

10530

1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de Exámenes Profesionales

EFFECTO DEL INJERTO DE ESTIRENO Y ACIDO METACRILICO SOBRE LAS PROPIEDADES DE SOLUBILIDAD, NUMERO ACIDO, VISCOSIDAD Y TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA DE UNA RESINA ALQUIDICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: LIC. EN QUIMICA INDUSTRIAL PRESENTA: BENITO SAUL BARRERA MIGUELES

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

2002

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



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.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Efecto del injerto de estireno y ácido metacrílico
sobre las propiedades de solubilidad, número ácido,
viscosidad y temperatura de transición vítrea de
una resina alquídica.
que presenta el pasante: Benito Saul Barrera Miguéles
con número de cuenta: 9656719-9 para obtener el título de :
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 26 de Noviembre de 2001

PRESIDENTE	<u>Dr. Rafael Herrera Néjera</u>	
VOCAL	<u>Q. Graciela Martínez Cruz</u>	
SECRETARIO	<u>M.en C. Rosario Rodríguez Hidalgo</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>M.en C. Verónica Altamirano Lugo</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>M.en C. Eva Hernández Godínez</u>	

TESIS CON
FALTA DE ORDEN

**A todas las personas que
creyeron en mí, a ti mamá,
a ti papá y a Dios.....Gracias.**

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	Pág. ii
ÍNDICE DE TABLAS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	v
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
3. HIPÓTESIS	3
4. ANTECEDENTES	4
4.1. Resina alquídica	4
4.2. Resina alquídica modificada	15
4.3. Pruebas de control y caracterización	21
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
5.1. Síntesis dela resina alquídica modificada	26
5.2. Caracterización de la resina alquídica modificada	29
6. RESULTADOS	33
6.1. Presentación de resultados	33
6.2. Análisis de resultados	36
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	46
8. TERMOGRAMAS	48
9. BIBLIOGRAFÍA	54

LISTA DE ABREVIATURAS

ν	Viscosidad cinemática
η	Viscosidad absoluta
ρ	Densidad
AIBN	2,2'-azobis(isobutironitrilo)
Ca	Calcio
cgs	Centímetros-gramos-segundos
D^*s/cm^2	Dinas * segundo / cm^2
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
KOH	Hidróxido de potasio
Li	Litio
mcal/seg	milicalorías / segundo
NaOH	Hidróxido de sodio
PbO	Óxido de plomo
PVC	Cloruro de polivinilo
S-AMA	Estireno – Ácido metacrílico
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tm	Temperatura de fusión
TMM	Trimetiloetano
TMP	Trimetilopropano

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Características de la resina alquídica.	26
Tabla 2. Sólidos obtenidos.	33
Tabla 3. Análisis de viscosidad a 25°C.	34
Tabla 4. Temperatura de transición vítrea.	35
Tabla 5. Prueba de número ácido.	35
Tabla 6. Resultados de la solubilidad en agua.	36

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Unidad repetitiva de un polímero de resina alquídica.	5
Figura 2 Estructuras de algunos polioles.	6
Figura 3. Estructuras de algunos ácidos polibásicos.	8
Figura 4. Estructura de un triglicérido.	9
Figura 5. Ruta del proceso de monoglicérido.	12
Figura 6. Diagrama de un reactor alquídico industrial.	13
Figura 7. Ruptura homolítica del AIBN.	16
Figura 8. Reacciones secundarias del AIBN.	17
Figura 9. Sistema utilizado para modificar la resina alquídica.	27
Figura 10. Entrecruzamiento de estireno y ácido metacrílico.	38
Figura 11. Grupos hidrófilos de la resina alquídica.	40
Figura 12. Formación de la sal en la resina alquídica.	41
Figura 13. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de la resina alquídica modificada.	45
Gráfico 1. Variación de la viscosidad.	37
Gráfico 2. Variación del número ácido.	39
Termogramas.	48

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

Se ha demostrado que la modificación de las resinas alquídicas con monómeros vinílicos mejoran las propiedades empleadas en el campo de las pinturas. El presente trabajo consiste en la síntesis y caracterización de una resina alquídica modificada soluble en agua. El proceso para obtener la resina alquídica consiste en la modificación de una resina alquídica que contiene en su estructura dobles enlaces conjugados y grupos carboxilo, mediante el injerto de estireno y ácido metacrílico.

La reacción de modificación es una polimerización no controlada, la cual se lleva a cabo por medio un iniciador térmico (2,2'-azobisisobutironitrilo) formador de radicales libres; los monómeros injertados provocan la reticulación del polímero, lo cual da origen a un cambio en las propiedades de la resina. Como última parte del proceso de síntesis, la resina alquídica es neutralizada con trietilamina para obtener un polímero iónico.

La caracterización de la resina alquídica modificada consiste en la medición de la viscosidad, número ácido, solubilidad y temperatura de transición vítrea. Conocer como varían estas propiedades permite establecer el mecanismo que se lleva a cabo en la reacción de modificación.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro del campo de las pinturas existe una amplia variedad de aglutinantes (vehículo fijo), los cuales tienen diferentes composiciones químicas para satisfacer el igual número de necesidades. Sin embargo, estas necesidades cambian constantemente debido a las innovaciones tecnológicas, normas ambientales, aplicaciones especiales y algunas más; por lo que es necesario llevar a cabo el estudio de diferentes formulaciones, procesos químicos y utilizar nuevos componentes para mejorar los aglutinantes existentes o crear otros.

Dentro de los aglutinantes más empleados en la industria de las pinturas se encuentran las resinas alquídicas, estas resinas tienen una gran importancia debido a que su composición química es muy versátil, y también a que pueden ser modificadas químicamente o físicamente por otras resinas o monómeros vinílicos. Generalmente, los mejores resultados se logran mediante una modificación química, ya que completada la reacción es casi imposible que presente problemas como mala integración de los materiales, así como la separación laminar cuando el producto haya sido aplicado.

La composición química básica de una resina alquídica está dada por: ácidos polibásicos, polioles y ácidos grasos. La modificación química de una resina alquídica se puede realizar por medio de los grupos hidroxilo, carboxilo y los dobles enlaces de los ácidos grasos; los isocianatos reaccionan con los grupos hidroxilo, los grupos carboxilo con poliamidoaminas y los dobles enlaces de los ácidos grasos permiten la copolimerización con compuestos vinílicos.

Para establecer la calidad de una resina alquídica modificada se determinan las propiedades de solubilidad, número ácido, viscosidad y temperatura de transición vítrea. Son consideradas estas propiedades debido a que en la industria de las pinturas son algunas de las más importantes para controlar el producto final. Es importante mencionar que estas

propiedades no son las únicas que otorgan la decisión para realizar el producto, ya que existen otros de igual importancia que en algunos casos están muy relacionados con las propiedades anteriores como son: color, retención del brillo, formación de la película, etc.

2. OBJETIVOS

Objetivo general.

Sintetizar cinco modificaciones alquídicas para posteriormente caracterizar y relacionar las propiedades de solubilidad, número ácido, viscosidad y temperatura de transición vítrea.

Objetivos particulares.

- 1) Medir las propiedades de solubilidad, número ácido, viscosidad y temperatura de transición vítrea a las resinas alquídicas sintetizadas.
- 2) Emplear el método de calorimetría diferencial de barrido para analizar las modificaciones obtenidas.
- 3) Analizar la relación existente entre los resultados obtenidos de la medición de las propiedades y la reacción química efectuada.

3. HIPÓTESIS

El injerto de ciertos monómeros vinílicos sobre una resina alquídica, la cual contiene ácidos grasos secantes pueden modificar las propiedades de solubilidad, número ácido, viscosidad y temperatura de transición vítrea.

2. OBJETIVOS

Objetivo general.

Sintetizar cinco modificaciones alquídicas para posteriormente caracterizar y relacionar las propiedades de solubilidad, número ácido, viscosidad y temperatura de transición vítrea.

Objetivos particulares.

- 1) Medir las propiedades de solubilidad, número ácido, viscosidad y temperatura de transición vítrea a las resinas alquídicas sintetizadas.
- 2) Emplear el método de calorimetría diferencial de barrido para analizar las modificaciones obtenidas.
- 3) Analizar la relación existente entre los resultados obtenidos de la medición de las propiedades y la reacción química efectuada.

3. HIPÓTESIS

El injerto de ciertos monómeros vinílicos sobre una resina alquídica, la cual contiene ácidos grasos secantes pueden modificar las propiedades de solubilidad, número ácido, viscosidad y temperatura de transición vítrea.

4. ANTECEDENTES

4.1. Resina alquídica

Las resinas alquídicas son de relevante interés por su principal aplicación en el recubrimiento de superficies. Se emplean mucho en acabados de calidad superior de casi todas las clasificaciones principales de recubrimientos de superficie, pinturas industriales, de conservación y comerciales, con gran variedad de características de comportamiento. El elevado consumo se atribuye al hecho de que existen resinas alquídicas de diferentes tipos, con gran variedad de propiedades, existiendo siempre alguna entre los constituyentes preferidos del vehículo para varios tipos de recubrimientos.

Los aglutinantes más empleados en la producción de pinturas alquídicas, comúnmente llamadas resinas alquídicas son, esencialmente, poliésteres obtenidos por polimerización de condensación a partir de tres tipos de monómeros¹:

- 1) Polioles
- 2) Ácidos polibásicos
- 3) Ácidos grasos o triglicéridos

El término alquídico se deriva de las palabras alcohol y ácido. La principal aplicación de las resinas alquídicas es en el recubrimiento de superficies (pinturas, esmaltes, lacas y barnices), donde las resinas funcionan como aglutinantes, formando películas duras y continuas que se adhieren a los objetos recubiertos. Los aglutinantes alquídicos son los más versátiles en este campo, y por ello se manejan ampliamente en diversas categorías de recubrimientos para protección y decoración de varios sectores: arquitectónico, industrial y propósitos especiales. Se estima que una tercera parte de los recubrimientos orgánicos aplicados en el mundo emplean las resinas alquídicas como aglutinante primario.

¹ Kientle, H. R. "Alkid Resins, Development of and Contribution to Polymer Theory" *Ind. Eng. Chem.* **41** (1949) 726-729.

Otros usos importantes de las resinas alquídicas incluyen adhesivos, plastificantes, calafateantes y aglutinantes para tintas. La figura 1 representa parte de un polímero de resina alquídica compuesta por anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, trimetiloletano y ácido ricinoleico deshidratado.

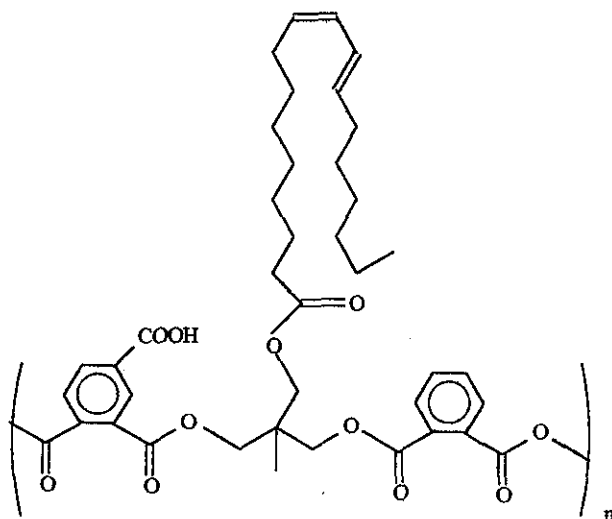


Figura 1. Unidad repetitiva de un polímero de resina alquídica.

