

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author





## Agraïments

Abans de començar amb el treball en sí, m'agradaria donar les gràcies a les persones que m'han ajudat a desenvolupar aquesta Tesi, i també a les que m'han estat animant i fent costat.

En primer lloc, gràcies als tutors del treball pels seus consells, correccions, i per tot el recolzament donat. Gràcies Anna Bacardit i Lluís Ollé.

Gràcies a tots els professors de la EEI que, d'una manera o d'una altra, m'han ajudat a resoldre els dubtes que m'han anat sorgint al llarg de la Tesi. En especial, gràcies Elena Martí.

Gràcies a la meva família i a la meva parella pel suport i l'energia que m'han proporcionat en tot moment, així com per la paciència que han tingut.

Però sobretot, voldria donar el meu agraïment més sincer al Sr. Lluís Labastida. Gràcies Lluís per les classes impartides, per les múltiples reunions realitzades, per solventar qualsevol dubte en qualsevol moment, i per fer possible aquesta Tesi. Gràcies per tot.







ESCOLA D'ENGINYERIA D'IGUALADA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA



# *Tesi Doctoral*

---

Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups  
epoxi per a l'aplicació en tops per l'acabat  
de la pell

---

*Autora* **AROHA FRÍAS ÁLVAREZ**

*Tutors* **Anna Bacardit Dalmasses**

**Lluís Ollé Otero**

*Dept.* **Enginyeria de Projectes i Sistemes**

*Data* **Juny 2014**





## Resum

La indústria del cuir necessita productes innovadors per tal de satisfer les exigències continuades del mercat global. Aquest fet, juntament amb les actuals regulacions que controlen la protecció del medi ambient i la salut, són les bases de l'inici d'aquest estudi.

L'objectiu general d'aquesta Tesi és l'obtenció de resines acríliques per a top. El top forma part de l'acabat de la pell, juntament amb altres capes com: tintura, prefons i impregnació, fons, i tops o aprestos (no s'apliquen totes necessàriament). Per tal d'aconseguir un acabat amb bones prestacions, és necessària la reticulació d'aquestes resines. Els reticulants que permeten assolir elevades prestacions, són irritants i nocius, i per tant, perjudicials tant pel medi ambient com per a la salut de les persones.

Aquest estudi es basa en el desenvolupament de productes de base aquosa per a tops, que proporcionin prestacions elevades a la pell acabada evitant, en tot moment, que siguin perjudicials per a la salut i el medi ambient. Aquesta Tesi doctoral es centra, concretament, en la síntesi de resines acríliques funcionalitzades amb diferents grups químics, per tal de millorar les seves propietats una vegada aplicades en forma de top en l'acabat de la pell. Els grups químics que s'han estudiat són: carboxílics, epoxi i amínics.

L'objectiu és aconseguir una resina òptima funcionalitzada amb cada grup químic, per tal de combinar-les entre elles, de manera que a través d'una reticulació "espontània", sense reticulants externs, s'arribin a millorar les prestacions finals de l'acabat del cuir destinat, en aquest cas, a empenya de calçat.

L'estudi consta de dos grans blocs. El primer correspon a la síntesi de resines acríliques funcionalitzades amb els tres grups funcionals, i la selecció de la resina òptima en cada cas, mitjançant un anàlisi d'optimització dels resultats. El segon bloc inclou les barreges de les resines òptimes per parelles, mantenint com a denominador comú les resines epoxi. Per una banda, resines epoxi combinades amb resines carboxíliques i, per l'altra, resines epoxi combinades amb resines amíniques.

La finalitat és arribar a obtenir com a resultat final, una barreja òptima en cada cas, i comparar-ne els resultats amb les especificacions per a empenya de calçat.



## Abstract

The leather industry needs innovative products in order to satisfy the global market requirements. However, the current regulations are very strict, and this is the reason why it is necessary to preserve the environment and it is also indispensable to take care about the people's health. These two points are the main essence of the present study.

The main object of this PhD consists in making acrylic resins for leather top coatings. The leather can be finished by means of different steps: dyeing, impregnation, coating, top coating, light finishes... (being not necessary to apply all the processes). In order to achieve leather finishings characterized by good performances, it is necessary to get the reticulation of the acrylic resins. The crosslinking agents, that are normally used to get high performances with leather coatings, are very irritating and harmful. It consists in products that are really dangerous not only for the environment but also for people's health. This study deals with the aqueous based products development, used as top-coating for leather finishing. It is very important to obtain products with the capability to reach high performances, avoiding the danger for the people's health, and the damage of the environment.

This PhD is focused on the acrylic resins synthesis. Specifically, acrylic resins functionalized with different chemical groups, in order to improve their properties once applied as a finishing, on to the leather. The three chemical groups studied are: carboxylic, epoxi, and amine.

The main goal of this research consists in being able to get acrylic resins functionalized with the different chemical groups, and then, make combinations with these resins in order to study the different reactions, without using crosslinkers. In this case, the aim consists on applying these mixtures of resins on to a leather that is going to be used for shoe uppers.

This project is divided in two parts.

The first part summarizes the acrylic resins synthesis, functionalized by the different chemical groups, and the sorting of the best resin for each chemical group. They are selected after being analyzed through and statistical program (optimization analysis) called Statgraphics.

The second part includes the different mixtures of resins and their results, once they are applied as a top-coating. On the one hand, there is the mixture composed by carboxylic and epoxi resins. On the other hand, there is the mixture that includes amine and epoxi resins.

The purpose is to achieve an optimal mixture for each pair of resins, and compare their results with the GERIC specifications for upper shoes.





## Índex

<b>1.</b>	<b>ESTAT DE L'ART</b>	<b>15</b>
<b>2.</b>	<b>OBJECTIUS</b>	<b>21</b>
<b>3.</b>	<b>INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA POLIMÈRICA</b>	<b>25</b>
<b>3.1.</b>	<b>QUÍMICA POLIMÈRICA</b> <sup>[34], [35], [36]</sup>	<b>25</b>
<b>3.2.</b>	<b>POLIMERS</b> <sup>[73]</sup>	<b>26</b>
3.2.1.	Tipus de reaccions de polimerització <sup>[37], [38], [39]</sup>	26
3.2.2.	Propietats dels polímers <sup>[37], [40], [41], [42], [43], [44], [45], [46]</sup>	27
3.2.2.1.	Distribució en l'espai	27
3.2.2.2.	Flexibilitat	29
3.2.2.3.	Temperatura dels polímers	29
3.2.2.4.	Pes molecular dels polímers	32
3.2.2.5.	Grau de polimerització	33
3.2.3.	Classificacions de polímers <sup>[41], [46], [47], [48], [49]</sup>	33
3.2.3.1.	Segons la procedència	34
3.2.3.2.	En funció de les característiques	34
3.2.3.3.	En funció dels monòmers	34
3.2.3.4.	En funció de la composició	35
3.2.3.5.	Segons la forma de les molècules polimèriques	36
3.2.3.6.	En funció de les propietats respecte la temperatura	36
3.2.4.	Polimerització vinílica <sup>[37], [40], [41], [50], [51]</sup>	37
3.2.4.1.	Iniciadors	37
3.2.4.2.	Mecanisme de polimerització en cadena de radicals lliures	40
3.2.4.2.1.	Iniciació	40
3.2.4.2.2.	Propagació	40
3.2.4.2.3.	Finalització	41
3.2.4.2.4.	Fenòmens que afecten a la polimerització	42
<b>3.3.</b>	<b>POLIMERITZACIÓ EN EMULSIÓ AQUOSA</b> <sup>[52]</sup>	<b>43</b>
3.3.1.	Composició d'una polimerització en emulsió <sup>[37], [53]</sup>	44
3.3.2.	Mecanisme de la polimerització en emulsió <sup>[37], [52], [54], [55], [56], [57], [58]</sup>	46
3.3.3.	Factors a considerar en la polimerització en emulsió <sup>[37], [40], [58], [77]</sup>	50
<b>3.4.</b>	<b>PROCESSOS DE POLIMERITZACIÓ</b> <sup>[37], [58]</sup>	<b>51</b>
3.4.1.	Shots	51
3.4.2.	Feeding	52
3.4.3.	Variabls del procés de polimerització en emulsió <sup>[37], [43], [58]</sup>	54
3.4.3.1.	Agitació	54
3.4.3.2.	Temperatura	55
3.4.3.3.	pH	55
3.4.3.4.	Velocitat de dosificació del monòmer	55



<b>4. LES RESINES I L'ACABAT DE LA PELL</b>	<b>59</b>
<b>4.1. PROCESSAT I ACABAT DE LA PELL</b> <sup>[59] [80]</sup>	<b>59</b>
4.1.1. <b>Substàncies reticulants per l'acabat de la pell</b>	<b>61</b>
4.1.1.1. Poliaziridines	62
4.1.1.2. Poliisocianats	63
4.1.1.3. Epoxi	64
4.1.1.4. Policarbodiimides	65
<b>4.2. RESINES ACRÍLIQUES</b> <sup>[60], [61]</sup>	<b>65</b>
4.2.1. <b>Resines acríliques funcionalitzades amb grups carboxílics</b> <sup>[37], [43]</sup>	<b>66</b>
4.2.1.1. Aplicacions <sup>[37], [53], [58]</sup>	67
4.2.2. <b>Resines acríliques funcionalitzades amb grups epoxi</b> <sup>[21], [37], [62], [64]</sup>	<b>67</b>
4.2.2.1. Reactivitat dels compostos epoxi	68
4.2.3. <b>Resines acríliques funcionalitzades amb grups amínics</b> <sup>[67], [68], [69], [70], [71], [72], [79]</sup>	<b>69</b>
4.2.3.1. Reactivitat dels compostos amínics	71
<b>5. SISTEMA BICOMPONENT: GRUPS EPOXI COMBINATS AMB GRUPS CARBOXÍLICS I AMÍNICS, RESPECTIVAMENT</b> <sup>[64]</sup>	<b>75</b>
5.1. <b>Grups epoxi combinats amb grups carboxílics</b> <sup>[81], [82]</sup>	<b>75</b>
5.2. <b>Grups epoxi combinats amb grups amínics</b> <sup>[74], [75], [76], [78]</sup>	<b>77</b>
<b>6. PRODUCTES I APARELLS UTILITZATS</b>	<b>85</b>
6.1. <b>PRODUCTES</b>	<b>85</b>
6.2. <b>MATERIAL I APARELLS</b>	<b>86</b>
<b>7. EINA D'ANÀLISI ESTADÍSTIC: STATGRAPHICS</b> <sup>[65]</sup>	<b>91</b>
<b>8. PREPARACIÓ DE LA MATÈRIA PRIMERA I CARACTERÍSTIQUES DEL PRODUCTE FINAL AL QUE VA DESTINADA</b> <sup>[59], [66]</sup>	<b>97</b>
<b>9. SÍNTESI DE COPOLÍMERS ACRÍLICS</b>	<b>103</b>
9.1. <b>INTRODUCCIÓ</b>	<b>103</b>
9.1.1. Desenvolupament de les síntesis	103
9.1.2. Resolució dels càlculs	105
9.2. <b>RESINES ACRÍLIQUES AMB GRUPS CARBOXÍLICS</b>	<b>107</b>
9.2.1. Introducció	107
9.2.2. Desenvolupament de les síntesis	108
9.2.3. Resultats obtinguts	108
9.2.3.1. Resultats dels assajos de la resina	108
9.2.3.2. Resultats dels assajos del film	109
9.2.3.3. Resultats dels assajos de la pell amb top de resina	110
9.2.4. Anàlisi de resultats	110



<b>9.2.5.</b>	<b>Conclusions</b>	<b>112</b>
<b>9.3.</b>	<b>RESINES ACRÍLIQUES AMB GRUPS EPOXI</b>	<b>112</b>
9.3.1.	Introducció	112
9.3.2.	Desenvolupament de les síntesis	113
9.3.3.	Resultats obtinguts	113
9.3.3.1.	<i>Resultats dels assajos de la resina</i>	113
9.3.3.2.	<i>Resultats dels assajos del film</i>	114
9.3.3.3.	<i>Resultats dels assajos de la pell amb top de resina</i>	114
9.3.4.	Anàlisi de resultats	115
9.3.5.	Conclusions	116
<b>9.4.</b>	<b>RESINES ACRÍLIQUES AMB GRUPS AMÍNICS</b>	<b>116</b>
9.4.1.	Introducció	116
9.4.2.	Desenvolupament de les síntesis	117
9.4.3.	Resultats obtinguts	117
9.4.3.1.	<i>Resultats dels assajos de la resina</i>	117
9.4.3.2.	<i>Resultats dels assajos del film</i>	117
9.4.3.3.	<i>Resultats dels assajos de la pell amb top de resina</i>	118
9.4.4.	Anàlisi de resultats	118
9.4.5.	Conclusions	119
<b>10.</b>	<b>SÍNTESI I ANÀLISI DE LA RESINA ÒPTIMA DE CADA GRUP</b>	<b>123</b>
<b>10.1.</b>	<b>RESULTATS OBTINGUTS</b>	<b>123</b>
<b>10.2.</b>	<b>CÀLCUL DE LA T<sub>g</sub></b>	<b>126</b>
<b>10.3.</b>	<b>CONCLUSIONS</b>	<b>126</b>
<b>11.</b>	<b>BARREGES DE RESINES – RETICULACIONS</b>	<b>129</b>
<b>11.1.</b>	<b>CÀLCUL I PREPARACIÓ DE LES BARREGES DE RESINES</b>	<b>129</b>
11.1.1.	Ajust estequiomètric de les barreges	129
<b>11.2.</b>	<b>RESINES ACRÍLIQUES EPOXI AMB RESINES ACRÍLIQUES CARBOXÍLIQUES</b>	<b>131</b>
11.2.1.	Resultats dels assajos de la pell amb top reticulat	131
11.2.1.1.	<i>Resultats de les propietats analitzades</i>	132
11.2.1.1.1.	<i>Brillantor</i>	133
11.2.1.1.2.	<i>Flexió en sec</i>	135
11.2.1.1.3.	<i>Flexió en humit</i>	137
11.2.1.1.4.	<i>Distensió de flor</i>	139
11.2.1.1.5.	<i>Frecs en sec 500</i>	140
11.2.1.1.6.	<i>Frecs en humit 50</i>	142
11.2.1.1.7.	<i>Tacking</i>	144
11.2.1.1.8.	<i>Permeabilitat al vapor d'aigua</i>	146
11.2.1.1.9.	<i>Resistència a la gota d'aigua</i>	148
11.2.1.2.	<i>Taula resum dels valors òptims i conclusions</i>	150
11.2.1.3.	<i>Anàlisi de la resina EPOXI - CARBOXÍLICA seleccionada i resultats</i>	150
11.2.1.4.	<i>Comparativa entre els resultats de les resines òptimes i el GERIC <sup>[66]</sup></i>	151



<b>11.3.</b>	<b>RESINES ACRÍLIQUES EPOXI AMB RESINES ACRÍLIQUES AMÍNIQUES</b>	<b>152</b>
<b>11.3.1.</b>	<b>Resultats dels assajos de la pell amb top reticulat</b>	<b>152</b>
11.3.1.1.	Resultats de les propietats analitzades	152
11.3.1.1.1.	Brillantor	153
11.3.1.1.2.	Flexió en sec	155
11.3.1.1.3.	Flexió en humit	157
11.3.1.1.4.	Distensió de flor	159
11.3.1.1.5.	Frecs en sec 500	159
11.3.1.1.6.	Frecs en humit 50	160
11.3.1.1.7.	Tacking	162
11.3.1.1.8.	Permeabilitat al vapor d'aigua	164
11.3.1.1.9.	Resistència a la gota d'aigua	166
11.3.1.2.	Taula resum dels valors òptims i conclusions	168
11.3.1.3.	Anàlisi de la resina EPOXI - AMÍNICA seleccionada i resultats	169
11.3.1.4.	Comparativa entre els resultats de les resines òptimes i el GERIC <sup>[66]</sup>	170
<b>11.4.</b>	<b>RESUM DE RESULTATS I CONCLUSIONS</b>	<b>171</b>
<b>12.</b>	<b>RESUM I CONCLUSIONS</b>	<b>175</b>
<b>13.</b>	<b>RECOMANACIONS</b>	<b>179</b>
<b>14.</b>	<b>GLOSSARI</b>	<b>183</b>
<b>15.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>189</b>
<b>16.</b>	<b>ÍNDIX DE FIGURES, GRÀFICS I TAULES</b>	<b>197</b>



Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*

## ***Apartat 1* ▶ ESTAT DE L'ART**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 1. ESTAT DE L'ART

Els polímers en emulsió han experimentat un gran desenvolupament durant els últims 30 anys. L'elevada diversificació d'aquests productes, i el seu ampli ventall d'aplicació (adhesius, pintures, recobriments de paper, sector tèxtil, i un llarg etc.), han provocat un augment considerable de la demanda, obligant a utilitzar reactors cada vegada més grans en el procés de fabricació, i a la vegada, buscant noves tècniques de producció alternatives que permetin augmentar-la <sup>[10]</sup>.

En aquest cas, s'estudia l'aplicació de les resines acríliques per l'acabat de la pell, concretament, pel top d'una pell destinada a empenya de calçat. El producte estrella de les primeres formulacions de top eren les laques de nitrocel·lulosa en fase solvent. Degut als problemes ambientals i de salut (compostos orgànics volàtils, VOCs) que suposen els productes dissolvents, es van desenvolupar les laques de nitrocel·lulosa en emulsió aquosa. Tot i així, la substitució de les primeres no era del tot clara ja que les laques en emulsió no eren capaces de conferir les mateixes prestacions a l'acabat de la pell, que les laques nitrocel·lulòsiques en fase solvent. En aquesta etapa, on les laques en emulsió aquosa acabaven de néixer, només el 20% dels productes que s'utilitzaven per tops eren en emulsió aquosa; mentre que el 80% restant, el componien els productes de base solvent <sup>[15]</sup>.

Aquest conjunt de fets va potenciar l'estudi dels productes d'acabat en emulsió aquosa, i va ser entre els anys 70 i 80 que es van iniciar els estudis de les resines acríliques en emulsió aquosa. Tal i com havia passat amb les laques, aquest tipus de resines no aconseguien un acabat amb les mateixes propietats que un acabat formulat amb productes solvents.

Els estudis posteriors, doncs, van anar encaminats cap a les resines acríliques reticulables, i també van aparèixer els poliuretans aquosos per a tops, que a la vegada que preservaven el medi ambient, fins i tot aconseguien millors propietats que les resines acríliques reticulables.

Des del punt de vista econòmic, les resines acríliques suposen un cost inferior que els poliuretans. Per aquest motiu, els estudis han centrat els esforços en l'obtenció de resines acríliques d'altres prestacions, que poguessin ser assimilables a les que s'aconseguien amb els poliuretans. En aquest punt, va néixer el nou concepte de resines acríliques: resines acríliques autoreticulables (self-crosslinking). Aquest concepte ha obert un nou camí en el que s'han desenvolupat grans avenços, que han permès la utilització de tops basats en resines acríliques en emulsió aquosa capaces de proporcionar un acabat amb bones prestacions.



El que pretén el present estudi és obrir una nova via d'investigació basada en els sistemes de dos components (combinació de resines). Es volen arribar a demostrar els avantatges següents:

- Per una banda, que els reticulants (contaminants pel medi ambient i la salut) poden arribar a ser prescindibles ja que les resines acríliques són capaces de reticular entre elles si es combinen unes amb altres.
- L'altra avantatge que es proposa és que el fet d'utilitzar només autoreticulables limita molt més les possibilitats enfront la possible combinació de resines, que permet una millor optimització dels resultats degut a la major diversitat de productes possibles.

Aquest sistema bicomponent també es podria aplicar a poliuretans aquosos, però s'han seleccionat les resines acríliques per raons econòmiques ja que el seu cost és inferior als poliuretans, i perquè un percentatge elevat de compostos de poliuretà que existeixen actualment en el mercat, no estan absents de VOCs, com sí ho estan les resines acríliques.

Pel que fa a la bibliografia respecte al tema que es tracta en aquesta Tesi, existeixen diversos articles i patents relacionats, però cap que tingui exactament el mateix objectiu aquí plantejat.

El primer article que s'ha trobat relacionat amb el tema data del 1977 <sup>[1]</sup>, època en la que es començaven a introduir i estudiar els polímers en emulsió aquosa per a l'acabat del cuir. L'any 1979, es va dur a terme la XXVIII assemblea nacional de l'associació química espanyola de la indústria del cuir a Sevilla (AQEIC) <sup>[2]</sup>, on es van posar sobre la taula i a l'abast dels presents molta teoria de la investigada fins llavors, referent als tops aquosos per acabats del cuir. A partir d'aquí hi ha diversos autors que escriuen sobre els acabats acrílics en emulsió aquosa <sup>[3], [4]</sup>, i en els anys propers als 90, comencen aparèixer publicacions que tracten els polímers reticulats <sup>[5]</sup>.

Al 1997, es va realitzar una altra assemblea nacional de l'associació química espanyola del cuir (la XLVI) <sup>[6]</sup>, a Portugal. En aquesta, Tomkin M.R. <sup>[6]</sup> expressava els resultats de les seves investigacions respecte els acabats lliures de dissolvents, és a dir, avantatges dels acabats amb productes aquosos, així com els problemes que poden provocar els que contenen productes solvents. Les publicacions que s'han trobat dels anys posteriors, estan relacionades amb la química de les resines acríliques funcionalitzades amb algun grup químic, com és el grup carboxílic (1999, <sup>[7]</sup>); alguna altra explica com es transfereixen els radicals en la copolimerització del metil metacrilat amb el butil acrilat (2001, <sup>[8]</sup>), que són dels monòmers treballats; Ramana Reddy, al 2002 va publicar un estudi sobre la copolimerització en emulsió del metil acrilat, metil metacrilat, i acrilonitril <sup>[9]</sup>; i també es va publicar un article a la *Revista Iberoamericana de Polímeros*, en el que l'autor explica molt bé la teoria de la polimerització continua en emulsió de copolímers <sup>[10]</sup>.





Al 2006, ja hi ha alguns articles que tracten el desenvolupament de copolímers amb la combinació de grups epoxi <sup>[13]</sup>, uns grups que al ser diferents en quant a estructura química, hi havia com un respecte a treballar-hi, i s'ha pogut comprovar que donen molt bons resultats (individualment). També es disposa d'un article de l'any 2007 que tracta la modificació de la pell mitjançant l'aplicació d'un copolímer en emulsió <sup>[14]</sup>. Al 2005 *The Journal of the American Leather Chemists Association* (JALCA) publicava un article sobre la utilització de tops formulats amb resines acríliques en emulsió aquosa per a l'acabat del cuir destinat a tapisseria d'automòbil <sup>[11]</sup>; un producte que una vegada acabat, ha de passar unes especificacions considerablement exigents, de tal manera que l'acabat ha de ser d'elevades prestacions. Més endavant, el *boletín técnico de la Asociación Química Española del Cuero* (AQEIC), va publicar un article referent a l'acabat del cuir amb polímers carbonil funcionals <sup>[12]</sup>; publicació que representa una de les que més s'assimila a l'objectiu general d'aquest treball.

S'ha trobat un article que tracta la síntesis d'un copolímer àlcali soluble i la seva aplicació a la pell <sup>[15]</sup>. Aquest pertany a una investigadora xinesa. Cal dir que s'han trobat molts articles relacionats amb el tema objecte d'aquest treball en xinès, i tot i que llegint l'"abstract" semblava que podien interessar, no s'han inclòs en l'estat de l'art degut a que només es trobaven escrits en xinès.

Pel que fa referència a articles que han inspirat aquest estudi, a continuació s'adjunten els títols de 6 publicacions que es van fer al JSLTC durant l'any 2010:

- Cross-linked polymers for aqueous finishing. Binders cross-linked with polyaziridine. Part I: behaviour of polyurethane <sup>[16]</sup>.
- Nubuck finishing with water-based carbonyl-functional polymers <sup>[17]</sup>.
- Cross-linked polymers for aqueous finishing. Binders cross-linked with polyaziridine. Part II: behaviour of acrylic binders <sup>[18]</sup>.
- Binders cross-linked with polyaziridine. Study of cross-linked polymers for aqueous finishing. Part III: influence of a cationic pre-bottom <sup>[19]</sup>.
- Aqueous finishing with polyisocyanate cross-linked binders <sup>[20]</sup>.
- Epoxy resin cross-linked binders in aqueous finishing <sup>[21]</sup>.

En relació a articles més actuals, publicats durant els anys 2012 i 2013, degut a que com ja s'ha comentat, el cas que ocupa aquest estudi es presenta com a novetat, no hi ha bibliografia concreta i detallada estrictament relacionada. Tanmateix, hi ha autors que han estudiat les influències que poden tenir els grups carboxílics <sup>[81], [82]</sup> i els grups amínics <sup>[78]</sup> sobre els epoxi en altres aplicacions, principalment en la indústria dels recobriments.



Si a més de fer cerca d'articles, publicacions i papers, es busquen patents, és confirma l'evolució dels acabats cap a solucions aquoses enlloc de solvents. A continuació, s'inclou una taula que recull l'any i el títol de les patents que ha estat interessant tenir en compte, tant per l'estat de l'art, com per veure quins productes hi havia patentats fins a l'actualitat que estiguessin relacionats amb el tema objecte d'aquest treball. Les patents recollides han estat seleccionades d'entre un nombre elevat de patents, i s'han triat les que tenien una relació més estreta amb el tema tractat en aquest treball.

Nom de la patent	ANY
Acrylic polymer emulsions <sup>[22]</sup>	1969
Acrylic resins containing epoxy functionality <sup>[23]</sup>	1974
Emulsion copolymers of acrolein and their use in treating leather <sup>[24]</sup>	1975
Aqueous acrylate silane crosslinker adhesive dispersion composition <sup>[25]</sup>	1977
Acrylic copolymer coatings <sup>[26]</sup>	1979
Method for coating leather <sup>[27]</sup>	1998
Leather coating binder and coated leather having good embossability and wet-flex endurance <sup>[28]</sup>	2001
Leather coating composition <sup>[29]</sup>	2002
Aqueous coating compositions <sup>[30]</sup>	2003
Top coating composition for leather <sup>[31]</sup>	2004
Acrylic resin composition <sup>[32]</sup>	2005
Method of producing acrylic copolymer <sup>[33]</sup>	2007

Taula 1. Patents relacionades amb el treball



Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*

## ***Apartat 2*** ▶▶ **OBJECTIUS**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 2. OBJECTIUS

L'objectiu general d'aquest estudi és l'**obtenció de 3 copolímers acrílics, amb grups carboxílics, epoxi i amínics, per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell destinada a empenya de calçat**. Una vegada obtinguts els copolímers, es preveu fer múltiples combinacions entre ells, per tal de millorar les prestacions del top aplicat sobre la pell. **La idea és que aquestes resines siguin capaces de reaccionar entre elles, actuant com a autoreticulants**, evitant així, l'ús de reticulants externs com la poliaziridina, isocianats etc. que són perjudicials pel medi i per la salut de les persones que hi treballen. Cal tenir en consideració aquest darrer punt, ja que el fet d'assolir l'objectiu d'aquesta tesi, comporta una millora substancial de l'impacte ambiental i, a la vegada, afavoreix la seguretat del treballador.

Aquesta Tesi consta, doncs, d'un primer bloc de síntesis de resines funcionalitzades amb grups carboxílics, un segon bloc amb grups epoxi, i un tercer amb grups amínics. De cada síntesi, s'ha seleccionat la resina òptima, mitjançant l'estudi dels resultats obtinguts una vegada aplicada a la pell. Ja escollides les resines òptimes, s'han dut a terme combinacions físiques de dos components (epoxi + carboxílic, i epoxi + amínic) i s'han aplicat a la pell. D'aquesta manera, s'ha arribat a l'objectiu principal d'aquest estudi que consisteix en millorar les prestacions finals de l'acabat, a partir de la reticulació espontània entre les parelles de resines sintetitzades, evitant la utilització de reticulants externs, que com comentat, són uns compostos perjudicials tant pel medi ambient com per a les persones.

Els resultats de cada bloc han estat analitzats amb un programa informàtic d'anàlisi estadístic (Statgraphics), per tal de dur a terme el nombre de barreges necessàries per a obtenir uns resultats concloents, i a la vegada, poder realitzar l'anàlisi d'optimització dels resultats obtinguts. Així doncs, amb l'ajuda d'aquest programa, s'ha pogut trobar, en cada cas, la combinació de monòmers que optimitza els resultats.



**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



Aroha Frías Álvarez

Juny 2014

# PART TEÒRICA

## ***Apartat 3*** ► **INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA**

## **POLIMÈRICA**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*







### 3. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA POLIMÈRICA

#### 3.1. QUÍMICA POLIMÈRICA <sup>[34], [35], [36]</sup>

La química dels polímers és una ciència multidisciplinària que tracta les síntesis químiques i les propietats químiques d'aquests.

La paraula *polímer* deriva del grec *poli* i *mers*, que volen dir “molt” i “parts”, respectivament. Alguns científics prefereixen utilitzar el terme *macromolècula* o *molècula gran* enlloc de polímer. Tots els polímers, naturals (*biopolímers*) i sintètics, es regeixen pels mateixos principis. Les diferències entre polímers (incloent plàstics, fibres, i elastòmers o cautxú) venen determinades, principalment, per les forces inter i intramoleculars, i pels grups funcionals presents.

S'anomena *polímer* o *macromolècula* al compost format per la unió de petites molècules anomenades *monòmers*, mitjançant una reacció de *polimerització*. Així, un polímer acrílic tindrà la base formada per monòmers acrílics.

Les característiques dels polímers són:

- Tenen un pes molecular elevat.
- Estan formats per monòmers<sup>1</sup>.
- La seva síntesi comporta un seguit de passos (formació d'enllaços) que impliquen una extensió de la cadena.
- Normalment són polidispersos, és a dir, que en una mateixa mostra coexisteixen polímers amb una composició química igual però amb cadenes de diferent tamany.
- Poden contenir zones cristal·lines (molècules ordenades) i zones amorfes (molècules desordenades).

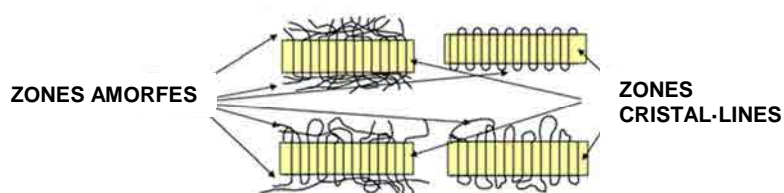


Figura 1. Representació gràfica de les zones amorfes i cristal·lines d'un polímer

<sup>1</sup> Monòmers: unitats repetitives de pes molecular baix.

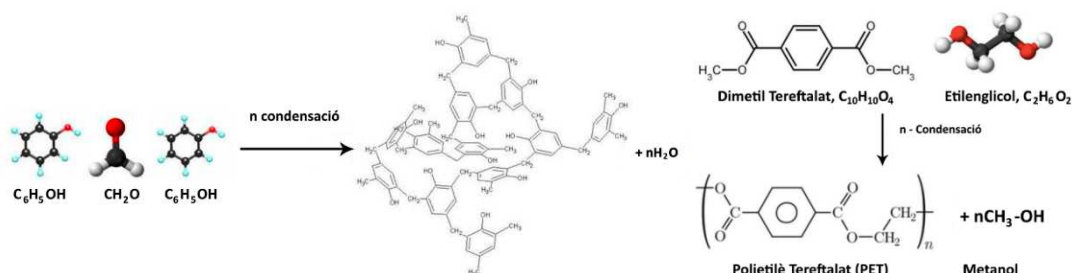


## 3.2. POLIMERS <sup>[73]</sup>

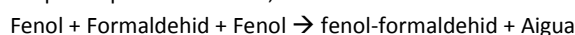
### 3.2.1. Tipus de reaccions de polimerització <sup>[37], [38], [39]</sup>

Hi ha dos tipus de reaccions de polimerització: de policondensació i de poliaddició o creixement en cadena.

La *policondensació* és una reacció de polimerització que consisteix en la formació de cadenes per condensació mitjançant reaccions de grups funcionals diferents. Es tracta de dos compostos orgànics que reaccionen químicament, per tal de formar-ne un altre amb un pes molecular més elevat. És un tipus de reacció que pot donar polímers lineals quan la funcionalitat és 2, i polímers ramificats quan la funcionalitat és superior a 2. La composició del polímer resultant és diferent a la dels monòmers, i el pes molecular depèn dels grups funcionals i del temps de reacció (a més temps, més pes). En aquest tipus de polimerització, hi ha una part de la molècula de monòmer que es perd, tan bon punt el monòmer passa a formar part del polímer. La policondensació dóna lloc a subproductes en forma de molècules estables (exemple: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>OH...).



**Figura 2.** Exemple de policondensació; formació del fenol-formaldehid i del PET:



Als polímers resultat de la polimerització per condensació se'ls anomena policondensats (polièsters, poliamides, resines fenòliques, etc.).

La *poliaddició* és una reacció que també es produeix entre molècules amb grups funcionals diferents, però en aquest cas no hi ha condensació, i per tant no es perd cap molècula. Aquesta *polimerització d'addició o creixement en cadena*, és la reacció utilitzada en el desenvolupament de les síntesis objecte d'aquest projecte, i en la qual un iniciador s'encarrega d'iniciar la reacció separant la unió de doble carboni dels monòmers. Així doncs, uns monòmers s'uneixen als altres degut als electrons lliures. El monòmer va desapareixent, i s'obté un polímer amb un pes final que no depèn del temps de reacció, sinó de la quantitat de monòmer. Aquestes reaccions es produeixen en monòmers amb dobles enllaços.



Aquest és un dels motius (entre altres) que justifica el fet de que la síntesi de les resines s'hagi dut a terme a través d'aquesta polimerització i no d'una altra; ja que es treballa amb resines acríliques que tenen el doble enllaç del grup acril. Afegir que la reacció d'addició es desenvolupa en tres fases (iniciació, propagació i finalització), i a partir del mecanisme conegut com a radicals lliures.

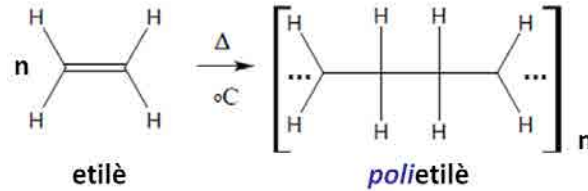


Figura 3. Exemple de poliaddició, formació del Polietilè

Als polímers resultat de la poliaddició se'ls anomena poliadductes (polietilens, polibutadiens, poliuretans, etc.).

### 3.2.2. Propietats dels polímers <sup>[37], [40], [41], [42], [43], [44], [45], [46]</sup>

A continuació, s'explicaran algunes de les propietats principals dels polímers.

#### 3.2.2.1. Distribució en l'espai

Les propietats dels polímers depenen de la seva estructura i constitució química. L'estructura global ve definida per la configuració i la conformació.

- Configuració (també coneguda com a *tacticitat* o *conformació esteàrica*): es refereix a l'estructura química permanent d'un polímer, i ve definida pel tipus de polimerització. La configuració és, per tant, responsable de les diferents propietats que pot presentar un polímer. En funció de la configuració que presentin els polímers, aquests poden ser:

- *Atàctics*: polímers en els que hi ha una distribució aleatòria dels radicals a cada costat de la cadena.

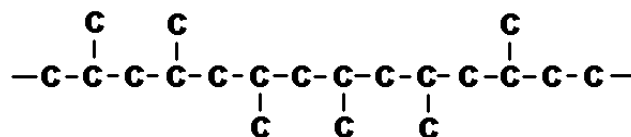


Figura 4. Atacticitat

- *Isotàctics*: polímers en que tots els radicals es troben al mateix costat de la cadena principal.





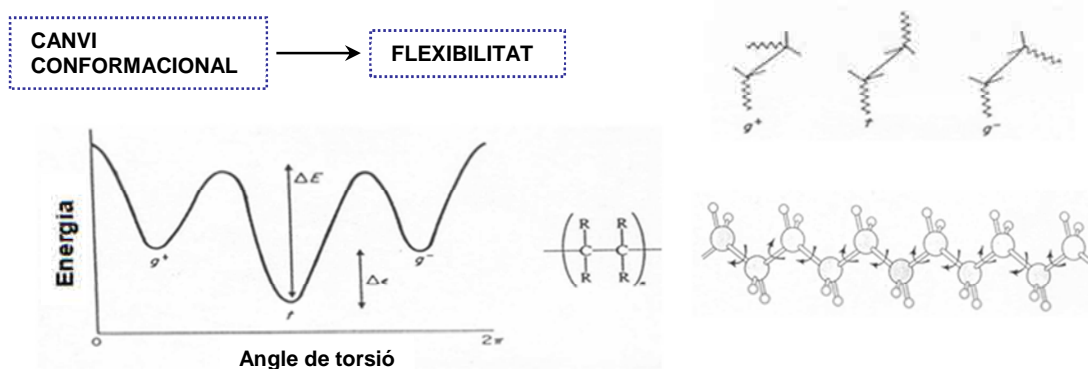
enllaç covalent. Aquests tenen lloc a temperatures normals, i són els responsables de la majoria dels fenòmens que s'associen als canvis en les propietats físiques macroscòpiques com: el punt de fusió, la transició vítria, la presència o no de cristall, l'elasticitat del material, l'increment de la viscositat d'una dissolució polimèrica, etc.

No totes les conformacions que pot adoptar una cadena són de la mateixa energia, es poden considerar dos límits:

- o *Cadena rígida*: la presenten certs estats de polímers biològics que adopten una conformació definida, estabilitzada per diverses causes com: ponts d'hidrogen, fortes interaccions electrostàtiques, etc.
- o *Cadell estadístic*: el presenten els polímers en dissolució i en els seus estats sòlid-amorf i fos.

### 3.2.2.2. Flexibilitat

La flexibilitat està relacionada amb la capacitat que tenen els grups per girar alhora. Aquesta capacitat depèn dels grups (n'hi ha que impedeixen la flexibilitat), i de la temperatura (com més alta sigui la temperatura, més facilitat de girar).



Gràfic 1. Variació de l'angle de torsió d'un polímer, respecte l'augment d'energia

### 3.2.2.3. Temperatura dels polímers

Quan es parla de polímers, cal distingir entre dues temperatures:

- *Temperatura cristal·lina o de fusió ( $T_f$  ó  $T_m$ )*: és una temperatura de primer ordre. És aquella en la que el polímer passa d'estat sòlid o semisòlid a líquid (per sòlids cristal·lins). Existeixen productes com els plastificants, que ajuden a que l'estructura sigui menys cristal·lina.

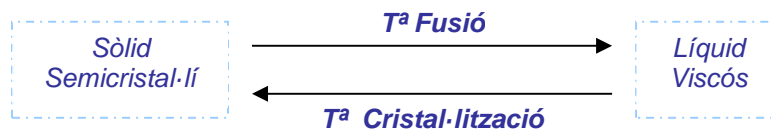
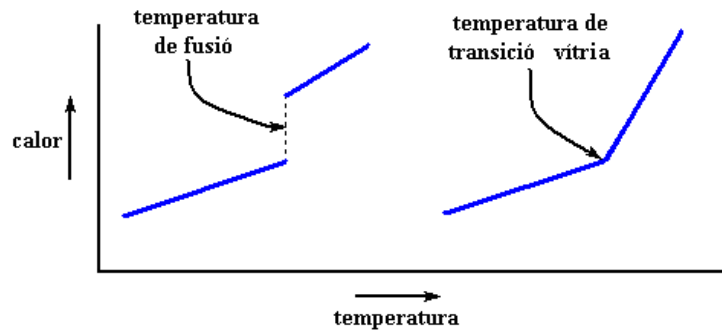


Figura 8. Diferència entre temperatura de fusió i cristal·lització

- Temperatura de transició vítria ( $T_g$ ):** es dona en vidres, polímers i altres materials inorgànics amorfs. En aquesta temperatura el polímer deixa de ser rígid i passa a ser flexible. Per sobre de la  $T_g$ , els enllaços secundaris de les molècules són més febles que el moviment tèrmic de les mateixes, per aquest motiu el polímer es torna flexible. Així doncs, a temperatures inferiors a la  $T_g$ , el polímer es comporta com un vidre. És un comportament específic dels polímers termoplàstics<sup>2</sup> i no passa amb els termostables<sup>3</sup>.



Gràfic 2. Representació gràfica de la calor envers la temperatura en el cas d'un polímer cristal·lí (esquerra) i en el cas d'un polímer amorf (dreta)

A continuació, s'adjunta una figura (Figura 9) en la que s'observa clarament que a mesura que augmenta la llargada de la cadena, disminueix la temperatura de transició vítria dels polímers:

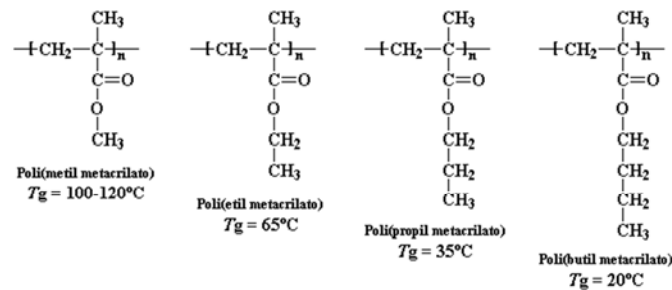


Figura 9. Exemples de monòmers amb la corresponent temperatura de transició vítria

<sup>2</sup> **Termoplàstics:** plàstics rígids a temperatura ambient. Si la temperatura augmenta es tornen tous i mal·leables, i al refredar-se tornen a la seva forma inicial.

<sup>3</sup> **Termostables:** plàstics que es deformen amb l'increment de temperatura i que no tornen mai a la seva forma original.



Monomer	Chemical Formula	T <sub>g</sub> °C of Homopolymer
Acrylonitrile	CH <sub>2</sub> =CH-CN	97
Acrylic acid	CH <sub>2</sub> =CH-COOH	106
Methyl acrylate	CH <sub>2</sub> =CH-COOCH <sub>3</sub>	10
Ethyl acrylate	CH <sub>2</sub> =CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-24
Butyl acrylate	CH <sub>2</sub> =CH-COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-54
2 ethyl hexyl acrylate	CH <sub>2</sub> =CH-COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-70
Methoxyethyl acrylate	CH <sub>2</sub> =CH-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-33
Dimethylamino acrylate	CH <sub>2</sub> =CH-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-38
Methacrylic acid	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COOH	228
Methyl methacrylate	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>3</sub>	105
Ethyl methacrylate	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65
Butyl methacrylate	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	20
Isobutyl methacrylate	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COO-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>	53
2-ethyl hexyl methacrylate	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-10

Monomer	Chemical Formula	T <sub>g</sub> °C of Homopolymer
Lauryl methacrylate	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COOC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> n=8-18	-65
Stearic methacrylate	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COOC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> n=16-20	-100
Dimethyl amino methacrylate	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> n=16-20	19
Allyl methacrylate	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	45
2 Hydroxy ethyl acrylate	CH <sub>2</sub> =CH-COOCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	-85
2 Hydroxy propyl acrylate	CH <sub>2</sub> =CH-COO-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>3</sub>	-93
2 Hydroxy ethyl methacrylate	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	55
2 Hydroxy propyl methacrylate	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COO-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>3</sub>	73
Acrylamide	CH <sub>2</sub> =CH-CO-NH <sub>2</sub>	165
Methacrylamide	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-CO-NH <sub>2</sub>	-
Glycidyl acrylate	CH <sub>2</sub> =CH-COO-CH <sub>2</sub> -CH(O)-CH <sub>2</sub>	-
*Styrene	CH <sub>2</sub> =CH-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	100

Taula 2. Recull de Temperatures de transició de diversos monòmers

Els factors que influeixen a la T<sub>g</sub> són:

- Si augmenta el **pes molecular**, disminueix la mobilitat, i per tant augmenta la T<sub>g</sub>.
- Si augmenta la **flexibilitat**, augmenta la mobilitat de les cadenes, disminueix l'energia conformacional i augmenta l'entropia, per tant, disminueix la T<sub>g</sub>.
- Si augmenta la **simetria**, disminueix el moment dipolar, i disminueix la T<sub>g</sub>.
- Si augmenten les **interaccions intermoleculares**, augmentarà l'energia necessària per poder moure's, i per tant, la T<sub>g</sub> augmentarà.



### 3.2.2.4. Pes molecular dels polímers

S'anomena pes molecular mig d'un polímer al producte del nombre d'unitats de repetició pel pes molecular de les diferents unitats.

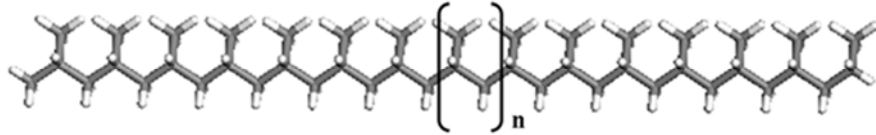


Figura 10. Unitat de repetició (monòmer) dins de la cadena de polímer

El pes molecular de l'etilè, per exemple  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , seria 28; mentre que el pes del polietilè de 1000 unitats seria 28000. Però no sempre els polímers estan formats per una sola unitat estructural.

Es poden distingir dos tipus diferents de pes molecular mig:

- Pes molecular mig en número ( $\bar{M}_n$ ): la majoria de propietats termodinàmiques estan relacionades amb el número de partícules, i per tant, depenen d'aquest tipus de pes molecular. Es calcula segons:

$$\bar{M}_n = \sum n_i M_i = \frac{W}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad \text{on}$$

$n_i$  = fracció numèrica de cadenes de longitud  $i$

$N_i$  = número de cadenes de longitud  $i$

$W$  = pes total mostra

$M_i$  = pes molecular de la cadena de longitud  $i$

- Pes molecular mig en pes ( $\bar{M}_w$ ): d'aquest en depenen moltes propietats, però sobretot la viscositat. Es calcula segons:

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad \text{on}$$

$w_i$  = fracció massica de les cadenes de longitud  $i$

$W_i = n_i \cdot M_i$





### 3.2.2.5. Grau de polimerització

El grau de polimerització és el nombre de vegades que es repeteix la unitat monomèrica. No és un valor exacte sinó una mitjana que es calcula dividint la mitjana del pes molecular ( $\bar{M}_n$ ) entre el pes de la unitat monomèrica ( $M_o$ ).

El fet de trobar dues maneres d'expressar el pes molecular, fa que el grau de polimerització també es pugui definir de dues maneres diferents:

Grau de polimerització mig en número ( $\bar{X}_n$ ):

$$\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_o}$$

Grau de polimerització mig en pes ( $\bar{X}_w$ ):

$$\bar{X}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_o}$$

El grau de polimerització està directament relacionat amb la tenacitat, que és la resistència que té la cadena. Com més llargues siguin, més elevada serà la seva resistència a la tracció.

### 3.2.3. Classificacions de polímers <sup>[41], [46], [47], [48], [49]</sup>

En aquest treball es tracta de desenvolupar un polímer sintètic (concretament, resina acrílica amb funcionalitats carboxíliques, epoxi i amíniques), polidispers i termoplàstic. Aquestes propietats, que s'explicaran a continuació a partir de diferents classificacions, són les que distingeixen uns polímers dels altres.

