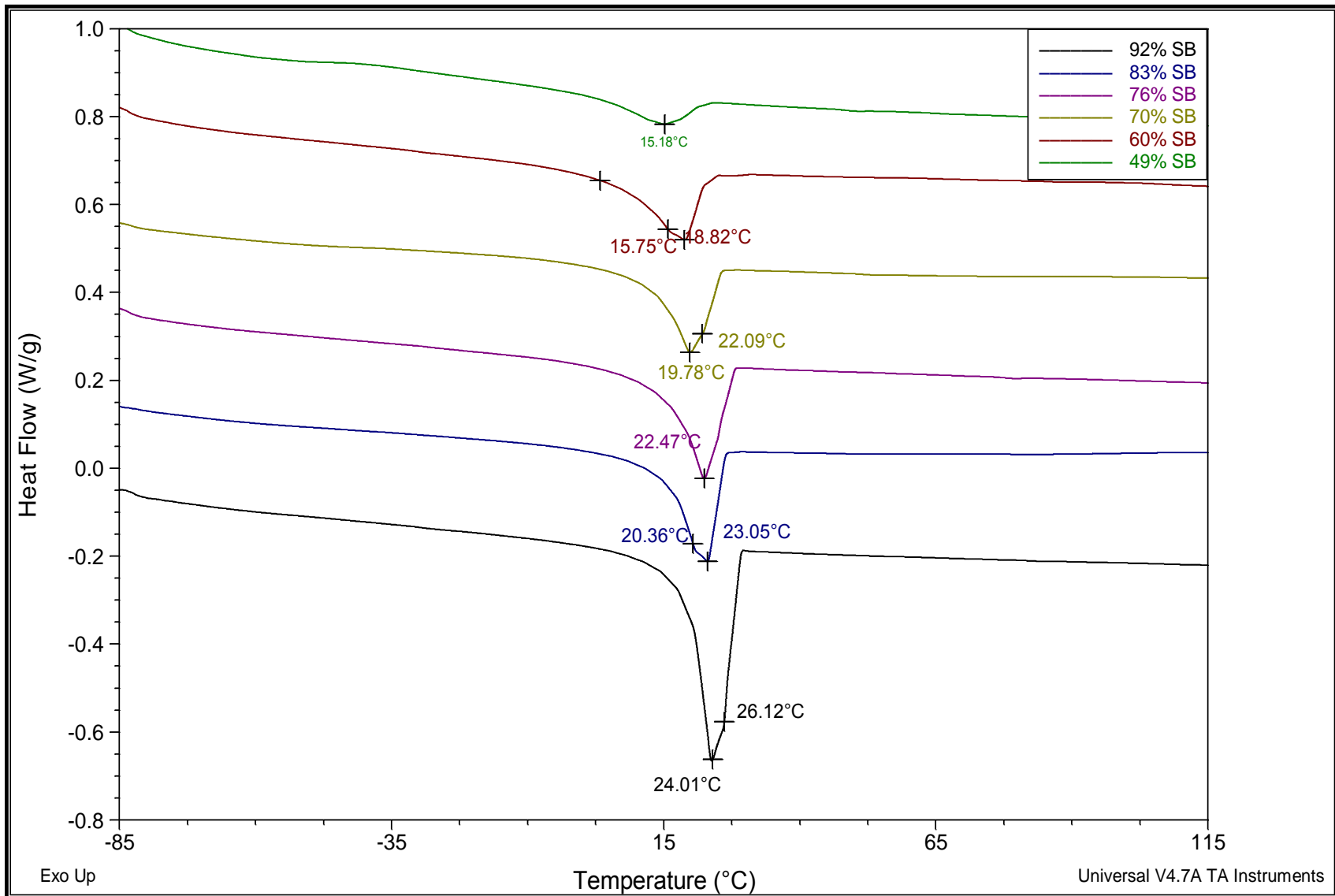


Figura 18. Análisis de DSC de muestras de PU con diferente concentración de SB.



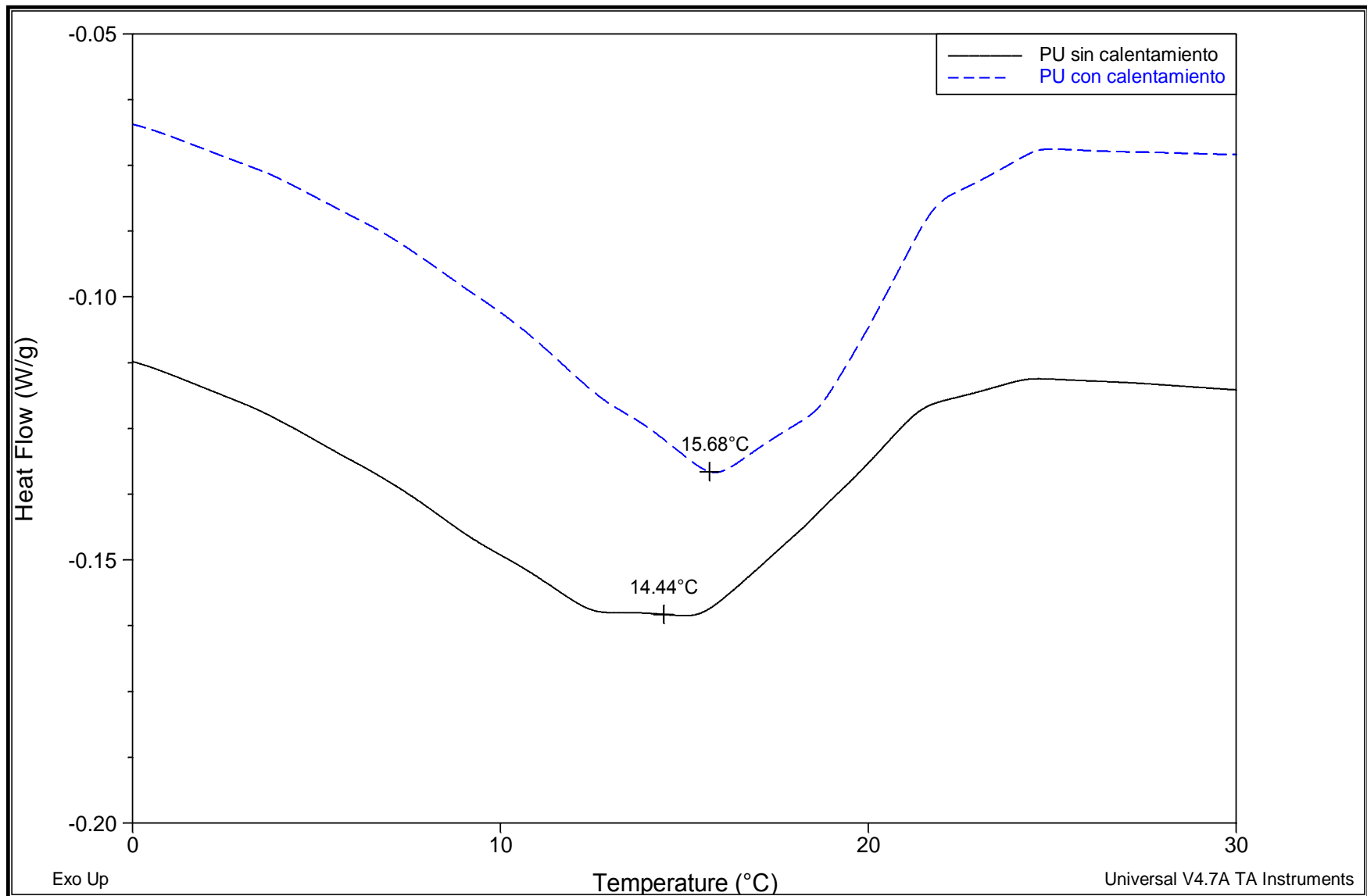


Figura 19. Análisis de DSC de muestras de PU variando la temperatura y tiempo de calentamiento en la solidificación.

## 2. Polimerización en masa.

Se sintetizaron materiales poliméricos con diferente concentración de Segmento Blando, por el método de polimerización en masa, utilizando agitación mecánica.

### a. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

Se obtuvo la distribución del peso molecular, que se presenta en la Tabla 9.

Tabla 9. Análisis de Peso Molecular de los PU sintetizados.

<b>%SB (PTMG)</b>	<b>Peso Molecular Promedio Mw</b>	<b>PDI</b>
<b>92</b>	21,151	1.06
<b>83</b>	30,559	2.001
<b>76</b>	11,785	1.302
<b>70</b>	16,755	2.11
<b>60</b>	15,702	1.403
<b>49</b>	9,812	2.511

En la Figura 20 se muestra la Distribución de Peso Molecular del Poliuretano sintetizado por polimerización en masa, se observa que cuando la cantidad de Segmento Blando es del 92%, el índice de Polidispersidad es menor, lo que quiere decir que tiene una mayor homogeneidad, en éste las fases suaves se encuentran en mayor proporción que el isocianato, por lo que se observa en el Mw y Mn tienen un valor semejante que concuerda con el valor de IPD y comparado con una PU de 49% de Segmento Blando, donde se encuentra la mayor parte de Isocianato que forma fases rígidas y con ello una partícula de polímero de varios tamaños como lo muestra el Peso Molecular Promedio en masa.

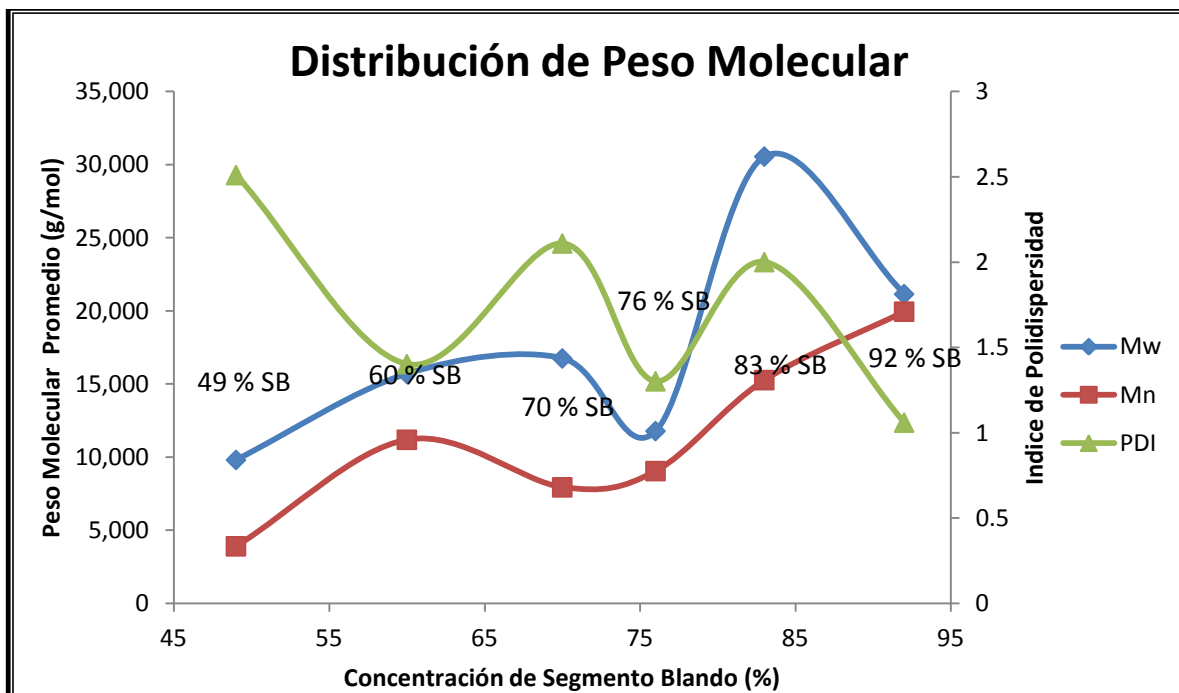


Figura 20. Distribución de Peso Molecular en peso, en número e Índice de Polidispersidad de muestras de PU sintetizado por polimerización en masa.

### b. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de RMN protónico ( $^1\text{H}$ ) y de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ) se obtuvieron por análisis de gel utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente.

#### Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .

La Tabla 10 muestra los desplazamientos químicos esperados y observados para el análisis de Protón.

Tabla 10. Desplazamiento químico de  $^1\text{H}$ - RMN de polimerización en masa

Grupo funcional	Intervalo esperado (ppm)	Desplazamiento Químico experimental (ppm)
-CH <sub>2</sub> - (8)	1.3-1.7	1.62
-CH <sub>2</sub> -O- (7)	3-3.5	3.41
C-C Benceno (3,4)	6-8.5	7.06
-CH <sub>2</sub> -Ar (6)	2-3	-----
N-H	9-10	9.94

En la Figura 21 se observa la gráfica obtenida para las muestras provenientes de la polimerización en masa, el desplazamiento químico de los hidrógenos CH<sub>2</sub> alifáticos se encuentran en 1.62, mientras que el CH<sub>2</sub> enlazado con el grupo éter se ubica en 3.41. Los anillos aromáticos se observan en 7.05 ppm.

Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C.

En la Tabla 11 se muestran los desplazamientos químicos observados en la <sup>13</sup>C-RMN.

Tabla 11. Desplazamiento químico de <sup>13</sup>C- RMN de polimerización en masa [23, 24, 25].

<b>Grupo funcional</b>	<b>Intervalo esperado (ppm)</b>	<b>Desplazamiento Químico experimental (ppm)</b>
<b>HN-C=O-O(1,1',1'')</b>	90-180	129.31
<b>C-C (Ar) (2,3,4,5)</b>	110-170	118.83
<b>CH<sub>2</sub>-Ar (6)</b>	60-70	64.61
<b>CH<sub>2</sub>-O- (7)</b>	50-85	70.59
<b>CH<sub>2</sub>- (8)</b>	15-50	26.51

En la Figura 22 que representa el espectro de RMN del núcleo de Carbono 18, los enlaces de C-H alifáticos se encuentran entre 26 y 27 ppm, los enlaces de C-H que tienen como vecino al éter en 70.59. Los anillos bencénicos se encuentran en 118.83 y la señal de desplazamiento químico que prueba la existencia del grupo uretano se percibe en 129.31, donde se conjugan los movimientos de flexión de C-N y C-O.

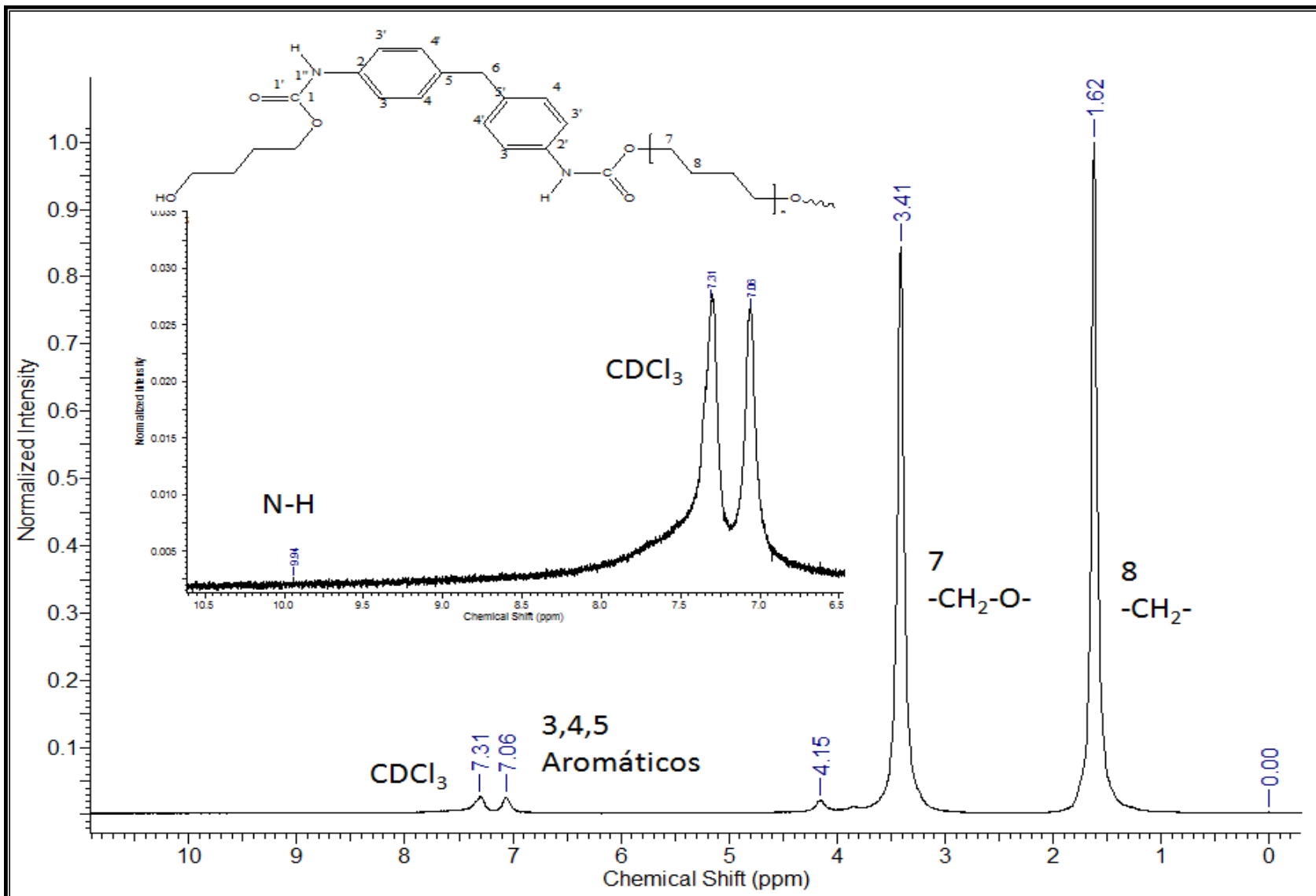


Figura 21. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de muestra 1M con 49% Segmento Blando.