4.1.1. Materias primas

Existen diversos materiales que pueden ser usados para la producción de resinas alquídicas, pero, generalmente deben contener un mínimo de tres monómeros, sus características se desarrollan a continuación.

a. Polioles.

El glicerol es un poliol muy utilizado para producir resinas alquídicas debido a su bajo costo, como lo es también el tetrametilolmetano (TMM). Los polioles anteriores ayudan a evitar la gelación; la funcionalidad del TMM es de amplio interés para la formulación de resinas, ya que otorga: alta viscosidad, alto peso molecular, secado más rápido, mejor brillo y gran retención de éste, recubrimientos de gran dureza con gran flexibilidad, buena resistencia al calor y al amarillamiento, excelente resistencia a los químicos, agua y a la intemperie.

Otras resinas alquídicas pueden ser sintetizadas de manera similar pero no idénticas con trimetilolpropano (TMP), pero la velocidad de esterificación es baja en comparación con el glicerol. Aunque todos los grupos de TMP son primarios proporcionan cierto impedimento estérico por la estructura del neopentil. El trimetilolpropano otorga una distribución molecular estrecha y baja viscosidad en comparación con el glicerol.

El trimetiloletano es utilizado para la preparación de resinas que son la base para esmaltes acrílicos, este alcohol proporciona mayor solubilidad en disolventes hidrocarbonados, buena flexibilidad, resistencia al agua y resistencia al álcali. En la figura 2 se muestra la composición y estructura de algunos polioles.

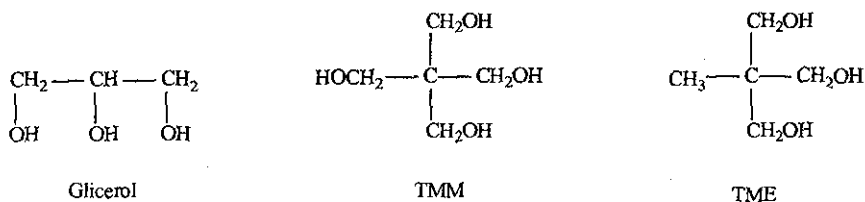


Figura 2. Estructuras de algunos polioles.

b. Ácidos Polibásicos y sus Anhídridos.

Los ácidos polibásicos empleados para preparar las resinas alquídicas usualmente son aromáticos. Los anillos aromáticos son rígidos, por lo cual incrementan la Tg de la resina. Los anhídridos cicloalifáticos como el anhídrido hexahidroftálico también son usados para la síntesis, estos anhídridos no son aromáticos pero provocan un incremento en la Tg.

El ácido más importante es el ftálico, el cual se produce y se utiliza en su forma de anhídrido; esto es debido a su bajo costo y a las excelentes propiedades que imparte a los polímeros como buena durabilidad, estabilidad a la radiación ultravioleta y dureza. La velocidad para abrir el anillo del anhídrido en la reacción de esterificación es alta, por lo que reduce el tiempo de reacción; además de su bajo punto de fusión (131 °C) permite que los cristales fundan y se disuelvan rápidamente en la mezcla de reacción. El anhídrido ftálico forma inter-ésteres cíclicos, la formación de estos significa que el anhídrido se en su funcionalidad obteniendo un alquídico de longitud larga.

Los ácidos adípico, azelato y sebacico imparten flexibilidad en la resina por lo que son empleados principalmente como plastificantes. Los anhídridos tetracloro-ftálico y cloroendico se utilizan para impartir propiedades retardantes al fuego en la resina alquídica.

El anhídrido trimelítico se emplea principalmente para producir resinas alquídicas solubles en agua debido a sus tres grupos carboxílicos.

Los anhídridos nominalmente tienen la misma composición polimérica de los ácidos, pero son más fáciles de manejar, polimerizar y son más estables. A continuación en la figura 3 se presentan estructuras de ciertos anhídridos.



Figura 3. Estructuras de algunos ácidos polibásicos.

c. Ácidos grasos o triglicéridos.

Los ácidos grasos o triglicéridos modifican las propiedades de las resinas principalmente por su capacidad de controlar la funcionalidad (crecimiento del polímero) y por la naturaleza de sus propiedades físicas y químicas.

Los aceites de soja, linaza y ricino deshidratado son los aceites más empleados, con un consumo relativo en cualquier período, dependiendo del precio y de la disponibilidad. Tienen propiedades muy semejantes para emplearse indistintamente en los contenidos de aceites cortos y medios, excepto que se necesita soja o ricino deshidratado si es necesaria una retención de color máxima. Las resinas alquídicas de aceite de linaza son frecuentemente tan pálidas inicialmente como las obtenidas de la soja o del ricino deshidratado, pero amarillean posteriormente, particularmente en la oscuridad.

Raramente se emplean solos los aceites de tung y oiticica en las resinas alquídicas, ya que son reactivos, duros, quebradizos y tienden a ser inestables. Sin embargo, son útiles en mezclas con aceites secantes más lentos como la soja, para incrementar la velocidad de secado. Muchas de las resinas alquídicas fabricadas contienen dos aceites o más para obtener propiedades medias.

El intervalo de la proporción de aceite para las resinas alquídicas varía de 30% a un 70%, con menos del 30% de aceite la película tiende a ser quebradiza y carece de adherencia, tenacidad y solubilidad. Realmente, el 60% es casi todo el aceite graso que se puede hacer reaccionar químicamente para obtener buenos rendimientos y mejores propiedades².

Una característica importante de los aceites, son las insaturaciones que presentan en su cadena. Usualmente los dobles enlaces de los ácidos grasos en la posición *cis* y con una configuración no conjugada son no reactivos. Ciertos aceites como el de tung, oiticica y ricino deshidratado contienen dobles enlaces *trans* conjugados, los cuales reaccionan para obtener una resina que seque más rápido al contacto con el aire y con mejores propiedades.

El aceite de ricino deshidratado (figura 4) está compuesto principalmente por los ácidos esteárico 0.3%, oleico 8.2%, ricinoleico 87.6% y linoleico 3.6%.

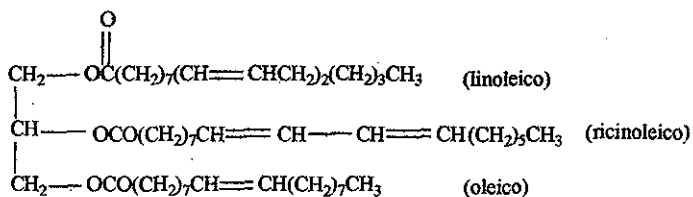


Figura 4. Estructura de un triglicérido.

d. Disolventes.

Inmediatamente después de la producción todos los alquídicos son adelgazados en disolventes orgánicos para su mejor manejabilidad. Los alquídicos con tipos de aceite medios y largos son adelgazados con espíritus minerales. Los alquídicos con tipo de aceite

² Parker, H. Dean. "Enciclopedia de la Química Industrial" Tomo 7: Tecnología de los Recubrimientos de superficies. Urmo, España. (1978) 257.

corto requieren disolventes fuertes, con frecuencia se utiliza una mezcla de tolueno y xileno comercial. Los alquídicos solubles en agua son adelgazados con disolventes solubles en agua como el 2-butoxi-etanol (butil cellosolve) o 1-propoxi-2-propanol.

e. Secantes.

Los secantes son aditivos que se emplean en casi todas las pinturas que contienen aceites insaturados, este aditivo es utilizado para otorgar la propiedad de secar a temperaturas atmosféricas con el fin de mantener las velocidades de secado o curado dentro de límites prácticos³. El endurecimiento de estas pinturas se debe casi enteramente a la polimerización oxidativa producida por el oxígeno del aire, siendo acelerado mucho por los secantes.

Los secantes son jabones metálicos de ciertos ácidos orgánicos, donde los metales son elementos secantes activos, mientras que los ácidos orgánicos los hacen solubles en los recubrimientos orgánicos. Los secantes son usados en forma de disoluciones en alcoholes minerales con un contenido metálico cuidadosamente controlado.

Los metales secantes más importantes son el cobalto, manganeso y plomo. Los tres metales son capaces de satisfacer casi todas las necesidades que son requeridas. Otros metales secantes son el calcio, zinc, hierro, vanadio, cerio y zirconio.

Algunos de los ácidos orgánicos utilizados como secantes son: ácido naftenico, tallatos y octoatos. Estos ácidos se combinan con los metales para formar jabones. Los jabones metálicos formados deben ser solubles en aceites y disolventes orgánicos, además de conservar su solubilidad indefinidamente en soluciones de alcoholes minerales y cuando se incorporan a materiales de recubrimientos envasados.

³ Solomon, H. D. "The Chemistry of Organic Film Formers" 2ª Ed. R. E. Krieger Publ. Co., Hantinton, New York.(1977) 293-316.

4.1.2. Procesos para sintetizar resinas alquídicas

a. Proceso de fusión.

Los diversos ingredientes líquidos se pesan y se vierten en el reactor agitándolos constantemente para mezclarlos; se inicia el calentamiento. Cuando la temperatura del sistema alcanza los 150 °C, se barre el aire del reactor con un gas inerte para impedir la decoloración, ya que la reacción comienza alrededor de esta temperatura. Cuando se tiene la temperatura de cocción de la resina a los 277 °C, se vierten los anhídridos lentamente, evitando la formación de grumos, y la cocción prosigue a esta temperatura hasta que se obtiene una acidez y una consistencia adecuada que se determina en las muestras que se toman en intervalos regulares. Los tiempos de síntesis normalmente varían de 3 a 4 horas desde el momento en que el horno alcanza los 277 °C. Normalmente todas las formulaciones alquídicas contienen un exceso de grupos hidroxilo para controlar el incremento de la viscosidad en el sistema.

b. Proceso de monoglicérido.

Este proceso es el más empleado, debido a que se emplean triglicéridos, los cuales son económicos como materia prima. El proceso se lleva a cabo en dos partes como se indica en la figura 5.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

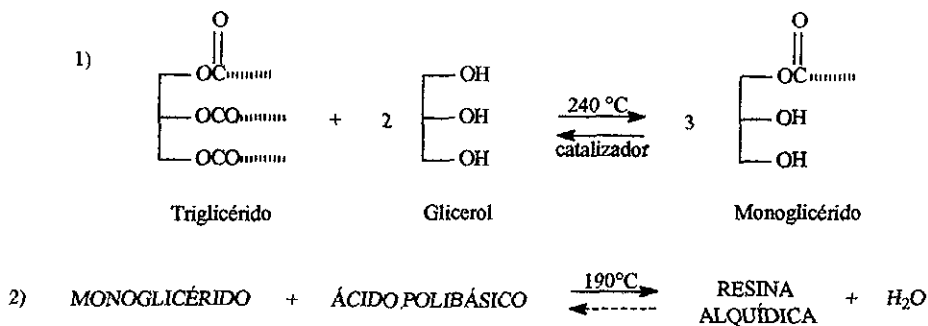


Figura 5. Ruta del proceso de monoglicérido.

