



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA SU APLICACIÓN EN EL SECTOR DE LA COSMÉTICA

Rubén Donoso Heras

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA SU APLICACIÓN EN EL SECTOR DE LA COSMÉTICA

Rubén Donoso Heras

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA SU APLICACIÓN EN EL SECTOR DE LA COSMÉTICA

Rubén Donoso Heras

Departament d'Enginyeria Química

Desarrollo de nuevas formulaciones para su aplicación en el sector de la cosmética

Por

Rubén Donoso Heras

Tesis Doctoral

Supervisores:

Dra. Marta Giamberini

Dr. José Antonio Reina



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2018

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA SU APLICACIÓN EN EL SECTOR DE LA COSMÉTICA

Rubén Donoso Heras



Departament d'Enginyeria Química

Av. Països Catalans, 26

Campus Sescelades

43007, Tarragona

Tel: 977 559 603

Fax: 977 559 621

Marta Giamberini, Profesora Agregada del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili y José Antonio Reina, Profesor Titular del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili,

CERTIFICAN

Que la tesis doctoral titulada "Desarrollo de nuevas formulaciones para su aplicación en el sector de la cosmética", presentada por Rubén Donoso Heras con el fin de obtener el título de Doctor, se ha llevado a cabo bajo su supervisión en el Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili, y que todos los resultados recogidos en esta tesis se obtuvieron a partir de experimentos realizados por el mencionado estudiante de doctorado.

Tarragona, 05 de Julio de 2018

Supervisor de la tesis doctoral

Co-supervisor de la tesis doctoral

Dra. Marta Giamberini

Dr. José Antonio Reina

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA SU APLICACIÓN EN EL SECTOR DE LA COSMÉTICA

Rubén Donoso Heras

Capítulo 1

Introducción

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA SU APLICACIÓN EN EL SECTOR DE LA COSMÉTICA

Rubén Donoso Heras

1.1. EL MERCADO COSMÉTICO EN LA ACTUALIDAD.

En la actualidad, el sector de la cosmética es un sector industrial y económico de primer nivel. Los últimos avances científicos y farmacéuticos han sido beneficiosos para la cosmética y han conseguido demostrar que sus logros residen en limpiar, proteger, conservar y embellecer el cuerpo, siendo uno de los valores más demandados por el consumidor. Por ello, la defensa de los intereses de esta industria se convierte en una cuestión de responsabilidad social. Este mercado es de gran relevancia y complejidad, presentando una legislación rigurosa en materia de garantías a los consumidores, además de responsabilidades sobre la seguridad y el bienestar de las personas [1,2].

Durante el transcurso del siglo XXI, la mayor parte de la facturación de productos de la industria cosmética se ha focalizado en cuatro grandes mercados o zonas geográficas (Estados Unidos, Europa, Japón y China). Según diferentes estudios realizados, el tamaño del mercado de Europa es casi tan grande como el de los Estados Unidos y Japón combinados, representando todos ellos aproximadamente el 86% de las ventas a nivel mundial, como se puede ver en la Figura 1.1 [3]. Empresas como Procter & Gamble y Estée Lauder son las que lideran el mercado norteamericano, mientras que la francesa L’Oreal es la líder indiscutible en exportación de cosméticos en Europa [4,5].

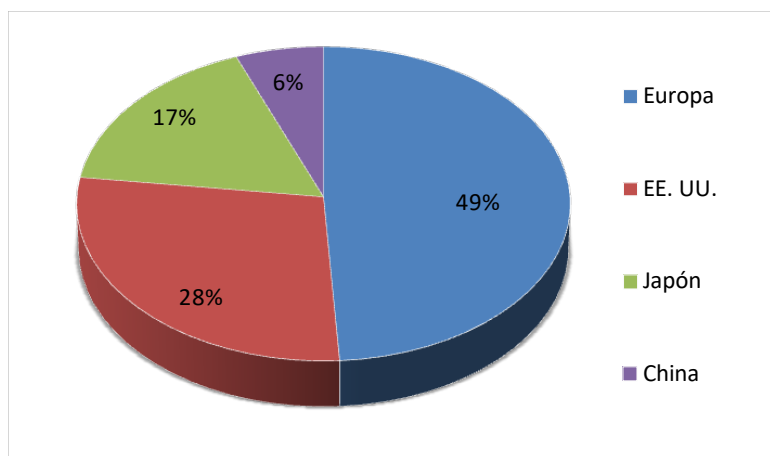


Figura 1.1. Principales mercados exportadores de cosméticos a nivel global. Fuente: www.euromonitor.com; www.cosmeticseurope.eu

Europa representa aproximadamente un tercio del mercado global en la facturación de productos cosméticos. En 2016, el mercado europeo se valoró en 77 mil millones €. Como se observa en la Figura 1.2, los mayores mercados nacionales de cosméticos y productos de cuidado personal en Europa son Alemania, Francia, Reino Unido, Italia y España. Estos cinco mercados suponen el 80% del mercado total de la Unión Europea. De las 50 marcas de cosméticos líderes en el mundo, 26 tienen su domicilio en Europa. La industria europea de cosméticos realiza importantes inversiones en I+D, llevando a cabo además investigaciones de comportamiento de los consumidores en torno a sus preferencias en la compra de productos cosméticos [6,7].

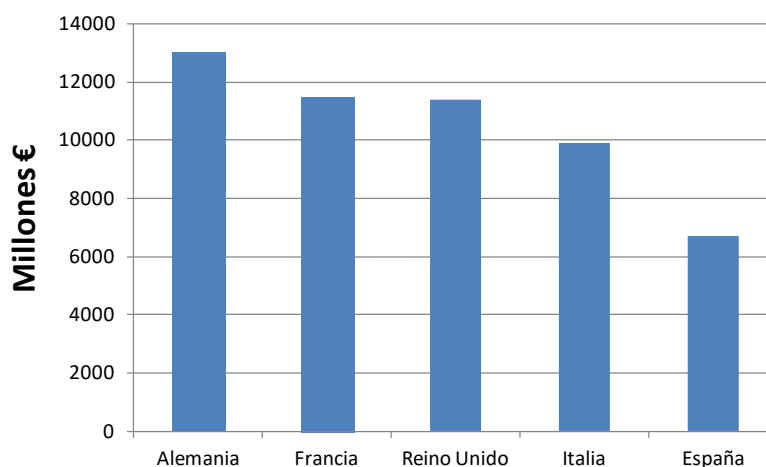


Figura 1.2. Facturación de productos cosméticos de los principales mercados en Europa (2016). Fuente: www.cosmeticseurope.eu

El sector de la cosmética en España está representado por la Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética (Stanpa), la cual tiene el compromiso de dar a conocer cuál es la evolución del mercado en cada año. La Figura 1.3 muestra el reparto geográfico de las empresas de cosmética que se ubican en todo el territorio.

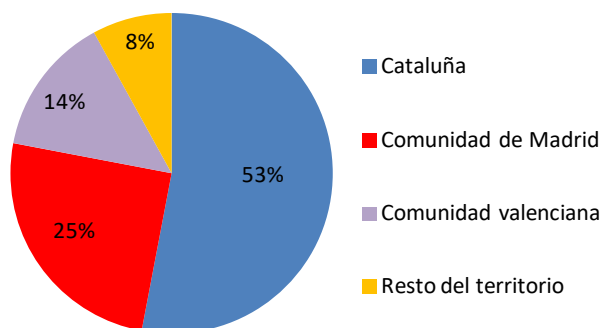


Figura 1.3. Reparto geográfico de empresas de cosmética ubicadas en España (2016). Fuente: www.stanpa.com

Como se observa, la mayor parte de las empresas se encuentran ubicadas en Cataluña, consiguiendo así mayor generación de empleo y facturación en este sector, seguido por la comunidad de Madrid y la comunidad valenciana. La industria cosmética española genera más de 35000 empleos directos, y alrededor de 200000 puestos de trabajo indirectos, repartidos entre perfumerías, peluquerías, centros de estética y farmacias [7].

1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS COSMÉTICOS.

A nivel global, están reconocidas seis categorías de clasificación de productos cosméticos [8,9].

1. Cosméticos para el cuidado de la piel: jabones, geles de ducha, protectores solares, exfoliantes, cremas hidratantes, lociones para el afeitado, desodorantes o antitranspirantes.
2. Cosméticos para el cuidado capilar: champú, acondicionadores, geles fijadores, ceras capilares o tintes.
3. Cosmética decorativa: maquillaje facial, barras de labios, maquillaje de ojos o productos para el cuidado de las uñas.

4. Cosméticos para el cuidado de la higiene personal: lubricantes, antifúngicos, espermicidas, geles limpiadores o productos desodorizantes.
5. Fragancias: colonias, perfumes, aceites perfumados o pomadas.
6. Cosméticos para el cuidado bucal y dental: pasta de dientes, hilo/seda dental o colutorios para el enjuague bucal.

