



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

RESINAS DE POLIURETANO

TRABAJO ESCRITO VIA CURSOS DE EDUCACION CONTINUA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

QUIMICO

PRESENTA:

GUSTAVO TRUJILLO FLORES



MEXICO, D. F.

2015/13



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

2000



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

RESINAS DE POLIURETANO

TRABAJO ESCRITO VÍA CURSOS
DE EDUCACIÓN CONTINUA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO
PRESENTA
GUSTAVO TRUJILLO FLORES

MÉXICO, D.F.

2000

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. Sara Elvia Meza Galindo
Vocal	Prof. Gerardo Miguel Farfán de A.
Secretario	Prof. Carlos Guzmán de las Casas
1er. Suplente	Prof. Angel Ruiz Valtierra
2º. Suplente	Prof. Miguel Guevara Hernández

Sitio donde se desarrolló el tema: Biblioteca de la Facultad de Química, UNAM, México, D.F.



I.Q. Gerardo Miguel Farfán de A.
ASESOR DEL TEMA.



Gustavo Trujillo Flores
SUSTENTANTE

Dedicatoria

A mi abuelita Magdalena Onofre Vda. de Flores cimiento de mi cariño y formación y a mi mamá y amiga Lucina Flores Onofre origen de mi fuerza; mi cariño y amor no serán suficientes para agradecerles todo.

Agradecimientos

A Molly mi mamá relevista, fía te adoro y agradezco todo tu apoyo y cariño.

El dúo infernal Alex y Rik, sin ustedes la vida no hubiera sido difícil, pero tampoco divertida, gracias por existir y acompañarme.

A la niña de mis ojos Naye, te amo y espero ser un buen ejemplo hermanita.

Ayo sin tí mi vida no tendría gran sentido y tampoco este trabajo, te amo.

Alex Beceril mi hermano y amigo, junto con mi ahora hermana Lucero y sobrina Lucerito.

A mi equipo de americano infantil, Alberto "Domínguez", Edgar, Berni, Miguel, Paco, Ale, Re y sus familias mi amistad incondicional para siempre.

Amigos de HH CCH sur, Fabricio, Lizabeth, Lolita, la prima Grisel, Araceli, Claudia, Lorena, Fer y tantos otros que temo olvidar pero que ansío revivir.

Amigos de la primera dona y árbol navideño: Paco, Rossana, Rosalía, Bernardo, Laura, Norma, Ariadna, Abigail, Chivis, Luisa, las amibas, Gina, Mayra, Elena, Ana capone, Luisa willi, Farfán, Oliver y el universo de personas que pasaron por ese lugar y dejaron un pedazo de ellos.

Luciferinas: Lety, Moncho, Gaba, Lino, Julio y Rosana; nunca me perdería la oportunidad de compartir esa y otras aventuras y pleitos, gracias por su amistad y recuerden jugaron como nunca y lo demás esta de más..

A mis compañeros y profesores del diplomado: Delia, Ing. Juan Manuel Moreno, Jesús, Rogelio, Ing. Angel Ruiz, Q. Miguel Guevara, Ing. Carlos Guzmán, Gerardo y Alejandra que lo hicieron más agradable e interesante.

A los excelentes profesores de la facultad: Dra. Sara Meza, Adela Castillejos, Alejandro Baesa, Cesar Rincón, Helio Flores, Elvira Santos, Fernando León, Mayo Kan y tantos a los que agradecer mi formación en esta universidad y con los que estoy en deuda. Un recuerdo especial a Erika Martín.

A mis amigos de la Asociación de Turismo Científico, Promoción de las Matemáticas Aplicadas a la Administración y Desarrollo Folklórico en el Espacio Escultórico, AC.: Rodolfo, Isela, Karla, Adriana y Gustavo, además del agregado Diplomático de la Bella-Ingeniería: Jorge. Gracias por las agradables veladas que pasamos y por compartir todo su conocimiento del orden universal, el comportamiento humano y el desarrollo empresarial, sólo me resta decirles que para mí UNAM son ustedes y recordarles todo mi afecto.

A la FQ-UNAM por permitirme conocerlos a todos ustedes y a todos gracias por participar y contribuir en mi formación académica.

Resinas de Poliuretano

Índice:

- 1.- **Introducción**
- 2.- **Conceptos de Polímeros**
 - 2.1. *¿Qué es un polímero?*
 - 2.2. *Polimerización*
 - 2.3. *Mecanismos de polimerización*
 - 2.3.1. *Polimerización por adición*
 - 2.3.2. *Polimerización por condensación*
 - 2.4. *Tipos de polímeros*
 - 2.4.1. *Polímeros termoplásticos*
 - 2.4.2. *Polímeros termofijos*
- 3.- **Introducción a los poliuretanos**
 - 3.1. *Desarrollo histórico*
 - 3.2. *Descripción del sistema*
 - 3.3. *Otros tipos de obtención*
- 4.- **Química e Intermedarios básicos**
 - 4.1. *Poliuretanos*
 - 4.2. *Diisocianatos*
 - 4.3. *Donadores de H (Polióles)*
 - 4.4. *Estequiometría de los poliuretanos*
 - 4.5. *Toxicidad y manejo de los materiales (Isocianatos)*
- 5.- **Sistemas de poliuretanos para recubrimientos y pinturas**
 - 5.1. *Sistemas de un componente*
 - 5.2. *Sistemas de dos componentes*
- 6.- **Conclusiones.**
 - 6.1. *Propiedades y usos*
 - 6.2. *Resumen de propiedades*
- 7.- **Anexos**
- 8.- **Bibliografía**

1. Introducción

A través de los años, los materiales poliméricos o resinas empleados por el hombre para mejorar su entorno, han sido sofisticados así como las herramientas y técnicas empleadas para su manejo, aplicación, limpieza y desecho. En manos de un profesional, los materiales de hoy en día, pueden ser transformados en una infinidad de productos de gran calidad.

Por otra parte, las cada vez más altas exigencias económicas por obtener productos competitivos, aunado a condicionantes ambientales impuestos por las Normas Ecológicas vigentes, imponen nuevos retos para la investigación y el desarrollo tecnológico, ambos campos de trabajo para el profesional de la química.

El presente trabajo es un pequeño esfuerzo en esa dirección y pretende incursionar en uno de los materiales poliméricos más versátiles y de empleo extendido, las resinas de poliuretano, específicamente en el área de pinturas y recubrimientos donde tiene un relativo reciente interés.

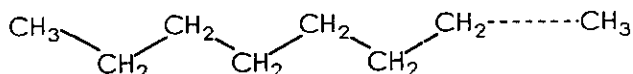
Conceptos de polímeros⁴

2.1. ¿Qué es un polímero?⁴

Un polímero es simplemente una molécula muy grande formada por la unión de muchas moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Las propiedades de una molécula varían al modificar su tamaño; como se observa en la siguiente tabla:

Nº de átomos de carbono	Nombre	Estado de Agregación
1	Metano	Gas
2	Etano	Gas
3	Propano	Gas
7	Heptano	Líquido
12 - 14	Petróleo	Líquido viscoso
26 - 50	Parafina	Sólido blando
1000	Polietileno de bajo PM	Sólido flexible
3000 - 350000	Polietileno de alto PM	Sólido rígido y resistente

Todos estos compuestos son cadenas rectas de átomos de carbono e hidrógeno:



La diferencia básica es la longitud de las cadenas. Tanto el punto de fusión como la resistencia son proporcionales al tamaño de las moléculas.