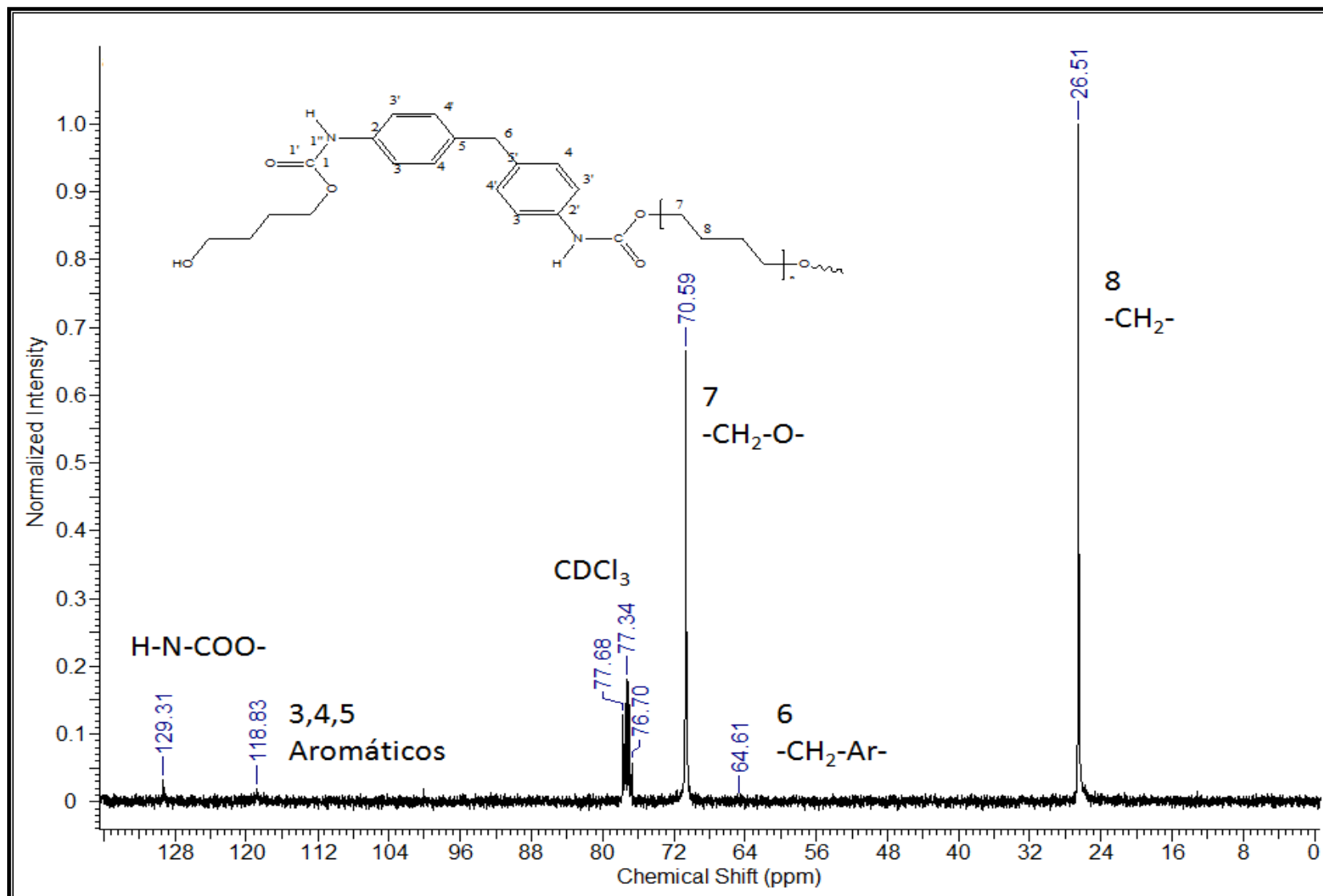


Figura 22. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de muestra 1M con 49% de Segmento Blando.

### c. Termogravimetría (TGA).

Se realizó en un TA Instruments Q600 en un intervalo de temperatura de 25 a 800 °C. La Figura 19 muestra el Análisis termogravimétrico de las muestras de PU sintetizado.

Se observan las siguientes degradaciones, una es la del grupo uretano que se da en un intervalo de 300-360°C, mientras que la segunda se atribuye al grupo éter que se da en el rango de 360-440.

También se observa una última degradación se observa a partir de 500°C y se atribuye a la oxidación del material residual.

La estabilidad térmica de esta serie de materiales también se observa hasta aproximadamente 200°C, en donde empieza la descomposición de los grupos funcionales que los caracterizan. Se observa que cuando la concentración de grupo uretano es mayor a la del grupo éter la pérdida de peso se da con mayor rapidez.

Las transiciones de fase y temperaturas de transición se analizan con el análisis de DSC, que se muestra en la figura 24.

La temperatura de transición vítrea en la muestra con 76% de Segmento Blando está en -48.33°C y con 70% de Segmento Blando en -46.99°C, mientras que en el resto de la serie no es posible observarla (Figura 25).

La temperatura de fusión se observa en un intervalo de 6-16°C, mientras que la cantidad de SB aumenta, la temperatura de fusión también aumenta, y viceversa.

De la muestra con 60% de SB se puede decir que entre -30 y 10 °C las cadenas se acomodan de alguna forma, para poder cristalizar mejor, ya que la amplitud del intervalo de fusión es grande, se cree, que existen cristales de diferentes tamaños, en caso contrario el intervalo de fusión sería más pequeño [35]

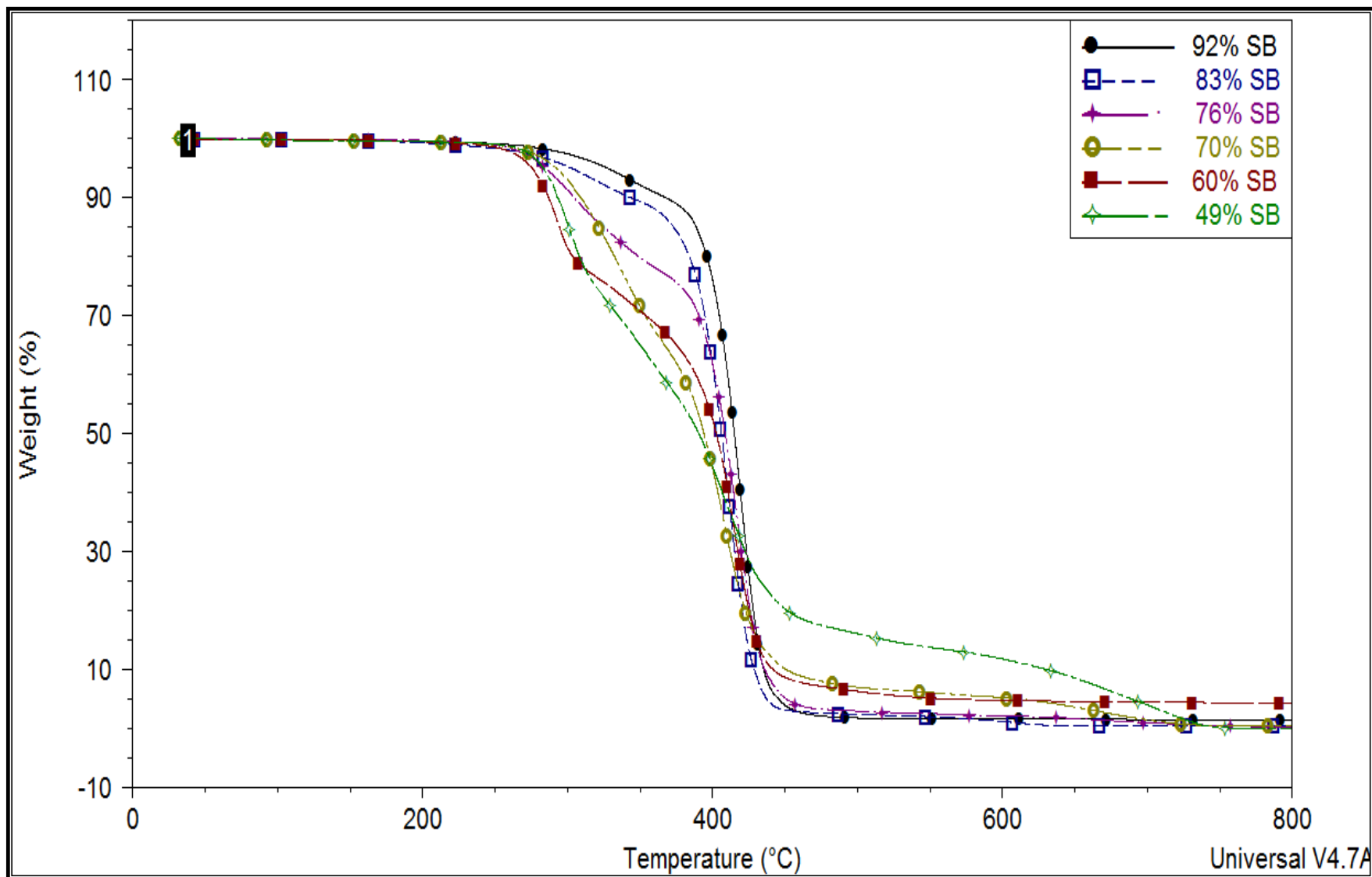


Figura 23. Análisis de TGA del PU variando la concentración de SB.



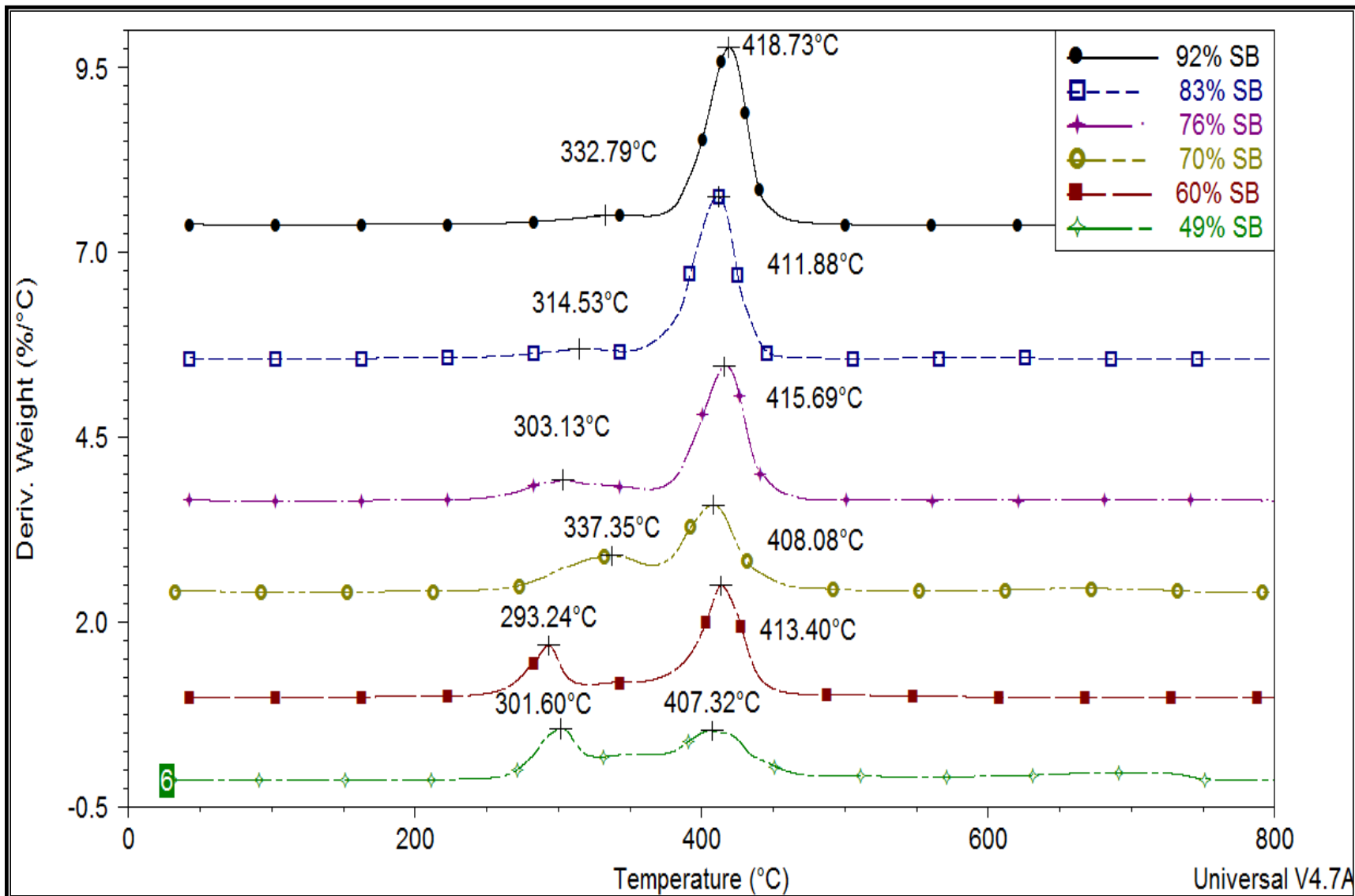


Figura 24. Análisis de DTA del PU variando la concentración de SB

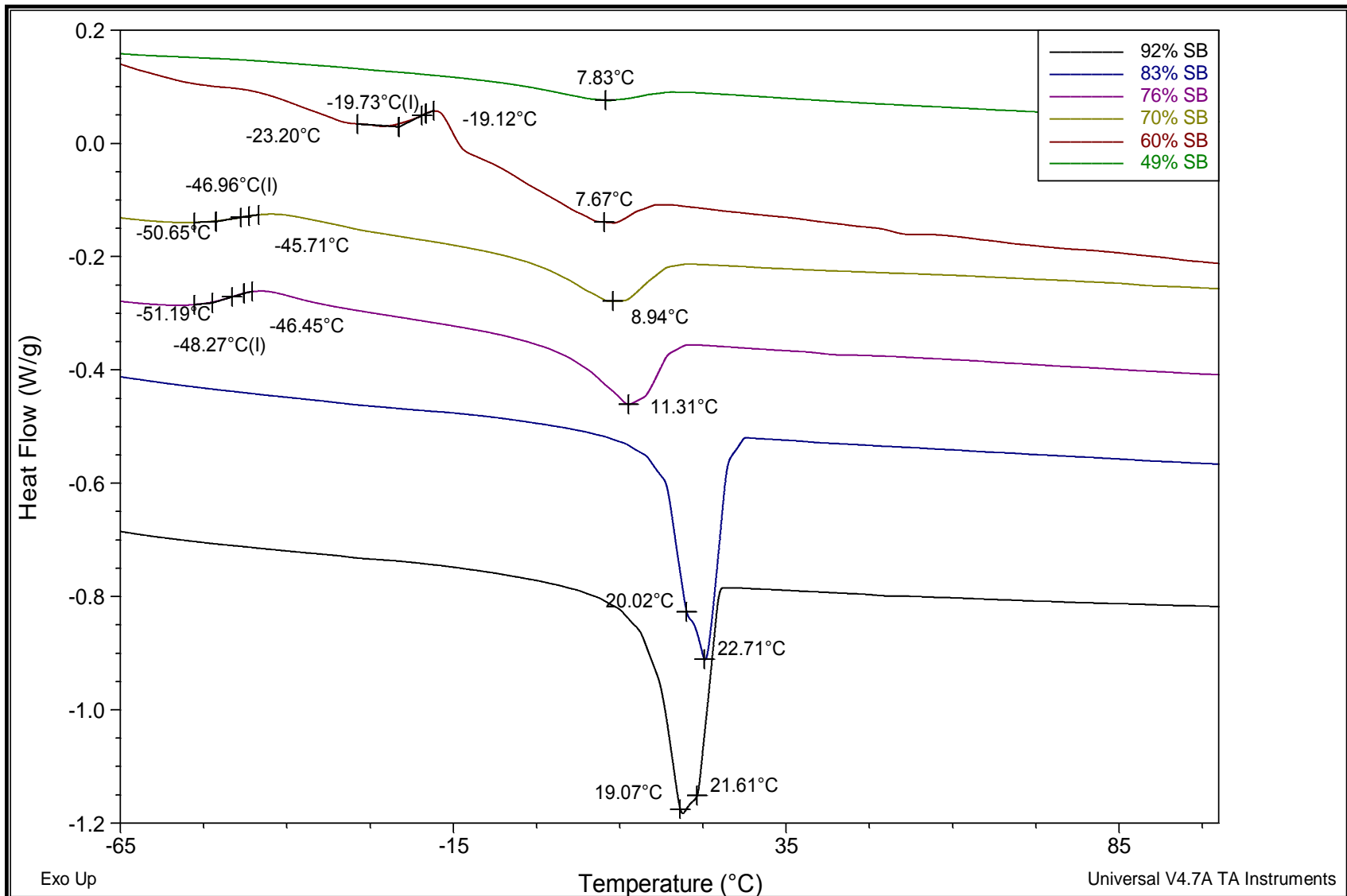


Figura 25. Análisis de DSC de muestras de PU con diferente concentración de SB.