Las cinco primeras categorías presentan la mayor participación en la facturación de cosméticos en España. La Figura 1.4 muestra las categorías de productos más exportados en 2016.

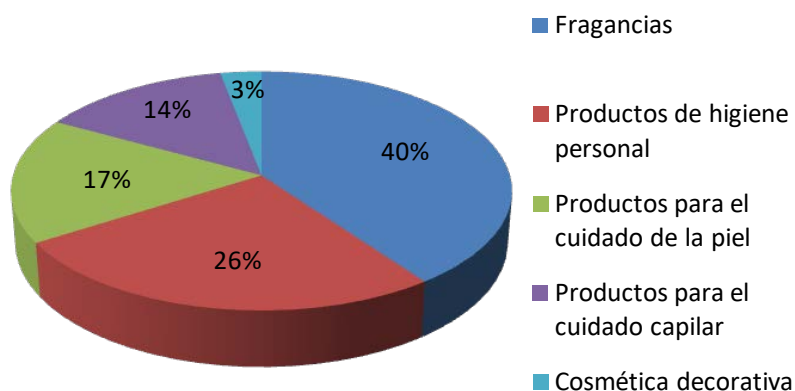


Figura 1.4. Categorías de productos cosméticos más exportados en España (2016).
Valor total de mercado: 6700 millones €. Fuente: www.stanpa.com

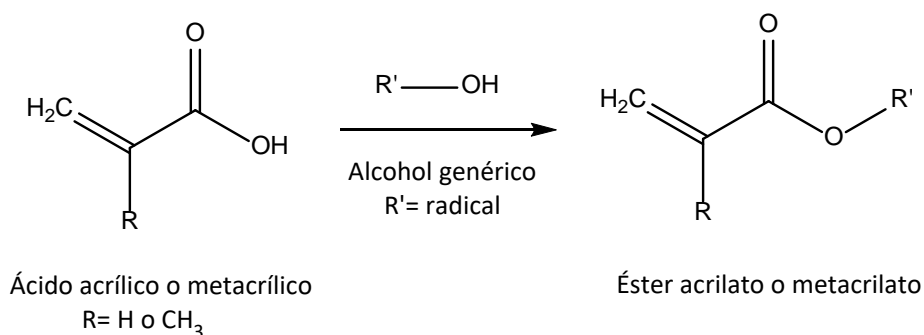
Como se puede observar, la cosmética decorativa es la categoría que genera menos facturación a nivel nacional, aunque a nivel global el volumen de facturación es mayor, llegando a superar los 22 mil millones € [9]. La cosmética decorativa o de color es aquella que se basa en la mejora del aspecto estético de la piel gracias al cambio de color producido por colorantes y pigmentos. Los últimos desarrollos en este campo incluyen materiales que permanecen sobre la superficie de aplicación durante un

período prolongado de tiempo sin necesidad de volver a aplicarse, como es el caso de las uñas artificiales [8].

Las formulaciones en las que trabaja la industria cosmética para satisfacer las necesidades de los consumidores en este campo se basan en mezclas de diferentes sustancias químicas. Todas ellas siguen unos protocolos de calidad determinados para asegurar que no existe riesgo de toxicidad cuando se aplican sobre el cuerpo humano. De entre todas las formulaciones comercializadas, la mayoría contiene tensioactivos, aromatizantes, alcoholes y sobre todo mezclas de monómeros acrílicos, los cuales son esenciales para que el producto se fije en la superficie aplicada, además de aportar las propiedades finales de los materiales obtenidos a partir de la polimerización de dichos monómeros [8,10].

1.3. MONÓMEROS ACRÍLCOS.

Los monómeros acrílicos y metacrílicos pertenecen a la familia de los ésteres que son obtenidos directamente a partir de alcoholes y ácido acrílico (el ácido alifático insaturado más simple), o del ácido metacrílico, su derivado con un grupo metilo (CH_3 -) en posición α al grupo ácido [11]. El Esquema 1.1 muestra la obtención de los ésteres acrilato y metacrilato.



Esquema 1.1. Obtención de los ésteres acrilato y metacrilato.

Estos compuestos se usan principalmente en la fabricación de materiales poliméricos. La disponibilidad de un gran grupo de monómeros ofrece la posibilidad de obtener materiales con una amplia gama de

propiedades finales adaptables a los requisitos de diferentes aplicaciones. A pesar de su variedad en estructura y estado físico, los polímeros obtenidos comparten un gran número de propiedades químicas, ópticas y mecánicas, explicando así el gran éxito comercial que tienen los materiales con base acrílica. Las propiedades de los polímeros obtenidos también explican por qué la polimerización de monómeros acrílicos multifuncionales se ha investigado a fondo, principalmente desde el punto de vista cinético y mecanístico [10,12].

1.3.1 Mecanismo de polimerización por radicales libres:

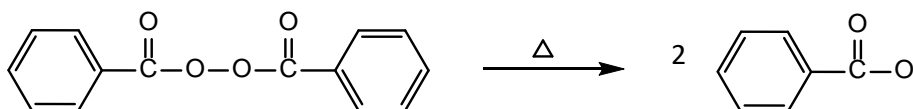
Los acrilatos se encuentran entre los monómeros más reactivos que polimerizan fácilmente bajo la influencia del calor, la luz o catalizadores redox, mediante un mecanismo de generación de radicales libres [13]. Este tipo de polimerización se utiliza con frecuencia en la industria, ya que la facilidad con la que se generan radicales libres permite la polimerización de gran cantidad de monómeros, favoreciendo además que no afecten las impurezas presentes, como la humedad o los disolventes próticos. Sin embargo, el inconveniente de la polimerización por radicales es que es difícil de controlar. Los radicales reaccionan fácilmente entre ellos, ya sea mediante desproporción o mediante una reacción de acoplamiento, lo que limita el grado de polimerización durante el crecimiento de la cadena del polímero [14,15]. Estos procesos simultáneos dan lugar a una gran cantidad de estructuras poliméricas secundarias, que pueden ser controladas seleccionando las condiciones de reacción, siendo la temperatura y la concentración de monómero los parámetros más importantes [15].

El mecanismo en cadena de adición de radicales libres a dobles enlaces fue claramente definido por Kharash, Hey y Waters en 1937, y fue aplicado cuantitativamente a la polimerización de monómeros olefínicos por Flory en el mismo año. Flory demostró que las reacciones de polimerización por radicales libres, al igual que en otros procesos radicalarios, constan de tres etapas: iniciación, propagación y terminación [16].

1.3.2. Iniciación:

Tomando como iniciador la molécula de peróxido de benzoílo (BPO) y como monómero la molécula de metacrilato de etilo (EMA), el proceso de inicio de la polimerización consiste en dos pasos:

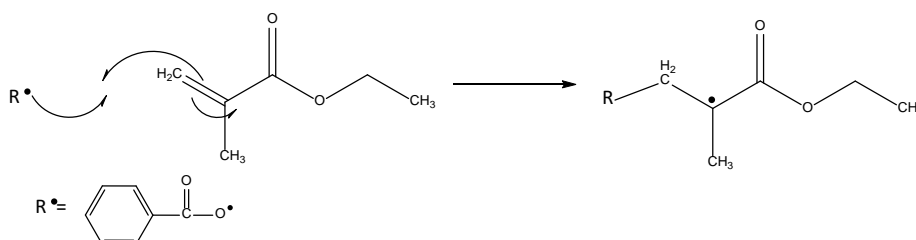
a) Descomposición del iniciador para formar radicales libres (Esquema 1.2).



Esquema 1.2. Descomposición térmica de BPO para generar radicales libres.

Como se observa, por cada molécula de iniciador hay dos radicales formados. En una situación ideal, la velocidad de iniciación sería el doble de la velocidad de descomposición del iniciador. En una polimerización real, algunos radicales se pierden debido a recombinación entre ellos mediante reacciones secundarias. Por lo tanto, la eficiencia del iniciador se ve afectada y es por ello por lo que el control de las condiciones de reacción toma mayor importancia. La eficiencia puede ser aún menor si se utilizaran activadores o iniciadores redox [16].