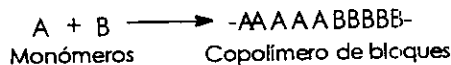
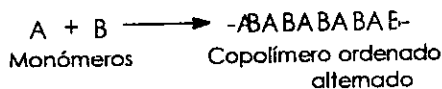
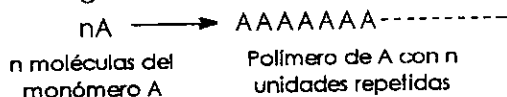
El concepto de polímero se desarrolló al final de la década de los 1920's, posterior al uso de algunos plásticos y resinas: naturales (celulosa, caucho, alquitrán), naturales modificados (nitrocelulosa, celuloide) y sintéticos (baquelita, acetato de vinilo). El campo de los plásticos inició su proliferación al conocerse los principios de la química de la polimerización y desde 1950 aumenta vertiginosamente, produciéndose materiales con cada vez mejores características de resistencia a la temperatura y dureza.

Año	Plástico comercializado	Año	Plástico comercializado
1870	Celuloide (nitrocelulosa)	1943	Politetrafluoroetileno (Teflón)
1908	Baquelita (fenólico)	1947	Epoxi
1919	Acetato de vinilo	1948	Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)
1927	Acetato de celulosa	1948	Policlorotrifluoroetileno (Kel-F)
1928	Ureas	1953	Poliuretanos

1931	Acrílicos	1957	Polipropileno
1936	Cloruro de polivinilo (PVC)	1958	Acetales
1938	Acetato-butirato de celulosa	1959	Policarbonato
1938	Poliamidas (nylon)	1964	Óxido de polifenileno
1938	Poliestireno	1964	Poliimida
1939	Melaminas	1965	Polisulfona
1939	Cloruro de polivinilideno	1965	Polimetilpenteno (TPX)
1942	Polietileno	1969	Poliéster de tereftalato de polibutileno (PBT)
1942	Poliésteres	1973	Polibutileno
1943	Silicones		

2.2. Polimerización:⁴

Los polímeros se forman haciendo reaccionar entre sí muchas moléculas pequeñas ó monómeros, estos pueden ser iguales para dar homopolímeros ó mezcla de diferentes para dar copolímeros, cada tipo de polímero tiene propiedades diferentes, pero todos dan como resultado moléculas grandes:



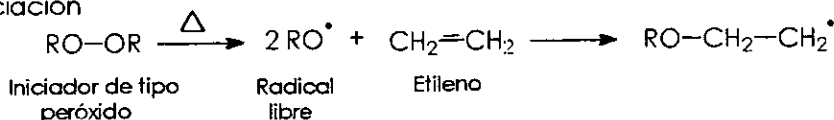
2.3. Mecanismos de polimerización:⁴

2.3.1. Polimerización por adición:⁴

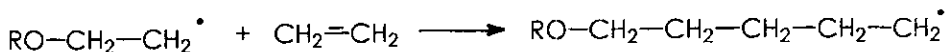
La polimerización por adición es la combinación de monómeros por reacción entre enlaces dobles del carbono (C=C) o etilenos. El enlace doble se rompe al exponerlo a la acción de un iniciador apropiado, el iniciador más común es un radical libre (compuesto de un electrón desapareado) que se puede obtener por ruptura de un enlace

peróxido (-O-O-). La secuencia de eventos desde el inicio de la activación hasta el polímero final es como sigue:

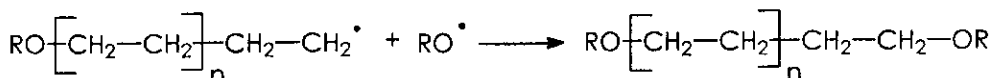
1. Iniciación



2. Propagación



3. Terminación



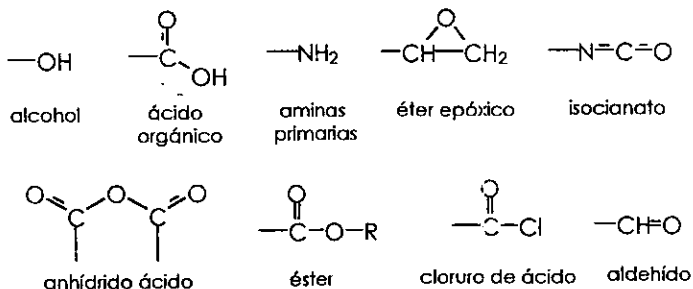
Los polímeros de adición son los de uso más común en la actualidad, principalmente los de cloruro de polivinilo, polietileno y estireno.

2.3.2. Polimerización por condensación:

Los polímeros de condensación se obtienen mediante una serie de reacciones químicas. Estas se basan en dos centros activos que pueden unirse para formar un enlace químico y por lo tanto un nuevo compuesto (además pueden o no dar productos secundarios).

Si se usan moléculas difuncionales, las reacciones pueden repetirse, formándose una cadena polimérica larga. Las reacciones típicas de esta clase desprenden subproductos tales como H₂O, HCl, CO₂ o metanol, aunque se han logrado desarrollar varias reacciones que no desprenden subproductos que degradarían las propiedades en determinadas aplicaciones (reacción con grupos epóxicos).

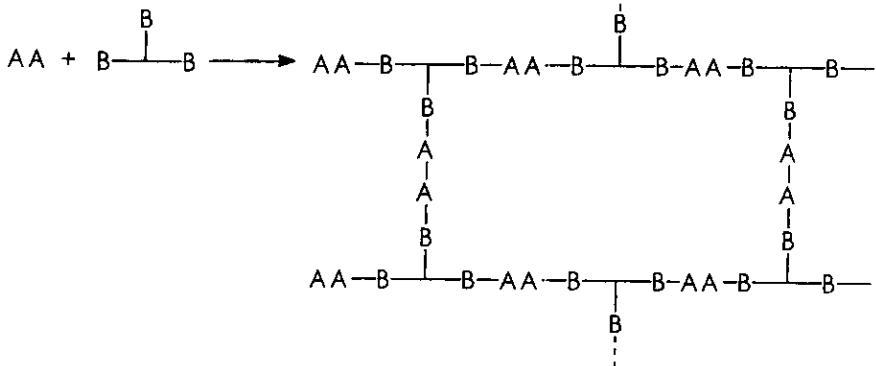
Algunos de los grupos reactivos más comunes en los polímeros de condensación son:



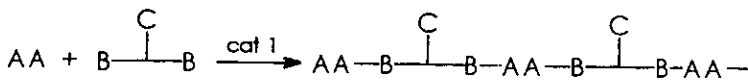
2.4. Tipos de polímeros:⁴

2.4.1. Polímeros termoplásticos:⁴ son polímeros que pueden fundirse o reblandecerse en su forma polimérica, sin degradación. Generalmente son polímeros lineales.

