SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS ACRÍLICAS EN FUNCIÓN DE SU GRUPO FUNCIONAL

Jordi Gutiérrez, Luis Ollé, Luis Labastida, Anna Bacardit

A^3 Chair in Leather Innovation. Escola d'Enginyeria d'Igualada *(EEI)*. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Pla de la Massa, 8. 08700 Igualada, Spain

Resumen

En la industria del acabado de la piel se utilizan muchos tipos de resinas entre ellas butadiénicas, acrílicas, uretánicas que ayudadas por productos auxiliares tales como pigmentos, ceras contactos etc. dan lugar a los diferentes artículos que actualmente se comercializan. En este trabajo se trata de caracterizar un grupo muy concreto y al mismo tiempo muy extenso de resinas; las resinas acrílicas. Se estudiará a partir de un polímero base la incorporación de diferentes grupos funcionales, los cuales darán conformación a la resina acrílica y consecuentemente darán propiedades particulares en el acabado de la piel. Se recoge información tanto química como física de cada uno de los monómeros. Finalmente se realizan una serie de ensayos comparativos entre las resinas obtenidas para ver las características particulares de cada una.

Palabras clave: Resinas acrílicas; grupo funcional; cuero; acabado

1. Introducción

Las resinas acrílicas han sido estudiadas profundamente ya desde el principio. Se han estudiado las influencias que tienen cada uno de los factores que intervienen en su reacción, así como también el sistema de reacción.

La comercialización de las resinas acrílicas nació de una empresa que se dedicaba a productos para la industria de la piel, en concreto fue Röhm and Haas que producía productos enzimáticos para la piel y que comenzó a producir industrialmente polímeros acrílicos. En un primer momento los polímeros comercializados se destinaban para otros sectores que los de la piel como en el sector de las pinturas, por ejemplo se producía también "vidrio orgánico". Fue posteriormente que se empezaron a aplicar en el mundo de las pieles tanto por procesos húmedos (principalmente recurtición) como para procesos de acabados. [1]

Otros autores han estudiado ampliamente los efectos de los diferentes parámetros de polimerización. Xin Liu, hace una exposición de diferentes efectos sobre una polimerización de acrilonitrilo con metil acrilato. Como pueden ser los ratios volumen de agua / masa monómero. Efectos de la concentración de iniciador, efecto de la temperatura de reacción y ratio de agitación. En su estudio concluye que la reacción tiene mejor conversión con el incremento del ratio agua / monómero, la concentración del iniciador y la temperatura de reacción, en cambio no encontró diferencias significativas con el ratio de agitación, pero sí que encuentra relación con el tamaño de partícula que sale más pequeño. [2]

Otros autores han estudiado el efecto del tipo y de la concentración del iniciador. M. Jain et al. realizaron un estudio de síntesis de una copolimerización entre metilo acrilato y etil acrilato. En el estudio se utiliza un iniciador completamente soluble en agua persulfato potásico (KPS) y un liposoluble 2,2-azobisisobutironitril (AIBN). Se concluye que el inicio de la polimerización comienza en la fase acuosa seguidamente continúa dentro de las partículas. También concluye que el peso molecular queda influenciado por la concentración para el tipo y la concentración de iniciador. [3]

Un buen estudio de iniciador lo realizan N. Kohut-Svelko et al. donde hacen un estudio muy exhaustivo de diferentes iniciadores tipo redox. También hacen ensayos viendo la influencia del oxígeno del aire como inhibidor de la reacción junto con los inhibidores de reacción que contienen los propios monómeros. Estudiándose los tiempos de inducción a la reacción, los grupos redox que

contenían persulfatos, el mejor fue el par de persulfato amónico y tetrametil etilen diamina (TMEDA), por los terbutilhidroperoxido (TBHP) y el sulfoxilato formaldehído (SFS) ayudado con sulfato ferroso y EDTA, obteniéndose conversiones del 99%. [4]

