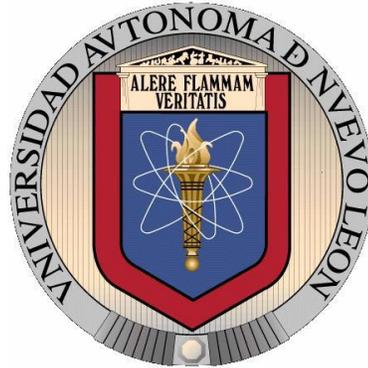


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE CURADO RÁPIDO PARA LA  
ELABORACIÓN DE COMPONENTES HERMÉTICOS DE ILUMINACIÓN AUTOMOTRIZ

Por

VICTORIA MARISELA GUTIÉRREZ LÓPEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICÓLAS DE LOS GARZA, N. L., JULIO 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE CURADO RÁPIDO PARA LA  
ELABORACIÓN DE COMPONENTES HERMÉTICOS DE ILUMINACIÓN AUTOMOTRIZ

Por

VICTORIA MARISELA GUTIÉRREZ LÓPEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICÓLAS DE LOS GARZA, N. L., JULIO 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de tesis recomendamos que la tesis “Síntesis y caracterización de resinas de curado rápido para la elaboración de componentes herméticos de iluminación automotriz”, realizada por la Ing. Victoria Marisela Gutiérrez López, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

---

Asesor

Dra. Patricia del Carmen Zambrano Robledo

---

Coasesor

Dra. Idalia Gómez de la Fuente

---

Coasesor

Dr. Ulises Matías García Pérez

---

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de Estudios de Posgrado

SAN NICÓLAS DE LOS GARZA, N. L., JULIO 2013

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, por darme la oportunidad de llegar a esta etapa de mis estudios y apoyar mi desarrollo profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Gobierno del Estado de Nuevo León por el apoyo económico otorgado para la realización de esta investigación.

A la empresa Cemex S.A. DE C.V. y al gestor de proyectos Francois Aubert por el material proporcionado para la realización de esta investigación.

A la Dra. Patricia del Carmen Zambrano Robledo, por el apoyo brindado durante mi carrera profesional en licenciatura y maestría en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, así como por la confianza depositada en mí y para la elaboración de este proyecto.

A la Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente y a la M.C. Thelma Elizabeth Serrano Quezada por todo el apoyo brindado durante el desarrollo de este proyecto, así como sus consejos y paciencia.

Al Dr. Ulises Matías García Pérez por su tiempo de revisión en este trabajo y sus consejos.

A una gran amiga y compañera la M.I. Guadalupe Maribel Hernández Muñoz por su gran apoyo durante la trayectoria de la maestría.

A todos los maestros del departamento de Procesos de Manufactura de la FIME y la Coordinación de Materiales, en especial a los maestros María de Jesús Nañez, Dante Jiménez y José Luis Tijerina por sus consejos, motivación, paciencia y apoyo durante este tiempo.

A mis grandes amigos Pamela Illescas, Karla Narváez, Adriana García, Brenda Arreola, Mario Bello y Mauricio Castillo por la motivación y compañía brindada.

A todos los maestros y compañeros del PDIM.

A todos los involucrados para la realización de este proyecto muchas gracias.

## **DEDICATORIA**

- A Dios
- A mis padres
- A mis hermanos
- A mis asesores
- A mis entrañables amigos
- A mis compañeros
- Y a todos aquellos que estuvieron presentes en esta etapa de mi vida.

## ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>Capítulo 1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
1. Introducción.....	1
1.1 Hipótesis.....	2
1.2 Objetivo general.....	2
1.3 Objetivos específicos.....	2
<b>Capítulo 2 Antecedentes.....</b>	<b>3</b>
2. Antecedentes.....	3
2.1 Polímeros.....	3
2.1.1 Polímeros termostables.....	7
2.1.2 Resinas acrílicas.....	12
2.2 Curado de resinas.....	23
<b>Capítulo 3 Metodología experimental.....</b>	<b>32</b>
3. Metodología experimental.....	32
3.1 Materiales de la resina acrílica con activador químico.....	32
3.2 Materiales de la resina acrílica con curado UV.....	33
3.3 Equipo.....	33
3.4 Método de síntesis.....	34

3.4.1 Metodología de síntesis de la resina acrílica con activador químico.....	34
3.4.2 Metodología de síntesis de la resina acrílica con curado UV.....	37
3.5 Experimentación para determinar la composición de la resina acrílica.....	38
3.5.1 Composición de la resina acrílica con activador químico.....	38
3.5.2 Composición de la resina acrílica con curado UV.....	41
3.6 Medición de tiempo de polimerización superficial.....	43
3.7 Métodos analíticos.....	45
3.7.1 Espectroscopía FTIR.....	45
3.7.2 Análisis térmicos.....	46
3.7.3 Estudio cromático de la pigmentación de la resina y reflectancia.....	48
<b>Capítulo 4 Resultados y discusión.....</b>	<b>49</b>
4. Resultados y discusión.....	49
4.1 Resultados de acuerdo al diseño de experimentos de la resina acrílica activada químicamente.....	49
4.2 Resultados de acuerdo al diseño de experimentos de la resina acrílica con curado UV.....	51
4.3 Resultados obtenidos en la medición de tiempos para la polimerización superficial de las resinas acrílicas.....	52
4.4 Espectroscopía FTIR.....	53
4.5 Análisis térmicos.....	56
4.6 Estudio cromático de la pigmentación de la resina y de reflectancia.....	58

<b>Capítulo 5 Conclusiones y recomendaciones</b> .....	<b>62</b>
5. Conclusiones y recomendaciones.....	62
5.1 Conclusiones.....	62
5.2 Recomendaciones.....	63
<b>Referencias</b> .....	<b>64</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>68</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>68</b>
<b>Lista de gráficas</b> .....	<b>69</b>
<b>Lista de ecuaciones</b> .....	<b>70</b>
<b>APÉNDICE A</b>	
<b>ESTUDIO CROMÁTICO DE LA PIGMENTACIÓN DE LA RESINA Y</b>	
<b>DE REFLECTANCIA</b> .....	<b>71</b>

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN**

Este trabajo se enmarca dentro de un proyecto apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. El presente trabajo es parte de una investigación para desarrollar de manera precisa y manejable una nueva resina acrílica termoestable en base cianoacrilato, la cual tendrá la función de ser un sellador hermético para componentes automotrices. En la actualidad, para tener esta función de sellador se utiliza una resina base poliuretano en la que intervienen dos componentes como son polioles e isocianatos, los cuales al entrar en contacto inician el proceso de polimerización por crecimiento en etapas debido a los grupos de átomos activos de hidrógeno presentes en estos compuestos. Para acelerar este proceso se requiere de una fuente de energía externa, la cual genera un aceleramiento en la reacción de curado de la resina, obteniendo un sólido insoluble, infusible y de alto peso molecular.

El objetivo de esta tesis es sintetizar una resina con una nueva composición añadiendo aditivos que mejoren o proporcionen características similares a la resina actual. Así mismo se busca que estos aceleren el curado de la resina, y tengan una coloración apropiada para evitar visualizar el diseño interno que se tiene en los componentes herméticos. El trabajo fue realizado a través de cinco fases: (1) estudio del arte, (2) método de síntesis, (3) métodos analíticos y (4) resultados y discusión y (5) conclusiones y recomendaciones.

## **1.1 Hipótesis**

El empleo de resinas acrílicas en la fabricación de los componentes automotrices conducirá a obtención de materiales con una colorimetría apropiada para evitar la visión de un diseño interno.

## **1.2 Objetivo general**

Elaborar una resina acrílica de curado rápido y fácil trabajabilidad para su empleo como sellador hermético en sockets automotrices.

## **1.3 Objetivos específicos**

1. Diseñar el sistema que se utilizará para la síntesis de la resina.
2. Caracterizar las resinas acrílicas sintetizadas mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR).
3. Determinar la temperatura de transición vítrea de la resina polimerizada mediante el análisis térmico simultáneo termogravimétrico y diferencial de temperatura (TGA-DTA).
4. Determinar las propiedades colorimétricas de las resinas obtenidas.

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

#### 2.1 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas, formadas por unidades simples repetitivas denominadas monómeros las cuales se unen durante el proceso de polimerización.

Los polímeros según la reacción mediante la cual se sintetizan se clasifican en dos métodos generales:

- Reacción en cadena. Ocurre una serie de reacciones, cada una de las cuales consume una partícula reactiva y produce otra similar, por lo que cada reacción individual depende de la anterior. Las partículas reactivas pueden ser: radicales libres, cationes y aniones.
- Reacción por etapas. Consta de una serie de reacciones, que esencialmente, son independientes entre sí; se forma un polímero simplemente porque el monómero tiene más de un grupo funcional.

Como alternativa existe un sistema de clasificación basándose en la comparación de la fórmula molecular de los polímeros obtenidos con la de los monómeros de los cuales fueron formados, definiéndolos como polimerización por adición, en la cual simplemente se adicionan

las moléculas del monómero; y polimerización por condensación, se combinan las moléculas del monómero con pérdida de moléculas sencillas, como el agua. Casualmente, los dos sistemas llegan a coincidir; casi todos los de polimerización por reacción en cadena implican polimerización por adición y la mayoría de los casos de polimerización por etapas implica polimerización por condensación. [1]

La formación de cadenas poliméricas o el tipo de polimerización es importante, ya que afecta a las propiedades macroscópicas del polímero. En un polímero perfectamente lineal existiría un contacto máximo entre las cadenas individuales, es decir la atracción de van der Waals entre ellas sería máxima; el resultado es un polímero mecánicamente rígido, de gran resistencia a la tensión. La ramificación de cadenas del polímero interfiere con la atracción intermolecular, de modo que el material resultante es más deformable y blando que el lineal. [2]

Por otra parte, las propiedades físicas de un polímero por ejemplo la estereoquímica, el largo de la cadena y su distribución, su habilidad para cristalizar o permanecer amorfo bajo ciertas condiciones y la forma o distribución de la cadena en el estado cristalino o amorfo, no dependen únicamente del tipo de monómero(s) comprendidos o de las estructuras secundarias o terciarias. A través de los avances en química de polímeros, en la mayoría de los casos los polímeros pueden ser diseñados con propiedades específicas. El control de la microestructura, por ejemplo tacticidad y la distribución de peso molecular de los polímeros vinílicos, ha sido ampliamente estudiado en los últimos años. [3]

El peso molecular de los polímeros es la suma de los pesos moleculares de los meros en una cadena representativa. Mientras más elevado sea el peso molecular de un polímero dado, mayor será la longitud promedio de la cadena. La mayor parte de los polímeros comerciales tienen un peso molecular de 10, 000 y 10, 000, 000. Dado que la polimerización es un evento

aleatorio, las cadenas de polímero producidas no son todas de la misma longitud, pero las longitudes de cadena producidas se presentan en una curva de distribución tradicional. Mediante el promedio se determina y se expresa el peso molecular promedio de un polímero en base estadística.

Además, el peso molecular es una propiedad de fundamental importancia para su aplicación. La magnitud del peso molecular afecta a varias características del polímero. La temperatura de fusión o la temperatura de ablandamiento es una de estas características. Por otra parte, la utilidad y las propiedades mecánicas, asociadas a los materiales poliméricos son una consecuencia de su peso molecular, del cual dependen de forma considerable.

Así, en la mayoría de los casos, es únicamente para un determinado intervalo de pesos moleculares, donde una dada propiedad de un polímero será óptima para una aplicación particular. Por todo ello, el control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica de un proceso de polimerización. [4-5]

Debido a las características propias de los polímeros en cuanto a su formación, y a diferencia de los compuestos formados por moléculas pequeñas, una muestra de polímero está constituida por una mezcla de polímeros homogéneos pero con distinta longitud de cadena y en consecuencia, de diferente peso molecular, por lo que se consideran materiales polidispersos.

Hay muchos tipos de materiales poliméricos que son familiares, así como existen una variedad de aplicaciones; en efecto una manera de clasificarlos es de acuerdo a su uso. Sin embargo, existe una gran diversidad de clasificaciones, atendiendo siempre a diversos criterios.

Una primera clasificación podría establecerse según el origen del polímero: polímeros naturales o sintéticos. Sin embargo, la clasificación más aceptada se basa en el comportamiento térmico del polímero, es decir, en la termodependencia de sus propiedades (comportamiento y procesabilidad); así, se tienen: los termoplásticos, los elastómeros y termoestables. Dependiendo de sus propiedades, un polímero en particular puede ser usado en dos o más aplicaciones. [6]

Los termoplásticos se ablandan al calentarse (a veces se funden) y se endurecen al enfriarse (estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse). A nivel molecular, a medida que la temperatura aumenta, la fuerza de los enlaces secundarios se debilita (porque la movilidad molecular aumenta) y esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo. La degradación reversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido se eleva hasta el punto que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes.

Los elastómeros son polímeros que poseen cadenas con mucha libertad de movimiento molecular (flexibilidad). Presentan dobles enlaces a lo largo de la cadena, pero reticulados en menor extensión. Debido a ello presentan un estado gomoeástico a temperatura ambiente. Son infusibles e insolubles, pero expandibles. [6]

Los termoestables se endurecen al calentarse y no se ablandan al continuar calentando. Al iniciar el tratamiento térmico se origina entrecruzamiento covalente entre cadenas moleculares contiguas. Estos enlaces dificultan los movimientos de vibración y de rotación de las cadenas a elevadas temperaturas. Los polímeros termoestables presentan un elevado grado de reticulación, existiendo abundantes uniones entre sus cadenas, lo que genera una elevada rigidez, lo que los hace más duros, más resistentes y más frágiles que los termoplásticos. Su síntesis es irreversible y al ser calentados de nuevo se descomponen químicamente. [7- 8]

### 2.1.1 Polímeros termoestables.

Los polímeros termoestables se distinguen por su estructura tridimensional de alto encadenamiento transversal. Los termoestables o termofijos son siempre amorfos y no exhiben una temperatura de transición vítrea. Se fabrican normalmente a partir de precursores líquidos o semi-sólidos que se endurecen irreversiblemente. [6, 9]

Debido a las diferencias en la composición química y estructura molecular, las propiedades de los plásticos termoestables son diferentes de los termoplásticos. En general, los termoestables son más rígidos, con módulos de elasticidad dos o tres veces más grandes; frágiles, prácticamente no poseen ductilidad; menos solubles en los solventes comunes; capaces de funcionar a temperaturas más altas; y no pueden ser refundidos, en lugar de esto se degradan o se queman.