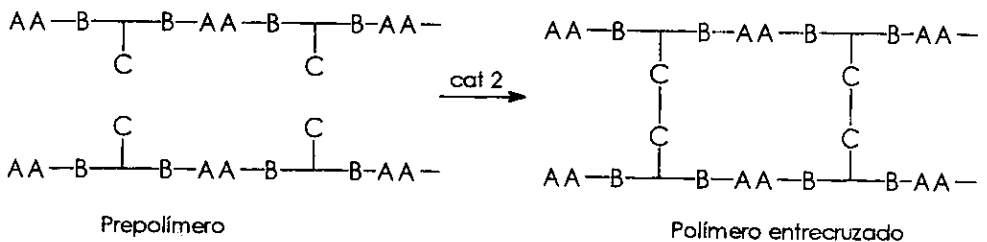
2.4.2. Polímeros termofijos:⁴ son polímeros insolubles y que no se funden al aplicarles calor. En éstos la diferencia consiste en que existen más centros activos, lo que resulta en polímeros tridimensionales o entrecruzados. Para obtener polímeros entrecruzados el método más simple se basa en usar un monómero con tres o más centros reactivos:



Se preparan prepolímeros lineales que pueden entrecruzarse posteriormente, que tienen más ventajas que el entrecruzado directo; por lo general, los sistemas de prepolímeros tienen una resistencia más alta y generan menos calor y subproductos durante el curado final. La técnica general para su obtención es:



Los grupos reactivos "A" y "B" se combinan por medio de calor o de un catalizador que no activa a los grupos "C". El prepolímero puede entrecruzarse añadiendo un catalizador que active a los grupos "C".



3.- Introducción a los Poliuretanos ^{1,2,3,4,5,6}

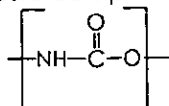
3.1. Desarrollo histórico ^{2,6,5,1,3,4}

El desarrollo científico que sentó las bases para el descubrimiento de la clase de polímeros que conocemos como uretanos o poliuretanos comenzó con los estudios realizados por el alemán Wurtz en 1849, quien sintetiza isocianatos alifáticos, estudiando la reacción de estos con alcoholes y aminas, en los años siguientes se complementan estas reacciones y se sintetizan muchos otros isocianatos. Después durante el siglo XIX en Alemania toma fuerza la investigación química de moléculas nuevas, sus reacciones con otros materiales y la explicación de la estructura de los nuevos productos. Fue en 1938, que el profesor Otto Bayer (el padre de los poliuretanos) descubre durante el desarrollo de polímeros análogos a los de poliamidas empleados en la formación de fibras, el proceso de poliadición de diisocianatos y lo probó en la síntesis de diferentes tipos de poliuretanos y polímeros lineales.

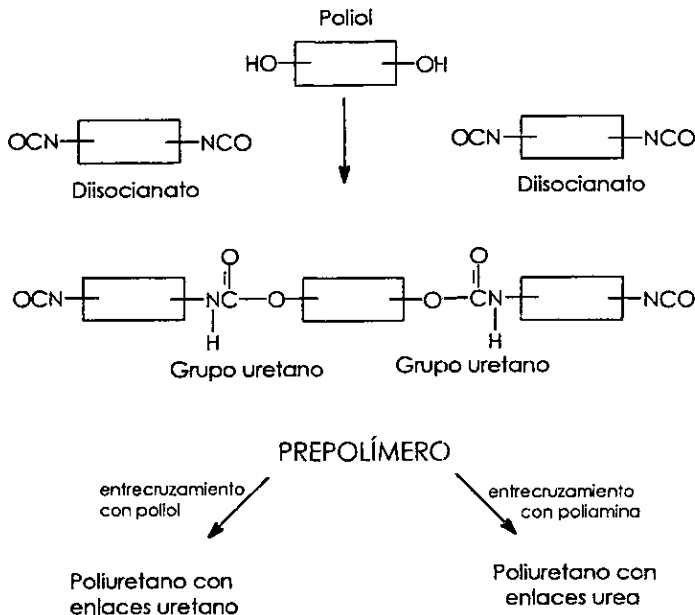
Algunas de estas reacciones de polimerización dieron como resultado materiales con propiedades interesantes, por ejemplo, de la reacción de diisocianatos de hexametileno con diamidas y diglicoles, se obtuvieron plásticos y fibras utilizados especialmente como substitutos de cerdas para cepillos, estos poliuretanos fueron lanzados al mercado con la marca Igamid U para el plástico y Perlon U para las fibras y cerdas sintéticas. Durante la 2ª guerra mundial, cuando las resinas y fibras naturales escasearon en Alemania, provocó que aumentara la investigación en los poliuretanos para otros campos de aplicación. Es a finales de los años 1950's cuando se trabajó sobre nuevos polímeros de poliuretano para aplicaciones en las industrias de la pintura, plásticos, pegamentos y de espumas sintéticas. En los años 1960's, la investigación al respecto aumenta y con ello se obtiene un crecimiento del 5% aproximadamente. Según datos estadísticos, la producción aparente fue de 2,000 Ton. en 1975, de 45,000 Ton. en 1980 y de 90,000 Ton. para 1985. En la actualidad con las regulaciones ecológicas, la industria de los poliuretanos da un giro hacia los productos base agua, los altos sólidos y los 100% sólidos.

3.2. Descripción del sistema'

Un poliuretano es un polímero que contiene grupos primarios de uretano, generalmente son polímeros que contienen un número significativo de grupos uretano, independientemente de los otros eslabones de que también está compuesta la molécula.

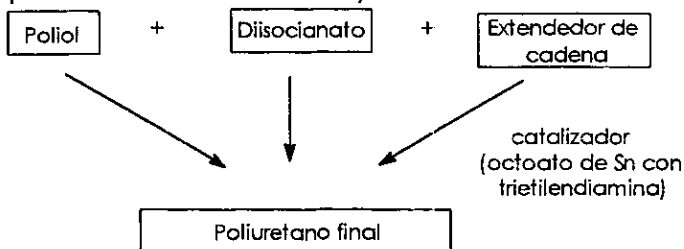


El término poliuretano se ha dado a un grupo de compuestos plásticos generalmente obtenidos a partir de una reacción, entre poliisocianatos y polialcoholes (polioles). La ruta química usual para la formación de todos los poliuretanos es ilustrada a continuación:

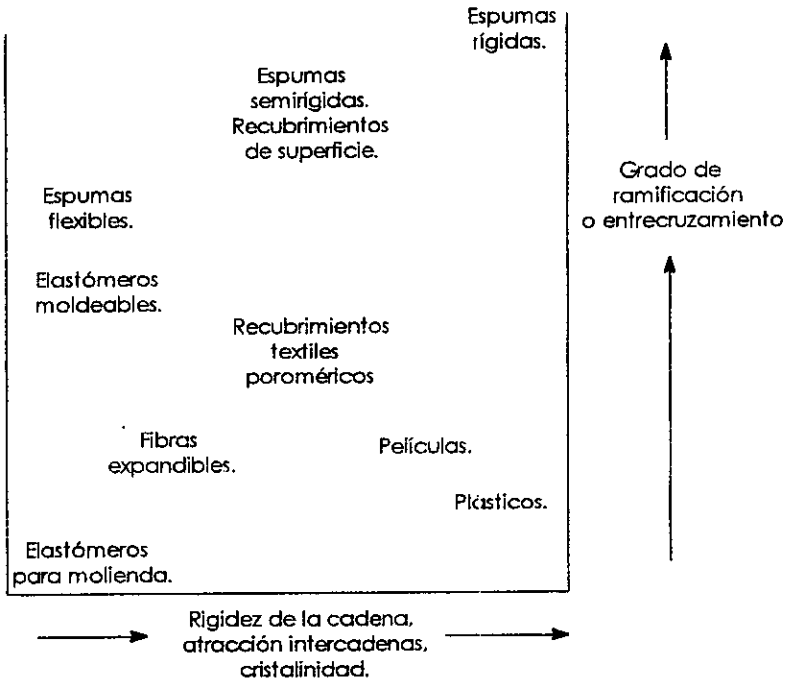


Esta ruta se refiere a un método de pre-polímero, así el polímero final es obtenido en dos pasos separados. Inicialmente el diisocianato y el poliol se hacen reaccionar juntos para formar un polímero intermediario de peso molecular entre 15000 y 20000 u. al cual se le llama pre-polímero y es normalmente un líquido viscoso, pegajoso ó un sólido de bajo punto de fusión. Este pre-polímero a veces se estabiliza con un 0.01 a 0.1% de un cloruro de ácido (como cloruro de acilo) con fines de almacenaje. Entonces se convierte en el polímero final de alto peso molecular mediante una segunda reacción con un diol o una diamina, extendedores de cadena o entrecruzantes si se trata de un elastómero.