En otro estudio de Z. Liu et al. estudian la influencia de la velocidad de agitación, en este estudio se puede ver como una mayor velocidad de agitación se alcanzan temperaturas de polimerización más altas, la explicación dada por los autores se basa en el tamaño de la gotas del emulsión formada durante la polimerización. A bajas revoluciones las gotas son más grandes que a altas revoluciones, por lo tanto se puede deducir que hay más zona de contacto entre fases. También encuentran diferencias en el ratio de polimerización utilizando diferentes geometrías del agitador, un agitador más cortante produce probablemente el mismo efecto de ruptura de gotas. [5]
C.S. Chern hace una descripción muy detallada de los mecanismos de polimerización en emulsión, al mismo tiempo hace una recopilación bibliográfica muy extenso de diferentes estudios publicados. En ellos se contempla que la polimerización por lotes (shots o batch) es una de las técnicas empleadas a nivel de laboratorio a la hora de estudiar nuevos polímeros, también mantiene que esta técnica es poco empleada a nivel productivo debido a la gran cantidad de calor desprendido en los reactores. En cambio la polimerización por etapas (semibatch) tiene unos mecanismos de reacciones más complejas, aunque son a gran escala mucho más controlables, ya que la adición de monómeros se realiza de forma escalonada. [6]

Existen diferentes artículos sobre síntesis de resinas estudiando la composición de sus monómeros.
D. Silvestri et al. realizan un estudio sobre copolímeros de metilmetacrilato y butilo acrilato a diferentes composiciones y las compara con los homopolímeros correspondientes. Los resinas obtenidas son purificadas mediante diferentes lavados para extraer impurezas y son analizados diferentes parámetros así como los diámetros de partículas. También realizan un estudio de las diferentes Tg (temperatura de transición vítrea) obtenidas en comparación con la composición de copolímero, se comparan con las Tg teóricas extraídas de las ecuaciones de Fox y las de Gordon-Taylor, concluyendo que la ecuación de Gordon-Taylor tiene más similitud con los valores encontrados experimentalmente. [7]

Pedraza et al. trabajan con resinas sintetizadas a partir de metilo metacrilato, butil acrilato, y concentraciones incrementadas de 2-hidroxietilmetacrilat o ácido metacrílico. Realizan un estudio de las partículas obtenidas y en su resumen señalan el aumento de la tracción y del módulo de elasticidad al incrementar la función carboxílica del polímero. [8]

Ricardo Santillan Pérez en su tesis sobre los efectos de los grupos carboxílicos expresa que las propiedades del polímero vienen dadas por los grupos funcionales, estos grupos funcionales son los responsables de reaccionar con otras partículas del medio, pueden absorber compuestos químicos más pequeños y pueden modificar su volumen con la absorción de moléculas de agua. Los monómeros utilizados son butilo acrilato, metil metacrilato y ácido acrílico. Describen procesos tanto para shots (lotes) como por procesos semi continuos. [9]

Otros autores estudian la síntesis de otros monómeros en diferentes proporciones y utilizan técnicas similares en su síntesis. Así M. Corea et al. realizan una síntesis de etilo acrilato y metilacrilato en diferentes proporciones estudiando la conversión a diferentes temperaturas de reacción. Dan como conclusión que la temperatura de reacción es determinante en el tiempo de reacción. Por debajo de 60ºC la reacción se alarga hasta los 100 min mientras que por encima de 60ºC la reacción se vuelve más difícil de controlar. Usan la ecuación de Fox para predecir la Tg de los polímero obtenidos y los comparan con los resultados reales. [10].

A.Reza Mahdavian et al. defienden en su trabajo los efectos de los grupos carboxílicos en la superficie de la piel. Según los autores, estos grupos mejoran la compatibilidad de las resinas con los pigmentos, aumentan la tracción y la adhesión del film a sustratos polares. Además son puntos reactivos ante reticulantes. En su estudio realizan copolímeros donde por medio de diferentes "shots" o adiciones hace reaccionar estos grupos carboxílicos al final de la síntesis de modo que queden de forma más externa

posible. Realizan un estudio de las cinéticas de reacción así como también de la cantidad de ácido carboxílico reaccionado mediante valoración. [11].