#### **Classificació dels polímers segons**

Procedència
Característiques
Monòmers
Composició
Forma de les molècules polimèriques
Propietats respecte la temperatura

**Taula 3.** Tipus de classificacions de polímers



### 3.2.3.1. Segons la procedència

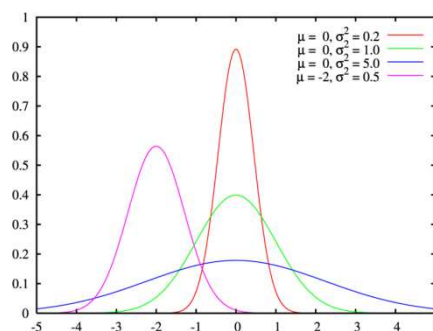
Hi ha tres tipus de polímers en funció del seu procés d'obtenció:

- **Naturals:** són els que provenen directament del regne vegetal o animal (cel·lulosa, midó, proteïnes, cautxú natural, etc.).
- **Artificials o semisintètics:** són el resultat de modificacions de determinats polímers naturals, mitjançant processos químics (nitrocel·lulosa, etc.).
- **Sintètics:** són els que s'obtenen per processos de polimerització, controlats per l'home, a partir de matèries primeres de baix pes molecular (nylon, polietilè, clorur de polivinil (PVC), etc.).

### 3.2.3.2. En funció de les característiques

En funció de les propietats de que disposen, hi ha polímers:

- **Monodispersos:** tenen un pes molecular definit, i no són sintètics. Són naturals o obtinguts per uns processos molt específics.
- **Polidispersos:** estan formats per barreges de pesos moleculars diferents. Són sintètics i el seu pes molecular segueix la *Corba de Gauss*.



Gràfic 3. Distribució normal o de Gauss. La línia verda correspon a la distribució normal estàndard

### 3.2.3.3. En funció dels monòmers

Segons la quantitat de monòmers de que disposi el polímer, es pot distingir entre:

- **Homopolímer:** quan el polímer està format per un únic monòmer.
- **Copolímer o heteropolímer:** si el polímer està constituït per dos o més monòmers diferents.



SEQÜÈNCIES			
Homopolímer	Copolímer alternant	Copolímer a l'atzar	Copolímer de blocs
- AAAA -	- ABABABA -	- AABABAAA -	- AAABBBAAABBB -

Taula 4. Tipus de seqüències que pot desenvolupar un polímer

#### 3.2.3.4. En funció de la composició

Els polímers reben diferents noms en funció de la seva composició. Alguns exemples poden ser:

- Polímers orgànics: es caracteritzen perquè la seva cadena principal està formada, exclusivament per àtoms de carboni.
  
- Polímers orgànics vinílics; n'hi ha de quatre tipus:
  - Poliolefines: formats mitjançant la polimerització d'oleofines, com el polietilè (PE) o polipropilè (PP).
  - Polímers estirènics: que inclouen estirè entre els seus monòmers, com el poliestirè o el cautxú estirè-butadiè.
  - Polímers vinílics halogenats: aquests inclouen àtoms d'halògens (clor, fluor, etc.) a la seva composició, com el policlorur de vinil (PVC) o el politetrafluoretilè (PTFE).
  - Polímers acrílics: que tenen el monòmer acril en la seva cadena, com el polimetilmetacrilat (PMMA).
  
- Polímers orgànics no vinílics: a més del carboni, disposen d'altres àtoms a la cadena principal; com l'oxigen i/o el nitrogen. Aquests poden ser: polièsters, poliamides, poliuretans (PUR), etc.
  
- Polímers inorgànics: polímers que no posseeixen àtoms de carboni en la seva cadena principal. Aquests poden ser, per exemple: basats en sofre com els polisulfurs, basats en silici com la silicona, etc.



### 3.2.3.5. Segons la forma de les molècules polimèriques

En funció de la seva estructura, un polímer pot ser:

<b>LINEAL</b>		La molècula està constituïda per una única cadena de monòmers.
<b>RAMIFICAT</b>		Molècula que consta de cadenes més o menys llargues que emergeixen de manera aleatòria de la cadena principal.
<b>RETICULAR</b>		Polímers ramificats formats a partir de l'enllaç entre àtoms de cadenes diferents.

Taula 5. Tipus de polímer en funció de la forma

### 3.2.3.6. En funció de les propietats respecte la temperatura

Una de les maneres més comuns de classificar els polímers és en funció del seu comportament amb la temperatura. Així doncs, els polímers poden ser:

	TERMOPLÀSTICS	TERMOSTABLES	ELASTÒMERS
Característiques	Plàstics rígids a temperatura ambient. Si la temperatura augmenta es tornen tous i mal-leables. Al refredar-se tornen a la seva forma inicial.	A l'augmentar la temperatura es deformen i no tornen mai a la seva forma original.	Polímers que mostren un comportament elàstic.
	Es fonen amb temperatura.	Es fonen amb temperatura.	No es fonen amb temperatura.
	Solubles.	Insolubles.	Insolubles però s'inflen.
	Estructura lineal o ramificada.	Estructura entrecreuada.	Estructura poc entrecreuada.
	Amorfs o cristal·lins.	Amorfs.	Amorfs.
	S'obtenen sense reacció química; la majoria per addició.	S'obtenen per reacció química; la majoria per poliaddició.	S'obtenen per reacció química.
exemples	PE, PP, PVC, poliamides, polièsters...	Resines epoxi, resines fenol-formaldehid...	Cautxú, polibutandè, poliisoprè...

Taula 6. Tipus de polímers en funció de les propietats respecte la temperatura



### 3.2.4. Polimerització vinílica<sup>[37], [40], [41], [50], [51]</sup>

Es podria dir que el nombre de mètodes de síntesi de polímers és gairebé tan divers com el nombre de polímers. La síntesi de les resines objecte d'aquest treball es desenvolupa per polimerització vinílica (concretament via radical), en sistema aquós, i amb iniciador.

Es tracta del mètode de polimerització més important des del punt de vista comercial, ja que la majoria de plàstics, elastòmers i algunes fibres es fabriquen a través d'aquest.

La polimerització vinílica per radicals lliures és una reacció ràpida que consta de tres etapes: iniciació, propagació i finalització. La formació d'aquests radicals depèn de forces d'elevada energia o de l'existència d'enllaços covalents dèbils.

#### 3.2.4.1. Iniciadors

L'iniciador, tal i com el seu nom indica, és l'encarregat d'iniciar la reacció, i ho fa a través d'una descomposició en radicals. Aquesta *descomposició* es pot desenvolupar *per via química* (reacció oxidació-reducció) o bé, *per via homolítica* (increment de temperatura). Així doncs, els iniciadors es poden dividir en dues categories:

- **Redox o iniciadors químics:** en aquests processos intervenen dues espècies químiques: l'iniciador que és la font de radicals lliures, i el promotor o activador. L'iniciador actua com a oxidant i, per tant, es redueix durant el procés reactiu. El promotor fa de reductor, així doncs, s'oxida durant el procés redox reduint l'iniciador amb la formació de radicals lliures.

Un avantatge d'aquest tipus d'iniciació és que la producció de radicals lliures es dona a una velocitat raonable i en un rang ampli de temperatures, depenent del sistema redox. En alguns casos, la iniciació es pot produir a temperatures moderades de 15-50°C. Això permet treballar en un rang de temperatures de polimerització que no era possible amb la descomposició tèrmica de l'iniciador. Moltes d'aquestes reaccions redox inclouen simultàniament compostos orgànics i inorgànics. En alguns d'aquests sistemes redox té lloc la transferència directa d'electrons entre reductor i oxidant. En altres casos, té lloc la formació d'un complex oxidant-reductor.

Hi ha diferents sistemes d'iniciació redox, com:

- La combinació d'un reductor inorgànic amb un oxidant inorgànic, per exemple  $\text{SO}_3^{-2}$  i  $\text{Fe}^{+2}$ .
- El sistema més típic d'iniciació redox és la combinació d'un persulfat inorgànic amb un agent reductor.

Els iniciadors de persulfat (normalment compostos de sofre amb un grau d'oxidació elevat) es poden combinar amb agents reductors per tal de començar a polimeritzar a temperatures baixes. També s'hi pot introduir un catalitzador com a agregat, per tal d'augmentar la formació de radicals.



Les sals de  $Fe^{+2}$  s'acostumen a utilitzar com a catalitzadors, especialment el sulfat de  $Fe^{+2}$  i les "sals de Mohr" (sulfat ferrós amònic). El ió  $Fe^{+2}$  primer s'oxida, i en una segona etapa es redueix; la seva activitat es regenera a través de la reacció, i com a conseqüència no s'esgota.

INICIADORS	AGENTS REDUCTORS
<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Persulfat Amònic: <math>(NH_4)_2S_2O_8</math></li> <li>❖ Persulfat Sòdic: <math>Na_2S_2O_8</math></li> <li>❖ Persulfat Potàssic: <math>K_2S_2O_8</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Metabisulfid de Sodi: <math>NaHSO_3</math> ó <math>Na_2S_2O_5</math></li> <li>❖ Tiosulfat de Sodi: <math>Na_2S_2O_3</math></li> <li>❖ Sulfit de Sodi: <math>Na_2SO_3</math></li> <li>❖ Hidrometasulfinat sòdic (Bruggolite): <math>Na_2O_5S_2</math></li> </ul>
CATALITZADORS	
<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Sulfat de Ferro (II): <math>FeSO_4 \cdot 7 H_2O</math></li> <li>❖ Sulfat de Ferro (II) amònic: <math>(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O</math></li> <li>❖ Persulfat Amònic: <math>(NH_4)_2S_2O_8</math></li> </ul>	

**Figura 11.** Esquema que exemplifica alguns dels iniciadors, agents reductors i catalitzadors principals que s'utilitzen per a polimeritzar

Cal tenir sempre present la diferència entre catalitzadors i iniciadors. Aquesta és que els iniciadors queden enganxats a la cadena i els catalitzadors no.

- **Dissociatius o iniciadors tèrmics:** treballen per via homolítica. Formen radicals per una simple dissociació de la molècula o ió. La polimerització iniciada d'aquesta manera s'acostuma a anomenar *polimerització iniciada o catalitzada tèrmicament*. Els compostos que poden ser utilitzats com a iniciadors tèrmics són limitats, ja que han de tenir un enllaç amb una energia de dissociació entre 100-170kJ/mol. Els que tinguin més energia de dissociació, dissociaran molt lentament. Només alguns compostos (substàncies amb enllaços O-O, S-S i N-O) tenen aquesta energia de dissociació. No obstant això, només els persulfats són els compostos utilitzats habitualment com a fonts de radicals lliures. Els iniciadors d'aquesta categoria, que tenen una importància rellevant en la polimerització en emulsió, són els persulfats inorgànics com:

Iniciadors	Pes molecular (g)	Solubilitat (g/L H <sub>2</sub> O, 20°C)
Persulfat Amònic (APS): $(NH_4)_2S_2O_8$	228.20	620
Persulfat Sòdic (NaPS): $Na_2S_2O_8$	238.10	545
Persulfat de Potassi (KPS): $K_2S_2O_8$	270.30	50
Peròxid d'Hidrogen : $H_2O_2$	34.02	miscible

**Taula 7.** Recull d'iniciadors i algunes propietats dels mateixos



La velocitat de producció de radicals primaris per homòlisi tèrmica d'un iniciador ( $v_d$ ), ve donada per l'expressió següent:

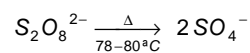
$$v_d = f \cdot 2 \cdot k_d \cdot [I]$$

on  $[I]$  és la concentració d'iniciador i  $f$  és l'eficiència de l'iniciador. L'eficiència de l'iniciador es defineix com la fracció de radicals produïts en la descomposició tèrmica de l'iniciador, que després poden iniciar la polimerització. El valor de  $f$  és inferior a 1, a causa de tota una sèrie de reaccions secundàries, on els radicals lliures no són aprofitats per a iniciar la polimerització. El factor 2 de l'equació anterior correspon a la idea acceptada que en la descomposició tèrmica de l'iniciador es formen dos radicals lliures. A les polimeritzacions radicalàries, la iniciació està formada per dues etapes, a la primera es forma un radical lliure, i en la segona aquest s'addiciona al grup reactiu. En la majoria d'aquestes polimeritzacions, la segona etapa transcorre molt més ràpidament que la primera. Això vol dir que la homòlisi de l'iniciador és l'etapa determinant de la iniciació, i que una vegada formats els radicals lliures de l'iniciador, la reacció d'aquests amb el monòmer o amb el prepolímer és pràcticament instantània. Per tant, la velocitat d'iniciació ( $v_i$ ) serà igual que la velocitat de producció de radicals primaris ( $v_d$ ), i vindrà donada per:

$$\begin{aligned} v_i &= v_d \\ v_i &= f \cdot 2 \cdot k_d \cdot [I] \end{aligned}$$

L'inici de la polimerització vindrà clarament marcat pel tipus i quantitat d'iniciador utilitzat, així com per la temperatura de treball.

En aquest projecte en concret, la reacció de polimerització s'inicia per increment de temperatura. L'augment de temperatura provoca la descomposició en radicals de l'iniciador utilitzat, és a dir, del persulfat amònic (s'anomena *descomposició per via homolítica*). Tot seguit, s'exposa la reacció de descomposició del mateix:



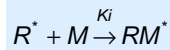
Al treballar les síntesis a partir de la polimerització en emulsió aquosa, es necessita un iniciador soluble en aigua. Alguns exemples d'iniciadors solubles en aigua podrien ser el persulfat, el metabisulfit, etc. En les síntesis realitzades en aquest projecte s'ha utilitzat el persulfat, ja que es tracta d'un iniciador que es descomposa per temperatura. A diferència, el metabisulfit és un reductor, i per aquest motiu s'utilitza en sistemes redox.



### 3.2.4.2. Mecanisme de polimerització en cadena de radicals lliures

#### 3.2.4.2.1. Iniciació

La iniciació d'una cadena de radicals lliures es produeix per l'addició d'un radical lliure ( $R^*$ ), iniciador de la reacció, a una molècula de vinil. A vegades, s'utilitza el terme *catalitzador* per a referir-se al radical lliure que acompanya a totes les espècies de polimerització.



$$R_i = \frac{d[MR^*]}{dt} = k_i \cdot [R^*] \cdot [M]$$

on

$R_i$  = velocitat d'iniciació

$R$  = radical lliure

$M$  = monòmer

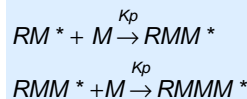
$RM^*$  = nou radical lliure

Aquesta etapa requereix la formació de radicals lliures reactius que es puguin addicionar al monòmer durant l'etapa de propagació. Els radicals lliures ( $R^*$ ) es poden generar per descomposició de l'iniciador (I).



#### 3.2.4.2.2. Propagació

És una reacció que es produeix mitjançant l'addició d'un radical lliure nou ( $RM^*$ ) a una altra molècula de monòmer ( $M$ ), i la successiva repetició molecular d'aquesta operació. Tot i ser possible l'aparició de petites variacions de la constant d'equilibri de propagació ( $K_p$ ) en les primeres etapes, és una constant que s'acostuma a considerar independent de la longitud de cadena. Així doncs, les constants d'equilibri específiques de cada etapa de propagació es consideren iguals, de tal manera que totes les etapes de propagació es poden representar mitjançant una única constant d'equilibri específica  $K_p$ .



Com a conseqüència de les addicions successives, la cadena polimèrica va creixent per l'extrem en el que es troba situat el centre actiu propagador, fins que aquest mateix centre es desactiva en la última etapa, la finalització.





La velocitat de desaparició del monòmer s'expressa com:

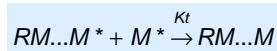
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M^*] \cdot [M] + k_i[R^*] \cdot [M]$$

Ja que el segon terme de l'equació és molt petit comparat amb el primer, la velocitat de propagació es pot escriure de manera més simplificada:

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M^*] \cdot [M]$$

### 3.2.4.2.3. Finalització

Última etapa, que normalment es produeix per *acoblament* de dos macrorradicals. La reacció cinètica de finalització per acooblament és:



$$-\frac{d[M^*]}{dt} = 2k_t[M^*] \cdot [M^*]$$

$$v_t = k_t \cdot [M^*]^2$$

La reacció de finalització d'una polimerització per via radical també es pot produir per *desproporció*. Aquest procés inclou la transferència d'un àtom d'hidrogen de l'extrem d'una cadena, al radical lliure de l'extrem d'una altra cadena de creixement. D'aquesta manera, un dels polímers queda "mort", és a dir, amb un extrem de la cadena insaturat. L'equació cinètica d'aquest tipus de finalització és:

$$v_{td} = 2k_{td}[M^*]^2$$

Una vegada finalitzat el procés, s'obté un producte de cadena llarga, determinat pel nombre de molècules de monòmer consumides per cada radical primari. Aquest concepte es coneix amb el nom de *longitud de la cadena cinètica* ( $\nu$ ), i és el quocient de la *velocitat de propagació* entre la *velocitat d'iniciació*.



Ja assolit el final del procés de polimerització per via radical, es poden extreure algunes conclusions:

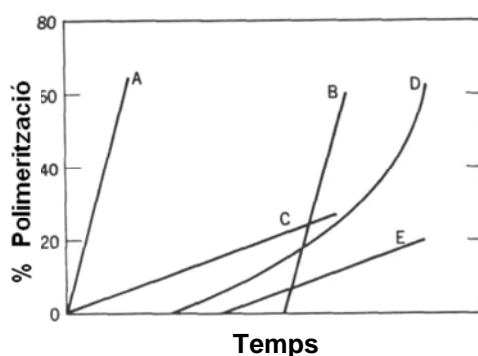
- ❖ La velocitat de propagació és proporcional a la concentració de monòmer i a l'arrel quadrada de la concentració de iniciador.
- ❖ La velocitat de finalització és proporcional a la concentració d'iniciador.
- ❖ El pes molecular mig és proporcional a la concentració de monòmer, i inversament proporcional a l'arrel quadrada de la concentració d'iniciador.
- ❖ La primera cadena iniciada produeix ràpidament un polímer de pes molecular elevat.
- ❖ La concentració de monòmer disminueix de manera constant durant la reacció, i tendeix a zero cap al final.
- ❖ Els augments de les velocitats d'iniciació, propagació i finalització com a conseqüència d'un increment de temperatura, es regeixen per l'equació d'Arrhenius. Les energies d'activació de la iniciació, propagació i finalització són aproximadament 35, 5 i 3 kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivament.
- ❖ A l'augmentar la temperatura augmenta la concentració de radicals lliures, i per tant, també augmenta la velocitat de les reaccions. Tot i així, el pes molecular mig disminueix.

#### 3.2.4.2.4. Fenòmens que afecten a la polimerització

L'addició de certes substàncies poden reduir la velocitat d'iniciació, o bé evitar la polimerització de monòmers i resines insaturades. Aquestes substàncies, addicionades als monòmers, donen productes no radicals, o radicals amb una reactivitat molt baixa. Aquest tipus de substàncies es poden classificar en dos tipus, en funció de la seva efectivitat:

- **Inhibidors:** donen productes no radicals amb velocitat de reacció igual a zero. Hi ha un concepte relacionat que és el *període d'inducció*. Es coneix amb aquest nom el temps durant el que no s'observa polimerització, ja que l'inhibidor està reaccionant amb els radicals. Només es dona aquest fet quan s'utilitzen inhibidors, que una vegada consumits, no alteren la reacció.
- **Retardants:** només actuen disminuint la velocitat de reacció.

El gràfic següent (**Gràfic 4**) mostra les conseqüències dels inhibidors i retardants en una polimerització ideal.



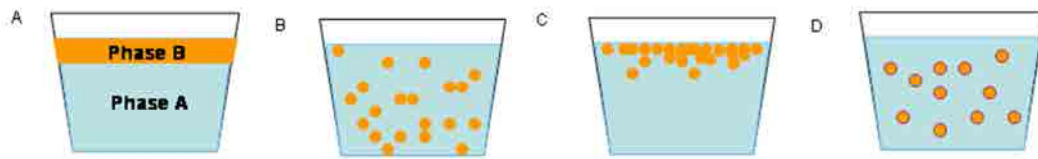
CORBA	Efecte	Conseqüències
A	Sense inhibidor	Polimerització normal.
B	Inhibició ideal	S'observa que la polimerització està completament aturada durant un període, i quan l'inhibidor queda esgotat, la polimerització es dona a la mateixa velocitat que en absència d'inhibidor.
C	Retard ideal	La polimerització s'inicia al mateix temps que la corba A, però en aquest cas hi ha una clara reducció de la velocitat.
D	Inhibició no ideal	La polimerització s'inicia després d'un període d'inducció, i es dona a una velocitat diferent de la corba A.
E	Inhibició + retard	Hi ha una inhibició inicial, i la polimerització no s'inicia fins que s'ha consumit una certa quantitat d'inhibidor. Després, la polimerització té lloc amb retard.

Gràfic 4. Resultat de l'ús d'inhibidors i retardants i significat de les corbes representades

Tant els inhibidors com els retardants són uns productes molt útils degut a les propietats anteriorment comentades.

### 3.3. POLIMERITZACIÓ EN EMULSIÓ AQUOSA <sup>[52]</sup>

Entre els diferents tipus de polimerització existents, la polimerització en emulsió aquosa és la que s'ha utilitzat en aquest treball. En termes generals, el concepte *emulsió* es refereix a una barreja de dos líquids immiscibles de manera més o menys homogènia. Un líquid, anomenat *fase dispersa*, es troba dispersat en una altre, que rep el nom de *fase contínua o dispersant*. L'estabilitat d'una emulsió és mínima, per això hi ha productes, com poden ser els tensioactius, que l'augmenten.



**Figura 12.** Emulsió aquosa. **A:** líquids immiscibles no emulsionats. **B:** fase B dispersa en fase A. **C:** emulsió inestable. **D:** emulsió estabilitzada per un tensioactiu.

Els polímers en emulsió són sistemes en que una fase polímer, en forma de petites "esferes", es troba dispersa en una fase líquida que acostuma a ser aigua. Els sistemes més habituals consisteixen en dispersions que contenen entre 35 i 55% de polímer. A més, els polímers en emulsió acostumen a tenir un pes molecular elevat.

### 3.3.1. Composició d'una polimerització en emulsió <sup>[37], [53]</sup>

Els quatre ingredients principals que intervenen en una polimerització en emulsió són: monòmers, aigua, emulsionants i iniciadors.

Cal afegir però, que per tal de controlar el tamany de partícula, l'estabilitat de l'emulsió, així com altres factors, a vegades s'utilitzen altres productes com són agents de transferència de cadena, agents col·loïdes protectors de sals, espessidors, substàncies coalescents (que milloren la formació del film), etc.

- **Monòmer:** els polímers en emulsió aquosa, corresponen al tipus d'emulsió "oli en aigua". Es poden utilitzar monòmers solubles o insolubles en aigua, indistintament. Així doncs, el potencial de combinació és molt elevat.

Els monòmers utilitzats en les síntesis han estat: *butil acrilat*, *àcid metacrílic*, *metacrilat de metil i glicidil metacrilat*.

- **Aigua:** és la fase contínua de la dispersió en la que es troben les partícules de polímer. Actua com a agent dissipador de la calor durant la reacció de polimerització. Cal que l'aigua utilitzada sigui desionitzada, per tal d'evitar interferències d'electròlits.
- **Emulsionant:** els emulsionants, tensioactius o agents humectants tenen diferents funcions al llarg del procés. Inicialment, aquests productes redueixen la tensió interfacial entre la fase monòmer i la fase aigua, de tal manera que s'obté una efectiva dispersió del monòmer en aigua; això sí, sempre amb una agitació adequada. Durant la polimerització, el sistema emulsionant actua com un col·loide protector per tal de prevenir la coagulació. Al final de la polimerització, els tensioactius actuen com a agents de suspensió del polímer, millorant l'estabilitat. Hi ha diferents tipus d'emulsionants:



ANIÒNICS	Àcids carboxílics	Carboxil ajuntat directament amb el grup hidròfob
		Carboxil ajuntat a través d'un enllaç intermedi
	Esters d'àcid sulfúric	Sulfat ajuntat directament amb el grup hidròfob
		Sulfat ajuntat a través d'un enllaç intermedi
	Àcids sulfònics alcans	Sulfònic ajuntat directament amb el grup hidròfob
		Sulfònic ajuntat a través d'un enllaç intermedi
	Àcids sulfònics alquilaromàtics	Grup hidrofòbic ajuntat directament al nucli aromàtic sulfonat
		Grup hidrofòbic ajuntat a través d'un enllaç intermedi
	Grups mixtes amònics hidrofílics	Fosfats i àcid fosfòric
IÒNICS	Enllaç èter	
	Enllaç éster	
	Enllaç amida	

Taula 8. Classificació d'emulsionants en funció dels grups hidrofílics

En la síntesi de les resines desenvolupades, s'ha utilitzat principalment el tensioactiu anomenat **lauril sulfat de sodi**.

- **Iniciador:** reben aquest nom els productes químics que actuen com a font de radicals lliures. Són productes que acaben formant part de la cadena polimèrica, i per tant, no són recuperables. En la polimerització en emulsió els compostos utilitzats són solubles en aigua. Els principals iniciadors utilitzats podrien ser:

Oxidants	Persulfat amònic i potàssic
	Peròxid d'hidrogen
	Tert-butil hidroperòxid
	Hidroperòxid de cumè
	Tert-butil isopropil benzè hidroperòxid
Reductors	Bisulfits, hidrosulfits, metabisulfits i, sulfat ferrós

Taula 9. Exemples d'iniciadors utilitzats en polimerització



▪ **Altres:**

- ❖ *Agents de transferència de cadena:* s'utilitzen per a regular el pes molecular dels polímers ja que són capaços de tallar la reacció. Els productes més utilitzats per a realitzar aquesta funció són els mercaptans.
- ❖ *Solucions tampó:* cada sistema de polimerització té un pH òptim per a la màxima conversió. Les solucions tampó s'utilitzen, doncs, per a mantenir el pH adequat en cada cas.
- ❖ *Col·loides protectors:* es fan servir per tal d'evitar aglomeracions i coàguls (s'utilitzen alcohols polivinílics, dextrines, etc.).
- ❖ *Electròlits:* tenen l'objectiu de regular el tamany de partícula, i baixar la concentració micel·lar crítica ( $CMC^4$ ) de l'emulsionant.

### 3.3.2. Mecanisme de la polimerització en emulsió <sup>[37], [52], [54], [55], [56], [57], [58]</sup>

Hi ha diferents teories qualitatives sobre els mecanismes de la polimerització en emulsió, però la primera i més estudiada és la teoria presentada per Harkins l'any 1946, i completada per Smith i Ewart, posteriorment, al 1948.

La teoria de Harkins defensa que les partícules de polímer es formen quan el radical lliure, generat a la fase aquosa, es difon dins d'una micel·la "inflada" de monòmer. Al 1948, Smith i Ewart van desenvolupar un model quantitatiu per a aquesta teoria, basant-se en el poliestirè.

En el procés de polimerització per emulsió, on s'aconsegueixen polímers de pes molecular elevat, el monòmer està suspès en aigua mitjançant la presència de l'emulsionant (tensioactiu), que es troba a una concentració superior a la CMC. El monòmer es presenta en forma de gotes estabilitzades per una capa fina d'emulsionant i, tot i que es troben en menor quantitat, també hi ha unes gotes dissoltes en la fase aquosa.

Smith i Ewart van estructurar la polimerització en emulsió, arbitràriament, en tres etapes diferents, que s'expliquen a continuació. Abans, però, d'entrar en detall amb les tres etapes, i per tal d'entendre millor el mecanisme, cal tenir clars els components del sistema:

---

<sup>4</sup> **CMC:** és la mínima concentració de tensioactiu (sabó) a partir de la qual no disminueix la tensió superficial del líquid. Quan s'afegeix tensioactiu en una dissolució, aquest s'agrupa formant una capa fina. Una vegada formada, i després d'anar augmentant la seva concentració, la tensió superficial va disminuint fins que arriba a la CMC. Aquestes micel·les (0.001-0.300 $\mu$ m) constitueixen un sistema col·loidal, i es troben suspeses en un líquid mitjançant equilibri dinàmic.

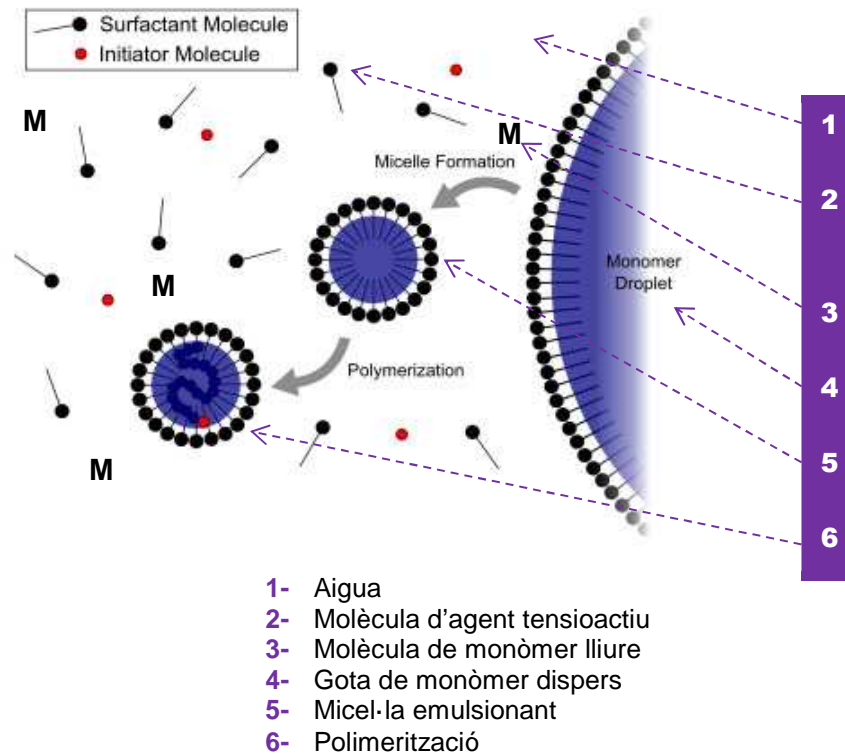


Figura 13. Components de la polimerització en emulsió

➤ **Etapa 1 – Iniciació:**

Quan s'afegeix un iniciador soluble en aigua que es dissocia a temperatures elevades, els radicals lliures es generen en la fase aquosa i paulatinament es difonen dins de les micel·les. Això és degut a que el monòmer és insoluble, i es troba més còmode en un medi creat per micel·les.

El moment en el que a la micel·la hi apareix un radical lliure susceptible a reaccionar i a formar un polímer, les partícules passen a denominar-se partícules de làtex. Com que absorbeix monòmer, la partícula augmenta de mida fins a arribar a l'equilibri amb la tensió superficial; es diu que la partícula de làtex ha arribat a la concentració de saturació. A mesura que progressa la polimerització, el monòmer contingut en les partícules s'addiciona al macroradical (radical compost per l'addició de monòmers) en creixement. Noves quantitats de monòmer procedents de la capa aquosa s'incorporen a la partícula. A la vegada, la fase aquosa també es manté saturada de monòmer per la presència de les gotes que actuen com a reserva. El monòmer que prové de la fase aquosa, és recanvi per les gotes de monòmer, mantenint així la concentració monomèrica constant en l'aigua.

Les partícules de làtex van creixent de mida a mesura que progressa la polimerització, i absorbeixen monòmer nou. Aquestes partícules, per mantenir-se estabilitzades, necessiten cada vegada un nombre més elevat de molècules d'emulsionant. Aquest efecte es va repetint, fins que finalment la concentració d'emulsionant decreix fins a valors inferiors a la CMC; moment a partir del qual les micel·les desapareixen.

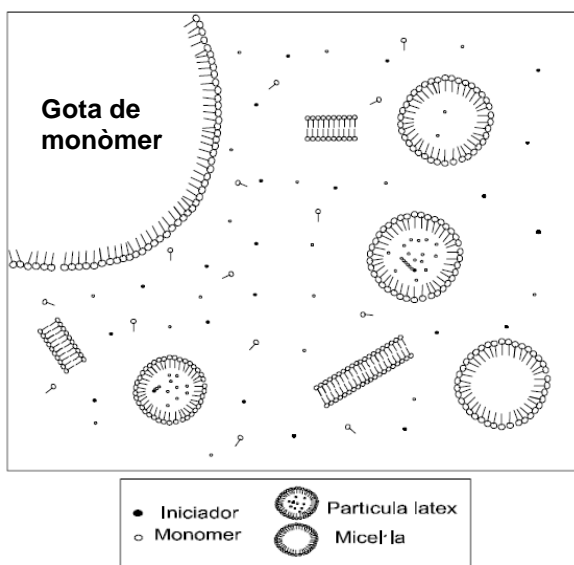


Figura 14. Estat inicial; presència de micel·les i gotes de monòmer

➤ **Etapa 2 – Propagació:**

En aquesta fase les partícules creixen mitjançant les gotes de monòmer lliure, les quals van disminuint en quantitat i tamany. El polímer es va allargant.

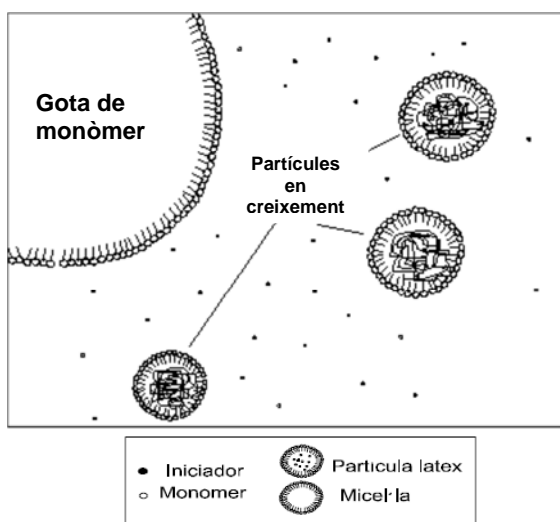


Figura 15. Partícules de polímer en creixement durant la propagació





➤ **Etapa 3 – Finalització:**

Assolit aquest punt, totes les gotes de monòmer han desaparegut. El sistema consisteix en una dispersió de partícules de polímer que va incorporant el monòmer que no ha reaccionat. L'absència de gotes de monòmer pot provocar, eventualment, que la concentració de monòmer en l'interior de la partícula disminueixi. Així, la reacció anirà descendint fins que finalitzi.

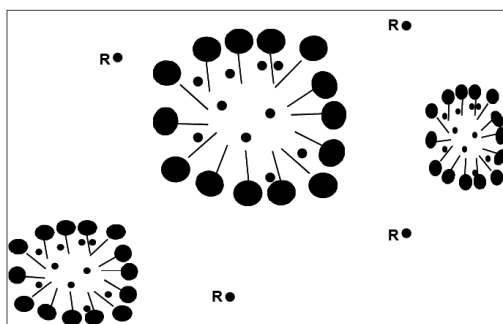


Figura 16. Representació gràfica de la finalització

El procés per etapes aquí descrit, és refereix a una polimerització en emulsió "ideal".

Si es representa gràficament el percentatge de conversió de l'emulsió respecte el temps transcorregut, es distingeixen diferents fases (Figura 17):

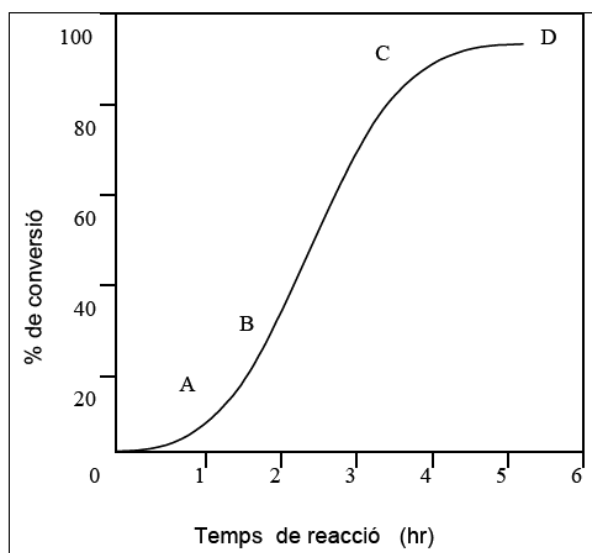


Figura 17. Etapes de la polimerització en emulsió ideal

- Fase A: on la formació del polímer és bastant pobre.
- Fase AB: la formació del polímer es va incrementant gradualment.
- Fase BC: fase lineal. Increment gradual de la llargada del polímer.
- Fase CD: el monòmer queda totalment esgotat.



### 3.3.3. Factors a considerar en la polimerització en emulsió <sup>[37], [40], [58], [77]</sup>

Els factors que poden influir en la polimerització en emulsió són:

- *Relació de fases*: aquest concepte es refereix a la relació aigua / monòmer, que normalment és 2:1. Si s'augmenta la quantitat de monòmer, mantenint constant la quantitat d'emulsionant i d'iniciador, el tamany de partícula augmentarà.
- *Temperatura*: la temperatura de procés influeix en el pes molecular. Com més elevada sigui la temperatura, més baix serà el pes molecular.
- *pH*: el pH va variant al llarg del procés, de tal manera que s'utilitzen solucions tampó per a regular-lo. Un altre punt important del pH radica en la hidròlisi dels monòmers, així com en la velocitat de descomposició dels iniciadors. Hi ha monòmers, com el metil acrilat (MA) i l'etil acrilat (EA), que són fàcilment hidrolitzables; sota condicions de  $\text{pH} \leq 7$ , la hidròlisi és inapreciable; a  $\text{pH} > 7$ , s'hidrolitzen ràpidament (saponificació).
- *Agitació*: és molt important conèixer l'agitació adequada per a cada tipus de polímer. Com a norma general, una agitació forta disminueix la velocitat de reacció. En la polimerització, l'agitació té les finalitats següents: mantenir la uniformitat de la barreja, i subministrar un moviment suficient a la barreja per tal d'aconseguir un transferència de calor òptima.
- *Electròlits*: si es troben en la proporció adequada, poden afavorir l'estabilitat. A concentracions elevades, en canvi, poden arribar a trencar l'emulsió. Els electròlits disminueixen la CMC de l'emulsionant. A més, augmenten el tamany de partícula de les emulsions, i disminueixen la solubilitat del monòmer en aigua.
- *Emulsionants*: la quantitat d'emulsionant juga un paper important en les propietats dels polímers.

#### A major quantitat d'emulsionant

El nombre de micel·les serà més elevat i per tant, augmentarà el nombre de partícules, amb un tamany de partícula inferior.

#### A menor quantitat d'emulsionant

S'obtenen partícules de mida gran, i si la concentració d'emulsionant és insuficient, fins i tot es pot arribar a la floculació o sedimentació.

**Taula 10.** Conseqüències en funció de la quantitat d'emulsionant

Si es vol aconseguir un polímer format per partícules de gran tamany eliminant el perill de floculació, cal addicionar una petita quantitat d'emulsionant al principi de la polimerització, i posteriorment, anar afegint petites quantitats del mateix. Aquest és el sistema que s'ha utilitzat en el desenvolupament de les resines sintetitzades en aquest projecte.



Hi ha diferents tipus d'emulsionants:

Emulsionants Aniónics
Redueixen el tamany de partícula, confereixen bones propietats mecàniques, i són molt sensibles als àcids i les sals, fet que proporciona al polímer una estabilitat química pobre.
Emulsionants No iònics
Confereixen a l'emulsió una gran compatibilitat amb àcids i sals. Per contra, proporcionen una estabilitat mecànica dolenta, i fan més difícil la formació de micel·les que els emulsionants aniónics.

Taula 11. Tipus d'emulsionants

En aquest cas, s'ha utilitzat el Laurilsulfat sòdic, que és un tensioactiu aniónic:

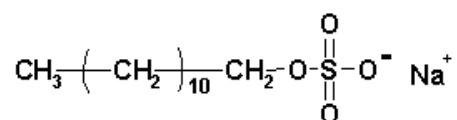


Figura 18. Fórmula Lauril sulfat sòdic

Es tracta d'un tensioactiu que pertany a la família dels èsters de l'àcid sulfúric, concretament a la subfamília dels alquil sulfats. Una característica que li proporciona una gran versatilitat és la seva sol·lubilitat en aigua, i la conservació del poder escumant a baixes temperatures.

### 3.4. PROCESSOS DE POLIMERITZACIÓ <sup>[37], [58]</sup>

Es consideraran dos tipus de processos de polimerització: *shots* (per fases) i *feeding* (per alimentació). Es farà una breu explicació dels dos processos, incidint més en el segon per ser el sistema utilitzat en les resines desenvolupades en aquest treball. Recordar que les polimeritzacions són reaccions exotèrmiques, és a dir, que desprenen calor.

Els productes que s'utilitzen en ambdós sistemes són: aigua, monòmer, iniciador (oxidant o reductor), tensioactius (aniónics o no iònics) i additius (solució tampó, corrector pH, etc.).

#### 3.4.1. Shots

Aquest sistema consisteix en barrejar tots els productes simultàniament dins del reactor, amb agitació i temperatura.

És un sistema "per fases", les quals venen determinades pel percentatge de sòlids finals desitjats.



**Nº fases = f (% sòlids)**

1 <sup>a</sup> FASE	± 25-28% de sòlids Consta d'una reacció, una post-reacció per eliminar el monòmer lliure (no es fa sempre), i un refredament. La calor es dissipa a través de l'aigua.
2 <sup>a</sup> FASE	± 35-40% de sòlids Es torna a afegir aigua, tensioactiu i monòmer.

Taula 12. Fases de la polimerització shots, en funció del percentatge de sòlids final desitjat

Una quantitat elevada de monòmer provocarà un salt tèrmic elevat. És important que aquest salt no superi la temperatura d'aproximadament 75-80°C, per tal de que el contingut del reactor no arribi a bullir. Aquest tipus de procés permet calcular el salt tèrmic ( $\Delta T$ ) abans de començar, mitjançant la calor de reacció a pressió constant ( $Q_p$ , cal/mol) dels monòmers, la capacitat calorífica ( $C_e$ , cal/(g °C)) i el pes molecular ( $M_w$ , g) dels mateixos.

Per últim, afegir que aquest tipus de procés dona polímers amb pesos moleculars més baixos que el sistema per Feeding o Alimentació. En la polimerització per Shots, la reacció comença a baixa temperatura (25°C, aproximadament) i fa un salt tèrmic. Com a conseqüència, fins a arribar al salt tèrmic, el contingut del reactor està un període considerable a una temperatura no gaire elevada. És per aquest motiu que s'obtenen pesos moleculars inferiors al Feeding, una reacció que com veurem a continuació, el contingut del reactor roman una estona a elevada temperatura, fent créixer així el pes molecular del polímer.

### 3.4.2. Feeding

En aquest cas es prepara:

- El contingut del reactor (format per aigua i tensioactiu)
- La dissolució d'iniciador de la reacció (persulfat amònic)
- La **preemulsió** (formada per: aigua, tensioactiu i monòmer/s).

D'aquesta manera, s'obté un reactor que parteix d'una solució d'aigua i tensioactiu, que durant un temps determinat, es va alimentant de les dues solucions preparades: iniciador i preemulsió.

L'iniciador es descomposa per tal d'obtenir radicals lliures. Aquest procés de descomposició de l'iniciador, es pot donar de dues maneres diferents:

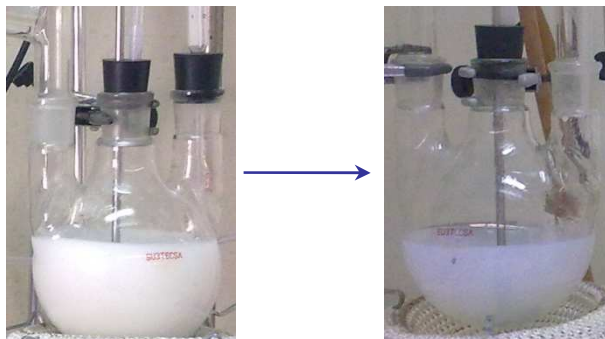


- Per via química (sistema **redox**): el sistema iniciador està format per un agent *oxidant* i un *reductor*. En molts casos s'hi afegeix un tercer agent anomenat *activador* (sulfat ferrós, o sulfat amònic ferrós), que accelera la formació de radicals lliures. Els radicals lliures venen d'una redox que es dona dins del mateix reactor ( $T^a \approx 60^\circ\text{C}$ ).

Si suposem el <i>sistema</i> :	Oxidant	$\text{S}_2\text{O}_8^=$
	Reductor	$\text{S}_2\text{O}_3^=$
Activador	$\text{Fe}^{++}$	
<b>Reaccions:</b>		
$\text{S}_2\text{O}_8^= + \text{Fe}^{++} \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{SO}_4^= + \text{Fe}^{3+}$		
$\text{S}_2\text{O}_8^= + \text{S}_2\text{O}_3^= \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^= + 2\text{SO}_4^-$		
$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^= \rightarrow \text{Fe}^{++} + \text{S}_4\text{O}_6^=$		

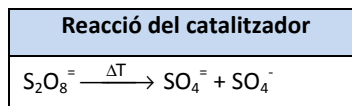
**Taula 13.** Reaccions que es donen entre l'oxidant, el reductor i l'activador

El procés comença afegint un 10% d'oxidant, un 10% de reductor, i tot l'activador, a l'interior de reactor que conté aigua i tensioactiu. A l'assolir la temperatura  $50\text{-}60^\circ\text{C}$ , s'observa un canvi de coloració de "blanc" a "blanc-blavós". Aquest punt, anomenat **SEED**, és el punt en que comença la polimerització.



**Figura 19.** Canvi de coloració de blanc lletós a blanc blavós - SEED

- Per via homolítica: l'iniciador es descomposa per temperatura, donant radicals lliures. Aquests radicals són els que van alimentant el polímer. En aquest cas, també es pot observar el *seed* de manera clara. La diferència és que es dona a temperatura més elevada ( $T^a \approx 80^\circ\text{C}$ ).



**Taula 14.** Reacció del catalitzador

Per via homolítica s'obtenen polímers amb Mw més baix que per via química, ja que com s'ha comentat anteriorment, a més temperatura, polímers amb Mw més petit.



En el sistema feeding hi ha una conversió del 98%, per aquest motiu hi ha d'haver una post-reacció que permeti el consum del monòmer lliure restant.

Es pot donar el cas que mentre el sistema estigui reaccionant (polimeritzant), la temperatura del reactor comenci a baixar. Això voldrà dir que la reacció s'ha aturat, no està polimeritzant. Una altra possibilitat és que la temperatura pugi fins a 90°C; aquest fet provocaria la pèrdua del control del tipus de resina que s'està produint.

### 3.4.3. Variables del procés de polimerització en emulsió <sup>[37], [43], [58]</sup>

El procés ve influenciat pel tipus de matèria primera, així com la qualitat de la mateixa. A més, també hi tenen un paper molt important les diferents variables de procés que es comenten a continuació.

#### 3.4.3.1. Agitació

Aquesta variable té una importància considerable en la reacció que es dona en una polimerització en emulsió. Cal aconseguir un bon moviment per tal de que els monòmers es distribueixin de manera homogènia en la barreja, en forma de petites gotes. Si l'emulsionant no es dissol de manera adequada, no es distribuirà correctament, i això afectarà significativament a la seva eficàcia. Aquest fet es pot detectar per l'aparició d'una gran quantitat de sediments, i a vegades, per un valor d'absorbància elevat, que indica una mala dispersió amb un gran tamany de partícula. Si en cas contrari, hi ha una agitació excessiva, es pot provocar coagulació i sedimentació.