El primer paso es la alcoholólisis, en esta etapa ocurre una reacción de intercambio con los grupos éster y es completada en una hora cuando es catalizada por PbO o por ciertas sales de Li o Ca. Aunque el producto es llamado monoglicérido, éste es una mezcla de isómeros de mono-, di-, triglicéridos y glicerol. En el segundo paso los ácidos o anhídridos polibásicos son polimerizados con la mezcla del monoglicérido para formar la resina alquídica. Durante el segundo paso se agregan otros reactivos para mejorar la reacción.

El agua formada en el sistema tiene que ser removida con la mayor rapidez posible, ya que de esto depende el avance de la reacción. Para realizar lo anterior, un porcentaje de disolvente inmiscible con el agua es agregado a la formulación. El xileno comercial, también llamado xilol (p.eb. 139 °C) es usado comúnmente. Normalmente las formulaciones de alquídicos contienen un 8% de xileno agitándose vigorosamente a una temperatura de 250 °C. Los vapores de xileno forman un azeótropo con el agua llevándolos fuera del reactor. Utilizando un condensador total, los vapores son condensados; el agua y el xileno se separan en dos capas, y el xileno es devuelto al reactor. La figura 6 muestra un reactor industrial para la producción resinas alquídicas.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

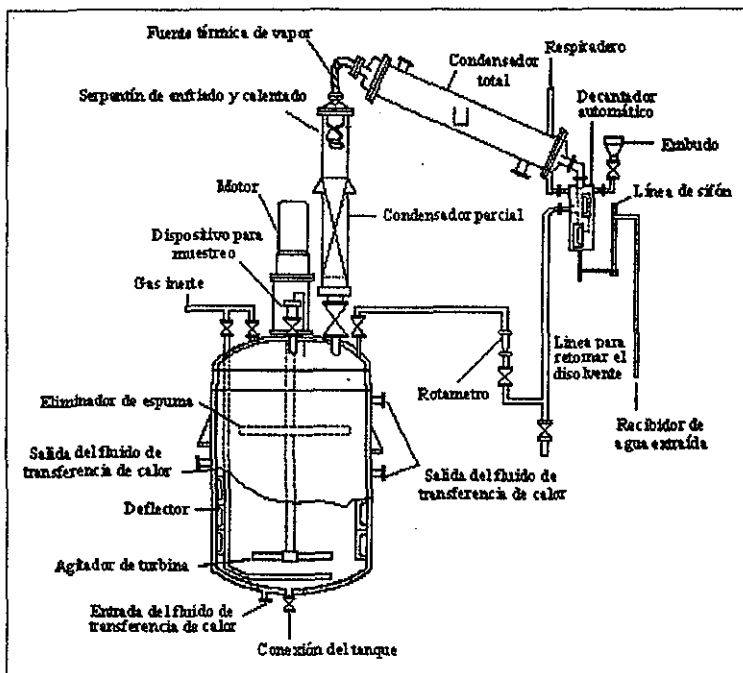


Figura 6. Diagrama de un reactor alquídico industrial⁴.

4.1.3. Clasificación

Debido a que los alquídicos son una larga y diversa familia de resinas, existen diferentes clasificaciones, las cuales son otorgadas por su uso y por sus componentes principalmente.

⁴ Patton, C. T. "Alkyd Resin Technology. Formulating Techniques and Allied Calculations" Interscience Publishers, USA. (1962) 157-162.

a. Tipo de ácido graso.

- 1) Alquídicos secantes. Contienen suficientes insaturaciones en los ácidos grasos para hacer posible un curado con oxígeno.
- 2) Alquídicos no secantes. Contienen bajos niveles de insaturaciones en los ácidos grasos y no son polimerizadas apreciablemente por el oxígeno.

b. Cantidad de ácido graso.

Esta clasificación es llamada "longitud del aceite", ya que representa la cantidad de aceite o ácido graso presente en la resina.

Alquídicos de aceite corto	35 a 45%
Alquídicos de aceite medio	46 a 55%
Alquídicos de aceite largo	56 a 70%
Alquídicos de aceite muy largo	>70%

c. Otros constituyentes.

Cuando el poliol y el ácido polibásico no son especificados en el alquídicos, es probable que contenga glicerol y anhídrido ftálico, los reactivos más comunes, pero cuando otros compuestos están presentes son descritos en la resina, ejemplo, alquídicos isoftálicos.

Usualmente los alquídicos modificados, pero no siempre, se clasifican de acuerdo al tipo genérico del modificador, ejemplo, alquídicos estirenados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2. Resina alquídica modificada

Las resinas alquídicas pueden combinarse química y físicamente con diferentes sustancias para mejorar las propiedades ya existentes (secado, adherencia, resistencia a disolventes, etc.) tomando en cuenta el uso final de la misma⁵.

Las resinas alquídicas pueden ser combinadas en diferentes caminos con otras pinturas o monómeros como materia prima. En un método, la resina alquídica es mezclada con productos preformulados; esto ocurre normalmente fuera de la fábrica de pinturas. Alternativamente, la reactividad de los productos iniciales puede ser empleada para modificar la resina alquídica durante la producción.

Las resinas alquídicas se mezclan con nitrocelulosa, hule clorado, PVC, amino resinas, resinas fenólicas, silicón, estireno y otros. El hule clorado y PVC son combinados con las resinas alquídicas con la adición de plastificantes para obtener un recubrimiento resistente a la corrosión. Estas combinaciones tienen una mayor resistencia que las resinas alquídicas puras. Las combinaciones con amino resinas son usadas en recubrimientos industriales secantes y acabados automovilísticos. El brillo, cuerpo y adhesión son determinados por la resina alquídica. Las amino resinas permiten el rápido secado a temperaturas elevadas y mejoran la resistencia mecánica de los recubrimientos.

La reacción química de las resinas alquídicas pueden ser por dos vías:

- 1) Reacción de los grupos hidroxilo o carboxílico.
- 2) Reacción de los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos.

Los isocianatos y las resinas epoxi, por ejemplo, pueden reaccionar con los grupos hidroxilo. Los grupos carboxilo pueden reaccionar con poliamidoaminas para formar resinas tixotrópicas o pueden reaccionar con precondensados de silicón funcionalizados con

⁵ Sandler, R. S. Y Karo, Wolf. "Polymer Syntheses" Vol. II, Academic Press Inc. USA. (1977) 140-152.

grupos hidroxilo. Los dobles enlaces de los ácidos grasos permiten la copolimerización con compuestos vinílicos (estireno o derivados de ácido metacrílico).

Una parte importante en la modificación de una resina alquídica con monómeros vinílicos es el iniciador a utilizar, ya que existen diferentes tipos de iniciadores como: peróxidos e hidroperóxidos, compuestos azo, iniciadores redox, fotoiniciadores y radiación de alta energía.

El iniciador que se maneja en este experimento es el azocompuesto 2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN), debido a que la temperatura de iniciación es baja, no es agente oxidante, se aplica en la producción de polímeros que no tienen color, la descomposición es relativamente simple y este iniciador es de carácter aceitoso, por lo que se disuelve en los monómeros y la resina alquídica. El AIBN es un iniciador térmico que se descompone entre 60-80 °C formando una molécula de nitrógeno y dos radicales cianopropil estabilizados por resonancia⁶ como se muestra en la figura 7.

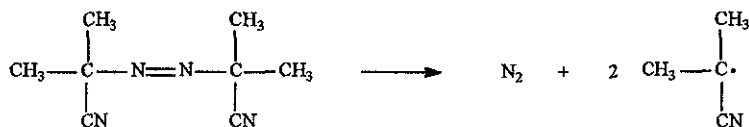


Figura 7. Ruptura homolítica del AIBN.

Ningún iniciador es totalmente efectivo, se estima que el rendimiento de un iniciador se encuentra entre 40-60% para iniciar la polimerización. Una desventaja del AIBN es el efecto de la recombinación de caras, donde los radicales formados son volteados de cara por las moléculas del disolvente, provocando la reacción entre ellos y por consiguiente su desactivación, como se observa en la figura 8.

⁶ Athey, D. R. "Emulsion Polymer Technology" Marcel Dekker Inc. USA. (1991) 22-25.

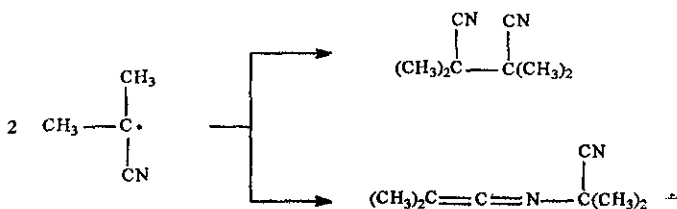


Figura 8. Reacciones secundarias del AIBN.

4.2.1. Resina alquídica modificada con estireno

Los alquídicos estirenados se obtienen mediante un proceso en dos etapas. Primero se produce una resina alquídica con aceite secante, después se agrega el monómero de estireno y el iniciador; esta etapa se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 140 °C. El resultado conduce a una cadena de radicales libres provocando varias reacciones, incluyendo la formación de homopolímeros de estireno con bajo peso molecular, ramificación y entrecruzamiento del estireno con la resina alquídica y la dimerización de las moléculas alquídicas. Después de que la reacción es completada, la resina es diluida comúnmente con xilol.

La relación de estireno y resina alquídica puede variar sobre un rango muy extenso; comúnmente se usa el 50% de estireno y 50% de resina alquídica, sin embargo, altos niveles de estireno reducen el deterioro y rigidez de la película. La relación de anillos aromáticos (Tg estireno = 100 °C⁷) contra las cadenas alifáticas se incrementa demasiado, y como resultado, la Tg de la resina alquídica también aumenta.

La resina alquídica modificada con estireno ofrece varias ventajas en el mercado, como un secado de la película en una hora contra 4 ó 6 horas de la resina alquídica no estirenada, alta resistencia química, dureza y una baja tendencia al amarillamiento de las

⁷ Klein, H. D. "Concepts Involved in Designing Acrylic Copolymers in Solution" *Houston Society for Paint Technology*. Vol. 42, No. 545, Jun 1970. 335-350.

películas. El rápido secado y bajo costo hacen muy atractivos a los alquídicos estirenados para diferentes aplicaciones, pero en otros casos, el largo tiempo requerido para obtenerlos es más crítico, por lo que en ocasiones los alquídicos estirenados no son apropiados. Un defecto de las resinas alquídicas estirenadas como recubrimientos superiores es su alta sensibilidad en la superficie, especialmente al rayado; por lo tanto, estas son usadas principalmente en el sector primario, donde el peligro del levantamiento de la película puede ser evitado por una pigmentación apropiada.