2. Experimental

El objetivo de este trabajo es ver las características que ofrecen los diferentes grupos funcionales a las resinas acrílicas. Tal como se ha explicado, el trabajo se centra con monómeros que por sus propiedades son aptos para la aplicación en las capas de fondo. Se ha visto en la bibliografía que la adición de pequeñas cantidades de monómeros funcionales son suficientes para dar características particulares a las resinas acrílicas.
Se evaluaron diferentes características del film, para poder ver las diferencias debidas al propio monómero funcional.
El método elegido para la síntesis de las resinas fue la polimerización por emulsión. Dentro de los diferentes métodos de polimerización tomamos el método de shots. El sistema de síntesis de resinas para shots se basa en hacer reaccionar en un corto espacio de tiempo todo el monómero. Por este motivo se añade en un mismo reactor: agua, tensoactivo, monómero e iniciadores. Se produce una reacción exotérmica controlada, en la que el papel del agua en este caso es doble, por una parte hace de medio de dispersión de los monómeros (ayudado por el tensoactivo) y por otra parte absorbe el calor generado. Este método también tiene algún inconveniente, el mayor de ellos es que las resinas que se sintetizan tienen un contenido en sólidos alrededor de 25%. Esto es debido a que si se hicieran relaciones de monómero / agua más elevadas (añadiríamos más monómero en el reactor), el calor desprendido por la reacción sería tan grande que podría ser difícil de controlar ya que en algunos casos la reacción se podría aproximar al punto de ebullición del agua. Además los pares redox se pueden ver afectados por temperaturas altas. Este método también permite calcular a priori el salto térmico de la reacción por medio del calor de reacción de los monómeros. La capacidad calorífica y el peso molecular.

La parte experimental de este trabajo se basó en la síntesis de una resina acrílica que se tomará de referencia. Esta resina acrílica no contiene ningún grupo funcional reactivo. Está compuesta por butilo acrilato y por metil metacrilato, de tal forma que la resina sintetizada cumpla por sí misma al menos con los requerimientos necesarios para la aplicación en fondos en el acabado de la piel. Una vez hecha esta resina, se realizaron una serie de resinas añadiendo monómeros con grupos funcionales concretos. Estos monómeros se pueden ver en la Tabla 1.

Monómero	**Nº CAS**	**Peso molecular**	**Tg**	**Grupo funcional**	**Densidad**
Butil acrilato	141-32-2	128.17	-54	- - -	0.89
Metil metacrilato	80-62-6	100.12	105	- - -	0.93
Acrilonitrilo	107-13-1	53.06	125	-CN	0.8
Ácido metacrílico	79-41-4	89.09	228	-COOH	1.01
Aceto acetoxietil metacrilato (AAEMA)	21282-97-3	214.22	18	CO	1.12
Acrilamida	79-06-1	71.08	165	NH_2	1.12
2 dimetilaminoetil metacrilato (MADAME)	2867-47-2	157.21	19	$-N(CH_3)_2$	0.93
Glicidil metacrilato	106-91-2	142.15	46	EPOXI	1.07

Tabla 1. Parámetros físicos de los diferentes monómeros utilizados

Como iniciador se escogió el sistema redox formado por un agente oxidante (Persulfato amónico) y un agente reductor (metabisulfito sódico). También se utilizó un agente activador (sulfato ferroso). Este agente no participa de manera directa sobre la polimerización pero tiene una gran influencia en la formación de radicales **libres. En la tabla 2 se muestran las resinas que se sintetizaron.**

Resina	Monómero	Cantidad proporcional	Cantidad total
1	Butil acrilato	60	15%
	Metil metacrilato	40	10%
	Lauril sulfato sódico	1	1%
2	Butil acrilato	60	15%
	Metil metacrilato	15	3.75%
	Acrilonitrilo	25	6.25%
	Lauril sulfato sódico	1	1%
3	Butil acrilato	60	15%
	Metil metacrilato	35	8.75%
	Ácido metacrílico	5	1.25%
	Lauril sulfato sódico	1	1%
4	Butil acrilato	60	15%
	Metil metacrilato	38	9.5%
	AAEMA	2	05%
	Lauril sulfato sódico	1	1%
5	Butil acrilato	60	15%
	Metil metacrilato	38	9.5%
	Acrilamida	2	0.5%
	Lauril sulfato sódico	1	1%
6	Butil acrilato	60	15%
	Metil metacrilato	36	9.5%
	MADAME	4	1%
	Lauril sulfato sódico	1	1%
7	Butil acrilato	60	15%
	Metil metacrilato	38	9.5%
	Glicidil metacrilato	2	0.5%
	Lauril sulfato sódico	1	1%

Tabla 2. Resinas sintetizadas

Para sintetizar las resinas acrílicas se ha utilizado el montaje que se puede observar en la figura 1.