Las diferencias en las propiedades de los plásticos termoestables se atribuyen a las cadenas transversales que forman enlaces covalentes tridimensionales térmicamente estables. El encadenamiento trasversal se logra de tres formas:

- 1) Sistemas activados por temperatura. Un polímero lineal es sometido a cambios por fuentes de calor generando un encadenamiento trasversal del polímero debido a una mayor exposición al calor. El término termofraguado se aplica propiamente a estos polímeros.
- 2) Sistemas activados catalíticamente. El encadenamiento trasversal en estos sistemas ocurre cuando se añaden en forma líquida pequeñas cantidades de un catalizador al polímero. Sin catalizador el polímero permanece estable, pero una vez combinado

con el catalizador el polímero permanece estable, pero una vez combinado con el catalizador, cambia a forma sólida.

- 3) Sistemas activados por mezcla. El mezclado de dos sustancias químicas genera una reacción que forma un polímero sólido con cadenas transversales. Las temperaturas elevadas se usan algunas veces para acelerar las reacciones.

Las reacciones químicas asociadas con el encadenamiento transversal se llaman curado o fraguado. [6]

Una vez curadas, las resinas termoestables contienen una red molecular de enlaces altamente cruzados, lo que produce una red tridimensional tirante de cadenas de polímero. Las unidades moleculares que forman la red y la longitud y densidad de los eslabones en cruz de la estructura influirán en las propiedades mecánicas del material. Debido a esto, el tipo de resina más importante utilizado en materiales compuestos son las resinas líquidas termoestables.

Además de estos sistemas la polimerización se puede llevar a cabo por medios químicos a temperatura ambiente, calentamiento a elevada temperatura o mediante diferentes tipos de radiación como la ultravioleta (UV), haz de electrones, rayos gama y microondas. [9]

Una resina es una sustancia sólida, semi-sólida o líquida no uniforme y frecuentemente con alto peso molecular, el cual en el estado sólido usualmente posee un intervalo de ablandamiento o de fusión, y exhibe una fractura concoidea. La fractura concoidea o concha, es una superficie de fractura que contiene una zona lisa cerca del origen de la fractura, y líneas de rasgado en el resto de la superficie. Es característico de los materiales amorfos. [10-11]

Las resinas son una base muy importante en muchos productos. Los tipos de resinas son frecuentemente reflejados en los nombres de los productos resultantes. Las resinas, plásticos, caucho y fibras son parte de un gran grupo de componentes químicos y es posible cambiar cualquier miembro del grupo en otro. En el proceso, en algunas ocasiones las combinaciones ocurren entre productos naturales y sintéticos para lograr propiedades especiales.

Las resinas naturales se obtienen como flujos de gomas desde pinos y abetos cuando están dañados. Estas resinas llegan a endurecer y son más insolubles con el tiempo.

Las resinas sintéticas poseen la mayoría de las propiedades físicas de las resinas naturales, además de tener muchas propiedades únicas propias. Son extensamente utilizados en recubrimientos industriales (pinturas), adhesivos, aglutinantes e impregnación de textiles.

En la tabla 2.1, se presentan algunas de las resinas comúnmente usadas en la fabricación de productos: [12]

2.1. Tabla de resinas comúnmente usadas en la fabricación de productos.

Tipo de resina	Características
Resinas poliésteres	Se obtienen por reacción de condensación entre uno o más poliácidos y uno o más polioles. La diversidad de poliácidos y polialcoholes con distinta funcionalidad hace posible el diseño de resinas poliéster con ciertas propiedades finales. Presentan en general elevada dureza, y satisfactoria resistencia a reactivos químicos.

Acrilatos curados por radiación	Estos acrilatos insaturados se obtienen a partir del ácido acrílico o sus derivados con resinas reactivas (poliésteres, poliéteres, epóxídicas y uretánicas).
Acrilatos insaturados	Son generalmente son muy viscosos; el ajuste se realiza con acrilatos líquidos monoméricos que actúan como diluyentes reactivos o bien empleando un solvente inerte; también se presentan como emulsiones acuosas. El curado por radiación UV ocurre a elevada velocidad
Resinas alquídicas o alquids	Estas resinas son materiales poliméricos derivados de la reacción de polioles y poliácidos. El término alquid se aplica exclusivamente a productos modificados con ácidos grasos naturales o sintéticos. Aquéllas con largo y medio nivel de aceite se usan para un secado oxidativo a temperatura ambiente en presencia de catalizadores; por su parte, las de bajo contenido de aceite curan con el oxígeno del aire forzado por el calor (horneado).
Resinas acrílicas	Se elaboran por reacciones de adición de diferentes monómeros, tales como ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico con alcoholes diversos, los cuales pueden presentar o no grupos funcionales reactivos remanentes: reactivas o termoestables y no reactivas o termoplásticas, respectivamente.
Condensados de formaldehído	Dependiendo de la sustancia con la cual reacciona el formaldehído, los productos poliméricos se pueden clasificar en fenólicos, melamínicos y ureicos.
Resinas fenólicas	Las resinas fenólicas puras del tipo novolaca se formulan empleando fenoles en exceso y formaldehído generando una cadena

	<p>lineal; no tienen grupos reactivos metilo libres y por lo tanto se definen como no reactivas o termoplásticas. En lo referente a las resinas fenólicas puras tipo resol, estas se elaboran con un exceso de formaldehído en medio alcalino; poseen grupos metilo reactivos y tienen en general mínima o nula solubilidad. Las resinas fenólicas tipo resol eterificado, curado por acción térmica y catalizadores ácidos.</p>
Resinas aminadas	<p>Están basadas en los productos de condensación de la melamina-formaldehído o urea-formaldehído. Estas resinas no son materiales de naturaleza polimérica; son sólo monómeros, dímeros, etc. Por lo tanto, se combinan con resinas alquídicas, acrílicas, poliésteres o epoxis para generar sistemas termoestables (curado químico a alta temperatura, horneables).</p>
Resinas epoxídicas	<p>Son compuestos sintéticos con diferente grado de polimerización; éste determina el tipo de resina (líquida, semisólida y sólida). Los ésteres epóxicos secan al aire con la adición de secantes metálicos empleados para la polimerización oxidativa. Otras reacciones de heteropolimerización emplean agentes de curado o endurecedores; el curado se desarrolla a temperatura ambiente, por aporte de energía en forma de calor, radiación UV, etc. El curado de las resinas epóxicas se realiza habitualmente con poliaminas y poliamidas, a temperatura ambiente</p>
Resinas poliuretánicas	<p>El término poliuretano abarca a productos con funcionalidad isocianato. El curado se realiza con grupos que contienen átomos activos de hidrógeno (agua, alcoholes, ácidos, aminas, etc.).</p>

Resinas de silicona.	Poseen una estructura primaria similar a aquella del cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), a la cual se le ha unido un grupo orgánico R; todas las resinas de silicona están formadas por 30 a 80 unidades trifuncionales de silicio y sus pesos moleculares oscilan entre 2000 y 5000 g/mol, muy reducidos en comparación con los de las resinas orgánicas.
----------------------	---

Desde el punto de vista químico, las resinas de silicona pertenecen a un grupo intermedio entre las sustancias inorgánicas y las orgánicas puras. Las resinas de silicona forman una reticulación tridimensional que le confiere excelente repelencia al agua debido a su característica hidrofugante, adecuada permeabilidad al vapor de agua y al dióxido de carbono, alta resistencia a la intemperie y a los ataques biológicos. Desde el punto de vista ecológico, resulta oportuno mencionar que se formulan con bajo contenido de solventes volátiles (VOC). [13- 14]

### 2.1.2 Resinas acrílicas

En 1901 Otto Röhm publicó una tesis acerca de la polimerización de ácido acrílico, con la cual llevó a cabo la primera patente de acuerdo a su tesis publicada en 1912. Él retomó el trabajo en 1920 con la ayuda del químico Walter Bauer, quien logró desarrollar un proceso económico para sintetizar ácido acrílico desde la cianhidrina de etileno. En 1926, el proceso fue aplicado por Röhm & Haas en Darmstadt.

En 1913, el subsidiario de Röhm & Haas de Estados Unidos de América, también llegó a producir acrilatos y sus polímeros en Bristol Pensilvania, estas nuevas aplicaciones se

encontraron en pinturas y cuero. Mientras tanto, los trabajos que W. Chalmers condujo en la Universidad de McGill en Montreal en 1929-1930, Röhm & Haas y ICI se interesaron en los ésteres del ácido metacrílico. [15]

En el año de 1915 fue otorgada la patente fundamental para la elaboración de materiales sintéticos acrílicos, que en la actualidad han conducido a la fabricación de resinas sintéticas que juegan un papel muy importante no solo en la técnica de recubrimientos y pinturas artísticas, sino también en muchas ramas de la industria. [16]

Las resinas acrílicas son derivados del etileno que se caracterizan por contener un grupo vinilo (-C=C-) en su fórmula estructural como se describe en la ecuación (1):



Hoy en día, se pueden preparar resinas sintéticas con propiedades muy versátiles y diferenciadas, fundamentándose en dos pilares básicos de la química, el ácido acrílico ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ) y ácido metacrílico ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ). Ambos compuestos se polimerizan por adición. A pesar de que los poliácidos son duros y transparentes, su polaridad, relacionada con el grupo carboxilo, hace que absorban agua. El agua tiende a separar las cadenas, ablandándolas y haciendo que pierdan su resistencia. [17]

Una resina acrílica contiene una unidad estructural derivada de un monómero de metacrilato (figura 2.1), y un monómero con al menos un doble enlace olefínico (el cual puede también ser contenido en una estructura alicíclica). En la figura 2.1,  $\text{R}_1$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $\text{R}_2$  representa un grupo alquilo o un grupo aralquilo teniendo 1 a

14 átomos de carbono cada uno de los grupos o bien un átomo de hidrogeno cada uno de ellos y puede ser sustituido con un grupo alcoxi teniendo 1 a 10 átomos de carbono. [18]

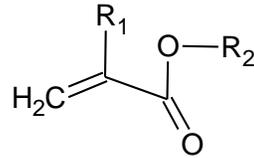


Figura 2.1. Monómero de metacrilato necesario para la polimerización de una resina acrílica.

La polimerización de alquenos asimétricos, es decir alquenos en los que la bisección del doble enlace no proporciona dos mitades idénticas, casi siempre conduce a polímeros cabeza-cola. Un polímero cabeza-cola es aquel en que las unidades de un monómero se enlazan por sus extremos no idénticos. El mecanismo por el que crece la cadena transcurre a través del intermedio radical más sustituido. [2,19]

Estas resinas se obtienen mediante diferentes procesos de polimerización ya sea en forma de resina sólida, en forma de una disolución o en dispersión acuosa de copolímeros; obteniendo propiedades especiales y completamente definidas. [16-20]

Dentro de las resinas acrílicas en dispersión acuosa se encuentran a los adhesivos, los cuales están formulados a base de polímeros acrílicos, áridos y aditivos especiales. [21]

Los distintos tipos de adhesivos se pueden clasificar de muchas formas algunas de ellas son clasificados en función de su sistema de curado y de acuerdo a su funcionamiento. En esta última los adhesivos se clasifican en prepolimerizados y adhesivos reactivos.

Los adhesivos reactivos se caracterizan porque el adhesivo ésta en estado líquido viscoso gel, etc. y se halla constituido por monómeros u oligómeros que polimerizan y/o se entrecruzan durante el proceso de polimerización que ocurre cuando el adhesivo se ubica entre los sustratos a unir. Esta polimerización puede producirse por adición como es en los cianoacrilatos, acrílicos, anaeróbicos, etc. o polimerización por condensación como en los epóxidos, poliuretanos, fenólicos, etc.

Dentro del grupo de los adhesivos acrílicos (cianoacrilatos, anaeróbicos, etc.), se encuentran los adhesivos acrílicos tenaces, los cuales están modificados con elastómeros con la finalidad de modificar su tenacidad. Estos adhesivos acrílicos tenaces son sistemas biocomponentes que tienen un proceso de curado a temperatura ambiente. Los adhesivos acrílicos están caracterizados por una alta resistencia al pelado y a la cizalladura, junto con una buena resistencia química, también se caracterizan por su mejor dependencia del acabado superficial de los adherentes.

Los adhesivos acrílicos se formulan a partir de metacrilatos monofuncionales, tales como el metil, 2-etilhexil, ciclohexil y el metacrilato de tetrahidrofurfurilo, los cuales proporcionan un menor grado de entrecruzamiento requerido para dar una mayor tenacidad a la matriz del adhesivo. El curado de estos adhesivos se produce mediante una polimerización de adición mediante radicales libres. [22]

Los productos comerciales basados en cianoacrilatos contienen uno o más estabilizantes para aumentar su tiempo de vida útil, previniendo las diferentes formas de polimerización. [23] Por tal manera, los aditivos son una parte fundamental para la elaboración de resinas, debido a que son los encargados de modificar las diferentes propiedades de los polímeros, permitiendo su formulación para aplicaciones específicas. Los aditivos alteran la estructura molecular del

polímero o añaden una segunda fase, transformando un polímero en un material compuesto. Los aditivos se pueden clasificar por su función como rellenos, plastificantes, colorantes, lubricantes, retardadores de flama, agentes de encadenamiento transversal, filtros de luz violeta y antioxidantes. Dentro de los aditivos, se encuentran los agentes encadenantes transversales, los cuales se refieren a una variedad de ingredientes que causan una reacción de encadenamiento transversal o actúan como catalizador para promover dicha reacción en los polímeros termoestables y elastómeros. [24]

El uso de catalizadores permite controlar la velocidad de polimerización y pueden añadirse a la mezcla de reacción como parte de la formulación de alguno de los componentes, o bien, pueden adicionarse al momento de la reacción. Otra opción es el uso de activadores en solución, los cuales se rocían directamente en las superficies a unir.

Actualmente, es común el uso de activadores para acelerar el endurecimiento de adhesivos base cianoacrilato ya que estos son utilizados generalmente para la unión de superficies con características diversas que requieren un curado de alta velocidad.

Los ésteres del ácido 2-cianoacrilico son electrofílicos, lo que los hace altamente reactivos, por lo tanto la humedad en la superficie de los materiales depositados puede actuar como iniciador de la polimerización. Los iones metálicos presentes en coordinación con el material depositado, mejoran la reactividad del doble enlace de la molécula del 2-cianoacrilato, por lo que la reacción de polimerización se ve favorecida. Este proceso produce un polímero lineal de estructura regular tipo cabeza-cola en los que se ven favorecidos enlaces entre radicales metil, etil, butil y alil de 2-cianoacrilatos, especialmente en la producción de adhesivos comerciales. [25]

En la patente 4997861[26], se describe un adhesivo instantáneo basado en el monómero 2-etoxietanol 2-cianoacrilato de curado rápido debido a la acción que se genera al entrar en contacto con la humedad atmosférica y bajo condiciones aeróbicas. En combinación con el monómero base se utilizaron dos espesantes, un poliacrilato de alquilo o metacrilato y sílice pirogénica, además de un estabilizador de polimerización.