4.2.2. Resina alquídica modificada con metacrílicos

Estas resinas se obtienen mediante un proceso similar al de los alquídicos estirenados, solo se cambia el uso del estireno por los monómeros acrílicos o metacrílicos. El bajo peso molecular y el doble enlace son usados para modificar las resinas alquídicas que contengan ácidos grasos secantes. Los monómeros metacrílicos son más costosos que el estireno, pero su presencia mejora la resistencia a la luz, capacidad de absorción del pigmento, elasticidad y flexibilidad, el rendimiento de las pinturas de secado rápido, homogeneidad y adherencia. Las resinas alquídicas modificadas con monómeros metacrílicos se caracterizan por tener ciertas ventajas especiales como: mejorar la resistencia al deterioro y retención del brillo, producir resinas alquídicas solubles en agua; por medio del secado y resistencia al rayado son superiores a las resinas alquídicas modificadas con estireno. Los alquídicos con metacrílicos de Tg relativamente baja pueden obtenerse rápidamente, pero estas son de menor importancia, ya que ofrecen pocas ventajas para ser utilizados. Sin embargo, los metacrílicos con Tg alta (Tg AMA = 130 °C⁷) al combinarse con las resinas alquídicas se obtienen mejores resultados.

4.2.3. Resina alquídica soluble en agua

El uso de disolventes o diluyentes orgánicos en disoluciones o dispersiones de polímeros para recubrimientos de superficie presentan ciertas dificultades. La volatilidad y flamabilidad de los compuestos orgánicos presentan el riesgo de incendio, son tóxicos, contribuyen a la contaminación atmosférica e incrementan el costo de los recubrimientos. Estos problemas son reducidos cuando el agua se emplea como diluyente o disolvente en la composición de los recubrimientos.

Las resinas alquídicas solubles en agua pueden obtenerse por dos vías⁸:

- 1) Resinas alquídicas con un elevado número ácido (>50) son neutralizadas con aminas (las resinas alquídicas normales tienen un número ácido <10); la solubilidad en agua se realiza por la formación de una sal.
- 2) Las resinas alquídicas son emulsificadas en agua después de la adición de agentes emulsificantes y estabilizadores.

La solubilidad en resinas alquídicas se realiza generalmente por la incorporación de grupos polares con fuerte afinidad por el agua como los grupos carboxilo presentes en el ácido metacrílico y anhídrido trimelítico. Algunas de las moléculas que contienen los grupos polares también pueden actuar como agentes entrecruzantes. La solubilidad en agua se lleva a cabo por la neutralización de los grupos carboxilo presentes en el polímero con hidróxido de amonio, una amina o la combinación de ambas sustancias. El polímero aniónico que resulta es parcialmente o totalmente soluble en agua, esto depende del número de acidez. Una vez terminada la reacción, esta se mezcla con diluyentes miscibles con agua, como butil glicol, 2-butoxi-etanol (butil cellosolve), 1-metoxi-2-propanol o mezclas de ellos; la disolución resultante se mezcla con agua, el polímero aniónico se disuelve y el diluyente forma una dispersión de pequeños agregados en el agua.

⁸ Bekturov, E. A. And Bakauova, Z. Kh. "Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution" Hüthig & Wepf Verlag Basel, Germany, (1986). 187-200.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La neutralización con aminas es la más empleada para resinas de aceites cortos y medios modificadas con ácidos grasos secantes. La neutralización generalmente es desarrollada con trietilamina para obtener resinas alquídicas que secan con aire; la dimetiletanolamina es utilizada para obtener resinas alquídicas secadas en horno. Las aminas usadas para la neutralización representan un problema toxicológico, por lo que se están realizando estudios para encontrar agentes más compatibles y que no dañen el ambiente. Las resinas alquídicas solubles en agua en contraste con las emulsiones alquídicas permiten la producción de pinturas con alto brillo. La sensibilidad de las resinas a la hidrólisis durante el almacenamiento de las pinturas puede causar problemas y generalmente resulta en la disminución de la viscosidad; con los sistemas que secan al aire, la habilidad del secado puede verse también afectada. Estas desventajas pueden eliminarse por la incorporación de anhídridos, como anhídrido trimelítico, el cual es menos susceptible a la hidrólisis por efecto estérico, por lo tanto, las pinturas basadas en este sistema son más estables. Los recubrimientos basados en resinas alquídicas neutralizadas con aminas son utilizados para fabricar pinturas industriales, protectores de madera y protección anticorrosiva.

Las emulsiones de resinas alquídicas se pueden obtener con relativa facilidad (contenido de resina 40-60%). Sin embargo, la optimización de sus propiedades requiere de experiencia y cuidado para la selección de los aditivos. Para obtener satisfactoriamente resistencia al agua y comportamiento secante, el contenido de emulsificantes deben ser lo más bajo posible. El tamaño de las partículas emulsificadas está en el rango de 5-15 μm . Un tamaño de partícula pequeño asegura una buena estabilidad en el almacenamiento de los recubrimientos de superficie, además de que mejora el secado y brillo de las películas; también mejora la miscibilidad con dispersiones de otros polímeros. Los sistemas más homogéneos mejoran la resistencia al deterioro. Las emulsiones de resinas alquídicas son principalmente empleadas en pinturas arquitectónicas, recubrimientos anticorrosivos, agentes de protección en la madera y pinturas decorativas. La manipulación de emulsiones de resinas alquídicas en los recubrimientos industriales no a tenido una gran importancia, a excepción de barnices y recubrimientos para estructuras.

4.3. Pruebas de control y caracterización

4.3.1. Número ácido

Este método de prueba permite medir los grupos ácidos presentes en la porción no volátil de las resinas alquídicas, por medio de la reacción con una disolución básica estándar.

El número ácido se define como el peso de KOH, en miligramos, que se requiere para neutralizar un gramo de muestra de fenolftaleína, generalmente en una mezcla de disolventes que contiene tolueno-etanol. Debido al exceso de oxidrilo sobre carboxilo que se usa, el número ácido es una buena indicación de la aproximación a la reacción completa.

Este método otorga información sobre la aplicabilidad de la resina, y es una variable muy importante para controlar el proceso de producción de acuerdo a las necesidades de los usuarios.

4.3.2. Viscosidad Gardner

La viscosidad es la resistencia que experimenta una porción de un líquido moviéndose sobre otra porción del líquido. La unidad de la viscosidad absoluta en el sistema cgs es el poise, el cual está expresado en $D * s / cm^2$. Los stokes (viscosidad cinemática) son igual a los poises divididos por la densidad.

El viscosímetro Gardner de burbuja es el más usado en la industria de las pinturas para evaluar la viscosidad de líquidos transparentes, consiste en un set de tubos de vidrio calibrados, los cuales contienen líquidos estándar de viscosidad conocida. El viscosímetro de burbuja, como su nombre lo indica, se basa en la velocidad con que emerge una burbuja

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

de aire dentro de un tubo que contiene cierto líquido estándar. Cabe señalar que la velocidad de ascenso de la burbuja es substancialmente independiente del tamaño de la misma.

4.3.3. Temperatura de transición vítrea

Los polímeros pueden presentar a temperatura ambiente diferentes estados físicos dependiendo de su constitución química, estructura y peso molecular. Algunos son rígidos, otros son sólidos elásticos o líquidos muy viscosos; de modo que las propiedades que se observan son el resultado de su naturaleza química y física, por lo tanto, muchas de estas pueden predecirse estudiando su estructura.

El comportamiento térmico de los polímeros constituye una de sus principales características, para polímeros cristalinos este comportamiento lo determina la temperatura de fusión (T_m), mientras que para polímeros amorfos por la temperatura de transición vítrea (T_g). Sin embargo, la mayoría de los polímeros son semicristalinos. El conocimiento de ambos parámetros es fundamental para una completa caracterización, así como, para el procesamiento y la manufactura de los materiales poliméricos.

En los polímeros semicristalinos existen dos zonas principales: la zona amorfa (desordenada) y la zona cristalina (ordenada). La zona cristalina tiene su origen con las atracciones intermoleculares y la morfología de las moléculas. Cuando el polímero no tiene grupos laterales grandes o voluminosos las cadenas quedan muy cercanas entre sí y las fuerzas de atracción son más intensas, cuando esto sucede las cadenas moleculares quedan orientadas, entonces se dice que tenemos cierto grado de cristalinidad.

La temperatura de transición vítrea (Tg) es la temperatura que por debajo de la cual, el polímero presenta propiedades similares a los vidrios inorgánicos (transparencia, dureza, rigidez, etc.) y por encima de la cual el polímero es un fluido viscoso; la Tg de un polímero es una característica de la región amorfa⁹.

Desde el punto de vista molecular se interpreta como la temperatura en la cual el polímero adquiere suficiente energía térmica para llevar a cabo movimientos rotacional isoméricos y oscilaciones torsionales que ocurren en muchos de los enlaces de la cadena principal. A temperaturas muy bajas cercanas al cero absoluto, los átomos en la cadena tienen solo movimientos vibratorios alrededor de un punto de equilibrio, estos se mueven en contra de las restricciones formadas por las fuerzas de enlaces secundarias como un retículo cristalino, cuando aumenta la temperatura, aumenta la magnitud cooperativa de estas vibraciones entre átomos vecinos, hasta llegar a una transición térmica (Tg). Por encima de la Tg los segmentos de la cadena presentan movimientos de tipo rotacional, translacional y difusional; llamados comúnmente movimientos difusionales a pequeña escala, cuando la temperatura se eleva lo suficiente (Tg + 80 °C) las moléculas se desplazan en gran medida y el material se comporta como un líquido viscoso.

La temperatura de transición vítrea de un copolímero homogéneo comúnmente cae entre los valores de las Tg de cada uno de los homopolímeros, siendo la Tg para dicho copolímero frecuentemente una media ponderal dada por la ecuación:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_a} + \frac{W_b}{T_b} \dots\dots\dots\text{ecuación 1}$$

Donde Ta y Tb representan las temperaturas de transición vítrea de los componentes; Wa y Wb son las fracciones en peso respectivas de cada componente.

⁹ Wendlandt, W. W. "Thermal Methods of Analysis". Wiley-Interscience, New York. (1974) 208-218.

4.3.4. Efectos estructurales que influyen en la Tg

a. Flexibilidad de la cadena.

La flexibilidad esta determinada por la facilidad con la cual ocurre la rotación alrededor de los enlaces de valencia. La rotación involucra superar una barrera de energía potencial, del mismo orden de la energía cohesiva. Al decrecer la flexibilidad en la cadena aumenta la Tg por el incremento del impedimento estérico.

b. Efecto estérico.

El aumento en el tamaño de algunos de los sustituyentes es un factor importante para modificar la Tg, cuando el sustituyente aumenta su tamaño disminuye su movilidad y por consiguiente su Tg será mucho más elevada. La introducción de grupos laterales flexibles produce un incremento de las distancias intermoleculares, lo cual incrementa el volumen libre y la Tg disminuye.

c. Reticulación.

Los sistemas al entrecruzarse se vuelven incapaces de fluir, existe un incremento en la rigidez del polímero. Cuando el grado de entrecruzamiento es grande se origina que la distancia entre los nodos se acerque al tamaño del segmento de la cadena haciendo que esta pierda la independencia de movimiento y deba moverse en todo su conjunto, lo que requiere de cierta cantidad de energía térmica. En el caso donde la reticulación sea completa no se permite ningún movimiento de algún segmento con respecto a otro, originando la solidificación del polímero a cualquier temperatura, con una Tg mayor a la temperatura de degradación.

d. Peso molecular del polímero.

En una serie de polímeros amorfos que difieren en el grado de polimerización, se puede observar que la Tg aumenta progresivamente, debido al aumento en la energía de interacción de la molécula en relación con sus vecinas, a medida que crecen en tamaño. Entre mayor es la energía de interacción, mayor será la energía de movimiento térmico de la molécula para sobrepasar las fuerzas de interacción y desplazar a sus vecinas.