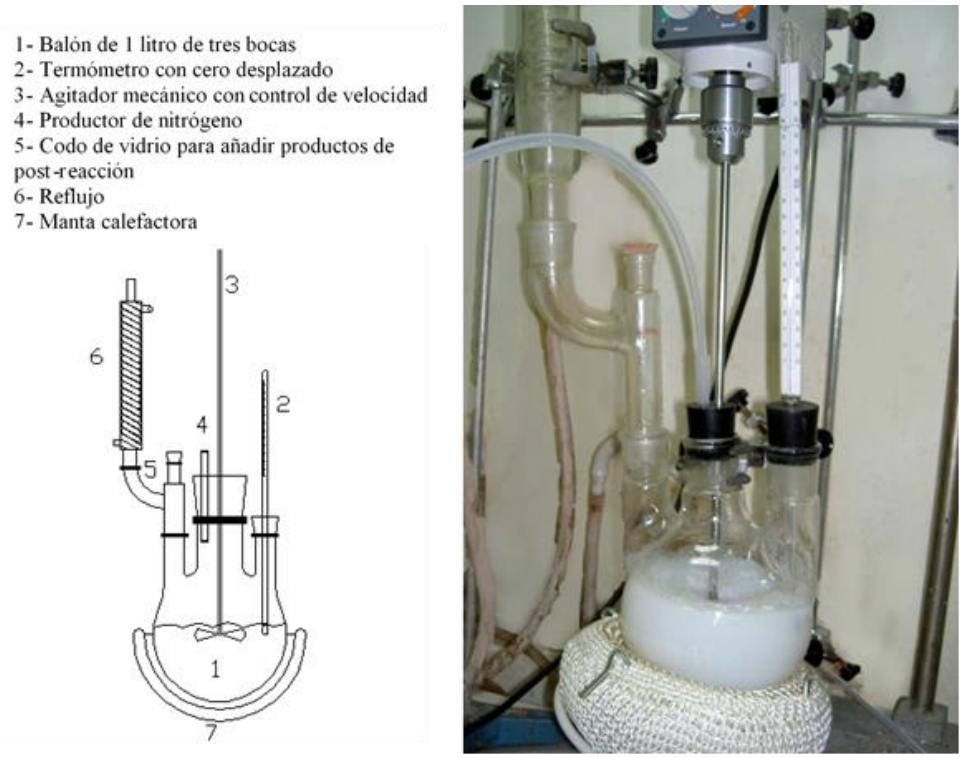

Figura 1. Montaje del reactor para la síntesis de las resinas

Para poder comparar las diferencias entre las siete resinas sintetizadas, se caracteriza cada una de ellas, así como se caracterizan los films correspondientes.

Para caracterizar las resinas se realizan las siguientes mediciones:
- pH inicial (al final de la síntesis).
- pH final de ajuste (con hidróxido amónico 25%).
- Viscosidad copa Ford nº 4.
- Residuo seco.
- Densidad.

Para caracteritzar los films se realizan los siguientes ensayos:

-Color del film mediante un espectrofotómetro Datacolor.
- Elasticidad a la ruptura según la norma IUP-6.
- Tracción según la norma IUP-6.
- Módulo de elasticidad según la norma IUP-6.
- Dureza utilizando un durómetro.
- Absorción de agua a 1h y a 24h.
- Solidez al amarilleo.

3. Resultados

Los resultados comparativos de las siete resines sintetizadas con distintos grupos funcionales se pueden ver en la Tabla 3.

RESINA	pH final síntesis	pH ajustado	Residuo seco (%)	Densidad (g/ml)	Viscosidad CF 4 (seg)
1	2.5	8.0	27.1	1.0190	10.84
2	3.1	7.4	24.8	1.0155	10.59
3	2.7	7.1	27.4	1.0200	10.91
4	2.7	7.5	26.4	1.0187	10.73
5	2.7	7.4	26.9	1.0190	10.74
6	8.6	9.1	26.8	1.0185	9.65
7	2.7	7.7	25.5	1.0178	9.83

Tabla 3. 1 Parámetros de las resinas obtenidas

Los resultados comparativos de los films obtenidos a partir de las resines sintetizadas se pueden observar en la Tabla 4 y de la Figura 2 hasta la Figura 8.