## VI. CONCLUSIONES.

- Se sintetiza un copolímero constituido por un Segmento Blando y un Segmento Duro.
- El Segmento Blando está constituido principalmente por cadenas de PTHF.
- El segmento duro es en mayor parte MDI.
- Por el Análisis de IR podemos ver las señales características del PU donde las banda están en: N-H, 3300-3500 y 1500-1550, C-H, 2940-2920 y 2660-2850, CH<sub>2</sub>-O-, 1367-1375, C=O, 1670-1780, C-O-C=O, 1000-1020<sup>1</sup>.
- En RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se corrobora la formación del grupo uretano.
- La estructura lineal y simétrica del PTHF con enlaces tipo éter, favorece el empaquetamiento de las cadenas y la formación de zonas cristalinas.
- En el análisis de DSC se observa la fusión del SB del polímero, la energía necesaria para ésta fusión aumenta mientras mayor sea el contenido de PTHF [34].
- Por MDSC se observa la formación de 3 fases: fase dura (MDI) que proporciona fragilidad de la muestra si existe en gran cantidad, fase blanda, que aporta movilidad de cadenas e interfase, que proporciona estabilidad a la muestra, de la existencia de éstas fases depende el amortiguamiento del polímero.
- Se observan 2 descomposiciones térmicas: 1° grupo uretano a 300-360°C, 2° enlaces éter a 360-440°C [35].
- En el análisis de TGA se observa que mientras menor sea la cantidad de SB se pierde más rápidamente peso, por la degradación del grupo uretano.
- El PU es estable térmicamente aproximadamente hasta 200°C.

- Para éste caso, se requiere que no se formen dominios duros y blandos, sino que existan interfases o distribución homogénea de fases, para facilitar la movilidad de cadenas [35]
- En el análisis de DMA se necesitan obtener valores del factor de amortiguamiento, es decir, la  $\tan\delta > 0.3$ , el Módulo de Pérdida ( $E'$ ) sea pequeño y El Módulo de amortiguamiento ( $E''$ ) sea de alto, para obtener una buena amortiguación, esto queda pendiente por falta de equipo en el IIM.

## VII. REFERENCIAS.

- [1] "Conceptos Básicos en Salud Laboral", Manuel Parra, 2003.
- [2] "Review Materials for Vibration damping", Chung D. D. L., Journal of Materials Science, 2001, 5733-5737 pp.
- [3] "Vibration Damping", Nashif A. D., Jones D. I. G., Henderson J. P., Wiley-Sons (1985), 25-91 pp.
- [4] "Desarrollo de un Material Antivibración a partir de un Poliuretano Termoplástico Elastomérico", Torres W., 2009, Tesis Maestría-UNAM.
- [5] "Thermoplastic Polyurethane Elastomers: Synthesis, and Study of Effective Structural Parameters", Barikani M. and Barmar M., Iranian Polymer Journal. Volume 5, Number 4, 1996, 231-235 pp.
- [6] "Estudio de las Propiedades Mecánicas, Térmicas, Reológicas y Morfológicas de Poliuretanos a partir de Aceite de Higuera Modificado por Transesterificación", M.F. Valero y col, Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 9 (2), 2008, 102-118 pp.
- [7] "New Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Copolymer-IV. Good Damping Properties", Larock F. Li & R. C., Polymer for Advanced Technologies, Vol 13, 2002, 436-449 pp.
- [8] "Enciclopedia de los Plásticos 2000", 2 edición. Editorial Impi, México. 2000
- [9] "Thermosetting Polymers from Cationic Copolymerization of Tung Oil: Synthesis and Characterization", Larock F. Li & R. C., Journal of Applied Polymer Science, Vol 78, 2000, 1044-1056 pp.
- [10] "New Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Copolymer I. Synthesis and Characterization", Larock F. Li & R. C., Journal of Applied Polymer Science, Vol 80, 2001, 658-670 pp.
- [11] "Synthesis and properties of fluorinated thermoplastic polyurethane elastomeric", Liu T. & Ye L., Journal of Fluorine Chemistry, Vol 131, 2010, 36-41 pp.
- [12] "Handbook of human Vibrations", Griffin M. J., Academic Press, London, 1990.
- [13] "Dynamic mechanical analysis of fiber reinforced phenolics", Kuzak S. G. and Shanmugam A., Journal of Applied Polymer Science, 73 (5), 649-658 pp.
- [14] "Dynamic mechanical properties of hydroxyapatite-ethylene vinyl acetate copolymer composites", Velayudha S., Ramesh P., Varma H. K., and Friederich K., Materials Chemistry and Physics, 89 (2-3), 454-460 pp.

- [15] "Structure and dynamic of MG rubber studied by dynamic mechanical analysis and solid-state NMR", Pereira M. C. S., Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 37 (11), 1141-1153 pp.
- [16] "Literature Survey of Anti-Vibration Gloves", Sampson E., Van-Niekerk J. L. J L Van Nieked and Associates, 2003, 1- 18 pp.
- [17] "Damping characteristics and mechanical properties of silica filled PUR/PEMA simultaneous interpenetrating polymer networks", Trakulsujaritchok T. and Hourston D. J., European Polymer Journal, 2006, 42(11), 9674-9685 pp.
- [18] "Swelling and static-dynamic mechanical behavior of mica-reinforced linear and star-branched polybutadiene composites", Nugay N., Kusefoglul S. and Erman B., Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(10), 1943-1952 pp.
- [19] "Developments of High Performance Vibration Absorber from Poly(vinyl chloride)/Chlorinated Polyethylene/Epoxidized Natural Rubber Blend", Yamada N., Shoji S., Sasaki H., Nagatani A., Yamaguchi K., Kohjiya S. and Hashim A. S., Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(6) 855-863 pp.
- [20] "Damping of vinyl acetate-n-butyl acrylate copolymers", Chu H., Li C. and Huang W. G., Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91 (3), 1396-1403 pp.
- [21] "Interpenetrating polymer networks based polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-hydroxyethylmethacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties", Prashantha P. Vasanth K. P. K., Sherigara B. S. and Prasannakumar S., 2001, 24(5), 535 pp.
- [22] "Síntesis y caracterización de redes poliméricas simultáneamente interpenetradas (SINs) formadas por poliestireno y poliuretano obtenidos a partir de poliolsuspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca", Cabrera J. M., Navas K. J., Pulido J. E. y Valero M. F., Revista Ingeniería e Investigación, 2007, 27(1), 51-57 pp.
- [23] "Química Orgánica", Morrison R. T.; Boyd R. N., Ed. Addison Wesley Iberoamericana S. A.", 1987.
- [24] "Fundamentos de Química Orgánica", Bruice P.Y., Universidad de California, Santa Barbara, 5ta edición, 2008.
- [25] "Química Orgánica", Pine S. H. et. al., Mc Graw Hill, 2da edición, 1991.
- [26] "Morphological changes in thermoplastic polyurethanes during heating", Laity P. R., Taylor J. E., Wong S. S., Khunkamchoo P., Cable M., Andrews G. T., Johnson A. F., Journal of Applied Polymer Science, (2006), 100 (1), pp 779-790.
- [27] "New segmented block copolymers based on hard and soft segments using selectively reacting bifunctional coupling agents", Dung B. T., Tesis de Doctorado, Universidad Técnica de Dresde, Alemania, 2006.

[28] "Stress-Strain Behavior of Thermoplastic Polyurethane", Boyce M.C., *Mechanic of materials*, 2005, 37 (8), pp: 817-839.

[29] "The effect of Average Soft Segment Length on Morphology and Properties of a Series of Polyurethanes Elastomers II. SAXS-DSC Annealing Study", Martin D. J., Meijs G. F., Gunatillake P. A., Yozghatlian S. P., Renwick G. M., *Journal of Applied Polymers Science*, 1997, 64(4), pp 803-817.

[30] "Glass Transition Behaviors of Polyurethane Hard Segment based on 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-Butanediol and the calculation of Microdomains Composition", Chen T. K., Chui J. Y., Shieh T. S., *Macromolecules*, 1997, 30, pp 5068-5074.

[31] "Poly (p-phenylene) graft copolymers with polytetrahydrofuran/polyestyrene side chain", Cianga I., Hepuzer Y., Yagci Y., *Polymer*, 2002, 43, pp 2141-2149.

[32] "Quantitative DSC Evaluation of Phase Segregation Rate in Linear Segmented Polyurethanes and Polyurethaneureas", Camberlin Y., Pascault J. P., *Journal of Polymers Science: Polymer Chemistry Edition*, 1983, 21, pp 415-423.

[33] "The influence of composition Ratio on the Morphology of Biomedical Polyurethanes", Martin D. J., Meijs G. F., Gunatillake P. A., Yozghatlian S. P., Renwick G. M., *Journal of Applied Polymers Science*, 71, pp 937-952.

[34] "Synthesis and properties of polyurethanes based on polyolefin: 1. Rigid polyurethanes and amorphous segmented polyurethanes prepared in polar solvents under homogenous conditions", Curve L. and Pascault J.P., *Polymers*, 1991, 32(2), pp 343-352.

[35] "Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry", Reading M.; Hourston D. J, Ed. Springer, 1ra ed., 2006.

# **CAPÍTULO II.**

**SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO VINIL ACETATO-DECANOATO DE VINILO  
MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN (O/W) CON PROPIEDADES  
HIDROFÓBICAS.**



## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	6
I. ANTECEDENTES.....	9
TIPOS DE POLIMERIZACIÓN.....	9
Técnicas de polimerización.....	9
EMULSIONES.....	11
Agentes de Tensión Interfacial.....	12
Micelas.....	14
Concentración Micelar Crítica.....	16
ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES.....	17
TEORIA CUALITATIVA DE HARKINS.....	18
TEORIA CUANTITATIVA DE SMITH-EWART.....	20
II. INVESTIGACIONES EN EMULSIONES CON VINIL NEODECANOATO.....	22
III. OBJETIVOS.....	23
OBJETIVO GENERAL.....	23
OBJETIVOS PARTICULARES.....	23
IV. PINTURAS.....	24
V. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	26
REACTIVOS Y EQUIPO.....	26
RESINA A.....	26
VI. METODOLOGÍA.....	27
VII. RESULTADOS.....	29
ETAPA 1. PRUEBAS PREELIMINARES.....	29
ETAPA 2. ESCALAMIENTO EN PLANTA.....	32
EVALUACIÓN DE PINTURA AL 31% PVC.....	32
Resistencia al desgaste por lavabilidad.....	33
Resistencia al desgaste por scrub.....	34
EVALUACIÓN DE PINTURA AL 57 % PVC.....	35
Resistencia al desgaste por lavabilidad.....	36
Resistencia al desgaste por scrub.....	37
EVALUACIÓN DE PINTURA AL 77 % PVC.....	39
Resistencia al desgaste por lavabilidad.....	39
Resistencia al desgaste por scrub.....	41
VIII. CONCLUSIONES.....	42
IX. REFERENCIAS.....	43

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. VINIL VERSATATO, R1 Y R2 GRUPOS ALQUILOS	7
FIGURA 2. EMULSIÓN ACEITE/AGUA (O/W) Y AGUA/ACEITE (W/O)	12
FIGURA 3. MOLÉCULA DE DODECIL ÉSTER SULFATO DE SODIO	13
FIGURA 4. MOLÉCULA DE SURFACTANTE CATIONICO (TRIMETIL HEXADECIL CLORURO DE AMONIO).	13
FIGURA 5. MOLÉCULA DE SURFACTANTE NO IONICO ANIÓNICO (ETOXIL (P) NONILFENOL).	13
FIGURA 6. MOLÉCULA DE SURFACTANTE ZWITERIÓNICO (2-AMINOETANOSULFÓNICO).	14
FIGURA 7. LÍMITES ENTRE PARTE HIDRÓFOBA E HIDRÓFILA EN UN SURFACTANTE.	14
FIGURA 8. SURFACTANTE AOT (DOS COLAS HIDROCARBONADAS) Y GEMINI (CUATRO COLAS HIDROCARBONADAS Y CUATRO GRUPOS IÓNICOS).	15
FIGURA 9. PARÁMETRO DE EMPAQUETAMIENTO CRÍTICO DE UN SURFACTANTE.	15
FIGURA 10. ETAPA I. EQUILIBRIO EN SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN Y ENTRADA DE RADICALES A MICELAS.	18
FIGURA 11. ETAPA II. DIFUSIÓN DE MOLÉCULAS DE MONÓMERO A SOLUCIÓN ACUOSA Y DENTRO DE LAS MICELAS.	19
FIGURA 12. ETAPA III. DESAPARICIÓN DE GOTAS DE MONÓMERO Y TERMINACIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN.	19
FIGURA 13. DIAGRAMA DE REACCIÓN EN POLIMERIZACIÓN A NIVEL LABORATORIO.	26
FIGURA 14. DESEMPEÑO EN LAVABILIDAD A 30,000 CICLOS DE RESINAS COMO PINTURA ( <b>Tg 1, Tg 2, Tg 3, COMPETENCIA 1</b> ).	30
FIGURA 15. DESEMPEÑO EN SCRUB DE RESINAS COMO PINTURA ( <b>COMPETENCIA 1, Tg 2, Tg 3</b> )	31
FIGURA 16. DESEMPEÑO EN LAVABILIDAD DE RESINAS COMO PINTURA A 10,000 CICLOS A 31% PVC ( <b>COMPETENCIA 1, COMPETENCIA 2, RESINA A LABORATORIO, PLANTA, VINIL ACRÍLICA</b> ).	34
FIGURA 17. DESEMPEÑO EN SCRUB DE RESINAS COMO PINTURA A 31% PVC ( <b>COMPETENCIA 1, COMPETENCIA 2, RESINA A LABORATORIO Y PLANTA, VINIL ACRÍLICA</b> ).	35

FIGURA 18. DESEMPEÑO EN LAVABILIDAD DE RESINAS COMO PINTURA A 57% PVC (COMPETENCIA 1, COMPETENCIA 2, RESINA A LABORATORIO Y PLANTA, VINIL ACRÍLICA).	37
FIGURA 19. DESEMPEÑO EN SCRUB DE RESINAS COMO PINTURA A 57% PVC (COMPETENCIA 1, COMPETENCIA 2, RESINA A LABORATORIO Y PLANTA, VINIL ACRÍLICA).	38
FIGURA 20. DESEMPEÑO EN LAVABILIDAD DE RESINAS COMO PINTURA A 77% PVC (COMPETENCIA 1, COMPETENCIA 2, RESINA A LABORATORIO Y PLANTA, VINIL ACRÍLICA).	40
FIGURA 21. DESEMPEÑO EN SCRUB DE RESINAS COMO PINTURA A 31% PVC (COMPETENCIA 1, COMPETENCIA 2, RESINA A LABORATORIO Y PLANTA, VINIL ACRÍLICA).	41

### *ÍNDICE DE TABLAS*

TABLA 1. GEOMETRÍA DE MICELAS DEPENDIENDO DEL PARÁMETRO EMPAQUETAMIENTO CRÍTICO	16
TABLA 2. DESEMPEÑO EN LAVABILIDAD Y SCRUB DE MUESTRAS CON <b>T<sub>g</sub></b> DIFERENTES.	29
TABLA 3. DESEMPEÑO DE RESINAS FORMULADAS COMO PINTURAS A 31% DE PVC.	32
TABLA 4. DESEMPEÑO DE RESINAS FORMULADAS COMO PINTURAS A 57% DE PVC.	36
TABLA 5. DESEMPEÑO DE RESINAS FORMULADAS COMO PINTURAS A 77% DE PVC.	39

## ÍNDICE DE GRAFICAS

GRÁFICA 1. RESISTENCIA A LA LAVABILIDAD A 20,000 CICLOS DE RESINA A CON DEFERENTES <b>Tg</b> Y COMPETENCIA 1	30
GRÁFICA 2. RESISTENCIA AL SCRUB DE RESINA A CON DIFERENTES <b>Tg</b> Y COMPETENCIA 1	31
GRÁFICA 3. RESISTENCIA A LA LAVABILIDAD DE LA RESINA A Y COMPETENCIAS A 31% DE PVC	33
GRÁFICA 4. RESISTENCIA AL SCRUB DE LA RESINA A Y COMPETENCIAS A 31% PVC.	34
GRÁFICA 5. RESISTENCIA A LA LAVABILIDAD DE LA RESINA A Y COMPETENCIAS A 57% DE PVC	36
GRÁFICA 6. RESISTENCIA AL SCRUB DE LA RESINA A Y COMPETENCIAS A 57% DE PVC	38
GRÁFICA 7. RESISTENCIA A LA LAVABILIDAD DE LA RESINA A Y COMPETENCIAS A 77% DE PVC.	40
GRÁFICA 8. RESISTENCIA AL SCRUB DE LA RESINA A Y COMPETENCIAS A 77% DE PVC	41

## INTRODUCCIÓN.

La influencia de la energía en la vida cotidiana ha cobrado mayor importancia por su empleo tanto en la vida doméstica como en la producción de bienes y servicios, llegando a considerarse imprescindible para el desarrollo de la humanidad.