La presencia de moléculas de bajo peso molecular como disolventes, agua, plastificantes y otros en la fase amorfa del polímero disminuye el valor de Tg.

4.3.5. Condiciones experimentales que afectan la Tg

Las condiciones en las cuales se realizan las determinaciones calorimétricas pueden afectar los resultados, estas condiciones pueden incluir: desviaciones causadas por efectos instrumentales, atmósfera del horno, tamaño del horno y del portamuestras, material del portamuestras, velocidad de calentamiento y sensibilidad del equipo.

Otro conjunto de factores importantes depende de las características de la muestra, estos incluyen espesor de la capa, tamaño de partícula, densidad de empaque, conductividad térmica del material, capacidad calorífica y la facilidad de escape de los gases efluentes.

posteriormente se enfrió en un intervalo de 75-85 °C y se agregó trietilamina continuando con la agitación durante 30 minutos.

Una vez terminado el proceso de modificación se apaga y desmonta el sistema, rotulando y almacenando el producto obtenido para las pruebas de caracterización. En la figura 9 se presenta el sistema utilizado para modificar la resina alquídica.

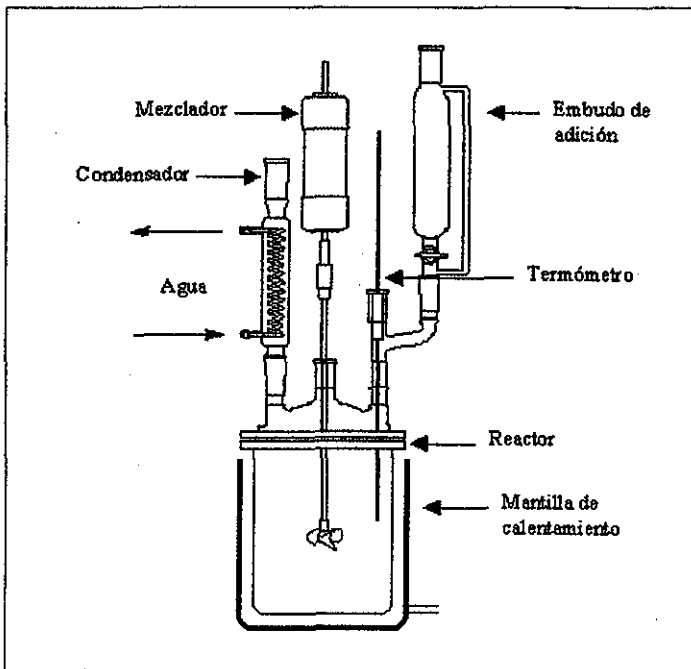


Figura 9. Sistema utilizado para modificar la resina alquídica.

Para fines más explícitos de este proyecto se llevan a cabo cinco modificaciones diferentes a la resina alquídica, en las cuales se cambian las composiciones molares de los monómeros injertados.

Las tablas que a continuación se presentan muestran las formulaciones de los experimentos realizados.

INJERTO 1.

Reactivo	Cantidad (g)	Moles	% Peso
Resina alquídica	350	---	59.47
Estireno	196.80	1.89	33.44
Ácido metacrílico	18.10	0.21	3.08
AIBN	2.40	0.015	0.41
Trietilamina	21.20	0.21	3.60

INJERTO 2

Reactivo	Cantidad (g)	Moles	% Peso
Resina alquídica	350	---	57.76
Estireno	174.90	1.68	28.86
Ácido metacrílico	36.20	0.42	5.97
AIBN	2.40	0.015	0.40
Trietilamina	42.50	0.42	7.01

INJERTO 3.

Reactivo	Cantidad (g)	Moles	% Peso
Resina alquídica	350	---	56.13
Estireno	153.10	1.47	24.56
Ácido metacrílico	54.20	0.63	8.69
AIBN	2.40	0.015	0.38
Trietilamina	63.80	0.63	10.23

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INJERTO 4.

Reactivo	Cantidad (g)	Moles	% Peso
Resina alquídica	350	---	54.61
Estireno	131.20	1.26	20.47
Ácido metacrílico	72.30	0.84	11.28
AIBN	2.40	0.015	0.37
Trietilamina	85.0	0.84	13.26

INJERTO 5.

Reactivo	Cantidad (g)	Moles	% Peso
Resina alquídica	350	---	53.15
Estireno	109.40	1.05	16.61
Ácido metacrílico	90.40	1.05	13.73
AIBN	2.40	0.015	0.36
Trietilamina	106.30	1.05	16.14

- La composición en moles de la resina alquídica no se presenta, debido a que no se tiene el dato del peso molecular y es el punto de referencia del experimento (su composición no cambia).
- La cantidad en moles de trietilamina es la misma a la del ácido metacrílico, para neutralizar completamente los grupos COOH del sistema.

5.2. Caracterización de la resina alquídica modificada

Las pruebas de caracterización realizadas a los productos obtenidos y resina alquídica son: sólidos experimentales, conversión en %, número ácido, viscosidad, solubilidad y temperatura de transición vítrea.

5.2.1. Sólidos experimentales

Se coloca 1 g de muestra en forma de capa fina sobre un platillo de aluminio (previamente pesado), se deposita en un horno a presión reducida a una temperatura de 120°C durante 1 hora, posteriormente se extrae, se enfría y pesa el platillo para realizar el cálculo correspondiente.

$$\text{Sólidos} = \frac{\text{masa de la muestra final}}{\text{masa de la muestra inicial}} * 100 \dots\dots\dots \text{ecuación 2}$$

5.2.2. Conversión

Consiste de la relación entre los sólidos teóricos y sólidos experimentales para determinar el rendimiento real de la reacción.

$$\% \text{ Sólidos Teóricos} = \frac{\sum \text{masa total reactivos(excepto disolvente)}}{\sum \text{masa total reactivos} + \text{masa disolvente}} * 100 \dots\dots\dots \text{ecuación 3}$$

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{Sólidos experimentales}}{\text{Sólidos teóricos}} * 100 \dots\dots\dots \text{ecuación 4}$$

5.2.3. Viscosidad

La determinación de la viscosidad Gardner-Holdt se realizó mediante el método de burbuja, cada tubo graduado define la cantidad de aire (burbuja) que se encuentra encerrada dentro del mismo. Cuando el tubo se invierte, la burbuja encerrada emerge a una velocidad que depende de la viscosidad y densidad del líquido.

En la práctica para determinar la viscosidad el tubo estándar se llena para la prueba con el líquido de muestra hasta la línea permitida, se colocó el tapón de corcho y se dejó reposar junto con los tubos de referencia más cercanos a su viscosidad en un baño de agua a 25 °C. La viscosidad del líquido de muestra se determinó por el tiempo que tarda en ascender la burbuja al invertir simultáneamente el tubo estándar con un tubo de referencia apropiado. La medición puede ser directa o en algunos casos debe interpolarse, ya que la viscosidad se encuentra en medio de dos tubos de referencia.

La viscosidad Gardner se encuentra reportada como viscosidad cinemática (ν) en stokes, o bien se puede reportar como viscosidad absoluta (η) en poises por medio de la densidad de la muestra y la ecuación siguiente.

$$\eta(\text{poises}) = \nu(\text{stokes}) * \rho(\text{g/mL}) \dots\dots\dots\text{ecuación 5}$$

5.2.4. Temperatura de transición vítrea

La determinación de la temperatura de transición vítrea se realizó en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) DuPont modelo 9900 que opera mediante el sistema 910 DSC.

Los parámetros para la determinación de Tg son los siguientes:

- Velocidad de calentamiento: 10 °C por minuto
- Panel de aluminio semihermético.
- Intervalo de temperatura: -100 °C a 130 °C
- El flujo de calor se midió en mcal/seg.

Las muestras utilizadas para la medición de Tg se secaron en un horno a presión reducida a 120 °C y se tomó una muestra de 15 a 20 mg para una mejor respuesta del equipo.

5.2.5. Número ácido

Se colocó 5 g de muestra, se disolvieron en 100 mL de disolución neutra (1:1 etanol-tolueno) y agregaron 3 gotas de fenolftaleína como indicador; la muestra preparada se titula con disolución alcohólica de NaOH 0.1N. Mediante la ecuación 6 se calcula el número ácido.

$$\text{Núm. Ácido} = \frac{(56.1) (N) (\text{mL NaOH})}{(\text{gramos de muestra})(\text{sólidos en la muestra})} \dots\dots\dots \text{ecuación 6}$$

5.2.6. Solubilidad

Esta prueba se realizó para verificar la solubilidad del producto obtenido en agua. La técnica consiste en colocar 2 g de muestra en un vaso de precipitados, posteriormente se agrega constantemente un gramo de agua hasta lograr la solubilidad del producto. El material está disuelto cuando se presenta una disolución lechosa y homogénea.

6. RESULTADOS

6.1. Presentación de resultados

El objetivo de este tema, es correlacionar los resultados obtenidos de la caracterización con las propiedades físicas y químicas de los materiales.

6.1.1. Medición de sólidos y conversión

A los productos obtenidos de los experimentos (llamados injertos) se determinó el por ciento de sólidos experimentales, los cuales se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Sólidos obtenidos.

Muestra	Sól. Exp. (%)	Sól. Teó. (%)	Conversión(%)
Resina Alquídica	62.2	68.5	90.8
Injerto 1	64.9	77.7	83.5
Injerto 2	68.1	78.2	87.1
Injerto 3	70.4	78.8	89.3
Injerto 4	71.6	79.4	90.2
Injerto 5	72.7	79.9	91.0

Para poder obtener una mejor información de esta caracterización se determinaron los sólidos teóricos y la conversión, también mostrados en la tabla 2.

6.1.2. Viscosidad

Para determinar la viscosidad Gardner a 25 °C se realizó una dilución del 20% con el disolvente de corte (Butil Cellosolve), esto fue debido a que las muestras originales no se encontraban dentro del intervalo de medición de los tubos patrón Gardner. Los datos de la viscosidad se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Análisis de viscosidad a 25 °C.

Muestra	Gardner	Cinémática (cstokes)	Absoluta (cpoises)
Resina Alquídica	H	200	196.88
Injerto 1	R	470	467.97
Injerto 2	W	1070	1066.01
Injerto 3	Z	2300	2292.55
Injerto 4	Z3-Z4	5450	5460.36
Injerto 5	Z4-Z5	8050	8068.92

En los resultados se muestran las diferentes viscosidades, esto se realiza para una fácil comparación con otros sistemas iguales o similares.

6.1.3. Temperatura de transición vítrea

Otra prueba de caracterización para todas las muestras fue la determinación de la temperatura de transición vítrea (Tg), se realizó mediante un aparato de DSC y se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Temperatura de transición vítrea.

Muestra	Tg(°C)
Resina alquídica	-17.19
Injerto 1	-13.36
Injerto 2	-13.16
Injerto 3	-13.02
Injerto 4	24.99
Injerto 5	37.34

Esta prueba otorga una referencia sobre el cambio de la estructura química del material, sin olvidar la limitante de las interferencias del equipo y de algunos materiales contaminantes. Los termogramas correspondientes se muestran al final del trabajo.