Aspectes que cal considerar:

- Si la resina es desenvolupa pel mètode redox, és millor una agitació inicial baixa per tal d'evitar la incorporació d'oxigen a la barreja, que actuaria com a inhibidor.
- En la polimerització per alimentació, la viscositat del medi augmenta a mesura que progressa el grau de polimerització. Per aquest motiu, cal assegurar un bona agitació de la barreja continguda en el reactor.
- Una agitació excessiva pot provocar una desestabilització de l'emulsió per acció mecànica, i per tant, un augment dels sediments. Aquest fet es detecta a partir d'un augment del percentatge de sòlids. Agitar en excés també pot provocar la formació d'escuma que, a la llarga, pot causar problemes de sedimentació i filtrat.
- Hi ha resines que, per la seva naturalesa i constitució, són més sensibles als efectes de l'agitació.



### 3.4.3.2. Temperatura

Una reacció de polimerització en emulsió pot ser iniciada a baixes temperatures (com és el cas de les redox o continua) o, a elevades temperatures (com és el cas de la polimerització per alimentació o semicontínua). L'interval de temperatures en què s'inicia l'alimentació pel procediment semicontínu (o d'alimentació) és, normalment, entre 70 i 90°C, aproximadament.

Un increment de la temperatura, fora dels rangs preestablerts, pot provocar un augment de la velocitat de reacció, degut a l'increment de la concentració de radicals monomèrics.

### 3.4.3.3. pH

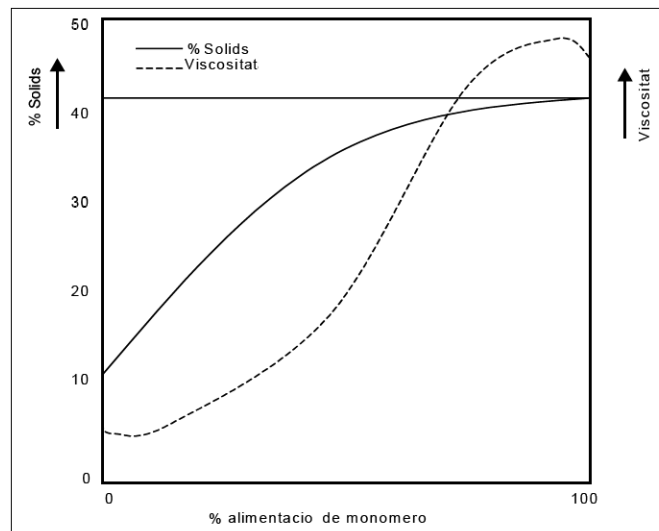
En quant a aquesta variable, cal tenir en compte diversos aspectes:

- Estabilitat de l'emulsió: dependrà del pH de la barreja continguda en el reactor. Un pH massa baix pot fer que determinats emulsionants s'hidrolitzin, el que comportarà una desestabilització del sistema. Els emulsionants no iònics són menys susceptibles a aquest efecte que els aniònics.
- Efecte directe sobre la viscositat: si es neutralitza una emulsió que conté grups àcids en el seu interior, es pot comprovar com es formen partícules de gel<sup>5</sup>. Fins i tot, es pot donar el cas de que el bany sencer es transformi en una massa gelatinosa. El canvi de pH facilita la desestabilització de les partícules, alliberant a l'exterior el polímer format.
- El pH també pot afectar l'eficàcia del sistema iniciador. Els persulfats, per exemple, es dissocien mitjançant una reacció autocatalítica deguda a la formació de ions hidrogen (pH baix). De la mateixa manera, el sistema redox, format per persulfat-amònic i metabisulfit, actuen molt millor a pH baixos (que s'aconsegueixen fent una acidificació prèvia al reactor).
- El pH afecta a la copolimerització dels monòmers solubles en aigua. Per exemple, àcids com l'àcid acrílic o el metacrílic experimenten una copolimerització més elevada si el medi aquós té un pH baix.

### 3.4.3.4. Velocitat de dosificació del monòmer

En les polimeritzacions en emulsió per alimentació, el reactor conté una baixa concentració de polímer a l'inici. En el *seed* del procés, la reacció ja ha començat. En aquest punt, el contingut del reactor té una viscositat baixa, i és llavors quan la transferència de calor a la paret del reactor és òptima. A mesura que s'incrementa la quantitat de monòmer dosificada des del tanc d'alimentació, també augmenta gradualment el contingut de sòlids, fins a acostar-se al contingut de sòlids teòric.

<sup>5</sup> Gel: sistema col·loidal que es presenta en forma de massa gelatinosa.



**Figura 20.** Gràfic que representa el progrés de la relació de sòlids-viscositat, en una reacció de polimerització en emulsió

Durant l'alimentació del reactor des del tanc de preemulsió i des del tanc d'iniciadors, la viscositat s'incrementa gradualment. Si les partícules polimèriques són aproximadament de la mateixa mida, la viscositat augmentarà una vegada el contingut de sòlids s'hagi assolit en cadascuna d'elles. Sota aquestes circumstàncies, un contingut de sòlids d'aproximadament un 50%, és el màxim percentatge assolible en aquestes condicions. Si els sòlids superessin aquest tant per cent, s'incrementaria el risc d'inestabilització en el reactor.

Així doncs, l'eficàcia de l'agitació de la barreja del reactor disminuirà a mesura que la viscositat augmenti; fet que afectarà a la transferència de calor i a la homogeneïtat del contingut del reactor. Com a conseqüència, poden aparèixer diversos problemes al reactor, entre els que cal destacar: "hot spots"<sup>6</sup>, inestabilitat, reflux extra, separació monòmer-aigua, gelificació, etc. Tots ells poden afectar, en major o menor grau, a la qualitat final del producte.

<sup>6</sup> **Hot Spots:** punts de la barreja on la temperatura és més elevada que en la major part del contingut del reactor.





Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



Aroha Frías Álvarez

Juny 2014

## ***Apartat 4* ▶▶ LES RESINES i L'ACABAT,** **DE LA PELL**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 4. LES RESINES I L'ACABAT DE LA PELL

Una vegada tractats els diferents conceptes relacionats amb els polímers, cal tenir present la teoria relacionada amb la matèria primera sobre la que s'aplicaran les resines sintetitzades, és a dir, la pell. Concretament, s'utilitzaran les resines per a desenvolupar una formulació de top capaç d'aconseguir un acabat per a empenya de calçat, amb elevades prestacions.

Aquest apartat vol donar una idea global del conjunt [resines-pell]. Per aquest motiu, es comença introduint el tema del curtit i s'acaba amb teoria de resines acríliques. Concretament, es parla dels monòmers i dels grups funcionals treballats en aquest estudi.

### 4.1. PROCESSAT I ACABAT DE LA PELL <sup>[59]</sup> <sup>[80]</sup>

La pell dels animals és un subproducte que després d'uns determinats processos passa a ser matèria primera d'altres indústries. La transformació de la pell en el cuir que el consumidor coneix en forma de sabates, moneders, cinturons, jaquetes i molts altres articles, implica la realització d'una sèrie de processos: físics, químics i mecànics. Cada un d'ells té una finalitat pròpia englobada dins d'un objectiu final: el producte que arribarà als compradors (manufacturadors) en forma de matèria prima.

El procés de curtició de la pell comença amb les operacions de ribera que són, principalment: remull, pellam, calciner, descarnat, dividit, desencalat, rendit, desengreix, i piquelat. Després es procedeix a la curtició (vegetal o mineral), s'escorre la pell, es rebaixa, es neutralitza, es recurteix, es tenyeix i, s'acaba amb un estirat de la mateixa. Una vegada la pell està seca, aquesta pot passar algunes operacions prèvies a l'acabat com són: condicionament, estovament, esmerilat, batanat, etc.

Assolit aquest punt ja es pot continuar amb l'acabat del cuir que té l'objectiu de:

- Augmentar les propietats del material curtit, incrementant la protecció enfront la humitat i la brutícia, i augmentant les resistències i solideses que exigeix cada article.
- Millorar l'aspecte de la pell, cobrint els possibles defectes produïts en l'inici i/o en les operacions prèvies a l'acabat.

L'acabat de la pell consisteix en l'aplicació, sobre la superfície del cuir, d'una barreja de substàncies de naturalesa química variada, que mitjançant l'assecat formen una pel·lícula més o menys subtil, més o menys transparent, i més elàstica o més dura en funció de l'article desitjat.

Un acabat pot estar format pels següents processos: tintura, profons i/o impregnació, fons, i tops.

- *Tintura*: aquesta operació ve determinada per la necessitat d'ajustar el color de la tintura feta al bombo, de la qual es parteix. S'utilitzen diversos tipus de colorants; de complex metàl·lic per a pells curtides i recurtides al crom, i colorants catiónics per pells curtides al vegetal o amb



recurticions de caràcter fortament aniònic. En quant als dissolvents que es fan servir (alcohols i glicols), cada un té una velocitat d'evaporació diferent, en funció de la qual varia el temps de penetració de la solució colorejada.

- *Prefons*: es tracta d'una capa que permet corregir, més o menys, els baixos de flor i les diferències d'absorció de la pell. Hi ha diferents formulacions de prefons, en funció de les necessitats: aniònic, catiònic, d'anclatge catiònic...
- *Impregnació*: aquesta es duu a terme sobre pells tipus flor, flor corregida i serratges, ja que permet millorar la presentació i característiques d'absorció. Les pells s'esmerilen, s'aplica la capa d'impregnació i es deixa reposar 24 hores, s'asseca al buit i es pot tornar a re-esmerilar.
- *Fons*: es considera la part estructural de l'acabat on es determinen majoritàriament les característiques de l'article (solideses, resistència al ratllat, cobertura, transparència, color, etc.), a més d'altres especificacions que se li exigeixen a un article (fogging, hidrofugació, etc.). Aquesta capa pot ser de diferents tipus: anilina (només colorant), semianilina (colorant i pigment), i pigmentada (només pigments, que tenen més poder de cobertura que els colorants).
- *Top, laca o aprest*: aquí s'inclouen les capes superficials i finals de l'acabat, que proporcionen tacte, brillantor i solideses del producte final.

En aquest cas en concret, es busca un producte adequat (copolímer acrílic-epoxi) per a l'aplicació en tops adreçats a empenya de calçat. Una vegada obtingut el producte químic, aquest s'aplicarà sobre pells amb fons. Els tops són:

- Les capes superficials de l'acabat: color, i capes intermèdies de solidesa.
- Les capes finals: en fase aquosa, en fase orgànica, de tacte i prestacions.

Un exemple de top per a articles de prestacions elevades en quant a solideses al fregament, al ratllat, a la suor, etc., en el que s'utilitza resina podria ser el següent:

<b>200</b>	Aigua
<b>50</b>	Resina d'uretà (brillant)
<b>50</b>	Resina d'uretà (mate)
<b>5</b>	Silicona
<b>2</b>	Reticulant
Aplicar 2X a pistola	
Planxar a 70°C, pressió = 70kg/cm <sup>2</sup> , durant 2"	

Taula 15. Fórmula extreta del llibre "El acabado del cuero" de A. Bacardit i LL. Ollé

En general, en la capa final d'acabat, s'utilitzen productes sintètics en medi solvent o aquós. Alguns dels més utilitzats en fase solvent orgànica són els derivats de la cel·lulosa com l'acetat butirat de cel·lulosa o



la nitrocel·lulosa. Aquests químics proporcionen millors solideses de l'acabat que els de base aquosa. Un dels principals problemes mediambientals del procés de l'acabat de la pell és la emissió a l'atmosfera de dissolvents orgànics, així com la contaminació de les aigües. Per aquest motiu, és imprescindible treballar per eliminar o reduir al màxim el contingut de solvents en les formulacions d'acabat.

Una alternativa al problema consisteix en utilitzar acabats aquosos enlloc d'acabats solvents. Tot i així, les especificacions tècniques de les pells ja acabades són cada vegada més exigents, i això fa que els acabats aquosos no siguin capaços d'assolir, per si sols, aquests requeriments tècnics. D'aquí sorgeix el fet que moltes vegades sigui necessari utilitzar unes substàncies anomenades reticulants, que barrejades amb lligants<sup>7</sup> aquosos, augmenten les resistències de l'acabat.

#### 4.1.1. Substàncies reticulants per l'acabat de la pell

Els *reticulants* són compostos químics que reaccionen amb el grups reactius de les cadenes polimèriques, unint-les, formant un reticle o malla molecular molt ramificada. Aquestes substàncies han de tenir dos grups reactius, com a mínim, per tal d'unir les cadenes. Com que actuen per reacció química, necessiten una determinada energia i un cert temps per aconseguir que el polímer desenvolupi totes les resistències. EL reticulant ideal seria el que fos capaç de reaccionar a temperatura ambient i en poc temps. Els sistemes de reticulació permeten millorar diverses propietats del polímer com són la resistència a l'abradió, la resistència als solvents, la resistència a l'impacte, l'estabilitat de les propietats mecàniques als canvis de temperatura, i la duresa.

Els tipus de reticulació es poden classificar en:

- *Autoreticulació*: és produïda per polímers que tenen grups funcionals capaços de reaccionar amb ells mateixos.

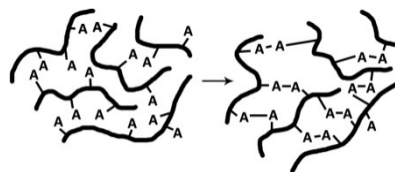


Figura 21. Exemple gràfic d'autoreticulació (mateix grup funcional (A))

- *Reticulació amb reticulants bifuncionals*: que contenen dos grups funcionals reactius.

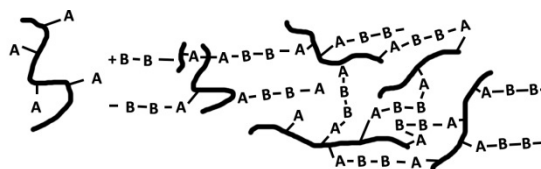


Figura 22. Exemple gràfic de reticulació amb reticulants bifuncionals

<sup>7</sup> **Lligant**: producte que com el seu nom indica, tenen la funció de "lligar"; s'encarreguen d'enllaçar els pigments a la superfície del cuir, formant una pel·lícula o film d'acabat. Són productes que omplen, donen duresa, i resistència a l'aigua. Com a desavantatge, s'identifica la seva baixa elasticitat.



- *Reticulació amb un reticulant trifuncional*: amb tres grups funcionals reactius.

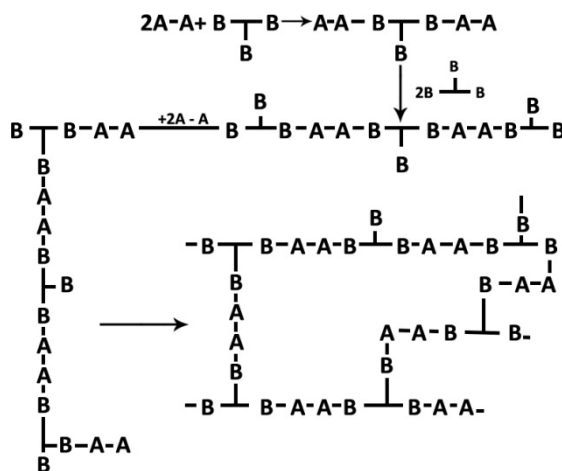


Figura 23. Exemple de reticulació amb un reticulant trifuncional

Els reticulants per polímers termoplàstics més freqüents són principalment poliaziridines, poliisocianats i ions metàl·lics multivalents. Actualment s'utilitzen també compostos Epoxi i polycarbodiimides (PCDI). Tots aquests productes presenten diferents mecanismes de reacció, i en funció del tipus de pell i polímer utilitzat, varia la relació [resina : reticulant].

#### 4.1.1.1. Poliaziridines

Són els agents reticulants més actius més utilitzats en sistemes aquosos. Reaccionen ràpidament, però no molt selectivament. Tanmateix, això no implica que es pugui avaluar el seu efecte reticulant amb rapidesa. Una vegada preparada la dilució del reticulant en aigua, cal aplicar la barreja en 24 ò 48h, evitant així la hidratació de l'anell d'aziridina (etilenimina) que provocaria una pèrdua de la seva activitat. L'aziridna és un compost cíclic que conté dos àtoms de carboni i un de nitrogen.

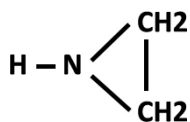


Figura 24. Aziridina

De la reacció de les aziridines amb grups carboxílics, en neixen les poliaziridines:

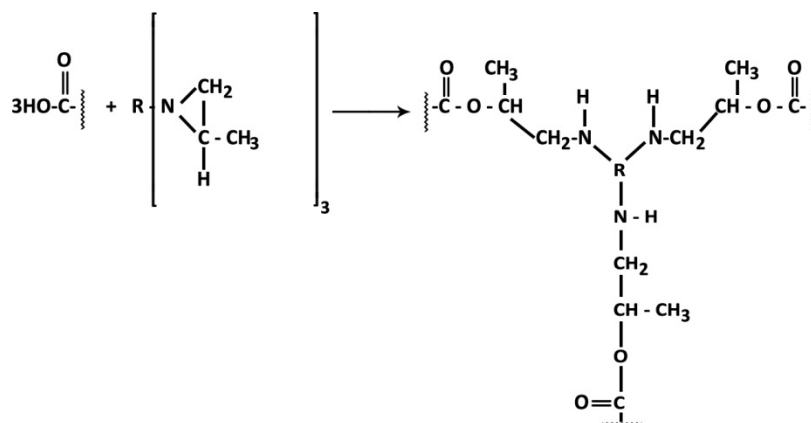


Figura 25. Reacció de formació de la poliaziridina

Les poliaziridines s'utilitzen per reticular polímers acrílics i poliuretans en emulsió aquosa, millorant els resultats de solideses al fregament en humit. Degut a les diferències estructurals entre poliuretans i resines acríliques, es necessiten quantitats diferents de reticulant per tal d'assolir resultats òptims. Aquesta quantitat de reticulant, també difereix en funció de tipus de curtició i recurtició utilitzades.

#### 4.1.1.2. Poliisocianats

És possible utilitzar poliisocianats modificats com a reticulants en unions de polímers aquosos, El pot-life<sup>8</sup> d'aquesta barreja es limita a 6-8h, en funció dels components de la reacció. Aquests reticulants reaccionen amb grups amino, hidroxil, carboxil, urea i uretà.

En la química dels poliisocianats, els factors importants són:

- *Quantitat de poliisocianat present en la formulació.* Aquest fet governa el nombre de reticulacions, i això influeix directament en les propietats mecàniques de l'acabat, com la resistència a l'abració.
- *Quantitat de grups funcionals,* que determinen el tipus d'arquitectura de xarxa, de manera que es poden formar xarxes tridimensionals.
- *La viscositat del reticulant,* que ha de ser adequada per tal de millorar la seva treballabilitat. Les viscositats altes poden dificultar la barreja manual amb altres productes de l'acabat.
- *La hidrofilitat.* Actualment, hi ha una tendència creixent a utilitzar acabats totalment aquosos. Tanmateix, els poliisocianats són, normalment, insolubles en aigua, així doncs, si no es desitja utilitzar dissolvents, es pot introduir un oligòmer polar i hidrofílic, i cadenes polimèriques en el reticulant:

<sup>8</sup> **Pot-life:** temps durant el qual un producte de dos o tres components es pot utilitzar després d'haver-ne preparat la barreja. A vegades, mesurat en termes de temps de gel o de viscositat.

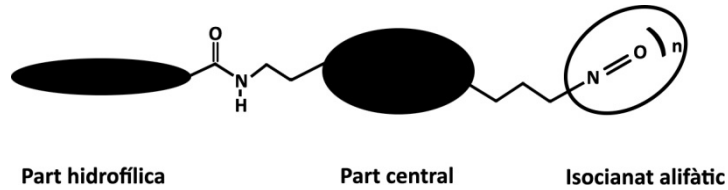


Figura 26. Part hidrofílica i part central, d'un isocianat alifàtic

El problema és que aquest fet disminueix la funcionalitat i incrementa la viscositat.

Els poliisocianats presenten un pot-life molt curt a temperatura ambient, i com en els altres casos, es necessiten diferents quantitats d'aquests agents reticulants en funció del tipus de curtició i recurtició de la pell, i en funció del lligant utilitzat. En general, el poliisocianat presenta un índex de reticulació inferior a la poliaziridina i les resines epoxi.

Si la quantitat màxima no supera els 12g/kg de resina, la resistència a la flexió no es veu afectada.

#### 4.1.1.3. Epoxi

S'utilitzen actualment en fases aquoses per polímers termoplàstics, i són de reactivitat lenta. Un temps llarg de reacció fa que el curtidor hagi d'esperar més temps per poder avaluar el cuir. Tanmateix, aquest fet comporta avantatges per l'acabat, ja que l'adhesió de les capes és considerablement millor amb sistemes lents que amb sistemes ràpids. En aquests sistemes es garantitza el pot-life de 2 dies a temperatura ambient.

Els compostos epoxi reaccionen amb àcids carboxílics, amines primàries i secundàries, fenols, alcohols i isocianats.

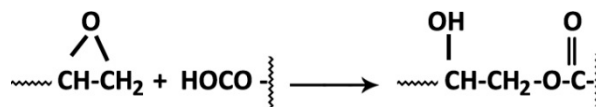


Figura 27. Exemple de reacció entre el grup epoxi i el grup carboxílic

Las resines epoxi milloren les solidesses al fregament en humit, tot i que presenten una velocitat de reticulació lenta a temperatura ambient. La reacció de reticulació evoluciona en el temps fins als 31 dies d'emmagatzematge. Aquest tipus de reticulants permeten millorar la resistència al fregament en humit tant en resines acríliques com en poliuretans.

Es necessiten diferents quantitats de resines epoxi en funció del tipus de curtició i recurtició de les pells, així com de les característiques físiques del lligant utilitzat. Aquest tipus de reticulant no afecta la resistència a la flexió.





#### 4.1.1.4. Policarbodiimides

Aquest tipus d'agents reticulants reaccionen lentament i selectivament, i n'hi ha de dos tipus: aromàtiques i alifàtiques. Les alifàtiques reticulen a baixa temperatura amb els grups carboxílics dels polímers. Les aromàtiques formen pel·lícules amb prestacions similars a les poliaziridines. Aquests agents reticulants són de toxicitat baixa i temps de reacció relativament baix (8h). A continuació, s'adjunta la reacció entre la policarbodiimida i els grups carboxílics del polímer:

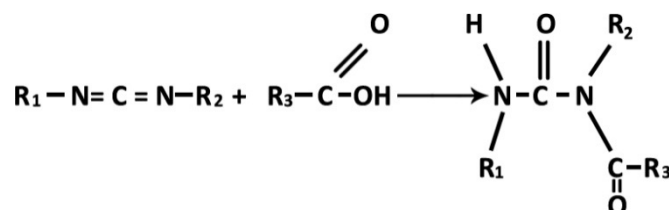


Figura 28. Reacció de la policarbodiimida amb els grups carboxílics del polímer

La utilització de policarbodiimides presenta deficiències si no es posa especial atenció a la seva dosificació (calen proporcions 2-3 al 5%). Són reticulants selectius si es comparen amb les poliaziridines, poliisocianats i resines epoxi. A més, presenten diferents velocitats de reticulació en funció del tipus de lligant utilitzat (7 dies amb lligants poliuretànics; 31 dies amb resines acríliques).

Els poliuretans reticulats amb policarbodiimides presenten valors de solidesa al fregament humit elevats. Per tal d'assolir resultats òptims, són necessàries diferents quantitats de policarbodiimida en funció del tipus de curtició i recurtició de la pell. Es tracta un reticulant que tendeix a endurir la capa d'acabat quan es treballa en quantitats superiors a 20g/kg de resina.

## 4.2. RESINES ACRÍLIQUES <sup>[60], [61]</sup>

El naixement de les resines o polímers acrílics es remunta al 1880, aproximadament. Va ser en aquesta època quan George W.A. Kahlbaum, un químic suís, va iniciar la polimerització de l'acrilat de metil. Més endavant, l'any 1901, va ser el químic alemany Otto Röhm, qui va impulsar la investigació de polímers d'èster acrílic en la seva tesi doctoral.

El punt de partida va ser, doncs, la polimerització dels acrilats. Tot i així, en veure que es tractava de polímers amb propietats mecàniques limitades, va ser Hill of Imperial Chemical Industries<sup>9</sup> qui va iniciar la polimerització dels èsters de l'àcid metacrílic.

Els productes que constitueixen els compostos acrílics bàsics són: acrilonitril, àcid acrílic, àcid metacrílic, èsters de l'àcid acrílic (*acrilats*), èsters de l'àcid metacrílic (*metacrilats*), acrilamida, i derivats de l'acrilamida.

<sup>9</sup> **Imperial Chemical Industries (ICI)**: empresa química britànica, fundada al 1926. En aquella època produïa pintures i altres productes específics com polímers, materials electrònics, fragàncies, etc.



#### 4.2.1. Resines acríliques funcionalitzades amb grups carboxílics <sup>[37], [43]</sup>

El grup de resines acríliques, juntament amb les viníliques, són dels més utilitzats en aplicacions de recobriments de superfícies.

Els **monòmers acrílics** es caracteritzen per tenir el **grup acríl** <sup>10</sup>, que es un grup funcional amb la següent estructura:

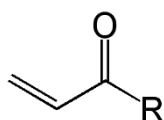


Figura 29. Grup acríl

Com es pot observar la molècula està formada per dos dobles enllaços, un carboni-carboni (C=C) i un altre carboni-oxigen (C=O). Atès que ambdós estan separats per un enllaç simple entre carbonis (C-C), es diu que els dos dobles enllaços estan conjugats.

En aquest estudi, s'ha treballat amb els monòmers acrílics següents: àcid metacrílic (MAA), metil metacrilat (MMA), butil acrilat (BA), glicidil metacrilat (GMA), i tert-butilaminoetil metacrilat (TBAEMA). La **Taula 16** presenta tots aquests monòmers esmentats menys els dos darrers, ja que al ser els que contenen els grups epoxi i amínic respectivament, es troben en apartats posteriors (epoxi en l'**Apartat 4.2.2**, amínic en l'**Apartat 4.2.3**).

Monòmer	Punt d'ebullició (°C)	Pes Molecular (g)	Calor de polimerització (Kcal/mM)	Índex de refracció (20°C)	Densitat (20°C)
<u>MAA</u>	161±2	66	15.5	1.432	1.01
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
<u>MMA</u>	100	100.1	13.0	1.415	0.94
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Monòmer que conté el <u>grup carboxílic (COO')</u></p>				
<u>BA</u>	141	128.2	15.0	1.418	0.90
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$				

Taula 16. Tres dels monòmers acrílics utilitzats

<sup>10</sup> **Grup Acril CH<sub>2</sub>=CH-CO-** : també conegut com acryloyl, o prop-2-enoyl segons la IUPAC (IUPAC: Unió Internacional de Química Pura i Aplicada).



Cada monòmer té unes propietats determinades, i són aquestes les que després tindrà el polímer acrílic final sintetitzat. La funcionalitat la porten els grups químics com: hidroxil, carboxil, amida, epoxi i amina. En aquest estudi en concret, s'han treballat les resines acríliques amb grups carboxílics, grups epoxi i grups amínics. Els monòmers que s'utilitzen normalment per a incorporar la funcionalitat del grup carboxil al polímer són l'àcid acrílic i l'àcid metacrílic; un grups que, en general confereixen duresa i resistència química al film de resina.

#### 4.2.1.1. Aplicacions <sup>[37], [53], [58]</sup>

*Resina acrílica* és un terme general que inclou el grup de plàstics generat per reacció química mitjançant l'aplicació d'un iniciador de polimerització i la calor a un monòmer. Un exemple seria el metacrilat de metil (MMA), que es tracta d'una substància incolora i transparent, el polímer de la qual seria el polimetil metacrilat (PMMA). Aquests tipus de polímers tenen una elevada resistència a la intempèrie, duren més de 30 anys, i no s'engrogeixen fàcilment al ser exposats a la llum solar. Només aquest tipus de resina, per ella mateixa, ja té moltes aplicacions com són: finestres transparents en aquaris, rètols, llums posteriors d'automòbils, camises-banyera, lavabos, pantalles de telèfon, etc.

A banda d'aquestes aplicacions, les resines acríliques en general, tenen un ampli ventall d'aplicacions en el tema de recobriments (de fusta, metall, plàstic, etc.; en parets, terres, etc.) i pintures, també s'utilitzen en l'elaboració d'adhesius i coles, etc.

#### 4.2.2. Resines acríliques funcionalitzades amb grups epoxi <sup>[21], [37], [62], [64]</sup>

La novetat d'aquest treball és la introducció dels grups epoxi en les resines acríliques, per tal d'obtenir una resina que una vegada aplicada a la pell en forma de top, proporcionï uns millors resultats tant de solidesa com de resistències.

Epoxi és un grup químic que consisteix en un àtom d'oxigen enllaçat a dos àtoms de carboni. La forma del grup epoxi (**Figura 30**) consisteix en una estructura d'anell format per tres membres, i és coneguda amb el nom d'alfa-epoxi ó 1,2-epoxi.

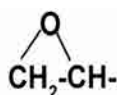


Figura 30. Grup epoxi

Aquesta estructura fa que la molècula tingui unes propietats que no tenen les molècules lineals. Permet absorbir molt millor les tensions mecànica i tèrmica, fet que comporta una elevada rigidesa, una elevada duresa, així com bones propietats de resistència a la temperatura. També, en absència de grups ésters, es tracta d'un grup que dóna bona resistència a l'aigua.



El monòmer epoxi que s'ha utilitzat en la síntesi de les resines funcionalitzades amb grups epoxi, ha estat el glicidil metacrilat (GMA), que es formula de la següent manera:

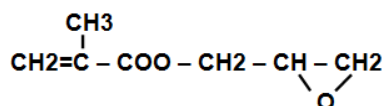
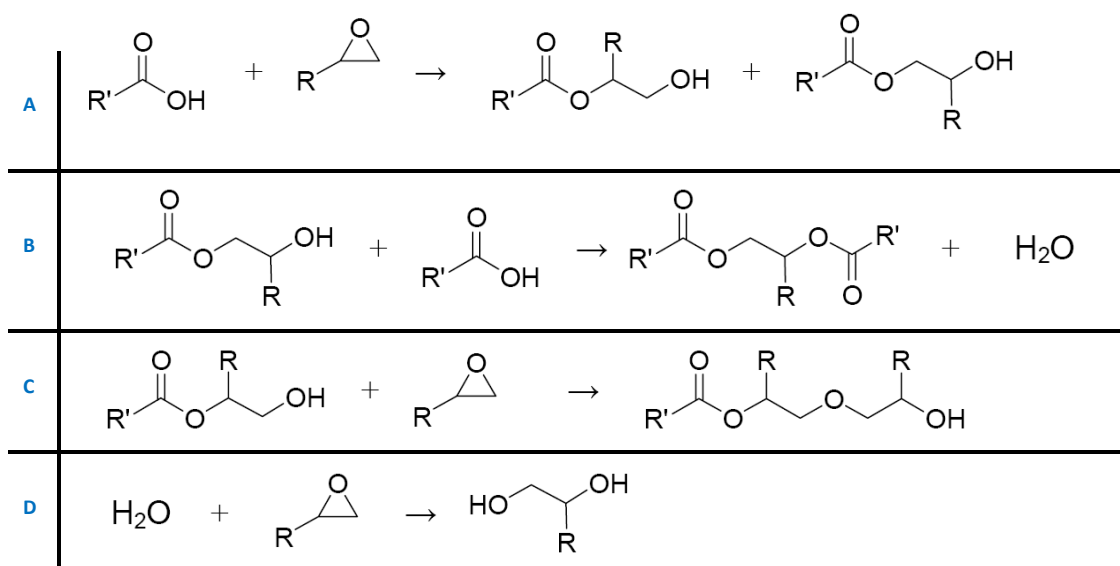


Figura 31. Fórmula química del GMA

Pel que fa a aquests grups funcionals, els monòmers més utilitzats són el glicidil acrilat i el glicidil metacrilat. El glicidil acrilat és volàtil i tòxic; unes propietats que en limiten l'ús. El glicidil metacrilat, en canvi, és molt menys perillós. Aquest fet fa que sigui el més utilitzat dels dos. Els epoxis es caracteritzen, bàsicament, per la capacitat d'aportar unes resistències excel·lents als polímers.

#### 4.2.2.1. Reactivitat dels compostos epoxi

Els compostos epoxi reaccionen amb grups carboxílics, grups hidroxil o anhidre, i grups amino (-COOH, -OH i -NH, respectivament). Això fa que els compostos epoxi també puguin ser utilitzats com a agents d'entrecruament. La reacció dels grups epoxi amb els grups carboxílics comença obrint l'anell (A), fet que dona com a resultat dos productes diferents: un èster d'hidroxil primari i, un èster d'hidroxil secundari. Una vegada en aquest punt, si es donen unes condicions de temperatura suficientment elevades, es produeix una reacció d'esterificació a partir dels èsters obtinguts en la primera fase (B). En el cas en que els compostos epoxi es trobin en excés, es dona una reacció de formació d'èters (C). Per últim, l'aigua formada en la segona reacció comentada, pot provocar la hidròlisi del grup epoxi (D).

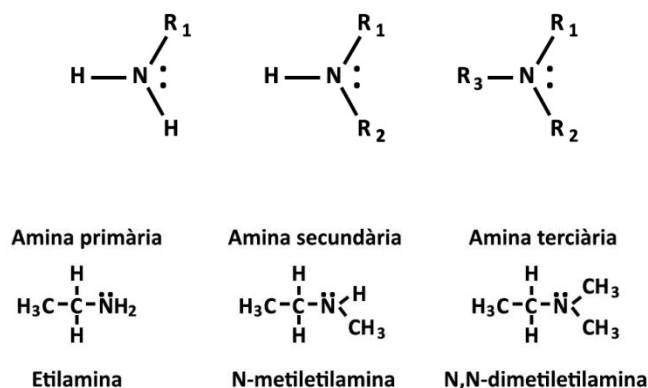


Taula 17. Reaccions entre grups carboxílics i compostos epoxi



### 4.2.3. Resines acríliques funcionalitzades amb grups amínic [67], [68], [69], [70], [71], [72], [79]

Les amines són compostos orgànics i funcionals que contenen hidrogen. Es classifiquen en amines primàries ( $\text{NH}_2\text{R}$ ), secundàries ( $\text{NHR}_2$ ) o terciàries ( $\text{NR}_3$ ), en funció de si una, dues o tres molècules d'amoniac ( $\text{NH}_3$ ), respectivament, han estat substituïdes per hidrocarburs.



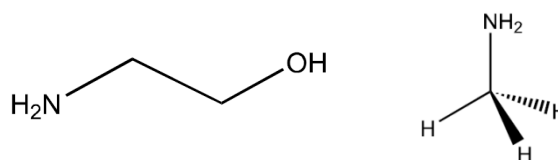
**Figura 32.** Fórmula química general i exemple d'amines primàries, secundàries i terciàries

Les amines també es poden classificar en:

- **Amines alifàtiques:** si els radicals d'hidrogen de l'amoniac han estat substituïts per un, dos o tres radicals alcohòlics. Les amines alifàtiques inferiors es troben en estat gasós, i són perfectament solubles en aigua. A diferència, els homòlegs superiors són insolubles en aigua.

Les amines alifàtiques s'utilitzen en la indústria química, farmacèutica, de cautxú, plàstics, colorants, teixits, cosmètics i metalls. També s'utilitzen com a productes químics intermedis, o fins i tot en la fabricació d'herbicides i pesticides.

**Exemples:** en la indústria dels curtits s'utilitza l'hexametilentetramina com a conservant de la pell, o la metilamina, etanolamina i diisopropanolamina, com a agents d'estovat (fer més tou).



**Figura 33.** Etanolamina i Metanolamina, respectivament

- **Amines aromàtiques:** si els radicals d'hidrogen de l'amoniac han estat substituïts per radicals aromàtics. Els derivats dels hidrocarburs aromàtics que pertanyen a aquest grup d'amines són el benzè, toluè, naftalè, antracè i difenil, per substitució de com a mínim un àtom d'hidrogen per un



grup amino  $-NH_2$ . L'amina aromàtica més simple, i que a la vegada és molt utilitzada, és l'anilina; que consta d'un grup amino que s'enllaça a un anell de benzè.

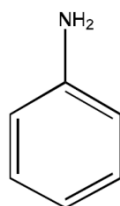


Figura 34. Anilina

Les amines aromàtiques s'utilitzen principalment com a compostos intermedis en la fabricació de tints (colorants azoics...) i pigments. També s'utilitzen com a compostos intermedis en indústries de productes farmacèutics, teixits, pelleteria, perruqueria i fotografia.

El monòmer amínic que s'ha utilitzat en aquesta Tesi per dur a terme la síntesi de les resines funcionalitzades amb grups amínics, ha estat el tert-butilaminoetil metacrilat (TBAEMA), que es formula de la següent manera:

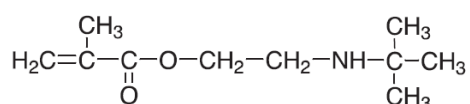


Figura 35. Fórmula química del TBAEMA

El TBAEMA és un monòmer que té una doble reactivitat: amínica i metacrílica. El grup amínic del TBAEMA confereix solubilitat en aigua per quaternització<sup>11</sup> de les sals d'amoni utilitzades en la preparació de polímers catiónics. Aquest monòmer es pot utilitzar donant als polímers les propietats següents:

- Adherència
- Solubilitat en aigua
- Baixa contracció
- Superfície activa per trencar l'emulsió
- Introducció de càrrega
- Hidrofobicitat

Pel que fa a aplicacions:

- El TBAEMA forma homopolímers i copolímers. Els copolímers de TBAEMA es poden preparar a partir d'àcids acrílics i les seves sals, amides i ésters, i amb metacrilats, acrilonitril, acetat de vinil, estirè, butadiè, polièsters insaturats, etc.

<sup>11</sup> **Quaternització:** reacció en la que una amina terciària es converteix en un compost quaternari d'amoni.



- Aquest monòmer és també una matèria primera molt utilitzada en síntesis químiques, ja que experimenta fàcilment reaccions d'addició amb una àmplia varietat de compostos orgànics i inorgànics.
- Les excel·lents propietats d'adherència que proporciona, el converteixen en un recobriments ideal d'automoció, i un ideal anticorrosiu. S'utilitza també en adhesius industrials i de consum.
- Additiu en el tenyit de teixits.
- Va incorporat en floculants i coagulants pel tractament d'aigües, i és un excel·lent estabilitzador en separacions d'oli i aigua, i en dispersions líquides de polímers.

#### 4.2.3.1. Reactivitat dels compostos amínics

Les amines es caracteritzen per la seva basicitat, però també per ser nucleòfiles. Les amines significativament més importants dins de la indústria, es preparen per reacció d'alquilació de l'amoni amb alcohols:

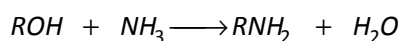


Figura 36. Reacció general de síntesi d'amines (alcohol + amoni)

Les reaccions orgàniques importants de les amines són les reaccions amb els electròfils més comuns:

- a) Halurs d'alquil via substitució nucleòfila.
- b) Aldehids o cetones per addició nucleòfila.
- c) Derivats d'àcid carboxílic, especialment clorurs d'àcid o anhídrids.

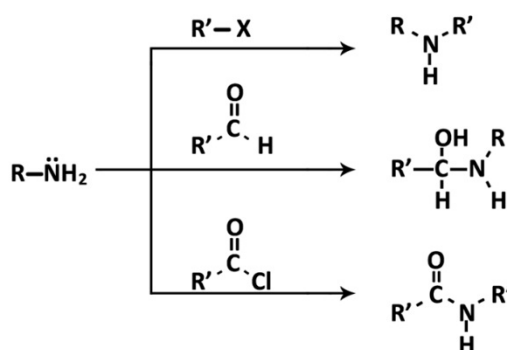


Figura 37. Esquema de les reaccions esmentades a, b, c, respectivament

Com acabem de veure, les amines poden reaccionar com a nucleòfils amb halurs d'alquil, per mitjà de reaccions de substitució, donant com a resultat una barreja d'amines en diferents estats d'alquilació.

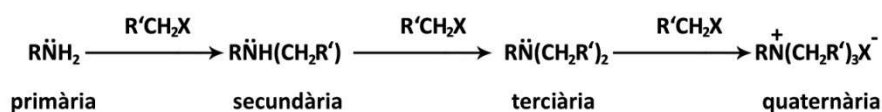


Figura 38. Esquema general de les amines en diversos estats d'alquilació

El mecanisme d'alquilació de les amines és el següent (Figura 29):

- En primer lloc, l'amina funciona com a nucleòfil i ataca el C electrofílic de l'halur d'alquil. Així, desplaçant el bromur i creant el nou enllaç C-N, s'obté una sal d'amina secundària.
- En segon lloc, es dona una reacció àcid-base. La base, que es correspon a l'excés d'amina, desprotona el centre positiu de l'amoni, donant el producte d'alquilació, que en aquest cas es tracta d'una amina secundària.
- La reacció continua, donant la sal d'amina terciària.

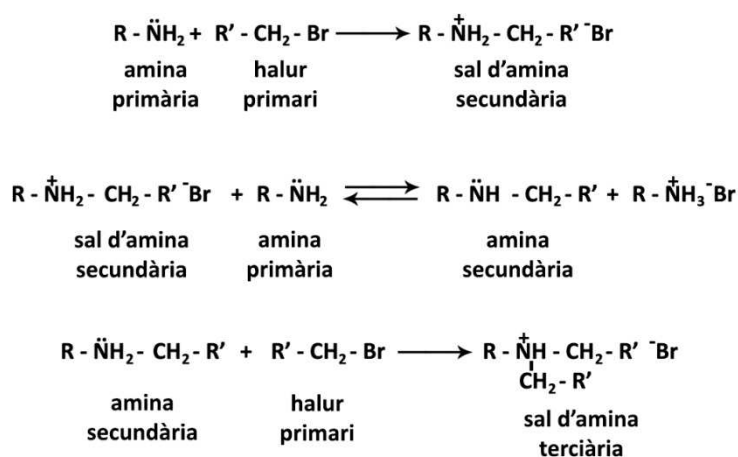


Figura 39. Exemple d'alquilació d'una amina primària per donar una amina secundària, i alquilació d'una amina secundària per donar una sal d'amina terciària

La basicitat de les amines fa que aquestes neutralitzin els àcids per formar les corresponents sals d'amoni  $\text{R}_3\text{NH}^+$ . Quan aquestes sals es formen a partir d'àcids carboxílics i, amines primàries i secundàries, aquestes sals es deshidraten tèrmicament per formar Amides:

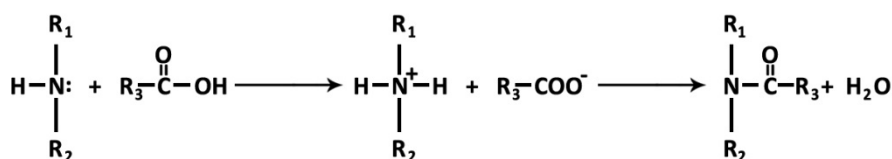


Figura 40. Exemple de reacció d'obtenció d'amides (amina + àcid carboxílic)





Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



Aroha Frías Álvarez

Juny 2014

## ***Apartat 5* ▶▶ SISTEMA BICOMPONENT**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 5. SISTEMA BICOMPONENT: grups epoxi combinats amb grups carboxílics i amínics, respectivament [64]

La part innovadora d'aquest treball, consisteix en la introducció de les resines epoxi en la fase d'acabats de la pell, formant un sistema bicomponent que permeti evitar la utilització de reticulants externs.

Pel que respecta a les resines epoxi, l'any 1909 es van començar a descobrir les primeres reaccions de formació d'epoxi; va ser el químic rus Prisleschajew, qui va descobrir que la reacció d'oleofines amb l'àcid peròxibenzoic formava epoxi. Tot i així, no va ser fins el 1938, que Pierre Castan, un químic Suís, va presentar la primera patent en que es describia la formació d'epoxi a partir de epicolhidrina i bisfenol A. A partir del 1940, va començar el creixement d'aquests compostos, fins que l'any 1989, ja s'havien produït milers de tones de resines epoxi, que havien estat utilitzades en diversos camps com podien ser la pintura, l'electricitat, l'enginyeria civil, etc. Aquest fet va ser degut, principalment, a la gran capacitat "d'unió" que tenen aquestes resines, les quals fins i tot després del curat, proporcionen bons resultats pel que fa a propietats mecàniques, resistència química, i aïllament elèctric.

Al llarg del anys s'han anat investigant, i optimitzant totes aquestes propietats que proporcionen, s'han obtingut resines epoxi amb aplicacions pràctiques, ja comercialitzables. Observades les bones propietats que poden arribar a proporcionar aquestes resines, en aquesta Tesi s'ha volgut estudiar l'efecte de les mateixes en l'acabat de la pell en top, així com el seu comportament o capacitat de reticulació, una vegada barrejades amb resines funcionalitzades amb altres grups funcionals; en aquest cas, carboxílics i amínics.

### 5.1. Grups epoxi combinats amb grups carboxílics <sup>[81], [82]</sup>

Degut a que el cas que ocupa aquesta Tesi es presenta com a novetat, no hi ha bibliografia concreta i detallada. Tanmateix, hi ha autors que han estudiat les influències que poden tenir els grups carboxílics sobre els epoxi en altres aplicacions, principalment en la indústria dels recobriments.

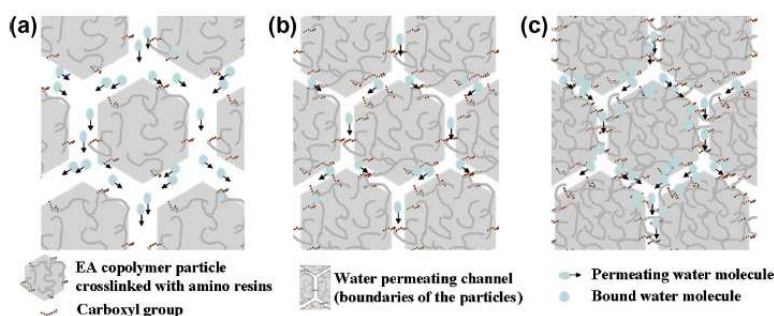
Les creixents pressions ambientals han forçat i forcen a la indústria del recobriment, així com a la resta d'indústries, a minimitzar l'alliberament de compostos orgànics volàtils (VOCs), i això porta a estudis continus per tal d'evolucionar cap a la utilització de recobriments en fase aquosa, i anar deixant de banda els de base solvent. A dia d'avui, els recobriments orgànics aquosos han estat àmpliament utilitzats com a recobriments en la construcció, pintures per fusta, mentre que altres aplicacions com recobriments anticorrosius per metalls, encara estan limitats. S'han centrat molts esforços en l'estudi d'aquesta darrera aplicació, per tal d'intentar millorar la propietat anticorrosiva dels recobriments aquosos. Recentment, a principis del 2013, s'ha fet la publicació d'un estudi que es basa en la recerca d'aquest tipus de recobriments. La hipòtesi d'aquest estudi afirma que un *pes molecular* i un *contingut*



de carboxil òptims, en una resina de naturalesa epoxi-acrílica-amínica (com a recobrint de base aquosa), no només assegura una bona dispersió en aigua, sinó que assegura unes propietats favorables de reticulació (crosslinking) i uns bons resultats d'anticorrosió.

Alguns dels resultats d'aquest estudi que ens poden aportar coneixement útils per a aquest apartat són:

- L'absorció d'aigua disminueix amb l'increment de grups carboxílics. Tanmateix, els recobriments amb major quantitat de MAA, recuperen mica en mica la capacitat d'absorció d'aigua.



**Figura 41.** Diagrama d'influència de la quantitat de MAA en la permeabilitat del recobrint epoxi-acrílic-amínic

- El contingut de gel demostra la millora de la reticulació, i la màxima quantitat de gel s'ha obtingut amb la major quantitat de MAA.