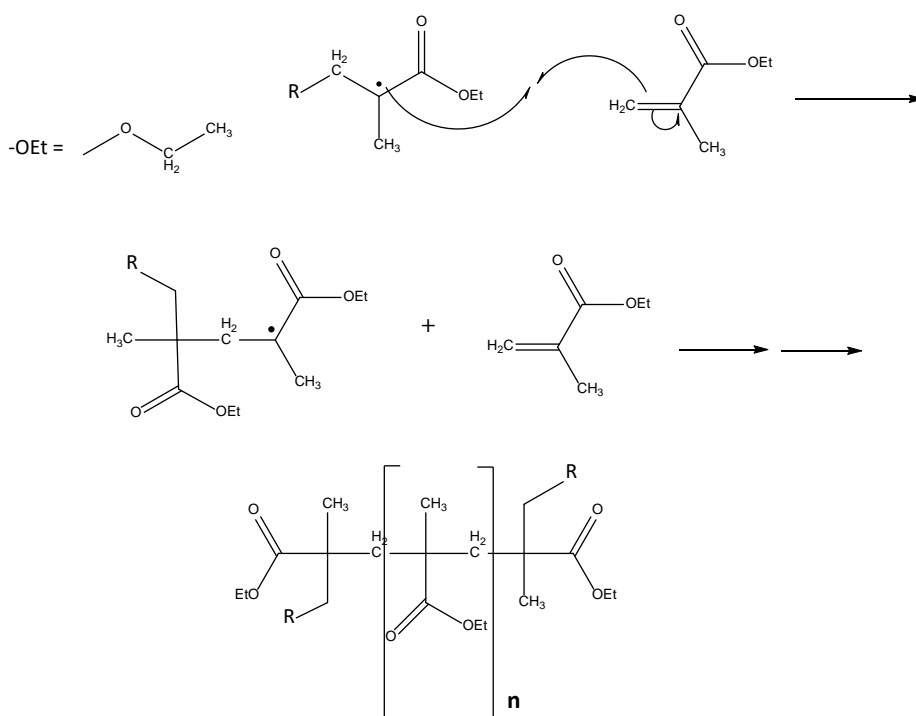
b) Adición de radicales a una molécula de monómero. Cuando los radicales libres se han generado, la adición a los dobles enlaces de la molécula de EMA produce la regeneración de otro radical [16] (Esquema 1.3).



Esquema 1.3. Adición de un radical libre a una molécula de EMA.

1.3.3. Propagación:

La propagación implica la adición de radicales del monómero formado en el paso de iniciación con otras moléculas de monómero (Esquema 1.4). Este es el paso clave para la polimerización, ya que un radical puede agregar más de 1000 unidades de monómero en una fracción de segundo. Este paso también está marcado por un rápido aumento de la viscosidad de la mezcla de reacción. En general, cuanto mayor es la funcionalidad de un monómero, más rápido es el proceso de crecimiento de la cadena del polímero [16].

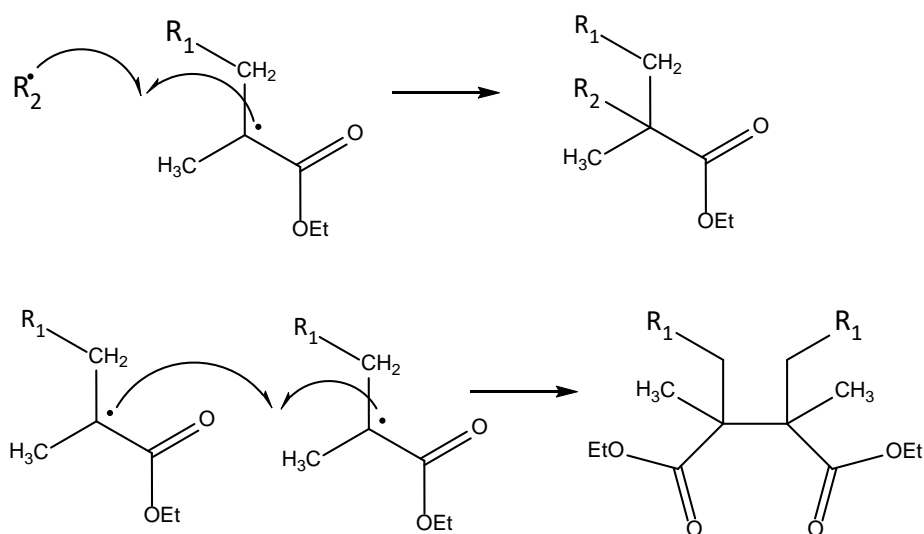


Esquema 1.4. Representación esquemática de la propagación entre los radicales formados y las moléculas de EMA.

1.3.4. Terminación:

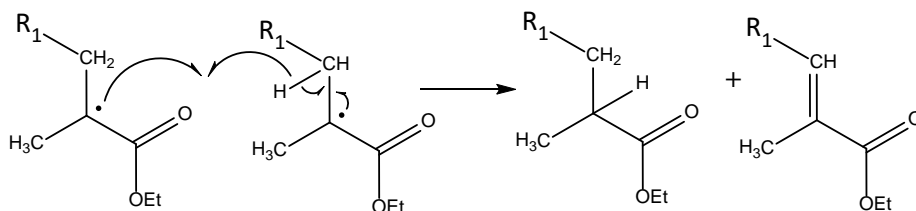
En ausencia de inhibidores y agentes de transferencia, la propagación de la cadena del polímero continuará hasta que se interrumpa en esta última etapa. La terminación de la cadena implica una reacción entre dos radicales que conducen a otros productos sin regeneración de nuevos radicales. Existen dos posibles reacciones de terminación entre radicales: combinación y desproporción [16,17].

a) Terminación por combinación. La combinación ocurre cuando dos radicales de una cadena en crecimiento se unen, o cuando un radical del iniciador se une a una cadena en crecimiento, dando otra especie que no genere nuevos radicales (Esquema 1.5).



Esquema 1.5. Representación esquemática de la terminación por combinación.

b) Terminación por desproporción. La desproporción ocurre por abstracción de un átomo de hidrógeno por una de las especies radicales desde otro radical, formando una molécula insaturada sin regeneración de radicales (Esquema 1.6).



Esquema 1.6. Representación esquemática de la terminación por desproporción.

1.4. INICIADORES DE LA POLIMERIZACIÓN.

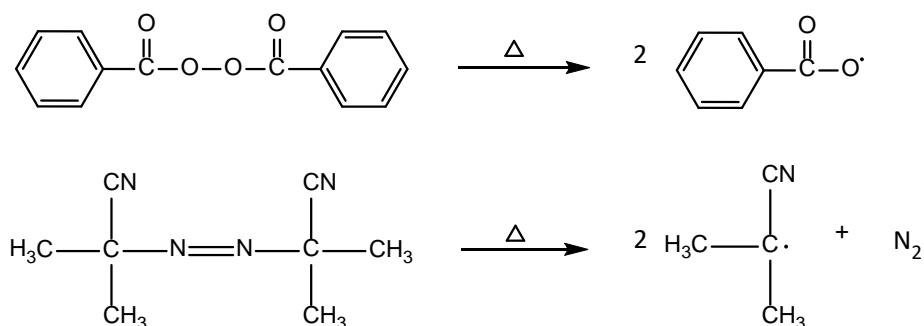
Los iniciadores de la polimerización radical son moléculas orgánicas necesarias para la generación de radicales libres que inicien el proceso de polimerización, como se ha detallado en el anterior apartado de este trabajo. Estas moléculas deben ser relativamente estables a temperatura ambiente, pero además deben descomponerse lo suficientemente rápido durante el inicio de la polimerización, para asegurar que la cinética de la reacción sea rápida. Existe un gran número de iniciadores que pueden clasificarse en tres categorías: 1) iniciadores térmicos (generación de radicales libres mediante la aplicación de calor), 2) fotoiniciadores (generación de radicales libres mediante absorción de luz) y 3) iniciadores redox (generación de radicales libres mediante intercambio de electrones entre componentes de la reacción), siendo los dos primeros los iniciadores más utilizados en la industria para la polimerización por radicales libres [18]. En este trabajo se han utilizado los dos primeros tipos de iniciadores, los cuales se explicarán con más detalle a continuación.

1.4.1 Iniciadores térmicos:

Los iniciadores más utilizados para la generación de radicales libres mediante aplicación de temperatura suelen ser peróxidos orgánicos, como el peróxido de benzoilo (BPO). Esta molécula se somete a homólisis térmica para descomponerse y formar radicales benzoílo, pudiendo experimentar otras reacciones secundarias que generen distintos radicales libres. La eficacia de las reacciones secundarias depende de la estructura del peróxido,

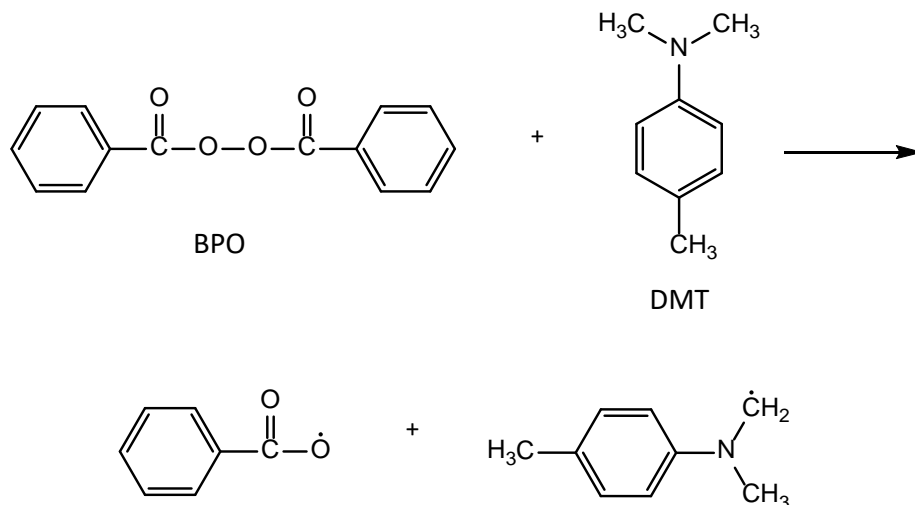
la estabilidad de los radicales formados inicialmente y la reactividad de los monómeros empleados en la polimerización [19,20].