6.1.4. Prueba de número ácido

La prueba de número ácido es muy común en este tipo de sustancias, ya que indica el grado de avance en la reacción, así como la solubilidad de la misma en disolventes polares. En algunas ocasiones, todo el proceso de síntesis es controlado solamente con la medición de los sólidos y el número ácido. En la tabla 5 se observan los resultados de este ensayo.

Tabla 5. Prueba de número ácido

Muestra	Núm. Ácido
Resina Alquídica	36.3
Injerto I	47.5
Injerto 2	78.7
Injerto 3	101.6
Injerto 4	129.8
Injerto 5	151.1

6.1.5. Solubilidad en agua

Esta característica de la resina alquídica modificada es muy importante en la actualidad, ya que son resinas que pueden ayudar a disminuir la contaminación atmosférica, evitando o disminuyendo la emisión y uso de disolventes peligrosos. Los resultados que se presentan en la tabla 6 dan a conocer la cantidad de agua necesaria para disolver 2 g de muestra.

Tabla 6. Resultados de la solubilidad en agua.

Muestra	H ₂ O (g)
Resina alquídica	Insoluble
Injerto 1	5.8
Injerto 2	6.0
Injerto 3	6.0
Injerto 4	6.1
Injerto 5	6.4

6.2. Análisis de resultados

Como se menciona anteriormente, el injerto de los monómeros de estireno y ácido metacrílico en la resina alquídica se realizó para modificar sus propiedades sobre la base de las necesidades requeridas. El monómero de estireno proporciona rigidez, bajo costo, resistencia química y es un agente de entrecruzamiento; el ácido metacrílico otorga flexibilidad, partes polares a la molécula, es agente de entrecruzamiento, pero tiene un costo mayor. La resina alquídica contiene un ácido graso con dos dobles enlaces conjugados y partes polares del anhídrido trimelítico, estos datos son puntos muy importantes en el trabajo ya que proporcionan la química del experimento.

Los datos de la tabla 2 muestran que las partes reactivas de las moléculas se encuentran disponibles para interactuar, lo cual indica que el efecto estérico tiene poca presencia a pesar de la reticulación tridimensional que presenta la resina alquídica, ya que las conversiones de reacción son bastante aceptables, aunado a esto se encuentran las condiciones del sistema de reacción.

La viscosidad de los injertos (Tabla 3) refleja los cambios químicos que ocurren en cada uno de ellos, principalmente en el peso molecular, una mejor forma de observar indirectamente tales cambios es por el gráfico 1.

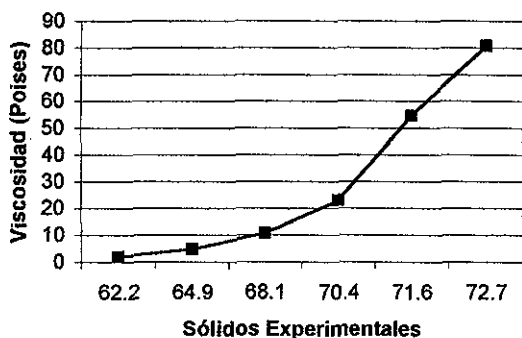


Gráfico 1. Variación de la viscosidad.

La viscosidad se ve alterada proporcionalmente por el peso molecular y el grado de entrecruzamiento presentado por los monómeros de estireno y ácido metacrílico como se observa en la gráfico 1, debido a que reaccionan con las insaturaciones de los ácidos grasos presentes en la resina alquídica por medio del iniciador utilizado (AIBN) a una temperatura de 150 °C.

El ácido graso que contiene la resina alquídica es ácido ricinoleico deshidratado (Ácido 9,11-octadecadienoico), el cual presenta dos insaturaciones conjugadas a lo largo de su cadena, al adicionarle estireno y ácido metacrílico es muy probable que ocurran en las posiciones 1,4 (Figura 10) provocando la reticulación de la resina así como la resistencia al movimiento de las moléculas.

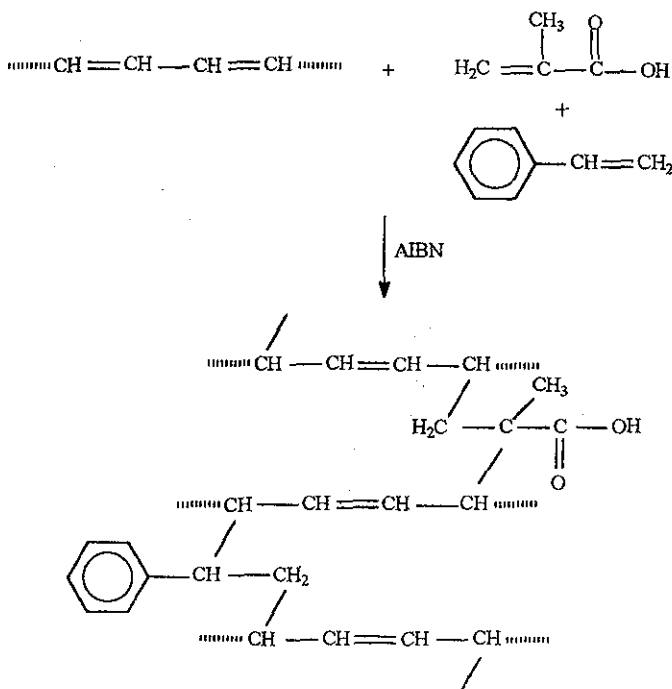
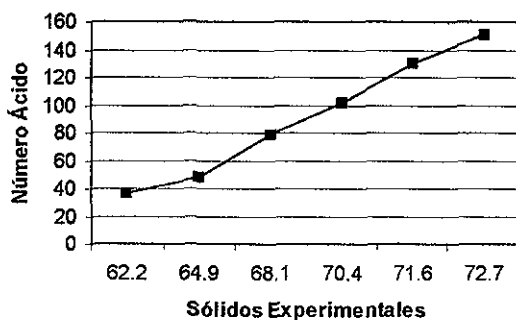


Figura 10. Entrecruzamiento de estireno y ácido metacrílico

Considerando que la reacción es al azar, no es posible predecir el orden de entrecruzamiento de los monómeros, ya que también se pueden presentar cadenas de copolímero S-AMA como agente de reticulación, no se conoce el número de unidades repetidas en la cadena o si todos los monómeros participan como agentes de reticulación y no terminan sólo como ramificaciones de la molécula.

Otra propiedad que es afectada por el injerto de los monómeros es la temperatura de transición vítrea (Tabla 4), donde se observa un ligero incremento para los tres primeros injertos pero lo contrario para los últimos dos, esto puede deberse a impurezas del material, sensibilidad del equipo empleado, efectos de la estructura química o a las composiciones molares que resultan mejor en los injertos 4 y 5. Una Tg relativamente baja ($< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) da origen a un material viscoso pero la Tg de casi todos los aglutinantes exceden los $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para mantener suficiente dureza a temperatura ambiente; además del incremento en la Tg proporcionado por los monómeros, también confieren un incremento en la concentración de grupos iónicos (ácido metacrílico) como la sal formada con Trietilamina. Un punto importante que nos hace ver la medición de Tg es que no existiría un cambio en ella si no se injertaran los monómeros.

Por otra parte, el número ácido (Tabla 5) representa la cantidad de grupos $-\text{COOH}$ presentes en la resina; debido a que en los experimentos de modificación realizados se disminuye la cantidad de estireno e incremento el ácido metacrílico, el número ácido también aumenta en este sentido como se observa en el gráfico 2.



Gráfica 2. Variación del número ácido.

El hecho de tener un número ácido diferente de cero indica que varios grupos COOH no actuaron en la reacción de esterificación (síntesis de la resina alquídica con Núm. ácido = 62.2), además de los grupos que se injertaron con el ácido metacrílico; lo cual da origen a la parte polar de la resina otorgándole un carácter hidrófilico como se muestra en la figura 11.

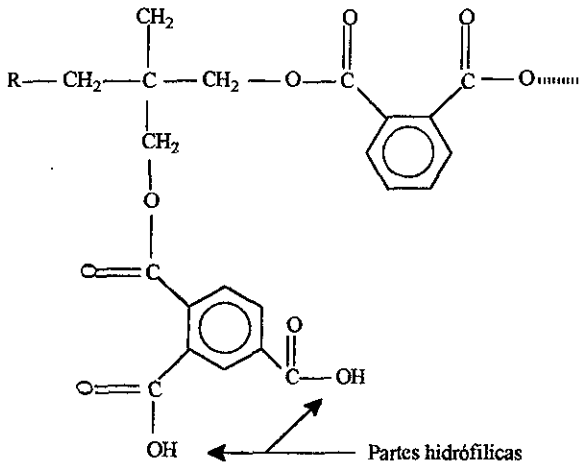


Figura 11. Grupos hidrófilicos de la resina alquídica.

Los grupos ácido al reaccionar con una base fuerte como la trietilamina dan como resultado una sal que imparte solubilidad en agua a la resina, la cual se presenta en la figura 12.

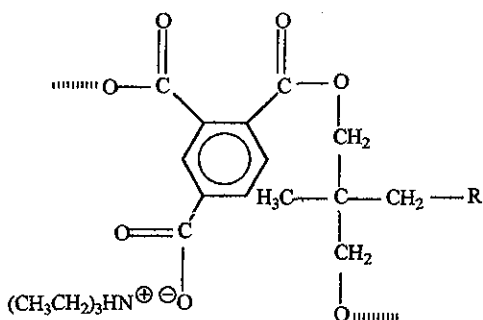


Figura 12. Formación de la sal en la resina alquídica.

Los resultados presentados en la tabla 6 demuestran que el enlace iónico formado por la resina y la trietilamina tiene la propiedad de romperse al estar en contacto con el agua provocando la solubilidad de la resina. Conforme aumenta el contenido de sólidos en los injertos realizados se necesita una mayor cantidad de agua para solubilizar la resina, lo cual indica que el efecto estérico es cada vez mayor debido al incremento en el peso molecular y grado de reticulación proporcionado por el ácido metaacrílico y el estireno.

Otra forma de interpretar y analizar los resultados obtenidos es por medio de la propuesta del mecanismo de reacción que se muestra en la figura 13..

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Al injertar los monómeros de estireno y ácido metacrílico sobre la resina alquídica provoco un aumento en las propiedades de viscosidad, número ácido y temperatura de transición vítrea. Además, la resina alquídica modificada al ser neutralizada con trietilamina forma un polímero iónico otorgándole solubilidad en agua.

Una característica muy importante en la modificación de una resina alquídica es su composición química, ya que los monómeros vinílicos solo pueden ser injertados a resinas que contengan dobles enlaces en su estructura. Por lo que es recomendable cuidar este aspecto al realizar una modificación química.

La modificación de una resina alquídica presenta algunos problemas, uno de ellos es el rápido incremento en el peso molecular provocando la gelación; en este trabajo se evito este problema vigilando cuidadosamente las condiciones experimentales, aunque también es muy importante cuidar la funcionalidad de los monómeros así como hacer uso de los agentes de transferencia de cadena cuando se requieran.