Alternativamente la formación del polímero de alto peso molecular puede ser llevada acabo en un proceso de un sólo paso, mediante la reacción simultánea del diisocianato, el poliol y el extendedor de cadena (en presencia de un catalizador):



En los primeros años el sistema con el uretano como polímero formado, recibió gran atención derivando en la síntesis de muchas formas especializadas, en particular plásticos, gomas en forma sólida o celular, recubrimientos de superficie, adhesivos, y fibras. El intervalo de productos derivados de poliuretanos va desde espumados, fibras y láminas, hasta elastómeros termoplásticos y termofijos (thermosetting):

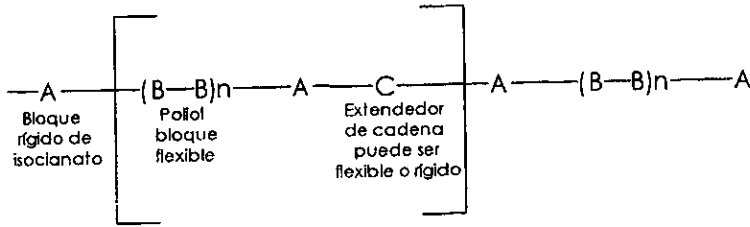


La posibilidad de sintetizar polímeros conteniendo no sólo el eslabón de uretano, base de ésta clasificación, sino además incluir otros grupos como unidades integrales dentro o sobre las cadenas del polímero, proporcionan ésta versatilidad. Se pueden introducir de manera controlada, estructuras químicas específicas para brindar rigidez o flexibilidad, la posibilidad para orientarse o cristalizar y permitir una atracción entre cadenas o entrecruzado y mejorar las características que influyen en la determinación de propiedades físicas y mecánicas del sistema.

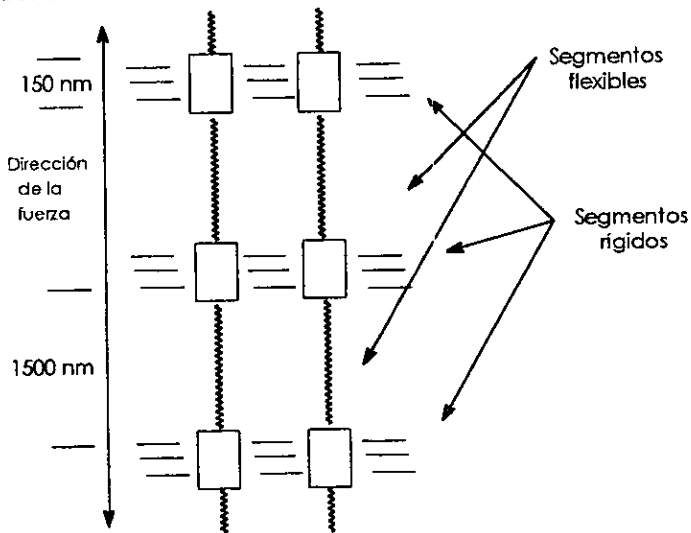
Estructura básica de un elastómero de poliuretano:

Un elastómero de uretano correspondiente a un copolímero lineal como el mostrado en la figura siguiente, puede cambiar sus propiedades de rigidez y flexibilidad por la modificación de sus tres bloques básicos de construcción: el polioliol, el diisocianato, y el extendedor de cadena. Esencialmente el intervalo de dureza cubierto es desde una suavidad

como la estructura de una gelatina, hasta la dureza de un plástico rígido. Esta propiedad es relativa a la flexibilidad del segmento, complejidad de la cadena, fuerzas entre cadenas y entrecruzamiento.



Las evidencias aportadas por la difracción de rayos X, análisis térmicos, de birrefringencia y de propiedades mecánicas, soportan la composición en la estructura de estos polímeros como una cadena compuesta de eslabones largos (1000 a 2000 nm) y flexibles, combinados con eslabones más cortos (150 nm) y rígidos que se encuentran químicamente unidos y formando un puente por hidrógeno entre las cadenas.



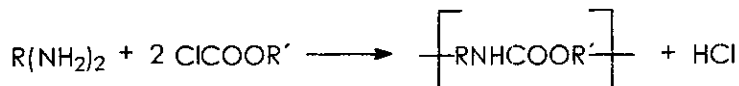
Segmentos en un elastómero de poliuretano

Los datos del módulo de temperatura muestran usualmente como mínimo dos transiciones bien definidas: una abajo de la temperatura ambiental y relativa a la flexibilidad del segmento del poliol y la otra arriba de los 100°C propia de la disociación de los enlaces entre cadenas en los segmentos rígidos del poliisocianato. Estas transiciones se multiplican con la presencia de mezclas de polioles y poliisocianatos en la estructura del polímero.

3.3. Otros tipos de obtención¹

La síntesis de poliuretano se puede efectuar también por varias vías como:

a) La reacción de ésteres clorofórmicos con diaminas.



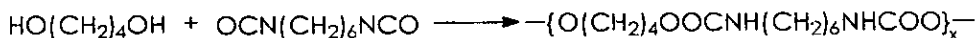
b) A partir de ésteres carbámicos con dioles.



4.- Química e Intermediarios básicos ^{1,2,3,4,5}

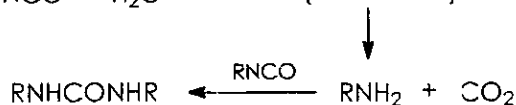
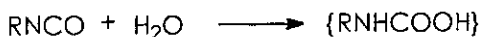
4.1. Poliuretanos ^{1,5,2,4,3}

La reacción de un diisocianato con un polialcohol produce un poliuretano, un ejemplo de esto es el poliuretano producto del 1,4-butanodiol con hexametildiisocianato:



conocido como perlón U (antes mencionado), esto promovió el desarrollo de polímeros dado que la reacción de isocyanatos con compuestos que contienen grupos hidróxido mostró una amplia capacidad para la formación de éstos.

El grupo isocianato puede reaccionar de manera general con compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos, como:



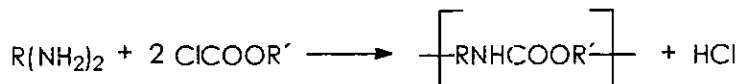
Urea

Así, si los reactivos son di o polifuncionales, tiene lugar la formación del polímero, estas reacciones ocurren a diferentes velocidades, siendo la formación de la urea la más rápida y en general, pueden ser

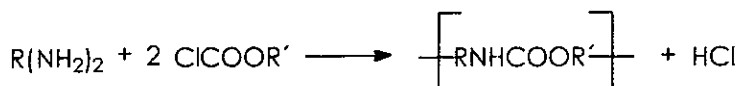
3.3. Otros tipos de obtención¹

La síntesis de poliuretano se puede efectuar también por varias vías como:

a) La reacción de ésteres clorofórmicos con diaminas.