El primer recurso energético que fue utilizado por el ser humano fue el carbón con la aparición de las máquinas de vapor, que se alimentaban en su totalidad con éste recurso energético. Sin embargo con la llegada de las máquinas de combustión interna alimentados con gasolina hizo su aparición en primer plano el petróleo. Así en 1913 se observó el auge de los automóviles, el petróleo cobró un monopolio a los demás recursos energéticos que hasta ese momento eran utilizados [1,2].

De acuerdo a las necesidades se desarrollaron nuevas técnicas de transformación, a partir de subproductos obtenidos de la destilación fraccionada del petróleo, como por ejemplo las de craqueo y las polimerizaciones. El primero cobra gran importancia, debido a lograr la ruptura de moléculas pesadas como el fuelóleo, gasolinas y gases.

En la industria petroquímica el 60% de los productos que se comercializan tienen su origen en el petróleo, empleando la polimerización para obtener productos, uniendo moléculas pequeñas llamadas monómeros, para formar una macromolécula más compleja, el polímero [3].

La química de los polímeros ha ganado terreno en la industria desde los años 60's debido a la diversidad en la formación de productos que son necesarios para la vida cotidiana en lo referente a plásticos, gomas, recubrimientos ("*coatings*") y materiales sintéticos.

En el desarrollo de polímeros a nivel industrial, se llevó a cabo investigaciones para confeccionar diversos productos como por ejemplo el poliestireno (PS), el copolímero estireno-butadieno (SBR) usado en llantas de automóvil, (PVC) policloruro de vinilo,

etc, por mencionar algunos. Respecto a recubrimientos, se encuentran los polímeros sintetizados mediante polimerización en emulsión los cuales son la base para las pinturas, impermeabilizantes, adhesivos, etc, uno de los monómeros empleados para recubrimientos es el acetato de vinilo (VAc), el cual tiene como características ser mayormente hidrofílico, es decir, es muy soluble en agua [4].

En esa década se vivió una crisis por la cantidad de petróleo existente para su manipulación, a partir de ese momento el precio del petróleo fue a la alza, debido al desajuste y la tendencia de la oferta y demanda en el mercado, lo cual augura una crisis petrolera de larga duración que en época actual se espera con escepticismo, ya que la dependencia de la vida moderna hacia éste recurso energético es tal que tanto bienes como servicios se desprenden de él para su funcionalidad.

Esta situación, ha llevado a científicos e investigadores del mundo a generar nuevas formas de energía, respetando las legislaciones que recientemente se han dado a conocer en materia de protección al medio ambiente.

En el área de polímeros se han desarrollado nuevos productos empleando reciclado físico y químico para generar productos de alto valor agregado tanto en el proceso a formación como en la generación de materias primas (monómeros) para permitir nuevas moléculas con características diferentes a los ya conocidos derivados del petróleo [19].

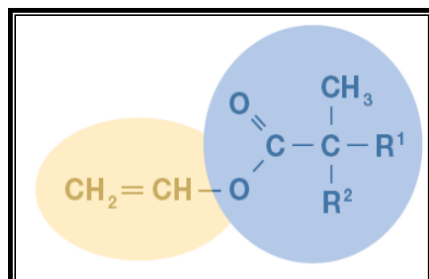


FIGURA 1. VINIL VERSATATO, R1 Y R2: GRUPOS ALQUILOS.

De lo anterior se puede mencionar el monómero VEOVA 10, comercializado por la compañía Momentive y que proviene de ácidos grasos, que por naturaleza poseen una parte hidrocarbonada ramificada que proporciona un carácter hidrofóbico y un grupo carbonilo unido a un hidroxilo que confiere un carácter hidrofílico [5].

La palabra Veova es la abreviación en inglés de "*Vinyl Ester Of Versatic Acid*", éste monómero posee en su estructura una ramificación rica en carbonos, que le confiere flexión e hidrofobicidad, propiedad importante en el área de pinturas, asimismo otras características son:

- Incrementa la resistencia al agua y a otros materiales polares (tal como ácidos y álcalis), esto debido a las ramificaciones posteriores al carbonilo que proporcionan protección por impedimento estérico, haciendo que la unidad de monómero adyacente promueva la resistencia al álcali.
- Es un monómero no degradable por luz UV, debido a que el doble enlace de grupo vinilo reacciona dejando sin insaturaciones al polímero que al ser expuesto al los rayos UV no reacciona, que por otro lado se ha reportado que su manipulación es de bajo riesgo [6].

Por lo anterior AP Resinas S.A de C.V, empresa perteneciente al Grupo Comex, realiza investigaciones que le permitan permanecer dentro del mercado Nacional y competir en el Internacional empleando para ello nuevos materiales, tal como el monómero VEOVA.

## **I. ANTECEDENTES.**

Debido a que cada vez, las leyes en materia ambiental son más estrictas, los sistemas poliméricos base solvente han perdido adeptos, caso contrario con los sistemas base acuosa en forma de emulsiones, para productos en el área de la construcción, tal como pinturas, impermeabilizantes, tintas, etc.

A continuación, se detallan los siguientes temas que permiten comprender la diferencia entre ambos sistemas.

### **TIPOS DE POLIMERIZACIÓN.**

Polimerización por condensación: Es la reacción entre grupos funcionales reactivos de dos moléculas diferentes, en un mecanismo en etapas llamado polimerización escalonada o en etapas (step-growth polymerizations), en estas reacciones se libera una molécula pequeña generalmente de agua y el Peso Molecular se dispara de forma exponencial [17].

Polimerización por adición: No se forman subproductos durante la reacción, existen dobles enlaces en los monómeros que se disocian para formar una macromolécula, es una polimerización en cadena que consta de tres etapas. Iniciación, propagación y terminación, en esta última la cantidad de monómero en la masa reaccionante disminuye a lo largo del tiempo y cuando se ha consumido el monómero, la reacción cesa, donde el Peso Molecular crece linealmente con la concentración de monómero presente en el sistema [17].

### ***Técnicas de polimerización.***

En el desarrollo de los polímeros, han realizado hallazgos en las técnicas de síntesis de macromoléculas, entre las cuales destacan [7]:



- Polimerización en masa
- Polimerización en solución
  - Polimerización por Transferencia de Átomos (ATRP).
  - Polimerización fotocatalítica.
- Polimerización en suspensión
  - Libre de surfactante.
- Polimerización en emulsión
  - Macroemulsión
    - Libre de surfactante.
  - Miniemulsión.
  - Microemulsión.

Polimerización en masa: Polimerización donde sólo está presente el monómero y el iniciador, se produce polímeros de alto peso molecular, sin embargo, es altamente exotérmica y se tienen dificultades en la agitación, debido al rápido incremento de la viscosidad durante la polimerización, esto último ocasiona que y la difusión de radicales libres en el medio disminuya obteniendo como resultado conversiones de reacción bajas y altos tiempos de reacción.

Polimerización en solución: Se caracteriza por emplear un disolvente como medio continuo en la reacción de polimerización, el cual debe ser compatible con el polímero con la finalidad de evitar el incremento de la viscosidad y con ello, disminuir el problema de difusión de radicales libres en el sistema, sin embargo el costo del disolvente y su recuperación encarece el proceso. Ésta técnica de polimerización es empleada para el desarrollo de polímeros mediante el mecanismo de policondensación, ATRP y fotocatalítica.

- ATRP: Es considerada como un proceso de polimerización radicalica viviente, el radical es generado a partir de un halogenuro orgánico en presencia de un

compuesto metálico, reaccionando sobre un compuesto insaturado originando un nuevo intermediario, éste a su vez reacciona con el monómero en secuencia infinita [18].

- Polimerización en suspensión: También conocida como polimerización en perlas, por la forma en que se obtienen los polímeros. Se trata de una polimerización heterogénea, el iniciador y el monómero son insolubles en el medio dispersante, generalmente agua y bajas concentraciones de surfactantes. Esta polimerización se lleva a cabo con agitación y dependiendo de la velocidad de agitación es el tamaño de partícula, la reacción de polimerización se desarrolla dentro de las partículas suspendidas, existen desarrollos en donde se reporta el bajo o nulo uso de surfactantes, dependiendo solamente de la velocidad de agitación [19].
- Polimerización en emulsión: Polimerización heterogénea en un medio líquido, se utilizan agentes tensoactivos o surfactantes para la estabilidad termodinámica del producto final, llamado látex, el monómero o monómeros e iniciadores son solubles o parcialmente solubles en agua. La reacción de polimerización se lleva a cabo en los agregados formados por el surfactante llamados micelas [7].

La diferencia entre las microemulsiones, miniemulsiones y las macroemulsiones se debe al tamaño de partícula inicial formada, la concentración de surfactante y la cantidad de monómero a emplear para el producto final [20]

## **EMULSIONES.**

Una emulsión es un sistema de una fase dispersa en otra, éstos sistemas no son termodinámicamente estables, por ser fases inmiscibles, orientándose a la separación de fases. Sin embargo, las emulsiones pueden estabilizarse empleando tensoactivos o surfactantes que en inglés significa: “Surfactant”, **SURFace**, superficie; **ACTive**, activo,

y **-ANT**, -ante, que debido a su carácter anfifílico se encuentran en la interface entre las fases inmiscibles evitando la separación formando una solución blanca lechosa. Los diámetros de las gotas dispersas se encuentran en un rango de 0.1 y 20  $\mu\text{m}$  [8].

La emulsión se caracteriza por tener una fase dispersa (fase que forma partículas) en una fase continua (medio en que se encuentran distribuidas), existen dos tipos de emulsiones, una de ellas, es la fase dispersa es el agua y la fase continua es el aceite, éstas son llamadas emulsiones agua en aceite (W/O, del inglés “*Water/Oil*”) también llamadas emulsiones inversas, y el otro tipo de emulsión se caracteriza por que la fase dispersa es aceite y la fase continua es agua, es decir emulsiones O/W (del inglés “*Oil/Water*”) [7].

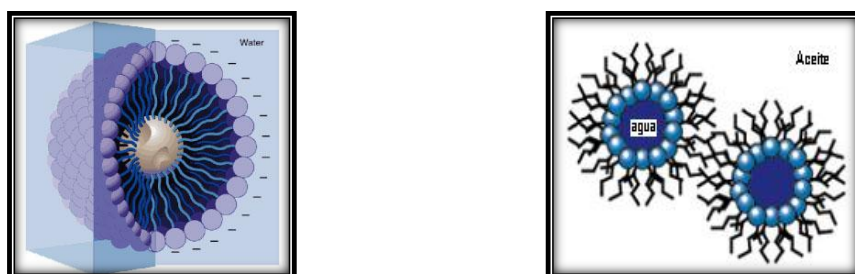


Figura 2. Emulsión aceite/agua (O/W) y agua/aceite (W/O).

### ***Agentes de Tensión Interfacial.***

Los agentes de tensión interfacial o surfactantes son moléculas de naturaleza anfifílica es decir están compuestas por dos partes, una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica que permite disminuir la tensión interfacial.

Desde el punto de vista fisicoquímico, los surfactantes son moléculas que tienen dualidad polar, es decir polar-apolar. Por lo que el grupo polar (también llamado cabeza polar) que la compone puede ser cualquiera de los siguientes grupos: alcoholes, ácidos, sulfonatos, fosfatos, aminas, amidas, etc., y el grupo apolar (llamada cola hidrocarbonada) puede ser una cadena hidrocarbonada alifática, ramificada, con

dobles enlaces o con anillos aromáticos, dando la característica hidrófoba a la molécula.

La clasificación más empleada es respecto a la naturaleza iónica de su cabeza polar, como por ejemplo:

Aniónicos: Se disocian en un anión anfifílico y un catión que comúnmente es un metal alcalino o un amonio cuaternario, sulfatos, sulfonatos y fosfatos [9].

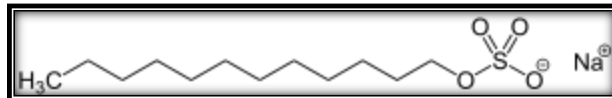


Figura 3. Molécula de dodecil éster sulfato de sodio.

Catiónicos: Se disocian en un catión anfifílico y un anión halogenado, se emplea en donde la carga positiva del anfifilo produce ventajas como en emulsiones asfálticas.

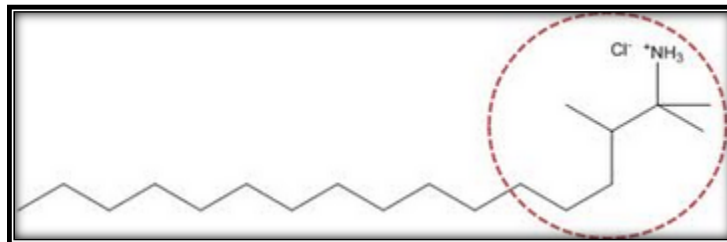


Figura 4. Molécula de surfactante catiónico (Trimetil Hexadecil Cloruro de Amonio).

No-Iónicos: No forma iones, ya que su parte hidrofílica está conformada por grupos polares no ionicos, como alcohol, tiol, ésteres o éter, alcoholes o fenoles etoxilados.

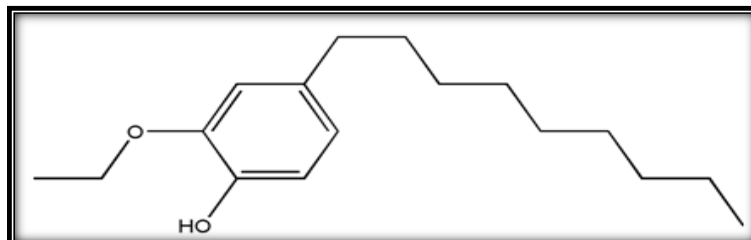


Figura 5. Molécula de surfactante aniónico (Etoxil (p) Nonilfenol).

Zwiteriónicos: Estas moléculas poseen cargas positivas y negativas en la misma molécula, convirtiéndose en moléculas neutras sin contraiones [10]

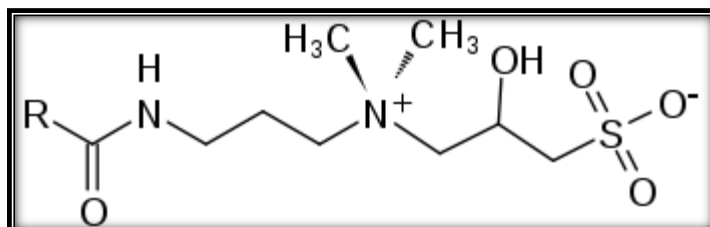


Figura 6. Molécula de surfactante zwiteriónico (2-aminoetanosulfónico).