Otros iniciadores utilizados son compuestos nitrogenados como el *N,N'*-azo-bisisobutironitrilo (AIBN), el cual descompone a temperaturas relativamente bajas en comparación con el BPO. La descomposición se favorece gracias a la formación de nitrógeno gas y del radical cianopropilo, el cual está muy estabilizado por resonancia [21]. El Esquema 1.7 muestra las estructuras de BPO y AIBN, así como los principales radicales libres formados.



Esquema 1.7. Estructuras químicas de BPO y AIBN, y su descomposición térmica para formar radicales libres.

La descomposición de peróxidos se puede inducir a temperaturas más bajas mediante la adición de promotores o activadores de la polimerización. Por ejemplo, la adición de *N,N*-dimetilanilina (DMT) a la molécula de BPO, hace que se descomponga rápidamente a temperatura ambiente. Diferentes estudios cinéticos realizados indican que la descomposición implica la formación de un intermedio iónico inestable, el cual sigue descomponiendo para formar radicales benzoílo y *N*-metilénicos (Esquema 1.8) [22-24].



Esquema 1.8. Radicales libres generados durante la iniciación de la polimerización activada por DMT.

1.4.2 Fotoiniciadores:

Los acrilatos no son lo suficientemente eficientes como para comenzar por sí mismos la polimerización a temperatura ambiente con la aplicación directa de luz ultravioleta (UV), debido a que los dobles enlaces carbono-carbono no se pueden escindir para producir radicales libres. Por este motivo, se agregan otro tipo de iniciadores que pueden absorber fotones tras su irradiación con luz UV, obteniendo la energía suficiente para crear un estado excitado. Una vez se ha formado este estado, la molécula puede disociarse, reordenarse o abstraer un hidrógeno del monómero para generar radicales libres, los cuales reaccionan con los monómeros para iniciar la polimerización [25,26].

Los estudios realizados demuestran que la principal ventaja de la fotoiniciación, además de que es independiente de la temperatura, es la posibilidad de controlar mejor la reacción ya que se producen menos reacciones secundarias, pudiéndose detener el proceso simplemente eliminando la fuente de luz. Otra ventaja es que el proceso de polimerización es más rápido en comparación con la iniciación térmica (segundos en lugar de minutos) [27,28].

La Figura 1.5 muestra las estructuras químicas de dos de los fotoiniciadores más utilizados para este tipo de polimerización, basados en moléculas que contienen grupos cetona [α -hidroxiciclohexilfenil cetona (HCPK)], y en derivados de acil-fosfina [óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina (TPO)]. La reactividad de los radicales libres formados depende de la naturaleza química del fotoiniciador y su afinidad hacia el monómero. Por ejemplo, el radical benzoilo formado en casi todos los fotoiniciadores (como HCPK) reacciona de manera más lenta con los acrilatos y metacrilatos, mientras que los radicales formados a partir de derivados de acil-fosfina (como TPO) reaccionan el doble de rápido con los monómeros acrílicos. Por esta razón, los derivados de acil-fosfina son fotoiniciadores muy eficientes para el curado de superficies recubiertas con pigmentos [29-32].

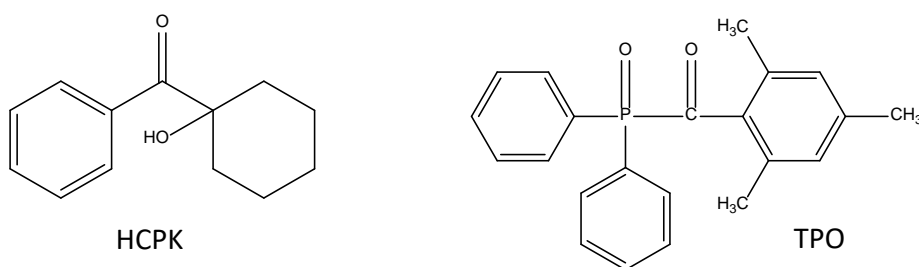


Figura 1.5. Estructuras químicas de los fotoiniciadores HCPK y TPO.

1.5. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS ACRÍLICOS.

Las propiedades finales de los polímeros acrílicos dependen del estado físico en el que se encuentre el material, ya que a la temperatura a la que se aplican (principalmente como recubrimientos o barnices), se pueden encontrar en un estado sólido y vítreo o en un estado sólido y gomoso parecido al caucho. En esta región de transición entre un estado y otro, el material sufre un proceso de relajación térmica y su rigidez está influenciada por la temperatura. Esta relajación está definida por la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual tiene mayor influencia en las propiedades mecánicas del material final, así como en su aplicación [33,34].

Como comportamiento general, por debajo de la T_g las cadenas de los polímeros tienen poca movilidad y por ello presentan propiedades similares al vidrio. Por encima de la T_g , las cadenas tienen más movilidad y el material es más blando o gomoso, con propiedades similares al caucho. Por ello, para recubrimientos acrílicos se ha comprobado que si la T_g del material se encuentra por debajo de la temperatura de aplicación, el material es más blando y flexible, además de tener una baja resistencia al rayado. Por el contrario, si la T_g del material está por encima de la temperatura de aplicación del recubrimiento, el material es más duro y frágil, además de ser más resistente al rayado [35,36].

La funcionalidad de los monómeros acrílicos de partida tiene una gran influencia en el proceso de polimerización y en las propiedades finales del material. Si se aumenta la funcionalidad de los monómeros, aumenta la velocidad de curado y la densidad de entrecruzamiento, aumentando por lo tanto la T_g . Además, el material final presenta mayor dureza y mayor resistencia química y al rayado. Por otro lado, el aumento de funcionalidad implica que el material final tendrá menos flexibilidad, más fragilidad y sobre todo menor conversión del proceso de curado, lo que resultaría en un mayor grupo de monómeros que han quedado sin reaccionar. Esto conduciría a que la superficie del material quedaría más pegajosa después del curado, lo cual es de relevada importancia en la formulación de barnices, tintes y pinturas [32,37,38].

La estructura de las resinas acrílicas también influye en las propiedades del polímero final. Las resinas acrílicas con grupos epoxídicos y aromáticos proporcionan una elevada dureza, reactividad y resistencia química, mientras que las resinas acrílicas de uretano son conocidas por su alta flexibilidad, tenacidad y resistencia a la abrasión. Por otro lado, las resinas acrílicas con grupos poliéster y poliéter son buenos diluyentes debido a su baja viscosidad, utilizados para disminuir la viscosidad de una formulación y también como material de partida sin añadir ningún otro monómero [39-41].

1.6. USOS COMERCIALES DE LOS POLÍMEROS ACRÍLICOS.

Los polímeros basados en ésteres acrílicos y metacrílicos son ampliamente utilizados en la formulación de barnices, pinturas, recubrimientos o composites. Tradicionalmente, se utilizaban como recubrimientos en materiales sensibles a la temperatura como la madera, el papel y los plásticos. Con la expansión del mercado en cuanto a tecnología de curado UV, las aplicaciones como recubrimientos también se encuentran sobre materiales metálicos (recubrimientos de latas o de automóviles), además de en adhesivos, tintas de impresión, recubrimientos ópticos y en otros recubrimientos como ventanas, bicicletas y electrodomésticos como frigoríficos y lavadoras (Figura 1.6) [42,43].