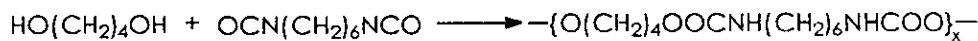
b) A partir de ésteres carbámicos con dioles.



4.- Química e Intermedarios básicos ^{1,2,3,4,5}

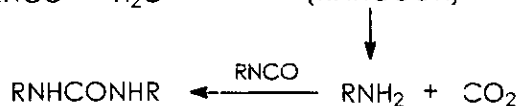
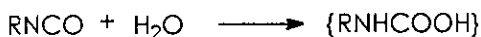
4.1. Poliuretanos ^{1,5,2,4,3}

La reacción de un diisocianato con un polialcohol produce un poliuretano, un ejemplo de esto es el poliuretano producto del 1,4-butanodiol con hexametildiisocianato:



conocido como perlón U (antes mencionado), esto promovió el desarrollo de polímeros dado que la reacción de isocianatos con compuestos que contienen grupos hidróxido mostró una amplia capacidad para la formación de éstos.

El grupo isocianato puede reaccionar de manera general con compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos, como:

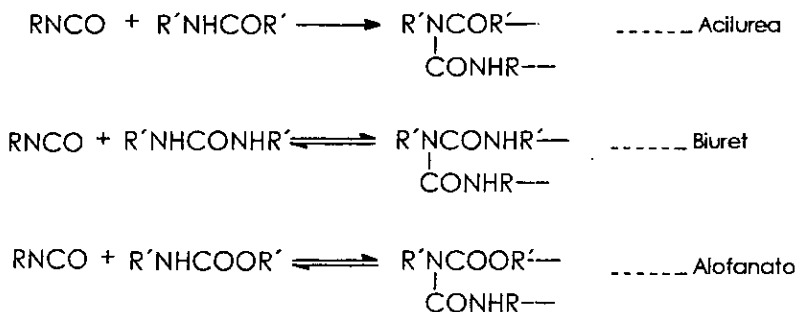


Urea

Así, si los reactivos son di o polifuncionales, tiene lugar la formación del polímero, estas reacciones ocurren a diferentes velocidades, siendo la formación de la urea la más rápida y en general, pueden ser

influenciadas o controladas por uso de catalizadores. En algunas de éstas se produce dióxido de carbono, lo que implica una ventaja en la formación de productos espumados pero introduce un problema si se requiere de la producción de recubrimientos con superficie continua y libre de burbujas. Otra gran ventaja de estas reacciones es que no hay producción de intermediarios en el proceso que requieran ser removidos para dar lugar a la formación del polímero.

El resultado del uso de reactivos bifuncionales es la obtención de polímeros lineales mientras que para polímero tridimensionales se requiere co-reactantes con tres o más grupos funcionales. Adicionalmente el entrecruzamiento del polímero es también posible por la reacción del isocianato con grupos urea, uretano y amida introducidos en el pre-polímero y el entrecruzamiento o la ramificación de la cadena se da por la formación de los enlaces acilurea, biuret y alofanato dentro de la cadena principal :



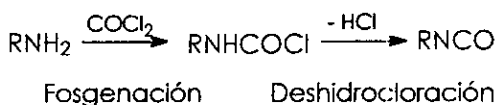
Los primeros estudios en la síntesis de poliuretanos están basados en diisocianatos y dioles simples pero ahora la reacción toma importancia dada la posibilidad de utilización de intermediarios de carácter polimérico como poliésteres y poliéteres que contienen grupos terminales (usualmente grupos hidróxido e isocianato) capaces de reaccionar posteriormente e incrementar el tamaño de la molécula. Por lo tanto puede haber una preponderancia de los copolímeros de poliéster-uretano o poliéter-uretano y ramificarse con isocianatos. Así, los polímeros pueden incorporar uniones o eslabones que provean la flexibilidad o rigidez requerida, y el entrecruzamiento necesario para dar las propiedades buscadas en el producto terminado.

4.2. Diisocianatos ^{1.5.3}

Los diisocianatos solamente tienen interés para la manufactura de poliuretanos y relativamente pocos de éstos se emplean comercialmente. Los diisocianatos monoméricos son los mejores bloques constructores para los productos de poliuretano de valor agregado más comúnmente usados en la industria de recubrimientos. Hay diferencias

importantes entre los monómeros de diisocianatos aromáticos y alifáticos. Los diisocianatos aromáticos son mucho más reactivos que los diisocianatos alifáticos correspondientes. Los productos de uretano hechos de monómeros de diisocianato aromático se oxidan más fácilmente que los preparados a partir de los alifáticos, especialmente cuando se exponen a la luz ultravioleta. La alta resistencia a la degradación inducida por luz ultravioleta de los productos preparados con los monómeros alifáticos hace que sean empleados ampliamente en los recubrimientos de alta calidad para exteriores donde la retención del color y brillo son muy importantes.

Los isocianatos pueden ser sintetizados de muchas maneras. En la práctica la fosgenación de aminas primarias tiene la mayor relevancia comercial:



Uno de los monómeros de diisocianato aromático más importante es el toluen-diisocianato cuyo diagrama de obtención se muestra en el anexo 1.

Los isómeros del toluen-isocianato difieren considerablemente en su reactividad, lo cual es importante para la relación en recubrimientos de dos componentes. En la siguiente tabla se muestran las velocidades de reacción de diferentes diisocianatos:

Diisocianato	Constantes de velocidad	
	K_1	K_2
2,4-Toluen	42.5	1.6
2,6-Tolueno	5.0	2.0
1,5-Naftalen	6.1	---
Difenilmetan	16.0	8.6
Hexametilen	0.2	---
p-Xilen	3.0	---
Diclorohexilmetan	0.3	---

Las estructuras y nombres comerciales de los isocianatos más utilizados en la manufactura de elastómeros se muestran en el anexo 2.

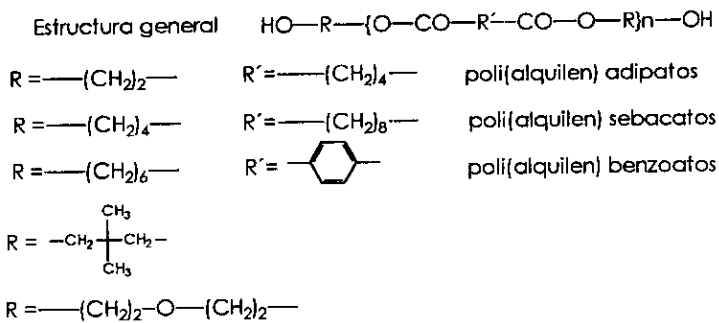
4.3. Donadores de H (Polioles)^{1,5,3}

Los polímeros obtenidos por la utilización de dioles son de tipo lineal, cristalinos y forman fibras pero tienen bajos puntos de fusión comparados con los derivados de las correspondientes poliamidas y en realidad no tienen una real importancia en las fibras sintéticas ni como

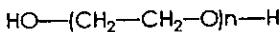
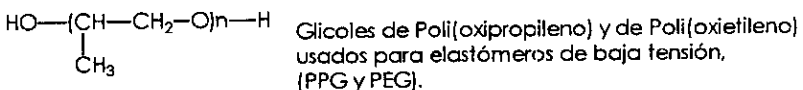
materiales termoplásticos, sin embargo el reemplazo de dioles simples por análogos poliméricos (polioles) ha resultado en un gran desarrollo comercial. Esto surgió a partir del descubrimiento de poliésteres o poliéster-amida lineales de pesos moleculares alrededor de 2000 unidades y con grupos OH terminales que por procesos de alargamiento de cadena forman materiales plásticos o elastoméricos.