En este estudio, el éster cianoacrilato está presente en una cantidad de 85 a 90% p/p, los dos aditivos espesantes junto con el éster cianoacrilato prevén una buena adhesión para sustratos porosos.

Además se describe en la patente 4997861, la metodología para la preparación del adhesivo instantáneo, en la cual primeramente se añade el estabilizador ácido al monómero cianoacrilato mediante agitación, posteriormente siguiendo una agitación constante se agrega el polialquilo de metacrilato una temperatura inferior a 80°C y finalmente se agrega la sílice pirogénica.

En la patente 7799865 B2 [27], se describe la composición y metodología de una resina termoestable utilizada para la unión de un dispositivo semiconductor con un sustrato, la resina efectúa su curado por la aplicación de calor al dispositivo semiconductor. La temperatura de curado de la resina termoestable fue 100°C por un lapso de tiempo de 5 segundos.

El material base de la formulación de esta patente es etil cianoacrilato producido por Henkel Loctite, en él se dispersaron los siguientes componentes, la hidroquinona como estabilizador para elevadas temperaturas, el espesante polimetil metacrilato (PMMA) y pequeñas cantidades del estabilizador que es la fuente de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y del estabilizador que contiene ácido metasulfónico (MSA).

En la patente 4845151[28], se describe la composición de un adhesivo de un éster de cianoacrilato tixotrópico de curado rápido que no depende de un tipo especial de superficie.

Para la formulación de este adhesivo en la patente 4845151 fue necesario verter en un recipiente 88.9% p/p de etil 2-cianoacrilato, 15 partes por millón de estabilizador ácido sulfónico y 5.66 partes por millón de polimetil metacrilato (PMMA). La composición fue sometida a calor y se mantuvo en agitación hasta que el polímero PMMA fue disuelto. Posteriormente, se añadió polipropileno glicol dimetacrilato y sílice pirogénica, la cual fue secada a 150°C e incorporada a la mezcla.

La composición resultante del adhesivo fue homogénea, generando que el gel tixotrópico fluyera sobre las diferentes superficies verticales como madera, cerámica y papel en los cuales tuvo un tiempo de curado alrededor de 10 a 60 segundos.

En la patente 2006241226 [29], se describe la metodología para la preparación de un adhesivo base cianoacrilato que puede emplearse como sellador. En este estudio se llevó a cabo la síntesis de un polímero, que contenía al menos 50% p/p de éster de cianoacrilato o una mezcla de dos o más ésteres de cianoacrilato y además contenía del 5 al 10% p/p de un polímero orgánico con un valor de K mayor de 46, en este caso, cloruro de polivinilo (PVC) con K aproximado de 50 a 58. El valor de K fue introducido por Fikentscher para la correlación de viscosidad relativa con grado promedio de polimerización, el valor de K es comúnmente utilizado en las industrias de celulosa y PVC. [30]

Además se estudió la incorporación de aditivos, como suavizadores, endurecedores, estabilizadores, activadores, colorantes y catalizadores (polietilenglicol o ciclodextrin). El uso de ésteres fue favorable al utilizarse como plastificante. Estos ésteres fueron añadidos en cantidades

de hasta un 50% p/p pero presentaron buenos resultados en el intervalo 1 a 30% p/p. El policianoacrilato se añadió en contenidos mayores al 30% p/p, y particularmente al 40% p/p exhibió propiedades viscosas.

Además se definió que los éster de cianoacrilato pueden utilizarse como espesantes, cuando su contenido varía de 0% a 10% p/p. Para esta aplicación, el contenido de catalizador fue preferible desde 0% a 5% p/p, basado en el adhesivo total.

Se ha encontrado una mejora significativa en las propiedades de relleno de espacios por medio del adhesivo cianoacrilato. Este es idóneo para enlaces de caucho, metales, madera, cerámicos, papel y plásticos, excepto polietileno (PE), polipropileno (PP), politetrafluoretileno (PTFE) y poliestireno expandible (EPS).

En la patente 6475331[31], se describe un estudio realizado a una composición base cianoacrilato en combinación de dos aditivos aceleradores, un calixareno y/o oxacalixareno y un éter corona. Con la finalidad de mejorar la velocidad de fijación en sustratos como metales y vidrio epoxi. Además se llevó a cabo el estudio comparativo de la velocidad de fijación con otros sustratos como cuero y madera.

En la presente patente, la cantidad de etil 2-cianoacrilato deseable en la composición es aproximada al 95% p/p. La cantidad estudiada de los aceleradores fue entre el rango 0.1% a 5% p/p del total de la composición del adhesivo, sin embargo para este estudio la cantidad deseable de un calixareno y/o oxacalixareno fue de un 0.2% p/p y 0.4% p/p, respectivamente.

En el estudio realizado de esta patente también se pudo presentar tixotropía debido a la adición de agentes que confieren tixotropía como es la sílice pirogénica, este aditivo debió

añadirse en una cantidad menor al 12% p/p del total de la composición. En particular los mejores resultados fueron obtenidos en el rango de 4 a 8% p/p del total de la composición. Así mismo se agregó a la composición cerca del 6% p/p PMMA como espesante, para incrementar la viscosidad.

Por otra parte, los recubrimientos en gel son resinas de alto rendimiento, en particular las resinas de poliéster insaturado (UPE), que son aplicadas en el exterior con fines estéticos de un producto/artículo pero también con características de resistencia al desgaste. Los recubrimientos en gel pueden ser claros o de color, esto se debe al alto porcentaje de aditivos como carbonato de calcio, dióxido de titanio u otros pigmentos, además de utilizan un gran porcentaje de sílice pirogénica en sus composiciones, como se hace mención en los siguientes estudios.

En otros trabajos, se han realizado estudios para determinar la composición de nuevos recubrimientos. Por ejemplo, en la patente 20090022998A1 [32], describe la composición de un nuevo recubrimiento gel, en particular la composición de un nuevo recubrimiento marino en gel para superficies que pueden ser expuestas a la luz, agua y solventes. La composición de este recubrimiento gel se utiliza como molde superficial de las motos acuáticas.

Este recubrimiento en gel incorpora una sílice precipitada, la cual se define como una  $\text{SiO}_2$  con área superficial de 150 a 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , y una composición de  $\text{SiO}_2$  a más o igual a 98.5% p/p y  $\text{Na}_2\text{O}$  menor o igual que 0.5% p/p.

La sílice precipitada ha sido utilizada desde los ochenta para realizar combinaciones de sílice precipitada y pirógena en formulaciones de poliéster insaturado. La sílice pirógena y la sílice precipitada estandarizada tienen limitaciones cuando se utilizan en formulaciones para ambientes marinos y otros ambientes corrosivos. La sílice pirógena tiende a causar en el recubrimiento en gel la presencia de porosidad, que puede disminuir la calidad de la resina

anticorrosión, porque la porosidad hace susceptible al recubrimiento para acelerar el desgaste y generar levantamientos en el recubrimiento cuando es expuesto a la luz, agua, solventes, etc. La sílice precipitada puede reducir ampliamente la presencia de porosidad, pero no puede conducir a llevar una menor rapidez de desgaste.

Comparando la sílice precipitada con la sílice pirógena, esta última es más eficiente para añadir viscosidad, es más tixotrópica y provee mejor claridad. Una ventaja de la sílice precipitada contra la sílice pirógena, es que, es más rápida e independiente a la dispersión de velocidad de corte, es más económica, tiene un mejor nivel de recubrimiento y en algunos casos menor fluidez para la viscosidad.

Este estudio realizado en la patente, se llevó a cabo bajo diferentes parámetros, con la finalidad de mejorar los recubrimientos en gel con curado, como para la mejora de los recubrimientos gel sin curado. La variable que se estudió fue el tamaño de partícula de la sílice precipitada. Mostrando una importante ventaja de los recubrimientos en gel sin la necesidad de usar una mezcla de sílice precipitada y pirógena.

Además se determinó que es importante el tamaño de la partícula de la sílice, si el tamaño de partícula es pequeño produce un recubrimiento suave en la superficie, por lo tanto una resistencia al rayado de la superficie. En el estudio realizado en esta patente se utilizó sílice precipitada con un tamaño de partícula en el rango de 0.1 a 14  $\mu\text{m}$ .

Además, la sílice precipitada presentó funciones como agente de tixotropía. La cantidad de sílice en el recubrimiento gel fue de 0.5 a 2.5% del peso total de la composición del recubrimiento gel.

Los compuestos utilizados para el desarrollo del gel fueron especies químicas donantes de electrones, los cuales ayudan en la descomposición de un iniciador o la catalizan y mejoran la velocidad de curado a bajas temperaturas del recubrimiento en gel.

Los cianoacrilatos son componentes altamente reactivos que polimerizan tanto por vía aniónica como por radicales libres. Debido a esto, en las formulaciones se introducen sustancias inhibidoras de la polimerización para incrementar la estabilidad durante el proceso y el almacenamiento. Un inhibidor aniónico puede ser una sustancia en estado gaseoso que sea ácida y soluble en el monómero, como por ejemplo el dióxido y el trióxido de azufre, óxido nítrico, fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, entre otros. Los inhibidores radicales más utilizados son los de tipo fenólico como la hidroquinona, el catecol, el hidroxianisol butilado (BHA) y el 4-metil-2,6-diter-butifenol (BHT), entre otros. [33]

En este estudio, con la presencia de inhibidores ayudó a prolongar o mantener la vida útil para el recubrimiento en gel sin curado. Entre los inhibidores utilizados en la investigación se encontraban las quinonas.

En la patente 20070238835 [34], se describe la resistencia a la fatiga y al corte en geles dentro de un volumen, como son las cavidades. Los geles fueron sometidos a una presión externa o a una fuerza capaz de colapsar el interior de los mismos en una dirección controlable o direccional, esto se llevó a cabo por medio de aire a través de las aperturas internas del volumen, donde se introduce el recubrimiento gel.

En los experimentos realizados con diferentes tipos de copolímeros y plastificantes, se realizó una comparación de los resultados de las muestras en pruebas de moldeo. La rigidez volumétrica del gel, estuvo dentro del rango de 2 a 1,800 gramos Blomm, resistencia a la

tensión, resistencia a la ruptura y resistencia a la fatiga, disminuyendo estas dos últimas con el incremento de plastificantes, mientras la dureza instantánea del gel fue mejor que 7.6 gramos Tack.

La rigidez volumétrica y resistencia al corte que se obtuvieron para el gel, fueron las convenientes para el gel, así de esta manera el gel pudo exhibir diferentes propiedades. La alta viscosidad de los copolímeros los hizo resistentes a la ruptura.

En aplicaciones donde la resistencia al corte es extrema, hay una rigidez baja, una alta elongación, una buena compresión y una excelente resistencia a la tensión. La síntesis de geles tiene ventajas, debido a que pueden tomar la forma de la superficie regular e irregular formando películas.

## **2.2 Curado de las resinas**

Un factor de suma importancia en la fabricación de resinas poliméricas es el proceso de curado. El fenómeno de curado se define como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble y de peso molecular finito) a una condición final termoestable (sólido, insoluble, infusible y de peso molecular infinito). [13]

Esta etapa incluye una serie de estados característicos que determinan el ciclo de uso del material: pot life, tiempo de gel y tiempo de curado.

El pot life es el espacio de tiempo medio desde la mezcla de los componentes hasta el inicio de la pérdida de viscosidad y el endurecimiento [35]. El pot life se cuantifica a temperatura ambiente, generalmente en forma viscosimétrica a las elevadas velocidades de corte involucradas en la aplicación. Por su parte, un gel es un material semisólido constituido de materia en un estado coloidal que presenta una muy limitada capacidad para fluir.

Para el desarrollo de una reacción de heteropolimerización se emplean agentes de curado o endurecedores, en diferentes condiciones de temperatura; además, pueden intervenir catalizadores de la reacción. En lo referente al curado en una reacción de homopolimerización, para llevarse a cabo requiere de un aporte de energía externa ya sea en forma de calor, radiación UV, etc. y además, debe ser promovida por agentes catalizadores. Los reactivos de curado frecuentemente presentan tres o más grupos funcionales por molécula. El agente de curado debe tener muchos grupos funcionales dado que favorecen el entrecruzamiento de las cadenas. [13]

De acuerdo a lo anterior, desde el instante en el cual se produce la mezcla entre la resina y las diferentes sustancias como el catalizador y el acelerador (conocido también como activador), se puede decir que el proceso de endurecimiento ha comenzado.

En la figura 2.2 se muestra el comportamiento de la temperatura en función del tiempo de curado de una resina. La figura muestra a tiempos menores a 49 minutos efectivamente, la temperatura permanece prácticamente constante. Sin embargo, después de haber transcurrido dicho tiempo existe un cambio significativo en la temperatura, lo cual está relacionado con el cambio de estado de la resina. Con dicho incremento de la temperatura existe un aumento en la viscosidad de la resina hasta el punto en que se transforma en gel, lo que imposibilita seguir impregnando los refuerzos: este punto se conoce como punto gel, y determina los límites del tiempo de trabajo de la resina.