Les conclusions que extreu l'autor de l'estudi són:

- En un rang determinat, un augment moderat del pes molecular així com del contingut de grups carboxílics en la resina, pot millorar la reticulació del recobrint, a la vegada que ajuda a crear una barrera resistent a la corrosió.
- Un augment de la viscositat amb un pes molecular elevat, empitjora la tècnica d'aplicació del revestiment (pintat), i deteriora les propietats anticorrosives a llarg termini.
- Un excés de grups carboxílics, provoca un augment significatiu de la permeabilitat a l'aigua, així com una ràpida disminució de les propietats mecàniques i anticorrosives.
- La resistència a l'absorció d'aigua augmenta a mesura que s'allarguen les cadenes d'alquil.
- Tot i que els grups polars són inevitables en una resina de recobrint aquós, el seu contingut es pot optimitzar per tal de maximitzar la reticulació i minimitzar l'absorció d'aigua, i per tant, es conclou que es poden arribar a obtenir recobriments anticorrosius de base aquosa.

Per tant, es demostra que els grups carboxílics poden arribar a aportar les seves propietats a una resina epoxi, mitjançant la reticulació. Tanmateix, cal sempre trobar la quantitat òptima en cada cas, ja que com descriu l'autor de l'estudi esmentat anteriorment, un excés de grups carboxílics porta a una davallada d'aquesta influència positiva en les propietats de reticulació, absorció d'aigua i anticorrosiu.



## 5.2. Grups epoxi combinats amb grups amínics [74], [75], [76], [78]

La bibliografia que es troba en relació a la reacció de resines epoxi amb resines amíniques, com ha passat en l'apartat anterior, va tota lligada als recobriments de tipus epoxi. En aquest cas però, a diferència de la combinació de grups epoxi i carboxílics, la barreja amb grups amínics és més comú, ja que les resines amb aquests grups funcionals són àmpliament utilitzades com a agents de curat o enduridors (hardeners).

Tot i no ser ben bé el cas concret que ocupa aquest estudi, en aquest apartat s'explicarà una mica la química d'aquestes resines amb els agents de curat amínics, per tal d'assolir una visió inicial del funcionament d'aquest tipus de "barreja" o combinació de resines. Així es podrà entendre, tant el comportament que tenen ambdós compostos, com les influències que es poden donar uns grups als altres.

La bibliografia descriu les amines alifàtiques com uns agents de curat de les resines epoxi, capaços d'endurir a temperatura ambient. Una vegada endurida, aquesta resina té unes excel·lents prestacions, i una resistència a la temperatura (que pot arribar als 100°C). D'altra banda, les amines aromàtiques, han estat desenvolupades amb l'objectiu d'assolir una millor resistència a la temperatura i una millor resistència química que les amines alifàtiques.

L'equació aquí adjunta, mostra un exemple de reacció de resines epoxi amb l'agent enduridor amínic:

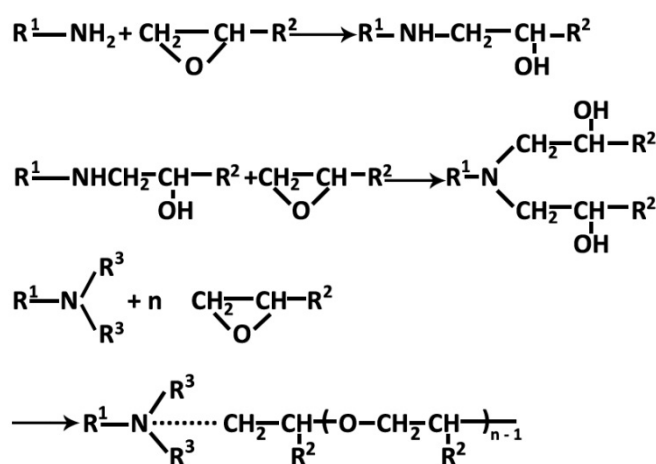


Figura 42. Exemple de reacció d'una resina epoxi amb un enduridor amínic

L'hidrogen actiu de l'amina primària reacciona amb el grup epoxi per tal de formar una amina secundària. És aquesta amina secundària la que reacciona amb un grup epoxi assolint el curat. L'amina terciària resultant s'encarrega de polimeritzar els grups epoxi.

En general, un agent de curat ha de tenir més de tres àtoms d'hidrogen actius i dos grups amino en una molècula, per tal de que la resina de curat esdevingui un polímer reticulat, d'acord amb la reacció de la



**Figura 42.** La càrrega d'agent de curat en la resina epoxi esdevé òptima, quan el nombre de mols de grups epoxi és igual al d'hidrògens actius.

Les *amines alifàtiques* reaccionen ràpidament amb les resines epoxi, tanmateix, generen calor i tenen un pot-life curt. Les resines epoxi que han estat endureides mitjançant compostos amínics alifàtics són forts i tenen unes bones propietats d'unió, són resistents als àlcalis i a alguns àcids inorgànics, i tenen resistència a l'aigua i als solvents. A diferència, no tenen un bon comportament en front un ampli ventall de solvents orgànics.

Les *amines aromàtiques* tenen una basicitat més feble que les alifàtiques, i un temps de curat més elevat a temperatura ambient. Normalment, el curat en aquests casos requereix un escalfament en dues etapes: una primera a 80°C, i una segona a 150-170°C. Les amines aromàtiques proporcionen una bona resistència a la temperatura, i bones propietats mecàniques. Aquest tipus d'amines tenen unes bones propietats elèctriques i químiques; especialment en front d'àlcalis i solvents.

Les *amines terciàries*, on l'hidrogen actiu ha estat substituït per un hidròxid de carboni, no fa una reacció addicional amb l'epoxi, però sí que treballa com a catalitzador de la polimerització. Tot i que les amines terciàries tenen menys utilitat com a agents de curat, es tracta de components importants utilitzats com a acceleradors per anhídrids d'àcid, o com a agent de pre-curat.

A mode de resum, es conclou que les resines amíniques són molt reactives, i que en funció de la seva naturalesa (alifàtiques, aromàtiques, terciàries) es poden obtenir unes propietats o unes altres: pot-life<sup>12</sup> curt en alifàtiques i més llarg en aromàtiques, basicitat més feble en aromàtiques, propietat acceleradora en amines terciàries, etc. Afegir també que les propietats mecàniques que es veuen directament influenciades per aquesta combinació de grups funcionals són la resistència, rigidesa, duresa i tenacitat.

<sup>12</sup> **Pot-life:** temps durant el qual un producte de dos o tres components es pot utilitzar després d'haver-ne preparat la barreja. A vegades, mesurat en termes de temps de gel o de viscositat.



**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*







# PART EXPERIMENTAL

La part experimental d'aquesta Tesi està estructurada en dos grans blocs:

- Síntesis de tres tipus de resines acríliques, i anàlisi d'optimització.

S'han dut a terme síntesis de resines funcionalitzades amb:

- **Grups carboxílics.**
- **Grups epoxi.**
- **Grups amínics.**

- Barreja, per parelles, de les resines òptimes de cada grup funcional, i anàlisi dels resultats del sistema bicomponent.

L'objectiu de la tesi inclou que els grups epoxi siguin denominador comú en totes les barreges, per aquest motiu les barreges realitzades han estat:

- Resines acríliques >> **Grups epoxi + Grups carboxílics.**
- Resines acríliques >> **Grups epoxi + Grups amínics.**

Cada part inclou el desenvolupament de les síntesis, l'anàlisi dels resultats obtinguts mitjançant l'eina matemàtica *Statgraphics*, i per últim, les conclusions.



**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



Aroha Frías Álvarez

Juny 2014

## ***Apartat 6* ▶ PRODUCTES i APARELLS**

## **UTILITZATS**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 6. PRODUCTES I APARELLS UTILITZATS

### 6.1. PRODUCTES

❖ Per a realitzar les diferents síntesis s'han utilitzat els següents productes:

Nom Producte	Informació addicional
<b>Lauril Sulfat Sòdic</b>	Tensioactiu.
<b>Persulfat Amònic</b>	Iniciador.
<b>Tert-butil Hidroperòxid</b>	En la síntesi, s'utilitza juntament amb el Bruggolite, i la seva funció és esgotar el monòmer lliure que ha quedat una vegada finalitzada la polimerització.
<b>Bruggolite FF6 (hidrometabisulfit sòdic)</b>	Nom comercial. Agent reductor per a polimeritzacions en emulsió <sup>[22]</sup> .
<b>Hidròxid amònic</b>	Per ajustar el pH final de la resina sintetitzada.
<b>Proxel GXL</b>	Nom comercial. Biocida.

Taula 18. Productes químics utilitzats en la síntesi de les resines

❖ Monòmers utilitzats:

Nom Monòmer	Informació addicional
<b>Butil Acrilat - BA</b>	Comú en totes les síntesis
<b>Metacrilat de Metil - MMA</b>	Comú en totes les síntesis
<b>Àcid Metacrílic – MAA</b>	Grups carboxílics
<b>Glicidil Metacrilat - GMA</b>	Grups epoxi
<b>Tert-butilaminoetil Metacrilat - TBAEMA</b>	Grups amínics

Taula 19. Monòmers utilitzats en la síntesi de les resines

❖ Productes utilitzats per a la formulació del fons aplicat a la pell:

- Pigment negre
- Complex de Silici
- Emulsió de ceres
- Lligant proteínic en dispersió per l'acabat del cuir (caseïna)
- Resina acrílica



- Resina d'uretà
- Laca nitrocel·lulòsica
- Silicona

Les fitxes tècniques dels productes es poden trobar en l'**ANNEX 2**.

## 6.2. MATERIAL I APARELLS

A continuació, s'exposa el material utilitzat en el desenvolupament de les síntesis:

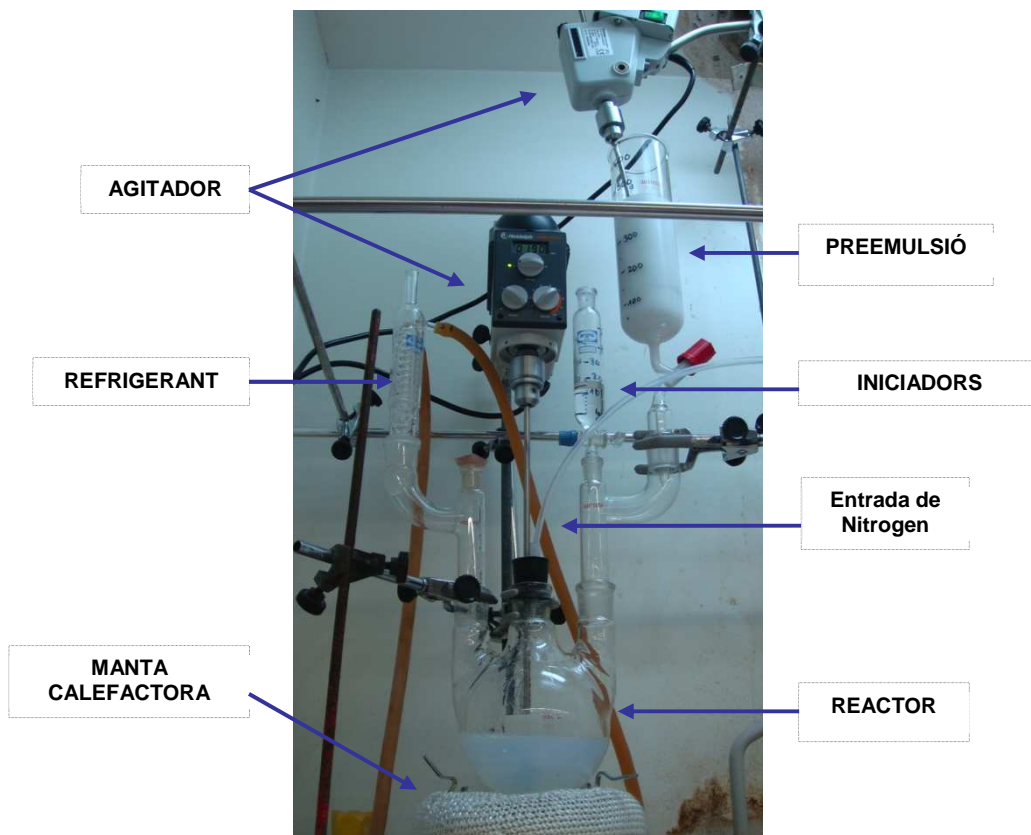


Figura 43. Muntatge per al desenvolupament de les síntesis

- Baló esfèric de vidre esmerilat, 4 boques i 1000mL.
- 2 Adaptadors amb 2 boques paral·leles.
- Refrigerant de serpenti.
- Termòmetre (màxim 150°C), i el corresponent adaptador per a la boca del baló.
- Embut de vidre esmerilat graduat 50mL.
- Embut de vidre esmerilat graduat 500mL.
- Manta calefactora.
- 2 agitadors de rotació vertical amb velocitat regulable.



- Pinces de 3 dits amb les nous corresponents.
- Varettes de ferro per a subjectar el muntatge mitjançant nous.
- Suports de peu en forma de plat, i en forma de tríode.
- Material adicional: vasos de precipitats, flascó d'aigua destil·lada, varettes de vidre, embuts, proveta, placa calefactora, micropipeta, matrassos, i càpsules d'alumini.

Els aparells que s'han fet servir són:

APARELL	Marca i/o Model
Generador de nitrogen (N <sub>2</sub> )	Nitrogen Generator N <sub>2</sub> LCMS
pH-metre	pH-meter, GLP22 - CRISON
Copa Ford nº4, per a mesurar la viscositat	-
Duròmetre	Bot i Arenas
Aparell per mesurar la distensió de flor (lastòmetre)	Jaume Bot i Riera (JBA). Aparells de comprovació i assaig. Vilassar de Dalt, Barcelona.  <i>Aquests aparells estan dissenyats exclusivament per JBA, per a realitzar els assajos físics i de solidesa de la pell.</i>
Flexòmetre	
Aparell per mesurar la solidesa al fregament (Veslic)	
Aparell per mesurar la permeabilitat al vapor d'aigua	
Datacolor, per mesurar el brillantor	Datacolor 400TM. Spectrum, family of solutions
Pistola aerogràfica, per aplicar l'acabat	Aerometal Victoria, 2008, màx 5 Bar
Planxa	LED04 Tomboni, Turbigio (Itàlia)
Troqueladora (i troquels)	Prensa Compact HRC, SITPA, Asimac S.L.
Espectrefotòmetre IR	SpectrumOne FT-IR Spectrometer. Perkin Elmer Instruments

Taula 20. Relació de marques dels aparells utilitzats



**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*







Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



Aroha Frías Álvarez

Juny 2014

## ***Apartat 7* ▶ EINA D'ANÀLISI ESTADÍSTIC:**

### ***Statgraphics***





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 7. EINA D'ANÀLISI ESTADÍSTIC: Statgraphics <sup>[65]</sup>

Els resultats obtinguts després de realitzar els assajos sobre les mostres de resina líquida, els films, i les mostres de pell amb top de resina ja aplicat, s'han analitzat estadísticament mitjançant un programa informàtic. El programa en qüestió és l'Statgraphics.

Aquest programa és una eina d'anàlisi de dades, que combina una àmplia gama de procediments analítics, amb diferents tipus de gràfics interactius que proporcionen un entorn integrat d'anàlisi. L'Statgraphics permet plantejar el problema en funció de la forma de cada experiment. Es tracta d'una eina amb un ampli ventall d'aplicacions, per exemple, es pot utilitzar en experiments en els que es necessiten optimitzar les condicions de treball, d'altres en els que el problema es redueix a trobar el màxim o mínim d'una funció, o fins i tot en altres casos, on l'experiment necessita ajustar al màxim, pel mètode dels mínims quadrats, els paràmetres d'un sistema.

Un aspecte d'aquest programa a tenir en compte, sobretot en l'anàlisi estadístic dut a terme en aquest projecte, és la manca del model matemàtic que relacioni els diferents paràmetres amb les variables experimentals. La solució a aquest fet consisteix en anar optimitzant cada paràmetre mantenint constant els altres. Tanmateix, això porta a una suposició errònia que és que *"el valor òptim de cada paràmetre a optimitzar, és independent dels valors dels restants"*. El mètode aconsellable en aquests casos, utilitzat en aquesta tesi, és l'estratègia d'optimització *Simplex*, en la que es varien simultàniament de manera predeterminada tots els paràmetres a optimitzar.

El mètode Simplex és, doncs, un mètode que utilitza l'Statgraphics per a l'anàlisi de dissenys amb mescles d'ingredients. En aquest cas en concret, els ingredients serien els monòmers: BA-MMA-MAA per les resines carboxíliques, BA-MMA-GMA per les epoxi, i BA-MMA-TBAEMA per les amíniques. En la segona part de la tesi, les mescles es correspondrien a les barreges de resines per parelles, i per tant, els ingredients serien les resines que formen part de cada barreja.

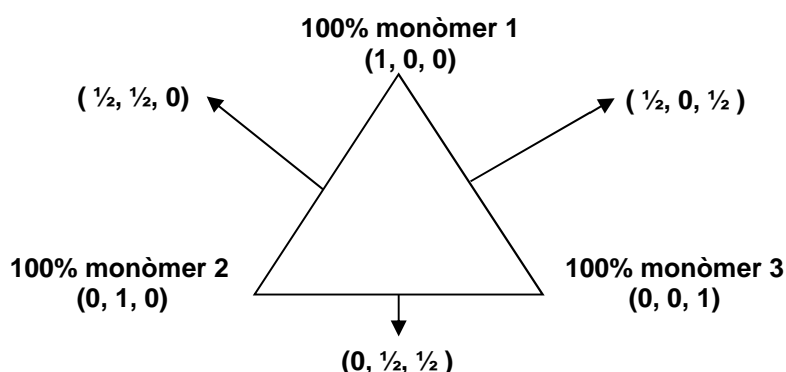


Figura 44. Eixos de coordenades per a una mescla de tres monòmers (tres components), en un disseny Simplex



Hi ha diferents *mètodes d'optimització Simplex*, i en aquest cas s'ha utilitzat el de *pseudocomponents* per ingredients amb cota mínima. Moltes mescles requereixen que tots els components hi siguin presents encara que sigui en una proporció mínima, com és el cas que ocupa aquest treball.

Pel que fa a les resines sintetitzades, i a través de les recomanacions de personal experimentat en tema de formulacions habituals utilitzades en la síntesi de resines acríliques, s'han suposat les cotes mínimes de partida següents:

**MONÒMERS**

MMA	0.3
BA	0.5
MAA	0.03

**Taula 21.** Cotes mínimes de partida

Per a simplificar la construcció del disseny, i una vegada marcades les cotes inferiors de la resina, es construeix un conjunt de pseudocomponents originals en un sistema de coordenades Simplex per les variables de les pseudocomponents (en aquest cas, els tres monòmers). A continuació es presenten els càlculs realitzats per a la construcció de la taula de pseudocomponents:

$$\sum \text{Monòmers} = M_1 + M_2 + M_3 \quad \text{on } M_1 = \text{MMA}, M_2 = \text{BA}, M_3 = \text{MAA}$$

$$\sum \text{Monòmers} = 0,3 + 0,5 + 0,03 = 0,83$$

Si la pseudocomponent és  $\hat{M}_1$ , la restricció és  $0 \leq \hat{M}_1 \leq 1$ , i la cota inferior és 0.3, el càlcul és el següent:

$$\hat{M}_1 = \frac{x_1 - 0,3}{1 - 0,83} = \frac{x_1 - 0,3}{0,17} \rightarrow x_1 = 0,3 + 0,17 \cdot \hat{M}_1$$

Realitzant el mateix càlcul per als altres dos monòmers, queden les tres equacions següents:

$$x_1 = 0,3 + 0,17 \cdot \hat{M}_1 = 0,3 + 0,17 \cdot \text{MMA}$$

$$x_2 = 0,5 + 0,17 \cdot \hat{M}_2 = 0,5 + 0,17 \cdot \text{BA}$$

$$x_3 = 0,03 + 0,17 \cdot \hat{M}_3 = 0,03 + 0,17 \cdot \text{MAA}$$



Pseudocomponents			→	Components Originals		
$\hat{MMA}$	$\hat{BA}$	$\hat{MAA}$		MMA	BA	MAA
1	0	0	<u>0.47</u>	0.50	0.03	
0	1	0	0.30	<u>0.67</u>	0.03	
0	0	1	0.30	<u>0.50</u>	<u>0.20</u>	
½	½	0	0.39	0.59	<u>0.03</u>	
½	0	½	0.39	0.50	0.12	
0	½	½	<u>0.30</u>	0.59	0.12	

Taula 22. Taula de pseudocomponents i de components originals (màxims i mínims)

La Taula 22 mostra els valors màxim i mínim de cada monòmer, que requereix el programa per tal de poder introduir el disseny.

Les variables que formen el disseny experimental analitzat, es corresponen a tots els assajos realitzats. L'Statgraphics és la eina que analitza les dades, i que extreu tota una sèrie de resultats, a partir dels quals se'n poden treure conclusions. A més, és el mateix Statgraphics el que proposa el disseny previ, i per tant, ha estat el mateix programa el que ha marcat que el disseny inicial havia d'estar format per quatre resines.

Un dels paràmetres clau, de l'anàlisi de resultats, és el "p-value" o p-valor. Aquest es defineix com la probabilitat d'obtenir un resultat, almenys, tan extrem com el que s'ha obtingut realment, suposant que la hipòtesi nul·la és certa. Més clarament, es rebutjarà la hipòtesi nul·la, si el valor  $p$  associat al resultat és igual o inferior al nivell de significança establert, que normalment és 0.05 (nivell de confiança del 95%). Així doncs, quan el p-value obtingut sigui inferior a 0.05, es podrà dir que el factor analitzat influeix de manera significativa en la variable. Traspasant aquest concepte a l'anàlisi estadístic objecte d'aquesta tesi, es pot dir que el valor  $p$  és el paràmetre que ens indica com afecta cada monòmer en els resultats de la propietat que s'està analitzant. En el segon bloc d'aquest projecte, el valor  $p$  indica com afecta cada una de les resines en els resultats del top aplicat sobre la pell, format per la barreja de resines funcionalitzades amb els grups Epoxi-Carboxílic i Epoxi-Amínic.

Un altre punt important de l'anàlisi és la optimització, que consisteix en trobar els valors de les concentracions de monòmers òptims, per tal d'obtenir els resultats òptims en cada una de les propietats analitzades.



**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



Aroha Frías Álvarez

Juny 2014

## ***Apartat 8* ▶ PREPARACIÓ DE LA MATÈRIA**

## **i CARACTERÍSTIQUES DEL PRODUCTE**

**FINAL**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*







## 8. PREPARACIÓ DE LA MATÈRIA PRIMERA I CARACTERÍSTIQUES DEL PRODUCTE FINAL AL QUE VA DESTINADA <sup>[59], [66]</sup>

Aquest treball es basa en la síntesi de resines per tal d'aconseguir un copolímer que aplicat en forma de top, sigui capaç de millorar les prestacions d'una pell acabada, destinada a empenya de calçat. Així doncs, una vegada sintetitzades les resines, s'han aplicat individualment sobre una pell, i un segon bloc, s'han aplicat per parelles per veure el resultat de la combinació de resines (Epoxi – Carboxílica, Epoxi – Amínica). La pell que s'ha utilitzat per a realitzar les proves, ha estat una pell vacuna curtida al crom.

En aquest cas es busca un producte d'aplicació en tops, i per aquest motiu, abans de l'aplicació del mateix, cal aplicar un fons. D'aquesta manera, els resultats de les anàlisis que es facin una vegada aplicat el top i planxada la pell, s'assimilaran més a la realitat.

A continuació, es presenta la formulació del fons que se li ha aplicat a la pell:

FORMULACIÓ del FONS	
Parts	Producte
50	Pigment negre
30	Complex de silici (caolí)
50	Emulsió de ceres
70	Lligant proteínic tipus caseïna
100	Resina acrílica
100	Resina d'uretà
Fins a 1000	Aigua
2 X amb pistola	
Planxar Rotopress : 80°C, 50kg, 6m/min	
100	Aigua
100	Laca
3	Silicona
1 X amb pistola	

Taula 23. Productes i quantitats utilitzades a la formulació del fons aplicat a la pell

Per entendre millor la fórmula, cal dir que la primera columna correspon a les *parts* de cada producte. La primera part de la formulació de fons, és sobre 1000 parts. La segona part, està formada únicament per 100 parts d'aigua, 100 parts de laca i 3 parts de silicona. És molt habitual trobar aquest tipus de formulacions expressades d'aquesta manera, en la part d'acabats del sector adober. Agafant com a exemple la segona part de la fórmula de fons, la interpretació seria la següent: si es necessités aproximadament mig litre de solució, caldria preparar una solució formada per 200mL d'aigua, 200mL de laca, i 6mL de silicona.



Una vegada sintetitzades les resines i preparada la pell amb el fons corresponent, ja es pot aplicar el top. La formulació de top utilitzada ha estat senzilla, d'aquesta manera, s'han pogut analitzar bé les propietats que aporta la resina a la pell evitant interferències d'altres productes. En referència, doncs, a la formulació utilitzada per aplicar les resines en forma de top, es pot dir que tant en el cas de les resines soles, com en el cas de les parelles de resines, la formulació ha estat la mateixa: preparació de la solució d'aigua i resina en una relació 3:1, i aplicació d 2X (dues passades) amb pistola (pulverització).

Ja aplicat el top de resina, s'han de dur a terme les anàlisis que es corresponen amb les especificacions marcades del producte final al que anirà destinada la pell. En aquest estudi es busca aconseguir un acabat d'altres prestacions destinat a empenya de calçat. El que es coneix com *empenya de calçat* inclou una gran varietat de pells de diferents animals, races, curticions, recurticions i acabats. A més, aquests cuirs van destinats a diversos tipus de calçat: sabata de senyor, sabata de nen, calçat de senyora, bota militar, bota de muntanya, sandàlies, calçat laboral, botes de futbol, etc. Si a més es consideren les variables que introdueixen els factors "moda" i "disseny", i altres factors com el procés de fabricació i el preu, es veu clarament que els materials utilitzats en cada cas, hauran de satisfer unes exigències molt diferents, tant a nivell de fabricació com a nivell d'ús. Per tots aquests motius, no hi ha unes especificacions de qualitat genèriques per a empenya de calçat. Tot i així, per poder contrastar els resultats dels assajos, és necessari disposar d'uns valors de referència. En el cas d'aquest estudi, el contrast de resultats s'ha fet a partir de les *directrius i recomanacions d'exigències mínimes per a la qualitat de la pell per empenya*. Es tracta d'una taula d'especificacions elaborada per la comissió d'especificacions del GERIC<sup>13</sup> y les associacions de les indústries alemanyes del cuir i del calçat. Aquesta taula es troba a l'**ANNEX 3**.

Les exigències específiques (valors numèrics concrets) es poden trobar a l'annex, però tot i així, per a poder discutir els resultats obtinguts dels assajos realitzats sobre la pell amb top, cal tenir clares les principals exigències que ha de complir el cuir per a empenya de calçat. Aquestes són:

- Tant la pell com l'acabat han de disposar d'una flexibilitat elevada per tal de prevenir fissures i trencaments a la zona de flexió de l'empenya de calçat.
- Cal aconseguir un acabat amb una adherència suficient per tal d'evitar el seu desprendiment com a conseqüència del seu ús.
- S'ha d'acreditar una solidesa al fregament adequada, evitant que el fregament modifiqui de manera substancial l'aspecte de la pell.
- L'elasticitat de la flor ha de ser suficientment elevada com per resistir els esforços d'elongació a la que se sotmet durant el muntatge de la sabata, sobretot la part de la puntera.

<sup>13</sup> GERIC: Grup Europeu d'Instituts d'investigació del Cuir. (<http://www.euroleather.com/research.html>).



- L'elongació ha de ser un valor ni massa alt ni massa baix, de manera que sigui suficient per a que la pell s'adapti a la particular morfologia de l'usuari i als moviments que aquest pugui dur a terme al caminar, però no ha de ser excessiva. Una elasticitat excessiva conduiria a la deformació ràpida del calçat, alterant mides i proporcions.
- La pell destinada a empenya de calçat ha de ser permeable al vapor d'aigua.
- El contingut de substàncies inorgàniques solubles ha de ser baix, per tal d'evitar la formació d'eflorescències salines.

Aquestes consideracions per a l'acabat per a empenya de calçat seran molt útils, a l'hora de treure conclusions a partir dels resultats obtinguts. En aquestes consideracions es parla de fregament, de flexió, d'elongació, etc. A continuació, s'exposen els assajos realitzats, segons la norma corresponent (**ANNEXOS 4, 5, 6**):

- RESINA

- pH
- Viscositat
- Densitat
- Percentatge de sòlids

- FILM

- Brillantor, transparència i opacitat
- Absorció d'aigua
- Duresa
- Tacking
- IR

- TOP

- Tacte i tacking
- Brillantor
- Resistència a la flexió continuada (sec i humit) – **IUP 20**
- Solidesa al fregament (sec i humit) – **IUF 450**
- Distensió de la capa flor – **IUP 9**
- Solidesa a la gota d'aigua – **IUF 420**
- Permeabilitat al vapor d'aigua – **IUP 15**



**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



Aroha Frías Álvarez

Juny 2014

## ***Apartat 9* ▶ SÍNTESI DE COPOLÍMERS**

# **ACRÍLICS**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 9. SÍNTESI DE COPOLÍMERS ACRÍLICS

### 9.1. INTRODUCCIÓ

Abans d'endinsar-se en els blocs de síntesis de copolímers, s'inclou aquest apartat que conté informació comuna per a totes les síntesis (síntesis de resines funcionalitzades amb grups carboxílics, grups epoxi, i grups amínics).

#### 9.1.1. Desenvolupament de les síntesis

Les síntesis realitzades han seguit totes la formulació següent:

	Producte	Grams	%	% Sòlids PM	% Sòlids
1	Aigua destil·lada	-	- <sup>14</sup>	0.00	0.00
2	Lauril sulfat sòdic	20.00	2.50	28.00	0.70
3	Aigua destil·lada	154.31	19.29	0.00	0.00
4	Lauril sulfat sòdic	8.48	1.06	28.00	0.30
5	<b>BA - Butil Acrilat</b>	-	% BA	100.00	-
6	<b>MMA - Metacrilat de metil</b>	-	% MMA	100.00	-
7	<b>MAA / GMA / TBAEMA</b>	-	% COOH , % EPOXI, o % AMINA	100.00	-
8	Aigua destil·lada	20.00	2.50	0.00	0.00
9	Persulfat amònic	1.20	0.15	100.00	0.15
10	Tert-butil hidroperòxid	0.24	0.03	70.00	0.02
11	Aigua destil·lada	4.00	0.50	0.00	0.00
12	Brugollite	0.24	0.03	100.00	0.03
13	Aigua destil·lada	4.00	0.50	0.00	0.00
14	Tert-butil hidroperòxid	0.24	0.03	70.00	0.02
15	Aigua destil·lada	4.00	0.50	0.00	0.00
16	Brugollite	0.24	0.03	100.00	0.03
17	Aigua destil·lada	4.00	0.50	0.00	0.00
18	Hidròxid amònic	4.80	0.60	0.00	0.00
19	Aigua destil·lada	4.00	0.50	0.00	0.00
20	Proxel GXL	0.80	0.10	20.00	0.02
21	Aigua destil·lada	24.00	3.00	0.00	0.00
	<b>SUMA TOTAL</b>	<b>800.00</b>	<b>100.00</b>		<b>35.00</b>

Taula 24. Formulació general per al desenvolupament de les síntesis de les resines

<sup>14</sup> Aquest valor (%), així com la quantitat en grams que li correspon, s'ajusten en cada cas. L'objectiu és que la quantitat total sumi 800g, i el % sigui igual a 100.



El desenvolupament del procés de síntesi és el que es descriu a continuació:

- **PRE CONTROLS: Comprovar pH** de l'aigua destil·lada (hauria de ser **5.7-7.0**)
- **REACTOR**
  - Connectar el generador de nitrogen, obrir la clau de pas, i introduir l'extrem de la mànega al forat corresponent del tap de goma del reactor (per tal de mantenir el medi inert).
  - Addicionar **1** al reactor, començar agitació, i escalfar a **40°C**
  - Addicionar **2** al reactor, i **comprovar pH** (hauria de ser **6.8 – 7.2**)
  - (Comprovar que **2** estigui ben dissolt)
- **TANC PREEMULSIÓ o ALIMENTACIÓ**
  - Addicionar **3 i 4** al tanc d'alimentació, i començar l'agitació. (Comprovar que **4** estigui ben dissolt)
  - Addicionar (**monòmers**) **5,6 i 7** al tanc d'alimentació i agitar **10 minuts**.
  - **Comprovar pH** (hauria de ser **2.4-3.2**).
- **TANC D'INICIADORS**
  - Addicionar solució **8 i 9** al tanc iniciadors.
- Addicionar 10% del **tanc de preemulsió** i el 10% del **tanc d'iniciadors** al **REACTOR**.
- Escalfar el reactor a **85°C** (descomposició del persulfat per temperatura).
- A **85°C** començar l'alimentació del **tanc de preemulsió i del tanc d'iniciadors**.
- Temperatura del reactor durant l'alimentació = **85-87°C**.
- Temps d'alimentació de la preemulsió = **90minuts**.
- Temps d'alimentació del tanc d'iniciadors = **100minuts**.
- Finalitzada l'alimentació, mantenir el reactor a **85-87°C** durant **30 minuts**, i refredar a **55°C**.
- A **55°C** addicionar les solucions **10-11 i 12-13** lentament al **REACTOR**, i mantenir-lo a aquesta temperatura durant **15 minuts**.
- A **55°C** addicionar les solucions **14-15 i 16-17** lentament al **REACTOR**, i mantenir-lo a aquesta temperatura durant **15 minuts**.
- Refredar a **35°C** (com més ràpid millor).
- Afegir la solució **20/21** al **REACTOR** (Biocida).
- **Comprovar pH** (hauria de ser **4-5**).
- Corregir el **pH a 7.5-8.5** amb la solució **18/19**.





### 9.1.2. Resolució dels càlculs

Els càlculs realitzats per a obtenir la fórmula de cada resina, s'explicaran prenent com a exemple la primera del primer grup, és a dir, la primera resina funcionalitzada amb grups carboxílics.

Es parteix de la fórmula base que és la següent:

	Producte	Grams <sup>15</sup>	% <sup>16</sup>	% Sòlids del producte <sup>17</sup>	% Sòlids <sup>18</sup>
1	Aigua destil·lada	-	-	0.00	0.00
2	Lauril sulfat sòdic	20.00	2.50	28.00	0.70
3	Aigua destil·lada	154.31	19.29	0.00	0.00
4	Lauril sulfat sòdic	8.48	1.06	28.00	0.30
5	<b>BA - Butil Acrilat</b>	-	% BA	100.00	-
6	<b>MMA - Metacrilat de metil</b>	-	% MMA	100.00	-
7	<b>MAA - Àcid metacrílic</b>	-	% COOH	100.00	-
8	Aigua destil·lada	20.00	2.50	0.00	0.00
9	Persulfat amònic	1.20	0.15	100.00	0.15
10	Tert-butil hidroperòxid	0.24	0.03	70.00	0.02
11	Aigua destil·lada	4.00	0.50	0.00	0.00
12	Brugollite	0.24	0.03	100.00	0.03
13	Aigua destil·lada	4.00	0.50	0.00	0.00
14	Tert-butil hidroperòxid	0.24	0.03	70.00	0.02
15	Aigua destil·lada	4.00	0.50	0.00	0.00
16	Brugollite	0.24	0.03	100.00	0.03
17	Aigua destil·lada	4.00	0.50	0.00	0.00
18	Hidròxid amònic	4.80	0.60	0.00	0.00
19	Aigua destil·lada	4.00	0.50	0.00	0.00
20	Proxel GXL	0.80	0.10	20.00	0.02
21	Aigua destil·lada	24.00	3.00	0.00	0.00
	<b>SUMA TOTAL</b>	<b>800.00</b>	<b>100.00</b>		<b>35.00</b>

Taula 25. Formulació general per al desenvolupament de les síntesis de les resines funcionalitzades amb grups carboxílics

<sup>15</sup> **Grams:** quantitat de producte necessària per a realitzar la síntesi.

<sup>16</sup> **% :** percentatge de producte necessari per la síntesi.

<sup>17</sup> **% sòlids** del producte: percentatge en massa de sòlids presents en cada producte (valor determinat per a cada producte).

<sup>18</sup> **% sòlids:** percentatge de sòlids que aporta cada producte (varia en funció de la quantitat de producte).



- Abans de començar els càlculs cal tenir clar:
  - Quantitat de resina que es vol obtenir: 800g en aquest cas.
  - Percentatge de sòlids que contindrà la resina: 35%.
- Tot seguit, cal omplir la columna dels productes (2<sup>a</sup> columna); a la vegada, cal completar la columna del percentatge de sòlids (5<sup>a</sup> columna), en funció dels sòlids que contingui cada un dels productes; així com el percentatge de producte necessari (4<sup>a</sup> columna).
- A continuació, es calcula el percentatge de sòlids que aporta cada producte (6<sup>a</sup> columna), així com la quantitat en grams que necessària de cada un. Aquests valors es calculen per a tots els productes exceptuant el tensioactiu i els monòmers.

### Exemple

Premises	Càlculs
Tert-butil-hidroperòxid: 0.03% de producte, que té 70% sòlids	Quantitat de sòlids que aportarà a la resina: $0.03 \cdot \frac{70}{100} = 0.02\% \text{ sòlids}$
Quantitat total de resina: 800g	Quantitat necessària, en grams: $0.03 \cdot \frac{800}{100} = 0.24g \text{ tert - butil - hidroperòxid}$

**Taula 26.** Taula resum de càlculs: quantitat de sòlids que aportarà un component de la formulació a la resina, i quantitat necessària (en grams)

- En aquestes síntesis hi ha una variable fixa que és el tensioactiu. El motiu és que es tracta d'un producte que influeix molt en les propietats finals de la resina, per tant, el fet de mantenir fixa aquesta quantitat, permet comparar els resultats finals de les resines. Totes han de contenir el tensioactiu corresponent a un 1% de sòlids (1% referit als sòlids de la 6<sup>a</sup> columna). El càlcul per saber la quantitat de tensioactiu necessari és el següent:

Premises	Càlculs
Tensioactiu amb 28% sòlids	$x \cdot \frac{28}{100} = 0.7 \rightarrow 2.5\% \text{ de tensioactiu}$
Es necessita en dues parts: 0.7 i 0.3% de sòlids	$2.5 \cdot \frac{800}{100} = 20.0g \text{ de tensioactiu}$
Es vol fabricar un total de 800g de resina	$x \cdot \frac{28}{100} = 0.3 \rightarrow 1.1\% \text{ de tensioactiu}$ $1.1 \cdot \frac{800}{100} = 8.5g \text{ de tensioactiu}$

**Taula 27.** Taula resum de càlculs: quantitat necessària de tensioactiu (laurilsulfat sòdic)



- Arribat aquest punt, cal sumar el total de sòlids que aporten els productes a la resina. Donarà un valor inferior a 35% ja que encara falten els monòmers. En aquest cas en concret, el valor obtingut és:  $35 - 1.27 = 33.73\%$ . Aquests **33.73%** de sòlids els han d'aportar els tres monòmers. Agafant com a exemple una de les primeres resines funcionalitzades amb grups carboxílics, i estipulant que la composició ha de ser la següent:

R001A	Metil Metacrilat - MMA	0.40
	Butil Acrilat - BA	0.57
	Àcid Metacrílic - MAA	0.03

Taula 28. Taula resum de la composició de monòmers en la resina funcionalitzada amb grups carboxílics

Cal fer els càlculs per a trobar la quantitat en grams de cada monòmer. Aquests es mostren a continuació:

Monòmer	Càlculs
MMA	$\frac{40 \cdot 33.73}{100} = 13.49g$
BA	$\frac{57 \cdot 33.73}{100} = 19.23g$
MAA	$\frac{3 \cdot 33.73}{100} = 1.01g$

Taula 29. Taula resum de la quantitat (g) de monòmer, en la resina funcionalitzada amb grups carboxílics

- Una vegada tot calculat, és important comprovar que la suma dels valors corresponents a la 3<sup>a</sup> columna sumen 800, que els de la 4<sup>a</sup> sumen 100% i que els de la 6<sup>a</sup> sumen 35%.

## 9.2. RESINES ACRÍLIQUES AMB GRUPS CARBOXÍLICS

### 9.2.1. Introducció

Per tal d'obtenir la síntesi de les resines acríliques funcionalitzades amb grups carboxílics, s'ha dut a terme un disseny experimental amb l'Statgraphics. A partir d'aquest disseny, s'ha arribat a la conclusió de que s'havien de sintetitzar un total de quatre resines per tal de poder extreure'n conclusions fiables i representatives.

Com es veurà a continuació, en la taula de composició de les resines carboxíliques, el monòmer utilitzat en aquest primer bloc, i que dona la funcionalitat carboxílica, ha estat l'àcid metacrílic (MAA).



### 9.2.2. Desenvolupament de les síntesis

Les resines funcionalitzades amb grups carboxílics, s'han sintetitzat amb la composició següent:

	R001A	R002A	R003A	R004A
Metil Metacrilat - MMA	0.40	0.40	0.37	0.30
Butil Acrilat - BA	0.57	0.50	0.60	0.60
Àcid Metacrílic - MAA	0.03	0.10	0.03	0.10
Tensioactiu: LAURIL SULFAT SÒDIC	La concentració d'emulsionant s'ha mantingut constant en totes les resines, i és igual a l'1% del total de sòlids (35%) de la resina.			
Temps d'alimentació	100 minuts			

Taula 30. Composició de monòmers de les resines funcionalitzades amb grups carboxílics

### 9.2.3. Resultats obtinguts

S'han dut a terme diversos assajos. Els resultats es troben dividits en tres taules, ja que s'ha analitzat la resina (líquida), el film i el top, per separat i de manera consecutiva.

Els assajos s'han realitzat per triplicat, tanmateix, a continuació es mostra el resultat mig, acompanyat de la desviació estàndard.

#### 9.2.3.1. Resultats dels assajos de la resina

	R001A	R002A	R003A	R004A
pH	7.5	6.5	7.2	7.2
Viscositat (segons)	13 ± 0	13 ± 0	15 ± 2	13 ± 1
Densitat (g/mL)	1.01 ± 0.01	1.05 ± 0.01	1.03 ± 0.01	1.04 ± 0.02
Percentatge de sòlids (%)	34.9 ± 0.2	34.9 ± 0.1	35.5 ± 0.1	35.0 ± 0.2

Taula 31. Resultats obtinguts després d'analitzar les resines (en estat líquid)



### 9.2.3.2. Resultats dels assajos del film

	R001A	R002A	R003A	R004A
Brillantor (%)	64.5 ± 0.5	66.8 ± 0.4	66.2 ± 0.3	66.1 ± 0.3
Absorció aigua (%)	82.9 ± 1.0	69.2 ± 0.3	90.5 ± 0.5	109.3 ± 0.7
Duresa (°Sh A)	74 ± 1	93 ± 2	75 ± 2	85 ± 1
Transparència i opacitat	Transparent			
Tacking	De + tacking a - : R001, R003, i R002 = R004			

Taula 32. Resultats obtinguts després d'analitzar els films de les resines

A més d'aquestes anàlisis, s'han realitzat els IR dels films a mode de comprovació de que la resina formulada coincidís amb la sintetitzada, és a dir, com a control de qualitat (els gràfics dels IR, de les diferents resines, es poden trobar a l'**ANNEX 7**).

Per a comprovar que la resina formulada coincideix amb la sintetitzada, cal trobar els pics característics. Prenent com a exemple la resina **R001A**, a continuació es marquen els pics i les longituds d'ona que s'han utilitzat per a confirmar la composició de les resines sintetitzades:

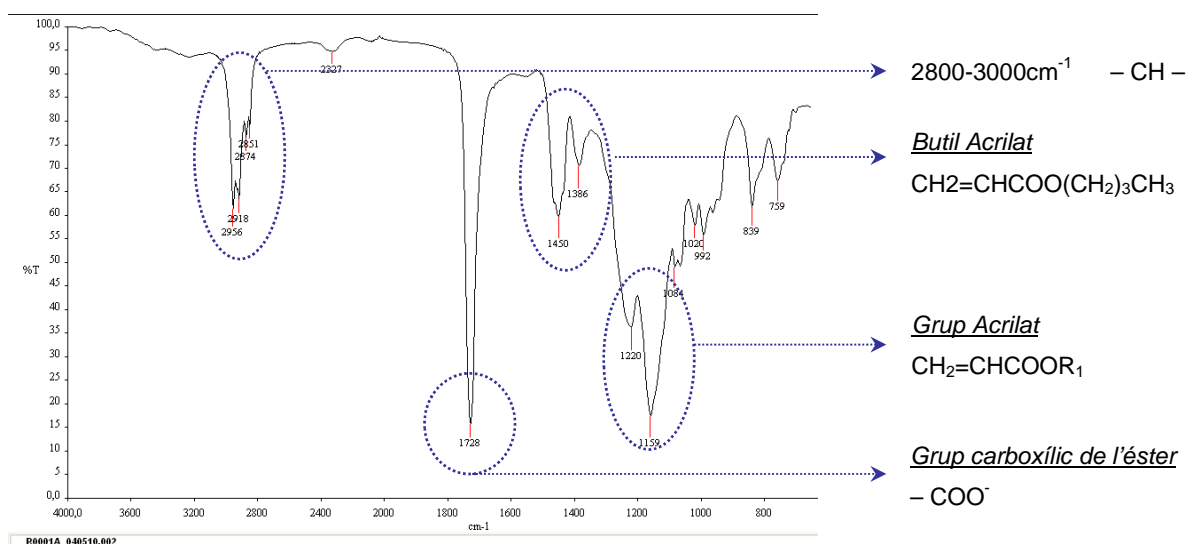


Figura 45. IR exemple d'una de les resines acríliques carboxíliques sintetitzades (grups funcionals marcats)



### 9.2.3.3. Resultats dels assajos de la pell amb top de resina

Una vegada aplicada sobre la pell, la formulació del top esmentada en l'**Apartat 8** (resina i aigua, 3:1), s'han realitzat els assajos de laboratori. A continuació, es mostra una taula amb el llistat d'assajos detallat, així com els resultats obtinguts de cada un dels tops de resina ja aplicats.

		R001A	R002A	R003A	R004A
<b>Brillantor (%)</b>		5.3 ± 0.2	15.2 ± 0.6	6.7 ± 0.4	9.8 ± 0.4
<b>Flexió sec (nº)</b>		100000	100000	100000	100000
<b>Flexió humit (nº)</b>		50000	50000	50000	50000
<b>Fregament Sec (nota)</b>	<b>500</b>	4.5	4.5	4.5	5.0
<b>Fregament Humit (nota)</b>	<b>50</b>	2.0	4.0	2.5	4.0
<b>Distensió Flor (mm)</b>		14.7 ± 0.4	17.3 ± 0.2	14.3 ± 1.2	15.8 ± 1.2
<b>Gota d'aigua (temps)</b>		5min ± 1	12min ± 1	>30min ± 0	>30min ± 0
<b>Permeabilitat vapor aigua (%)</b>		1.02 ± 0.04	1.38 ± 0.04	1.09 ± 0.07	0.72 ± 0.06
<b>Tacking</b>		De + a - : R001A, R003A, i R002A = R004A			
<b>Tacte pell</b>		De + suau a - : 3,2,4,1			

**Taula 33.** Resultats obtinguts després d'analitzar la pell una vegada aplicat el top de resina

### 9.2.4. Anàlisi de resultats

A continuació, s'inclou una taula amb els resultats obtinguts de l'anàlisi estadístic mitjançant l'Statgraphics. La **Taula 34** exposada, inclou els resultats d'optimització, és a dir, mostra la combinació dels nivells dels factors (en aquest cas, els tres monòmers) que maximitza cada anàlisi (frecs, duresa, etc.). Aquesta taula està formada per tres columnes; les que mostren el resultat es titulen "màxim" i "mínim", ja que si per exemple s'observa el resultat de la duresa, es conclou que per tal de maximitzar-la cal la màxima quantitat de MAA i la mínima de BA i MMA.