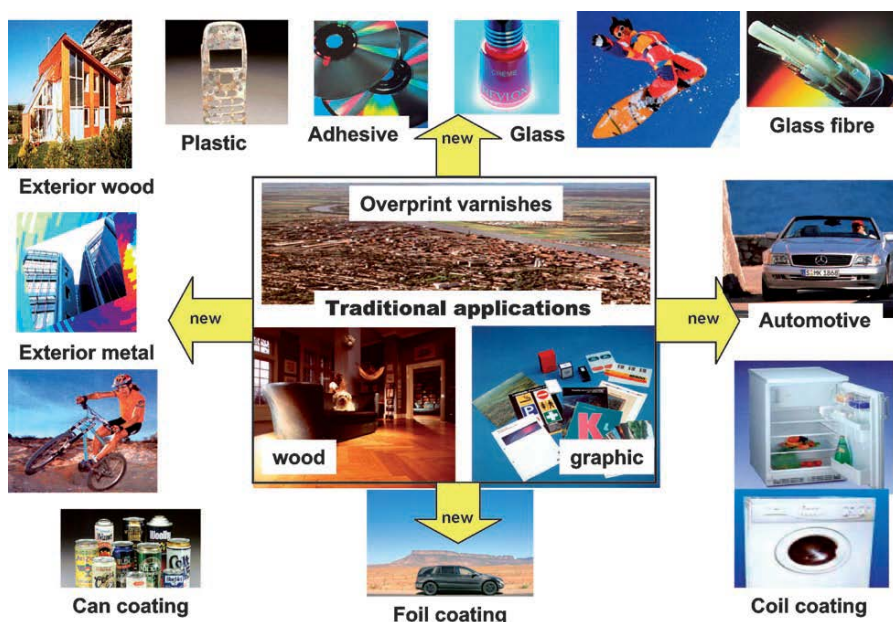


Figura 1.6. Principales aplicaciones de los polímeros acrílicos.

Los polímeros metacrílicos, principalmente representados por polimetacrilato de metilo (PMMA), se han utilizado habitualmente como sustituto del vidrio. Más del 50% del PMMA producido se utiliza para creación de vidrios acrílicos y moldes. La cantidad restante se distribuye en pinturas, adhesivos, aditivos, etc [44].

Otros polímeros metacrílicos como el polimetacrilato de etilo (PEMA) se producen en menor cantidad, utilizándose principalmente en cosmética y para resinas dentales. De hecho, el PEMA puede reemplazar al PMMA en muchas de estas aplicaciones, debido a que el PMMA no puede moldearse directamente en una resina dental mediante tratamiento térmico. Por ello, se mezcla con PEMA como parte de un componente en polvo y con una mezcla líquida compuesta de otros monómeros metacrílicos, para producir un material procesable. Durante el proceso de polimerización de la mezcla de los dos componentes, el material del molde se cura para obtener el producto final [45-48].

En el caso de la industria cosmética, el uso de resinas acrílicas ha ido en aumento en las últimas décadas, principalmente en la categoría de cosmética decorativa para maquillajes y para la creación de uñas artificiales, como las de porcelana o las de gel. Estas resinas se componen de polímeros, oligómeros, monómeros, pigmentos inorgánicos u orgánicos, además de los iniciadores de la polimerización (ya sea térmica o fotoquímica) [8]. En algunos casos, estas resinas están formadas por dos componentes (uno líquido y el otro sólido en forma de polvo), que se mezclan en el momento de la aplicación dando lugar a un material termoestable. Inicialmente se utilizó metacrilato de metilo (MMA) como componente líquido, pero posteriormente se descubrió que puede causar dermatitis alérgica. Este hecho llevó a reemplazar el MMA por metacrilato de etilo (EMA) como parte del componente líquido, siendo una mezcla de PMMA y PEMA lo más utilizado como componente sólido [49-52].

1.7. REFERENCIAS.

1. Montes, A. Globalización y publicidad: El lenguaje universal de los perfumes. Embajada de España en Francia. Consejería de Educación.
2. Soulioti, I.; Diomidous, M.; Theodosopoulou, H.; Violaki, N.; Plessa, H.; Charalambidou, M.; Pistoris, J.; Plessas, S.T. *Cosmetics: History, products, industry, legislation, regulations and implications in public health*. 2013; Vol. 27, p 5-15.
3. Global Insight, I. *A study of the european cosmetics industry*; 2007; p 165.
4. Ana - Maria, G.; Constantin, B.; Radu, C.; Alina, C. *Competitiveness and performance on the cosmetics market*. 2011; Vol. 1, p 681-686.
5. Oh, C.H.; Rugman, A.M. Regional sales of multinationals in the world cosmetics industry. *European Management Journal* **2006**, 24, 163-173.
6. Cestafe, N.M.d. El mercado de la cosmética de lujo: La relación entre la marca y la distribución selectiva en alemania. Universidad Antonio de Nebrija, Madrid, 2006.
7. María Belén Arriagada; Antonio Castaño; Daniel Herrera; Carmen Tamayo; Katherine Tello; Villena, G. *Creatu. Cosmética personalizada. Memoria del proyecto de negocio*; Madrid, 2012; p 308.
8. G. Baki; Alexander, K.S. *Introduction to cosmetic and formulation technology* John Wiley & Sons: New Jersey, 2015; p 25-49.
9. Kumar, S. Exploratory analysis of global cosmetic industry: Major players, technology and market trends. *Technovation* **2005**, 25, 1263-1272.
10. Decker, C. Photoinitiated crosslinking polymerization. *Progress in Polymer Science* **1996**, 21, 593-650.
11. Schwarzer, S.; Hoffmann, U. Experimental reaction equilibrium and kinetics of the liquid-phase butyl acrylate synthesis applied to reactive distillation simulations. *Chemical Engineering & Technology* **2002**, 25, 975-980.
12. Leonard, E.C. *Vinyl and diene monomers*. Wiley –Interscience: 1969; p 105-194.
13. Riddle, E.H. *Monomeric acrylic esters*. Rohm & Haas Company: Philadelphia, 1954; p 29-39.
14. Bakioglu, L. Polymerization and characterization of poly (ethyl methacrylate). The Middle East Technical University, Ankara, 2003.
15. Ballard, N.; Asua, J.M. Radical polymerization of acrylic monomers: An overview. *Progress in Polymer Science* **2017**.
16. Munk, P.; Aminabhavi, T.M. *Introduction to macromolecular science*. John Wiley & Sons: New York, 2002; p 135-178.

17. Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A.E.; Eaton, D.R. Radical trapping and termination in free-radical polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1144-1150.
18. Krause, S. Polymer chemistry: An introduction, 3rd edition (stevens, malcolm p.). *Journal of Chemical Education* **2000**, *77*, 35.
19. Odian, G. *Principles of polymerization*. 4th ed.; John Wiley & Sons: 2004; p 198-350.
20. Billmeyer, F.W. *Textbook of polymer science*. 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1984; p Chapter 1.
21. Su, W.-F. *Principles of polymer design and synthesis*. Springer Berlin Heidelberg: 2013; p 137-183.
22. Donoso, R.; Reina, J.; Giamberini, M.; De La Flor, S.; Ferrando, F.; Cerruti, P. Thermal and mechanical characterization of ema-tegdma mixtures for cosmetic applications. *Polymers* **2018**, *10*, 256.
23. Vazquez, B.; Levenfeld, B.; Roman, J.S. Role of amine activators on the curing parameters, properties and toxicity of acrylic bone cements. *Polymer International* **1998**, *46*, 241-250.
24. Vazquez, B.; Roman, J.S.; Deb, S.; Bonfield, W. Application of long chain amine activator in conventional acrylic bone cement. *Journal of Biomedical Materials Research* **1998**, *43*, 131-139.
25. Colley, C.S.; Grills, D.C.; Besley, N.A.; Jockusch, S.; Matousek, P.; Parker, A.W.; Towrie, M.; Turro, N.J.; Gill, P.M.W.; George, M.W. Probing the reactivity of photoinitiators for free radical polymerization: Time-resolved infrared spectroscopic study of benzoyl radicals. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14952-14958.
26. Jockusch, S.; Landis, M.S.; Freiermuth, B.; Turro, N.J. Photochemistry and photophysics of α -hydroxy ketones. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1619-1626.
27. Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N.J. Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6245-6260.
28. Agarwal, S. In situ monitoring of uv-curing kinetics of acrylate coatings by combined ultrasound reflectometry and near-infrared spectroscopy. Technische Universität, Darmstadt, 2011.
29. Jockusch, S.; Turro, N.J. Radical addition rate constants to acrylates and oxygen: α -hydroxy and α -amino radicals produced by photolysis of photoinitiators. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3921-3925.
30. Kolczak, U.; Rist, G.; Dietliker, K.; Wirz, J. Reaction mechanism of monoacyl- and bisacylphosphine oxide photoinitiators studied by 31p-, 13c-, and 1h-cidnp and esr. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 6477-6489.