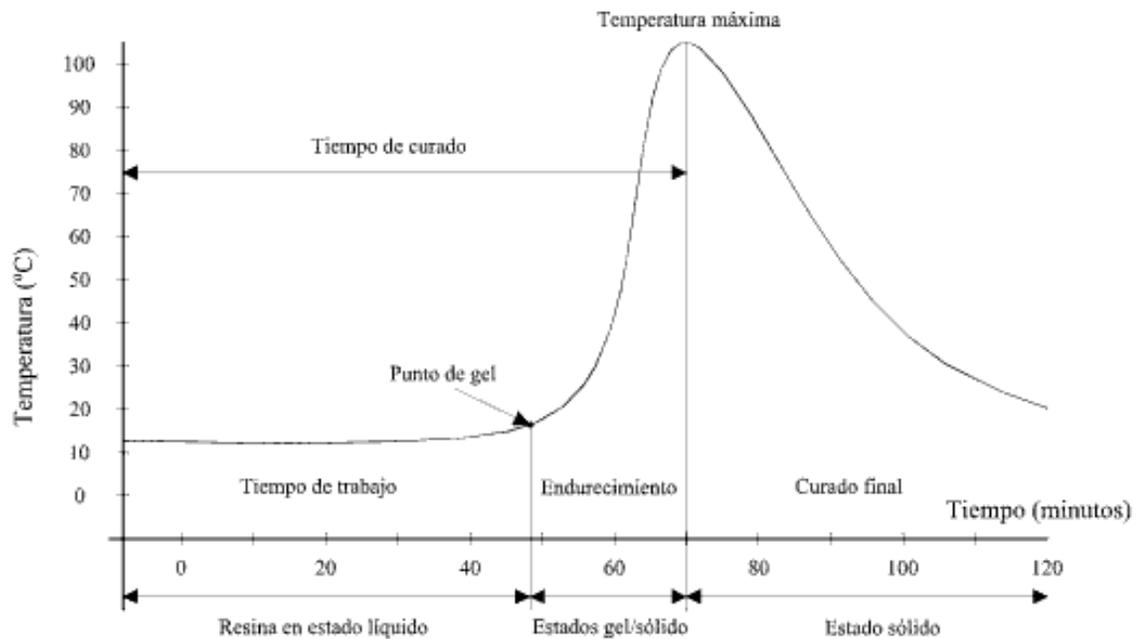


Figura 2.2. Curva exotérmica característica de una resina. [36]

A partir del punto gel, comienza la fase de endurecimiento de la resina: la reacción que se produce durante el entrecruzamiento de moléculas genera calor de forma exotérmica, razón por la cual se produce un aumento en la temperatura de la mezcla. El tiempo que dura esta etapa y la temperatura máxima que alcanza la mezcla está en función también del porcentaje del catalizador-activador, de la temperatura ambiente y del espesor. [36]

En las patentes 5561198 y 5393826 describen la aplicación del N, N-dialquilo anilino como activador para adhesivos base cianoacrilatos. Los mejores resultados se obtuvieron para aquellas piezas que fueron inmersas o rociadas con soluciones que contenían dialquilo anilino en un rango de concentración de 0.1% a 5% p/p. Un resultado importante de este trabajo fue que el

activador pudo ser utilizado en forma de pasta al mezclarse con el adhesivo base cianoacrilato, así como también pudo ser utilizado como sellador. [37-38]

Por otra parte, el curado de polímeros por radiación es una manera eficiente de sustituir un líquido de baja densidad de materiales reactivos en materiales sólidos teniendo buenas propiedades, para aplicaciones como recubrimientos, tintas, adhesivos y material dental. El curado por luz (visible o UV) es una forma de curado por radiación y es conocido como fotopolimerización.

Comparado con los mecanismos tradicionales de curado, la tecnología de curado por radiación presenta tiempo de curado que son extremadamente rápidos (dentro de minutos o incluso segundos, comparado con horas o días para sistemas convencionales); otras características de este tipo de tecnología son el bajo consumo de energía y lo más importante, que no usa solventes, lo que lo hace ser proceso verde. Se trata de una tecnología ambientalmente amigable y de rápido desarrollo, experimentando un rápido aumento de la demanda de mercado. [ 39]

La radiación UV para el curado, ha llegado a ser una tecnología muy bien aceptada, la cual ha encontrado muchas aplicaciones industriales debido a las diversas ventajas que presenta, la mayoría como recubrimiento protector, tintas y adhesivos. Una resina líquida puede ser transformada casi instantáneamente en un material polímero sólido por una simple exposición a la luz UV a temperatura ambiente. [40]

Los adhesivos base cianoacrilato han sido desarrollados para curarse rápidamente a través de mecanismo fotoiniciado de radicales libres, donde la fuente de radicales libres se

llaman iniciador o fotoiniciador, un iniciador absorbe energía luminosa y puede producir radicales libres por cualquiera de los dos mecanismos: el fotoiniciador experimenta excitación por la absorción de energía con la descomposición subsiguiente en uno o más radicales; o el fotoiniciador experimenta excitación y la especie excitada interacciona con un segundo compuesto (mediante transferencia de energía o una reacción redox) para formar radicales libres a partir del último y/o el primer compuesto. [41] Existe una variedad de iniciadores radicales como los  $\alpha$ -haloacetofenonas, azo compuestos, compuestos carbonilos, peróxidos, hidroperóxidos o la combinación de estos compuestos. Algunos ejemplos más específicos son 1- hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano, la combinación de 1- hidroxiciclohexil fenil cetona y benzofenona. [42]

La tecnología de curado por radiación de radicales libres basada en la reacción química del acrilato/metacrilato comprende en la actualidad más del 90% del mercado de materiales de curado por radiación. Sin embargo, un inconveniente de la química de acrilato/metacrilato es la inhibición de la fotopolimerización por la presencia del oxígeno del ambiente. [39]

Las formulaciones convencionales de curado por radiación UV consisten en fotoiniciadores, monómeros multifuncionales y oligómeros, reactivos diluentes, pigmentos y aditivos. Mientras los fotoiniciadores son los componentes claves de la formulación y responsables de la absorción de la luz e interpretaciones relevantes (ejemplo, velocidad de curado, alto porcentaje de conversión, etc.), las propiedades finales del recubrimiento curado se rigen por otros componentes de alto volumen [43]. La fotoiniciación del proceso de polimerización entrecruzada puede ser representada esquemática como se muestra en la figura 2.3.



Figura 2.3. Representación esquemática de la polimerización entrecruzada. [44]

El tipo de polimerización es aplicable para curar una formulación específica dependiendo de la estructura química de los monómeros usados, mientras los radicales libres inician la polimerización de poliésteres insaturados y monómeros (meta) acrílicos, formulaciones epóxicas y de base vinil éter son activados por mecanismos catiónicos. Recientes estudios han sido realizados empleando diferentes tipos de radicales libres y fotoiniciadores catiónicos responsables de la luz con longitud de onda en la cercanía de la región UV y visible del espectro. [44]

Por ejemplo, Irmoulli y colaboradores realizaron un estudio de polimerización de unas resinas acrílicas por fotocalorimetría para investigar la influencia de diferentes iniciadores y la radiación electromagnética sobre la síntesis de estas resinas acrílicas. En este trabajo la fotopolimerización se logró con una mezcla compleja de iniciadores que permitió la absorción de la luz visible. Además se estudió la influencia de la longitud de onda de la irradiación en la cinética de curado.

Las resinas utilizadas en este estudio fueron oligómeros acrílicos. Como iniciadores se utilizaron óxido de 2, 4, 6-trimetilbenzoil-fosfina (BAPO, 97%), isopropiltiozantona (ITX, 97%) y N—metildiatanolamina (MDEA, >99%), los cuales se utilizaron debido a que muestran una

banda de absorción con traslape en la región de la luz visible. El contenido de BAPO, ITX y MDEA en mezcla con respecto a la resina fue de 0.2%, 0.2% y 0.5% p/p respectivamente. El estudio se realizó sobre cuatro sistemas de prueba: BAPO, BAPO/MDEA, BAPO/ITX/MDEA y ITX/MDEA. Las formulaciones preparadas se estudiaron bajo radiación monocromática de longitudes de onda de 366, 410, 440 y 450 nm.

Los resultados de los especímenes sometidos mostraron que una resina tipo diacrilato epóxico presenta el grado más alto de curado para todos los iniciadores en las diferentes longitudes de onda analizadas. Además se concluyó conforme a los resultados obtenidos que la absorción en región de la luz visible para el sistema de fotoiniciación permite el curado en diferentes tipos de resinas incluso a longitudes de onda de 450 nm. [45]

Por otra parte, C. Decker, y C. Bianchi estudiaron el diseño de una pasta de moldeado fotocurable para ser usada en la fabricación de un molde. Esta pasta debe tener consistencia tipo arcilla para facilitar su manejo y moldeado, debe presentar un rápido endurecimiento bajo la exposición de la luz (UV o visible) a temperatura ambiente; así como, baja elongación al rompimiento (<5%) y bajo encogimiento para mantener la forma del molde y dimensiones; además debe contar con una alta resistencia a la tensión (>40 MPa); baja adherencia del material curado para permitir un fácil retiro del molde sin romperse y debe ser calcinable arriba de 800°C.

Para la formulación del compuesto fotocurable se utilizó un fotoiniciador para curado UV, un oligómero (acrilato inhibido) y un aditivo orgánico. Cabe destacar que el fotoiniciador no fue muy efectivo, pero reacciona rápidamente a la exposición de luz UV, la radiación incidente pudo penetrar progresivamente a la muestra, siguiendo pocos milímetros de espesor a través de la profundidad de curado por el proceso de polimerización frontal.

Se utilizaron tres polímeros fotoactivos: poliuretano-acrilato (PUA), polifenoxil-acrilato (PPA) y poliéster-acrilato (PEA), así como un óxido de acilfosfina como fotoiniciador para el curado por UV. Se agregaron algunos monómeros multiacrílicos para incrementar la densidad de entrecruzamiento y tratar de mejorar la resistencia a la tensión.

La formulación de la pasta fotoactiva a la luz UV contenía 0.5% p/p de fotoiniciador, 35% p/p de aditivo y 64.5% p/p de resina acrílica. El aditivo fue progresivamente adicionado a la resina líquida y mezclado hasta ser una pasta maleable y no pegajosa. La polimerización de la resina base acrílica inducida por la luz en presencia de un aditivo orgánico fue utilizada de forma exitosa para promover el rápido curado en la pasta de moldeado. [46]

Por otra parte, Sineokov y colaboradores realizaron el estudio de nuevos desarrollos en el campo de adhesivos acrílicos reactivos y materiales selladores. Se estudió la influencia de los oligómeros en las propiedades de adhesivos anaeróbicos acrílicos base oligourethane (meta) acrilato (OUMs) y materiales adhesivos reactivos (RAMs). Para los OUMs fue posible incrementar la estabilidad a la temperatura y la humedad logrando composiciones con propiedades adhesivas. Los RAMs son OUMs sintetizados en bases de diferentes poli (oxialquilenos glicoles) y olidobutadienos con terminal de grupos hidroxilos, 2, 4-toluenodisocianato y mono (meta) acrilato éster de glicol propileno y pueden ser utilizados como selladores. En este estudio los RAMs fueron curados por polimerización de radicales libres al combinar la reacción de la formación de polímero y el proceso de enlace adhesivo. Los diferentes adhesivos anaeróbicos y selladores, fueron polímeros acrílicos curados por radiación UV o térmicamente.

Una de las más importantes propiedades de los OUMs contenidos en RAMs, es la alta resistencia a impactos y a vibraciones. Esta propiedad se debe a la copolimerización con

metacrilatos, formando una estructura de entrecruzamiento simple capaz de amortiguar el impacto.

La selección de aditivos estabilizadores y sistemas de iniciación hicieron posible el desarrollo del Anaterm-114u, el cual es un adhesivo anaeróbico para uniones metálicas roscadas (con recubrimiento pasivo) con razón controlada de resistencia en rompimiento y desenroscado. Otros adhesivos son el Anaterm-505D y Anaterm-506 (con alta razón de curado), los cuales han sido empleados para el relleno y sellado de uniones inmóviles desmontables. Todos los compuestos han presentado una excelente estabilidad de sus propiedades con el tiempo, alta rapidez de curado y características adhesivas. [47]

En la patente 20090050019 [48], se describe la fabricación de un adhesivo base 2-cianoacrilato que contiene como radicales un compuesto fenólico y un caltrato. Dicho adhesivo presentó alta velocidad de adhesión para materiales con escasa adherencia (poliacetalos, pieles, madera, papel, etc.) y fue estable bajo la radiación de luz visible. Esto se explica, porque los radicales formados a partir del compuesto fenólico son más estables que los radicales fenoxi generados desde la hidroquinona (convencionalmente utilizada como un inhibidor de polimerización radical), por lo que difícilmente se puede extraer hidrógeno desde los éteres y glicoles polietílicos.

La cantidad del componente fenólico debe ser tomada en cuenta, ya que si ésta es menor que 100 ppm, la estabilidad de la radiación visible no puede asegurarse y si excede 10, 000 ppm, la velocidad de curado puede disminuir. La cantidad de caltrato recomendada también jugó un papel importante, debido a que a concentraciones menores a 50 ppm, no se puede obtener una velocidad de adhesión suficiente para materiales de poca adherencia y/o porosos. Y cuando la cantidad excede el 5%, la estabilidad de almacenamiento se puede deteriorar.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se describen las dos metodologías experimentales que fueron utilizadas en este trabajo para sintetizar la resina acrílica de curado de alta velocidad.

#### 3.1 Materiales de la resina acrílica con activador químico

Los reactivos base de la resina acrílica que se emplearon fueron los siguientes: adhesivo Loctite 495 cuyo componente principal es el etil 2-cianoacrilato, metil metacrilato ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ , con  $\leq 30$  ppm de monometil éter hidroquinona como inhibidor, Sigma Aldrich), sílice pirogénica ( $\text{SiO}_2$ ,  $0.007 \mu\text{m}$ , Sigma-Aldrich), carbón activado (Darco<sup>®</sup> G-60, malla 100, Sigma Aldrich) y cloruro de hidrógeno, el cual se obtuvo por la reacción del ácido sulfúrico con el cloruro de sodio.

Los reactivos que se utilizaron para realizar la composición del activador químico fueron: acetona RA (pureza 99.961%, CTR Scientific), Acetato de Etilo (pureza  $\geq 99.5\%$ , Sigma Aldrich), Alcohol Isopropílico (pureza  $\geq 99.7\%$ , CTR Scientific).

### **3.2 Materiales de la resina acrílica con curado UV**

Los reactivos base para la resina acrílica UV que se emplearon fueron los siguientes: adhesivo Loctite 495 cuyo componente principal es el etil 2-cianoacrilato, metil metacrilato ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ , con  $\leq 30$  ppm de monometil éter hidroquinona como inhibidor, Sigma Aldrich), 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano (fotoiniciador), sílice pirogénica ( $\text{SiO}_2$ ,  $0.007 \mu\text{m}$  Sigma Aldrich); carbón activado ( Darco<sup>®</sup> G-60, malla 100, Sigma Aldrich) e hidroquinona (pureza  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich) .

### **3.3 Equipo**

Para ambas metodologías fue utilizado el mismo equipo. Cada uno de los componentes utilizados para la formulación de ambas resinas se pesaron en una balanza analítica de precisión marca Ohaus (figura 3.1). La resina acrílica fue realizada en una parrilla de calentamiento marca Thermolyne modelo Cimarec (figura 3.3), la cual se llevó a una temperatura de  $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ , debido a las propiedades del material base.

Así mismo se utilizó nitrógeno, para ayudar a conservar las propiedades de la resina en su almacenamiento.

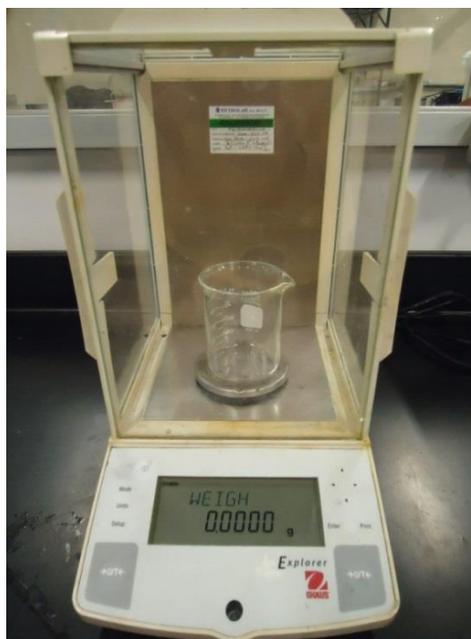


Figura 3.1 Balanza analítica de precisión marca Ohaus.