El injerto de estireno proporciona a la resina alquídica dureza, resistencia química y bajo costo; el ácido metacrílico le confiere flexibilidad, costo elevado y grupos -COOH, los cuales son utilizados para neutralizar la resina alquídica. La neutralización de la resina alquídica se lleva a cabo con una amina terciaria, ya que esta proporciona una mejor estabilidad que las aminas primarias y secundarias.

Los termogramas de los productos sintetizados muestran un incremento en su T_g , por lo que es deducible la copolimerización de los monómeros vinílicos con la resina alquídica. Es muy probable que los productos sintetizados se encuentren contaminados debido a que la estructura de los termogramas no se encuentra bien definida; para evitar este problema se recomienda purificar los productos antes de realizar pruebas sensibles como espectroscópicas.

Al modificar una resina alquídica se trata de contribuir a la solución de diferentes problemas en el campo de los recubrimientos de superficie. En el presente trabajo se aborda un tema muy importante de manera indirecta: la contaminación ambiental, ya que una resina alquídica soluble en agua puede ayudar a disminuir este problema.

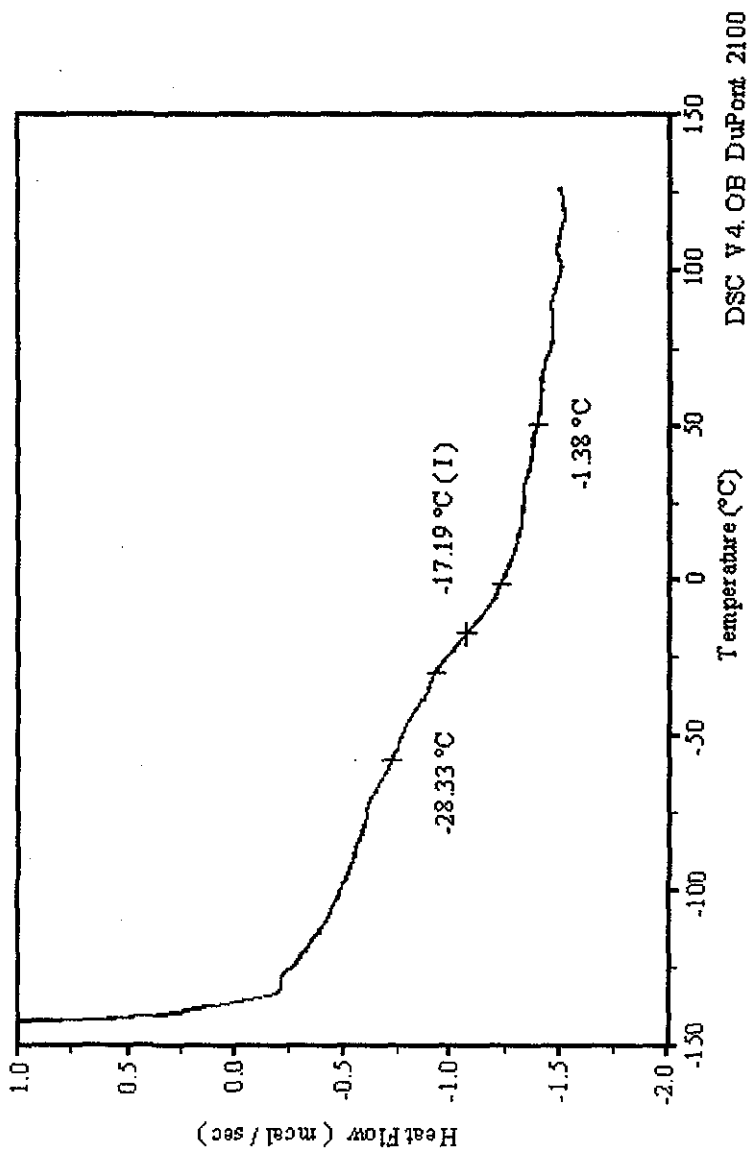
8. TERMOGRAMAS

Muestra: RESINA ALQUÍDICA

Cantidad: 19.20 mg

Método: Panel Semihumético

DSC



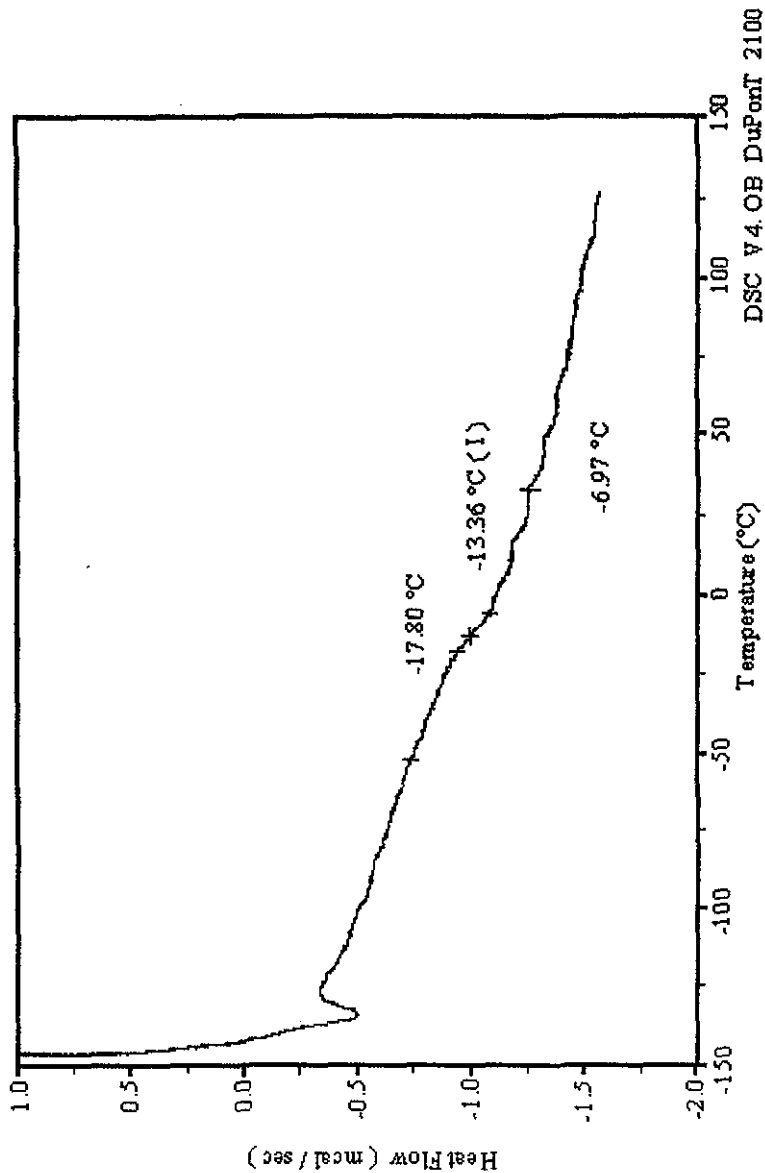
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Muestra: INJERTO 1

Cantidad: 20.60 mg

Método: Panel Semiautomático

DSC



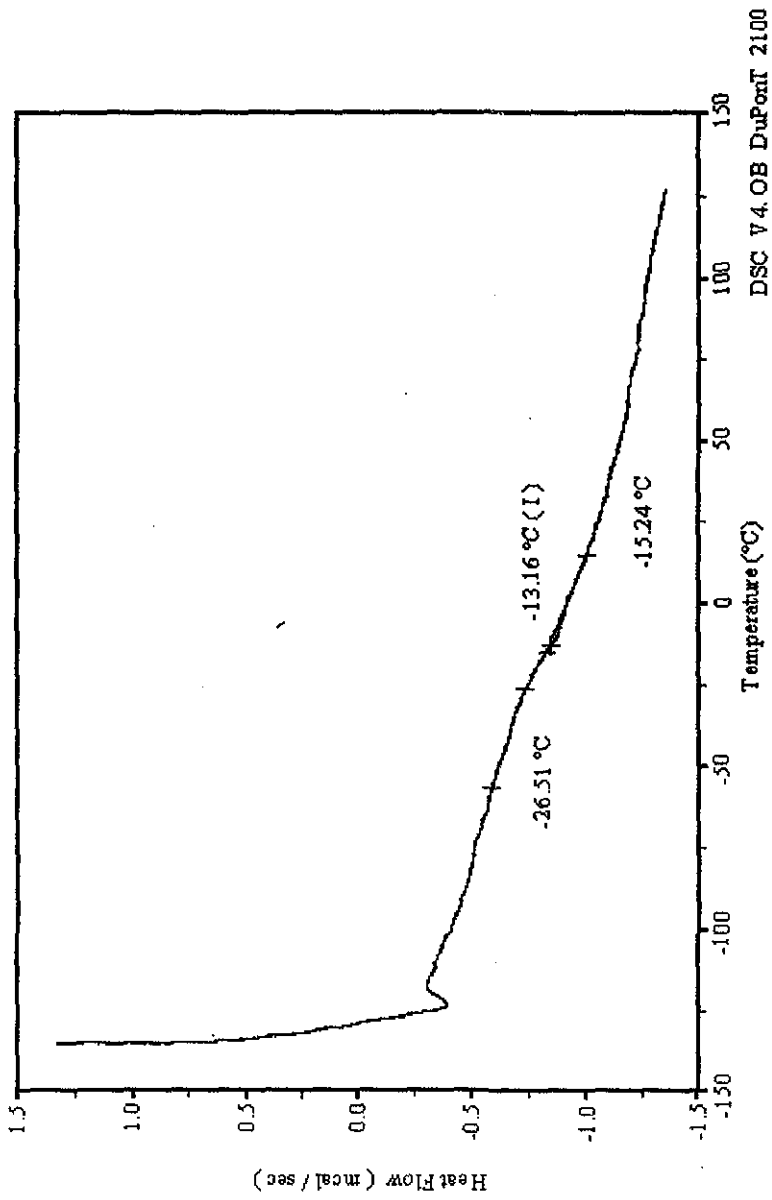
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DSC