ANÀLISI	MÀXIM	MÍNIM
Duresa	<b>MAA</b>	BA, MMA
Frecs en sec 500		
Brillantor del top de resina		
Frecs en humit 50	<b>MMA</b>	BA, MAA
Distensió flor		
Permeabilitat al vapor d'aigua		
Gota d'aigua	<b>BA</b>	MAA, MMA
Absorció d'aigua		

**Taula 34.** Resultats obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics



Així doncs, aquesta taula mostra que:

- Per a obtenir el màxim de duresa, frecs secs i brillantor de top òptims, cal la quantitat màxima de MMA, i la mínima de BA i MAA.
- Per a maximitzar el resultat de distensió de flor, permeabilitat al vapor d'aigua i frecs humits, cal un màxim de MMA, i un mínim de BA i MAA.
- Per a un resultat d'absorció d'aigua, i gota d'aigua màxims, cal el monòmer BA en la seva màxima quantitat.

L'objectiu d'aquest projecte és arribar a l'autorreticulació de resines funcionalitzades amb diferents grups funcionals, per aquest motiu, cal partir de la selecció de la resina òptima de cada grup (la que dóna millors prestacions). Així doncs, s'ha realitzat l'anàlisi d'optimització de resultats amb la eina d'anàlisi utilitzada al llarg de tot el projecte. La **Taula 35**, adjunta a continuació, sintetitza els resultats de l'anàlisi d'optimització de les propietats que són significatives estadísticament ( $p$ -value < 0.05, és a dir, nivell de confiança = 95%):

ASSAIG	QUANTITAT ÒPTIMA monòmer		
	MMA	BA	MAA
Duresa	0.30	0.50	0.20
Frechs en sec 500	0.30	0.50	0.20
Distensió Flor	0.30	0.50	0.20
Frechs en Humit 50	0.47	0.50	0.03
Gota H <sub>2</sub> O	0.30	0.50	0.20
Perm vapor H <sub>2</sub> O	0.47	0.50	0.03
Absorció H <sub>2</sub> O FILM	0.30	0.67	0.03
Brillantor	0.30	0.50	0.20
<b>ÒPTIMA ACRÍLICA-COOH : 30-50-20</b>			

**Taula 35.** Resum de resultats numèrics, obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics

L'eina d'anàlisi, Statgraphics, dóna la proporció de cada monòmer que es necessita en la barreja dels mateixos, per tal d'arribar a un resultat òptim de cada assaig. Així doncs, en la duresa, per exemple, s'observa que per a optimitzar-ne el resultat, la composició òptima seria un 30% de MMA, un 50% de BA i un 20% de MAA (**Taula 35**); i així, successivament amb els diferents assajos realitzats.

Una vegada realitzada la optimització dels resultats, cal arribar a un compromís i veure quin és el resultat que més es repeteix, per tal de decidir quina serà la composició de la resina que proporcioni els millors resultats. En la **Taula 35**, es troben destacats els valors més repetits, és a dir, la composició de la resina acrílica-carboxílica que proporcionarà la resina amb els millors resultats, és la següent: 30 MMA – 50 BA – 20 MAA.



Tot i que aquí s'ha adjuntat una taula resum dels resultats de l'anàlisi d'optimització, en l'**ANNEX 8** es troba l'anàlisi complet dels resultats (Statgraphics).

### 9.2.5. Conclusions

Es coneix que els grups metacrilat augmenten la duresa. En aquest cas, les resines incorporen aquests grups per dues bandes, el MMA i l'MAA. A més duresa, més resistència al fregament en sec; un fet que també queda demostrat en els resultats.

Per contra, l'augment de grups àcid afecta negativament a les propietats en humit com els frecs, l'absorció de vapor d'aigua i la permeabilitat al vapor d'aigua, ja que la millora d'aquestes propietats és inversament proporcional a l'augment de grups àcid. Es tracta, doncs, d'un dels aspectes que caldrà millorar.

Pel que fa a la brillantor, es tracta d'una propietat que també es veu afectada pels grups metacrilat, però en aquest cas la influència és directament proporcional, és a dir, que a més grups metacrilat, més brillantor. A més, la brillantor és directament proporcional a la formació del film, ja que com més cohesió tingui la pel·lícula, més brillantor tindrà el film. Aquest darrer fet, també es pot veure influït pels grups metacrilat, els quals possiblement ajuden a la formació del film.

A l'inici de l'**Apartat 7** s'han explicat breument les exigències bàsiques que ha de complir la pell destinada a empenya de calçat. Les propietats que es consideren principals són la flexibilitat (que tot i que s'ha analitzat en sec i en humit, no s'inclouen en l'anàlisi d'optimització per no presentar diferències), la solidesa al fregament, l'elasticitat de la flor, i la permeabilitat al vapor d'aigua.

Com s'ha comentat, per tal d'arribar a un compromís entre els resultats dels diferents assajos, s'ha decidit seleccionar la resina que amb els valors òptims més repetits, pel que fa a la composició dels monòmers. Per aquest motiu, la resina acrílica carboxílica seleccionada és la que presenta una composició de 30, 50 i 20, de MMA, BA i MAA, respectivament.

## 9.3. RESINES ACRÍLIQUES AMB GRUPS EPOXI

### 9.3.1. Introducció

Aquesta segona part inclou el segon bloc de síntesis, que correspon a les resines acríliques funcionalitzades amb grups epoxi. Les formulacions seguides són les mateixes que les del primer bloc, però canviant el monòmer que aporta el grup carboxílic, per un que porti el grup epoxi (monòmer: glicidil metacrilat, GMA). Aquest bloc constitueix la part innovadora del treball, ja que tot i que les resines epoxi ja existeixen i s'utilitzen en el camp dels curtits, no s'apliquen formant part d'un copolímer per a l'acabat en tops.





### 9.3.2. Desenvolupament de les síntesis

Com ja s'ha comentat en la introducció, les síntesis realitzades en aquesta segona part han seguit la mateixa formulació que les resines amb grups carboxílics, canviant l'àcid metacrílic pel glicidil metacrilat. Així doncs, la composició de monòmers de les resines que s'han desenvolupat en la segona síntesi ha estat la següent:

	R005A	R006A	R007A	R008A
<b>Metil Metacrilat - MMA</b>	0.40	0.40	0.37	0.30
<b>Butil Acrilat - BA</b>	0.57	0.50	0.60	0.60
<b>Glicidil Metacrilat (EPOXI)</b>	0.03	0.10	0.03	0.10
<b>Tensioactiu: LAURIL SULFAT SÒDIC</b>	La concentració d'emulsionant s'ha mantingut constant en totes les resines, i és igual a l'1% del total de sòlids (35%) de la resina.			
<b>Temps d'alimentació</b>	100 minuts			

Taula 36. Composició de monòmers de les resines funcionalitzades amb grups epoxi

### 9.3.3. Resultats obtinguts

En aquest segon bloc de síntesis, i pel que fa a l'expressió dels resultats, es segueix la mateixa estructura que en els anteriors.

#### 9.3.3.1. Resultats dels assajos de la resina

	R005A	R006A	R007A	R008A
<b>pH</b>	7.6	8.5	7.8	8.1
<b>Viscositat (segons)</b>	17 ± 1	20 ± 0	16 ± 1	17 ± 0
<b>Densitat (g/mL)</b>	1.04 ± 0.02	1.05 ± 0.02	1.04 ± 0.01	1.03 ± 0
<b>Percentatge de sòlids (%)</b>	34.9 ± 0.3	35.0 ± 0.1	35.0 ± 0.3	34.9 ± 0.3

Taula 37. Resultats obtinguts després d'analitzar les resines (en estat líquid)



9.3.3.2. Resultats dels assajos del film

	R005A	R006A	R007A	R008A
Brillantor (%)	64.5 ± 0.4	33.8 ± 0.3	11.0 ± 0.2	22.4 ± 0.2
Absorció aigua (%)	39.3 ± 0.2	28.4 ± 0.3	145.1 ± 0.6	175.9 ± 0.3
Duresa (°Sh A)	45 ± 1	61 ± 2	46 ± 1	42 ± 1
Transparència i opacitat	Transparents, però més opacs que els films obtinguts al primer bloc de resines			
Tacking	De + tacking a - : R008 = R005, R007 = R006			

Taula 38. Resultats obtinguts després d'analitzar els films de les resines

9.3.3.3. Resultats dels assajos de la pell amb top de resina

	R005A	R006A	R007A	R008A
Brillantor (%)	5.2 ± 0.3	10.5 ± 0.2	3.9 ± 0.2	7.0 ± 0.3
Flexió sec (nº)	100000	100000	100000	100000
Flexió humit (nº)	50000	50000	50000	50000
Fregament Sec (nota)	500	5.0	4.0	5.0
Fregament Humit (nota)	50	5.0	3.5	4.5
Distensió Flor (mm)	11.8 ± 0.4	12.2 ± 0.5	19.5 ± 0.3	15.4 ± 0.4
Gota d'aigua (temps)	>30min ± 0	>30min ± 0	>30min ± 0	>30min ± 0
Permeabilitat vapor aigua (%)	0.74 ± 0.04	0.63 ± 0.02	1.83 ± 0.03	1.36 ± 0.02
Tacking	De + a - : R008A = R005A, R007A = R006A			
Tacte pell	Totes tenen un tacte molt frenant degut al tacking. Fet que es pot solucionar afegint silicona a la formulació del Top.			

Taula 39. Resultats obtinguts després d'analitzar la pell una vegada aplicat el top de resina



### 9.3.4. Anàlisi de resultats

En aquest cas, el disseny experimental, idèntic a l'anterior però variant un monòmer, també consta d'onze variables i tres components: MMA, BA i GMA.

L'anàlisi mitjançant l'Statgraphics ha demostrat, com en el cas anterior, que al tractar-se d'una pell molt bombejada i amb resines de fons molt toves, alguns resultats no presentaven diferències significatives entre ells (l'exemple més clar són les flexions).

Com en l'apartat anterior de les resines carboxíliques, en aquest cas també s'ha dut a terme l'anàlisi d'optimització de resultats. La **Taula 40**, adjunta a continuació, sintetitza els resultats de l'anàlisi d'optimització de les propietats que són significatives estadísticament ( $p$ -value < 0.05, és a dir, nivell de confiança = 95%).

ANÀLISI	MÀXIM	MÍNIM
Frecs en sec 500	<b><u>BA</u></b>	GMA, MMA
Distensió flor		
Permeabilitat al vapor d'aigua		
Absorció d'aigua		
Duresa	<b><u>GMA</u></b>	BA, MMA
Brillantor del top de resina		
Frecs en humit 50	<b><u>MMA</u></b>	BA, GMA

**Taula 40.** Resultats obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics

La **Taula 40** mostra que:

- Per a maximitzar els resultats de freqs en sec, distensió de flor, permeabilitat al vapor d'aigua i absorció d'aigua, és necessari BA en la seva màxima quantitat, i un mínim de GMA i MMA.
- Per a un resultat de duresa i brillantor del top òptims, en canvi, cal un màxim de GMA, i un mínim de BA i MMA.
- Per últim, per tal d'assolir un resultat òptim de freqs en humit, cal el monòmer MMA en la seva màxima quantitat.

Com s'ha comentat anteriorment, es vol arribar a l'autorreticulació de resines funcionalitzades amb diferents grups funcionals, per aquest motiu, i tal i com s'ha fet en el bloc de resines carboxíliques, cal partir de la selecció de la resina de millors prestacions de cada grup. Així doncs, els resultats d'optimització en aquest cas, són els següents:



ASSAIG	QUANTITAT ÒPTIMA monòmer		
	MMA	BA	GMA
Duresa	0.30	0.50	0.20
Frecs en sec 500	<i>0.30</i>	<i>0.67</i>	<i>0.03</i>
Distensió Flor	<i>0.30</i>	<i>0.67</i>	<i>0.03</i>
Frecs en Humit 50	<i>0.30</i>	<i>0.67</i>	<i>0.03</i>
Perm vapor H <sub>2</sub> O	<i>0.30</i>	<i>0.67</i>	<i>0.03</i>
Absorció H <sub>2</sub> O FILM	<i>0.30</i>	<i>0.67</i>	<i>0.03</i>
Brillantor	<i>0.30</i>	0.50	0.20
<i>ÒPTIMA ACRÍLICA-EPOXI : 30-67-3</i>			

Taula 41. Resum de resultats numèrics, obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics

Així doncs, en aquest cas la composició de la resina acrílica-epoxi capaç de proporcionar un top amb les millors prestacions és la següent: 30 MMA – 67 BA – 3 GMA.

En l'ANNEX 8 es troba l'anàlisi complet dels resultats d'optimització (Statgraphics).

### 9.3.5. Conclusions

En les conclusions de la síntesi de resines amb grups carboxílics, s'ha destacat el fet d'aportar grups metacrilat mitjançant el MMA i l'MAA. En les resines acríliques amb grups epoxi, només s'ha utilitzat el MMA, fet que fa disminuir les diferències de duresa del top entre les 4 resines

Si s'observa la taula de resultats, es poden trobar algunes diferències significatives en comparació amb els resultats que s'havien obtingut amb les resines carboxíliques. Les diferències més evidents s'observen en la millora dels resultats en el fregament en humit, i en la resistència a la gota d'aigua. D'aquest fet es pot concloure, doncs, que els grups epoxi contribueixen significativament en la millora de les resistències en humit del top.

## 9.4. RESINES ACRÍLIQUES AMB GRUPS AMÍNICS

### 9.4.1. Introducció

Aquest tercer bloc de síntesi, correspon a les resines acríliques funcionalitzades amb grups amínics. Aquesta funcionalitat va marcada pel monòmer tert-butilaminoetil metacrilat, TBAEMA. Les formulacions utilitzades per a aquestes síntesis són les mateixes que les dels altres dos blocs, però canviant el monòmer que aporta la funcionalitat, que com ja s'ha comentat, en aquest cas es tracta del TBAEMA.



### 9.4.2. Desenvolupament de les síntesis

Així doncs, la composició de monòmers de les resines que s'han desenvolupat en la tercera síntesi ha estat la següent:

	R015A	R016A	R017A	R018A
<b>Metil Metacrilat - MMA</b>	0.40	0.40	0.37	0.30
<b>Butil Acrilat - BA</b>	0.57	0.50	0.60	0.60
<b>TBAEMA (grups amínics)</b>	0.03	0.10	0.03	0.10
<b>Tensioactiu: LAURIL SULFAT SÒDIC</b>	La concentració d'emulsionant s'ha mantingut constant en totes les resines, i és igual a l'1% del total de sòlids (35%) de la resina.			
<b>Temps d'alimentació</b>	100 minuts			

Taula 42. Composició de monòmers de les resines funcionalitzades amb grups amínics

### 9.4.3. Resultats obtinguts

A continuació, es troben els resultats de les anàlisis dividits en els tres apartats: resina, film i top.

#### 9.4.3.1. Resultats dels assajos de la resina

	R015A	R016A	R017A	R018A
<b>pH</b>	9.4	9.9	9.4	9.9
<b>Viscositat (segons)</b>	13 ± 1	13 ± 0	13 ± 0	13 ± 0
<b>Densitat (g/mL)</b>	1.04 ± 0.01	1.05 ± 0.02	1.03 ± 0.01	1.01 ± 0.02
<b>Percentatge de sòlids (%)</b>	34.7 ± 0.4	35.0 ± 0.2	34.9 ± 0.2	34.9 ± 0.1

Taula 43. Resultats obtinguts després d'analitzar les resines (en estat líquid)

#### 9.4.3.2. Resultats dels assajos del film

	R015A	R016A	R017A	R018A
<b>Brillantor (%)</b>	11.1 ± 0.4	86.3 ± 0.2	50.5 ± 0.5	3.3 ± 0.2
<b>Absorció Aigua (%)</b>	41.5 ± 0.1	24.3 ± 0.1	41.2 ± 0.1	39.2 ± 0.1
<b>Duresa (°Sh A)</b>	74 ± 1	76 ± 1	63 ± 0	61 ± 1
<b>Transparència i opacitat</b>	Translúcids, una mica opacs			
<b>Tacking</b>	De + tacking a - : R0018, R0017, R0015 = R0016			

Taula 44. Resultats obtinguts després d'analitzar els films de les resines



### 9.4.3.3. Resultats dels assajos de la pell amb top de resina

		R015A	R016A	R017A	R018A
Brillantor (%)		9.6 ± 0.1	5.6 ± 0.2	6.5 ± 0	5.7 ± 0.1
Flexió sec (nº)		75000	100000	85000	60000
Flexió humit (nº)		40000	50000	30000	35000
Fregament Sec (nota)	500	4.5	5.0	4.5	4.5
Fregament Humit (nota)	50	4.0	4.0	4.5	4.5
Distensió Flor (mm)		11.7 ± 0.2	12.1 ± 0.2	10.4 ± 0.1	14.4 ± 0.3
Gota d'aigua (temps)		>30min ± 0	20min ± 1	>30min ± 0	>30min ± 0
Permeabilitat vapor aigua (%)		0.07 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.05 ± 0.01
Tacking		De + a -: R0018, R0017, R0015 = R0016			
Tacte pell		De + suau a -: 18, 17=15, 16			

Taula 45. Resultats obtinguts després d'analitzar la pell una vegada aplicat el top de resina

### 9.4.4. Anàlisi de resultats

En aquest cas, el disseny experimental, idèntic a l'anterior però variant un monòmer, també consta d'onze variables i tres components: MMA, BA i TBAEMA.

A continuació s'adjunta la taula que conté els resultats d'optimització obtinguts mitjançant l'anàlisi estadístic:

ANÀLISI	MÀXIM	MÍNIM
Duresa	<b>MMA</b>	BA, TBAEMA
Flexió sec		
Flexió humit		
Frecs en sec 500		
Permeabilitat al vapor d'aigua		
Brillantor del top de resina		
Frecs en humit 50	<b>BA</b>	MMA, TBAEMA
Absorció d'aigua		
Distensió Flor	<b>TBAEMA</b>	BA, MMA

Taula 46. Resultats obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics



Així doncs, la **Taula 46** mostra que:

- Per tal d'optimitzar els resultats de duresa, flexions (en sec i en humit), frecs en sec, permeabilitat al vapor d'aigua, i brillantor, cal una quantitat màxima de MMA i una quantitat mínima de BA i TBAEMA.
- D'altra banda, per tal de maximitzar els resultats de frecs en humit i absorció d'aigua, es necessita la quantitat òptima de BA, i la quantitat mínima de MMA i TBAEMA.
- Per últim, un màxim de TBAEMA dóna un resultat òptim de distensió de flor.

Tal i com s'ha fet en els apartats anteriors, s'inclou a continuació, la taula resum dels resultats numèrics de l'optimització, de les propietats que són significatives estadísticament:

ASSAIG	QUANTITAT ÒPTIMA monòmer		
	MMA	BA	TBAEMA
Duresa	<i>0.47</i>	<i>0.50</i>	<i>0.03</i>
Frecs en sec 500	<i>0.47</i>	<i>0.50</i>	<i>0.03</i>
Distensió Flor	0.30	<i>0.50</i>	0.20
Frecs en Humit 50	0.30	0.67	0.03
Gota H <sub>2</sub> O	0.30	0.67	0.03
Perm vapor H <sub>2</sub> O	<i>0.47</i>	<i>0.50</i>	<i>0.03</i>
Absorció H <sub>2</sub> O FILM	0.30	0.67	0.03
Brillantor	<i>0.47</i>	<i>0.50</i>	<i>0.03</i>
Flexió Sec	<i>0.47</i>	<i>0.50</i>	<i>0.03</i>
Flexió Humit	<i>0.47</i>	<i>0.50</i>	<i>0.03</i>
<b>ÒPTIMA AMÍNICA: 47 – 50 – 3</b>			

**Taula 47.** Resultats obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics

Així doncs, en aquest cas la composició de la resina acrílica-amínica, que confereix les millors prestacions al top, és la següent: 47 MMA – 50 BA – 3 TBAEMA.

En l'**ANNEX 8** es troba l'anàlisi complet dels resultats d'optimització (Statgraphics).

#### 9.4.5. Conclusions

En les conclusions de la síntesi de resines amb grups carboxílics, s'ha destacat el fet d'aportar grups metacrilat mitjançant el MMA i l'MAA. En les resines acríliques amb grups epoxi, només s'ha utilitzat el MMA, fet que fa disminuir les diferències de duresa del top entre les 4 resines. En les resines amíniques, tot i que només s'ha utilitzat MMA (igual que les epoxi, no contenen MAA), es poden observar uns resultats de duresa de film propers als de les resines acríliques carboxíliques. Per tant, es pot dir que el



monòmer que aporta la funcionalitat a aquestes resines (TBAEMA), també proporciona una duresa al film.

Comparant els resultats dels tres blocs de síntesis, també s'observa que:

- Els resultats de flexions (en sec i en humit) són més baixos que en els altres dos blocs, i per tant es pot dir que el TBAEMA afecta negativament a la millora de les flexions.
- Els resultats de fregament en humit de les resines funcionalitzades amb grups amínics, milloren respecte els carboxílics i epoxi. Tanmateix, per contra, la permeabilitat al vapor d'aigua és bastant més baixa que en els dos blocs de síntesis anteriors. Tenint en compte que aquest projecte té l'objectiu d'aconseguir un copolímer acrílic per aplicació en top per empenya de calçat, és positiu una millora de resultats en fregament humit, però és negatiu una baixa permeabilitat al vapor d'aigua.





Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



Aroha Frías Álvarez

Juny 2014

## ***Apartat 10* ▶▶ SÍNTESI i ANÀLISI DE LA** **RESINA ÒPTIMA DE CADA GRUP**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 10. SÍNTESI I ANÀLISI DE LA RESINA ÒPTIMA DE CADA GRUP

Una vegada assolit aquest punt, ja fet l'anàlisi de tots els resultats per tal d'escollir la resina que proporciona millors prestacions en cada bloc de síntesi, es continua en direcció a l'objectiu d'aquesta Tesi. Com s'ha comentat en l'**Apartat 2**, l'objectiu es basa en dur a terme les barreges de les resines seleccionades, per parelles (Epoxi + Carboxílica i, Epoxi + Amínica), per tal d'obtenir un copolímer acrílic amb grups epoxi, apte per a l'aplicació en tops per a l'acabat de la pell.

Com a part innovadora hi ha, per una banda, el fet de barrejar les resines funcionalitzades, evitant l'ús dels reticulants externs (poliaziridines, poliisocianats), productes que són perjudicials per la salut del treballador, per les condicions de treball, així com pel medi ambient. D'altra banda, la segona part innovadora consisteix en la utilització de grups epoxi per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell. Si bé es coneix que en formulacions per a tops s'utilitzen copolímers funcionalitzats amb grups carboxílics i amínics, ara per ara, no és habitual la utilització de resines funcionalitzades amb grups epoxi per aquesta capa final de l'acabat de la pell (top).

L'apartat següent conté el pas previ a la realització de les barreges, i consisteix en la síntesi de les resines seleccionades de cada grup funcional, partint de les proporcions òptimes de monòmer obtingudes en l'apartat anterior (**Apartat 9**).

		<u>Monòmers</u>				
		Metil Metacrilat <b>MMA</b>	Butil Acrilat <b>BA</b>	Àcid Metacrílic <b>MAA</b>	Glicidil Metacrilat <b>GMA</b>	Tert-butilaminoetil metacrilat <b>TBAEMA</b>
<u>RESINA SELECCIONADA</u>	<b>COOH</b>	30%	50%	20%	-	-
	<b>EPOXI</b>	30%	67%	-	3%	-
	<b>AMÍNICA</b>	47%	50%	-	-	3%

Taula 48. Composició de les resines òptimes de cada bloc (Carboxílica, Epoxi i Amínica)

### 10.1. RESULTATS OBTINGUTS

A continuació, s'inclouen els resultats dels assajos realitzats sobre la resina, el film i el top, de cada una de les 3 resines sintetitzades, i seleccionades com a òptimes.



	Resina COOH òptima	Resina EPOXI òptima	Resina AMÍNICA òptima
pH	7.1	8.1	8.8
Viscositat (segons)	14 ± 0	12 ± 0	11 ± 0
Densitat (g/mL)	1.05 ± 0.01	1.02 ± 0.01	1.03 ± 0.02
Percentatge de sòlids (%)	35.0 ± 0.1	34.9 ± 0.1	35.0 ± 0.2

Taula 49. Resultats obtinguts després d'analitzar les resines (en estat líquid)

	Resina COOH òptima	Resina EPOXI òptima	Resina AMÍNICA òptima
Brillantor (%)	59.9 ± 0.4	15.3 ± 0.2	17.6 ± 0.3
Absorció Aigua (%)	91.3 ± 0.7	133.0 ± 0.7	40.4 ± 0.6
Duresa (°Sh A)	88 ± 2	41 ± 2	57 ± 2

Taula 50. Resultats obtinguts després d'analitzar els films de les resines

		Resina COOH òptima	Resina EPOXI òptima	Resina AMÍNICA òptima
Brillantor (%)		12.1 ± 0.4	4.4 ± 0.3	8.8 ± 0.3
Flexió sec (nº)		100000	100000	100000
Flexió humit (nº)		50000	50000	50000
Fregament Sec (nota)	500	5.0	4.5	5.0
Fregament Humit (nota)	50	4.0	4.5	4.0
Distensió Flor (mm)		16.3 ± 0.6	19.4 ± 0.4	10.9 ± 0.4
Gota d'aigua (temps)		30min ± 0	30min ± 0	30min ± 0
Permeabilitat vapor aigua (%)		1.15 ± 0.07	1.77 ± 0.04	0.08 ± 0.02

Taula 51. Resultats obtinguts després d'analitzar la pell una vegada aplicat el top de resina

A més dels resultats numèrics, s'adjunten també els resultats gràfics dels IR de les 3 resines sintetitzades:

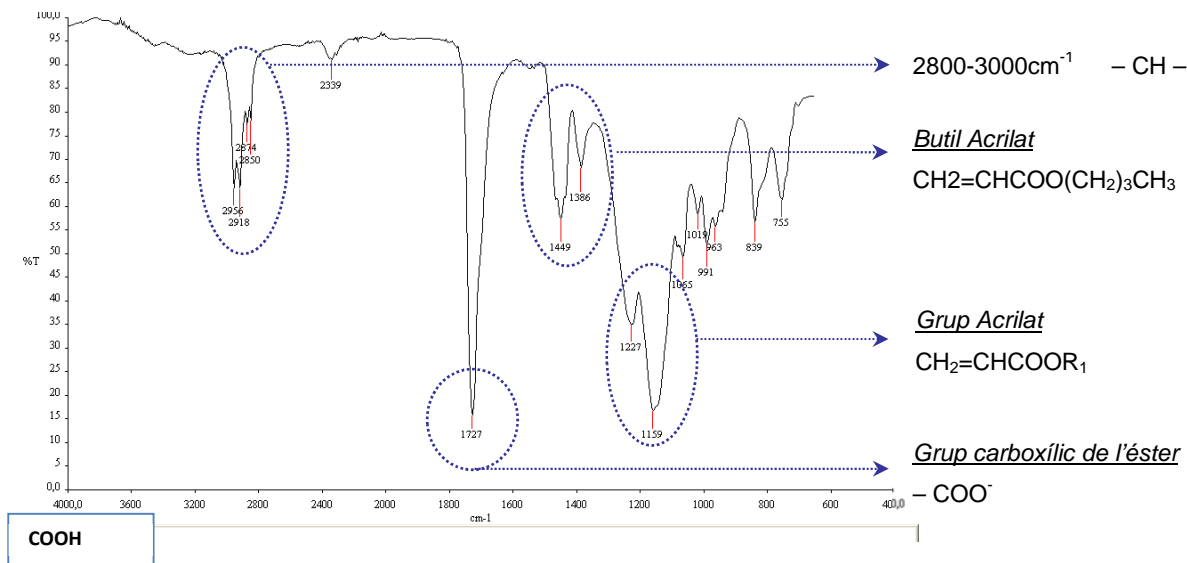


Figura 46. IR de la Resina Acrílica Carboxílica sintetitzada (grups funcionals marcats)

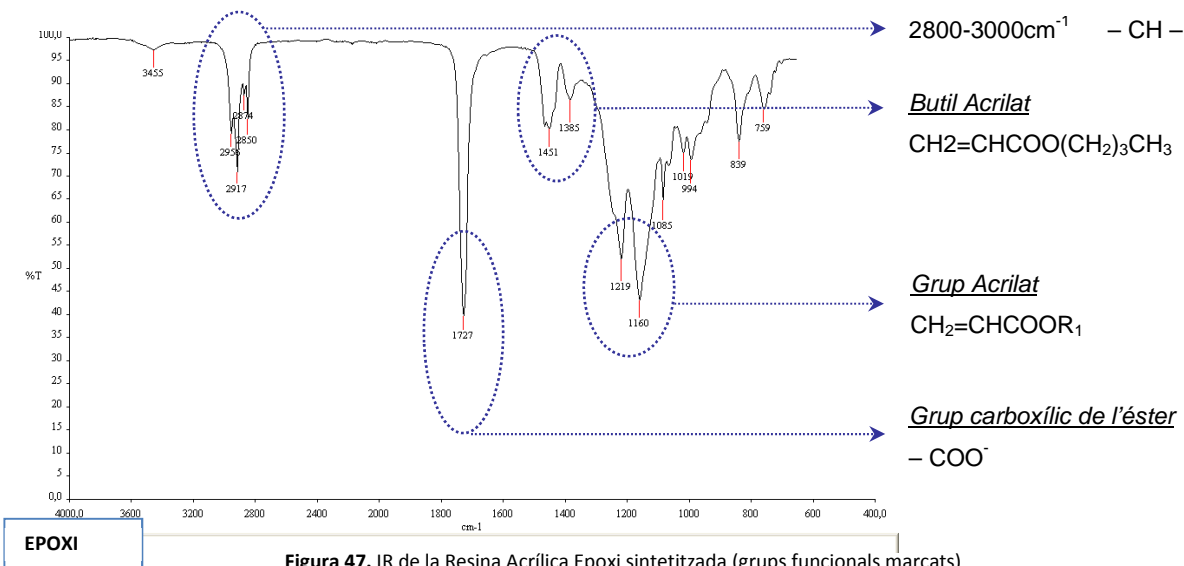


Figura 47. IR de la Resina Acrílica Epoxi sintetitzada (grups funcionals marcats)

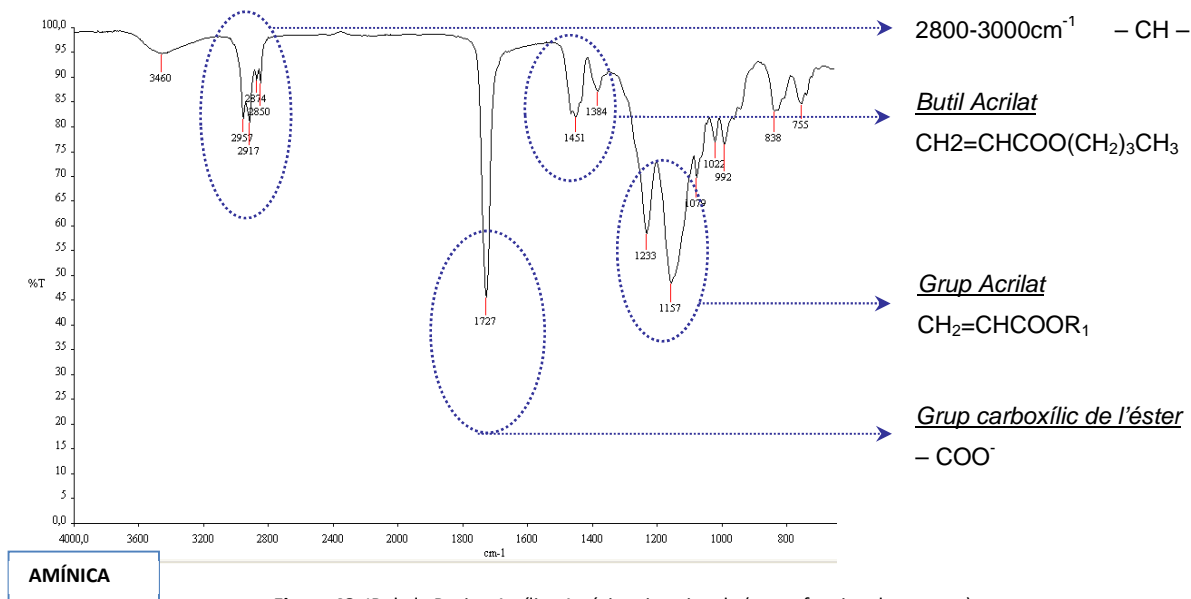


Figura 48. IR de la Resina Acrílica Amínica sintetitzada (grups funcionals marcats)



## 10.2. CÀLCUL DE LA T<sub>g</sub>

Com ja s'ha explicat en la part teòrica, la temperatura de transició vítria (T<sub>g</sub>), és la temperatura a la que el polímer deixa de ser rígid i passa a ser flexible. És un aspecte important a tenir en compte, per tal de conèixer com treballar i emmagatzemar aquest polímer. Per aquest motiu, es creu convenient fer-ne el càlcul per les resines òptimes de cada bloc.

Alguns autors calculen la temperatura de transició vítria en barreges de monòmers, de manera empírica, seguint la fórmula de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}}$$

*T<sub>g1</sub> i T<sub>g2</sub> : temperatures de transició vítria dels Homopolímers, expressada en °K*

*w<sub>1</sub> i w<sub>2</sub> : fraccions en pes dels monòmers*

**Figura 49.** Càlcul de la Temperatura de transició vítria en barreges de monòmers

Seguint la teoria de Fox, a continuació s'adjunta una taula resum que recull els resultat del càlcul de la T<sub>g</sub>, de cada una de les resines sintetitzades:

	Composició Resina					T <sub>g</sub>	
	MMA (T <sub>g</sub> = 378 °K)	BA (T <sub>g</sub> = 219 °K)	MAA (T <sub>g</sub> = 493 °K)	GMA (T <sub>g</sub> = 319 °K)	TBAEMA (T <sub>g</sub> = 306 °K)		
<b>R òptima carboxílica</b>	30%	50%	20%	-	-	<b>287.15 °K</b>	<b>14 °C</b>
<b>R òptima epoxi</b>	30%	67%	-	3%	-	<b>253.15 °K</b>	<b>-20 °C</b>
<b>R òptima amínica</b>	47%	50%	-	-	3%	<b>276.15 °K</b>	<b>3 °C</b>

**Taula 52.** Temperatura de transició vítria de les resines òptimes de cada grup

## 10.3. CONCLUSIONS

Una vegada s'ha determinat, a nivell pilot, la composició de les resines òptimes, s'han dut a terme novament. Aquest fet ha permès:

- Corroborar els resultats òptims dels diferents assajos sobre la resina, el film i el top.
- Disposar de resina òptima (entenent òptima, com la que proporciona les millors prestacions) per tal de dur a terme les barreges de resines per parelles.



Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



Aroha Frías Álvarez

Juny 2014

## ***Apartat 11*** ►► **BARREGES DE RESINES -** **RETICULACIONS**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*







## 11. BARREGES DE RESINES – RETICULACIONS

### 11.1. CÀLCUL I PREPARACIÓ DE LES BARREGES DE RESINES

Ja sintetitzades les resines òptimes caracteritzades amb els diferents grups funcionals estudiats en aquest treball (carboxílics, epoxi, amínics), es continua amb el disseny de les barreges de resines amb l'objectiu d'assolir reticulacions "espontànies", és a dir, sense la necessitat o la utilització de reticulants externs. Així doncs, es treballa en direcció a una "clean production", ja que els reticulants són de caràcter nociu, tant per la salut com pel medi ambient, durant la seva manipulació.

Aquest projecte està centrat, principalment, en l'estudi de les resines epoxi, i és per aquest motiu, que aquestes resines seran el denominador comú en les barreges dutes a terme. D'aquesta manera s'analitzaran, d'una banda, els resultats de la reticulació dels grups epoxi i carboxílics, i de l'altra, els resultats de la reticulació dels grups epoxi i amínics.

#### 11.1.1. Ajust estequiomètric de les barreges

Per a poder dur a terme les barreges, cal tenir en compte que en els sistemes bicomponent, les reaccions es produeixen equivalent a equivalent. Per aquest motiu, en primer lloc, es calculen els equivalents que hi ha en 100g de resina. Una vegada obtingut aquest valor, ja podem arribar a calcular la relació dels grams necessaris de cada una de les dues resines, per a que es produeixi reacció entre elles.

Amb aquesta relació ja coneguda, es podrà introduir l'experiment a l'Statgraphics per tal d'obtenir un disseny amb un nombre de barreges suficientment representatiu com per extreure'n conclusions fiables.

- Càlcul dels nivells utilitzant l'Statgraphics:

Ja definida la quantitat necessària de resina (càlculs en **ANNEX 9**), per a que es produeixi la reacció de reticulació entre les parelles de resines caracteritzades amb els grups funcionals objecte d'aquest estudi, cal fer ús de l'eina d'anàlisi estadístic (Statgraphics) per tal d'establir quines i quantes barreges de resines cal fer, amb l'objectiu d'arribar a obtenir uns resultats representatius de les reaccions.

El tipus d'anàlisi que s'ha establert és el de Superfície de Resposta que permet, de manera visual, inspeccionar la resposta en certa zona dels nivells dels factors d'interès, i també avaluar la seva sensibilitat als factors de tractament. La metodologia de Superfície de Resposta s'utilitza en experiments que investiguen l'efecte que té la variació de factors quantitius sobre els valors que pren una resposta



o variable dependent. Un exemple clar on es pot utilitzar aquest tipus d'anàlisi podria ser l'estudi de l'efecte de diferents valors de temperatura sobre una reacció química. L'objectiu d'aquest mètode consisteix en trobar els valors òptims de les variables independents que maximitzen, minimitzen o compleixen, certes restriccions de la variable de resposta. En el cas concret d'aquesta tesi, la metodologia de Superfície de Resposta permet veure com afecta l'augment o disminució de cada resina, en les propietats analitzades.

Per entendre millor tot aquests conceptes, a continuació s'aniran desenvolupant els diferents passos que s'han seguit per a dur a terme l'anàlisi mitjançant aquesta metodologia d'anàlisi.

Com s'ha comentat, l'experiment consta de factors i variables que cal tenir clares abans de començar. En el cas que ocupa aquesta Tesi, aquestes variables i factors són:

- **Procés a optimitzar:** barreja entre resines amb grups funcionals diferents, per tal d'arribar a la reticulació sense reticulants externs, i obtenint bons resultats una vegada aplicada aquesta barreja en forma de top sobre l'acabat de la pell.
- **FACTORS:** 2 factors en cada cas (Epoxi i Carboxílic; Epoxi i Amínic).
- **VARIABLES:** fent referència als assajos de laboratori realitzats, una vegada aplicat el top de resina sobre la pell (el top format per la barreja de cada una de les parelles de resines).
- **Tipus de disseny:** centralitzat, ortogonal i rotacional.

Ja introduït el disseny, s'obtenen els diferents nivells: **-1.414 / -1 / 0 / 1 / 1.414**. S'anomenen nivells als valors que corresponen a la quantitat de resina necessària en les diferents barreges. Aquest nivells són valors codificats, amb els que treballa el programa estadístic, i per tant, cal descodificar-los per quantificar amb un valor real els grams de resina necessaris en les diferents barreges.

El nivell 0 correspondrà als valors de quantitat de resina calculats anteriorment:

- [9 : 100] en el cas de Carboxílica – Epoxi
- [100 : 75] en el cas de Amínica – Epoxi

Així doncs, els **nivells** complets, queden de la següent manera (càlculs en **ANNEX 9**):

	-1.414	-1	0	1	1.414
R-COOH	0	3	<u>9</u>	15	18
R-EPOXI	0	29	<u>100</u>	171	200

	-1.414	-1	0	1	1.414
R-AMIN	0	29	<u>100</u>	171	200
R-EPOXI	0	22	<u>75</u>	128	150

**Taula 53.** Taules de nivells corresponents a les barreges de resines: epoxi + carboxílics, i epoxi + amínics



Després d'introduir el disseny en el programa estadístic, i descodificar-ne els nivells obtinguts, s'observen les diferents barreges que se'ns proposen. Considerant fer la barreja amb un volum total de 75mL, descodifiquem els resultats obtenint els valors següents:

			BARREJA REAL	
Test	Resina COOH	Resina EPOXI	Qtat R.COOH (mL)	Qtat R.EPOXI (mL)
1	3	29	7	68
2	3	171	1	74
3	15	29	26	49
4	15	171	6	69
5	9	0	75	0
6	9	200	3	72
7	0	100	0	75
8	18	100	11	64
9	9	100	6	69
10	9	100	6	69
11	9	100	6	69
12	9	100	6	69

			BARREJA REAL	
Test	Resina AMIN	Resina EPOXI	Qtat R.AMIN (mL)	Qtat R.EPOXI (mL)
1	29	22	43	32
2	29	128	14	61
3	171	22	66	9
4	171	128	43	32
5	100	0	75	0
6	100	150	30	45
7	0	75	0	75
8	200	75	55	20
9	100	75	43	32
10	100	75	43	32
11	100	75	43	32
12	100	75	43	32

Taula 54. Taules corresponents a la proporció de resina necessària en cada barreja. Les dues darreres columnes de cada taula, inclouen els valors de la proporció necessària ja descodificats (mL)

## 11.2. RESINES ACRÍLIQUES EPOXI AMB RESINES ACRÍLIQUES CARBOXÍLIQUES

Després del càlcul de les proporcions de resines per fer les barreges, s'han preparat les mateixes i s'han aplicat en forma de top sobre la pell.

### 11.2.1. Resultats dels assajos de la pell amb top reticulat

En aquest apartat s'exposen, doncs, els resultats dels assajos de laboratori de la pell amb els diferents tops de resina aplicats.

També s'inclou l'anàlisi d'aquests resultats mitjançant l'Statgraphics. Un anàlisi que porta a definir quina és la millor barreja per tal d'optimitzar els resultats. Aquesta barreja de resines òptima s'ha tornat a



aplicar, per tal de fer-ne els assajos del top, corroborar els resultats, i finalment comparar-los amb els resultats que marca la GERIC<sup>19</sup> pel que fa a Empenya de Calçat.

11.2.1.1. Resultats de les propietats analitzades

	R ÒPTIMA - COOH (g)	R ÒPTIMA - EPOXI (g)	GRAMS R ÒPTIMA - COOH	GRAMS R ÒPTIMA - EPOXI	Brillantor (%)	Flexió en SEC (cicles)	Flexió en HUMIT (cicles)	Distensió de Flor (mm)	Gota d'aigua (temps en min)	Permeabilitat Vapor d'aigua (mg/cm <sup>2</sup> ·h)	Frecs en SEC 500	Frecs en HUMIT 50	Tacking pell (de - a +)
<b>EC1</b>	3	29	7	68	4.15 ± 0.31	50000	20000	10.30 ± 0.3	27 ± 3	0.93 ± 0.04	5.0	4.0	4
<b>EC2</b>	3	171	1	74	3.75 ± 0.31	35000	40000	12.50 ± 0.4	>45 ± 0	1.45 ± 0.07	4.5	4.5	3
<b>EC3</b>	15	29	26	49	4.60 ± 0.20	85000	20000	9.70 ± 0.3	25 ± 2	0.67 ± 0.02	5.0	4.0	1
<b>EC4</b>	15	171	6	69	3.43 ± 0.51	100000	20000	13.10 ± 0.3	21 ± 3	1.33 ± 0.06	5.0	4.0	3
<b>EC5</b>	9	0	75	0	3.75 ± 0.23	100000	20000	11.30 ± 0.3	13 ± 2	0.92 ± 0.03	5.0	4.0	1
<b>EC6</b>	9	200	3	72	4.14 ± 0.24	100000	50000	12.50 ± 0.3	>45 ± 0	0.57 ± 0.04	5.0	5.0	4
<b>EC7</b>	0	100	0	75	5.38 ± 0.67	60000	20000	8.30 ± 0.4	18 ± 3	1.60 ± 0.04	4.5	4.0	5
<b>EC8</b>	18	100	11	64	4.51 ± 0.35	100000	20000	12.80 ± 0.2	24 ± 2	0.92 ± 0.04	4.5	4.0	2
<b>EC9</b>	9	100	6	69	5.00 ± 0.25	80000	40000	10.50 ± 0.2	12 ± 2	1.77 ± 0.06	5.0	4.5	4.5
<b>EC10</b>	9	100	6	69	4.91 ± 0.17	80000	40000	11.00 ± 0.3	11 ± 2	1.81 ± 0.06	5.0	4.5	4.5
<b>EC11</b>	9	100	6	69	5.02 ± 0.15	80000	40000	10.70 ± 0.4	12 ± 0	1.77 ± 0.04	5.0	4.5	4.5
<b>EC12</b>	9	100	6	69	4.98 ± 0.72	80000	40000	11.00 ± 0.2	11 ± 2	1.81 ± 0.05	5.0	4.5	4.5

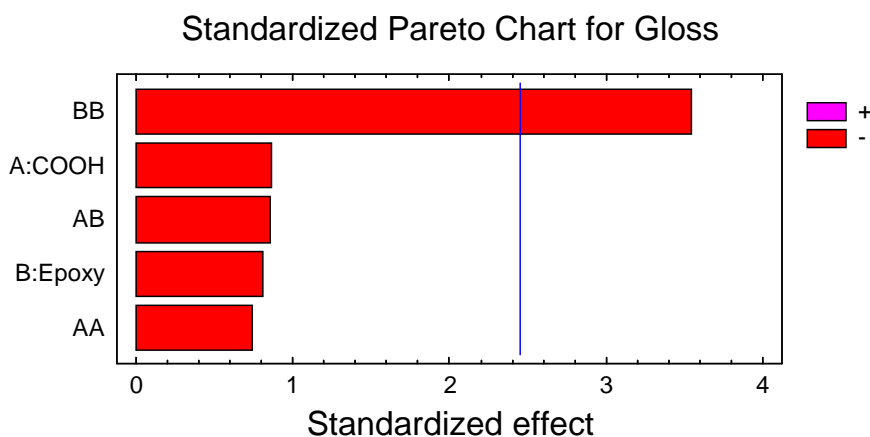
Taula 55. Resum de resultats de les barreges de resines Epoxi + Carboxíliques

<sup>19</sup> GERIC: Grup Europeu d'Instituts d'investigació del Cuir. (<http://www.euroleather.com/research.html>).



### 11.2.1.1.1. Brillantor

Pel que fa a la brillantor, en el diagrama PARETO<sup>20</sup> adjunt, s'observa clarament que el factor significatiu que afecta a aquesta propietat és la resina epoxi, ja que és la que dóna un p-value < 0.05.