Los polioles originales usados en la síntesis de poliuretanos fueron estructuralmente simples y se han reconocido tres clases que son: poliésteres, poliéteres y por último policaprolactonas. Para la síntesis de elastómeros estos están disponibles en varios pesos moleculares que van desde las 600 a las 2000 unidades de peso molecular.

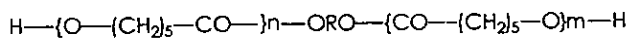
Algunos de los poliésteres, poliéteres y policaprolactonas usados para la síntesis de elastómeros de poliuretano son:



Poliésteres usados en la síntesis de poliuretanos



Poliéteres usados en la síntesis de poliuretanos



Policaprolactonas usadas en la síntesis de poliuretanos

4.4. Estequiometría de los poliuretanos²

La estequiometría en los uretanos es más crítica que en ningún otro polímero. La relación isocianato-hidroxiilo debe de ser controlada para alcanzar las propiedades deseadas al término del proceso.

El peso equivalente de los polioles es realmente el peso molecular por hidroxiilo, y es el peso molecular del poliol dividido por el número de hidroxiilos que contiene. Cuanto es menor el peso molecular, menor es el peso equivalente de polioles con la misma funcionalidad, son más cortas las cadenas de moléculas entre los enlaces uretano en los pre-polímeros obtenidos y más duras y rígidas las películas definitivas.

Puesto que el peso molecular del grupo hidroxilo es de 17.17 g/mol dividido por el peso equivalente da el porcentaje de hidroxilo en el poliol, un grupo isocianuro con un peso molecular de 42 g/mol reacciona con un grupo hidroxilo para formar la unión de uretano, por tanto $(42 \text{ g/mol}) / (17.17 \text{ g/mol})$ da 2.47 que son las partes por peso de isocianuro que se requieren para reaccionar con la parte de hidroxilo en un poliol.

Se pueden calcular también las proporciones en las formulaciones de pre-polímeros en unión de las relaciones molares de los componentes.

4.5. Toxicidad y manejo de los materiales (isocianatos)

Dada la alta reactividad de los isocianatos y la alta volatilidad de algunos de ellos, se pueden esperar graves problemas de intoxicación con un marcado efecto en el sistema respiratorio y la piel. El uso de diisocianatos disminuye la volatilidad de los compuestos disminuyéndose el riesgo en el manejo de estas sustancias.

5.- Sistemas de poliuretanos para recubrimientos y pinturas.³

5.1. Sistemas de un componente o de monoempaque.³

1. *De curado¹ con oxígeno atmosférico:* Un "aceite de uretano" se produce por la reacción del diisocianato (como TDI o IPDI) con un poliol modificado con un aceite secante o semi-secante. Sistema que cura y forma película por oxidación mediante la aplicación de temperatura como en los sistemas de resinas alquídicas.
2. *De curado al aire:* Genera un producto de alto peso molecular por la poliadición de polioles con diisocianato en exceso que

¹ Curado: Término que se refiere al proceso de endurecimiento, secado y formación del polímero.

4.4. Estequiometría de los poliuretanos²

La estequiometría en los uretanos es más crítica que en ningún otro polímero. La relación isocianato-hidroxilo debe de ser controlada para alcanzar las propiedades deseadas al término del proceso.

El peso equivalente de los polioles es realmente el peso molecular por hidroxilo, y es el peso molecular del poliol dividido por el número de hidroxilos que contiene. Cuanto es menor el peso molecular, menor es el peso equivalente de polioles con la misma funcionalidad, son más cortas las cadenas de moléculas entre los enlaces uretano en los pre-polímeros obtenidos y más duras y rígidas las películas definitivas.

Puesto que el peso molecular del grupo hidroxilo es de 17.17 g/mol dividido por el peso equivalente da el porcentaje de hidroxilo en el poliol, un grupo isocianuro con un peso molecular de 42 g/mol reacciona con un grupo hidroxilo para formar la unión de uretano, por tanto $(42 \text{ g/mol}) / (17.17 \text{ g/mol})$ da 2.47 que son las partes por peso de isocianuro que se requieren para reaccionar con la parte de hidroxilo en un poliol.

Se pueden calcular también las proporciones en las formulaciones de pre-polímeros en unión de las relaciones molares de los componentes.

4.5. Toxicidad y manejo de los materiales (isocianatos)

Dada la alta reactividad de los isocianatos y la alta volatilidad de algunos de ellos, se pueden esperar graves problemas de intoxicación con un marcado efecto en el sistema respiratorio y la piel. El uso de diisocianatos disminuye la volatilidad de los compuestos disminuyéndose el riesgo en el manejo de estas sustancias.

5.- Sistemas de poliuretanos para recubrimientos y pinturas.³

5.1. Sistemas de un componente o de monoempaque.³

1. *De curado¹ con oxígeno atmosférico:* Un "aceite de uretano" se produce por la reacción del diisocianato (como TDI o IPDI) con un poliol modificado con un aceite secante o semi-secante. Sistema que cura y forma película por oxidación mediante la aplicación de temperatura como en los sistemas de resinas alquídicas.
2. *De curado al aire:* Genera un producto de alto peso molecular por la poliadición de polioles con diisocianato en exceso que

¹ Curado: Término que se refiere al proceso de endurecimiento, secado y formación del polímero.

contienen grupos isocianato reactivos. El pre-polimero se entrecruza formando urea.

3. *Sistema con poliisocianato bloqueado*: Los grupos reactivos isocianato de los poliisocianatos están bloqueados con agentes como el fenol, oxima de butanona, ϵ -caprolactama, o dietil malonato que son fácilmente eliminados o rearreglados (regenerados) con calor.
4. *Sistema con poliisocianato microencapsulado*: Algunos diisocianatos o poliisocianatos en polvo pueden ser desactivados cuando se dispersan en un medio líquido libre de solvente y se protege con un recubrimiento apropiado como diaminas o poliaminas que producen una poliurea estable y que a temperaturas $>80^\circ \text{C}$ se funden y permiten la disolución del poliisocianato para curar.
5. *Sistema de secado físico*: Resina de poliuretano basada en poliuretanos lineales o muy poco entrecruzados sin grupos reactivos y que son solubles en disolventes orgánicos, MDI ó IPDI son empleados como isocianatos iniciadores.
6. *Sistemas base agua*: Este sistema emplea dispersiones de poliuretanos en agua mediante recubrimientos con grupos iónicos (ácidos o básicos) que al neutralizarse forman una sal que provee de hidrofiliidad en caso de que los radicales poliéter fueran insuficientes.
7. *Sistemas con poliisocianatos y reactivos bloqueados*: En lugar de estar bloqueado el isocianato, ahora se combina con reactivos latentes como las oxazolidinas, que después de su aplicación, el aire induce la apertura del anillo y la formación de los grupos reactivos hidroxil y amino.

5.2. Sistemas de dos componentes o de empaque separado³

8. *Sistema con poliisocianato y polihidroxil*: Este es el sistema más importante en las pinturas convencionales. Los constituyentes principales de la mezcla poliisocianatos y compuestos polihidroxilicos (polioles, resinas alquídicas, epóxicas, nitrato de celulosa, aceite de ricino) se mantienen en envases separados hasta antes de la aplicación. Curan a temperatura ambiente pero se pueden acelerar con calor. También existe el mismo sistema base agua, que se obtiene al combinar una dispersión de poliacrilato (conteniendo grupos hidroxilicos) con una emulsión en agua de un poliisocianato alifático poco reactivo.