### 3.4 Metodologías de síntesis

#### 3.4.1 Metodología de síntesis de la resina acrílica con activador químico.

En la figura 3.2 se muestra una fotografía del sistema experimental utilizado para la síntesis de la resina acrílica, el cual se describe a continuación:

En un vaso de precipitados se colocó en un rango de 80-90 % p/p de cianoacrilato y se calentó hasta llegar a una temperatura entre 70-80°C manteniendo una agitación constante. Es importante que el cianoacrilato no se caliente por encima de los 80°C, ya que esta es su temperatura de ebullición y se pueden tener pérdidas importantes de material. Cuando se tuvo el cianoacrilato a la temperatura deseada, se agregó 100-300 ppm (partes por millón) de inhibidor de la polimerización a la mezcla. [26]



Figura 3.2. Sistema experimental utilizado para la síntesis de resina acrílica con activador químico.

Debido a que la polimerización aniónica es el principal problema que se puede presentar durante el almacenamiento. Para la síntesis de los materiales se utilizaron inhibidores ácidos para asegurar la calidad de la resina hasta el momento en que se utiliza. En particular fue empleado como inhibidor cloruro de hidrógeno ( $\text{HCl}_{(g)}$ ).

Una vez que se agregó el inhibidor  $\text{HCl}_{(g)}$  al cianoacrilato, se adicionó una dispersión de acetona carbón activado al cianoacrilato para que la resina adquiriera el color oscuro que se requiere en la aplicación. Posteriormente, se añadió el 7% p/p de metil metacrilato. [23] La mezcla se mantuvo en la agitación constante durante 30 minutos a temperatura entre 70-80 °C. Concluido este tiempo, se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. La mezcla se mantuvo en agitación hasta los 45°C, cuando se añadió 3% p/p de sílice pirogénica y se agitó constante hasta llegar a temperatura ambiente.

La mezcla ya en apariencia gel, fue colocada en un recipiente oscuro para evitar que la luz afectará sus propiedades, y antes de ser almacenada se eliminó el aire (oxígeno y humedad) contenido en el recipiente, mediante un flujo constante de nitrógeno.

Por otra parte para la elaboración del activador químico se realizó una mezcla de solventes orgánicos, la cual se describe a continuación:

Primeramente en un vial mediante la ayuda de una pipeta se colocó el 10% p/p de alcohol isopropílico, el cual se introdujo lentamente permitiendo que el compuesto se deslizara sobre la pared interior del recipiente debido a la volatilidad que presentan en estos solventes orgánicos. El mismo procedimiento fue seguido para adicionar 30%p/p de acetona y finalmente 10%p/p de acetato de etilo.

Ya realizada la mezcla se almacenó como se muestra en la figura 3.3 por un tiempo de 60 minutos para que los compuestos estuvieran disueltos completamente.



Figura 3.3. Almacenamiento de la mezcla del activador químico.

### 3.4.2 Metodología de síntesis de la resina acrílica con curado UV

El sistema experimental utilizado para la síntesis de la resina acrílica con curado UV fue similar al realizado en la síntesis de la resina acrílica con activador químico mostrado en la figura 3.2, el cual se describe a continuación:

En un vaso de precipitados oscuro se colocó un agitador magnético y se colocó 76.5 % p/p de cianoacrilato. Posteriormente, en la plancha eléctrica se calentó al cianoacrilato a una temperatura entre 70-80°C y se mantuvo en agitación constante. Cuando se tuvo el cianoacrilato a la temperatura deseada, se agregó 100-300 ppm de hidroquinona como inhibidor radical de la polimerización a la mezcla.

Una vez que se adicionó el inhibidor al cianoacrilato, se agregó una dispersión de acetona carbón activado al cianoacrilato para que la resina adquiriera el color oscuro que se requiere en la aplicación.

Posteriormente, se agregó 6% p/p metil metacrilato al cianoacrilato, manteniendo la agitación durante 30 minutos. Después se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente, manteniéndose en agitación.

Después de que la temperatura de la mezcla descendió a 45°C, se añadió 15% p/p de fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano y 2.45% p/p de sílice pirogénica a la mezcla, distribuyéndose de manera uniforme en agitación por 30 minutos, debido a que el fotoiniciador es sensible a la luz el recipiente tuvo que ser cubierto.

La mezcla ya en apariencia gel, fue colocada en un recipiente oscuro para evitar que la luz pueda afectar sus propiedades, y antes de ser sellado se introdujo nitrógeno, el cual permite que el gel esté en condiciones óptimas de almacenamiento.

### **3.5 Experimentación para determinar la composición de la resina acrílica-**

#### **3.5.1 Composición de la resina acrílica con activador químico**

Para determinar la cantidad necesaria de la resina acrílica con activador químico se realizó la experimentación que se describe a continuación.

Se realizó un diseño factorial  $2^k$  de experimentos con tres niveles y dos factores. Lo primero que se analizó fueron los diferentes rangos de porcentaje en peso (% p/p) de los compuestos de acuerdo a los antecedentes bibliográficos presentes, los cuales se consideraron como niveles: bajo, medio y alto. Por otra parte los factores a determinar en estos porcentajes de peso fueron las variables: de contenido de cianoacrilato y el contenido de sílice pirogénica en la composición final de la resina.

Se utilizó como una variable importante en este diseño de experimentos la concentración de cianoacrilato debido a que es el compuesto que proporciona la adhesividad requerida como sellador para la aplicación en el diseño, además de ser el compuesto principal de la resina acrílica.

Conforme a los antecedentes bibliográficos el contenido adecuado para la elaboración de la resina acrílica es entre 60-90% p/p de cianoacrilato, de los cuales se hizo una distribución en los niveles: bajo, medio y alto como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Rangos de contenido de cianoacrilato que se efectuaron en el diseño de experimentos.

Nivel	Rango de concentración (%p/p)
<b>Bajo</b>	60.00 - 68.00
<b>Medio</b>	74.00 – 77.00
<b>Alto</b>	80.00 – 90.00

\* % p/p = Porcentaje en peso.

Posteriormente se realizaron los experimentos variando las proporciones de los diferentes componentes (%p/p), siguiendo la metodología de síntesis de la resina con activador químico descrita en el apartado 3.4.1. La matriz de los experimentos realizados se muestra a continuación en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Proporciones de los diferentes componentes (%p/p), para determinar la cantidad de cianoacrilato en la composición de la resina acrílica para reaccionar con el activador químico.

Rango de concentración	Bajo (%p/p)		Medio (%p/p)		Alto (%p/p)	
	1	2	3	4	5	6
<b>Experimentos</b>						
<b>Cianoacrilato (E-CA)</b>	60.00	68.00	74.80	77.00	80.00	90.00
<b>Metil metacrilato (MMA)</b>	39.00	31.00	24.60	22.00	17.00	7.00
<b>Sílice pirogénica (SiO<sub>2</sub>)</b>	1.00	1.00	0.60	1.00	3.00	3.00
<b>Inhibidor</b>	SO <sub>2(g)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>

La segunda variable que se analizó en el diseño de experimentos fue el contenido de sílice pirogénica, este compuesto tiene la función de modificar la viscosidad de la resina acrílica, de tal manera se utilizó como un aditivo espesante en la composición. En la tabla 3.3 se muestra la distribución de los niveles de concentración de la sílice pirogénica presente en la composición.

Tabla 3.3 Niveles de las diferentes concentraciones del sílice pirogénica en la composición.

Nivel	Rango de concentración (%p/p)
Bajo	0.60 - 0.70
Medio	0.80 –1.00
Alto	3.00

\* %p/p = Porcentaje en peso.

Posteriormente, se realizaron los experimentos variando los porcentajes en peso de los diferentes componentes, conservando los rangos establecidos de la sílice pirogénica, en la resina acrílica, como se muestra en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Proporciones usadas de los diferentes componentes (%p/p), para determinar la cantidad de sílice pirogénica en la composición del gel para reaccionar con el activador químico.

Rango de concentración	Bajo (%p/p)		Medio (%p/p)			Alto (%p/p)	
	1	2	3	4	5	6	7
Experimentos							
Cianoacrilato (E-CA)	81.40	81.30	60.00	68.00	77.00	80.00	90.00
Metil metacrilato (MMA)	18.00	18.00	39.00	31.00	22.00	17.00	7.00
Sílice pirogénica (SiO <sub>2</sub> )	0.60	0.70	1.00	1.00	1.00	3.00	3.00
Inhibidor	SO <sub>2(g)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>				

Posteriormente de los experimentos mostrados en las tablas 3.2 y 3.4 se continuó trabajando con las concentraciones de rango medio y alto para ambos compuestos, con el objetivo de añadirle el colorante a la resina.

Así mismo, se realizaron experimentos para obtener la composición adecuada de los componentes del activador químico. En la tabla 3.5, se muestran los rangos de los compuestos utilizados.

Tabla 3.5 Rangos de concentración para el activador químico.

<b>Reactivo</b>	<b>Composición ( %p/p)</b>
<b>Alcohol isopropílico</b>	70.00 - 80.00
<b>Acetona</b>	15.00
<b>Acetato de etilo</b>	5.00 - 15.00

\* %p/p = Porcentaje en peso.

### 3.5.2 Composición de la resina acrílica con curado UV.

Para determinar la composición de la resina acrílica con curado UV se estudiaron diferentes rangos de concentración de los componentes como se muestra en la tabla 3.6. De acuerdo con los antecedentes bibliográficos se estableció que un contenido entre 60-90%p/p de cianoacrilato, es el adecuado para la elaboración de la resina acrílica con curado UV y así mismo que para que la resina sea fotoactivada es necesario entre un 11-16%p/p de fotoiniciador.

Tabla 3.6. Rangos de composición de la resina acrílica con curado UV.

<b>Reactivo</b>	<b>Composición ( %p/p)</b>
<b>Cianoacrilato (E-CA)</b>	80.00 - 90.00
<b>Metil metacrilato (MMA)</b>	6.00 - 7.00
<b>Sílice pirogénica (SiO<sub>2</sub>)</b>	2.00 - 3.00
<b>Fotoiniciador</b>	11.00 - 16.00

\* %p/p = Porcentaje en peso.

En esta composición se utilizó el fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano de acuerdo a los antecedentes bibliográficos presentados, el cual reacciona al exponerse a un fuente de luz ultravioleta de longitud de onda de 365 nm. Así mismo, se utilizó la hidroquinona como inhibidor radical, siguiendo la metodología de síntesis para la resina acrílica activada químicamente descrita anteriormente.

En la tabla 3.7 podemos observar los experimentos que se realizaron conforme al rango de concentración del cianoacrilato. En estos experimentos se realizaron variaciones de la cantidad de fotoiniciador con la finalidad de reducir el tiempo de curado superficial. Teniendo siempre en cuenta las propiedades como la adhesividad y viscosidad de las muestras, al estar en el interior del diseño.

Tabla 3.7 Proporciones de los diferentes componentes (%p/p), de acuerdo al rango de concentración del cianoacrilato en la composición para reaccionar con luz UV.

<b>Rango de concentración</b>	<b>Bajo (%p/p)</b>	<b>Medio (%p/p)</b>		<b>Alto (%p/p)</b>
<b>Experimentos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Cianoacrilato (E-CA)	67.60	69.00	76.5	80.00
Metil metacrilato (MMA)	18.40	19.70	6.00	6.20
Sílice pirogénica (SiO <sub>2</sub> )	1.40	0.90	2.50	2.60
Fotoiniciador	12.60	10.40	15.00	11.12

\* %p/p = Porcentaje en peso

### **3.6 Medición de tiempo de polimerización superficial**

Se realizaron mediciones para determinar el tiempo de solidificación de la superficie de la resina acrílica con activador químico y la resina acrílica con activación UV, siendo estas ya depositadas en el producto final debido a que se desea tener un rápido manejo del diseño y de esta manera evitar escurrimientos de la resina a través de las terminales del producto terminado.

Para este análisis se siguió una metodología específica para el depósito de cada una de las resinas acrílicas, considerando una temperatura de 25°C en el ambiente.

Antes de depositar la resina acrílica con activación UV en el molde del diseño este se aseguró de tal manera que estuviera estable, de manera que al comenzar el vaciado de la resina acrílica, esta pudiera esparcirse uniformemente en el interior del producto final. Posteriormente, se colocó el molde del diseño con la resina acrílica con activación UV aproximadamente 10 cm debajo de una fuente externa de luz ultravioleta de longitud de onda de 365 nm. La medición de tiempo para la resina con curado UV se comenzó inmediatamente al exponer la resina acrílica con la luz ultravioleta.

Para el análisis de medición de tiempo para la resina acrílica con activador químico se llevó a cabo la metodología que se describe a continuación.

El molde del diseño se colocó de tal forma que estuviera nivelado para generar una distribución uniforme de la resina acrílica en el interior del diseño. Antes de vaciar la resina acrílica al interior del diseño, se dispersaron partículas finas de activador químico mediante un pulverizador de líquidos como se muestra en la figura 3.3. El pulverizador con el activador

químico se colocó a una distancia aproximada de 10 cm para tener una buena distribución del activador químico en el interior del diseño.

Posteriormente, se efectuaron dos rocíos con el pulverizador del activador químico al interior del diseño con la finalidad de evitar escurrimientos internos al momento de colocar la resina acrílica en el interior del diseño. En seguida, se realizó el vaciado de la resina acrílica en el centro del diseño y esta comenzó a distribuirse uniformemente. Al terminar el vaciado, se roció nuevamente con el activador químico la superficie del molde del diseño y al entrar en contacto la resina acrílica y el activador químico se comenzó a realizar la medición de tiempo.

### 3.7 Métodos analíticos

#### 3.7.1 Espectroscopía FTIR

La técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) (figura 3.4) permite determinar semicuantitativamente la estructura química de reactivos utilizados en la composición debido a que detecta las absorciones vibracionales características de ciertos grupos funcionales y estructuras. Además proporciona información útil sobre los cambios estructurales experimentados. El equipo utilizado fue un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1725X, donde se colocó en el portamuestras a través de una pipeta cada uno de los componentes de ambas resinas acrílicas para ser analizados.

Para realizar este análisis, el equipo se configuró con una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$  y un total de 40 barridos, en la región espectral de  $4000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ . En primer lugar se realizó el espectro del blanco (aire) y a continuación se midió el de la muestra; obteniendo el espectro final por diferencia de los dos anteriores.



Figura 3.4 Equipo de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

### 3.7.2 Análisis térmico.

El análisis térmico engloba una serie de técnicas que permiten evaluar determinadas propiedades físicas y químicas de una muestra cuando se somete a un programa de temperatura. Dentro de las técnicas de análisis térmico destacan la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el análisis Termogravimétrico (TGA) y el Análisis Térmico Diferencial (DTA).