Resina	ΔL	Δa	Δb	
1	- -	- -	- -	Referencia
2	0.70	-1.59	4.40	Es más amarilla y ligeramente verdosa
3	4.46	-0.25	-1.03	Ligeramente más azulada
4	1.89	-0.29	-0.61	Muy similar en cuanto a color
5	1.15	-0.16	-0.82	Muy ligeramente más azulada
6	3.57	-0.82	-0.89	Muy ligeramente más azul / verdosa
7	2.39	-0.17	-2.04	Más azulada

Tabla 4. Color respecto a la resina nº 1

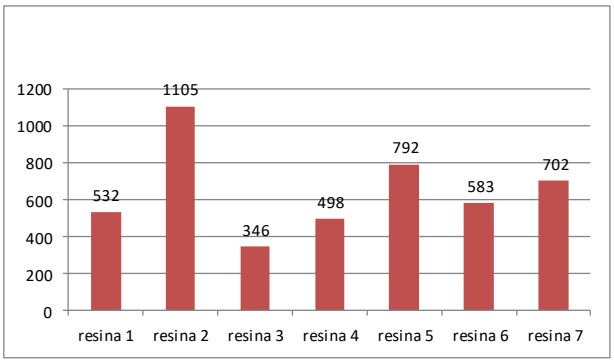

Figura 2. Elasticidad a la rotura (%)

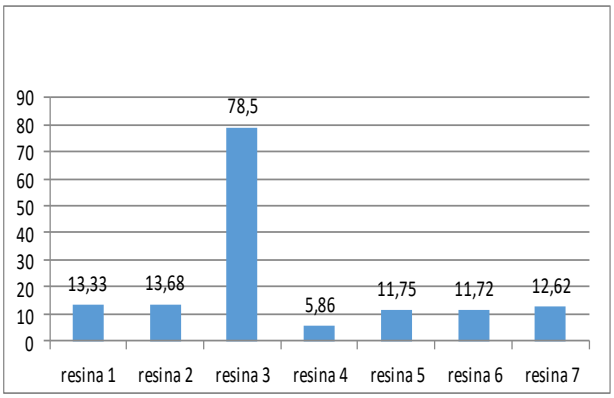

Figura 3. Resistencia a la tracción (N/mm)