Muestra: INERTO 2

Cantidad: 19.20 mg

Método: Pencil Semiautomático



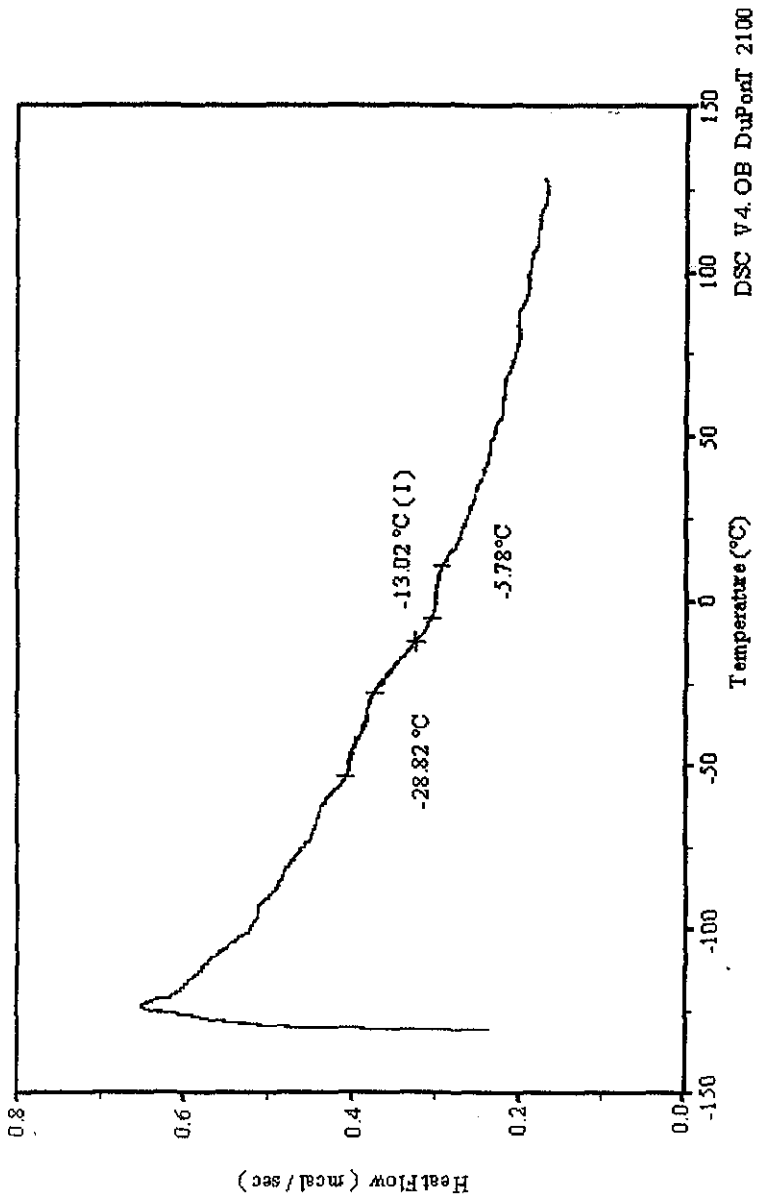
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Muestra: INUERTO 3

Cantidad: 18.80 mg

Método: Panel Semifrármaco

DSC



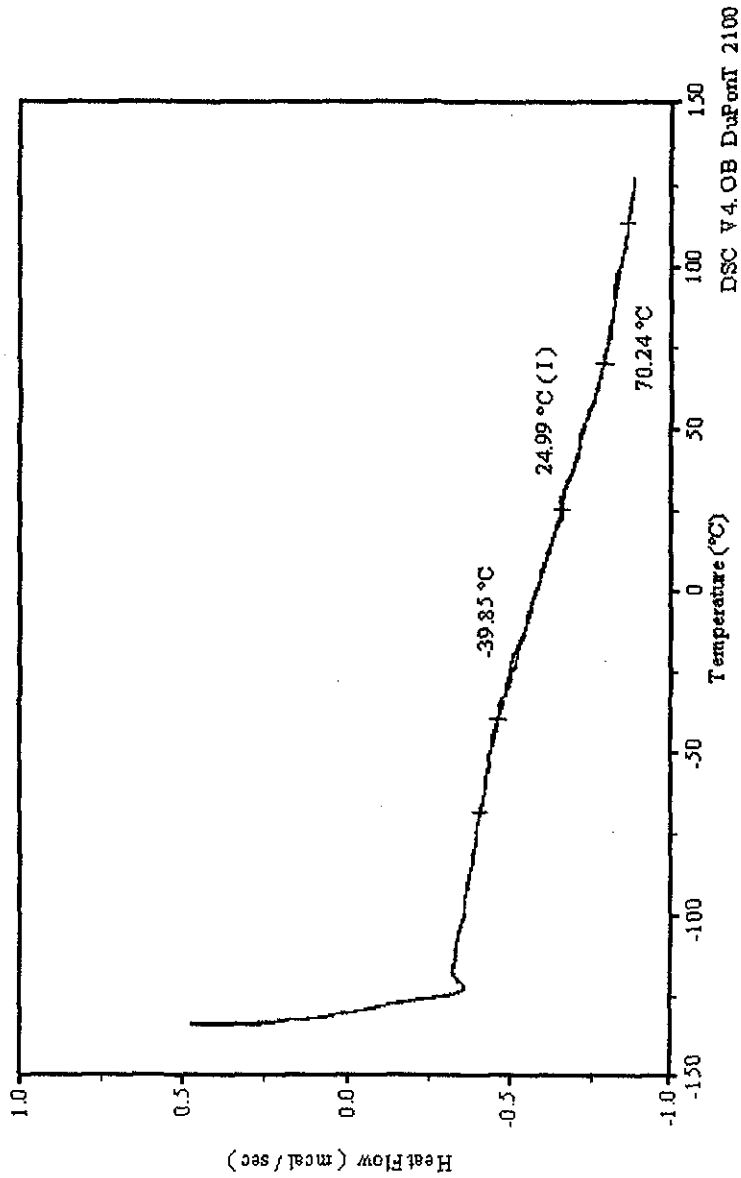
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Muestra: INJERTO 4

Cantidad: 13.80 mg

Método: Panel Semiautomático

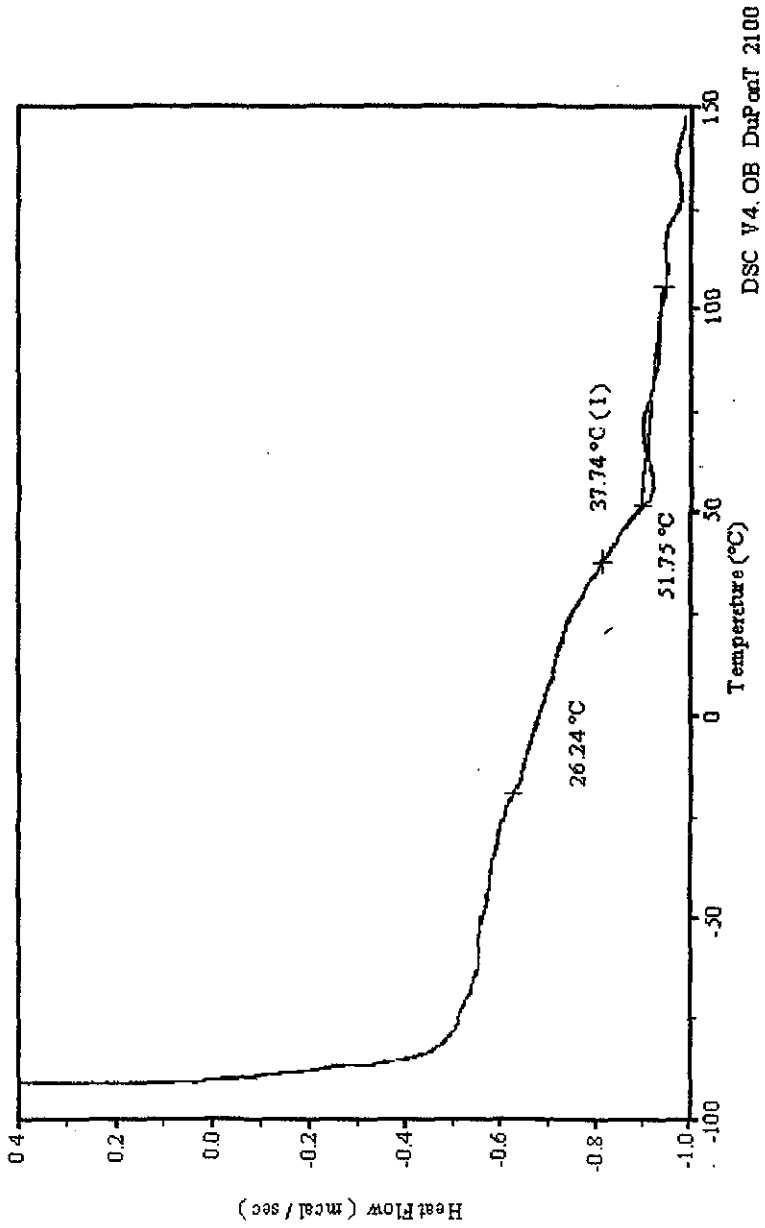
DSC



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Muestra: INJERTO 5
Cantidad: 12.40 mg
Método: Panel Semihérmico

DSC



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

9. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Annual Book of ASTM Standards. Paints, Related Coatings and Aromatics, Section 6, Vol. 6.01 and 6.03. ASTM, Philadelphia. 1998.
- 2) Athey, D. Robert. "Emulsion Polymer Technology". Marcel Dekker Inc., USA. 1991.
- 3) Bekturov, E. A. and Bakauova, Z. Kh. "Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution". Hüthig & Wepf Verlag Baser, Germany. 1986.
- 4) Bjorksten Reserch Laboratories Inc. "Polyesters and their Appications". Reinhold Publishing Corporation, New York. 1956.
- 5) Blom, V. A. "Organic Coatings in Theory and Practice". Elsever Publishing Company Inc., London. 1949.
- 6) Dupont of Nemours & Co, "Operator's Manual 9900 Computer / Thermal Analyzer Sistem". Concord Plaza Quillen Building Wilmingt.
- 7) Freid, R. Joel. "Polymer Science and Technology". Prentice Hall, USA. 1995.
- 8) Gerhartz, Wolfgang. "Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". 5ª Edición, Volume A1: Abrasives to Aluminum Oxide, Editors: Campbell F. Thomas and Pfefferkom Rudolf, V. C. H. 1985.
- 9) Lawrence, R. John. "Polyesters Resins". 3ª Edición, Reinhold Publishing Corporation, New York. 1964.
- 10) Mills, M. R. and Fric, B. Sc. "An Introduction to Drying Oil Technology". Pergamon Press L. T. D. London. 1952.
- 11) Misev, Tosko Aleksandar. "Powder Coatings. Chemistry and Technology". John Wiley & Sons, Great Britain. 1991.
- 12) Parker, H. Dean. "Enciclopedia de la Química Industrial". Tomo 7: Tecnología de los Recubrimientos de Superficies., Urmo, España. 1978.
- 13) Patton C. Temple. "Paint Flow and Pigment Dispersion. A Rheological Approach to Coating and Ink Technology". 2ª Edición, Wiley-Interscience Publication. USA. 1979.

- 14) Patton, C. T. "Alkid Resin Technology. Formulatiog Techniques and Allied Calculations". Interscience Publishers, USA. 1962.
- 15) Sandler, R. Stanley and Karo, Wolf. "Polymer Syntheses". Vol. I, Academic Press Inc., USA. 1974.
- 16) Sandler, R. Stanley and Karo, Wolf. "Polymer Syntheses". Vol. II, Academic Press Inc., USA. 1977.
- 17) Saunders, K. J. "Organic Polymer Chemistry". Chapman and Hall, Great Britain. 1988.
- 18) Solomon, D. H. y Hopwood, J., "Vinyl and Acrilic Modified Alkids: Part IV". Journal Oil Colour Assoc., 50, 1967, 306-321.
- 19) Stevens, P. Malcom. "Polymer Chemistry. An Introduction". 2^a Edición, Oxford University Press, USA. 1990.
- 20) Turi, E. A. "Thermal Characterization of Polimeric Materials". Academic Press, Orlando. 1981.
- 21) Ulrich, R. Gum. "Reaction Polymers. Chemistry, Technology, Applications Markets". Hanser, USA. 1992.
- 22) Wendlandt, W. W. "Thermal Methods of Analysis". Wiley-Interscience, New York. 1974.