El Análisis Termogravimétrico (TGA) está basado en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a una temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. La termogravimetría se está usando simultáneamente con otras técnicas como por ejemplo el DTA o DSC, debido a que genera una mejor capacidad de análisis al realizarlos simultáneamente bajo las mismas condiciones.

El Análisis Térmico Diferencial (DTA) se fundamenta en medir la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a una temperatura a una atmósfera controlada. Básicamente se trata de un análisis que nos indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético de la muestra y si el proceso es endotérmico o exotérmico. [49]

El equipo para realizar este análisis simultáneo TGA/DTA en esta investigación fue el modelo STA PT1600 de la marca Linseis (figura 3.5). Con este equipo se obtuvieron los datos para generar los termogramas. La balanza analítica utilizada para la pesada de las muestras fue de la marca Ohaus (Figura 3.1).



Figura 3.5 Equipo para análisis simultáneo TGA/DTA modelo STA PT1600 de la marca Linseis.

Para el análisis el peso de la muestra estuvo comprendido entre 40 y 45 mg, utilizando crisoles de alúmina abiertos.

Las condiciones de ensayo utilizadas para la realización de los estudios térmicos fueron las siguientes:

- Temperatura inicial: 28.075 °C TGA/ 15.485 °C
- Temperatura final: 604.325 °C TGA/ 605.104 °C
- Rampa de calentamiento: 10 °C/min
- Peso de las muestras: 42.059 mg
- Atmósfera: Aire

### 3.7.3 Estudio cromático de la pigmentación de la resina y de reflectancia

El CIE  $L^*a^*b^*$  (CIELAB) es el modelo cromático usado normalmente para describir todos los colores que puede percibir el ojo humano. Fue desarrollado específicamente con este propósito por la Commission Internationale d'Eclairage (Comisión Internacional de Iluminación), razón por la cual se abrevia CIE. [50]

Para el análisis se utilizó un colorímetro Color-Eye 7000 de la marca GretagMacbeth (figura 3.6). Se utilizaron como estándar referencia los estándares blanco y negro clásicos para estas pruebas. Posteriormente se utilizó este mismo equipo para realizar un análisis de reflectancia en las muestras.



Figura 3.6 Colorímetro Color-Eye 7000 de la marca Gretag Macbeth.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Resultados de acuerdo al diseño de experimentos de la resina acrílica activada químicamente

Al concluir cada uno de estos experimentos se presentaron los siguientes resultados.

En la tabla 3.2, la cual hace referencia a las proporciones de los diferentes componentes (%p/p), para determinar la cantidad de cianoacrilato en la composición de la resina acrílica para reaccionar con el activador químico. Se observó que en los experimentos que se realizaron con un nivel bajo en el rango de concentración del cianoacrilato, se utilizaron 2 inhibidores aniónicos; el experimento 1 presentó buena adhesividad utilizó como inhibidor dióxido de azufre (gas), donde se obtuvieron excelentes resultados después de ser almacenado por 24 horas; sin embargo, este inhibidor tiene un costo alto en el mercado, por lo tanto se decidió utilizar otro inhibidor aniónico que fuera más económico. En el experimento 2, se decidió usar cloruro de hidrógeno (gas) como inhibidor al momento del procesar el cianoacrilato, este compuesto generó excelentes resultados. Ambos experimentos presentaron buena adhesividad al ser utilizados sobre sustratos vítreos, lo cual no ocurrió al ser depositados en el interior del diseño. Por lo tanto, estas dos composiciones pueden ser utilizadas con un adhesivo en capa fina, más no como una resina acrílica

En los experimentos de nivel medio de concentración se utilizaron también los inhibidores aniónicos  $\text{SO}_2$  (g) y  $\text{HCl}$  (g), donde se obtuvieron buenos resultados, pero se tomó la decisión de trabajar con el cloruro de hidrógeno debido a que tiene un menor costo el mercado que el dióxido de azufre. Sin embargo, estas composiciones presentan los resultados similares a los experimentos realizados en el nivel bajo del rango de concentración.

Al realizar los experimentos con un porcentaje en peso más alto de cianoacrilato en la composición y conservando el cloruro de hidrogeno como inhibidor, se obtuvo una excelente adhesividad en el diseño. Por lo que se decidió realizar la síntesis de la resina acrílica en el rango de concentración 80-90 % p/p peso de cianoacrilato.

En la tabla 3.4, donde se mostró las proporciones usadas de los diferentes componentes (%p/p), para determinar la cantidad de sílice pirogénica en la composición de la síntesis de la resina acrílica para reaccionar con el activador químico, se presentaron los siguientes resultados.

En los experimentos de rango de concentración baja de sílice pirogénica, se presentaron escurrimientos internos en el diseño por lo cual no proporcionaba la viscosidad adecuada para la aplicación. Sin embargo presentó alta adhesividad en el diseño.

En el rango de concentración medio, se presentó un aspecto viscoso en forma de gel, sin embargo se volvían a presentar escurrimientos internos en el diseño, además se disminuyó la cantidad de cianoacrilato lo cual ocasionó que disminuyera el tiempo de curado superficial de la resina. Estos resultados se describen en la sección 4.2.

Al efectuar los experimentos correspondientes al rango alto de la concentración se presentó una viscosidad adecuada para trabajarse en el interior del diseño y también se presentó

un alto rango de concentración de cianoacrilato, lo cual proporcionó una buena adhesividad. De tal manera se decidió utilizar un contenido de sílice pirogénica de 3% p/p de la composición final de la resina acrílica.

En la tabla 4.1 se muestra la composición final de la resina acrílica y el activador químico. Los resultados de esta resina no presentaron escurrimientos internos en el molde del diseño y presentaron una buena adhesión en el molde del diseño, así mismo se observó una buena apariencia estética superficial de la resina ya sólida.

Tabla 4.1 Composición de la resina activada químicamente.

	<b>Gel</b>	<b>Activador</b>
<b>Composición</b>	E-CA	89.9 %p/p
	MMA	6.9 %p/p
	SiO <sub>2</sub>	2.9 %p/p
	HCl <sub>(g)</sub>	100-300 ppm
	Dispersión carbón activado/acetona	0.3 %p/p
<b>Aspecto</b>	Gel	Líquido
<b>Color</b>	Negra	Trasparente

\* %p/p = Porcentaje en peso.

\*\* ppm= Partes por millón

#### 4.2 Resultados de acuerdo al diseño de experimentos de la resina acrílica con curado UV

Las observaciones que se presentaron en estos experimentos fueron las siguientes:

En la tabla 3.7, se mostró las proporciones de los diferentes componentes (%p/p) de acuerdo al rango de concentración del cianoacrilato en la composición de la resina acrílica con curado UV. En los experimentos de concentración baja se presentó poca adherencia en el

sustrato de vidrio. Por lo tanto, se decidió realizar experimentos dentro del rango de concentración medio variando con el porcentaje mínimo y máximo de este rango, donde el experimento 3 mostró los mejores resultados, tanto al ser fotoactivada, en viscosidad y adhesividad en el socket, utilizando una concentración alta de fotoiniciador.

Posteriormente, se realizaron experimentos empleando concentraciones mayores de cianoacrilato, pero no se mostraron resultados similares a los del experimento 3.

Por lo tanto, podemos concluir que la composición de la resina acrílica con activación por radiación UV para la aplicación deseada en el interior del molde del diseño, se muestra en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Composición del gel con activación por radiación UV.

<b>Reactivo</b>	<b>Composición</b>
Cianoacrilato (E-CA)	76.50 %p/p
Metil metacrilato (MMA)	6.00 %p/p
Sílice pirogénica (SiO <sub>2</sub> )	2.50 %p/p
Inhibidor	100-300 ppm
Fotoiniciador	15.00%p/p

\* %p/p = Porcentaje en peso.

\*\* ppm= Partes por millón

#### **4.3 Resultados obtenidos en la medición de tiempos para la polimerización superficial de las resinas acrílicas.**

Al concluir cada uno de estos experimentos se presentaron los siguientes resultados

En esta resina acrílica con curado UV, se obtuvieron tiempos aproximadamente de cinco a seis minutos para que se efectuará la polimerización superficial completa de la resina acrílica bajo la exposición ultravioleta de 365 nm.

Por otra parte, los resultados de los tiempos obtenidos de la resina acrílica que reacciona con activador químico, se observó que inmediatamente comenzó la polimerización superficial. En este análisis se obtuvieron tiempos aproximadamente 30 segundos para obtener una polimerización completa superficialmente.

Como se desea tener un rápido manejo del molde del diseño después del depósito de la resina acrílica en el interior, se consideró analizar únicamente la resina acrílica con activador químico para los métodos analíticos.

#### 4.4 Espectroscopia FTIR

Los resultados que se obtuvieron al realizar un análisis de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier a cada uno de los componentes de la resina acrílica activada químicamente, presentaron la asignación de las bandas más características de los espectros FTIR, como se muestra en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Bandas más características asignadas a los reactivos en sus espectros de FTIR.

No. de onda (cm <sup>-1</sup> )	Origen de la banda
Metil metacrilato	
110-1250	Resonancia C-O-C
1600-1800	Resonancia del enlace doble C=O
Cianoacrilato	
1400	Resonancia C-H
900-1000	Resonancia del enlace doble C=C (Acrilato)
200-2400	Resonancia del enlace triple C≡N
Sílice pirogénica	
1410	Resonancia del enlace Si-CH <sub>3</sub>
880	Resonancia del enlace Si-CH <sub>3</sub> en -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

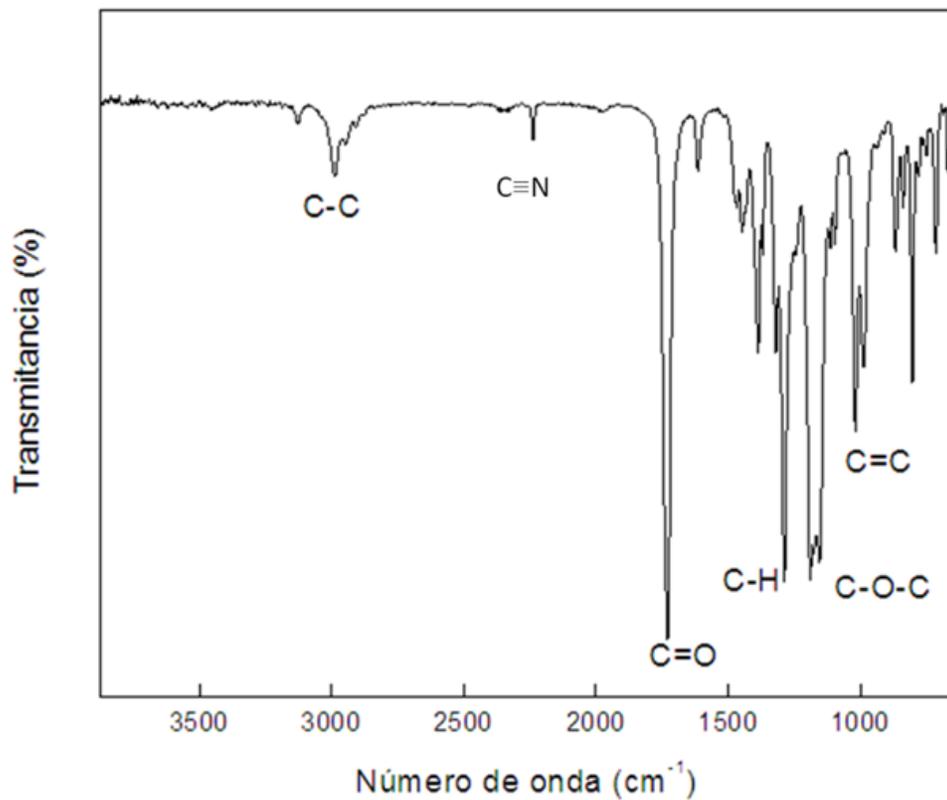
No. de onda (cm <sup>-1</sup> )	Origen de la banda
Acetona	
1709	Resonancia C=O
2800-3000	Resonancia del enlace simple C-C
Alcohol	
1049	Resonancia del enlace simple C-O
3337	Resonancia O-H
Acetato de etilo	
1044	Resonancia C-O-C
1737	Resonancia C=O

En la gráfica 4.1 se muestra el espectro de la resina una vez polimerizada, en éste se puede observar la presencia las bandas de absorción que son características de enlaces principales de cada uno de los reactivos generados por la reacción de la resina acrílica y el activador químico.

En la gráfica se pueden apreciar las resonancias características del activador donde encontramos un enlace C=O a 1709 cm<sup>-1</sup> así como el enlace C-C en un rango de 2800-3000 cm<sup>-1</sup> ambos correspondientes a la presencia de la acetona. Además, se observa el enlace O-H a 3337 cm<sup>-1</sup> y el enlace C-O en 1049 cm<sup>-1</sup> característico de los alcoholes. Finalmente, los enlaces correspondientes del acetato de etilo también se hacen presentes en el espectro a 1737 cm<sup>-1</sup> y 1044 cm<sup>-1</sup>, las cuales son resonancias características para el enlace C=O y el enlace C-O-C característicos del grupo éster. Además se hacen presentes las resonancias para los enlaces que se generan en la resina acrílica antes del proceso de polimerización. Los más importantes son el enlace C=O a 1600-1800 cm<sup>-1</sup>, así como la resonancia C-O-C a 1100-1250 cm<sup>-1</sup> del metil metacrilato, y los enlaces C-H en 1400 cm<sup>-1</sup>, el enlace triple C≡N a 2000-2400 cm<sup>-1</sup>, así como el enlace doble C=C de acrilatos a 900-1000 cm<sup>-1</sup> típicos para el cianoacrilato. Además, se muestra

el enlace C-C a  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las cadenas alifáticas unidas a los enlaces de grupos funcionales participantes en la reacción.

Es de gran importancia, observar la presencia de los enlaces de las dos composiciones previas sin comprometer ninguna de las señales ni desactivar grupos funcionales que sean importantes para el buen funcionamiento del polímero final y sus características texturales y estructurales.



Gráfica 4.1 Espectro infrarrojo de la reacción de la resina polimerizada.