En 1958, Luzzati et al consideró que los límites entre la parte hidrófoba y la parte hidrófila de una molécula anfifílica debe considerarse a la mitad de camino entre el átomo de carbono y los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, tal como se muestra en la figura 5 [11].

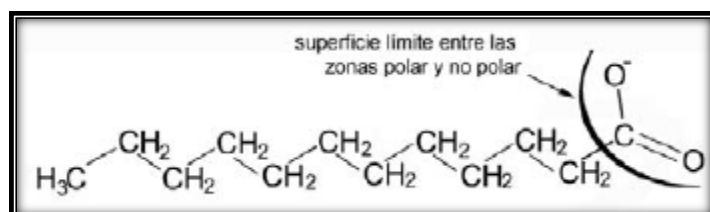


Figura 7. Límites entre parte hidrófoba e hidrófila en un surfactante.

### **Micelas.**

Las micelas son agregados que se forman al realizar disoluciones de surfactantes en una fase continua al exceder la concentración micelar crítica (cmc), de acuerdo a las características de la fase dispersa y continua, y de los surfactantes, las micelas se forman con diferentes geometrías, tal como: esféricas, cilíndricas, bicontinuas (canales interconectados), etc [11].

También existen surfactantes que se componen de 2 colas hidrocarbonadas y una cabeza polar como el AOT, otro tipo de surfactantes son los llamados gemini que se componen de dos o más cabezas polares y varias colas hidrofóbicas.

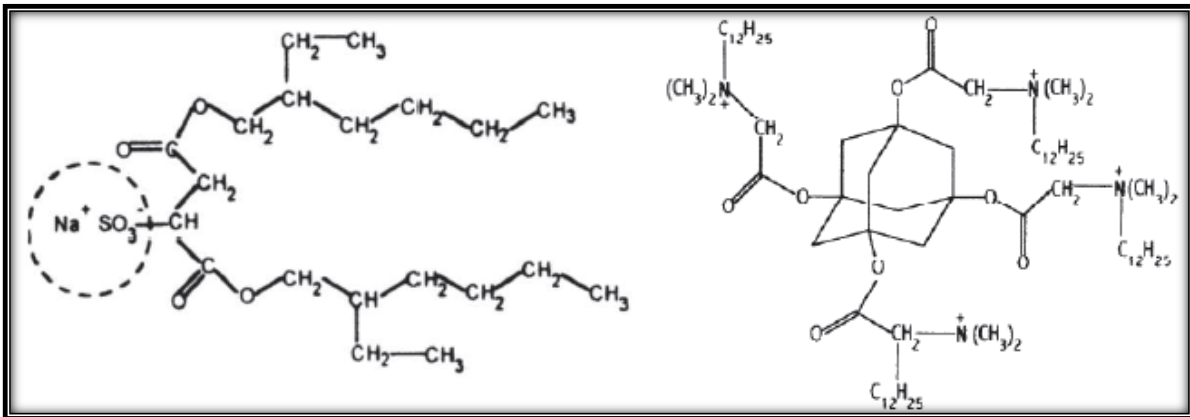


Figura 8. Surfactante AOT (Dos colas hidrocarbonadas) y Gemini (cuatro colas hidrocarbonadas y cuatro grupos iónicos).

Las características geométricas del surfactante determinará el tipo de agregado que se formará. El parámetro de empaquetamiento crítico ( $P$ ) de una molécula depende del área óptima de la cabeza polar ( $A_0$ ), el volumen ocupado por el o las cadenas hidrocarbonadas ( $v$ ) y la longitud máxima efectiva de las colas ( $\ell_c$ ).

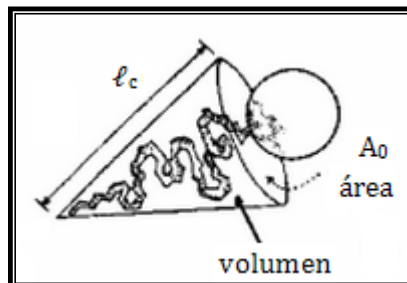

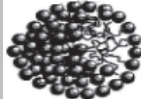

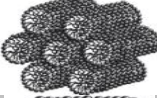

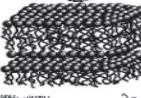

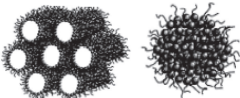


Figura 9. Parámetro de empaquetamiento crítico de un surfactante.

En la Tabla 1 se muestran las diferentes geometrías esperadas dependiendo del parámetro de empaquetamiento crítico para diferentes tipos de moléculas anfifílicas.

Tabla 1. Geometría de micelas dependiendo del Parámetro empaquetamiento crítico

<b>Parámetro de empaquetamiento crítico (P)</b> $P = v/\ell_c A_0$	<b>Geometría</b>
$P < 1/3$	Micela esférica  
$1/3 < P < 1/2$	Micela cilíndrica u ovalada  
$P = 1$	Capa plana o bicapa  
$P > 1$	Micela inversa  

La geometría de las micelas se rige fundamentalmente por la concentración de surfactantes y el área de las moléculas de surfactante, como se puede ver en la Figura 6, mientras mayor sea la concentración de surfactantes, las micelas tendrán formas diferentes [21].

**Concentración Micelar Crítica.**

La concentración micelar crítica, cmc es la mínima concentración de surfactante a partir del cual no disminuye la tensión superficial, es decir cuando se forma una capa fina de surfactante en la barrera líquido-aire, éstas micelas tienen un diámetro entre 0.001 y 0.3  $\mu\text{m}$ , formando un sistema coloidal, donde las micelas están suspendidas en un líquido mediante un equilibrio dinámico [12].

## ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES.

Como se comentó anteriormente, se trata de sistemas termodinámicamente inestables por emplear dos fluidos de diferente polaridad, sin embargo el empleo de surfactantes genera un sistema cinéticamente estable [13]. De acuerdo a la regla de Bancroft la fase continua solubiliza al agente emulsificante de acuerdo a la naturaleza anfifílica del surfactante llamada balance hidrofóbico-lipofílico (HLB) [13].

El proceso de separación de fases de la emulsión puede darse por diferentes formas tal como:

- Formación de Nata, “*Creaming*”/sedimentación: Ocurre cuando las gotas de monómero son menos densas que la fase continua, se observa la formación de nata por flotabilidad (suspendidas en el medio).
- Floculación: Las partículas se van adhiriendo entre sí, sin fusionarse incrementando el peso del conjunto de partículas, las cuales a causa de la fuerza de gravedad van precipitándose.
- Coalescencia: Las partículas se fusionan entre sí creando gotas más grandes, haciendo que precipiten.
- Engrosamiento de gotas (“*Ostwald Rippening*”): Las gotas más grandes crecen a costa de las más pequeñas hasta que estas últimas prácticamente desaparecen [10].

En la polimerización en emulsión, por su naturaleza heterogénea existen diferentes fases, entre las que se encuentran la fase micelar, la acuosa, la de gotitas de monómero y las partículas, debido a lo anterior, fue propuesto por Harkins 1945 y 1946 un modelo cualitativo de polimerización.



## TEORIA CUALITATIVA DE HARKINS.

Al disolver uno o varios tipos de surfactantes en un medio acuoso se forman agregados o micelas excediendo la CMC, el modelo de Harkins propone 3 etapas:

### Etapa I.

Esta etapa es conocida como “formación de partículas o nucleación” y se caracteriza por que al generar agregados coloidales, es decir micelas, éstas contienen dentro de sí al monómero, sin embargo gran parte de monómero forma gotas de monómero, también se encuentra una fracción de monómero diluida o soluble en agua. En esta etapa se conocen tres fases: la fase de agua, grandes gotas de monómero dispersadas por toda la fase de agua, y las micelas de emulsionantes que contienen monómero solubilizado, es decir, micelas hinchadas con monómero.

Al agregar un iniciador soluble en agua, éste comienza a formar radicales libres con temperaturas mayores de 50°C iniciando la polimerización vía radicales libres, una vez que la cadena u oligorradical se incrementa alrededor de 10 a 16 carbonos ingresa a la micela hinchada con monómero continuando dentro de ella la polimerización, esto se encuentra en la figura 7 [14].

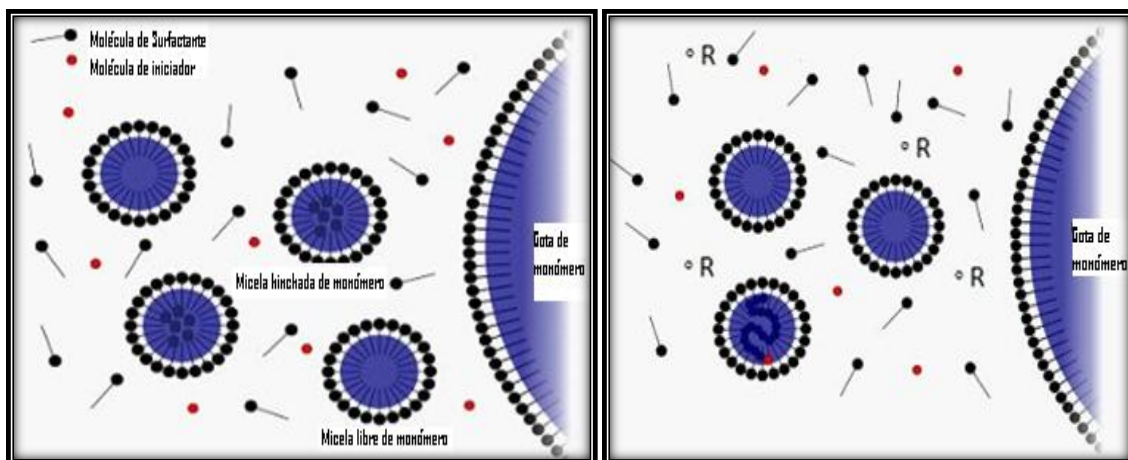


Figura 10. Etapa I. Equilibrio en sistema de polimerización y entrada de radicales a micelas.

## Etapa II.

Al disminuir la concentración de monómero dentro de la micela, las gotas de monómero mantienen el equilibrio termodinámico y se solubiliza parcialmente en agua y después se difunde dentro de la partícula, produciendo un incremento en el tamaño de las cadenas del polímero, hasta agotarse (Figura 8).

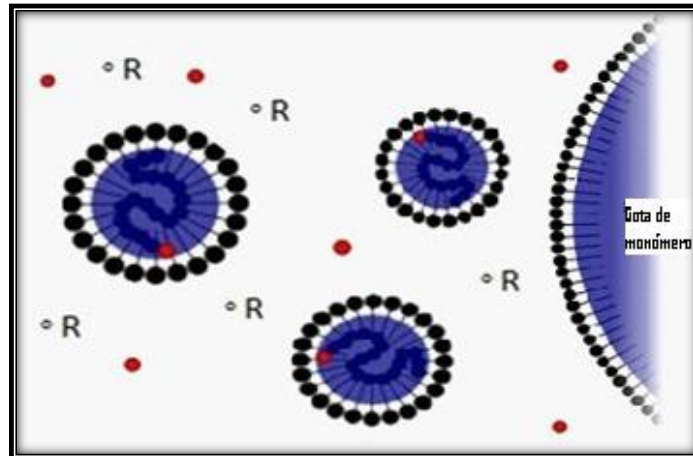


Figura 11. Etapa II. Difusión de moléculas de monómero a solución acuosa y dentro de las micelas.

## Etapa III.

En ésta etapa las gotas de monómero dejan de existir, dando como resultado la disminución en la concentración de monómero dentro de las partículas, finalizando el crecimiento de las cadenas de polímero (Figura 9).

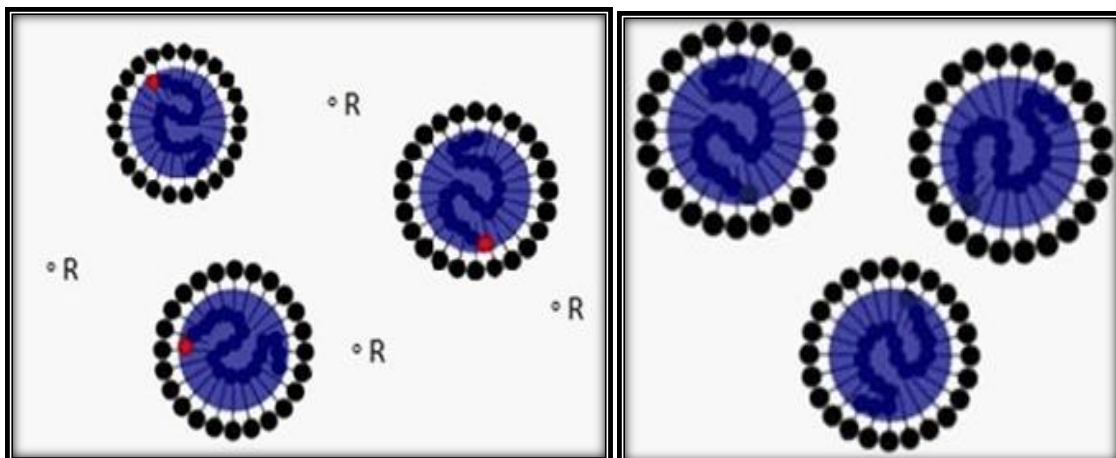


Figura 12. Etapa III. Desaparición de gotas de monómero y terminación de la polimerización.

La Teoría cualitativa propuesta por Harkins se tomó en cuenta para dar a conocer el estudio cuantitativo que realizaron Smith y Ewart en materia de cinética de polimerización y Cuantificación de Número de Partículas.

### TEORIA CUANTITATIVA DE SMITH-EWART.

La teoría de Smith-Ewart se refiere al Número de Partículas de polímero producidas por la polimerización en emulsión asumiendo que:

- i. Las micelas hinchadas con monómero son transformados en una partícula de polímero capturando a los Radicales libres de la fase acuosa.
- ii. La velocidad de crecimiento volumétrico por partículas ( $\mu$ ) es constante en el tiempo mínimo de formación de partículas.
- iii. El movimiento del Radical libre hacia adentro de la partícula, debido a que la polimerización se lleva a cabo dentro de ellas.

Si la polimerización se lleva a cabo en las partículas de polímero entonces:

$$R_p = K_p[M_p]\bar{n}N_T \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

$R_p$ : Velocidad de polimerización en emulsión

$N_T$ : No. de partículas hinchadas con monómero/unidad de volumen de agua.

$K_p$ : Constante de velocidad de propagación

$[M_p]$ : Concentración de monómeros en las partículas hinchadas con monómero

$\bar{n}$ : Número promedio de radicales por partícula

$\mu$ : Tasa de crecimiento volumétrico por partícula de polímero

Por otra parte,  $N_T$  puede expresarse de la siguiente manera:

$$N_T = k \left( \frac{\rho_w}{\mu} \right)^{0.4} (a_s S_0)^{0.6} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde:

$\rho_w$ : Velocidad de generación de radicales libres por unidad de volumen de agua.

k: Constante entre 0.37 y 0.53

$a_s$ : Área de superficie ocupada por unidad de surfactante

$S_0$ : Concentración inicial de surfactantes (Concentración de surfactantes que forman las micelas).

$$\rho_w = 2k_d f [I_0] \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde:

$k_d$ : Velocidad de descomposición del iniciador, ésta velocidad es constante.

$f$ : Eficiencia del iniciador

$[I_0]$ : Concentración inicial del iniciador.

## II. INVESTIGACIONES EN EMULSIONES CON NEODECANOATO DE VINIL

La copolimerización del Decanoato de Vinilo empleado en la formulación de pinturas y otros recubrimientos es gracias a sus propiedades, debido a que puede desarrollar productos con características hidrofóbicas, las cuales se reflejan en el desempeño tal como la resistencia a la lavabilidad y resistencia a la abrasión del producto.

Otras de sus propiedades son dureza, elasticidad y adhesión, ya que el Decanoato de Vinilo posee un doble enlace polimerizable, por lo que éste monómero es utilizado en la formulación de recubrimientos base agua y en la copolimerización con el Acetato de Vinilo que origina un producto con mejor resistencia al agua y a la luz UV, además de tener resistencia al álcalis con una durabilidad superior a las resinas que son polimerizadas solo con Acetato de Vinilo, ya que debido a su estructura, el Decanoato de Vinilo provoca un efecto sombrilla que protege de la hidrólisis al polímero [15].