31. Lalevéé, J.; Allonas, X.; Jradi, S.; Fouassier, J.-P. Role of the medium on the reactivity of cleavable photoinitiators in photopolymerization reactions. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1872-1879.
32. Sluggett, G.W.; McGarry, P.F.; Koptug, I.V.; Turro, N.J. Laser flash photolysis and time-resolved esr study of phosphinoyl radical structure and reactivity. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 7367-7372.
33. Paul, S. *Surface coatings: Science and technology*. 2nd ed.; Wiley: New York, 1996; p Chapter 8.
34. Urbanski, W.; Czerwinski, K.; Janicka, F.; Majewska, H.Z. *Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics*. Ellis Horwood Limited: New York, 1977; p 403-414.
35. Schildknecht, C.E. *Vinyl and related polymers*. John Wiley & Sons New York, 1959; p 179-255
36. Schwalm, R. *Uv coatings: Basics, recent developments and new applications*. Elsevier Science: 2006; p 160-178.
37. Chiantore, O.; Trossarelli, L.; Lazzari, M. Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. *Polymer* **2000**, *41*, 1657-1668.
38. Rietsch, F.; Daveloose, D.; Froelich, D. Glass transition temperature of ideal polymeric networks. *Polymer* **1976**, *17*, 859-863.
39. Stutz, H.; Illers, K.H.; Mertes, J. A generalized theory for the glass transition temperature of crosslinked and uncrosslinked polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1990**, *28*, 1483-1498.
40. Zosel, A. Mechanical behaviour of coating films. *Progress in Organic Coatings* **1980**, *8*, 47-79.
41. Drujon, X. Towards sustainable uv-curable coatings. Sartomer, Ed. 2016; p 17.
42. Z.W. Wicks Jr., F.N.J., S.P. Pappas, D.A. *Wicks organic coatings: Science and technology*. 3 ed.; John Wiley & Sons: New York, 2007; p 159.
43. Kutschera, M.; Sander, R.; Herrmann, P.; Weckenmann, U.; Poppe, A. *Scratch resistance of automobile clearcoats: Chemistry and characterization on the micro-and nanoscale*. 2006; Vol. 3, p 91-97.
44. Traxler, M., Ackermann, J., Juda, M., Hirsch, D. Polymethyl methacrylate (pmma). *Kunststoffe international. Carl Hanser Verlag, Munich* **2011**, *10*.
45. Flávia, G.; Yoshio, K.; Carmem, P.; W., S.J.; R., B.R. Influence of bisgma, tegdma, and bisema contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites. *European Journal of Oral Sciences* **2009**, *117*, 442-446.
46. Ali, U.; Julide, A.; Arife, D. Thermal and mechanical properties of microwave- and heat-cured poly(methyl methacrylate) used as

- dental base material. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *90*, 251-256.
47. Sideridou, I.D.; Achilias, D.S.; Karava, O. Reactivity of benzoyl peroxide/amine system as an initiator for the free radical polymerization of dental and orthopaedic dimethacrylate monomers: Effect of the amine and monomer chemical structure. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2072-2080.
 48. Keun, L.J.; Joo-Yeol, C.; Bum-Soon, L.; Yong-Keun, L.; L., S.R. Change of properties during storage of a udma/tegdma dental resin. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2004**, *68B*, 216-221.
 49. F. Ramírez; M. Félix; A. Romero; Guerrero., A. Mechanical properties of acrylic nails in the guitar playing. *Afinidad LXXII* 2015, pp 249-255.
 50. Kanerva, L.; Henriks-Eckerman, M.L.; Jolanki, R.; Estalander, T. Plastics/acrylics: Material safety data sheet need to be improved. *Clinics in Dermatology* **1997**, *15*, 533-546.
 51. Hemmer, W.; Focke, M.; Wantke, F.; Götz, M.; Jarisch, R. Allergic contact dermatitis to artificial fingernails prepared from uv light-cured acrylates. *Journal of the American Academy of Dermatology* **1996**, *35*, 377-380.
 52. Moossavi, M.; Scher, R.K. Nail care products. *Clinics in Dermatology* **2001**, *19*, 445-448.

Capítulo 2

Técnicas de análisis

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA SU APLICACIÓN EN EL SECTOR DE LA COSMÉTICA

Rubén Donoso Heras

2.1. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica analítica empleada para la determinación del contenido y la pureza de un compuesto químico, así como su estructura molecular. Esta técnica está basada en el principio de que los núcleos estudiados tienen espines cargados eléctricamente, y que los núcleos activos de la estructura tienen un distinto entorno electrónico. Al aplicar un campo magnético externo, se produce una transferencia de energía entre el nivel más bajo y un nivel energético superior. Esta transferencia de energía ocurre a una longitud de onda que corresponde a la zona de las radiofrecuencias y cuando el espín vuelve a su nivel inicial, se emite energía en la misma zona de radiofrecuencias. La señal emitida es medida y procesada para generar un espectro de RMN [1].

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los diferentes compuestos analizados fueron obtenidos empleando un espectrómetro Varian Mercury VX400 y un Varian NMR System 400 (Figura 2.1), con el fin de confirmar sus estructuras químicas. En todos los casos se empleó cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente. Las medidas de ^1H -RMN se realizaron a una frecuencia de 400 MHz, tiempo de espera entre pulsos (D1) de 1 s y 16 acumulaciones, para obtener medidas cuantitativas. Las medidas de ^{13}C -RMN se realizaron a una frecuencia de 100.6 MHz y se usaron un D1 de 0.5 s y 0.2 s de tiempo de adquisición. Para los dos núcleos se empleó el tetrametilsilano (TMS) como referencia.



Figura 2.1. Equipos de RMN utilizados para la determinación estructural.

2.2. INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

En la espectroscopia infrarroja, la radiación IR se hace incidir sobre una muestra, en este proceso algunas ondas son absorbidas y otras pasan a través de la muestra, obteniendo de esta manera un espectro de absorción y transmisión. El término transformada de Fourier indica que se requiere un proceso matemático (transformada de Fourier) para convertir los datos originales en el espectro FT-IR.

La absorbancia obtenida a partir de las señales del espectro FT-IR está relacionada con la concentración de los grupos funcionales de la muestra a través de la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot L$$

donde A es la absorbancia de la muestra a una cierta frecuencia, ε es el coeficiente de absorbitividad, C es la concentración de la muestra y L es el camino óptico que recorre la radiación IR. La espectroscopia de IR es una herramienta útil para identificar las señales correspondientes a los grupos reactivos involucrados en un proceso de curado que desaparece a medida que éste avanza, haciendo posible el seguimiento de la reacción [2].

En este trabajo, la espectroscopia IR se ha utilizado de manera cualitativa para comprobar si las pruebas realizadas sobre diferentes formulaciones preparadas de geles de curado UV, han dado lugar a una polimerización parcial respecto a los geles comerciales, tomados como referencia. Para ello, se ha tenido en cuenta la disminución o desaparición de las señales correspondientes a los dobles enlaces de los grupos acrilato y metacrilato (1640 cm^{-1} y 1665 cm^{-1} respectivamente) en las formulaciones preparadas.

Los espectros IR se registraron a temperatura ambiente con un espectrofotómetro JASCO FTIR 680 PLUS con una resolución de 4 cm^{-1} en el modo de absorbancia, Figura 2.2. Este dispositivo está equipado con un accesorio de reflexión total atenuado con control térmico y cristal de diamante (Golden Gate Heated Single Reflection Diamond ATR, Specac-Teknokroma).



Figura 2.2. Equipo de FT-IR utilizado.

2.3. CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑO (SEC).

Esta técnica representa uno de los métodos más importantes para la caracterización de polímeros. Las muestras se disuelven en un disolvente apropiado y la separación de los diferentes componentes tiene lugar en la columna (donde se coloca la fase estacionaria de una porosidad determinada), gracias al paso continuo de eluyente a través de la misma. El mecanismo de separación se basa en el tamaño de las moléculas de polímero en disolución. Por ello, las moléculas más pequeñas pasan más tiempo en los poros de la fase estacionaria y tardan más en eluirse que las moléculas más grandes, las cuales pasan menos tiempo en los poros y se eluyen antes. Como la mayoría de los componentes a separar no son visibles a simple vista, es necesario un detector que se acopla al final de la columna. A menudo, se utilizan detectores múltiples para obtener información adicional sobre la muestra de polímero [3].

Los análisis se llevaron a cabo con un equipo Agilent 1200 serie con las columnas en serie PLgel 3 μm MIXED-E, PLgel 5 μm MIXED-D y PLgel 20 μm MIXED-A, y equipado con un detector de índice de refracción Agilent 1100 series (Figura 2.3). Las curvas de calibración se realizaron con patrones de poliestireno de baja polidispersidad, con un rango de pesos moleculares desde 500 a 400000 Da. Se utilizó THF como eluyente con un flujo de 1.0 mL/min; las concentraciones de las muestras analizadas fueron de 5-10 mg/mL, y los volúmenes de inyección en la columna fueron de 100 μL . Con esta técnica es posible determinar los pesos moleculares promedio en

número y promedio en peso (\overline{M}_n y \overline{M}_w respectivamente, relativos al poliestireno) del PEMA y PMMA contenidos en las muestras, comparando el tiempo de retención de una disolución de cada polímero con el tiempo de retención de la disolución de los patrones. También se puede determinar la polidispersidad (\overline{D}); es decir, el cociente entre \overline{M}_w y \overline{M}_n que indica el grado de dispersión de los pesos moleculares del polímero. Además, esta técnica se ha utilizado de forma complementaria a otras para comprobar si las formulaciones de geles de curado UV preparadas se han polimerizado parcialmente tras diferentes pruebas realizadas, debido a los pesos moleculares promedio comparados con los geles comerciales de referencia.