9. *Sistemas con poliisocianatos y reactivos bloqueados*: En casos especiales, compuestos con grupos amínicos bloqueados como las cetiminas pueden ser usados como co-reactante para los poliisocianatos. El curado químico se inicia por la humedad que causa la regeneración del grupo amino reactivo.

<i>Sistema designado.</i>	<i>Principio de endurecimiento.</i>	<i>Forma de aplicación</i>	<i>Temperatura de formación de película.</i>
Sistemas de un componente			
1	Oxidación con oxígeno atmosférico.	Contiene disolvente.	Arriba de 80°C.
2	Reacción de grupos NCO con la humedad atmosférica.	Contiene disolvente.	Temperatura ambiente.
3	Después de la reacción de desbloqueo del grupo NCO con los grupos OH y NH ₂ .	Contiene disolvente, libre de disolvente o en polvo.	110 a 200°C
4	Después de la activación de poliisocianato microencapsulado con grupos OH y NH ₂ .	Libre de disolvente.	100 a 160°C
5	Evaporación física.	Contiene disolvente.	Arriba de 80°C
6	Evaporación física (resina melamina como agente de entrecruzamiento si es necesario)	Base agua.	Temperatura ambiente (con resina melamina a 140°C)
7	Reacción de oxazolidina con la humedad ambiental y reacción subsecuente con grupos NCO.	Contiene disolvente.	Temperatura ambiente.
Sistemas de dos componentes.			
8	Reacción de grupos NCO con grupos OH	Contiene disolvente, libre de disolvente o acuoso.	Arriba de 130°C.
9	Reacción de cetiminas con humedad ambiental y posterior reacción con grupos NCO	Contiene disolvente.	Arriba de 130°C

6.- Conclusiones. ^{2,3}

6.1. **Propiedades y usos**

La gran variedad de poliuretanos que se conocen en la actualidad, se debe a la diversidad de grupos funcionales que pueden aparecer a lo largo de la estructura junto con el uretano. Estos grupos adicionales confieren propiedades totalmente diferentes en el polímero final, relacionadas con el número, la variación, la repetición y la posición de estos.

Gracias a toda esta gama de posibilidades en la formulación de uretanos, éstos han evolucionado comercialmente fomentando la aparición de industria especializada; parte dedicada a la producción de materias primas para la síntesis de uretanos, otra parte en la formulación de aductos, prepolímeros, recubrimientos, elastómeros, espumados, otros intermediarios y la última parte de industria dedicada a la transformación de éstos en productos de consumo.

Probablemente ningún otro polímero o grupo de polímeros pueda ser empleado en tan amplio intervalo de aplicaciones y adaptarse a muchos ambientes. Los poliuretanos son materiales de costo moderado y fáciles de formular, ejemplos de esto son:

Elastómeros suaves pero muy resistentes utilizados en ropa dado que no pierden elasticidad sin importar el número de lavadas, llantas de autos, aviones e industriales, cinturones de seguridad, zapatos deportivos, suelas, tacones, ropa impermeable, botas, protectores, hules, tapetes, puertas y muchos otros usos.

Espumados de celda } abierta, suaves para acojinamiento confortable en almohadas, colchones, asientos para auto y en muebles, protectores para choque, material de empaque, entre otros. *Espumados de celda } cerrada*, rígidos para tableros de autos y aislantes para el ruido y la temperatura en edificios, refrigeradores, carros refrigerados, como refuerzo y relleno ligero del fuselaje y las alas en aviones y en flotadores y salvavidas.

Recubrimientos y materiales plásticos rígidos, flexibles e intermedios; resistentes a la abrasión, sustancias químicas, sometibles a gran variedad de ambientes y con mantenimiento mínimo; nos permiten formular pinturas, pisos prefabricados, protectores marinos, extruidos para uso eléctrico y cubiertas para cables. En el caso especial de las pinturas de poliuretano se cuenta con tres principales ventajas: una alta resistencia mecánica, una prominente resistencia química y en el caso de los poliisocianatos alifáticos, una excelente resistencia al intemperismo y a los rayos UV. Las propiedades de los sistemas de curado a temperatura ambiente son inmejorables y podemos combinar y formular de muy diversas formas, para obtener propiedades específicas y ajustarlas a condiciones extremas.

6.2. Resumen de propiedades

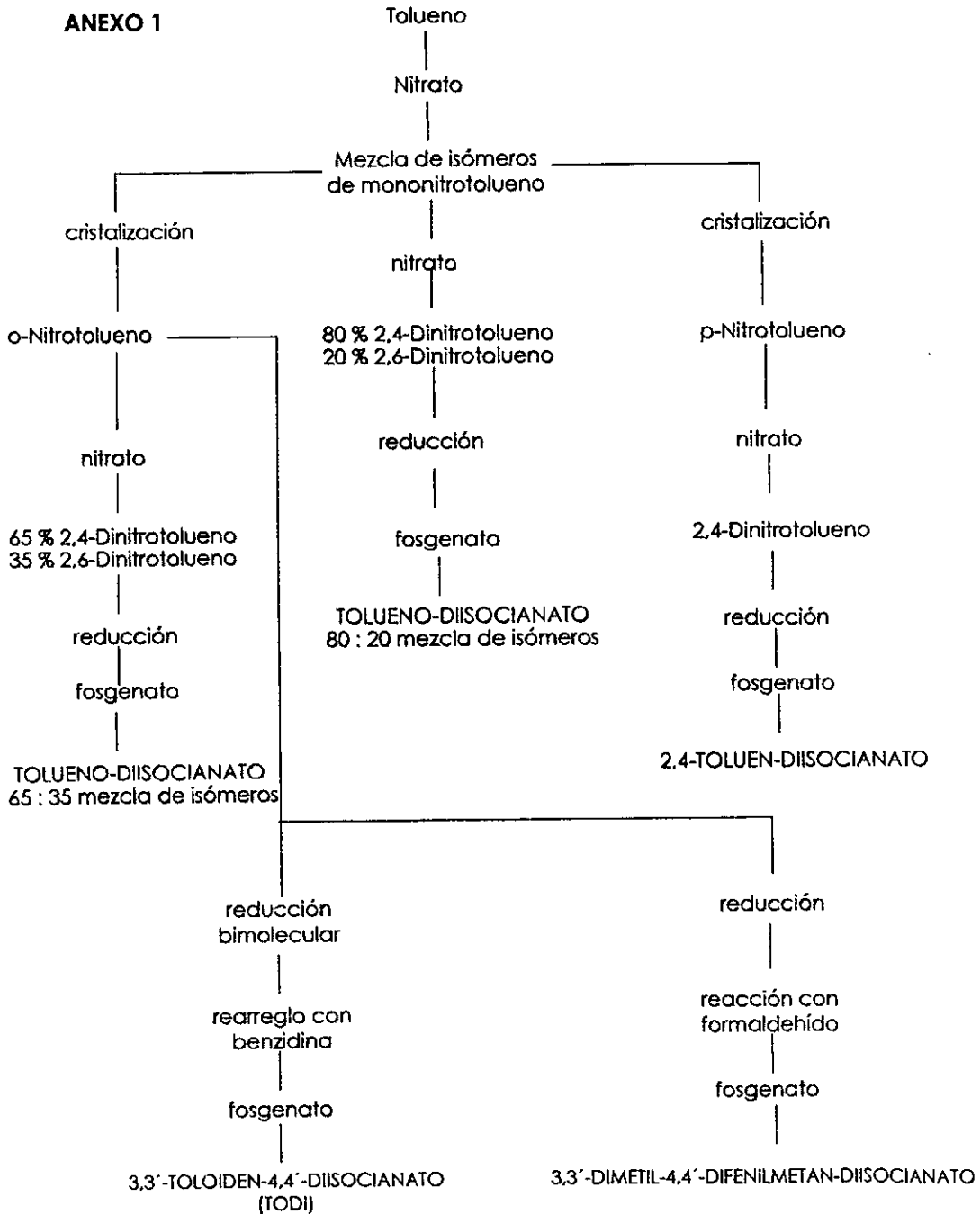
A continuación se presentan los efectos de los diferentes grupos sobre las propiedades del poliuretano final.