En Europa, las pinturas arquitectónicas representan el 90% del mercado de recubrimientos, la mitad de éstos recubrimientos, son empleados en interiores y otro tanto en exteriores, cabe mencionar que los sustratos utilizados en éste continente son diferentes a los usados en EUA, en América latina se usa ladrillo o concreto en las construcciones, se ha encontrado que las resinas manejadas en Europa contienen aproximadamente un 34% de Decanoato de Vinilo, mientras en EUA se utiliza el 61% lo cual encarece la resina y por tanto el producto final [14].

### **III. OBJETIVOS.**

#### **OBJETIVO GENERAL.**

Síntesis de un copolímero Vinil-Veova mediante polimerización en emulsión aniónica (O/W) que formulado como pintura, posea alto desempeño.

#### **OBJETIVOS PARTICULARES.**

- Establecer las condiciones experimentales para la síntesis del copolímero.
- Determinar la Tg Teórica a utilizar para obtener un buen desempeño como pintura.
- Evaluar las propiedades de la pintura formulada con la resina sintetizada.

#### IV. PINTURAS.

La pintura es una suspensión pigmentada en vehículos de latex, diluible en agua y que al aplicarse forma una película delgada que seca al aire, se utiliza para proteger, decorar, y señalar principalmente sobre superficies arquitectónicas de mampostería. Se aplica con brocha, cepillo, rodillo pistola de aspersion de aire y equipo de alta presión.

La Resina que también es llamada ligante permite que todos los componentes de la película se mantengan unidos formándose una película capaz de adherirse a una superficie.

Algunos de los términos empleados en el área de las pinturas son:

- El valor de PVC que en inglés significa "*Pigment Volume Formulation*", es la concentración de pigmento en volumen de la película seca.
- La MFFT de las siglas en inglés "*Minimum Film Forming Temperature*", consiste en la Temperatura mínima en que se forma la película e indica que a dicha temperatura la resina forma película y por debajo de ella la resina se craquea, de acuerdo a la Norma ASTM D 2354-10e1.
- La viscosidad en KU indica la consistencia y se percibe cierta resistencia al fluir cuando se evaluar manualmente por el usuario de pinturas y se reporta en unidades Krebs y debe tener un valor entre 90 y 115 KU de acuerdo a la Norma ASTM D 562-10.
- El brillo que es el grado de reflexión especular que tiene una película seca de pintura medida a 60° (ASTM D523): Mate: <5u (unidades), Semimate: 5-25u, Satinado: 25-35u.

- La opacidad es el poder cubriente de una pintura, entre mayor sea la opacidad se requiere menor cantidad de pintura (ASTM E97 y ASTM D2805)
- La resistencia a la fricción (en inglés "*scrub*") (ASTM D 2486) y la lavabilidad (ASTM 2486) indica la resistencia que posee la pintura cuando repetidamente se lavan para quitar las manchas durante la vida útil de las mismas, cuando es sometida a lavado con pasta abrasiva y cuando es lavada con agua jabonosa respectivamente.
- La Resistencia a álcalis (ASTM D 2486) es la medida utilizada para evaluar la pintura cuando es sometida a una solución alcalina por 15 hrs sometiéndola después a lavado con pasta para evaluar la resistencia a la fricción.



## V. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### REACTIVOS Y EQUIPO.

#### RESINA A.

Las materias primas empleadas son: Coloide Protector, Decanoato de Vinilo, Acetato de Vinilo, Acrilatos, solución Buffer, Surfactante Aniónico y No Iónico, Iniciador, Agua grado Desionizada, Finalizadores y Biocidas, muestras grado industrial.

Se utiliza un Reactor de 5 bocas para la elaboración de la Resina, termopar para el monitoreo de la Temperatura de la reacción y de la chaqueta del reactor, se cuenta con un agitador mecánico Caframo, propela para agitador, bomba dosificadora de monómeros, buretas y baño de recirculación, como se muestra en el esquema de la figura 10.

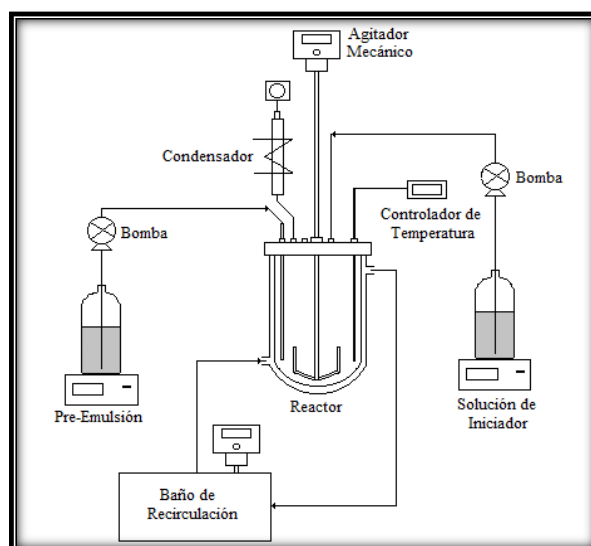


Figura 13. Diagrama de Reacción en Polimerización a nivel laboratorio [16].

## VI. METODOLOGÍA.

La Resina desarrollada en la estancia realizada en AP Resinas fue nombrada: Resina A, lleva la siguiente metodología a nivel Laboratorio.

1. En el reactor se agrega el coloide protector, posteriormente se añadieron las concentraciones de Surfactante Aniónico (SA) y No Iónico (SNI) para llevar a cabo la solución micelar, por un tiempo de 30 minutos en dicho tiempo el coloide protector se hidrata y forma puentes de hidrógeno creando una malla que envuelve y da estabilidad a las micelas formadas. Al término de éste tiempo se agrega un buffer y se mide pH.
2. Por otro lado se realiza la mezcla de monómeros correspondientes a la reacción de polimerización en emulsión.
3. Se agrega la cantidad requerida de carga inicial (Mezcla de monómeros) a la mezcla de coloide protector surfactantes (SA y SNI) y buffer, midiendo la variación de pH.
4. Se agrega la cantidad necesaria de iniciador, posteriormente se inicia adición de monómero y catalizador por un tiempo de 3 hrs a 80°C.
5. Al término de la adición de monómero, se analiza el monómero libre residual por volumetría conforme a las especificaciones de 0.4%, posteriormente se baja temperatura y se agrega aditivo que reforzará la hidrofobicidad de la resina.
6. La Temperatura de la resina se regula a una Temperatura menor a 40°C y se agrega el biocida para evitar que exista alguna contaminación por bacterias u hongos.

7. La muestra fue evaluada en propiedades físicas como pintura utilizando procedimientos estandarizados, por el Departamento de Servicio Técnico a Clientes.
8. La determinación de la cinética de reacción, fue determinada por gravimetría tomándose muestras a intervalos predeterminados.

## VII. RESULTADOS.

### ETAPA 1. PRUEBAS PREELIMINARES.

La Resina A se desarrolló para cierto nicho de mercado de recubrimientos como pintura arquitectónica, ésta resina se realizó efectuando cambios en Tg del producto y buscando la optimización del costo, por lo que también se hicieron cambios en concentraciones tanto de coloide protector, como en surfactantes, aditivos, etc.

De acuerdo a las variables utilizadas, se desarrolla un producto que posee características como producto final de excelente resistencia a la lavabilidad y al scrub, y que posee estabilidad térmica (estabilidad de anaquel) y resistencia mecánica (resistencia al esfuerzo de corte).

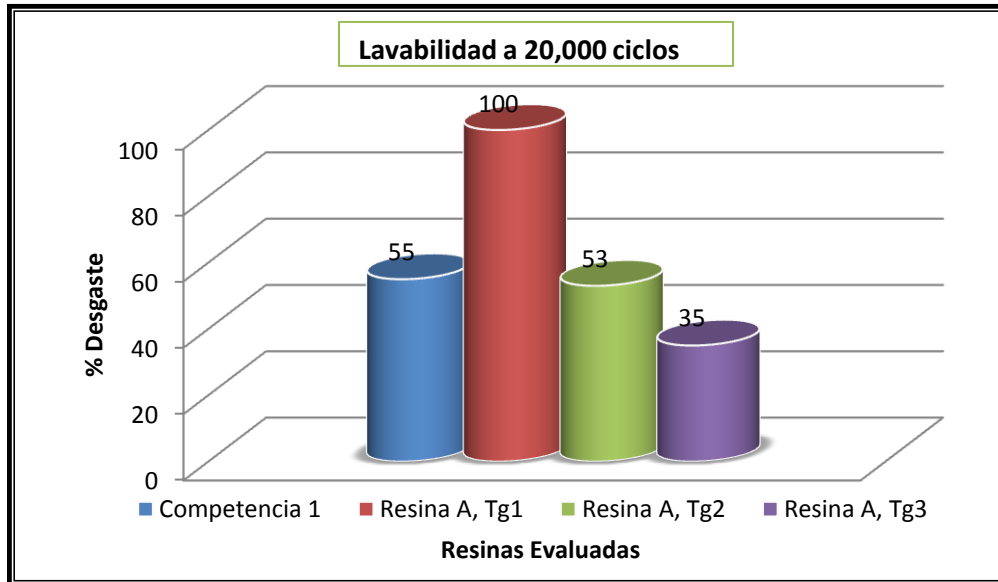
La resina fue formulada como pintura por el Departamento de Servicio Técnico a Clientes, los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Desempeño en lavabilidad y scrub de muestras con Tg diferentes.

<b>Tg</b>	<b>MFFT (°C)</b>	<b>Viscosidad KU como pintura</b>	<b>Lavabilidad 20,000 ciclos de desgaste</b>	<b>Scrub # de ciclos</b>
<b>Competencia 1</b>	10.6	88	55	670
<b>Resina A, Tg1</b>	13.5	94	100	ND
<b>Resina A, Tg2</b>	10.3	94	53	540
<b>Resina A, Tg3</b>	10.1	95	35	580

En ésta etapa de experimentación, la Resina A fue comparada en desempeño como pintura con una muestra existente en el mercado mexicano desarrollada por una marca de renombre.

En la Gráfica 1 se muestra el desempeño de la resina A como pintura evaluada en lavabilidad con respecto a la competencia 1 la cual exhibe un desgaste de 55%, mientras que la Resina A de Tg 3 presenta un desgaste del 35% a 20,000 ciclos .



Gráfica 1. Resistencia a la lavabilidad a 20,000 ciclos de Resina A con diferentes Tg y Competencia 1

Las Resinas fueron formuladas como pintura a 57% de PVC y se evaluó su desempeño a 30,000 ciclos de lavabilidad observándose en la Figura 11, que la película de pintura formulada con resina de la Competencia 1 y la de Tg1, se desgastan al 100% en comparación con las desarrolladas con Tg2 y Tg3 que se desgastan en menor proporción, es decir, que la Resina A, con Tg 3 tiene un mejor desempeño en lavabilidad comparándola con la Competencia 1.

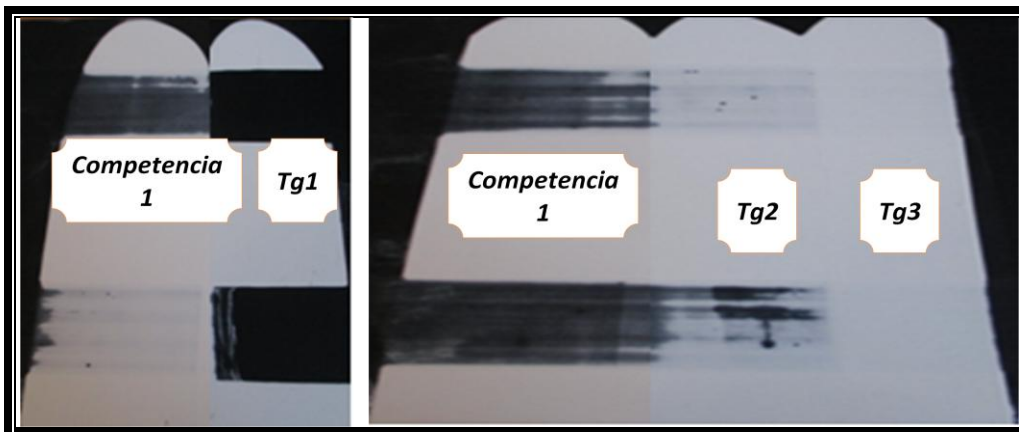
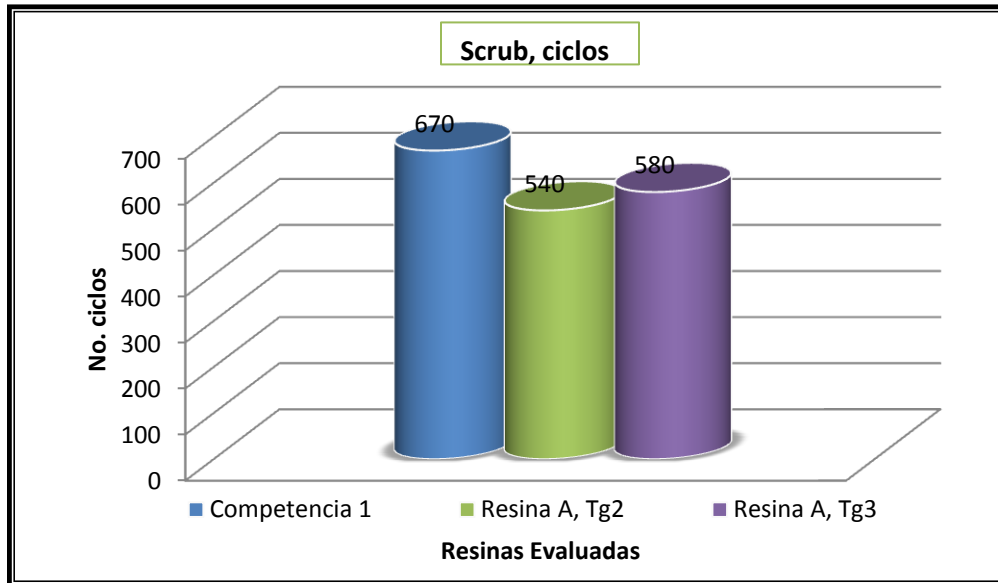


Figura 14. Desempeño en lavabilidad a 30,000 ciclos de resinas como pintura (Tg1, Tg2, Tg3, Competencia1).

En la Gráfica 2 se observa el desempeño de la resina como pintura en scrub con respecto a la competencia, donde ésta última presenta un desgaste al 100% a los 670 ciclos y la Resina A con Tg3 se desgasta a los 580 ciclos..



Gráfica 2. Resistencia al Scrub de Resina A con diferentes Tg y Competencia 1

Las películas de las resinas fueron evaluadas al paso del cepillo con una pasta abrasiva de acuerdo con la ASTM D 2486, encontrando que la competencia posee un mejor scrub, teniendo un mejor desempeño en comparación con las resinas de Tg2 y Tg3, en la gráfica 2 no se reporta el valor de la Tg1, debido a su bajo desempeño en lavabilidad.

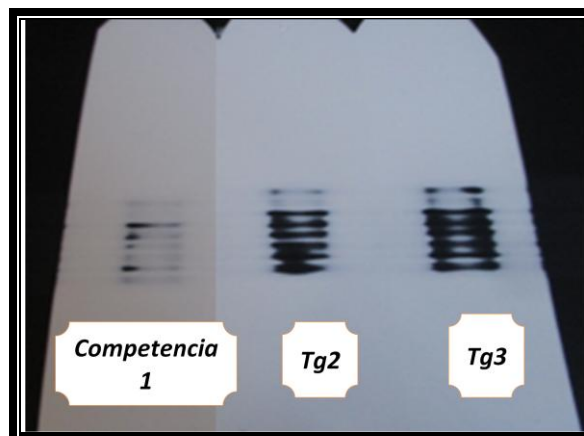


Figura 15. Desempeño en scrub de resinas como pintura (Competencia 1, Tg2 y Tg3).

## ETAPA 2. ESCALAMIENTO EN PLANTA.

De acuerdo a los datos preliminares obtenidos en la primera etapa de experimentación, se lograron resultados que indican que la Resina con Tg3, posee un buen desempeño como producto final, por lo que se realizó escalamiento a nivel Planta, obteniendo un producto para ser evaluado nuevamente, dando como resultado características de desempeño que permiten evaluar a la Resina A como resina de alto desempeño para pinturas en exteriores e interiores.

Este producto fue evaluado como pintura por el Departamento de Aplicaciones en 31, 57 y 77% de PVC comparativamente con dos muestras de la Competencia que en su base contienen VEOVA, y una resina Vinil Acrílica de alto desempeño presente en el mercado mexicano.