**Gràfic 5.** Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Brillantor (barreja: epoxi + carboxil)

#### Analysis of Variance for Gloss

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:COOH	0,15135	1	0,15135	0,74	0,4230
B:Epoxy	0,129657	1	0,129657	0,63	0,4565
AA	0,111303	1	0,111303	0,54	0,4888
AB	0,148225	1	0,148225	0,72	0,4275
BB	2,55531	1	2,55531	12,48	0,0123
Total error	1,22862	6	0,20477		
-----					
Total (corr.)	4,21337	11			

R-squared = 70,8399 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 46,5398 percent  
Standard Error of Est. = 0,452516  
Mean absolute error = 0,224918  
Durbin-Watson statistic = 1,7813 (P=0,3227)  
Lag 1 residual autocorrelation = 0,101809

**Taula 56.** Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Brillantor (barreja: epoxi + carboxil)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:

<sup>20</sup> **Diagrama Pareto:** consisteix en un gràfic similar a un histograma que representa de manera decreixent el grau d'importància que tenen els diferents factors que afecten un procés, operació o resultat.



Analysis of Variance for Gloss

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
BB	2,44421	1	2,44421	13,82	0,0040
Total error	1,76916	10	0,176916		
Total (corr.)	4,21337	11			

R-squared = 58,0108 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 53,8119 percent  
Standard Error of Est. = 0,420614  
Mean absolute error = 0,305249  
Durbin-Watson statistic = 2,41905 (P=0,1576)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,216658

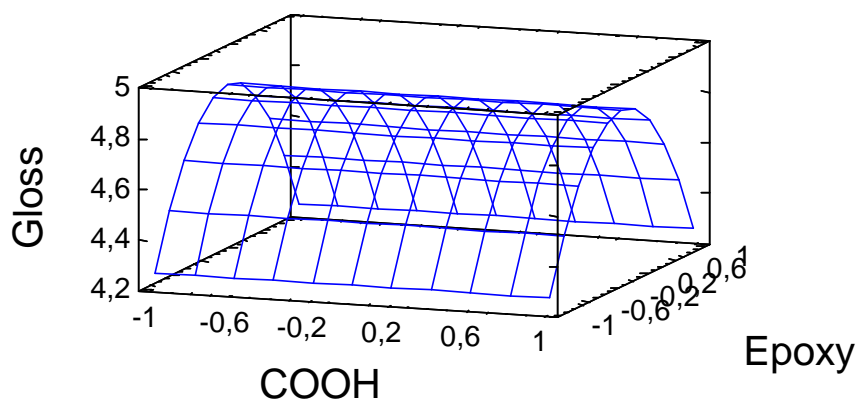
Taula 57. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Brillantor} = 4.87 - 0.61 \cdot \text{Epoxi}^2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen en la brillantor, cada una de les resines que formen la barreja.

### Estimated Response Surface



Gràfic 6. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Brillantor (barreja: epoxi + carboxil)

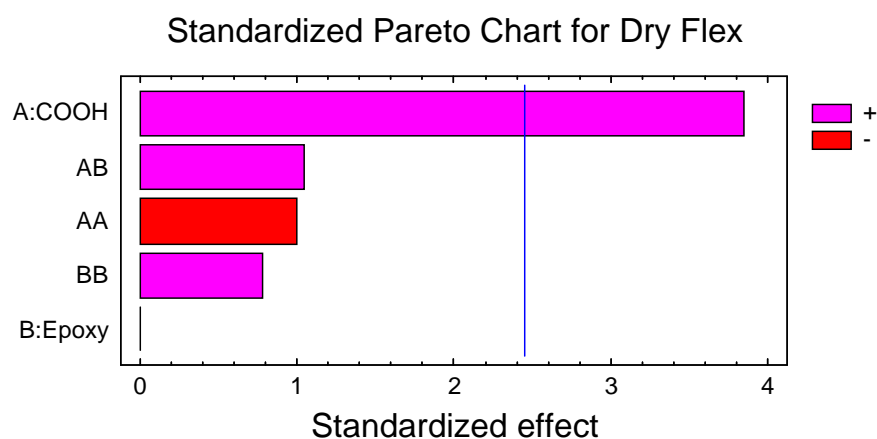
S'observa, doncs, que per tal d'optimitzar la brillantor, la quantitat de resina carboxílica és manté constant, mentre que la quantitat d'epoxi segueix una funció quadràtica marcada per un màxim en el punt 0. Això vol dir que per tal d'augmentar la brillantor, cal augmentar la quantitat de resina epoxi en la barreja. Tanmateix, la quantitat d'epoxi arriba a un punt màxim (que codificat correspon a 0), a partir del qual aquesta brillantor comença a disminuir.

El valor òptim d'aquesta barreja és el (0, 0), que descodificat, correspon a la barreja de 9 parts de resina COOH amb 100 parts de resina epoxi.



11.2.1.1.2. Flexió en sec

En el cas de les flexions en sec, en el diagrama PARETO adjunt, s'observa clarament que el factor significatiu que afecta a aquesta propietat és la resina carboxílica, ja que és la que dona un p-value < 0.05.



**Gràfic 7.** Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Flexió en sec (barreja: epoxi + carboxil)

Analysis of Variance for Dry Flex

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:COOH	3,06422E9	1	3,06422E9	14,73	0,0086
B:Epoxy	0,0	1	0,0	0,00	1,0000
AA	2,02504E8	1	2,02504E8	0,97	0,3619
AB	2,25E8	1	2,25E8	1,08	0,3384
BB	1,22498E8	1	1,22498E8	0,59	0,4720
Total error	1,24828E9	6	2,08047E8		
Total (corr.)	4,94167E9	11			

R-squared = 74,7396 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 53,6893 percent  
Standard Error of Est. = 14423,8  
Mean absolute error = 7500,02  
Durbin-Watson statistic = 0,574234 (P=0,0014)  
Lag 1 residual autocorrelation = 0,601456

**Taula 58.** Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Flexió en sec (barreja: epoxi + carboxil)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Dry Flex

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:COOH	3,06422E9	1	3,06422E9	16,32	0,002
Total error	1,87745E9	10	1,87745E8		
Total (corr.)	4,94167E9	11			

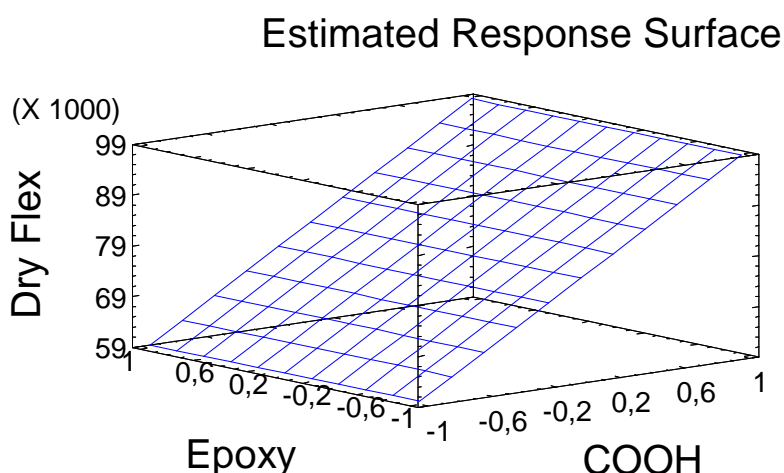
R-squared = 62,0077 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 58,2085 percent  
Standard Error of Est. = 13702,0  
Mean absolute error = 9128,87  
Durbin-Watson statistic = 0,744356 (P=0,0056)  
Lag 1 residual autocorrelation = 0,603116

Taula 59. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Flexió en sec} = 79166.70 + 19571.10 \cdot \text{COOH}$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen en la flexió en sec, cada una de les resines que formen la barreja.



Gràfic 8. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Flexió en sec (barreja: epoxi + carboxil)

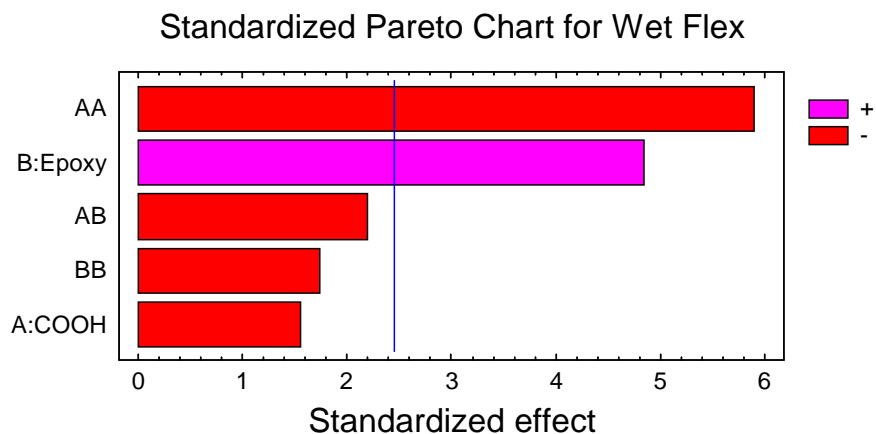
S'observa, doncs, que per tal d'optimitzar la flexió en sec, la quantitat de resina epoxi és manté constant, mentre que la quantitat de resina carboxílica segueix una funció lineal creixent. En la primera part del projecte, s'ha demostrat la influència directa de les resines carboxíliques sobre la duresa del film. Aquesta duresa afavoreix assajos com el fregament en sec. En el cas de la flexió en sec, tot i que el gràfic mostra una tendència lineal creixent a favor de la duresa, el valor que s'obté per optimitzar aquesta propietat és (1.414, 0), que descodificat, correspon a la barreja igual a 18 parts de resina COOH amb 100 parts de resina epoxi. S'observa, per tant, que la proporció de resina dura és considerablement inferior respecte el total de resina epoxi. Així, la flexibilitat del grup epoxi, compensa la duresa del grup carboxílic, una duresa que empitjoraria el resultat de flexió en sec.





### 11.2.1.1.3. Flexió en humit

En el cas de les flexions en humit, en el diagrama PARETO adjunt, s'observa la influència dels dos factors, tant la resina epoxi com la resina carboxílica.



**Gràfic 9.** Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Flexió en humit (barreja: epoxi + carboxil)

Analysis of Variance for Wet Flex

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Valu
A:COOH	5,00001E7	1	5,00001E7	2,39	0,172
B:Epoxy	4,87132E8	1	4,87132E8	23,31	0,002
AA	7,225E8	1	7,225E8	34,58	0,001
AB	1,E8	1	1,E8	4,79	0,071
BB	6,24997E7	1	6,24997E7	2,99	0,134
Total error	1,25368E8	6	2,08946E7		
Total (corr.)	1,49167E9	11			

R-squared = 91,5955 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 84,5917 percent  
Standard Error of Est. = 4571,06  
Mean absolute error = 2342,22  
Durbin-Watson statistic = 2,1536 (P=0,3642)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,142328

**Taula 60.** Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Flexió en humit (barreja: epoxi + carboxil)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Wet Flex

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
B:Epoxy	4,87132E8	1	4,87132E8	12,98	0,0057
AA	6,66668E8	1	6,66668E8	17,76	0,0021
Total error	3,37867E8	9	3,75408E7		
Total (corr.)	1,49167E9	11			

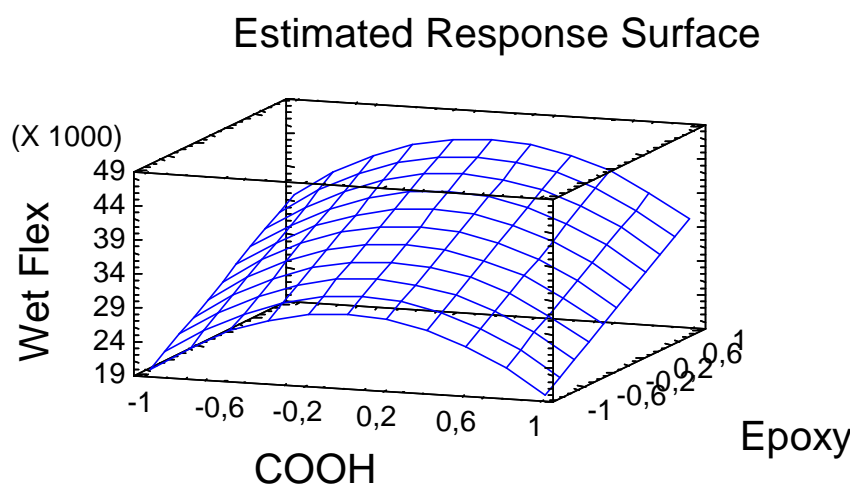
R-squared = 77,3497 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 72,3163 percent  
 Standard Error of Est. = 6127,06  
 Mean absolute error = 3627,96  
 Durbin-Watson statistic = 1,25563 (P=0,1157)  
 Lag 1 residual autocorrelation = 0,362802

**Taula 61.** Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Flexió en humit} = 37500 - 780331 \cdot \text{Epoxi} - 10000 \cdot \text{COOH}^2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen en la flexió en humit, cada una de les resines que formen la barreja.



**Gràfic 10.** Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Flexió en humit (barreja: epoxi + carboxil)

En aquest gràfic s'observa, doncs, que per tal d'optimitzar la flexió en humit, la quantitat de resina epoxi segueix una funció lineal creixent, és a dir, a més epoxi més resistència a la flexió en humit. Pel que fa a la resina carboxílica, aquesta segueix una funció quadràtica que té un màxim al valor 0, a partir del qual la gràfica decreix. Això vol dir, que tal i com es veu en el diagrama PARETO, els grups COOH influeixen negativament en aquesta propietat, de manera que a mesura que s'augmenta la quantitat de COOH, els resultats de flexió en humit empitjoren.



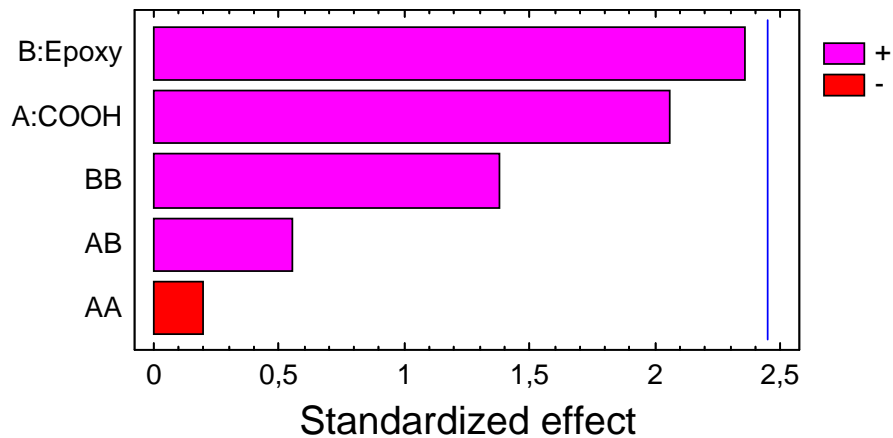
En aquest cas també es reafirma la teoria obtinguda en la primera part del projecte, que deia que la resina epoxi millora les resistències en humit.

El valor òptim d'aquesta barreja pel que fa a la flexió en humit és el (0, 1.414), que descodificat, correspon a la barreja igual a 9 parts de resina COOH amb 200 parts de resina epoxi.

#### 11.2.1.1.4. Distensió de flor

En el diagrama PARETO corresponen a l'anàlisi dels resultats de la distensió de flor, s'observa que cap de les dues resines que formen la barreja, té una influència significativa ( $p\text{-value} > 0.05$ ).

### Standardized Pareto Chart for Grain Distension



**Gràfic 11.** Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Distensió de Flor (barreja: epoxi + carboxil)

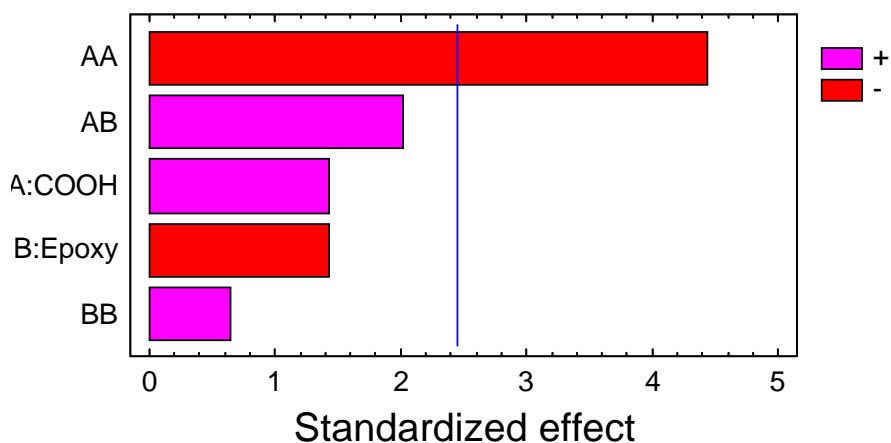
Aquest resultat és del tot coherent, ja que aquesta propietat depèn en major grau de la fase humida (procés curtició de la pell).



11.2.1.1.5. Frecs en sec 500

En el cas dels resultats dels freqs en sec 500 cicles, en el diagrama PARETO adjunt, s'observa la influència clara les resines funcionalitzades amb grups carboxílics.

### Standardized Pareto Chart for Dry Veslic 500



Gràfic 12. Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Frecs en sec 500 (barreja: epoxi + carboxil)

Analysis of Variance for Dry Veslic 500

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:COOH	0,0312501	1	0,0312501	2,00	0,2070
B:Epoxy	0,0312501	1	0,0312501	2,00	0,2070
AA	0,30625	1	0,30625	19,60	0,0044
AB	0,0625	1	0,0625	4,00	0,0924
BB	0,00625021	1	0,00625021	0,40	0,5504
Total error	0,0937503	6	0,0156251		
Total (corr.)	0,5625	11			

R-squared = 83,3333 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 69,4443 percent  
Standard Error of Est. = 0,125  
Mean absolute error = 0,0607129  
Durbin-Watson statistic = 2,39521 (P=0,2206)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,218441

Taula 62. Taula de Variància, resultat de l'anàlisi dels Frecs en sec 500 (barreja: epoxi + carboxil)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Dry Veslic 500

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
AA	0,337499	1	0,337499	15,00	0,0031
Total error	0,225001	10	0,0225001		
Total (corr.)	0,5625	11			

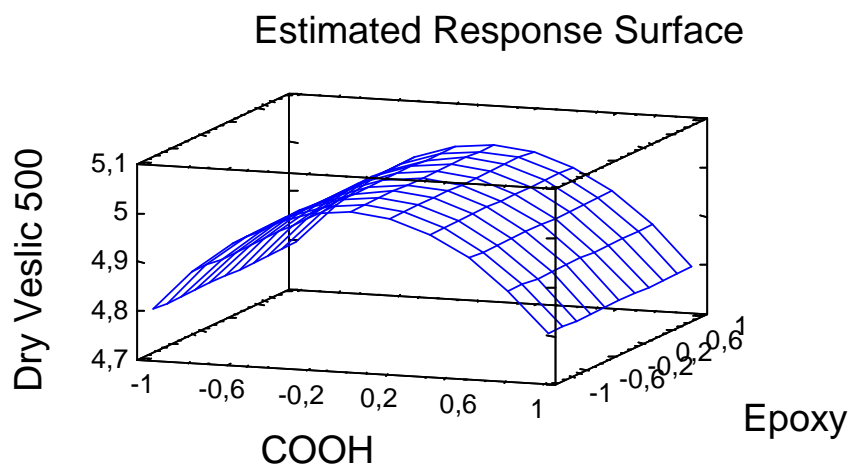
R-squared = 59,9999 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 55,9999 percent  
Standard Error of Est. = 0,15  
Mean absolute error = 0,1  
Durbin-Watson statistic = 2,46944 (P=0,1726)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,324998

Taula 63. Taula de Variància exloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Frec en sec 500} = 5.03 - 0.23 \cdot \text{COOH}^2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen en el freq sec, cada una de les resines que formen la barreja.



Gràfic 13. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi dels Frecs en sec 500 (barreja: epoxi + carboxil)

En aquest gràfic s'observa, doncs, que per tal d'optimitzar els freqs en sec, la quantitat d'epoxi en la barreja segueix una funció lineal constant, mentre que la quantitat de COOH en la barreja segueix una funció quadràtica. Com ja s'ha vist en el diagrama PARETO, el factor significatiu en aquest cas són els grups carboxílics. Així doncs, els freqs en sec milloren a mesura que augmenten els grups carboxílics, fins que la quantitat d'aquesta resina assoleix un punt màxim (codificat = 0), a partir del qual els resultats disminueixen.

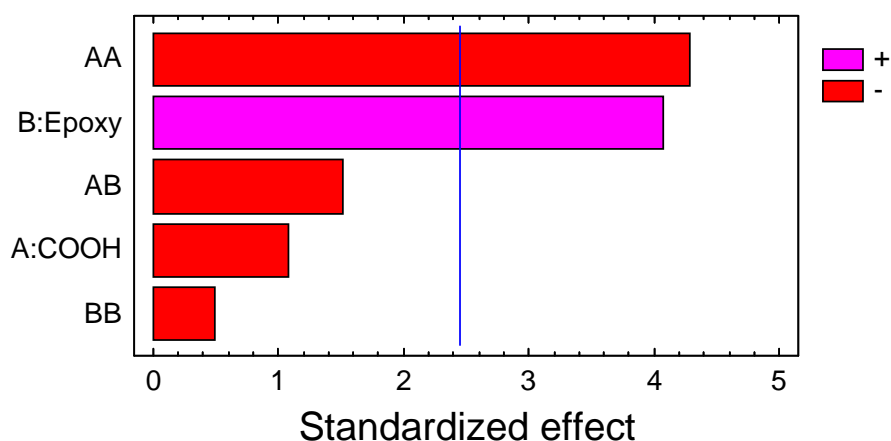
El valor òptim d'aquesta barreja pel que fa als freqs en sec 500 és el (0, 0), que descodificat, correspon a la barreja igual a 9 parts de resina COOH amb 100 parts de resina epoxi.



11.2.1.1.6. Frecs en humit 50

En el diagrama PARETO corresponen a l'anàlisi dels resultats dels freqs en humit, s'observa la influència dels dos tipus de grups funcionals en els resultats de freqs en humit 50.

### Standardized Pareto Chart for Wet Veslic 50



Gràfic 14. Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + carboxil)

Analysis of Variance for Wet Veslic 50

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:COOH	0,0312501	1	0,0312501	1,12	0,3301
B:Epoxy	0,458026	1	0,458026	16,46	0,0067
AA	0,506251	1	0,506251	18,19	0,0053
AB	0,0625	1	0,0625	2,25	0,1846
BB	0,00624996	1	0,00624996	0,22	0,6523
Total error	0,166973	6	0,0278288		
Total (corr.)	1,22917	11			

R-squared = 86,4158 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 75,0956 percent  
Standard Error of Est. = 0,16682  
Mean absolute error = 0,0815462  
Durbin-Watson statistic = 2,13109 (P=0,3789)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,104651

Taula 64. Taula de Variància, resultat de l'anàlisi dels Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + carboxil)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Wet Veslic 50

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
B:Epoxy	0,458026	1	0,458026	15,44	0,0035
AA	0,504167	1	0,504167	17,00	0,0026
Total error	0,266973	9	0,0296637		
Total (corr.)	1,22917	11			

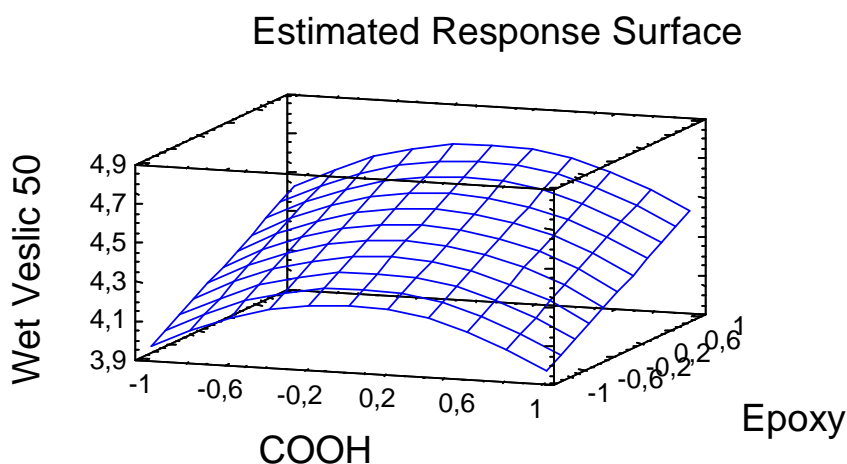
R-squared = 78,2802 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 73,4535 percent  
 Standard Error of Est. = 0,172231  
 Mean absolute error = 0,0959814  
 Durbin-Watson statistic = 1,65174 (P=0,3262)  
 Lag 1 residual autocorrelation = 0,17007

Taula 65. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Frec en humit } 50 = 4.48 + 0.24 \cdot \text{EPOXI} - 0.28 \cdot \text{COOH}^2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen en el freq humit, cada una de les resines que formen la barreja.



Gràfic 15. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi dels Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + carboxil)

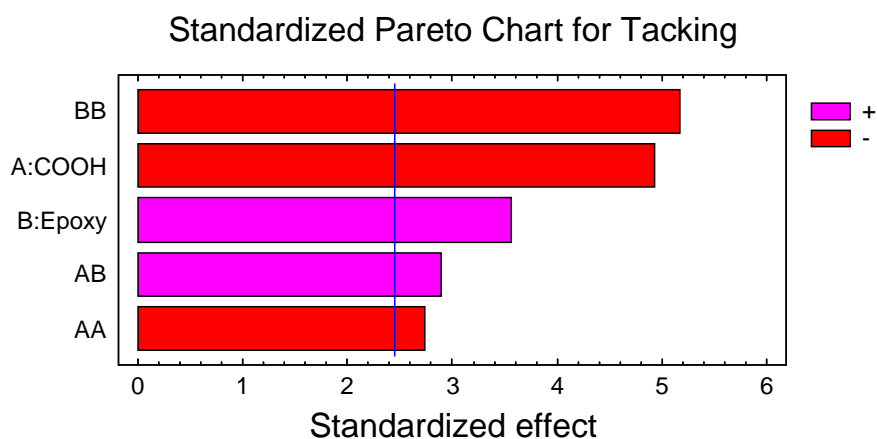
En aquest gràfic es pot observar que per tal d'optimitzar els resultats de freqs en humit, la quantitat d'epoxi segueix una funció lineal creixent, mentre que el COOH segueix una funció quadràtica passant per un màxim. Es pot concloure doncs, que a mesura que augmenten els grups carboxílics, milloren els resultats fins arribar a un punt màxim, a partir del qual els resultats empitjoren. D'altra banda, en relació als grups epoxi, els resultats de freqs en humit milloren de manera directament proporcional a l'augment d'epoxi en la barreja.

El valor òptim d'aquesta barreja pel que fa als freqs en humit 50 és el (0, 1.414), que descodificat, correspon a la barreja igual a 9 parts de resina COOH amb 200 parts de resina epoxi.



11.2.1.1.7. Tacking

En el cas dels resultats del tacking, en el diagrama PARETO adjunt, s'observa que ambdós tipus de grups funcionals influeixen en aquesta propietat.



**Gràfic 16.** Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Tacking (barreja: epoxi + carboxil)

Analysis of Variance for Tacking

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:COOH	6,55698	1	6,55698	24,10	0,0027
B:Epoxy	3,43565	1	3,43565	12,63	0,0120
AA	2,02499	1	2,02499	7,44	0,0343
AB	2,25	1	2,25	8,27	0,0282
BB	7,225	1	7,225	26,56	0,0021
Total error	1,63236	6	0,27206		
-----					
Total (corr.)	21,9167	11			

R-squared = 92,552 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 86,3453 percent  
Standard Error of Est. = 0,521594  
Mean absolute error = 0,26726  
Durbin-Watson statistic = 2,58424 (P=0,1331)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,296905

**Taula 66.** Taula de Variància, resultat de l'anàlisi del Tacking (barreja: epoxi + carboxil)

L'equació de regressió resultant és:

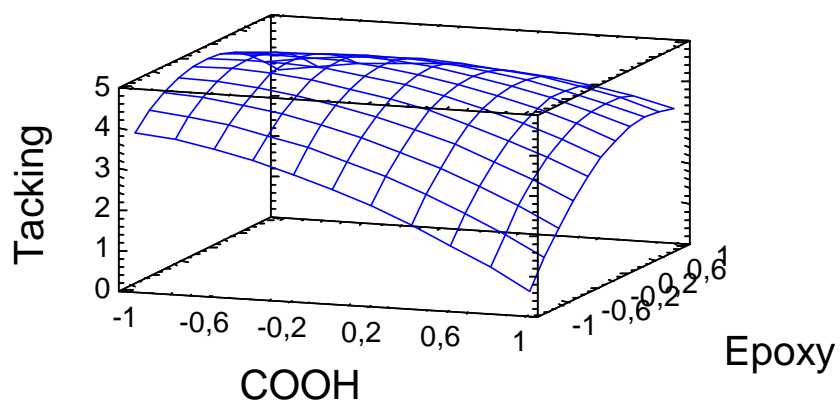
$$Tacking = 4.5 - 0.91 \cdot COOH + 0.66 \cdot Epoxi - 0.56 \cdot COOH^2 + 0.75 \cdot COOH \cdot Epoxi - 1.06 \cdot Epoxi^2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra de manera gràfica la influència que tenen en el tacking, cada una de les resines que formen la barreja.





## Estimated Response Surface



Gràfic 17. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi del Tacking (barreja: epoxi + carboxil)

En aquest gràfic s'observa que tant les resines carboxíliques com les epoxi influeixen en els resultats de tacking.

La funció de les resines carboxíliques mostra que el fet d'anar augmentant la quantitat d'aquests grups funcionals, augmenta la duresa i per tant disminueix el tacking.

A diferència, la funció de les resines epoxi segueix una tendència contrària, és a dir, a mesura que augmenta la quantitat de grups epoxi, augmenta el tacking i per tant s'obté un top més enganxós. En aquest cas, tampoc es tracta d'una funció lineal, sino que arriba un moment en que tot i anar augmentant la quantitat d'epoxi, el tacking es manté constant.

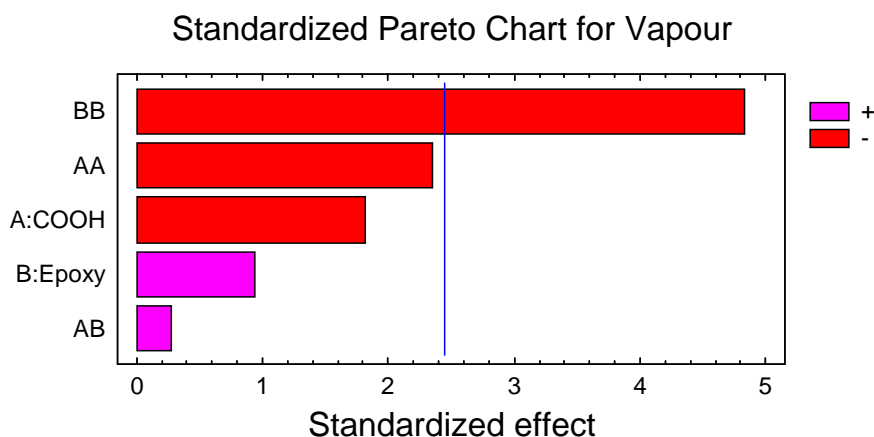
Així doncs, per tal d'optimitzar el tacking, en aquest cas minimitzar-lo, són necessaris els grups carboxílics, ja que els grups epoxi hi influeixen negativament.

El valor òptim d'aquesta barreja pel que fa al tacking és el (1.414, -1.414), que descodificat, correspon a la barreja igual a 18 parts de resina COOH amb 0 parts de resina epoxi.



11.2.1.1.8. Permeabilitat al vapor d'aigua

Pel que fa a la permeabilitat al vapor d'aigua, en el diagrama PARETO adjunt, s'observa clarament que el factor significatiu que afecta a aquesta propietat és la resina epoxi, ja que és la que dona un p-value < 0.05.



Gràfic 18. Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)

Analysis of Variance for Vapour

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:COOH	0,225008	1	0,225008	3,28	0,1201
B:Epoxy	0,0586578	1	0,0586578	0,85	0,3901
AA	0,37442	1	0,37442	5,46	0,0581
AB	0,0049	1	0,0049	0,07	0,7981
BB	1,596	1	1,596	23,26	0,0021
Total error	0,411698	6	0,0686164		
-----					
Total (corr.)	2,43069	11			

R-squared = 83,0625 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 68,9479 percent  
Standard Error of Est. = 0,261947  
Mean absolute error = 0,142944  
Durbin-Watson statistic = 2,44146 (P=0,1969)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,288758

Taula 67. Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Vapour

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
BB	1,35601	1	1,35601	12,62	0,0052
Total error	1,07468	10	0,107468		
Total (corr.)	2,43069	11			

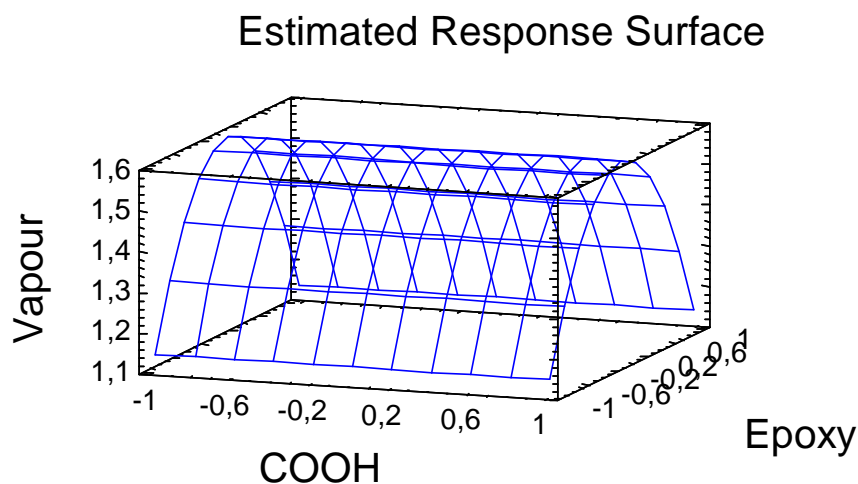
R-squared = 55,7869 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 51,3656 percent  
 Standard Error of Est. = 0,327824  
 Mean absolute error = 0,248666  
 Durbin-Watson statistic = 2,46088 (P=0,1394)  
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,273252

Taula 68. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Permeabilitat al vapor d'aigua} = 1.60 - 0.45 \cdot \text{Epoxy}^2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen en la permeabilitat al vapor d'aigua, cada una de les resines que formen la barreja.



Gràfic 19. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)

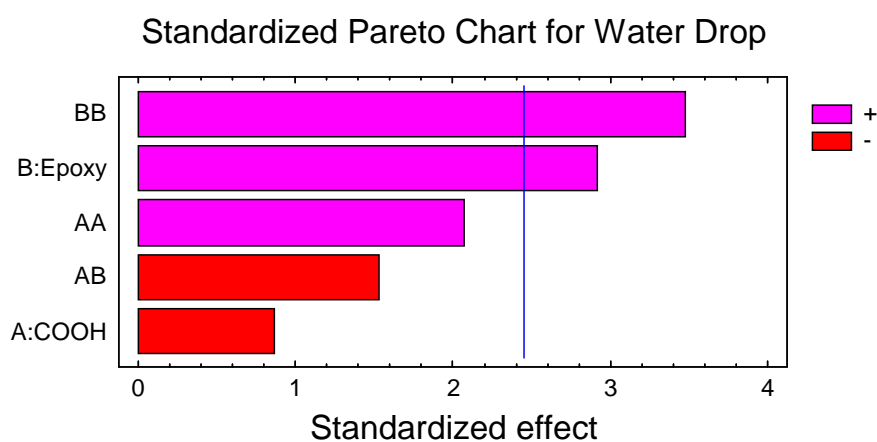
Mentre l'increment de grups carboxílics no influeix en l'augment de la permeabilitat, s'observa que la quantitat de resina epoxi segueix una funció quadràtica. D'aquesta manera, a mesura que augmenta la quantitat de grups epoxi en la barreja, augmenta també la permeabilitat al vapor d'aigua, fins a assolir un punt màxim (valor codificat = 0), a partir del qual aquesta propietat comença a disminuir.

El valor òptim d'aquesta barreja és el (0, 0), que descodificat, correspon a la barreja de 9 parts de resina COOH amb 100 parts de resina epoxi.



11.2.1.1.9. Resistència a la gota d'aigua

Per acabar, s'ha realitzat l'anàlisi de la resistència a la gota d'aigua. En el diagrama PARETO adjunt, s'observa que el factor significatiu que afecta a aquesta propietat és la resina epoxi, ja que és la que dóna un p-value < 0.05.



Gràfic 20. Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Gota d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)

Analysis of Variance for Water Drop

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:COOH	38,3459	1	38,3459	0,74	0,4236
B:Epoxy	438,891	1	438,891	8,43	0,0272
AA	220,9	1	220,9	4,24	0,0850
AB	121,0	1	121,0	2,32	0,1782
BB	624,1	1	624,1	11,99	0,0134
Total error	312,261	6	52,0436		
Total (corr.)	1636,0	11			

R-squared = 80,9131 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 65,0074 percent  
Standard Error of Est. = 7,21412  
Mean absolute error = 3,84813  
Durbin-Watson statistic = 1,74868 (P=0,3026)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,050181

Taula 69. Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Gota d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Water Drop

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
B:Epoxy	438,891	1	438,891	5,70	0,0407
BB	504,602	1	504,602	6,56	0,0306
Total error	692,507	9	76,9452		
Total (corr.)	1636,0	11			

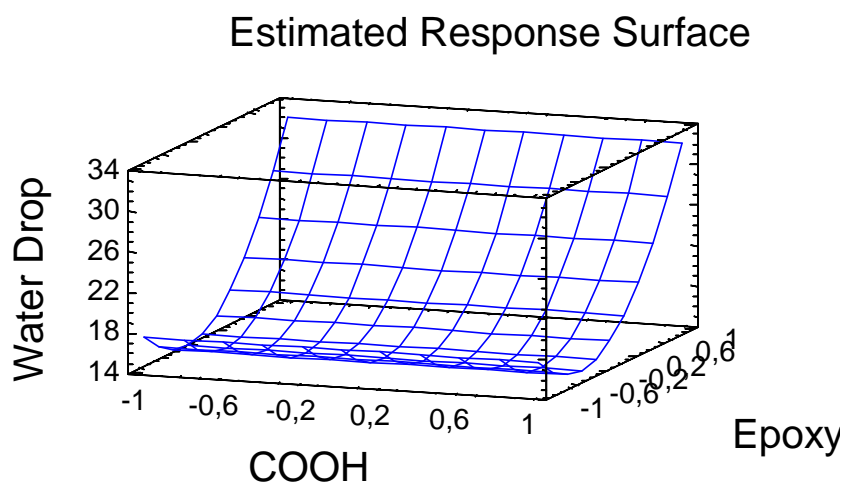
R-squared = 57,6707 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 48,2642 percent  
Standard Error of Est. = 8,77184  
Mean absolute error = 6,70533  
Durbin-Watson statistic = 1,00833 (P=0,0266)  
Lag 1 residual autocorrelation = 0,411056

Taula 70. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Resistència a la Gota d'aigua} = 16.2 + 7.41 \cdot \text{Epoxi} + 8.70 \cdot \text{Epoxi}^2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen cada una de les resines que formen la barreja, en la resistència a la gota d'aigua.



Gràfic 21. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Gota d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)

En aquest cas, s'observa que per a maximitzar la resistència a la gota d'aigua, cal un mínim de resina carboxílica que es manté constant, i per contra, aquesta propietat va en augment a mesura que augmenta la quantitat de grups epoxi (funció creixent).

El valor òptim d'aquesta barreja és el (0, 1.414), que descodificat, correspon a la barreja de 9 parts de resina COOH amb 200 parts de resina epoxi.



### 11.2.1.2. Taula resum dels valors òptims i conclusions

A continuació, es troba una taula resum dels valors òptims, resultat de maximitzar cada una de les propietats (excepte en el tacking, que s'ha fet l'anàlisi dels resultats per minimització).

PROPIETAT	ÒPTIM CODIFICAT		ÒPTIM DESCODIFICAT	
	COOH	EPOXI	COOH	EPOXI
BRILLANTOR	0	0	9	100
FLEXIÓ SEC	1.414	0	18	100
FLEXIÓ HUMIT	0	1.414	9	200
FRECS EN SEC	0	0	9	100
FRECS EN HUMIT	0	1.414	9	200
TACKING	1.414	-1.414	18	0
PERMEABILITAT AL VAPOR D'AIGUA	0	0	9	100
GOTA D'AIGUA	0	1.414	9	200

Taula 71. Taula resultant de l'anàlisi d'optimització; valors òptims, codificats i descodificats

Com s'ha vist en el primer bloc d'aquest projecte, les resines carboxíliques donaven duresa, i per tant milloraven els resultats de les solideses en sec i el tacking, mentre que les resines epoxi milloraven els resultats de les solideses en humit, i empitjoraven el tacking. Després d'anitzar els resultats de les diferents propietats, es confirmen aquestes propietats que donen cada un dels grups funcionals.

Com a conclusió es pot dir que el sistema bicomponent permet millorar les característiques individuals de cada una de les resines, obtenint els bons resultats de solidesa al fregament en sec de les resines carboxíliques, i de solidesa al fregament en humit de les resines epoxi.

Així doncs, després de veure els resultats en la taula resum d'òptims, es considera que la millor proporció de resina Carboxílica-Epoxi és la (0, 0) que descodificada correspon a (9 COOH, 100 Epoxi).

### 11.2.1.3. Anàlisi de la resina EPOXI - CARBOXÍLICA seleccionada i resultats

Una vegada s'ha arribat a trobar el sistema bicomponent òptim, s'ha dut a terme una repetició de la barreja seleccionada i s'han realitzat els assajos, arribant als resultats següents:



	R ÒPTIMA - COOH (g)	R ÒPTIMA - EPOXI (g)	GRAMS R ÒPTIMA - COOH	GRAMS R S ÒPTIMA - EPOXI	Brillantor (%)	Flexió en SEC (cicles)	Flexió en HUMIT (cicles)	Distensió de Flor (mm)	Gota d'aigua (t emps en min)	Permeabilitat Vapor d'aigua (mg/cm <sup>2</sup> -h)	Frecs en SEC 500	Frecs en HUMIT 50
<b>EC seleccionada</b>	<b>9</b>	<b>100</b>	6	69	5.57 ± 0.07	100000	50000	11.0 ± 0.3	14 ± 1	1.85 ± 0.04	5.0	5.0

Taula 72. Taula de resultats de la barreja seleccionada de resines carboxíliques i epoxi

En aquesta taula es corroboren, doncs, els resultats obtinguts de la barreja seleccionada de resines.

#### 11.2.1.4. Comparativa entre els resultats de les resines òptimes i el GERIC <sup>[66]</sup>

ASSAIG		GERIC	SISTEMA BICOMPONENT (9 COOH, 100 Epoxi)	R òptima carboxílica	R òptima epoxi
Resistència a la flexió continuada (IUP-20)	Sec	≥ 50000 flexions	100000	100000	100000
	Humit	≥ 20000 flexions	50000	50000	50000
Distensió Flor (IUP-9)		≥ 7.0mm	11.0 ± 0.3	16.3 ± 0.6	19.4 ± 0.4
Solidesa al Fregament (IUF-450)	Sec 50	≥ 4.0	5.0 * (500 cicles)	5.0 * (500 cicles)	4.5 * (500 cicles)
	Humit 50	≥ 4.0	5.0	4.0	4.5
Permeabilitat al vapor d'aigua (IUP-15)		≥ 1.0 mg/h·cm <sup>2</sup>	1.85 ± 0.04	1.15 ± 0.07	1.77 ± 0.04

Taula 73. Taula comparativa de: resultats GERIC per empenya de calçat, resultats sistema bicomponent, i resultats de les resines òptimes carboxílica i epoxi

Una vegada observada la taula, es conclou que la barreja de resines seleccionada optimitza principalment els resultats de fregament en sec i humit, i els resultats de permeabilitat al vapor d'aigua. Pel que fa a les altres propietats, els resultats que s'han obtingut en els primers blocs de síntesis, on s'han analitzat els resultats de les resines funcionalitzades amb cada grup funcional (carboxílic i epoxi, respectivament), ja estaven per sobre dels valors que marca la GERIC per a l'empenya de calçat. A més, es tracta de propietats que no depenen directa i exclusivament del top aplicat sobre la pell.



Per tant, es pot dir que la barreja de resines epoxi-carboxílica seleccionada, ha donat resultats positius en propietats importants pel calçat, com el fregament, i principalment, en la permeabilitat al vapor d'aigua.

### 11.3. RESINES ACRÍLIQUES EPOXI AMB RESINES ACRÍLIQUES AMÍNiques

Després del càlcul de les proporcions de resines per fer les barreges, s'han preparat les mateixes i s'han aplicat en forma de top sobre la pell.

#### 11.3.1. Resultats dels assajos de la pell amb top reticulat

En aquest apartat s'exposen, doncs, els resultats dels assajos de laboratori de la pell amb els diferents tops de resina aplicats.

També s'inclouen els resultats de l'anàlisi fet mitjançant l'eina estadística utilitzada durant el projecte, l'Statgraphics. Aquest anàlisi permet determinar quina és la millor barreja per tal d'optimitzar els resultats. Aquesta resina òptima s'ha tornat a sintetitzar, per tal de fer-ne els assajos del top i finalment comparar-los amb els resultats que marca la GERIC pel que fa a Empenya de Calçat.

##### 11.3.1.1. Resultats de les propietats analitzades

	R ÒPTIMA - AMÍNICA (g)	R ÒPTIMA - EPOXI (g)	GRAMS R ÒPTIMA - AMÍNICA	GRAMS R ÒPTIMA - EPOXI	Brillantor (%)	Flexió en SEC (cicles)	Flexió en HUMIT (cicles)	Distensió de Flor (mm)	Gota d'aigua (t emps en min)	Permeabilitat Vapor d'aigua (mg/cm <sup>2</sup> ·h)	Frecs en SEC 500	Frecs en HUMIT 50	Tacking pell (de - a +)
<b>EA1</b>	29	22	43	32	3.33 ± 0.01	60000	40000	11.4 ± 0.2	25 ± 1	0.16 ± 0.01	5.0	4.0	2
<b>EA2</b>	29	128	14	61	5.41 ± 0.28	60000	50000	10.0 ± 0.2	35 ± 0	1.10 ± 0.03	4.5	4.5	4
<b>EA3</b>	171	22	66	9	3.14 ± 0.14	100000	30000	9.8 ± 0.3	14 ± 2	0.08 ± 0.02	5.0	3.5	1
<b>EA4</b>	171	128	43	32	3.24 ± 0.12	100000	40000	10.0 ± 0.3	30 ± 0	0.23 ± 0.03	5.0	4.0	2
<b>EA5</b>	100	0	75	0	3.13 ± 0.17	85000	20000	10.1 ± 0.4	7 ± 2	0.05 ± 0.02	5.0	3.0	1
<b>EA6</b>	100	150	30	45	5.35 ± 0.07	85000	50000	10.9 ± 0.3	35 ± 0	1.11 ± 0.02	5.0	4.5	4
<b>EA7</b>	0	75	0	75	3.07 ± 0.09	60000	50000	11.7 ± 0.2	45 ± 0	1.29 ± 0.07	5.0	4.5	5
<b>EA8</b>	200	75	55	20	2.87 ± 0.28	80000	30000	11.9 ± 0	15 ± 2	0.33 ± 0.05	5.0	3.5	1
<b>EA9</b>	100	75	43	32	3.07 ± 0.09	80000	40000	12.4 ± 0.2	25 ± 0	0.27 ± 0.04	5.0	4.0	3
<b>EA10</b>	100	75	43	32	3.16 ± 0.12	80000	40000	9.4 ± 0.3	25 ± 0	0.31 ± 0.03	5.0	4.0	3
<b>EA11</b>	100	75	43	32	3.21 ± 0.06	80000	40000	12.2 ± 0.3	25 ± 0	0.34 ± 0.02	5.0	4.0	3
<b>EA12</b>	100	75	43	32	3.56 ± 0.19	80000	40000	12.0 ± 0.2	25 ± 0	0.26 ± 0.04	5.0	4.0	3

Taula 74. Resum de resultats de les barreges de resines Epoxi + Amíniques

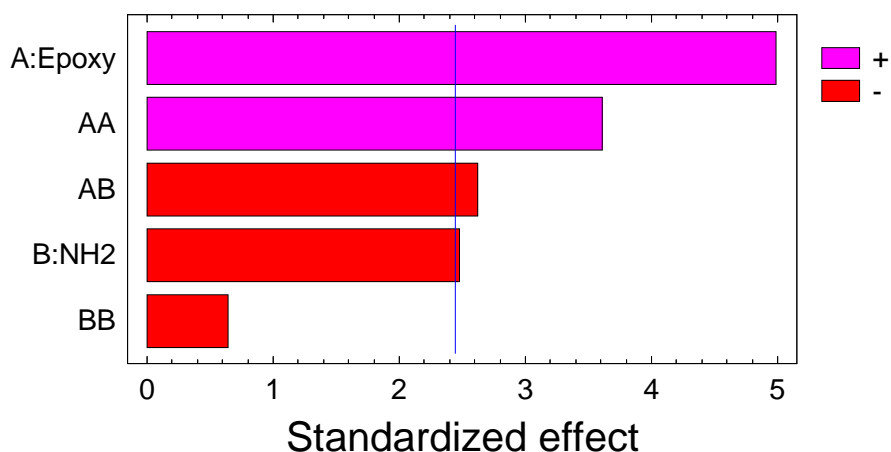




11.3.1.1.1. Brillantor

Pel que fa a la brillantor, en el diagrama PARETO adjunt s'observa que, tant els grups epoxi com els grups amínics, influeixen en els resultats de brillantor ( $p$ -value  $< 0.05$ ).