Grupo	Cohesión molar kcal/mol	Intemperismo	Dureza	Elongación	Tensión	Ruptura	Resistencia a la abrasión	Resistencia química	Resistencia al calor	Flexibilidad a baja temperatura
Hidrocarburo -CH ₂ -	0.68	SEC	B	SEC	SEC	SEC	SEC	B	B	B
Aromático C ₆ H ₄	3.90	P	E	F	E	F-B	E	B	B	P
Urea R'NCONHR'	8.50	P	E	P	B	B	F	B	B	P
Uretano RNHCOOR'	8.74	B	SEC	SEC	E	E	E	B	B	B
Urea disustituida RNHCONHR'		P	E	P	B	B	F	B	B	P
Alofanato RNHCONR'COOR''		E	F	B	P	P	B	F	P	B
Biuret (alofanato)		F	F	F	F	F	B	F	P	P
Biuret sustituido RNHCONR'CONHR'		F	F	F	F	F	B	F	P	F
Urea sustituida		P	E	P	B	B	F	B	B	P
Acil urea RNHCONHCOR'		F	B	P	B	B	B	B	B	P
Éster COO	2.90	SE	P	E	E	E	SEC	F	P	E
Éter O	1.00	B	P	B	F	F	SEC	SEC	F	B
Amida NHCO		P	B	B	B	B	B	F	F	F

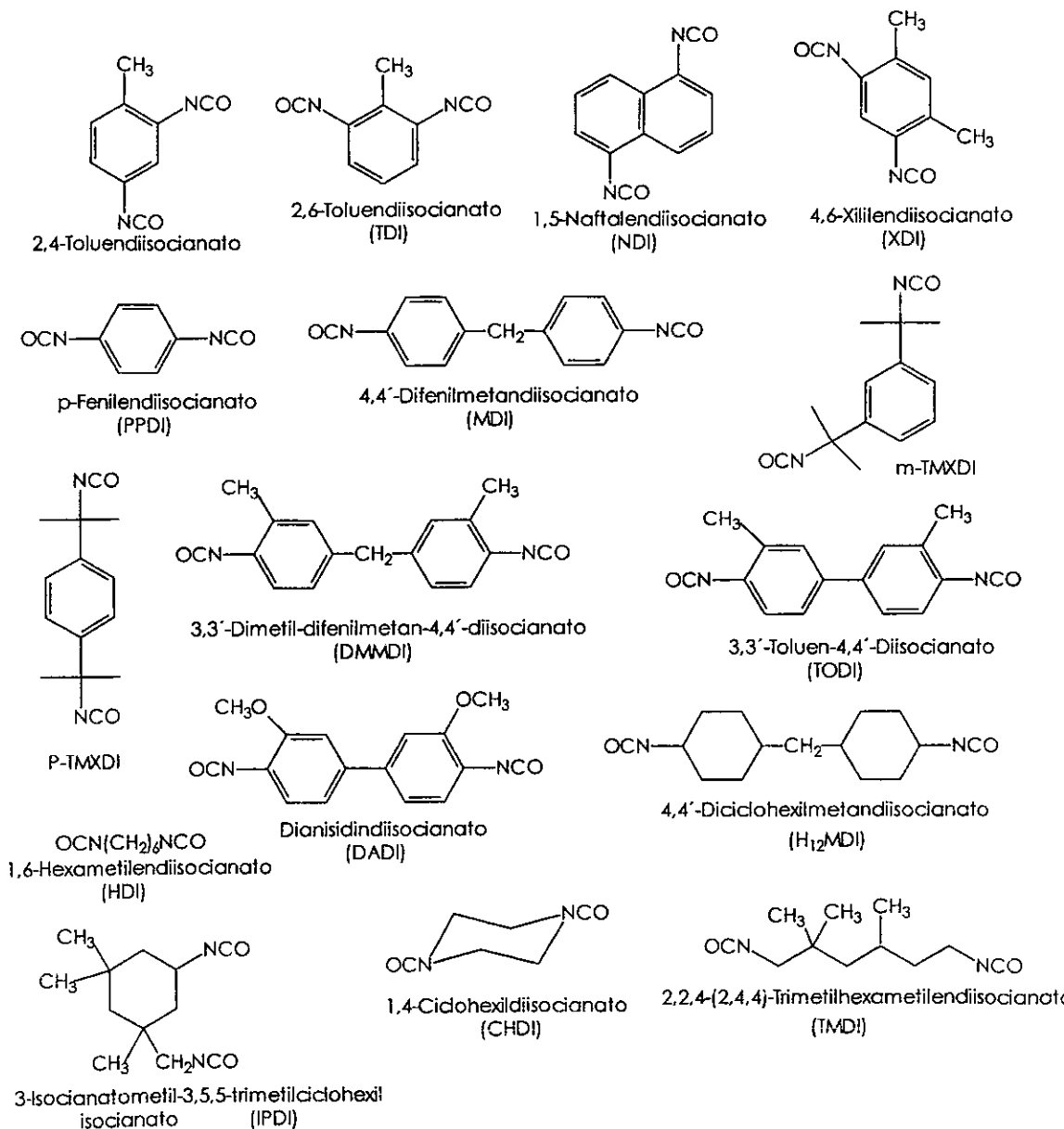
S.E.- Sin efecto; S.E.C.- Sin efecto conocido; E.- Excelente; B.- Bueno; F.- Falla; P.- Pobre

7.- ANEXOS¹

ANEXO 1



ANEXO 2



8.- Bibliografía

1. C. HEPBURN, **Polyurethane Elastomers**, 2nd edition, Elsevier Applied Science Ltd., England, 1992, pags. 1 to 29.
2. E. N. DOYLE, **The Development and Use of Polyurethane Products**, 1st edition, Mc. Graw-Hill Book Company, USA, 1971, pags. 1 to 16, 24 to 31, 42 to 57.
3. D. STOYE ed., **Paints, Coatings and Solvents**, 1st edition, VCH ed., F.R. Germany, 1993, pags. 63 to 71.
4. W. E. DRIVER, **Química y Tecnología de los Plásticos**, 3^a reimpresión, CECSA, México, 1991, pags. 11 a 37, 42 a 44.
5. BAYER Corp., **The Chemistry of Polyurethane Coatings**, a general reference manual, Bayer corp., USA, 1997, pags.1 to 20.
6. R. Cortes M., **Química de los Poliuretanos y su Aplicación en la Industria de Pinturas**, apuntes del diplomado en tecnología de pinturas de E.C. F.Q.-UNAM, Poly-Form de México, S.A. de C.V., México, pags. 1 a 34.