### EVALUACIÓN DE PINTURA A 31% PVC.

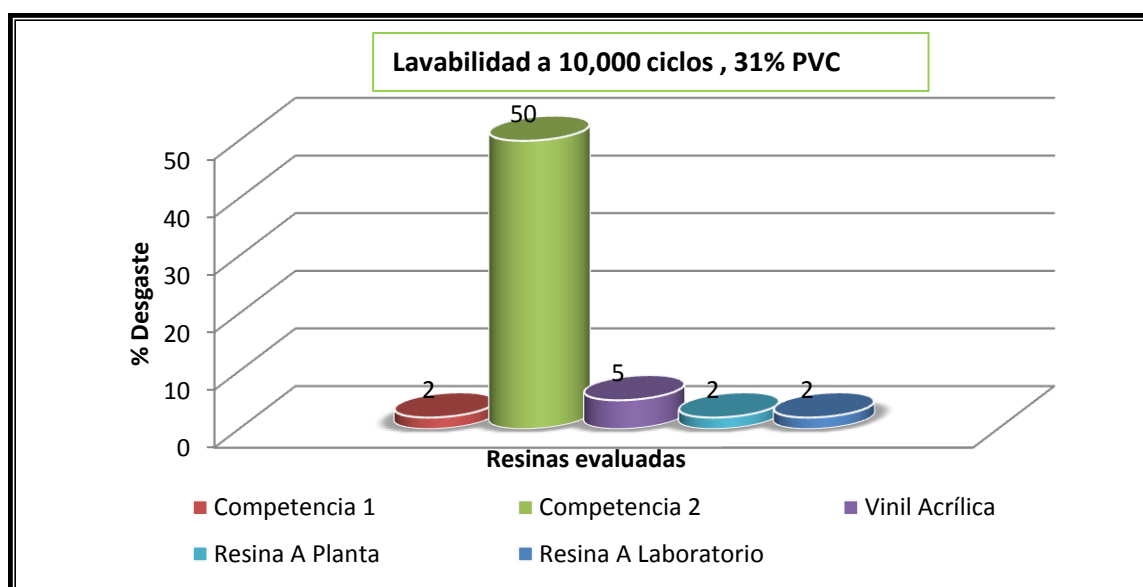
El desempeño de la Resina A obtenida a nivel Laboratorio y Planta se presenta en la Tabla 2, éstas fueron formuladas como pintura a 31 % de PVC:

Tabla 3. Desempeño de Resinas formuladas como pinturas a 31% de PVC.

PRUEBA	Competencia 1	Competencia 2	Vinil Acrílica	Resina A Laboratorio	Resina A Planta
MFFT, °C	10.6	12	0	11	11
Viscosidad (KU)	108	114	116	110	114
Opacidad (%)	98.67	98.25	98.66	99	98.5
Blancura (WE)	79.61	82.28	82.69	81.7	82.07
Amarillamiento (YE)	4.52	3.56	3.37	3.5	3.2
Brillo @ 60° (u)	46.8	24.6	40.1	25.6	31.2
Brillo @ 85°(u)	84.2	74.2	87.5	82.3	82.5
Lavabilidad @ 10,000 ciclos, % de desgaste	2	50	5	2	2
Scrub, 3 mils. No. Ciclos	600	1,020	540	430	630
Scrub, 3 mils. No. Ciclos, (sol. alcalina)	560	410	327	295	380

### ***Resistencia al desgaste por lavabilidad.***

Se observa que en propiedades como Viscosidad en KU, Opacidad y Blancura no presentan diferencias apreciables; sin embargo, al evaluar el desempeño en lavabilidad la Resina A obtenida en laboratorio y planta es muy parecida en desempeño a la Competencia 1, sin embargo, la Competencia 2 presenta un desgaste del 50% a 10,000 ciclos de lavabilidad, lo cual la deja fuera en competitividad.



Gráfica 3. Resistencia a la Lavabilidad de la Resina A y Competencias a 31% PVC.

En la Gráfica 3 y la Figura 13 se observa que las muestras formuladas con Resina de la Competencia 1 y Resina A presentan un buen desempeño al ser evaluada a los 10,000 ciclos en lavabilidad, ya que ambas muestran un desgaste del 2%.



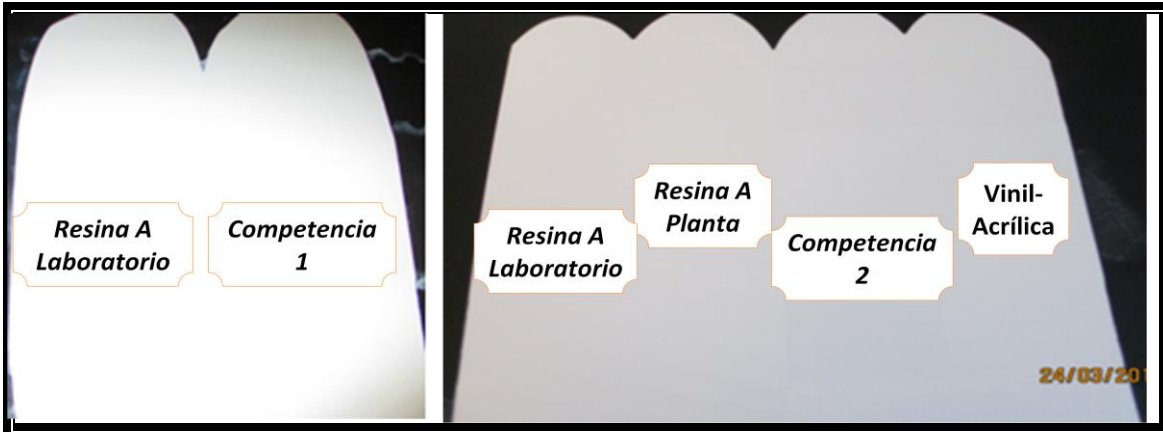
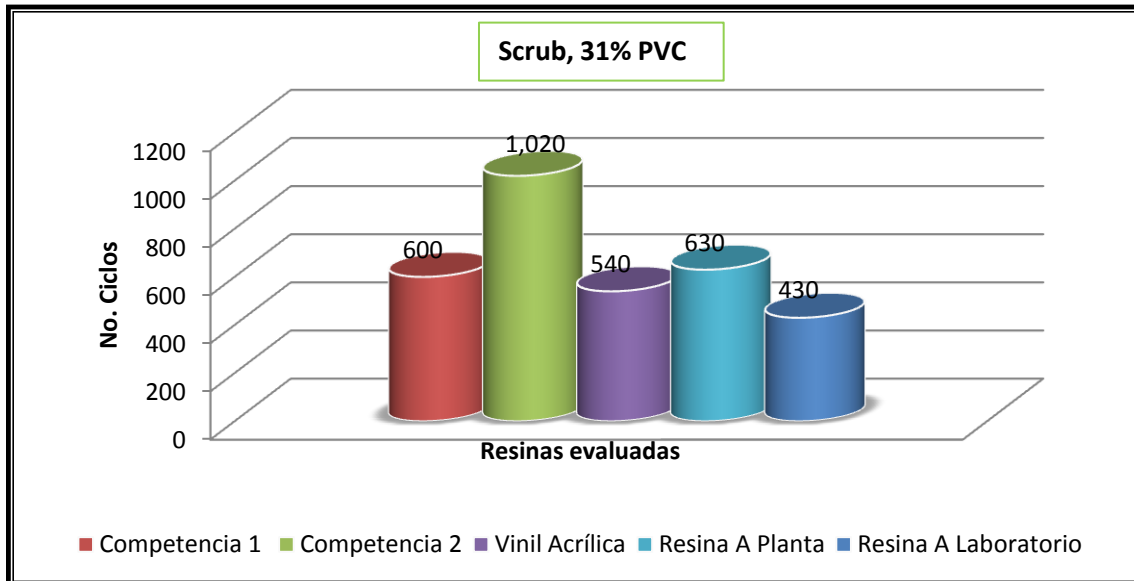


Figura 16. Desempeño en lavabilidad de resinas como pintura a 10,000 ciclos a 31% PVC(Competencia 1, Competencia 2, Resina A Laboratorio, Planta, Vinil Acrílica).

***Resistencia al desgaste por scrub.***

En la Gráfica 4 se muestra la capacidad que posee la pintura al ser evaluada en scrub, se observa que los valores son similares, sin embargo, la Resina de la Competencia 2 tiene un mejor desempeño al tener un desgaste al 100% al paso de 1,020 ciclos.



Gráfica 4. Resistencia al scrub de la Resina A y Competencias a 31% de PVC.

Mientras que las pinturas formuladas con la Resina de la Competencia 1 se desgasta a los 600 ciclos y la Resina A de Planta a los 630 ciclos de scrub.

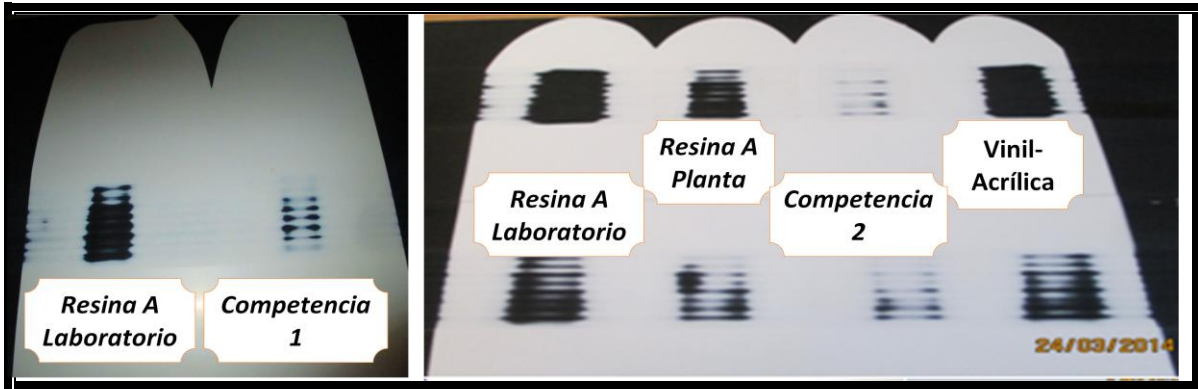


Figura 17. Desempeño en scrub de resinas como pintura a 31% PVC (Resina A laboratorio y planta, competencia 2 y Vinil Acrílica).

En la Figura 14 se observa el desgaste que presentan las resinas, podemos ver que la Resina A tiene un buen desempeño en scrub, el cual es aceptable en el mercado mexicano.

Los resultados obtenidos al formular la Pintura a 31% de PVC indican que se trata de un producto de alta calidad con excelente lavabilidad y scrub, clasificándola como Pintura Tipo A debido a éstas características con alto brillo, es decir, Satín.

### **EVALUACIÓN DE PINTURA A 57 % PVC.**

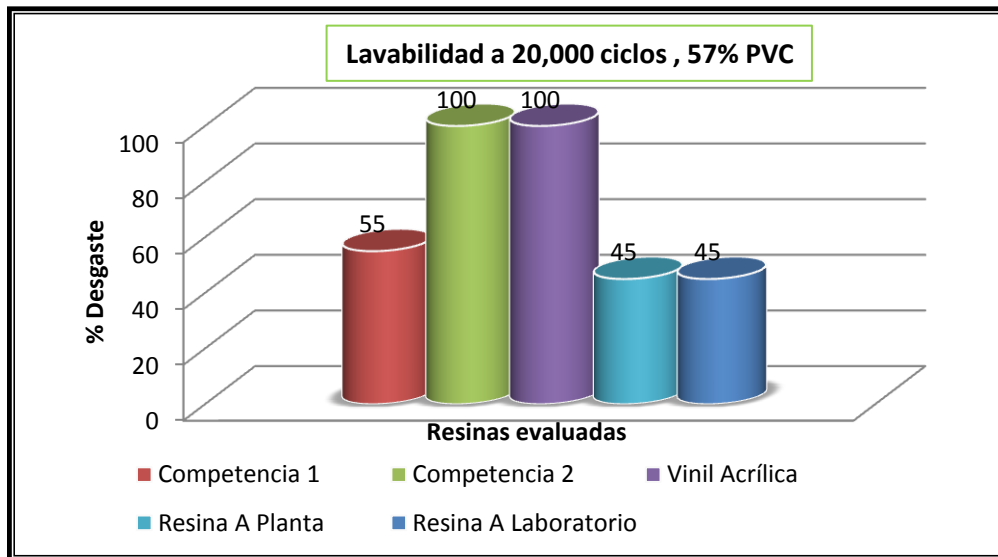
El desempeño de la Resina A obtenida a nivel Laboratorio y Planta se presenta en la Tabla 3, formuladas como pintura a 57 % de PVC:

Tabla 4. Desempeño de Resinas formuladas como pinturas al 57% de PVC.

PRUEBA	Competencia 1	Competencia 2	Vinil-Acrílica	Resina A Laboratorio	Resina A Planta
<b>MFFT, °C</b>	10.6	12	0	11	11
<b>Viscosidad (KU)</b>	88	91	96	89	91
<b>Opacidad (%)</b>	97.84	97.56	97.71	97.79	97.93
<b>Blancura (WE)</b>	78.18	80.98	80.37	80.83	80.43
<b>Amarillamiento (YE)</b>	3.92	3.58	3.65	3.59	3.72
<b>Brillo @ 60° (u)</b>	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
<b>Brillo @ 85°(u)</b>	4.1	4.8	4.2	5.0	4.9
<b>Lavabilidad @ 20,000 ciclos, % de desgaste</b>	55	100	100	45	45
<b>Scrub, 3 mils.No. Ciclos</b>	590	320	220	260	420
<b>Scrub, 3 mils.No. Ciclos, (soln. alcalina)</b>	580	320	200	250	330

### **Resistencia al desgaste por lavabilidad.**

Las películas de pintura formuladas al 57% de PVC fueron evaluadas a 20,000 ciclos de lavabilidad (Gráfica 5), en donde se observa que la Resina A de Laboratorio y Planta tienen un 45% de desgaste mientras que la Competencia 1 tienen un 55% de desgaste y la Competencia 2 y Vinil Acrílica se desgastan al 100%.



Gráfica 5. Resistencia a la Lavabilidad de la Resina A y Competencias a 57% PVC.

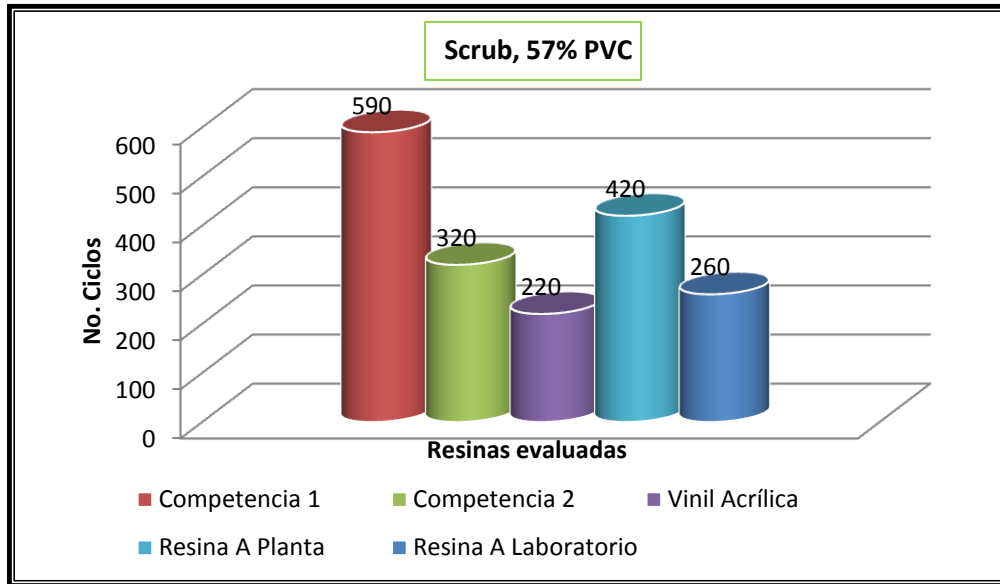
En la Figura 15 se muestra el desgaste presentado por las resinas, se observa que la Competencia 2 y la Vinil Acrílica se desgastan al 100% a 20,000 ciclos de lavabilidad en comparación con la Competencia 1 y Resina A que tienen un desgaste del 55 y 45% respectivamente.



Figura 18. Desempeño en lavabilidad de resinas como pintura a 57 PVC (Resina A Laboratorio y Planta, Competencia 2 y Vinil Acrílica).