El grupo cianoacrilato es altamente reactivo debido a la presencia de grupos atrayentes de electrones, los cuales le permiten reaccionar con radicales  $\text{OH}^-$  que están presentes en moléculas como agua y alcohol. Al entrar en contacto con alguna sustancia que contenga este

tipo de grupo funcional, se inicia la polimerización de manera casi inmediata. Los grupo  $-C\equiv N$  y  $-COOH$ , desplazan su nube electrónica hacia el átomo de carbono cuaternario al cuál se encuentran unidos en la cadena, lo que distorsiona enormemente la distribución electrónica en el doble enlace  $C=C$  adyacente y lo hace susceptible de ser atacado, permitiendo la adición de un mayor número de moléculas para producir un polímero con una mayor masa molecular. [51]

#### 4.5 Análisis térmicos

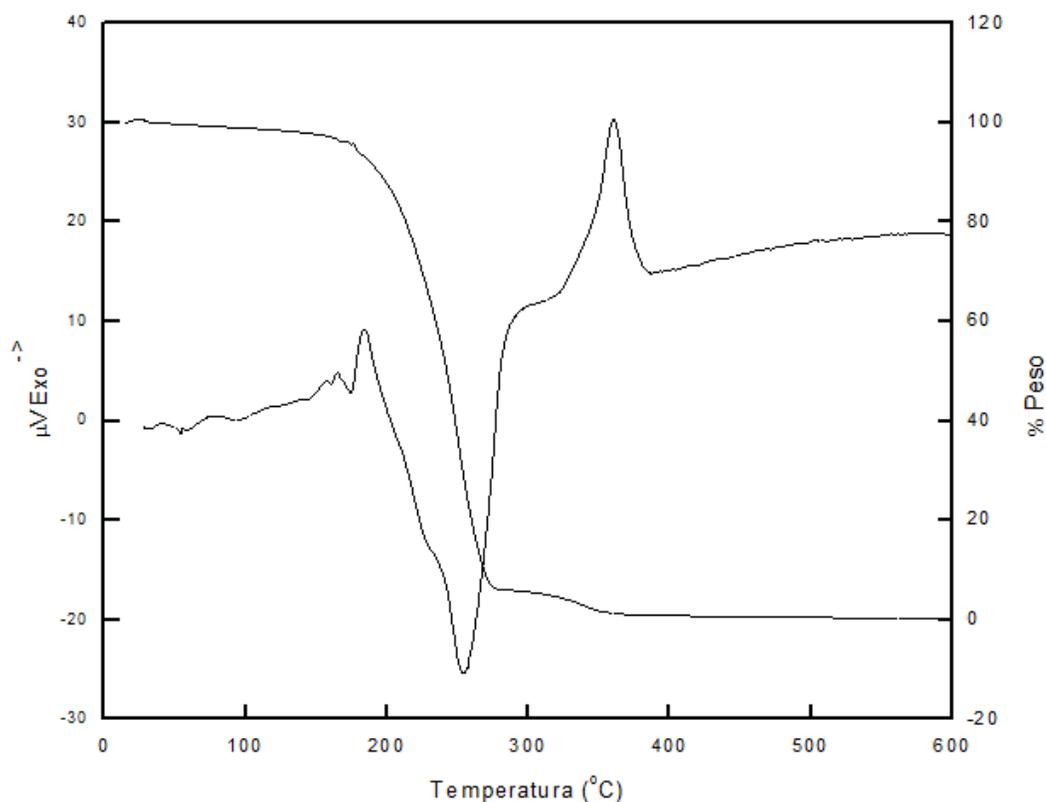
Con la finalidad de conocer el mecanismo de descomposición térmica se empleó el análisis simultáneo TGA/DTA.

En la gráfica 4.2, en el termograma se puede apreciar una significativa pérdida de peso que inicia a los  $180^{\circ}C$  y termina alrededor de los  $270^{\circ}C$  esto implica alrededor de un 88% de pérdida de peso de la muestra, la cual puede ser atribuida a la descomposición térmica de los compuestos orgánicos presentes en la resina acrílica después de haberse generado el curado. Posteriormente, en la misma curva TGA hay una ligera pérdida alrededor del 13.5 % de peso de la muestra que inicia a los de los  $270^{\circ}C$  y termina alrededor de  $360^{\circ}C$ , esta pérdida de peso implica la descomposición térmica del monómero de cianoacrilato presente en la composición. Este efecto ocurre por que los enlaces formados entre  $SiO_2$  y el resto del polímero necesita una cantidad más alta de calor para degradarse. [52]

El termograma diferencial obtenido muestra dos picos endotérmicos a los  $172^{\circ}C$  y  $251^{\circ}C$ . El primer pico endotérmico muestra la temperatura de transición vítrea de la resina la cual se lleva acabo alrededor de los  $172^{\circ}C$ . El segundo pico endotérmico a los  $251^{\circ}C$  muestra la temperatura fusión del monómero de cianoacrilato, ambas temperaturas van a depender del

grupo alquilo que este encuentre en la cadena de cianoacrilato y así mismo al incremento que generan en el peso molecular de la cadena. [53]

En el termograma se muestra en la curva DTA dos picos exotérmicos que se muestran a 180°C y 358°C, el primero de ellos se debe a un acomodo en la cadena lo cual se puede interpretar como una cristalización del polímero debido a las alta temperatura a la que se está sometiendo, sin embargo así mismo se puede observar que conforme se aumenta la temperatura se llega a la fusión del polímero. El segundo pico exotérmico se refiere a una reacción de oxidación que se genera al realizar el análisis debido a la atmosfera de aire que se utiliza para llevarse a cabo.



Gráfica 4.2 Termograma TGA/DTA de la resina acrílica con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

#### 4.6 Estudio cromático de la pigmentación de la resina y de reflectancia.

Para el análisis de colorimetría de la resina acrílica completamente sólida, se utilizó el producto terminado, el mismo que se llenó en su cavidad con la resina experimental después de curada la misma, esto con el fin de comparar los colores que se alcanzaron en la presentación final. Se analizaron 3 diferentes muestras que se representan con las siguientes identificaciones:

- Original: Producto final lleno con la resina actual utilizada en el proceso base isocianato. Se desea mantener una colorimetría en la resina acrílica cercana a esta.
- MG 1.3: Resina acrílica formulada de la síntesis mencionada en esta tesis.
- MG 1.5: Resina formulada %p/p menor de SiO<sub>2</sub> de la síntesis realizada.

Para el análisis se midieron las coloraciones de la resina haciendo un corte vertical en cada uno de los productos terminados después del curado. Se analizaron las muestras con tres diferentes iluminadores: D65, A, CWF (2). Los resultados que se obtuvieron para el análisis se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Resultados de los parámetros cromáticos para las diferentes muestras.

<b>Muestra</b>	<b>Iluminador</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
<b>MG 1.3</b>	D65	36.32	6.06	7.66
	A	37.51	7.28	10.16
	CWF(2)	36.96	4.11	9.74
<b>MG 1.5</b>	D65	35.72	5.51	4.39
	A	36.64	6.39	6.69
	CWF(2)	36.06	3.69	5.91
<b>Original</b>	D65	29.81	2.40	4.52
	A	30.39	3.01	6.05
	CWF(2)	30.17	1.26	5.96

Para observar de manera más clara los datos se graficaron dentro del espacio tridimensional  $L^* a^* b^*$ , la representación gráfica de los mismos se presenta en la figura 4.1, en donde se puede observar que la diferencia del color entre las muestras existe; sin embargo, sus variaciones no son significativas. Algo importante a resaltar es que todas las muestras analizadas se localizan dentro del mismo cuadrante, por lo que se trata de colores similares que se aproximan al negro. Las variaciones en iluminación (vector  $L^*$ ) que presentan dichas muestras son las que marcan la diferencia entre los valores cromáticos obtenidos.

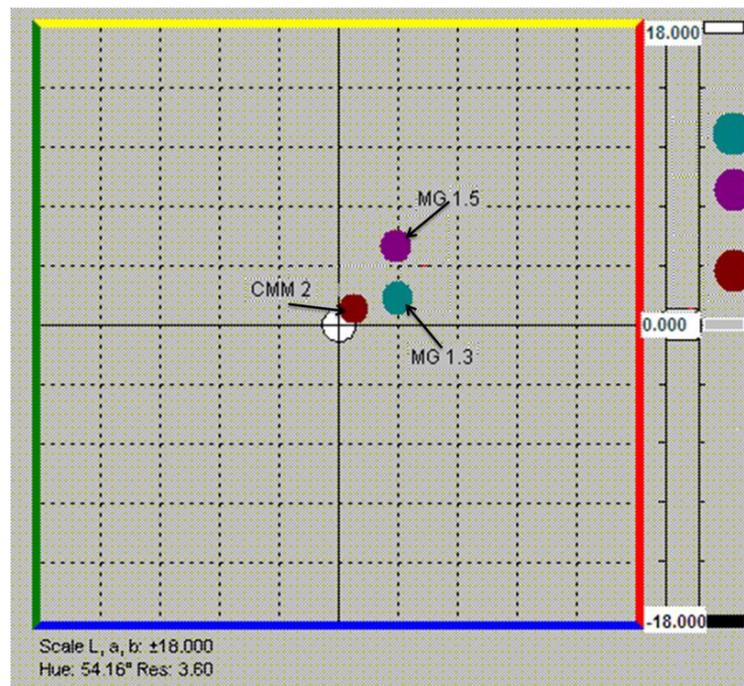


Figura 4.1. Representación de las zonas de color para las diferentes resinas. Las regiones representadas abarcan la región promedio de las mediciones de los parámetros cromáticos para cada una de las muestras.

Para obtener una comparación en los valores obtenidos, se realizó el análisis numérico de las mismas. En donde se trabajó con los valores de los parámetros cromáticos presentados en la tabla 4.4 para obtener el valor de la diferencia total de color ( $\Delta E^*$ ) entre las dos muestras de

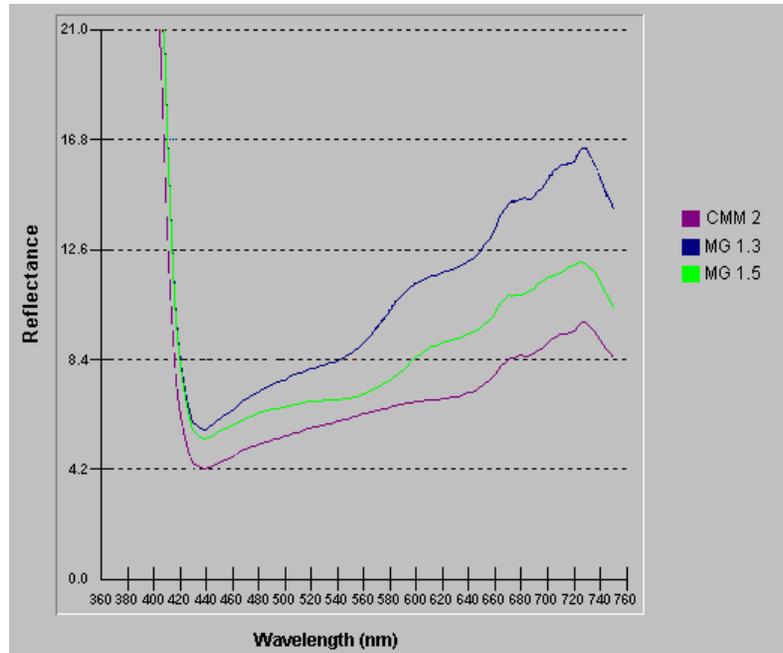
resina acrílica y la resina actual base isocianato. Los resultados numéricos de dicho análisis se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Análisis numérico de las diferencias totales de color para las resinas formuladas.

<b>Muestra</b>	<b>Iluminador</b>	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
<b>MG 1.3</b>	D65	6.51	1.49	3.14	<b>1.39</b>
	A	7.12	1.60	4.11	<b>1.47</b>
	CWF(2)	6.80	1.20	3.77	<b>1.42</b>
<b>MG 1.5</b>	D65	5.91	4.03	2.34	<b>1.73</b>
	A	6.26	4.75	3.47	<b>2.00</b>
	CWF(2)	5.90	3.06	2.81	<b>1.69</b>

De acuerdo a los valores de diferencia total de color obtenidos para ambas resinas, se puede observar que existe una diferencia mayor a  $\Delta E^*=1.22$ , por lo que se dice que las coloraciones de las resinas formuladas son diferentes a las coloraciones de la resina actual base isocianato, y dichas diferencias pueden llegar a ser percibidas por el ojo humano.

Debido a que estas mediciones involucran la óptica del sistema, pueden verse afectadas por todos aquellos fenómenos ópticos derivados del material, se procedió a realizar un análisis de reflectancia. La reflectancia lumínica de una superficie es la propiedad de ésta para reflejar la luz. La medida de reflectancia lumínica es la fracción de luz incidente específica que una superficie refleja. [54]



Gráfica 4.3. Reflectancias para las diferentes muestras analizadas.

En la gráfica 4.4, se puede observar claramente que las muestras de las resinas formuladas presentan una mayor reflectancia que la resina base isocianato. Esto se puede explicar debido a la naturaleza química de las especies presentes en cada formulación. La formulación actual es un uretano que en general es un polímero opaco, mientras que la formulación propuesta es un acrilato, polímero que tiende a presentar cierta reflectancia, que comúnmente conoce como “brillo”. Es debido a esta característica que las muestras analizadas presentan diferencias estadísticas significativas en sus valores de diferencia total del color.

## CÁPITULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones derivadas de esta investigación:

Se realizó el estudio del arte en el cual se llegó a la formulación de una resina acrílica que efectuará su proceso de curado al entrar en contacto con un activador químico, el componente principal de la resina acrílica es un cianoacrilato, se decidió utilizar este material debido a que es la base de los adhesivos y la funcionalidad que se desea obtener con la resina acrílica es de un sellador hermético en un producto automotriz. Así mismo de acuerdo a la investigación realizada se encontró que los aditivos como el inhibidor y el catalizador son primordiales para la síntesis de la resina acrílica y el activador químico, debido a que el inhibidor proporciona que la resina acrílica no polimerice durante la síntesis y el catalizador disminuye el tiempo de endurecimiento superficial de la resina acrílica colocada sobre el molde del diseño.

En muestras obtenidas de la resina acrílica ya efectuando el curado se realizaron tres técnicas analíticas la espectroscopía FTIR, el análisis térmico simultáneo TGA/DTA y un estudio cromático de la pigmentación de la resina.

En la espectroscopía FTIR se concluye que los enlaces presentes en la resina y en el activador químico después de entrar en contacto y llevar a cabo el curado, siguen estando presentes los enlaces de las dos composiciones, lo cual quiere decir que el polímero final tendrá un buen funcionamiento estructural.

En el análisis térmico con el termograma obtenido se observa las curvas del análisis simultáneo TGA/DTA, las cuales permitieron determinar las temperaturas a las que puede ser sometida la resina y así mismo la descomposición térmica que puede presentarse en los componentes de la resina.

En el estudio cromático de la pigmentación de la resina, se puede observar que haciendo una comparación con la utilizada actualmente hay una pequeña diferencia de color y eso se debe a que la resina en base isocianato es un polímero opaco a diferencia de la resina formulada en base cianoacrilato presenta una reflectancia conocida como brillo.