Standardized Pareto Chart for Gloss



Gràfic 22. Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Brillantor (barreja: epoxi + amínic)

Analysis of Variance for Gloss

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Epoxy	3,53721	1	3,53721	24,86	0,002
B:NH2	0,873079	1	0,873079	6,14	0,048
AA	1,85761	1	1,85761	13,05	0,011
AB	0,9801	1	0,9801	6,89	0,039
BB	0,0592905	1	0,0592905	0,42	0,542
Total error	0,853864	6	0,142311		
Total (corr.)	8,3793	11			

R-squared = 89,8098 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 81,318 percent  
Standard Error of Est. = 0,377241  
Mean absolute error = 0,227685  
Durbin-Watson statistic = 1,73493 (P=0,2942)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,0514923

Taula 75. Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Brillantor (barreja: epoxi + amínic)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Gloss

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Valu
A: Epoxy	3,53721	1	3,53721	27,12	0,001
B: NH <sub>2</sub>	0,873079	1	0,873079	6,69	0,036
AA	2,07576	1	2,07576	15,91	0,005
AB	0,9801	1	0,9801	7,51	0,028
Total error	0,913155	7	0,130451		
-----					
Total (corr.)	8,3793	11			

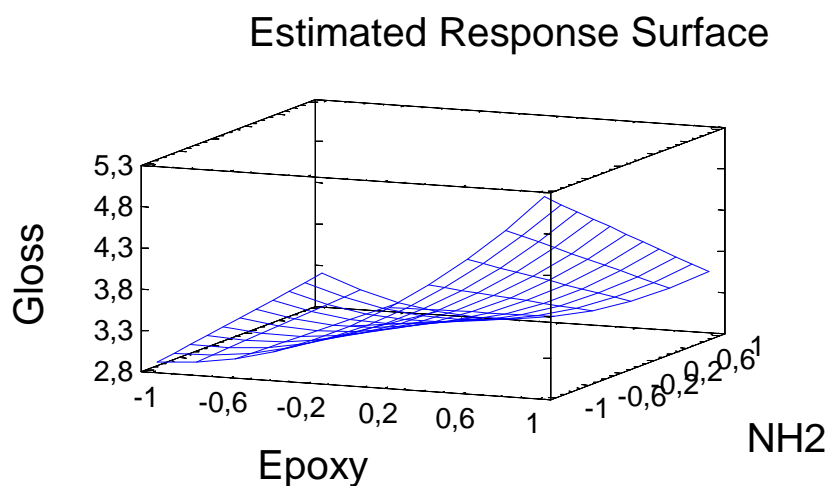
R-squared = 89,1023 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 82,875 percent  
Standard Error of Est. = 0,36118  
Mean absolute error = 0,221018  
Durbin-Watson statistic = 1,68847 (P=0,3472)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,0268218

Taula 76. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Brillantor} = 3.17 + 0.66 \cdot \text{Epoxi} - 0.33 \cdot \text{NH}_2 + 0.56 \cdot \text{Epoxi}^2 - 0.50 \cdot \text{Epoxi} \cdot \text{NH}_2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen en la brillantor, cada una de les resines que formen la barreja.



Gràfic 23. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Brillantor (barreja: epoxi + amínic)

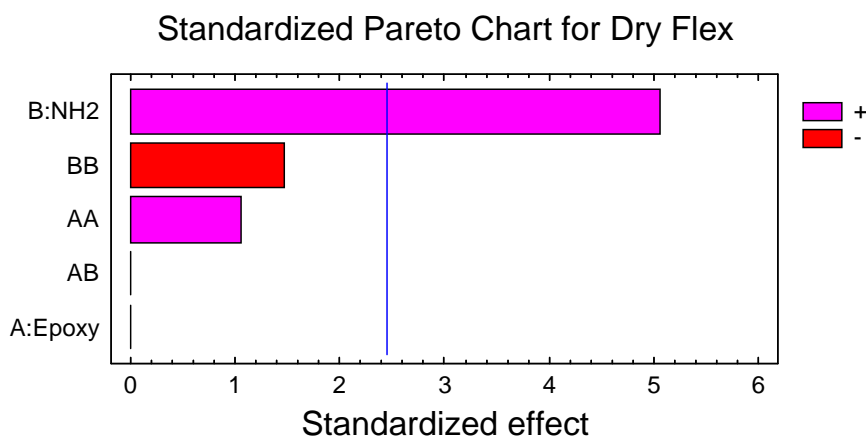
En aquest gràfic es pot veure que, per tal d'optimitzar la brillantor, la quantitat de resina epoxi segueix una funció creixent. Contràriament, la funció que segueixen els grups amínics, per tal d'optimitzar aquesta propietat, és una funció decreixent. Així doncs, caldria ajustar les quantitats de cada un dels monòmers, en funció de la brillantor desitjada en cada cas.

El valor òptim d'aquesta barreja és el (1.414, -1.414), que descodificat, correspon a la barreja de 150 parts de resina epoxi amb 0 parts de resina amínica.



11.3.1.1.2. Flexió en sec

En el cas de les flexions en sec, en el diagrama PARETO adjunt, s'observa clarament que el factor significatiu que afecta a aquesta propietat és la resina amínica, ja que és la que dona un p-value < 0.05.



**Gràfic 24.** Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Flexió en sec (barreja: epoxi + amínic)

Analysis of Variance for Dry Flex

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Epoxy	0,0	1	0,0	0,00	1,000
B:NH2	1,46569E9	1	1,46569E9	25,36	0,002
AA	6,25004E7	1	6,25004E7	1,08	0,338
AB	0,0	1	0,0	0,00	1,000
BB	1,225E8	1	1,225E8	2,12	0,195
Total error	3,46813E8	6	5,78021E7		
Total (corr.)	2,04167E9	11			

R-squared = 83,0132 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 68,8576 percent  
Standard Error of Est. = 7602,77  
Mean absolute error = 3886,84  
Durbin-Watson statistic = 2,23004 (P=0,3156)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,154219

**Taula 77.** Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Flexió en sec (barreja: epoxi + amínic)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Dry Flex

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Valu
B:NH2	1,46569E9	1	1,46569E9	25,45	0,000
Total error	5,75979E8	10	5,75979E7		
Total (corr.)	2,04167E9	11			

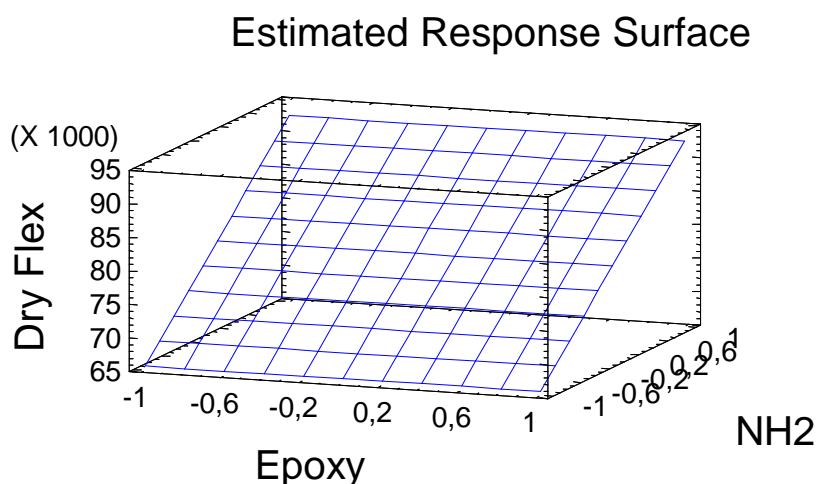
R-squared = 71,7888 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 68,9676 percent  
 Standard Error of Est. = 7589,33  
 Mean absolute error = 4932,59  
 Durbin-Watson statistic = 1,57011 (P=0,2231)  
 Lag 1 residual autocorrelation = 0,186817

Taula 78. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Flexió en sec} = 79166.70 + 13535.60 \cdot \text{NH}_2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen en la flexió en sec, cada una de les resines que formen la barreja.



Gràfic 25. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Flexió en sec (barreja: epoxi + amínic)

En aquest cas s'observa que per tal d'optimitzar la flexió en sec, la quantitat de resina epoxi manté una funció lineal constant, mentre que la quantitat de resina amínica segueix una funció lineal creixent. Per tant, a mesura que augmenten els grups amínics en el sistema bicomponent, milloren els resultats de flexió en sec. Els grups epoxi, en canvi, no aporten cap millora de resultats en aquesta propietat, flexió en sec.

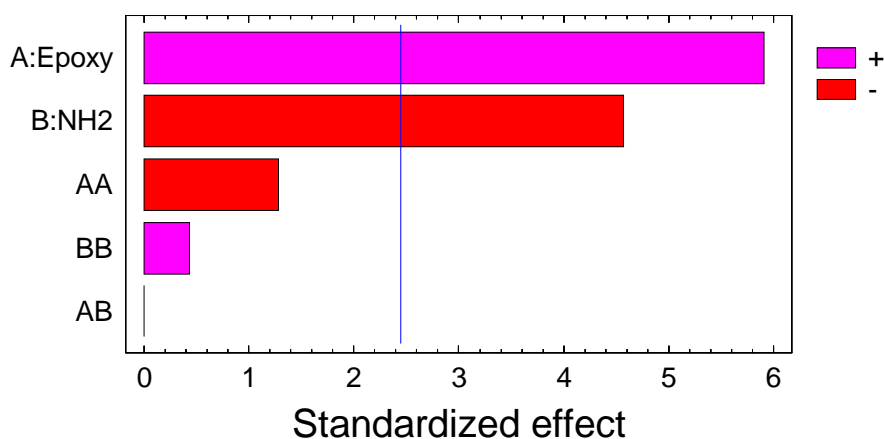
El valor òptim d'aquesta barreja, pel que fa a la flexió en sec és el (0, 1.414), que descodificat, correspon a la barreja de 75 parts de resina epoxi amb 200 parts de resina amínica.



### 11.3.1.1.3. Flexió en humit

En el cas de les flexions en humit, en el diagrama PARETO adjunt s'observa la influència dels grups amínics en els resultats d'aquesta propietat ( $p\text{-value} < 0.05$ ).

### Standardized Pareto Chart for Wet Flex



**Gràfic 26.** Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Flexió en humit (barreja: epoxi + amínic)

#### Analysis of Variance for Wet Flex

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Epoxy	4,87132E8	1	4,87132E8	34,82	0,0011
B:NH2	2,91421E8	1	2,91421E8	20,83	0,0038
AA	2,24999E7	1	2,24999E7	1,61	0,2517
AB	0,0	1	0,0	0,00	1,0000
BB	2,50006E6	1	2,50006E6	0,18	0,6872
Total error	8,39472E7	6	1,39912E7		
Total (corr.)	8,91667E8	11			

R-squared = 90,5854 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 82,7398 percent  
Standard Error of Est. = 3740,48  
Mean absolute error = 1839,27  
Durbin-Watson statistic = 2,72719 (P=0,0837)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,417838

**Taula 79.** Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Flexió en humit (barreja: epoxi + amínic)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Wet Flex

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Epoxy	4,87132E8	1	4,87132E8	38,76	0,0002
B:NH2	2,91421E8	1	2,91421E8	23,19	0,0010
Total error	1,13114E8	9	1,25682E7		
Total (corr.)	8,91667E8	11			

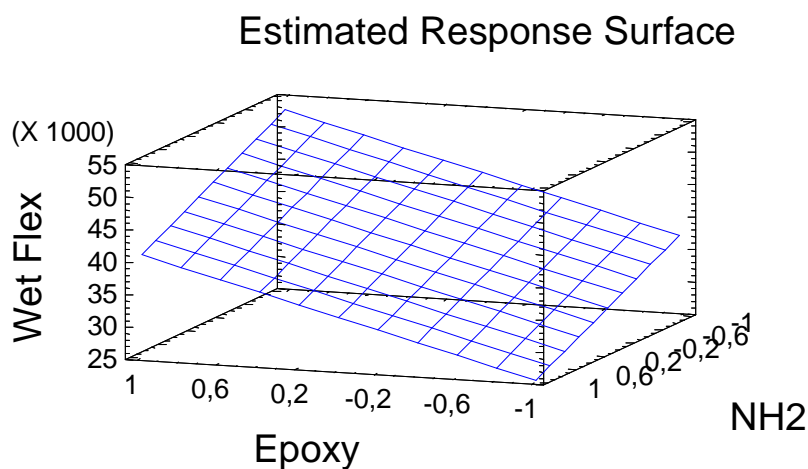
R-squared = 87,3143 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 84,4953 percent  
 Standard Error of Est. = 3545,17  
 Mean absolute error = 2150,74  
 Durbin-Watson statistic = 2,24066 (P=0,4591)  
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,153308

Taula 80. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Flexió en humit} = 39166.70 + 7803.31 \cdot \text{Epoxi} - 6035,54 \cdot \text{NH}_2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra d'una manera més clara el nivell d'influència que tenen en la flexió en humit, cada una de les resines que formen la barreja.



Gràfic 27. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Flexió en humit (barreja: epoxi + amínic)

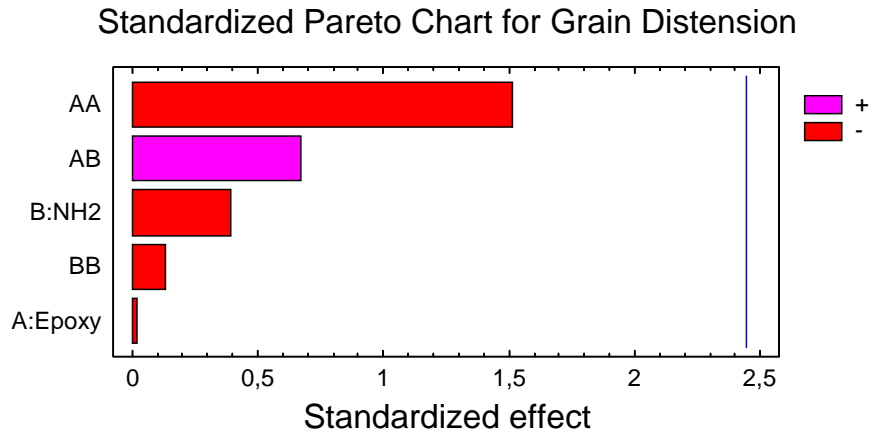
En aquest gràfic s'observa que per tal d'optimitzar la flexió en humit, la quantitat de resina epoxi segueix una funció lineal creixent, és a dir, a mesura que augmenten els grups epoxi en la barreja, els resultats de flexió en humit milloren. Pel que respecta a la resina amínica, es pot comprovar l'augment de grups amínics, suposa una disminució de la resistència a les flexions en humit.

El valor òptim d'aquesta barreja pel que fa a la flexió en humit és el (1.414, -1.414), que descodificat, correspon a la barreja de 150 parts de resina epoxi amb 0 parts de resina amínica



#### 11.3.1.1.4. Distensió de flor

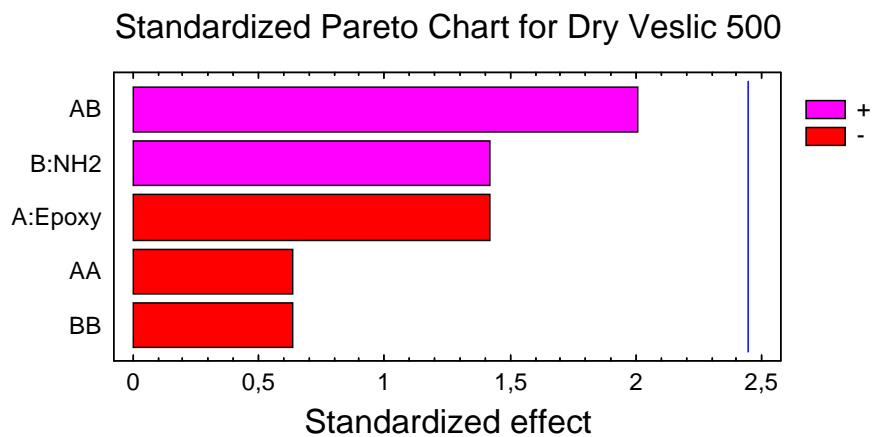
En el diagrama PARETO següent, corresponent a l'anàlisi dels resultats de la distensió de flor, s'observa que cap de les dues resines que formen la barreja, té una influència significativa ( $p\text{-value} > 0.05$ ).



Gràfic 28. Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Distensió de flor (barreja: epoxi + amínic)

#### 11.3.1.1.5. Frecs en sec 500

Pel que fa al diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de resultats dels freqs en sec 500 cicles, també s'observa que cap de les dues resines que formen la barreja, hi tenen una influència significativa ( $p\text{-value} > 0.05$ ).

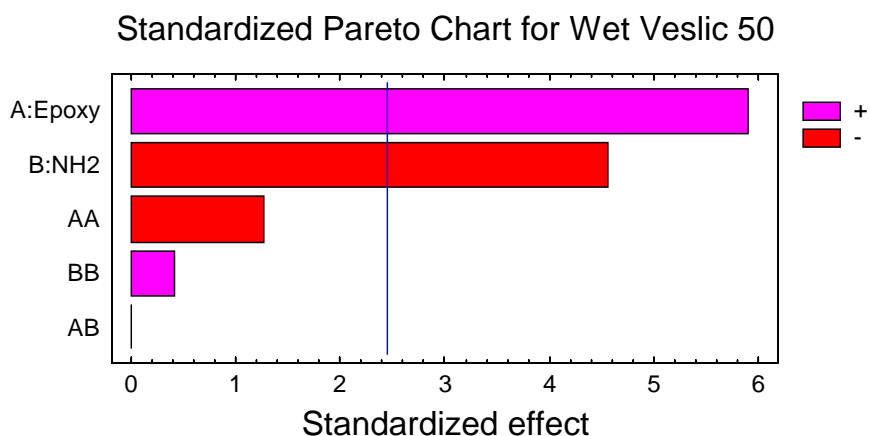


Gràfic 29. Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Frecs en sec 500 (barreja: epoxi + amínic)



11.3.1.1.6. Frecs en humit 50

En el diagrama PARETO corresponent a l'anàlisi dels resultats dels freqs en humit, s'observa que ambdós grups de resines influeixen significativament en els resultats ( $p\text{-value} < 0.05$ ).



Gràfic 30. Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + amínic)

Analysis of Variance for Wet Veslic 50

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A: Epoxy	1,21783	1	1,21783	34,82	0,001
B: NH2	0,728553	1	0,728553	20,83	0,003
AA	0,0562498	1	0,0562498	1,61	0,251
AB	0,0	1	0,0	0,00	1,000
BB	0,00625014	1	0,00625014	0,18	0,687
Total error	0,209868	6	0,034978		
-----					
Total (corr.)	2,22917	11			

R-squared = 90,5854 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 82,7398 percent  
Standard Error of Est. = 0,187024  
Mean absolute error = 0,0919633  
Durbin-Watson statistic = 2,72719 (P=0,0837)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,417838

Taula 81. Taula de Variància, resultat de l'anàlisi dels Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + amínic)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:





Analysis of Variance for Wet Veslic 50

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Val
A:Epoxy	1,21783	1	1,21783	38,76	0,00
B:NH2	0,728553	1	0,728553	23,19	0,00
Total error	0,282785	9	0,0314205		
Total (corr.)	2,22917	11			

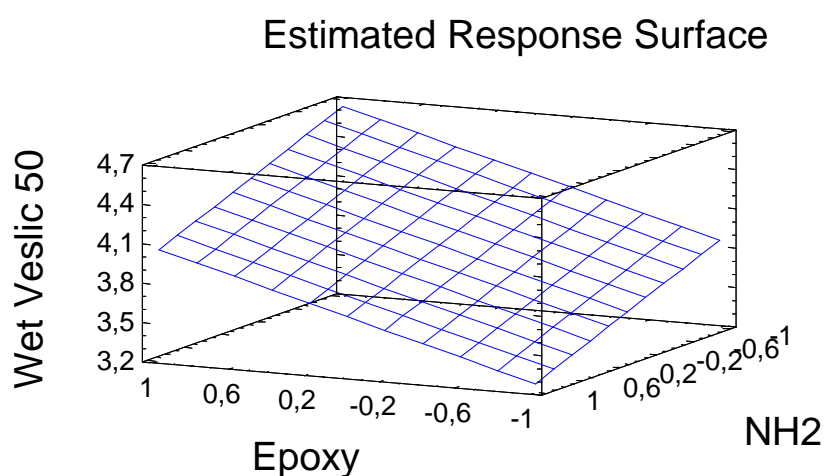
R-squared = 87,3143 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 84,4953 percent  
 Standard Error of Est. = 0,177258  
 Mean absolute error = 0,107537  
 Durbin-Watson statistic = 2,24066 (P=0,4591)  
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,153308

Taula 82. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Freqs en humit} = 3.96 + 0.39 \cdot \text{Epoxi} - 0.30 \cdot \text{NH}_2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen cada una de les resines que formen la barreja en els resultats de fregament en humit.



Gràfic 31. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi dels Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + amínic)

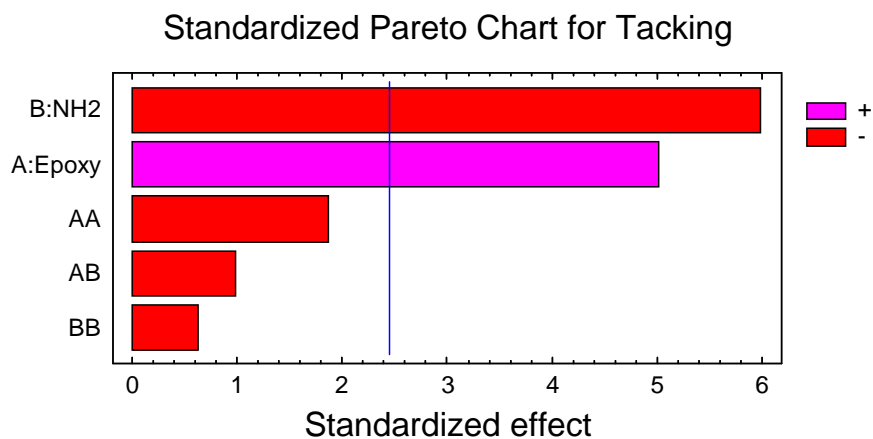
En aquest gràfic s'observa que, per tal d'optimitzar els resultats de freqs en humit, la quantitat de resina epoxi en la barreja, segueix una funció creixent. Per contra, la funció que segueixen els grups amínics per tal d'optimitzar els resultats de freqs en humit, és una funció lineal decreixent. Així doncs, es reafirma una de les conclusions del primer bloc de síntesis, ja que en aquest cas també es pot concloure que les resines epoxi milloren els resultats de resistència en humit.

El valor òptim d'aquesta barreja pel que fa als freqs en humit és el (1.414, -1.414), que descodificat, correspon a la barreja de 150 parts de resina epoxi amb 0 parts de resina amínica



11.3.1.1.7. Tacking

Pel que fa als resultats del tacking, en el diagrama PARETO adjunt, s'observa que ambdós tipus de grups funcionals influeixen en aquesta propietat.



**Gràfic 32.** Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Tacking (barreja: epoxi + amínic)

Analysis of Variance for Tacking

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Epoxy	6,55698	1	6,55698	24,97	0,002
B:NH2	9,36763	1	9,36763	35,68	0,001
AA	0,900004	1	0,900004	3,43	0,113
AB	0,25	1	0,25	0,95	0,366
BB	0,100001	1	0,100001	0,38	0,559
Total error	1,57538	6	0,262564		
Total (corr.)	18,6667	11			

R-squared = 91,5604 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 84,5275 percent  
 Standard Error of Est. = 0,51241  
 Mean absolute error = 0,242852  
 Durbin-Watson statistic = 1,48553 (P=0,1625)  
 Lag 1 residual autocorrelation = 0,199429

**Taula 83.** Taula de Variància, resultat de l'anàlisi del Tacking (barreja: epoxi + amínic)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Tacking

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Valu
A:Epoxy	6,55698	1	6,55698	21,52	0,001
B:NH2	9,36763	1	9,36763	30,75	0,000
Total error	2,74206	9	0,304673		
Total (corr.)	18,6667	11			

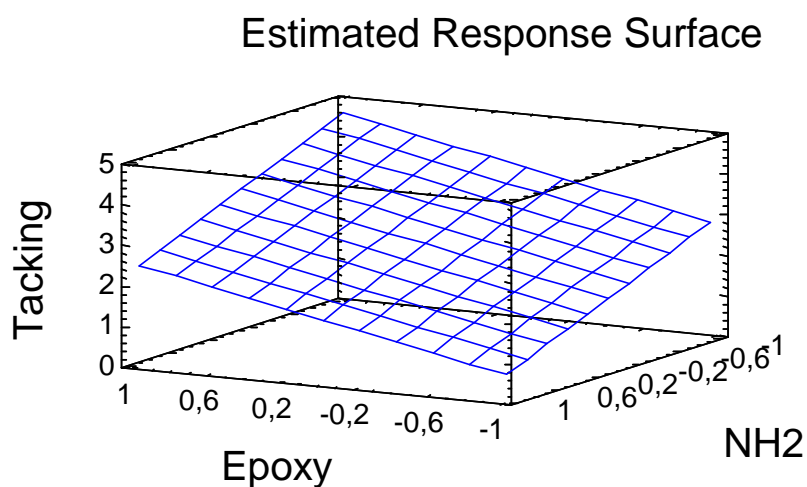
R-squared = 85,3104 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 82,0461 percent  
 Standard Error of Est. = 0,551972  
 Mean absolute error = 0,418353  
 Durbin-Watson statistic = 1,28102 (P=0,1478)  
 Lag 1 residual autocorrelation = 0,209512

Taula 84. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$Tacking = 2.67 + 0.91 \cdot Epoxy - 1.08 \cdot NH_2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen en el tacking, cada una de les resines que formen la barreja.



Gràfic 33. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi del Tacking (barreja: epoxi + amínic)

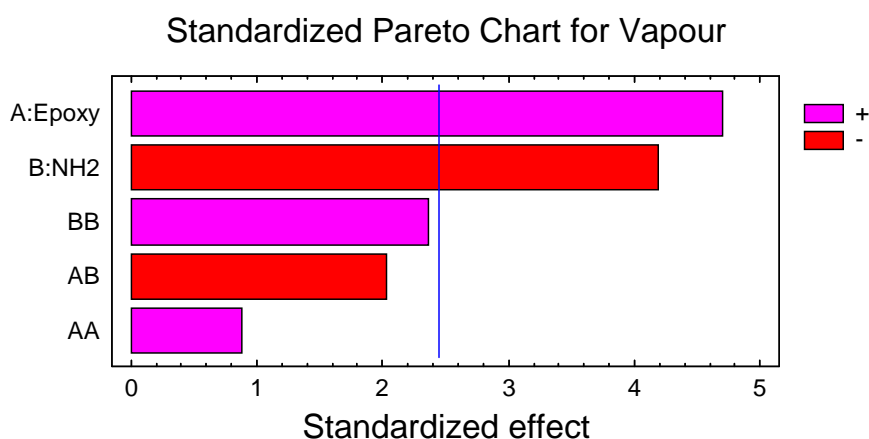
En aquest gràfic s'observa que tant les resines amíniques com les epoxi influeixen en els resultats de tacking. Mentre les epoxi segueixen una funció amb tendència creixent, les amíniques per contra, segueixen una tendència decreixent. Per tant, l'augment de les resines epoxi influeix negativament augmentant el tacking, i l'augment de les resines amíniques influeix positivament, disminuint aquesta propietat. Així doncs, es torna a corroborar que les resines epoxi augmenten el tacking.



Com s'ha comentat amb anterioritat, aquesta és la única propietat en la que es fa l'anàlisi d'optimització per minimització (enlloc de maximització), ja que l'objectiu és obtenir el mínim tacking. Així doncs, el valor òptim d'aquesta barreja pel que fa al tacking és el (-1.414, 1.414), que descodificat correspon a la barreja de 0 parts de resina epoxi amb 200 parts de resina amínica.

11.3.1.1.8. Permeabilitat al vapor d'aigua

Pel que fa a la permeabilitat al vapor d'aigua, en el diagrama PARETO adjunt, s'observa que ambdós grups funcionals afecten a aquesta propietat (p-value < 0.05).



**Gràfic 34.** Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + amínic)

Analysis of Variance for Vapour

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Val
A:Epoxy	0,837908	1	0,837908	21,97	0,00
B:NH2	0,665653	1	0,665653	17,46	0,00
AA	0,0286218	1	0,0286218	0,75	0,41
AB	0,156025	1	0,156025	4,09	0,08
BB	0,211701	1	0,211701	5,55	0,05
Total error	0,228803	6	0,0381339		
Total (corr.)	2,10629	11			

R-squared = 89,1371 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 80,0848 percent  
Standard Error of Est. = 0,195279  
Mean absolute error = 0,110834  
Durbin-Watson statistic = 0,774111 (P=0,0071)  
Lag 1 residual autocorrelation = 0,560393

**Taula 85.** Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + amínic)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Vapour

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Epoxy	0,837908	1	0,837908	12,51	0,00
B:NH2	0,665653	1	0,665653	9,94	0,01
Total error	0,602731	9	0,0669701		
Total (corr.)	2,10629	11			

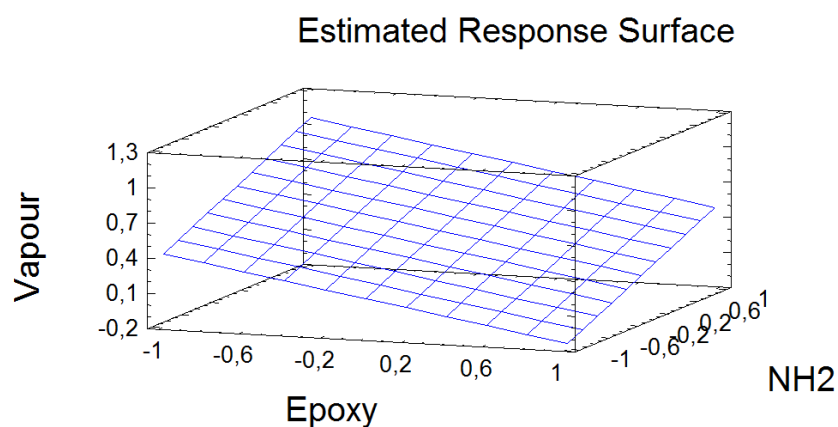
R-squared = 71,3843 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 65,0252 percent  
Standard Error of Est. = 0,258786  
Mean absolute error = 0,199167  
Durbin-Watson statistic = 1,3188 (P=0,1666)  
Lag 1 residual autocorrelation = 0,248598

Taula 86. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Permeabilitat al vapor d'aigua} = 0.46 + 0.32 \cdot \text{Epoxy} - 0.29 \cdot \text{NH}_2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen en la permeabilitat al vapor d'aigua, cada una de les resines que formen la barreja.



Gràfic 35. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + acrílic)

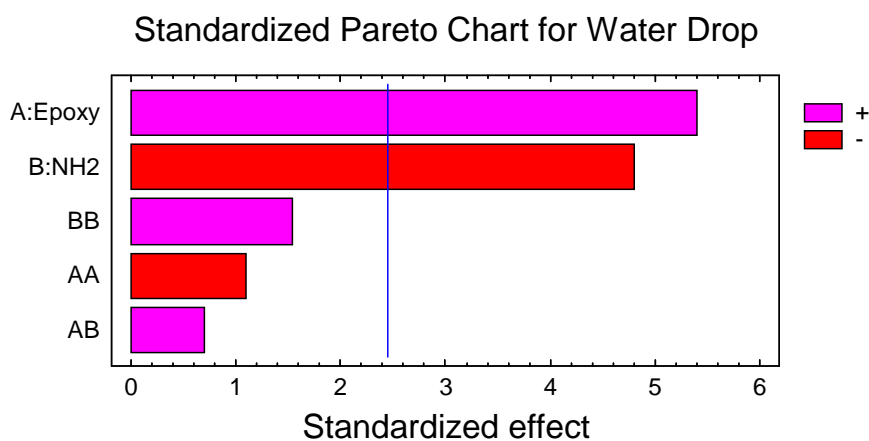
Contràriament al que s'ha observat al gràfic de superfície de resposta del tacking, en aquest cas, en l'anàlisi dels resultats de la permeabilitat al vapor d'aigua, el gràfic mostra que l'augment de les resines epoxi disminueix la permeabilitat al vapor d'aigua, mentre que l'increment dels grups amínics afavoreix aquesta propietat.

El valor òptim d'aquesta barreja és el (1.414, -1.414), que descodificat correspon a la barreja de 150 parts de resina epoxi amb 0 parts de resina amínica.



### 11.3.1.1.9. Resistència a la gota d'aigua

Per acabar, s'ha realitzat l'anàlisi de la resistència a la gota d'aigua. En el diagrama PARETO adjunt, s'observa que tant els grups epoxi com els amínics, representen factors significatiu, i per tant afecten a aquesta propietat ( $p$ -value < 0.05).



Gràfic 36. Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Gota d'aigua (barreja: epoxi + amínic)

Analysis of Variance for Water Drop

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A: Epoxy	537,887	1	537,887	29,10	0,001
B: NH2	426,705	1	426,705	23,08	0,003
AA	22,5001	1	22,5001	1,22	0,312
AB	9,0	1	9,0	0,49	0,511
BB	44,1001	1	44,1001	2,39	0,173
Total error	110,908	6	18,4847		
Total (corr.)	1167,0	11			

R-squared = 90,4963 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 82,5765 percent  
Standard Error of Est. = 4,29938  
Mean absolute error = 2,28034  
Durbin-Watson statistic = 2,55459 (P=0,1452)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,285557

Taula 87. Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Gota d'aigua (barreja: epoxi + amínic)

Excloent els valors no significatius, s'obté la taula de variància següent:



Analysis of Variance for Water Drop

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Valu
A: Epoxy	537,887	1	537,887	23,92	0,000
B: NH2	426,705	1	426,705	18,97	0,001
Total error	202,408	9	22,4898		
Total (corr.)	1167,0	11			

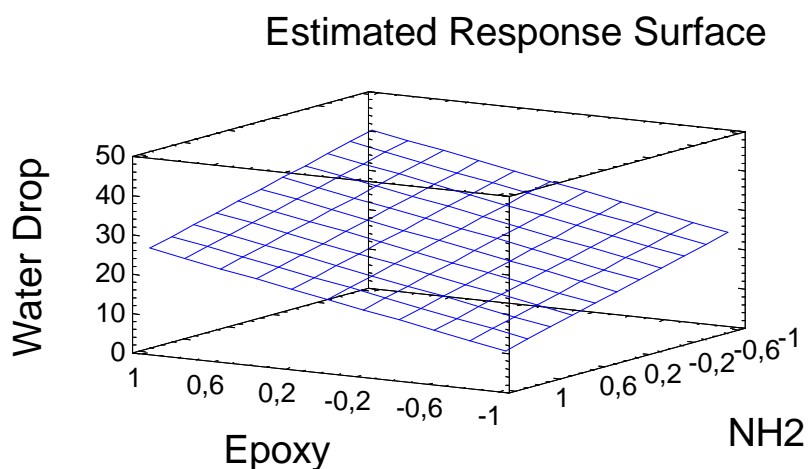
R-squared = 82,6557 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 78,8014 percent  
 Standard Error of Est. = 4,74234  
 Mean absolute error = 2,86244  
 Durbin-Watson statistic = 2,4165 (P=0,3299)  
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,209256

Taula 88. Taula de Variància excloent valors no significatius

L'equació de regressió resultant és:

$$\text{Resistència a la Gota d'aigua} = 25.5 + 8.20 \cdot \text{Epoxi} - 7.30 \cdot \text{NH}_2$$

A continuació, s'adjunta el gràfic de superfície de resposta, que mostra la influència que tenen cada una de les resines que formen la barreja, en la resistència a la gota d'aigua.



Gràfic 37. Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Gota d'aigua (barreja: epoxi + amínic)

En aquest cas s'observa que la resina epoxi segueix una funció creixent positiva, i per tant es pot dir que aquests grups afavoreixen la resistència a la gota d'aigua. D'altra banda, en relació als grups amínics, a mesura que se'n disminueix la quantitat, aquesta propietat millora. Així doncs, es conclou que els grups epoxi tenen una influència positiva en aquesta propietat, i els grups amínics, en canvi, hi influeixen de manera negativa. Aquest fet va en línia amb el resultat obtingut en la permeabilitat al vapor d'aigua, on s'ha pogut observar que l'increment dels grups epoxi empitjoren els resultats de permeabilitat.

El valor òptim d'aquesta barreja és el (1.414, -1.414), que descodificat, correspon a la barreja de 150 parts de resina epoxi amb 0 parts de resina amínica.



### 11.3.1.2. Taula resum dels valors òptims i conclusions

A continuació, es troba una taula resum dels valors òptims, resultat de maximitzar cada una de les propietats (excepte en el tacking, que s'ha fet l'anàlisi dels resultats per minimització).

PROPIETAT	ÒPTIM CODIFICAT		ÒPTIM DESCODIFICAT	
	EPOXI	AMINA	EPOXI	AMINA
BRILLANTOR	1.414	-1.414	150	0
FLEXIÓ SEC	0	1.414	75	200
FLEXIÓ EN HUMIT	1.414	-1.414	150	0
FRECS EN HUMIT 50	1.414	-1.414	150	0
TACKING	-1.414	1.414	0	200
PERMEABILITAT AL VAPOR D'AIGUA	1.414	-1.414	150	0
GOTA D'AIGUA	1,414	-1.414	150	0

Taula 89. Taula resultant de l'anàlisi d'optimització; valors òptims, codificats i descodificats

Observant aquesta taula resum, es pot comprovar que:

- El valor òptim descodificat de resina epoxi en la barreja, per tal d'assolir els millors resultats amb el sistema bicomponent, correspon a 150 parts; sobre les 0 parts de resina funcionalitzada amb grups amínics. Això vol dir, que en aquest cas, la parella de resines epoxi i amíniques no han aportat res de nou a la barreja, sinó que per tal d'assolir bones prestacions, es depèn majoritàriament de la resina epoxi.
- Tanmateix, sí que s'observen dues propietats en les que les resines amíniques hi presenten major influència. Aquestes propietats són, per una banda, les flexions en sec, i per l'altra, el tacking. Es pot dir que la flexió en sec és la única propietat analitzada, que dona un òptim format pel sistema bicomponent. Pel que fa al tacking, s'observa clarament que la quantitat d'epoxi es queda a 0, mentre que la quantitat d'amínica se situa al màxim. Aquí es corrobora el fet de que el punt feble de les resines epoxi és el resultat de tacking.
- Els resultats de les resistències en humit, com són les flexions, els frecs, i la resistència a la gota d'aigua, milloren significativament degut a la presència de grups epoxi; donant un òptim de 150 parts d'epoxi i 0 d'amínic. En aquest cas, els grups amínics no han aportat cap millora sobre aquestes prestacions de l'acabat.





- Per últim, la permeabilitat al vapor d'aigua també es veu afavorida pels grups epoxi, donant un òptim de 0 parts de resina amínica.

Per tant, com a conclusió després de realitzar l'anàlisi de tots els resultats dels diferents assajos, es considera que la millor proporció de resina Epoxi-Amínica és la (1.414, -1.414), que descodificada correspon a (150 Epoxi, 0 Amínica).

### 11.3.1.3. Anàlisi de la resina EPOXI - AMÍNICA seleccionada i resultats

Tal i com s'ha fet en el bloc de barreges de resines anterior, en aquest cas, una vegada s'ha seleccionat la barreja que presenta millors prestacions una vegada aplicada en forma de top, s'ha dut a terme una repetició de la barreja, i s'han realitzat els assajos, arribant als resultats següents:

EA	R ÒPTIMA - AMÍNICA (g)	R ÒPTIMA - EPOXI (g)	GRAMS R ÒPTIMA - AMÍNICA	GRAMS R ÒPTIMA - EPOXI	Brillantor (%)	Flexió en SEC (cicles)	Flexió en HUMIT (cicles)	Distensió de Flor (mm)	Gota d'aigua (t emps en min)	Permeabilitat Vapor d'aigua (mg/cm <sup>2</sup> -h)	Freqs en SEC 500	Freqs en HUMIT 50
	0	150	0	75								
seleccionada	0	150	0	75	3.25 ± 0.13	90000	30000	10.6 ± 0.2	30 ± 0	1.15 ± 0.02	4.0	4.5

Taula 90. Taula de resultats de la barreja seleccionada de resines amíniques i epoxi

En aquesta taula es corroboren, doncs, els resultats obtinguts de la barreja òptima de resines.



11.3.1.4. Comparativa entre els resultats de les resines òptimes i el GERIC <sup>[66]</sup>

ASSAIG		GERIC	SISTEMA BICOMPONENT (150 Epoxi, 0 Amínic)	R òptima amínica	R òptima epoxi
Resistència a la flexió continuada (IUP-20)	Sec	≥ 50000 flexions	90000	100000	100000
	Humit	≥ 20000 flexions	30000	50000	50000
Distensió Flor (IUP-9)		≥ 7.0mm	10.6 ± 0.2	10.9 ± 0.4	19.4 ± 0.4
Solidesa al Fregament (IUF-450)	Sec 50	≥ 4.0	4.0	5.0 * (500 cicles)	4.5 * (500 cicles)
	Humit 50	≥ 4.0	4.5	4.0	4.5
Permeabilitat al vapor d'aigua (IUP-15)		≥ 1.0 mg/h·cm <sup>2</sup>	1.15 ± 0.02	0.08 ± 0.02	1.77 ± 0.04

Taula 91. Taula comparativa de: resultats GERIC per empenya de calçat, resultats sistema bicomponent, i resultats de les resines òptimes amínica i epoxi

Una vegada observada la taula, es pot comprovar a simple vista que els resultats estan d'acord amb les especificacions que marca la GERIC per a les pells destinades a empenya de calçat.

Tanmateix, sí que és veritat que pel que fa al sistema bicomponent Epoxi-Amínic, l'òptim obtingut dona una proporció de resina amínica igual a 0, i per tant un 100% de resina epoxi. Així doncs, es pot dir que aquest segon bloc de barreges de resines no ha assolit el mateix punt que el primer bloc, Epoxi-COOH. En aquest cas, el sistema bicomponent no ha funcionat, i per tant, no s'ha donat cap interacció química entre els grups epoxi i els grups amínics.

Per tant, en el que s'ha anomenat resina Amínica-Epoxi òptima, només s'hi troba resina epoxi, donant com a resultat les millores que s'han observat en la primera part del projecte, on s'han analitzat els resultats de les resines funcionalitzades amb cada un dels diferents grups funcionals.

En aquest cas, es corrobora que la resina epoxi millora els resultats de resistència en humit (frecs, resistència a la gota d'aigua), així com també afavoreix els resultats de permeabilitat al vapor d'aigua.

Pel que fa referència a la distensió de flor, ja s'ha comentat anteriorment, però s'insisteix en que es tracta d'una propietat que no depèn tant del top com de la fase humida del procés de curtició de la pell. Per tant, les variacions que hi pugui haver d'un resultat a un altre, poden ser degudes a la curtició, i a la zona de la pell de la qual s'ha extret la mostra.

Es pot afirmar doncs, que en el cas de les barreges de resines epoxi amb resines amíniques, no hi ha reacció entre elles, i per tant, es tracta d'un sistema bicomponent que no proporciona millores en les prestacions de l'acabat en forma de top.



#### 11.4. RESUM DE RESULTATS I CONCLUSIONS

ASSAIG		GERIC	Resultat obtingut → SISTEMA BICOMPONENT	
			Epoxi – Carboxílica (100, 9)	Epoxi – Amínica (150, 0)
Resistència a la flexió continuada (IUP-20)	Sec	≥ 50000 flexions	100000	90000
	Humit	≥ 20000 flexions	50000	30000
Distensió Flor (IUP-9)		≥ 7.0mm	11.0 ± 0.3	10.6 ± 0.2
Solidesa al Fregament (IUF-450)	Sec 50	≥ 4.0	5.0	4.0
	Humit 50	≥ 4.0	5.0	4.5
Permeabilitat al vapor d'aigua (IUP-15)		≥ 1.0 mg/h·cm <sup>2</sup>	1.85 ± 0.04	1.15 ± 0.02

Taula 92. Taula comparativa de: resultats GERIC per empenya de calçat i resultats del sistema bicomponent

En la taula aquí adjunta, s'observa que en relació a la resistència a la flexió continuada, la barreja Epoxi-Carboxílica té millors resultats que la barreja Epoxi-Amínica, que consta única i exclusivament de resina epoxi. Continuant amb la distensió de flor, es pot veure que els valors són semblants en ambdós sistemes. En el cas de l'assaig de solidesa al fregament, el sistema bicomponent també presenta millors resultats, ja que es combina la duresa de la resina carboxílica, amb les resistències en humit de la resina epoxi.

Per últim, en referència a la permeabilitat al vapor d'aigua, s'ha comprovat que el sistema bicomponent Epoxi-Carboxílic també dona millors resultats, afavorint així aquesta propietat, que com ja s'ha comentat anteriorment, és una característica important quan es parla de pell destinada a empenya de calçat.

Així doncs, es pot concloure que en la resistència a la flexió continuada, en la solidesa al fregament i en la permeabilitat al vapor d'aigua, la barreja Epoxi-Carboxílica dóna millors prestacions que l'òptim obtingut de la barreja Epoxi-Amínica. La propietat que és manté similar en ambdós casos és la distensió de flor, un fet coherent, ja que es tracta d'un assaig que no depèn tant del top, sinó que ve influenciada principalment per la fase humida, dins del procés de curtició de la pell.