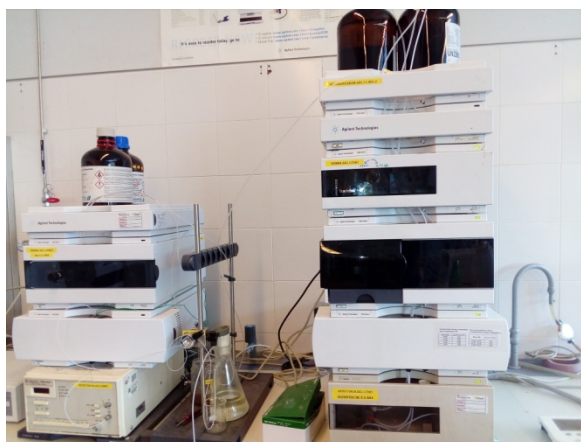


Figura 2.3. Equipo de SEC utilizado para la determinación del peso molecular de las muestras analizadas.

2.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Esta técnica es la más empleada en el estudio de las propiedades térmicas de polímeros, y se basa en la diferencia del flujo de calor entre una muestra y una referencia en función de la temperatura, mientras que la muestra se somete a un programa de temperatura controlada. Entre las aplicaciones más importantes del DSC deben mencionarse la determinación fácil y rápida de la temperatura de transición vítrea, de las temperaturas de

fusión y cristalización, de las entalpías de fusión, cristalización y curado, y de la determinación de pureza de una muestra [4].

En este trabajo, la técnica de DSC se ha utilizado principalmente para el estudio del proceso de curado térmico de las diferentes formulaciones comerciales y de las preparadas (mediante experimentos dinámicos e isotérmicos), así como para la determinación de la T_g de los materiales finales. Ambos experimentos dinámicos e isotérmicos se realizaron bajo un flujo de nitrógeno de 100 mL/min con un equipo DSC 3+ de Mettler-Toledo (Figura 2.4), utilizando cápsulas de aluminio para la preparación de las muestras de aproximadamente 5-10 mg de masa. El equipo fue calibrado (tanto en flujo de calor como en temperatura) con patrones de indio y cinc.

Para los experimentos dinámicos, el rango de temperatura utilizado fue entre -50°C o 30°C y 200°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, dependiendo del tipo del tipo de muestra que se analizara. Para los experimentos isotérmicos, la temperatura a la cual se realizaron la mayoría de experimentos fue 25°C , durante un tiempo total de 30, 60 o 90 minutos, dependiendo del tipo de muestra que se analizara.

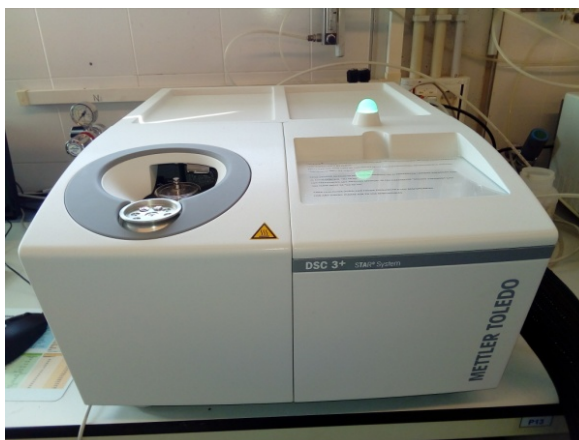


Figura 2.4. Equipo de DSC utilizado para el estudio del proceso de curado y de las propiedades térmicas de los materiales preparados.

2.5. FOTO-CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (foto-DSC).

Esta técnica permite medir la entalpía que desprende una muestra durante y después del proceso de curado, tras irradiarla con luz UV de una longitud de onda determinada, durante diferentes períodos de tiempo y bajo ciertas condiciones de temperatura.

En este trabajo, la técnica de foto-DSC se ha utilizado para la determinación de la entalpía del proceso de fotocurado (a 25°C y bajo un flujo de nitrógeno de 100 mL/min) tanto de los geles comerciales como de los preparados experimentalmente. Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo de DSC822 de Mettler-Toledo acoplado a una fuente de irradiación de luz UV LC5 Hamamatsu con una lámpara de Hg-Xe de doble haz que irradia simultáneamente tanto a la muestra como a la cápsula de referencia (Figura 2.5). El horno del equipo en este caso está cubierto con una tapa de cuarzo con dos ventanas para direccionar el haz de luz UV.

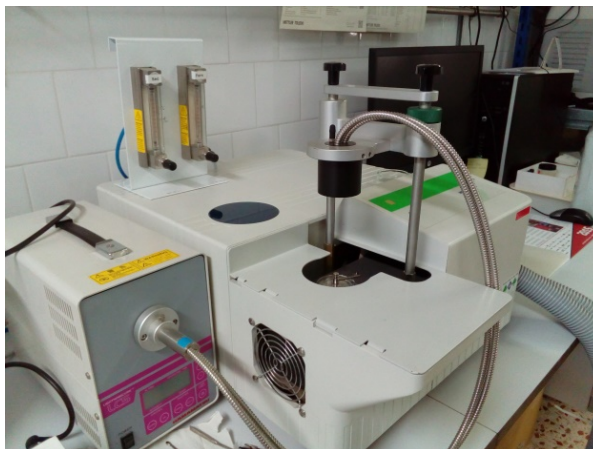


Figura 2.5. Equipo de foto-DSC utilizado para el estudio del proceso de fotocurado de los geles de curado UV.

2.6. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

Esta técnica permite medir la variación de masa en función de la temperatura o del tiempo de una muestra sometida a un programa de temperatura y atmósfera controlada, gracias a una termobalanza situada en el interior del equipo. Los análisis se llevan a cabo mientras fluye un gas de purga que crea una atmósfera que puede ser inerte, oxidante o reductora [5].

En este trabajo, la técnica de TGA se ha utilizado para el análisis de la degradación térmica de todos los materiales curados, y así comprobar su estabilidad térmica. Para ello, se utilizó un equipo TGA/SDTA 851e de Mettler Toledo (Figura 2.6), con un rango de temperatura comprendido entre 30°C y 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y bajo un flujo de nitrógeno de 100 mL/min, utilizando aproximadamente 10 mg de muestra. A partir del análisis termogravimétrico, se puede obtener la temperatura de degradación inicial (correspondiente al 5% de pérdida de masa), lo que indica el límite de estabilidad del material. Además, se puede obtener la temperatura de la velocidad máxima de pérdida de peso y el residuo a alta temperatura.



Figura 2.6. Equipo de TGA utilizado para el análisis de estabilidad térmica de todos los materiales curados.

2.7. ANÁLISIS TERMODINAMOMECÁNICO (DMTA).

El fundamento de esta técnica se basa en la aplicación de una pequeña fuerza cíclica a una muestra, y medir posteriormente la respuesta del material a esa fuerza aplicada. En otras palabras, esta técnica estudia la naturaleza viscoelástica de un material aplicando una tensión oscilatoria con una frecuencia fija a la muestra y controlando su respuesta en función de la temperatura. La técnica de DMTA se utiliza tanto para estudiar procesos de relajación de las cadenas de polímeros como para determinar propiedades mecánicas en función del tiempo y la temperatura. Asimismo, se puede calcular el módulo complejo (E^*) y el factor de pérdida ($\tan \delta$). El módulo contiene contribuciones reales e imaginarias ($E^* = E' + i E''$). En cuanto a la parte real (E'), es la medida de la respuesta elástica del material, mientras que la parte imaginaria (E''), es la respuesta viscosa. El máximo obtenido en la curva $\tan \delta$ es aceptada para la determinación de la T_g de un material a una determinada frecuencia de ensayo [6].

El módulo de Young (E) también puede ser calculado por DMTA. Utilizando la mordaza de flexión a tres puntos (3-point bending), es posible obtener el módulo de Young en una prueba de flexión a una determinada temperatura. El módulo de elasticidad se calcula utilizando la pendiente de la curva de deformación de carga de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot t^3}$$

donde E es el módulo de elasticidad de la muestra (MPa); L es la longitud del soporte de la probeta (mm), m es la pendiente de la curva de deflexión de carga (N/mm), y b y t son las dimensiones (mm) del ancho y del espesor de la muestra, respectivamente.

Para este trabajo se utilizó un equipo DMA Q800 de TA Instruments (Figura 2.7). Las muestras se prepararon en un molde de silicona en condiciones isotérmicas de curado para obtener probetas prismáticas rectangulares con una dimensiones aproximadas de 35 mm de longitud, 7.3 mm de ancho y 1.5 mm de espesor. La mordaza de 3-point bending (con un soporte de 15 mm de longitud) se utilizó para operar en modo dinámico desde 30°C o -50°C hasta 160°C con una velocidad de calentamiento de

3°C/min, a una frecuencia de 1 Hz y una amplitud de oscilación de 10 μm . La T_g se determinó como el máximo de $\tan \delta$. El módulo de Young se determinó bajo un ensayo de flexión con la misma mordaza, a 30°C y aplicando una rampa de fuerza con una velocidad de aplicación de carga constante de 1N/min desde 0.01 N hasta 3 N.