### ***Resistencia al desgaste por scrub.***

En la evaluación de scrub al 57% de PVC, se observa que las pinturas formuladas con Resina Vinil Acrílica y Resina A de Laboratorio, poseen un menor desempeño en comparación con la Resina de la Competencia 1 y Resina A de Planta, esto, debido a que se mejoró la conversión en planta.



Gráfica 6. Resistencia al scrub de la Resina A y Competencias a 57% de PVC.

En la Gráfica 6 y Figura 16 podemos ver como se mejora el desempeño de la Resina A cuando se efectúa en Planta quedando muy cercana a la competencia 1, la cual posee mejor resistencia al scrub con 420 ciclos y 590 ciclos respectivamente.

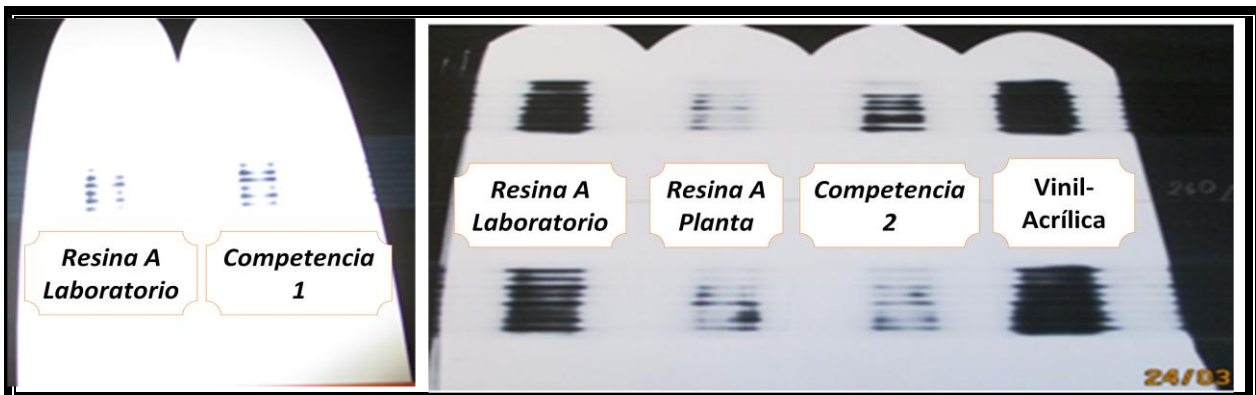


Figura 19. Desempeño en scrub de resinas como pintura a 57 % PVC (Resina A Laboratorio y Planta, Competencia 2 y Vinil Acrílica).

Los datos obtenidos nos indican que la pintura formulada con el 43% de Resina A presenta características que nos permiten clasificarla como una pintura de Tipo A de alto desempeño en lavabilidad y scrub, catalogándola por su brillo mate.

## EVALUACIÓN DE PINTURA A 77 % PVC.

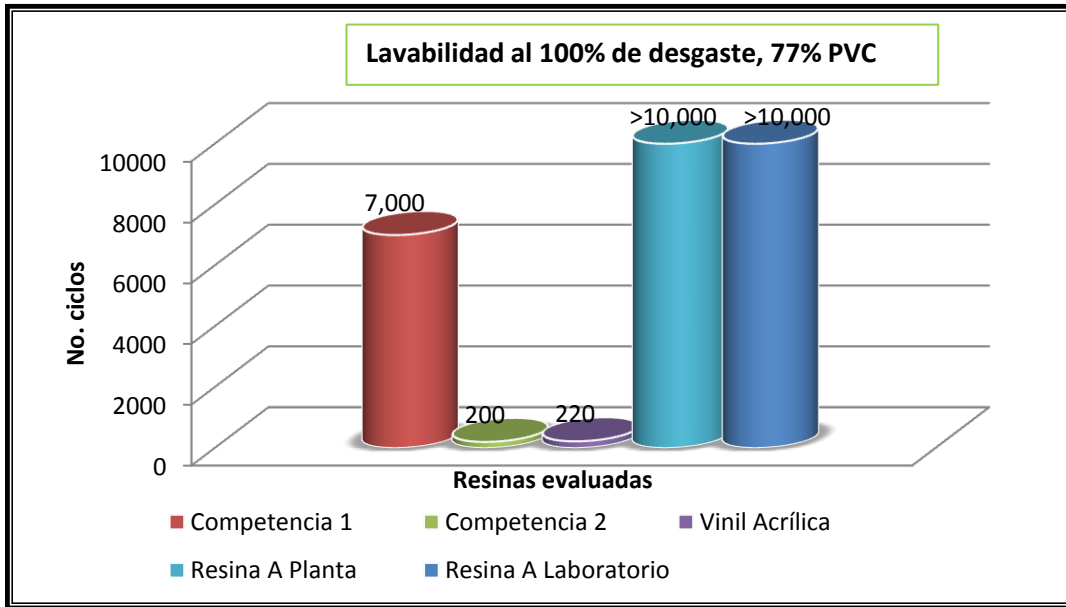
El desempeño de la Resina A obtenida a nivel Laboratorio y Planta se presenta en la Tabla 4, formuladas como pintura a 77 % de PVC:

Tabla 5. Desempeño de Resinas formuladas como pinturas a 77% de PVC.

PRUEBA	Competencia 1	Competencia 2	Vinil-Acrilica	Resina A Laboratorio	Resina A Planta
MFFT, °C	10.6	12	0	11	11
Viscosidad (KU)	98	97	99	97	97
Opacidad (%)	99.08	99.17	99.28	99.43	99.3
Blancura (WE)	80.83	82.93	83.03	82.94	82.45
Amarillamiento (YE)	4.23	3.77	3.53	3.71	3.75
Brillo @ 60° (u)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
Brillo @ 85°(u)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
Lavabilidad @ 100 % de desgaste	7,000	200	220	>10,000	>10,000
Scrub, 3 mils.No. Ciclos	100	10	10	65	100

### *Resistencia al desgaste por lavabilidad.*

En la evaluación de las resinas a 77% de PVC al 100% de desgaste en lavabilidad (Gráfica 7) se observa que la resistencia al desgaste de la Resina A es mayor en comparación con las Competencias 1, 2 y Vinil-Acrílica.



Gráfica 7. Resistencia a la Lavabilidad de la Resina A y Competencias a 77% de PVC.

Se observa que la Resina A es superior a las Resinas de las Competencias evaluadas y a la Resina Vinil Acrílica en desempeño de lavabilidad, ya que éstas se desgastan a 7,000, 200 y 220 ciclos respectivamente, lo cual no ocurre con las muestras de Resina A que a más de 10,000 ciclos aún tienen un desgaste menor al 50%.

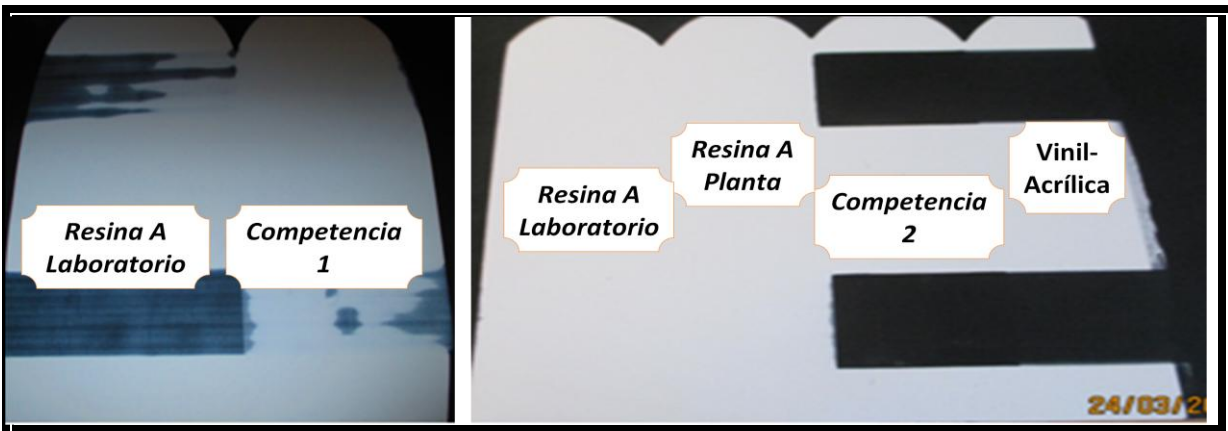
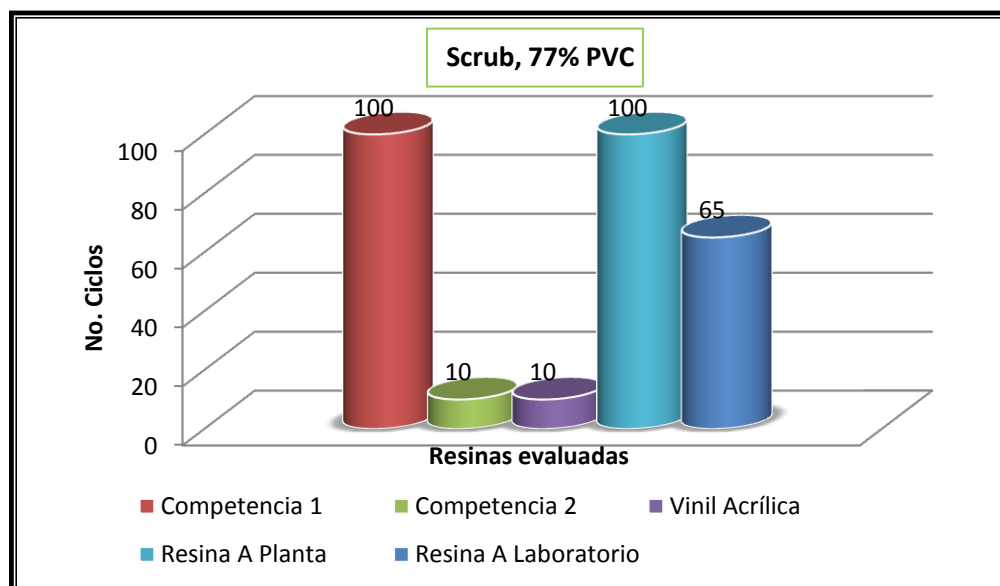


Figura 20. Desempeño en lavabilidad de resinas como pintura a 77% PVC (Competencia 1, Competencia 2, Resina A Laboratorio, Planta, Vinil Acrílica).

### ***Resistencia al desgaste por scrub.***

El desempeño de la Resina de la Competencia 1 y la Resina de Planta es superior en comparación a la Resina de la Competencia 2 y la Vinil-Acrílica en scrub.



Gráfica 8. Resistencia al scrub de la Resina A y Competencias a 77% de PVC.

En la Gráfica 8 y Figura 18 se observa el desempeño de la Resina A en comparación con las resinas de la competencia 1 y 2 y vinil acrílica, la Resina A de Planta, muestra un desgaste al 100% con 100 ciclos, mientras que la Competencia 2 y la Vinil Acrílica se desgastan a los 10 al ser evaluadas en scrub.

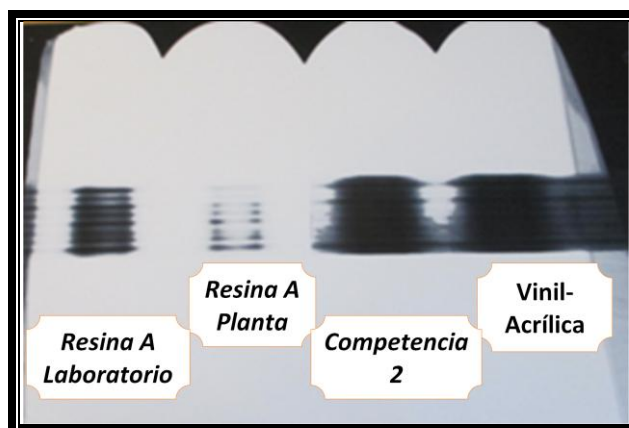


Figura 21. Desempeño en scrub de resinas como pintura a 31% PVC (Competencia 1, Competencia 2, Resina A Laboratorio, Planta, Vinil Acrílica).



## VIII. CONCLUSIONES.

Se generó una resina utilizada como ligante en pinturas de alto desempeño con lavabilidad extraordinaria así como resistencia a la alcalinidad, con excelente retención de color y brillo.

Este producto es utilizado para la formulación de una amplia gama de pinturas decorativas para interiores y exteriores con alta resistencia a la lavabilidad.

Cuando se utiliza una cantidad alta de Resina A, es decir un bajo PVC (31%), se obtiene una pintura con alta calidad, es decir, Tipo A, del tipo satin, por su brillo que es alto, de igual forma, cuando se utiliza un PVC de 57%, donde tenemos una pintura mate de alta calidad.

Si la Cantidad de Resina A es baja (77% PVC), el plus que le da el uso de ésta resina es que la calidad de la pintura será de Tipo A utilizando muy poca cantidad de Resina que es lo que le da más peso en costo a una Pintura, entonces será llamada pintura económica de Tipo A, con alta calidad, brillo mate y excelente lavabilidad, o sea que el desgaste al lavado sea menor.

La variación en la Tg de la Resina fue crucial para conseguir el desempeño deseado, tanto en lavabilidad y scrub del producto final y esto nos abre las puertas en el mercado de pinturas de Tipo A, debido a que con el movimiento de variables en la formulación de la Resina A, se buscó un costo que pudiera competir con otras de igual o mejor desempeño.

## IX. REFERENCIAS.

1. Hormaeche A. J. I. et al, "El Petróleo y la energía en la Economía", Dok Ekonomiaz, Vitoria-Gasteis, 2008.
2. Puyana A. "El petróleo y el crecimiento económico", FLACSO, México, 2009
3. Foro de la Industria Nuclear Española, Madrid, 2012
4. Baiges O. G , "Síntesis de de una Resina Acrílica para Tintas", Tesis Maestría, Universidad Tecnológica de Cataluña, 2005
5. To an introduction VEOVA monomers, Shell CHemicals, 1999.
6. Hunter C. G. et al, "Experimental Studies on Skin Hazard with "Versatic" 9-11 Acid and its Monoglycidyl and Vinyl Ester", British Journal of Industrial Medicine, (23) 137, Tovistock Square, 1965
7. Odian G., "Principles of Polymerization", College of Staten Island. City University of New York. Staten Island, New York, 2004
8. <http://www2.uah.es/biomodel/model2/lip/surfactantes.htm>
9. Salager, J. L. "El mundo de los surfactants", Escuela de Ingeniería de la Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela. 1992
10. Aranberri I. et al "Elaboración y Caracterización de Emulsiones Estabilizadas por polímeros y agentes tensoactivos", Revista Iberoamericana de Polímeros, Vol 7 (3), 2006
11. Pasqualli R. C. et al. "Geometría de Micelas y agregados de sustancias anfifílicas", Acta Farmacéutica Bonaerense, Vol 24 (1), 2005
12. Salager, J. L. "Surfactantes en solución acuosa", Escuela de Ingeniería de la Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela. 1993
13. Griffin W.C. "Calculation of HLB values of noionic surfactants", Ibid, Vol. 5, 1954.
14. Aznar A. C. et al. "Manufacture and Testing of Water-Borne paints by using vinyl latex containing VeoVa10 Monomer", Latin American Applied Reseach, Vol 36, 2006.
15. Gharrafi T. et al "Vinil versatate-based emulsions with high binding power and improved environmental performance for economical paints", Technical Update, Surface Coating International Issue 2013/6, Belgium.
16. López R. S. et al, "Copolimerización en emulsión del Acrilato de Butilo y Estireno", Conciencia Tecnológica, Artículo en Aprobación.
17. Ramos C. M. A., "Ingeniería de los Materiales Plásticos", Ed. Días de Santos S. A, 1988.
18. Santos G. et al, "Preparación de polímeros fotoactivos por polimerización radicalica por transferencia de átomos", Revista de la Sociedad Química Mexicana, Vol 48, 2004.

19. Herrera R. J.R. et al, "Depolimerización de botellas de Poli(Tereftalato de Etileno) (PET)P Post Consumo mediante Glicólisis. Efecto del Catalizador y del Glicol", Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 13 (3), 2012.
20. Herrera J. R. et al. "Microemulsion Polymerization of Vinyl Acetate Stabilized with AOT and Butanol: Kinetics and Monomer Partitioning, Paper, 2013.
21. Herrera R. J.R, Polimerización del Acetato de Vinilo en microemulsiones aniónicas pseudoternarias estabilizadas con un alcohol de bajo peso molecular como cosurfactante", Tesis de Doctorado en Polímeros, CIQA, Saltillo, Coahuila, 2003