**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*

## ***Apartat 12* ▶▶ RESUM i CONCLUSIONS**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 12. RESUM I CONCLUSIONS

Assolit aquest punt, en el que ja s'han optimitzat les resines acríliques òptimes de cada grup funcional estudiat, i posteriorment, s'han dut a terme les diferents barreges entre elles, per tal d'arribar a obtenir resultats de reticulació dels sistema bicomponent sense la utilització de reticulants externs (Clean Production), cal fer un resum de les conclusions que s'han extret.

Pel que fa a les resines òptimes caracteritzades amb els grups funcionals carboxílic, epoxi i amínic, es pot dir que després d'analitzar els valors obtinguts en els assajos de les quatre resines de cada bloc, i optimitzar-ne els resultats, s'ha arribat a obtenir un conjunt de resines que aplicades en forma de top, donen unes propietats molt properes, i d'altres de superiors, a les exigències que marca la GERIC per cuir destinat a empenya de calçat. Si es comparen els resultats numèrics de les resines de cada bloc, es pot comprovar que els diferents grups funcionals poden arribar a influir de manera bastant directa en algunes propietats molt concretes:

- En el cas del grup carboxílic, aquest influeix directament sobre la duresa, la brillantor del film, i les resistències en sec del top.
- El grup epoxi destaca per la seva influència en les resistències i solideses en humit: freqüència humit, gota d'aigua i permeabilitat; així mateix, afecta negativament sobre el tacking. Tanmateix, aquesta propietat es pot millorar ajustant la quantitat de resina aplicada, i utilitzant silicona a l'hora de fer l'aplicació de les resines en forma de top en l'acabat de la pell.
- El darrer grup funcional estudiat, l'amínic, té una influència positiva important sobre els freqüència en sec, i una influència negativa a destacar, sobre la permeabilitat al vapor d'aigua.

Després de dur a terme les diverses barreges de resines òptimes, en diverses proporcions, per tal de poder-ne extreure conclusions significatives, s'observa que:

- En el cas del primer sistema bicomponent, Resines Epoxi amb Carboxíliques, s'arriba a un compromís entre la duresa que aporta el grup carboxílic, i les resistències en humit que dona el grup epoxi. Aquesta combinació de grups funcionals també millora els resultats de la permeabilitat al vapor d'aigua, una propietat important per l'aplicació en tops de cuirs destinats a empenya de calçat.
- En el segon cas, on s'ha treballat la barreja de Resines Epoxi amb Amíniques, s'ha comprovat que l'òptim obtingut dona una quantitat igual a 0 de resina amínica. Així, els resultats obtinguts són propers als obtinguts en el primer bloc de síntesis de resines, corresponents a les resines epoxi soles. Les resines epoxi, com vist anteriorment, afavoreixen els resultats de resistències en humit (resistència al



fregament i a la gota d'aigua), i també milloren significativament els resultats de permeabilitat al vapor d'aigua.

Cal destacar que els resultats d'ambdós sistemes bicomponent compleixen les especificacions que marca la GERIC per a empenya de calçat, i que els resultats obtinguts per l'aplicació del binomi Epoxi-Carboxílic, són superiors a l'òptim resultant del sistema bicomponent Epoxi-Amínic (format, només, per resines epoxi).

Ja resumides les conclusions dels resultats experimentals, i vist que en la barreja de resines epoxi amb resines carboxíliques es combinen els resultats de cada un dels grups funcionals, es podria arribar a afirmar que en el sistema bicomponent Epoxi-COOH hi ha reacció entre ambdós grups funcionals. Es constata, doncs, que aquest sistema bicomponent dona com a resultat unes propietats de resistències físiques similars o iguals, a les que s'obtenen per mitjà de la utilització de reticulants externs, uns compostos que tenen efectes negatius sobre el mediambient, i que són nocius per a les persones (en ordre descendent d'agressivitat: poliaziridines, poliisocianats, policarbodimides i resines epoxi).

Afegir també, que en aquest projecte s'han utilitzat, com a novetat, les Resines Acríliques amb funcionalitat Epoxi per a l'acabat (top) de la pell, un fet que ara per ara no és d'ús habitual. El present estudi demostra que si es troba la formulació més adequada, per tal d'aplicar les resines (sistema bicomponent) en forma de top, es poden arribar a aconseguir acabats amb unes bones prestacions, millorant principalment les resistències i les solideses de l'acabat.





Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



Aroha Frías Álvarez

Juny 2014

## ***Apartat 13* ▶ RECOMANACIONS**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





### 13. RECOMANACIONS

La part innovadora d'aquest projecte inclou:

- Estudiar les propietats que poden aportar els diferents grups funcionals al top, en l'acabat de la pell.
- Incloure els grups epoxi en l'obtenció d'un copolímer acrílic per a tops.
- Obtener un copolímer que, en un sistema bicomponent, sigui capaç d'aportar unes propietats òptimes a un top aplicat sobre un cuir destinat a empenya de calçat, evitant l'ús de reticulants externs nocius tant pel medi ambient com per la salut de les persones, i mantenint una quantitat constant de tensioactiu en la formulació química de les resines base del copolímer.

Tot i que l'aplicació de les resines acríliques és un camp molt estudiat en molts sectors d'aplicació, és veritat que no es troben estudis de com afecten els diferents grups funcionals sobre l'acabat de la pell. S'han trobat aplicacions de resines en el sector dels curtits (per exemple, en punts de fabricació com a recurrents o engreixos). Tanmateix, no hi ha cap estudi que defineixi l'ús d'uns monòmers específics, per tal d'arribar a obtenir unes característiques concretes una vegada aplicats en forma d'acabat sobre la pell.

Per aquest motiu, aquest projecte té com a objectiu formar part dels futurs estudis que es puguin realitzar en aquest àmbit. Amb això, es vol fer referència a que tot i la quantitat de resultats i conclusions que es poden extreure d'aquest estudi, es pot dir que el camp dels polímers, reaccions i aplicacions dels mateixos, és molt ampli, i per tant, els resultats extrets poden servir de base per estudiar els mateixos grups funcionals o d'altres, dins del mateix àmbit, com és l'acabat de la pell. Una última recomanació a afegir, per tal de millorar els resultats, és insistir en l'estudi de polímers més reactius.



**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*

## ***Apartat 14*** ▶ **GLOSSARI**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 14. GLOSSARI

- ❖ **Acabat de la pell/cuir:** consisteix en l'aplicació, sobre la superfície del cuir, d'una barreja de substàncies de naturalesa química variada, que mitjançant l'assecat formen una pel·lícula més o menys subtil, més o menys transparent, i més elàstica o més dura en funció de l'article desitjat. L'acabat té com a objectiu donar una sèries de resistències al desgast, envelliment, i durabilitat a l'article.
- ❖ **CMC, concentració micel·lar crítica:** és la mínima concentració de tensioactiu (sabó) a partir de la qual no disminueix la tensió superficial del líquid. Quan s'afegeix tensioactiu en una dissolució, aquest s'agrupa formant una capa fina. Una vegada formada, i després d'anar augmentant la seva concentració, la tensió superficial va disminuint fins que arriba a la CMC. Aquestes micel·les (0.001-0.300 $\mu$ m) constitueixen un sistema col·loïdal, i es troben suspeses en un líquid mitjançant equilibri dinàmic.
- ❖ **Copolímer o heteropolímer:** polímer derivat de dos o més espècies químiques monomèriques.
- ❖ **Copolimerització:** polimerització d'una mescla de monòmers.
- ❖ **Diagrama Pareto:** consisteix en un gràfic similar a un histograma que representa de manera decreixent el grau d'importància que tenen els diferents factors que afecten un procés, operació o resultat.
- ❖ **Desviació estàndard:** (símbol  $\sigma$  o  $s$ ) és una mesura de dispersió per variables quantitatives o racionals i de interval. Es defineix com l'arrel quadrada de la variància de la variable, i permet determinar la mitjana aritmètica de fluctuació de les dades respecte el punt central, és a dir, és un valor numèric que representa la mitjana de la diferència que hi ha entre les dades i la mitjana.
- ❖ **Enllaç covalent:** enllaç que es produeix entre dos àtoms o grups d'àtoms per tal d'estabilitzar la unió. A diferència de l'enllaç iònic, en el covalent es comparteixen electrons de l'últim nivell. Aquests enllaços són els principals mitjans d'unió entre polímers, i són unidireccionals (exemple: enllaç covalent carboni-carboni).
- ❖ **Espectrofotòmetre IR (reflexió):** instrument utilitzat en l'anàlisi química per mesurar, en funció de la longitud d'ona, la relació entre valors d'una mateixa magnitud fotomètrica relatius a la radiació y la concentració que es mesuren en una mostra. Es poden obtenir espectres IR de substàncies sòlides, líquides i gasoses. En el cas dels polímers, s'analitzen a partir dels seus propis films obtinguts a uns gruixos de l'ordre dels 0.05mm. La regió de l'espectre infraroig compresa entre els 2500 i 25000nm (nanòmetres) de longitud d'ona, té gran interès pràctic en la determinació de les estructures de les substàncies orgàniques. Quan una molècula orgànica absorbeix energia de radiació infraroja, pateix una excitació que deforma els enllaços. Cada banda de l'espectre està originada per la vibració d'un enllaç.



- ❖ **Feeding o alimentació:** sistema de síntesi de polímers en el que es prepara, d'una banda, l'iniciador de la reacció, i de l'altra, una preemulsió formada per: aigua, tensioactiu i monòmer/s. D'aquesta manera, s'obté un reactor que parteix d'una barreja d'aigua i tensioactiu, i durant un temps determinat, es va alimentant de les dues solucions preparades (iniciador + preemulsió).
- ❖ **Finalització (polimerització):** procés en el que s'eliminen les espècies actives en una reacció en cadena.
- ❖ **Fons:** es considera la part estructural de l'acabat de la pell, on es determinen majoritàriament les característiques de l'article (solideses, resistència al ratllat, cobertura, transparència, color, etc.), a més d'altres especificacions que se li exigeixen a un article. Aquesta capa pot ser de diferents tipus: anilina (només colorant), semianilina (colorant i pigment), i pigmentada (només pigments, que tenen més poder de cobertura que els colorants).
- ❖ **Forces intermoleculares:** forces de valència secundària o de Van der Waals entre molècules diferents.
- ❖ **Forces intramoleculares:** forces de valència secundària de Van der Waals dintre de la mateixa molècula.
- ❖ **GERIC:** Grup Europeu d'Instituts d'investigació del Cuir.  
(<http://www.euroleather.com/research.html>).
- ❖ **Grau de polimerització mig:** nombre mig d'unitats de monòmer per cadena polimèrica.
- ❖ **Grups Funcionals:** dins d'un polímer són els que donen les característiques a la resina acrílica. Són els punts reactius davant d'una reticulació, i poden ser de naturalesa éster, àcid, nitril, amino, etc.
- ❖ **Homopolímer:** polímer constituït per un únic tipus d'unitat de repetició.
- ❖ **Hot Spots:** punts de la barreja on la temperatura és més elevada que en la major part del contingut del reactor. Es tracta d'un dels possibles problemes que poden aparèixer en l'interior del reactor durant el procés de síntesi de les resines, afectant així a la qualitat final del producte.
- ❖ **Inhibició:** la velocitat d'iniciació d'una reacció es pot reduir mitjançant substàncies que addicionades als monòmers proporcionen productes radicals o no radicals amb una reactivitat baixa. Els inhibidors són aquestes substàncies que donen productes no radicals, amb una velocitat de reacció és 0.
- ❖ **Iniciació (polimerització):** principi de la reacció en cadena. Procés en el que un monòmer passa a ser un radical que pot reaccionar amb un altre monòmer, iniciant així la cadena polimèrica.
- ❖ **Micel·les:** grups ordenats de molècules de sabó en aigua.
- ❖ **Monodispers:**
- ❖ **Monòmer:** unitat de repetició d'un polímer. Si un monòmer té funcionalitat 2, es tracta de un polímer lineal o ramificat. Si la funcionalitat és superior a 2, té estructura reticular, de tres dimensions en l'espai.





- ❖ **Nucleòfil:** es tracta d'una espècie que reacciona cedint un parell d'electrons lliures a una altra espècie (l'electròfil), de manera que es combinen formant un enllaç covalent. Un nucleòfil pot ser un anió o una molècula neutra amb un parell d'electrons lliures.
- ❖ **Percentatge de sòlids:** percentatge en massa de sòlids presents en una mostra.
- ❖ **Pes molecular mig:** el pes molecular mig d'un polímer és el producte del nombre d'unitats de repetició i el pes molecular d'aquestes unitats.
- ❖ **Pigment (cuir):** càrrega generalment inorgànica que dona cobertura a la pell, i color opac.
- ❖ **Planxat (cuir):** operació mecànica que es realitza en l'acabat de la pell per donar finor a la flor, segellar la superfície del cuir, i uniformitzar la seva absorció.
- ❖ **Polímer (lineal o ramificat):** molècula formada per unitats constitucionals, d'un o més monòmers, que es repeteixen ordenadament.
- ❖ **Polimerització:** procés industrial pel que s'obté un polímer a partir de la repetició de monòmers. En els polímers sintètics el producte base acostuma a ser un component lleuger que experimenta una repetició de  $n$  vegades.
- ❖ **Polidispers:** quan en una mateixa mostra coexisteixen polímers amb una composició química igual però amb cadenes de diferent tamany.
- ❖ **Ponts d'hidrogen:** forces de valència secundàries de gran magnitud que es produeixen entre els àtoms d'hidrogen d'una molècula i els àtoms d'oxigen, de nitrogen o de fluor d'una altra molècula, o en la mateixa. Són els enllaços responsables de l'elevada resistència de les fibres.
- ❖ **Pot-life:** temps durant el qual un producte de dos o tres components es pot utilitzar després d'haver-ne preparat la barreja. A vegades, mesurat en termes de temps de gel o de viscositat.
- ❖ **Propagació (polimerització):** procés en el que els radicals creats van augmentant tant en quantitat com en pes moleculars, fent créixer, així, la cadena polimèrica.
- ❖ **"p-value" o p-valor:** el p-value en inferència estadística d'una prova de verificació d'hipòtesi, indica la probabilitat d'obtenir un valor igual o més extrem que l'observat, suposant que sigui veritat la hipòtesi nul·la (la hipòtesi que es vol verificar al test contra a la hipòtesi alternativa).
- ❖ **Reticulació:** procés en que les cadenes laterals dels polímers reaccionen entre elles o amb productes externs (reticulants) de manera que augmenten les solideses de l'acabat.
- ❖ **Seed:** el Seed de la reacció és el punt en que comença la polimerització. S'observa visualment ja que la el contingut del reactor pateix un canvi de coloració de blanc a un blanc-blavós.
- ❖ **° Shore:** unitat de mesura de la duresa. Es tracta d'un assaig no destructiu per mesurar la duresa superficial d'un material.
- ❖ **Shots:** sistema de síntesi de polímers que consisteix en barrejar tots els productes simultàniament dins del reactor, amb agitació i temperatura. És un sistema "per fases", les quals venen determinades pel percentatge de sòlids finals desitjats.
- ❖ **Termoplàstic:** plàstics rígids a temperatura ambient. Si la temperatura augmenta es tornen tous i mal·leables, i al refredar-se tornen a la seva forma inicial.



- ❖ **Termostable:** plàstics que es deformen amb l'increment de temperatura i que no tornen mai a la seva forma original.
- ❖ **T<sub>g</sub>, temperatura de transició vítria:** en aquesta temperatura el polímer deixa de ser rígid i passa a ser flexible. Per sobre de la T<sub>g</sub>, els enllaços secundaris de les molècules són més febles que el moviment tèrmic de les mateixes, per aquest motiu el polímer es torna flexible. Així doncs, a temperatures inferiors a la T<sub>g</sub>, el polímer es comporta com un vidre
- ❖ **Top:** capes superficials i finals de l'acabat del cuir.



Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*

## ***Apartat 15*** ► **BIBLIOGRAFIA**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 15. BIBLIOGRAFIA

- [1] GREIF, M. **Emulsion Polymers in Leather Finishing**. *The Journal of the American Leather Chemists Association*, 1977, vol. 72, no. 5, pp. 162-171. ISSN 0002-9726.
- [2] LABASTIDA, L. et al. **Tops Acuados reactivos para acabados de cuero**. *Boletín Técnico de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero*. 1979. XXVIII Assamblea Nacional de la Asociación Química Española de la indústria del cuero (Sevilla, Espanya).
- [3] BILES, J. J. **High performance acrylic resins**. *The Journal of the American Leather Chemists Association*, 1984, vol. 79, no. 2, pp. 34-44. ISSN 0002-9726.
- [4] BLASCÓ, J. M. et al. **Acabados Acrílicos**. *Boletín Técnico de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero*, 1986, vol. 37, no. 10, pp. 381-403. ISSN 0365-5873.
- [5] BOUCHARD, Jon. **Cross-linked polymers to provide better properties in leather finishing**. *The Journal of the American Leather Chemists Association*, 1987, vol. 82, no. 10, pp. 323-329. ISSN 0002-9726.
- [6] TOMKIN, M.R. **Hacia los acabados libres de disolventes**. *Boletín Técnico de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero*. 1997. XLVI Asamblea Nacional de la Asociación Química Española de la Indústria del Cuero (AQEIC). (Estoril, Portugal).
- [7] NASH, Heather. **Kinetic Modeling of Competitive Crosslinking Reactions for Cycloaliphatic Epoxides with Hydroxyl- and Carboxyl-Functionalized Acrylic Copolymers (Low pH and Temperature Effects)**. *Papers Presented at the Meeting*, 1999, vol. 40, no. 2, pp. 683-684. ISSN 0032-3934.
- [8] ZIEGLER, J. M et al. **Atom Transfer Copolymerization of Methyl Methacrylate and n-Butyl Acrylate**. *American Chemical Society*, 2001, vol. 34, pp. 415-424. ISSN 1944-8244.
- [9] REDDY, G. V. R. **Emulsion Copolymerizations of Methyl Acrylate with Methyl Methacrylate and with Acrylonitrile**. *Designed Monomers and Polymers*, 2002, vol. 5, no. 1, pp. 97-114. ISSN 1385-772X.
- [10] ACLE, J. A. **La Polimerización Continua en Emulsión de copolímeros vinílicos**. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2002, vol. 3, no. 2, pp. 14-37. ISSN 1988-4206.
- [11] NUNGESSER, E. **Enhanced Acrylic Technology for Automotive Topcoat Finishes**. *The Journal of the American Leather Chemists Association*, 2005, vol. 100, no. 2, pp. 54-60. ISSN 0002-9726.
- [12] RIASOL, J. et al. **El Acabado Del Cuero Con Polímeros Carbonil Funcionales**. *Boletín Técnico de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero (AQEIC)*, 2006, vol. 3, pp. 100-109. ISSN 0365-5873.



- [13] ASANDEI, A. D. et al. **Cp<sub>2</sub>TiCl-Catalyzed Epoxide Radical Ring Opening: A New Initiating Methodology for Graft Copolymer Synthesis.** *American Chemical Society*, 2006, vol. 39, pp. 8999-9009. ISSN 1944-8244.
- [14] BADRAN, A. S. **Modification of Natural Leather by Grafting Emulsion Copolymerization Technique.** *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2007, vol. 46, no. 1, pp. 79-83. ISSN 0360-2559
- [15] HU, J. et al. **Synthesis of Alkali Soluble Copolymer (Butyl Acrylate/ Acryl Acid) and its Application in Leather Finishing Agent.** *European Polymer Journal*, 2008, vol. 44, pp. 2695-2701. ISSN 0014-3057.
- [16] OLLÉ, L., et al. **Cross-Linked Polymers for Aqueous Finishing. Binders Cross-Linked with Polyaziridine. Part I: Behaviour of Polyurethane.** *Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists*, 2008, vol. 92, no. 3, pp. 96-102. ISSN 0144-0322.
- [17] OLLÉ, L., et al. **Nubuck finishing with water-based carbonyl-functional polymers.** *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2008, vol. 92, no. 5, pp. 187-191. ISSN 0144-0322.
- [18] BACARDIT, A., et al. **Cross-Linked Polymers for Aqueous Finishing. Binders Cross-Linked with Polyaziridine. Part II: Behaviour of Acrylic Binders.** *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2008, vol. 92, no. 4, pp. 157-161. ISSN 0144-0322.
- [19] OLLÉ, L., et al. **Binders Cross-Linked with Polyaziridine. Study of Cross-Linked Polymers for Aqueous Finishing. Part III: Influence of a Cationic Pre-Bottom.** *Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists*, 2009, vol. 93, no. 3, pp. 91.
- [20] OLLÉ, L., et al. **Aqueous finishing with polyisocyanate cross-linked binders.** *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2009, vol. 93, no. 6, pp. 222-228. ISSN 0144-0322.
- [21] BACARDIT, A., et al. **Epoxy resin cross-linked binders in aqueous finishing.** *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2010, vol. 94, no. 1, pp. 1-8. ISSN 0144-0322.
- [22] WARSON, Henry. *Acrylic polymer emulsions.* Anglaterra, patent nº 3431226, 1963-11-19.
- [23] BUREN, R. Ree. *Acrylic resins containing epoxy funcionality.* St. Paul, Minn. Patent nº 3817946, 1973-02-02.
- [24] BJORN E. LARSSON, Rushland. *Emulsion copolymers of acrolein and ther use in treating leather.* Philadelphia, patent nº 3896085, 1973-04-12.
- [25] PETER SPIROS, Peter. *Aqueous acrylate silane crosslinker adhesive dispersion composition.* Ohio, patent nº 4032487, 1976-04-12.
- [26] FINN, William M. *Acrylic copolymer coatings .* Patent nº 4136075, 1977-04-27.
- [27] CHOI, Chol-Yoo. *Method for coating leather.* Philadelphia, patent nº 5723182, 1996-08-27.
- [28] LESKO, Patricia Marie. *Leather coating binder and coated leather having good embossability and wet-flex endurance.* Washington, patent nº 0038085A1, 2001-05-31.
- [29] CHIANG, Jin-Chih. *Leather coating composition.* Washington, patent nº 0012750A1, 2001-04-27.



- [30] KESSELMAYER, Mark Alan. *Aqueous coating compositions*. Philadelphia, patent nº 6586516B1, 1996-10-04.
- [31] SCHOPKE, Holger. *Top coating composition for leather*. Alexandria, patent nº 0245490A1, 2002-09-09.
- [32] SUGAYA, Takahiko. *Acrylic resin composition*. Osaka, patent nº 6844396B2, 2002-08-28.
- [33] HORIUCHI, Masayoshi. *Method of producing acrylic copolymer*. Japó, patent nº 0106043A1, 2006-07-28.
- [34] SÁNCHEZ RENAMAYOR, C. et al. Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED). *Laboratorio de Macromoléculas y Técnicas de Caracterización de Polímeros*. Madrid, 2000. ISBN 8436239458.
- [35] KENT, J.A. et al. *Manual de Riegel de Química Industrial*. México, 1984.
- [36] <http://es.wikipedia.org/wiki/Polimero> (31/01/10)
- [37] LABASTIDA, L. *Seminario Resinas Acrílicas "AGICSA"*. (675.046Lab, Igualada).
- [38] URIBE VELASCO, M. et al. *Los Polímeros: Síntesis y Caracterización*. México, Limusa,S.A./Grupo Noriega, 1980. ISBN 968181231X.
- [39] MARTÍN GUZMÁN, G. *El Mecanismo de las Reacciones de Polimerización*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1959.
- [40] SEYMOUR, RAYMOND B. et al. *Introducción a la Química de los Polímeros*. Ed. Reverté, Barcelona, 1995. ISBN 8429179267.  
<http://books.google.es/books?id=FOobaAs4Wp4C&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>  
(30/01/10)
- [41] [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material%20de%20clase/tema6c.htm/skinless\\_view](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material%20de%20clase/tema6c.htm/skinless_view) (02/02/10)
- [42] <http://pssc.ws/spanish/tg.htm> (01/02/10)
- [43] BARBOUR, M. et al. *Waterborne & Solvent Based Acrylics and their End User Applications*. Wiley published in association with SITA Technology, London, 1997. ISBN 0947798447.
- [44] [http://es.wikipedia.org/wiki/Temperatura\\_de\\_transición\\_vítrea](http://es.wikipedia.org/wiki/Temperatura_de_transición_vítrea) (01/02/10)
- [45] <http://www.uned.es/quim-5-macromoleculas/conceptos/definiciones.htm> (15/01/10)
- [46] MARTÍ BERNADAS, J. F. *Apunts de Química Industrial II. Ingeniería Técnica Industrial Especialitat Química Industrial, 2008, Igualada*.
- [47] [http://es.wikipedia.org/wiki/Distribución\\_normal](http://es.wikipedia.org/wiki/Distribución_normal) (05/02/10)
- [48] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer> (05/02/10)
- [49] <http://es.wikipedia.org/wiki/Pol%C3%ADmero> (05/02/10)
- [50] [http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UPC/AVAILABLE/TDX-1024106-174858//09Txrj9de14.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-1024106-174858//09Txrj9de14.pdf)  
(13/02/10)
- [51] <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/iniciadores> (13/02/10)



- [52] [http://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion\\_Gener\\_2010](http://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion_Gener_2010) (09/03/10)
- [53] [http://es.wikipedia.org/wiki/Pintura\\_acr%C3%ADlica#El\\_proceso\\_de\\_polimerizaci.C3.B3n\\_en\\_emulsi.C3.B3n](http://es.wikipedia.org/wiki/Pintura_acr%C3%ADlica#El_proceso_de_polimerizaci.C3.B3n_en_emulsi.C3.B3n) (22/05/10)
- [54] HARKINS. **A general theory of the mechanism of emulsion polymerization**. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, vol. 69, no., pp. 6. ISSN 0002-7863.
- [55] <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/acle.pdf> (13/06/10)
- [56] [http://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion\\_polymerization](http://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion_polymerization) (24/02/10)
- [57] LOVELL, P. A. et al. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Chichester. John Wiley & Sons, 1997. ISBN 0471967467.
- [58] BAIGES OLIVÁN, G. et al. *Síntesis de una resina Acrílica para Tintas*. Projecte Final de Carrera, ETSECCPB (UPC), 2005.
- [59] BACARDIT I DALMASES, A. et al. *El Acabado Del Cuero*. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada - Escola Superior d'Adoberia d'Igualada, 2000. ISBN 8493183717.
- [60] MAYO, S. W. *Manufacture of Plastics*. Reinhold Publishing Co., New York, 1964.
- [61] LABASTIDA AZEMAR, L. *Resinas Acrílicas y Poliuretanos: conceptos, síntesis, tipos, análisis, aplicaciones*. Stahl Ibérica, 1985.
- [62] AUGUSTSSON, C. *NM Epoxy Handbook*. 3rd ed. Ytterby: Nils Malmgren AB, 2004.
- [63] LEE, H. et al. *Handbook of Epoxy Resins*. McGraw-Hill, New York, 1967. ISBN 0070369976.
- [64] MAY, C. A. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. New York, 1988. ISBN 0824776909.
- [65] BACARDIT I DALMASSES, A. *Apunts de Disseny Experimental assistit per ordinador. Màster oficial en enginyeria del Cuir, 2009, Igualada (Barcelona)*.
- [66] FONT I VALLÈS, J. *Análisis y Ensayos en la Industria del Curtido*. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada - Escola Superior d'Adoberia d'Igualada, 2008. ISBN 849318375X .
- [67] [http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo4/104\\_04.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo4/104_04.pdf) (26/10/13)
- [68] <http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/student/olc/ch22aldehydeskeytonesamines.html> (26/10/13)
- [69] [http://www.spezialmonomere.basf.com/portal/load/fid235709/TI\\_TBAEMA.pdf](http://www.spezialmonomere.basf.com/portal/load/fid235709/TI_TBAEMA.pdf) (13/09/13)
- [70] <http://www.hrsd.com/pdf/Coatings%20Manual/2011/APPENDIX%20C.pdf> (08/11/2013)
- [71] <http://science.uvu.edu/ochem/> (26/10/13)– reaccions
- [72] <http://en.wikipedia.org/wiki/Amine> (26/10/13)
- [73] [http://books.google.es/books?id=YiWdEYEHBIAC&printsec=frontcover&dq=Callister,+William+D.+Introducci%C3%B3n+a+la+ciencia+e+ingenier%C3%ADa+de+los+materiales+2.+Barcelona:+Revert%C3%A9,+1995.&hl=es&sa=X&ei=83iqT7\\_SBOLF0QWsmo3eAQ&ved=OCDgQ6AEwAQ#v=onepage&q&f=false](http://books.google.es/books?id=YiWdEYEHBIAC&printsec=frontcover&dq=Callister,+William+D.+Introducci%C3%B3n+a+la+ciencia+e+ingenier%C3%ADa+de+los+materiales+2.+Barcelona:+Revert%C3%A9,+1995.&hl=es&sa=X&ei=83iqT7_SBOLF0QWsmo3eAQ&ved=OCDgQ6AEwAQ#v=onepage&q&f=false) (13/09/13)
- [74] <http://www.threebond.co.jp/en/technical/technicalnews/pdf/tech32.pdf> (26/10/13)







[75] <http://www.pcimag.com/articles/amine-curing-of-epoxy-resins-options-and-key-formulation-considerations> (26/10/13)

[76] <http://protective.sherwin-williams.com/pdf/Epoxy%20Coatings%20Guide.pdf> (26/10/13)

[77] <http://www.abacovital.com/fichastecnicas/tensioactivos/anionicos/Esteresacsulf/Nalauri.htm>  
(26/06/2011)

[78] MIN LIU, et al. **Water and corrosion resistance of epoxy-acrylic-amine waterborne coatings: Effects of resin molecular weight, polar group and hydrophobic segment.** *Corrosion Science*, 2013, vol. 75, pp. 106-113. ISSN 1877-6108.

[79] <http://www.slideshare.net/luchita2/aminas-2540853> (12/04/2014)

[80] URTEAGA SUÁREZ, E. *Aplicación de resinas acrílicas carbonilo funcionales en base acuosa para obtener un acabado del cuero de altas prestaciones sin el uso de reticulantes.* Projecte final de master, EEI d'Igualada (UPC), 2011.

[81] JAHAN, N. et al. **Effect of carboxyl functionalized MWCNTs on the cure behavior of epoxy resin.** *Open Journal of Composite Materials*, 2013, vol. 3, pp. 40-47. ISSN

[82] WAG, Y.T. et al. **Carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile-toughened epoxy/carboxyl-modified carbon nanotube nanocomposites: thermal and mechanical properties.** *Express Polymer Letters*, 2012, vol. 6, No. 9, pp. 719-728. ISSN

#### Bibliografia Addicional

Bacardit i Dalmasas, Anna. *Sistemes ecològics d'adobament al crom.* Tesi doctoral, UPC, Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia, 2005 [Biblioteca de l'Escola d'Enginyeria d'Igualada].

Asociación Química Española de la Industria del Cuero (AQEIC); International Union Physical Testand International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. *Normas IUP: Ensayos Físicos De Curtidos.* Barcelona, 2001.

Asociación Química Española de la Industria del Cuero (AQEIC); International Union Physical Testand International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. *Normas IULTCS: Normas IUC Análisis Químicos, Normas IUP Ensayos Físicos, Normas IUF Ensayos De Solideces.* Barcelona, 2003.

VIAN ORTUÑO, A. *Introducción a La Química Industrial.* 2ª ed. Barcelona etc.: Reverté, 1994. ISBN 842917933X.

<http://www.polymerchemistryhypertext.com/indice.htm> (25/01/10)

<http://www.monografias.com/trabajos11/polim/polim.shtml#IMPAC> (25/01/10)

[http://www.uv.es/tunon/pdf\\_doc/tema\\_polimeros.pdf](http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/tema_polimeros.pdf) (31/01/10)

[http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo\\_10.htm](http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_10.htm) (01/02/10)

[http://es.wikiversity.org/wiki/Estados\\_de\\_agregación\\_de\\_los\\_polímeros](http://es.wikiversity.org/wiki/Estados_de_agregación_de_los_polímeros) (01/02/10)





---

<http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/DIC08/botelho.pdf> (15/02/10)

---

YUNCHAO, Y. et al. **Epoxy resins toughened with carboxyl terminated polyethers.** 高分子科学, 1983, vol. 1, no 2, p. 176-182.

---



Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell



Aroha Frías Álvarez

Juny 2014

## ***Apartat 16* ▶▶ ÍNDIX DE FIGURES, GRÀFICS**

## **i TAULES**





**Obtenció d'un copolímer acrílic amb grups epoxi  
per a l'aplicació en tops per l'acabat de la pell**



*Aroha Frías Álvarez*

*Juny 2014*





## 16. ÍNDEX DE FIGURES, GRÀFICS I TAULES

<u>LLISTAT DE FIGURES</u>	<u>Apartat</u>
<b>Figura 1.</b> Representació gràfica de les zones amorfes i cristal·lines d'un polímer	3.1.
<b>Figura 2.</b> Exemple de policondensació; formació del fenol-formaldehid i del PET: Fenol + Formaldehid + Fenol → fenol-formaldehid + Aigua // Dimetil tereftalat + Etilenglicol → PET + Metanol	3.2.
<b>Figura 3.</b> Exemple de poliaddició, formació del Polietilè	3.2.
<b>Figura 4.</b> Atacticitat	3.2.
<b>Figura 5.</b> Cadenes isotàctiques	3.2.
<b>Figura 6.</b> Sindiotacticitat	3.2.
<b>Figura 7.</b> Representació gràfica de les configuracions polimèriques: isotàctica, sindiotàctica i atàctica	3.2.
<b>Figura 8.</b> Diferència entre temperatura de fusió i cristal·lització	3.2.
<b>Figura 9.</b> Exemples de monòmers amb la corresponent temperatura de transició vítria	3.2.
<b>Figura 10.</b> Unitat de repetició (monòmer) dins de la cadena de polímer	3.2.
<b>Figura 11.</b> Esquema que exemplifica alguns dels iniciadors, agents reductors i catalitzadors principals que s'utilitzen per a polimeritzar	3.2.
<b>Figura 12.</b> Emulsió aquosa. <b>A:</b> líquids immiscibles no emulsionats. <b>B:</b> fase B dispersa en fase A. <b>C:</b> emulsió inestable. <b>D:</b> emulsió estabilitzada per un tensioactiu.	3.3.
<b>Figura 13.</b> Components de la polimerització en emulsió	3.3.
<b>Figura 14.</b> Estat inicial; presència de micel·les i gotes de monòmer	3.3.
<b>Figura 15.</b> Partícules de polímer en creixement durant la propagació	3.3.
<b>Figura 16.</b> Representació gràfica de la finalització	3.3.
<b>Figura 17.</b> Etapes de la polimerització en emulsió ideal	3.3.
<b>Figura 18.</b> Fórmula Lauril sulfat sòdic	3.3.
<b>Figura 19.</b> Canvi de coloració de blanc lletós a blanc blavós - SEED	3.4.
<b>Figura 20.</b> Gràfic que representa el progrés de la relació de sòlids-viscositat, en una reacció de polimerització en emulsió	3.4.
<b>Figura 21.</b> Exemple gràfic d'autoreticulació (mateix grup funcional (A))	4.1.
<b>Figura 22.</b> Exemple gràfic de reticulació amb reticulants bifuncionals	4.1.
<b>Figura 23.</b> Exemple de reticulació amb un reticulant trifuncional	4.1.
<b>Figura 24.</b> Aziridina	4.1.
<b>Figura 25.</b> Reacció de formació de la poliaziridina	4.1.



<b>Figura 26.</b> Part hidrofílica i part central, d'un isocianat alifàtic	4.1.
<b>Figura 27.</b> Exemple de reacció entre el grup epoxi i el grup carboxílic	4.1.
<b>Figura 28.</b> Reacció de la policarbodiimida amb els grups carboxílics del polímer	4.1.
<b>Figura 29.</b> Grup acril	4.2.
<b>Figura 30.</b> Grup epoxi	4.2.
<b>Figura 31.</b> Fórmula química del GMA	4.2.
<b>Figura 32.</b> Fórmula química general i exemple d'amines primàries, secundàries i terciàries	4.2.
<b>Figura 33.</b> Etanolamina i Metanolamina, respectivament	4.2.
<b>Figura 34.</b> Anilina	4.2.
<b>Figura 35.</b> Fórmula química del TBAEMA	4.2.
<b>Figura 36.</b> Reacció general de síntesi d'amines (alcohol + amoni)	4.2.
<b>Figura 37.</b> Esquema de les reaccions esmentades a, b, c, respectivament	4.2.
<b>Figura 38.</b> Esquema general de les amines en diversos estats d'alquilació	4.2.
<b>Figura 39.</b> Exemple d'alquilació d'una amina primària per donar una amina secundària, i alquilació d'una amina secundària per donar una sal d'amina terciària	4.2.
<b>Figura 40.</b> Exemple de reacció d'obtenció d'amides (amina + àcid carboxílic)	4.2.
<b>Figura 41.</b> Diagrama d'influència de la quantitat de MAA en la permeabilitat del recobrint epoxi-acrílic-amínic	5.1.
<b>Figura 42.</b> Exemple de reacció d'una resina epoxi amb un enduridor amínic	5.2.
<b>Figura 43.</b> Muntatge per al desenvolupament de les síntesis	6.2.
<b>Figura 44.</b> Eixos de coordenades per a una mescla de tres monòmers (tres components), en un disseny Simplex	7.
<b>Figura 45.</b> IR exemple d'una de les resines acríliques carboxíliques sintetitzades (grups funcionals marcats)	9.2.
<b>Figura 46.</b> IR de la Resina Acrílica Carboxílica sintetitzada (grups funcionals marcats)	10.1.
<b>Figura 47.</b> IR de la Resina Acrílica Epoxi sintetitzada (grups funcionals marcats)	10.1.
<b>Figura 48.</b> IR de la Resina Acrílica Amínica sintetitzada (grups funcionals marcats)	10.1.
<b>Figura 49.</b> Càlcul de la Temperatura de transició vítria en barreges de monòmers	10.2.



<b><u>LLISTAT DE GRÀFICS</u></b>	<b><u>Apartat</u></b>
<b>Gràfic 1.</b> Variació de l'angle de torsió d'un polímer, respecte l'augment d'energia	3.2.
<b>Gràfic 2.</b> Representació gràfica de la calor envers la temperatura en el cas d'un polímer cristal·lí (esquerra) i en el cas d'un polímer amorf (dreta)	3.2.
<b>Gràfic 3.</b> Distribució normal o de Gauss. La línia verda correspon a la distribució normal estàndard	3.2.
<b>Gràfic 4.</b> Resultat de l'ús d'inhibidors i retardants i significat de les corbes representades	3.2.
<b>Gràfic 5.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Brillantor (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 6.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Brillantor (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 7.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Flexió en sec (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 8.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Flexió en sec (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 9.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Flexió en humit (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 10.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Flexió en humit (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 11.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Distensió de Flor (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 12.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Frecs en sec 500 (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 13.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi dels Frecs en sec 500 (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 14.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 15.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi dels Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 16.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Tacking (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 17.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi del Tacking (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.



<b>Gràfic 18.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 19.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 20.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Gota d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 21.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Gota d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Gràfic 22.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Brillantor (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 23.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Brillantor (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 24.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Flexió en sec (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 25.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Flexió en sec (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 26.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Flexió en humit (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 27.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Flexió en humit (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 28.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Distensió de flor (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 29.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Frecs en sec 500 (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 30.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 31.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi dels Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 32.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Tacking (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 33.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi del Tacking (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 34.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 35.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + amínic)	11.3.





<b>Gràfic 36.</b> Diagrama PARETO resultat de l'anàlisi de la propietat Gota d'aigua (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Gràfic 37.</b> Diagrama de Superfície de Resposta resultat de l'anàlisi de la Gota d'aigua (barreja: epoxi + amínic)	11.3.

<b>LLISTAT DE TAULES</b>	<b>Apartat</b>
<b>Taula 1.</b> Patents relacionades amb el treball	1.
<b>Taula 2.</b> Recull de Temperatures de transició de diversos monòmers	3.2.
<b>Taula 3.</b> Tipus de classificacions de polímers	3.2.
<b>Taula 4.</b> Tipus de seqüències que pot desenvolupar un polímer	3.2.
<b>Taula 5.</b> Tipus de polímer en funció de la forma	3.2.
<b>Taula 6.</b> Tipus de polímers en funció de les propietats respecte la temperatura	3.2.
<b>Taula 7.</b> Recull d'iniciadors i algunes propietats dels mateixos	3.2.
<b>Taula 8.</b> Classificació d'emulsionants en funció dels grups hidrofílics	3.3.
<b>Taula 9.</b> Exemples d'iniciadors utilitzats en polimerització	3.3.
<b>Taula 10.</b> Conseqüències en funció de la quantitat d'emulsionant	3.3.
<b>Taula 11.</b> Tipus d'emulsionants	3.3.
<b>Taula 12.</b> Fases de la polimerització shots, en funció del percentatge de sòlids final desitjat	3.4.
<b>Taula 13.</b> Reaccions que es donen entre l'oxidant, el reductor i l'activador	3.4.
<b>Taula 14.</b> Reacció del catalitzador	3.4.
<b>Taula 15.</b> Fórmula extreta del llibre "El acabado del cuero" de A. Bacardit i LL. Ollé	4.1.
<b>Taula 16.</b> Tres dels monòmers acrílics utilitzats	4.2.
<b>Taula 17.</b> Reaccions entre grups carboxílics i compostos epoxi	4.2.
<b>Taula 18.</b> Productes químics utilitzats en la síntesi de les resines	6.1.
<b>Taula 19.</b> Monòmers utilitzats en la síntesi de les resines	6.1.
<b>Taula 20.</b> Relació de marques dels aparells utilitzats	6.2.
<b>Taula 21.</b> Cotes mínimes de partida	7.
<b>Taula 22.</b> Taula de pseudocomponents i de components originals ( <b>màxims i mínims</b> )	7.
<b>Taula 23.</b> Productes i quantitats utilitzades a la formulació del fons aplicat a la pell	8.
<b>Taula 24.</b> Formulació general per al desenvolupament de les síntesis de les resines	9.1.
<b>Taula 25.</b> Formulació general per al desenvolupament de les síntesis de les resines funcionalitzades amb grups carboxílics	9.1.
<b>Taula 26.</b> Taula resum de càlculs: quantitat de sòlids que aportarà un componen de la	9.1.



formulació a la resina, i quantitat necessària (en grams)	
<b>Taula 27.</b> Taula resum de càlculs: quantitat necessària de tensioactiu (laurilsulfat sòdic)	9.1.
<b>Taula 28.</b> Taula resum de la composició de monòmers en la resina funcionalitzada amb grups carboxílics	9.1.
<b>Taula 29.</b> Taula resum de la quantitat (g) de monòmer, en la resina funcionalitzada amb grups carboxílics	9.1.
<b>Taula 30.</b> Composició de monòmers de les resines funcionalitzades amb grups carboxílics	9.2.
<b>Taula 31.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar les resines (en estat líquid)	9.2.
<b>Taula 32.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar els films de les resines	9.2.
<b>Taula 33.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar la pell una vegada aplicat el top de resina	9.2.
<b>Taula 34.</b> Resultats obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics	9.2.
<b>Taula 35.</b> Resum de resultats numèrics, obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics	9.2.
<b>Taula 36.</b> Composició de monòmers de les resines funcionalitzades amb grups epoxi	9.2.
<b>Taula 37.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar les resines (en estat líquid)	9.3.
<b>Taula 38.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar els films de les resines	9.3.
<b>Taula 39.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar la pell una vegada aplicat el top de resina	9.3.
<b>Taula 40.</b> Resultats obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics	9.3.
<b>Taula 41.</b> Resum de resultats numèrics, obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics	9.3.
<b>Taula 42.</b> Composició de monòmers de les resines funcionalitzades amb grups amínics	9.4.
<b>Taula 43.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar les resines (en estat líquid)	9.4.
<b>Taula 44.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar els films de les resines	9.4.
<b>Taula 45.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar la pell una vegada aplicat el top de resina	9.4.
<b>Taula 46.</b> Resultats obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics	9.4.
<b>Taula 47.</b> Resultats obtinguts de l'optimització amb l'Statgraphics	9.4.
<b>Taula 48.</b> Composició de les resines òptimes de cada bloc (Carboxílica, Epoxi i Amínica)	10.
<b>Taula 49.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar les resines (en estat líquid)	10.
<b>Taula 50.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar els films de les resines	10.
<b>Taula 51.</b> Resultats obtinguts després d'analitzar la pell una vegada aplicat el top de resina	10.
<b>Taula 52.</b> Temperatura de transició vítria de les resines òptimes de cada grup	10.2.



<b>Taula 53.</b> Taules de nivells corresponents a les barreges de resines: epoxi + carboxílics, i epoxi + amínics	11.1.
<b>Taula 54.</b> Taules corresponents a la proporció de resina necessària en cada barreja. Les dues darreres columnes de cada taula, inclouen els valors de la proporció necessària ja descodificats (mL)	11.1.
<b>Taula 55.</b> Resum de resultats de les barreges de resines Epoxi + Carboxíliques	11.2.
<b>Taula 56.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Brillantor (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Taula 57.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.2.
<b>Taula 58.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Flexió en sec (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Taula 59.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.2.
<b>Taula 60.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Flexió en humit (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Taula 61.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.2.
<b>Taula 62.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi dels Frecs en sec 500 (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Taula 63.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.2.
<b>Taula 64.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi dels Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Taula 65.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.2.
<b>Taula 66.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi del Tacking (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Taula 67.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Taula 68.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.2.
<b>Taula 69.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Gota d'aigua (barreja: epoxi + carboxil)	11.2.
<b>Taula 70.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.2.
<b>Taula 71.</b> Taula resultant de l'anàlisi d'optimització; valors òptims, codificats i descodificats	11.2.
<b>Taula 72.</b> Taula de resultats de la barreja seleccionada de resines carboxíliques i epoxi	11.2.
<b>Taula 73.</b> Taula comparativa de: resultats GERIC per empenya de calçat, resultats sistema bicomponent, i resultats de les resines òptimes carboxílica i epoxi	11.2.
<b>Taula 74.</b> Resum de resultats de les barreges de resines Epoxi + Amíniques	11.3.
<b>Taula 75.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Brillantor (barreja: epoxi +	11.3.



amínic)	
<b>Taula 76.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.3.
<b>Taula 77.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Flexió en sec (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Taula 78.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.3.
<b>Taula 79.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Flexió en humit (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Taula 80.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.3.
<b>Taula 81.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi dels Frecs en humit 50 (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Taula 82.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.3.
<b>Taula 83.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi del Tacking (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Taula 84.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.3.
<b>Taula 85.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Permeabilitat al vapor d'aigua (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Taula 86.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.3.
<b>Taula 87.</b> Taula de Variància, resultat de l'anàlisi de la Gota d'aigua (barreja: epoxi + amínic)	11.3.
<b>Taula 88.</b> Taula de Variància excloent valors no significatius	11.3.
<b>Taula 89.</b> Taula resultant de l'anàlisi d'optimització; valors òptims, codificats i descodificats	11.3.
<b>Taula 90.</b> Taula de resultats de la barreja seleccionada de resines amíniques i epoxi	11.3.
<b>Taula 91.</b> Taula comparativa de: resultats GERIC per empenya de calçat, resultats sistema bicomponent, i resultats de les resines òptimes amínica i epoxi	11.3.
<b>Taula 92.</b> Taula comparativa de: resultats GERIC per empenya de calçat i resultats del sistema bicomponent	11.3.