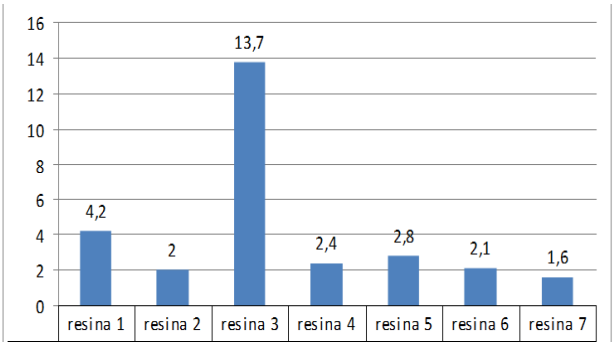

Figura 4. Módulo de elasticidad 100%

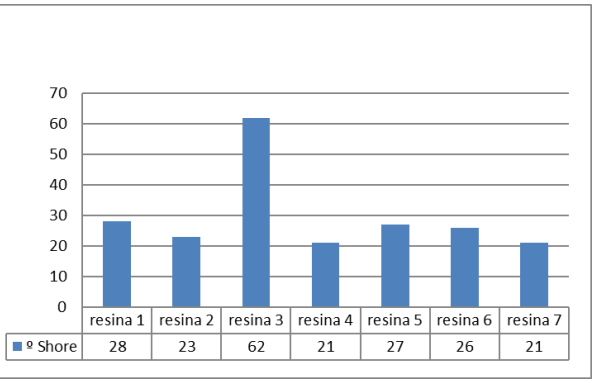

Figura 5. Dureza Shore de las resinas

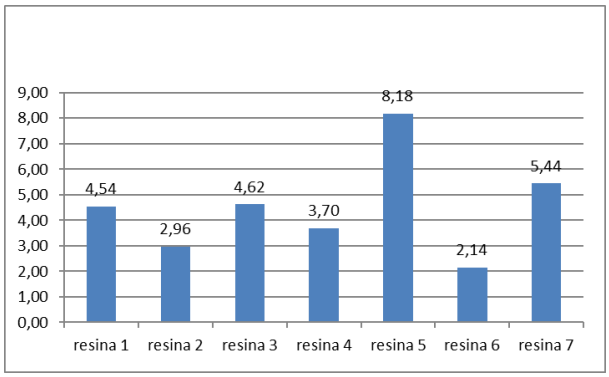

Figura 6. Absorción de agua a 1 h

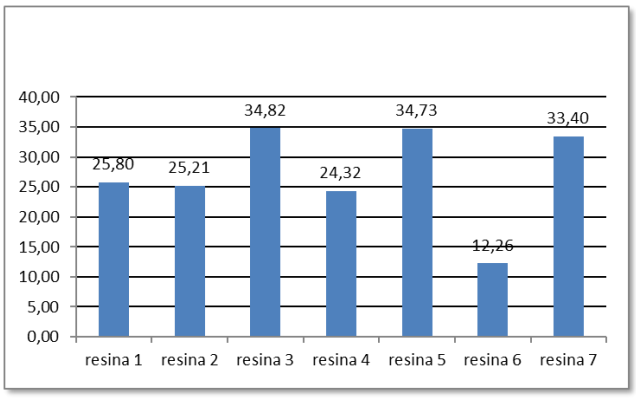

Figura 7. Absorción de agua a 24 h

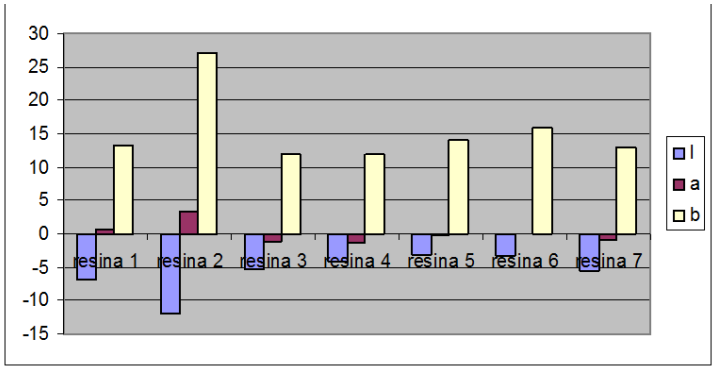

Figura 8. Gráfica de los incrementos L, a, b para comparar el grado de amarilleo

De los resultados obtenidos se puede destacar que la resina nº1 sin grupos funcionales es una resina transparente muy clara, tiene unos valores de film intermedios comparado con las otras resinas, en cuanto a film no destaca por ninguna característica en especial.

La resina nº2 funcionalizada con acrilonitrilo destaca por ser una resina que desde el principio ya tiene un color más amarillo que ninguna otra. En cuanto a la resistencia del amarillamiento al calor es la resina que más amarillea.

Otra particularidad de esta resina es que es la resina más elástica tanto al tacto como al

alargamiento a la rotura, amarilleamiento muy elevado, este gran alargamiento provoca que tenga un módulo de elasticidad muy bajo. Tiene una absorción de agua a las 24 h elevada.

La resina nº3 funcionalizada con ácido metacrílico es la resina más dura tanto al tacto como en dureza ºShore, la que cuesta más de doblar, es la menos elástica al tacto y la que no tiene nada de tacking, estos resultados también se pueden observar con la resistencia a la tracción, es la resina que tiene la resistencia a la tracción más elevada, en cambio tiene el mínimo alargamiento a la rotura, esto implica un módulo de elasticidad muy elevado. Es la resina que presenta valores más altos de absorción de agua a las 24 horas, debido a en parte a que el grupo ácido es muy polar el cual permite la hidrólisis de la resina. Se observa que la absorción de agua es lenta ya que durante la primera hora no es la resina que absorbe más agua.

La resina nº4 funcionalizada con grupo carbonilo és la segunda resina más blanda de todas las resinas sintetizadas. Es la que presenta más tacking junto con la resina nº7 funcionalizada con grupo epoxi. Es la resina que presenta una resistencia a la tracción menor.

La resina nº5 funcionalizada con grupo amida es la resina que presenta valores intermedios en todos los ensayos realizados. Destacar su velocidad de absorción de agua, ya que es la resina que presenta valores más elevados al cabo de una hora, però en cambio, no presenta valores elevados al cabo de 24 h comparado con otras resinas.

La resina nº6 funcionalizada con grupo amino terciario presenta valores intermedios en todos los ensayos realizados. Sin destacar en especial en ninguno de los ensayos.

La resina nº7 funcionalizada con grupo glicidil presenta un tacto muy blando, siendo la resina que presenta una menor dureza. Presenta un cierto tacking y es la que amarillea menos. Destaca también por su rápida velocidad de absorción de agua, siendo también la resina que más agua absorbe al cabo de 24 horas.