## **5.2 Recomendaciones**

- Utilizar otras técnicas analíticas en la resina como es el análisis de DSC para complementar los análisis térmicos elaborados y realizar un estudio para determinar la viscosidad.
- Diseñar un sistema de elaboración de síntesis en el cual se pueda llegar a tener la menor presencia de humedad debido a que el cianoacrilato reacciona con esta.
- Diseñar un recipiente hermético que pueda mantener la resina con las mismas características una vez sintetizada.

## REFERENCIAS

- [1] Morrison y Boyd, Química Orgánica, Quinta Edición, páginas 1212-1213.
- [2] S. J. Weininger y F. R. Stermitz, Química orgánica, página 390.
- [3] Physical properties of Polymers Handbook, Segunda Edición, página. 3.
- [4] Kalpakjian y Schmid; Manufactura, ingeniería y tecnología, Quinta Edición 2008, página 195.
- [5] Atkins y Jones, Principios de química: los caminos del descubrimiento, Tercera Edición 2005, página 719.
- [6] A. Besednjak, Materiales compuestos: procesos de fabricación de embarcaciones, Ediciones UPC 2005, pág. 20-25.
- [7] Callister William D., Materials Science and Engineering: an Introduction, Séptima Edición, páginas 506-507.
- [8] J. A. Lloréns, Conocer los materiales: ideas y actividades para el estudio de la física, química y tecnología, Editorial de la Torre, 1996, página 176.
- [9] A. Miravete y J. Cuartero, Materiales compuestos, Asociación Española de Materiales compuestos, Volumen 1, 2003, página 46.
- [10] Stoye y Freitag, Resins for Coating: Chemistry, Properties and Applications, Editorial Hanser, página 1.
- [11] D. Askeland., Ciencia e ingeniería de materiales, Cuarta Edición, página 299.
- [12] Ward-Harvey , Fundamental Building Materials: Fourth Edition, 2009, página 92.

- [13] C. Giudice y A. Pereyra., Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y calidad, Editorial Universitaria de la U. T. N., 2009, páginas 6-8.
- [14] Forsdyke y Starr, Thermoset Resin, 2002, páginas 7-17.
- [15] Fred Aftalion, A history of the international chemical industry, páginas 149-151.
- [16] Doerner Max, Los materiales de pintura y su empleo en el arte. Título original: Malmaterial und seine Verwendung im Bilde, Sexta Edición, página 101.
- [17] K. J. Anusavice, Phillip la ciencia de los materiales dentales, Undécima edición, 2004, página 164.
- [18] A. Kawamura, R. Takeko y T. Iwata, "Acrylic resin", US Pat. No. 20050215743A1, Septiembre, 2005.
- [19] P. S. Bailey, C. A. Bailey, Química orgánica: conceptos y aplicaciones, página 124.
- [20] V. Hopp, Fundamentos de tecnología química, Editorial Reverte página. 257.
- [21] E. Ubierna, Arte y cemento Revista de la construcción y el entorno, 15 mayo 2005, página 90.
- [22] J. Rodríguez y colaboradores, Procesos industriales para materiales no metálicos, Segunda Edición, página 166-168.
- [23] A. Almirall La Serna, Tesis: Implantación y certificación del Sistema de Calidad en la producción del adhesivo tisular Tisuacryl, 2000, página 9, 53..
- [24] P. Groover, Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas, Tercera Edición, página 195.
- [25] N.G. Senchenya, T.I. Guseva y Yu. G. Gololobov, "Cyanoacrylate-Based Adhesive", Vol. 49, No. 3, página 235.
- [26] D. Hechenberger y A. Liar, "Adhesive", U.S. Pat. 4997861, Marzo 5, 1991.

- [27] E.D. Ledwidge y H.J. Woolfson, "Rapidly curing formulations including a conductive component, U.S. Pat. 7799865B2, Septiembre 21, 2010.
- [28] G. T. Syvy, "Thixotropic cyanoacrylate adhesive composition", U.S. Pat. 4845151, Julio 4, 1989.
- [29] T. Bachon, H. Beck, J. Lambertz, B. Beuer, "Gap-filling cyanoacrylate adhesive", U.S. Pat.2006241226A1, Octubre 26, 2006.
- [30] G. Wypych, PVC: Degradation and Stabilization, página 9.
- [31] J. T. O'Connor, R. J. Grismala, "Cyanoacrylate compositions", U.S. Pat.No.6475331B1, Noviembre 5, 2002.
- [32] J. Toth, M. Romaine, "New gel coat formulation", U.S Pat. 20090022998A1, Enero 22, 2009.
- [33] Y. González, I. Duran, R. M. Guerra, E. Prieto, Efecto de los inhibidores radicálicos en la estabilización de los adhesivos cianoacrilatos, 2003.
- [34] J. Y. Chen, "Gels, gel composites y gel articles", U.S Pat. No. 20070238835A1, Octubre 11, 2007.
- [35] R. V. Soriano, Temas de construcción 1, Vol. 1, página 94.
- [36] A. Besednjak, Materiales compuestos: procesos de fabricación de embarcaciones, Ediciones UPC 2005, pág. 24-25.
- [ 37 ] T. Huver, C. Nicolaisen, S. Camp, "Activador for cyanoacrylate adhesives", U.S. Pat.No.5561198, Octubre 1, 1996.
- [ 38 ] T. Huver, C. Nicolaisen, S. Camp, "Activador for cyanoacrylate adhesives", U.S. Pat.No.5393826, febrero 28, 1995.
- [39] Z. Chen, B. J. Chisholm, R. Patani, J. F. Wu, S. Fernando, K. Jogodzinski, D. C. Webster, Soy-based UV-curable thiol-ene coating, 24 Febrero 2010.

- [40] Huang Bi-wu, Huang Bo-fen, Chen Wei-qing, Ouyang Zhi-qiang, Synthesis of a novel UV-curable prepolymer neopentyl glycol diglycidyl ether diacrylate and its cure film tensile property. May 4, 2009.
- [41] Nohr, R. Sinclair y Macdonald, J. Gavin, “Método para generar una especie reactiva y aplicaciones del mismo ”, Patente Europea ES 2103246 T3, Novembre 1, 2000.
- [42] H. R. Misiak, “Radiation-curable, cyanoacrylate-containing compositions”, Patente US6734221B1, Mayo 2004.
- [43] Handbook of adhesives and sealants: General knowledge, application, Vol. 2, Editado por Phillippe Cognard, página 304.
- [44] C. Decker y I. Lorinczóna, UV-Radiation Curing of Waterborne Acrylate Coatings, October 4, 2004.
- [45] Y. Irmoulli, B. George and Merlin, “Study of polymerization of acrylic resin by photocalorimetry: influence of initiators and irradiation wavelength”, 2008.
- [46] C. Decker, C. Bianchi, Ultrafast hardening of a modeling paste by UV-curing of a polyamide filled acrylic resin, 2005.
- [47] Sineokov, Z.S. Khaidulova, D. A. Aronovich, A.F. Murokh and E.F. Knyazev New Developments in the field of reactive acrylic adhesive and sealing materials, 2008.
- [48] M. Kanou y Y. Ohashi, “2- cyanoacrilate composition”, U.S. Pat. No.20090050019A1, Febrero 26, 2009.
- [49] Introducción a las ciencias de materiales, Técnicas de preparación y caracterización, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, páginas 639-661.
- [50] International Commission on Illumination, Proceedings of the 18th Session, Cambridge, England, 1931.
- [51] Peter Atkins, Las moléculas de Atkins, Ediciones Alkal 2007, página 83.

- [52] A. Yaghmaei, M. K.Torbati, S. Mojtaba Zebarjad, Role of Nano\_Size SiO<sub>2</sub> Additive on the Thermal Behavior of Cyanoacrylate Nanocomposite, 2010.
- [53] R. Torregrosa, A. Villarreal, J. Martín, Comparative properties of cyanoacrylate monomers and polymers whit different hydrocarbon chain lenght.
- [54] Norma ASTM E 14T7
- [55] CIE: Recommendation on Uniform Color. Color Difference Equations Phychometrics Color Terms, Suplement n°2 of CIE, Publ. n°5. Bureau Central de la CIE, Paris 1970.
- [56] Guillermo Monrós, J.Antonio Badens, Araceli García, M. Ángel Tena. El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentación para los nuevos procesados en la industria cerámica. Athenea: Universitat Jaume I. Italia. 2003. ISBN: 84-8021-499-X

## LISTADO DE TABLAS

- Tabla 3.1. Rangos de contenido de cianoacrilato que se efectuaron en el diseño de experimentos.
- Tabla 3.2. Proporciones de los diferentes componentes (%p/p), para determinar la cantidad de cianoacrilato en la composición de la resina acrílica para reaccionar con el activador químico.
- Tabla 3.3. Niveles de las diferentes concentraciones del sílice pirogénica en la composición.
- Tabla 3.4. Proporciones usadas de los diferentes componentes (%p/p), para determinar la cantidad de sílice pirogénica en la composición del gel para reaccionar con el activador químico.
- Tabla 3.5. Rangos de concentración para el activador químico.
- Tabla 3.6. Rangos de composición de la resina acrílica con curado UV.
- Tabla 3.7. Proporciones de los diferentes componentes (%p/p), de acuerdo al rango de concentración del cianoacrilato en la composición para reaccionar con luz UV.
- Tabla 4.1. Composición de la resina activada químicamente.
- Tabla 4.2. Composición del gel con activación por radiación UV.
- Tabla 4.3. Bandas más características asignadas a los reactivos en sus espectros de FTIR.
- Tabla 4.4. Resultados de los parámetros cromáticos para las diferentes muestras.
- Tabla 4.5. Análisis numérico de las diferencias totales de color para las resinas formuladas.

## **LISTADO DE FIGURAS**

- Figura 2.1 Monómero de metacrilato necesario para la polimerización de una resina acrílica.
- Figura 2.2 Curva exotérmica característica de una resina.
- Figura 2.3 Representación esquemática de la polimerización entrecruzada
- Figura 3.1 Balanza analítica de precisión marca Ohaus.
- Figura 3.2 Sistema experimental utilizado para la síntesis de resina con activador químico.
- Figura 3.3 Almacenamiento de la mezcla del activador químico.
- Figura 3.4 Equipo de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).
- Figura 3.5 Equipo para análisis simultáneo TGA/DTA modelo STA PT1600 de la marca Linseis.
- Figura 3.6 Colorímetro Color-Eye 7000 de la marca Gretag Macbeth.
- Figura 4.1 Representación de las zonas de color para las diferentes resinas. Las regiones representadas abarcan la región promedio de las mediciones de los parámetros cromáticos para cada una de las muestras.

### **APÉNDICE A**

#### **ESTUDIO CROMÁTICO DE LA PIGMENTACIÓN DE LA RESINA Y DE REFLECTANCIA.**

- Figura A-1 Representación de los planos de estudio por medio de la técnica CIE L\*a\*b\*.

## **LISTADO DE GRAFICAS**

- Gráfica 4.1    Espectro infrarrojo de la reacción de la resina polimerizada.
- Gráfica 4.2    Termograma TGA/DTA de la resina acrílica con una rampa de calentamiento de 10°C/min.
- Gráfica 4.3    Reflectancias para las diferentes muestras analizadas.

## **LISTADO DE ECUACIONES**

Ecuación 1 Estructura de las resinas acrílicas.

## **APÉNDICE A**

### **ESTUDIO CROMÁTICO DE LA PIGMENTACIÓN DE LA RESINA Y DE REFLECTANCIA.**

El CIE  $L^*a^*b^*$  (CIELAB) es el modelo cromático usado normalmente para describir todos los colores que puede percibir el ojo humano. Fue desarrollado específicamente con este propósito por la Commission Internationale d'Eclairage (Comisión Internacional de Iluminación), razón por la cual se abrevia CIE.

La figura A-1 muestra el esquema del manejo de planos e interacciones del mismo en este modelo. En él se puede observar como los tres parámetros en el modelo representan la luminosidad de color ( $L^*$ ,  $L^*=0$  rendimientos negro y  $L^*=100$  indica blanca), su posición entre magenta y verde ( $a^*$ , valores negativos indican verde mientras valores positivos indican magenta) y su posición entre amarillo y azul ( $b^*$ , valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo). Para analizar el color de una muestra por este método se irradia la misma con un iluminador, el cual genera la medida de la intensidad de tres fuentes de colores primarios que se combinan para igualar el color analizado.

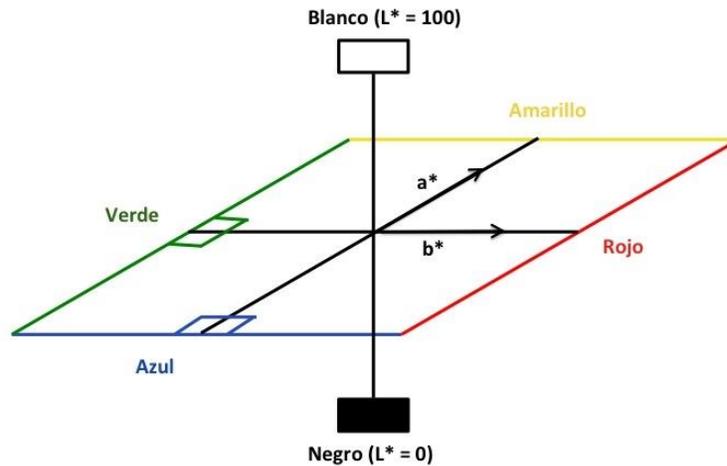


Figura A-1 Representación de los planos de estudio por medio de la técnica CIE  $L^*a^*b^*$ .

Cuando se desea analizar el color que presentan diferentes muestras y verificar si es el mismo, se debe realizar un análisis de las muestras por separado; si tras ser analizado con el iluminador elegido, ambas muestras arrojan iguales constantes cromáticas, decimos que es un color constante o que ambas muestras presentan la misma coloración. La tolerancia aceptada para variaciones en los parámetros cromáticos entre muestras es:  $\Delta L^* = \pm 1.0$ ,  $\Delta a^* = \pm 0.5$ ,  $\Delta b^* = \pm 0.5$ .

A partir de estas diferencias en los parámetros cromáticos entre dos muestras, se puede obtener la diferencia total de color ( $\Delta E^*$ ) la cual es una medida de la diferencia que existe entre dos muestras de acuerdo a la percepción del ojo humano. Para calcularla se aplica la siguiente fórmula [56]:

$$\Delta E^* = \left\{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right\}^{1/2}$$

Si aplicamos a dicha ecuación las tolerancias anteriormente admitidas para los parámetros cromáticos, dos colores son diferentes a partir de  $\Delta E^* = \pm 1.22$ .

El modelo de color L\*a\*b\* ha sido creado para servir como referencia, por lo que se debe considerar la inexactitud del mismo y entender que sólo sirve para la comparación entre muestras y no para establecer una escala de color en base al mismo.