4. Conclusiones

Se ha constatado que las resinas acrílicas ofrecen un gran abanico de características debido a los propios monómeros que la componen. El grupo funcional del monómero utilizado afecta a las características obtenidas.

El grupo nitrilo provoca un amarilleamiento muy elevado. Seguidamente los que más amarillamiento sufren son los grupos funcionales que contienen nitrógeno como la acrilamida y el MADAME. Es un grupo funcional que se deberá tener en cuenta para artículos con buenas prestaciones de color con el calor. En cambio el grupo nitrilo tiene mucha elasticidad del film.

Los grupos ácido y carbonilo dan una baja adhesión del acabado y un tiempo de absorción de la gota de agua bajos. También absorben más agua a lo largo del tiempo.

El grupo glicidil mejora la adhesión. Da resinas menos amarillas. La resina con grupo glicidil es la resina más blanda probada.

5. Bibliografía

[1] M. Salkind, Associate Editor, in collaboration with E. H. Riddle,, Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa., and R. W. Keefer, Rohm & Haas Co., Bristol, Pa. Acrylates and Methacrylates, Raw Materials, Intermediates, and Plant Integration. Industrial an engineering chemistry (1959), 51, 10, 1232.

[2] X. Liu, H. Chen, C. Ji, M. Meng Yu and Y. Xuan.. Suspended Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile with Methyl Acrylate: Effects of Reaction Parameters on the Polymerization. School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, China. Journal of Macromolecular Science R_, Part A: Pure and Applied Chemistry (2009) 46, 656–662.

[3] M. Jain, R.A. Vora, U.S. Satpathy. Kinetics of emulsion copolymerization of methylmethacrylate and ethylacrylate: effect of type and concentration of initiator in unseeded polymerization system. European Polymer Journal 39 (2003) 2069–2076.

[4] N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J. M. Asua, J.R. Leiza. Redox Initiator Systems for Emulsion Polymerization of Acrylates. Institute for Polymer Materials (POLYMAT), Departamento de Quıímica Aplicada, The University of the Basque Country, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa etorbidea 72, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain. Arkema, Centre de Recherches de Lacq 24 64170, France. Wiley Periodicals, Inc. J Polym Sci Part A: Polym Chem (2009) 47: 2917–2927.

[5] Z. Liu, B. W. Brooks. A Study of Inverse Dispersion Polymerization of Acrylic Acid Using Water-Soluble Redox Initiators. Department of Chemical Engineering, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU, United Kingdom. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, 2191–2197 (1997) 1997 John Wiley & Sons, Inc. CCC 0021-8995/97/112191-07.

[6] C.S. Chern. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, 43 Keelung Road, Section 4, Taipei 106, Taiwan, ROC Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 443–486.

[7] D. Silvestri, M. Gagliardi. C. Cristallini, N. Barbani. P. Giusti. Different composition poly(methyl methacrylate-cobutyl methacrylate) copolymers through seeded semi-batch emulsion polymerization. Received: 21 January 2009 / Revised: 22 April 2009 / Accepted: 27 April 2009 / Published online: 5 May 2009. _ Springer-Verlag 2009. Polym. Bull. (2009) 63:423–439. DOI 10.1007/s00289-009-0095-2.

[8] E.P. Pedraza and M.D. Soucek. Effect of functional monomer on the stability and film properties of thermosetting core–shell latexes Department of Polymer Engineering, The University of Akron, 250 S. Forge St., Akron, OH 44325-0301, USA.Polymer
Volume 46, Issue 24, 21 November 2005, Pages 11174-11185.

[9] R. Santillan Pérez. Efecto de los grupos carboxilicos en el hinchamiento de latex polimericos multicapa. Instituto Politecnico Nacional. Enero 2009.

[10] M. Corea, R. López-Castaares, P., Brunner,F. Vázquez, and M. Olivares, 'Synthesis of Ethyl Acrylate-Methyl Acrylate Copolymers via Emulsion Polymerization', International Journal of Polymeric Materials,(2005) 54: 5, 347 — 357. To link to this Article: DOI: 10.1080/00914030390249637.
URL: http://dx.doi.org/10.1080/00914030390249637

[11] A. Reza Mahdavian, M. Abdollahi. The comparison between initial charge, shot and modified shot processes and their effects on macrostructure of particles in emulsion copolymerization of styrene–butadiene–acrylic acid. Reactive & Functional Polymers 66 (2006) 247–254.