Figura 2.7. Equipo de DMA (izquierda) utilizado para la determinación de T_g y E de los materiales curados, y la mordaza empleada (derecha).

2.8. REOLOGÍA.

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales. Todos los materiales pueden fluir, aunque depende del tiempo de observación. En el caso de los polímeros, en tiempos de procesamiento muy cortos pueden comportarse como un sólido, mientras que en largos tiempos de procesamiento el material puede comportarse como un fluido. Esta naturaleza dual (fluido-sólido) se conoce como comportamiento viscoelástico. La viscosidad es una de las propiedades de flujo más importantes que se miden en reología, y se define como la resistencia ejerce un material a fluir. Puede definirse como la relación entre el esfuerzo

cortante impuesto sobre el material y la velocidad de cizalla. De este modo, las medidas reológicas se basan en el control de la tensión generada en la muestra como respuesta a la aplicación de una fuerza de cizalla oscilante [7].

Para este trabajo, se ha utilizado esta técnica para la determinación de la viscosidad de las diferentes formulaciones de geles de curado UV preparadas, utilizando para ello un reómetro AR-G2 de TA Instruments (Figura 2.8). El perfil reológico de cada gel se ha determinado mediante ensayos de flujo estacionario (steady step flow), donde se mide la viscosidad dinámica ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) en función de la velocidad de cizalla aplicada (s^{-1}) desde 0.1 s^{-1} hasta 100 s^{-1} como intervalo seleccionado, a una temperatura constante de 30°C . De este modo, se puede observar como fluye el material durante todo el intervalo aplicado, o también calcular un valor de viscosidad constante si la viscosidad no varía en función de la velocidad de cizalla aplicada.



Figura 2.8. Reómetro y configuración plato-plato utilizados para la determinación de la viscosidad de los geles de curado UV.

2.9. MICROINDENTACIÓN VICKERS.

Los ensayos de microindentación determinan la resistencia del material a ser penetrado. Consisten en hacer penetrar en las muestras pulidas un indentador de diamante bajo la acción de una carga estática durante un tiempo determinado (entre 10 y 15 s), y medir posteriormente la superficie de la huella resultante tras retirar la carga. Es especialmente útil para muestras de pequeño espesor (como recubrimientos) o bien de pequeñas dimensiones que requieren fuerzas de penetración inferiores a 9.8 N [8]. En el caso específico de microdureza Vickers, el indentador es una pirámide de base cuadrada. Una vez realizada la huella, la dureza del material se puede obtener midiendo la longitud de las dos diagonales (d_1 y d_2) y obteniendo la longitud media d . El valor de microdureza Vickers (HV) se ha obtenido a partir de la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{1.8544 \cdot F}{d^2}$$

donde F es la carga aplicada por el indentador en Kgf y d es la media aritmética de la longitud de las dos diagonales (mm), medida en la huella que ha dejado el indentador en la superficie de la probeta tras retirar la carga aplicada.

La determinación del valor de microdureza para cada uno de los materiales curados se realizó de acuerdo a la norma ASTM E384-16, utilizando un Microdurómetro Wilson Wolpert 401 MVA con un indentador MicroVickers de peso variable entre 10 gf y 25 gf, dependiendo de la muestra ensayada. Para obtener el valor final, se realizaron 25 indentaciones en cada muestra por triplicado. El posterior cálculo estadístico con un 95% de confianza fue llevado a cabo para determinar los límites superior e inferior.



Figura 2.9. Equipo de microdureza utilizado para la determinación de la microdureza Vickers de los materiales curados.

2.10. PRUEBAS DE ENVEJECIMIENTO.

Las pruebas de envejecimiento se han llevado a cabo sobre materiales curados con el objetivo de comprobar si las condiciones de envejecimiento seleccionadas han afectado o no a la resiliencia de los materiales, evaluada posteriormente con pruebas de impacto. Las muestras se ensayaron en el interior de una cámara CLIMACELL con control de temperatura y humedad (Figura 2.10). Un conjunto de tubos fluorescentes de vapor-mercurio fue acoplado a la cámara, con el objetivo de emitir radiación UV-visible (de 365 nm de longitud de onda), sobre probetas rectangulares de 25 mm de longitud, 12 mm de ancho y 2.3 mm de espesor, curadas en condiciones isotérmicas. La distancia entre la lámpara y las muestras se ajustó a 10 cm. Las condiciones de envejecimiento acelerado seleccionadas fueron 25°C como temperatura constante, 90% de humedad relativa y la lámpara UV se mantuvo encendida durante un tiempo total de una semana.



Figura 2.10. Cámara empleada para ensayar las condiciones de envejecimiento acelerado (izquierda). Muestras pre- y post-envejecidas utilizadas para realizar las pruebas de impacto (derecha).

2.11. PRUEBAS DE IMPACTO (CONFIGURACIÓN IZOD).

Como se ha comentado en el anterior punto del presente trabajo, las pruebas de impacto se han realizado sobre muestras que han sufrido o no un proceso de envejecimiento acelerado. Las pruebas de impacto están diseñadas para medir la resistencia a la fractura de un material sobre el que se le ha aplicado una fuerza repentina como ocurre en una colisión o en la caída libre de un objeto. El ensayo mide la energía absorbida por la muestra previa a la fractura. Los ensayos Izod son utilizados principalmente para evaluar la tenacidad o la resistencia de los materiales, llegando a ser considerado como un procedimiento estándar para comparar las resistencias al impacto de los plásticos [9]. Las pruebas de Izod consisten en golpear una probeta sujeta al final de un péndulo, el cual tiene un ángulo de inclinación determinado con respecto a la muestra que se va a fracturar. Desde ese ángulo, se suelta el péndulo para que impacte con la muestra.

De acuerdo con la norma ASTM D 4508-05, las pruebas de impacto de los materiales curados (pre- y post-envejecidos) se llevaron a cabo a temperatura ambiente mediante un equipo de impacto Zwick 5110 (Figura 2.11). La resistencia al impacto o resiliencia (IS) se calculó como la energía absorbida por la muestra hasta el momento de la fractura mediante la siguiente ecuación:

$$IS = \frac{E - E_0}{S}$$

donde E y E_0 son la pérdida de energía del péndulo con y sin la muestra respectivamente, y S es la superficie transversal de las muestras impactadas. Para cada material curado, 8 medidas de muestras pre- y post-envejecidas se realizaron y los resultados fueron promediados con un intervalo de confianza del 95%.



Figura 2.11. Equipo utilizado para determinar la resistencia al impacto de los materiales curados.

2.12. VALORACIÓN CULOMBIMÉTRICA DE KARL FISCHER.

Esta técnica analítica se ha utilizado para cuantificar la cantidad de agua presente en las formulaciones comerciales de los geles de curado UV. El método de determinación culombimétrica de Karl Fischer (Figura 2.12) es útil para detectar trazas de humedad del orden de 10 μg a 10 mg. La determinación de agua se realiza a través de una reacción electroquímica (redox) que tiene lugar en el compartimento principal de la celda de valoración.

Esta celda de valoración consta normalmente de un compartimento anódico y de otro catódico, separados entre sí por un diafragma. Cada compartimento tiene un electrodo de platino, que conduce la corriente a través de la celda. La celda contiene una disolución valorante (reactivo de Karl Fischer), además de la disolución de la muestra a analizar. El reactivo de Karl Fischer es un tipo de disolución estándar de iodo para la determinación de agua. Este reactivo está constituido por I_2 , una base (imidazol o piridina) y SO_2 , disueltos en metanol anhidro.

El electrodo de platino del ánodo genera iodo cuando se proporciona una corriente eléctrica constante al circuito. La reacción redox que tiene lugar es la reducción del iodo a ion yoduro, y la oxidación del SO_2 a un complejo formado de ion sulfato. La reacción se produce sólo si existe presencia de agua en el medio, de forma que se consume un mol de I_2 por cada mol de H_2O presente en la disolución. Cuando se ha consumido toda el agua, se produce un exceso de iodo que normalmente se detecta de manera potenciométrica, lo que indica el punto final de la valoración. La cantidad de corriente necesaria para generar el I_2 puede utilizarse para calcular la cantidad de agua en la muestra original [10].

Para este trabajo se ha determinado la cantidad de agua sin diluir las muestras, directamente introduciendo una gota de cada gel en el compartimento con los dos electrodos. Para cada muestra de gel de curado UV, se ha determinado la cantidad de agua tras cinco ensayos realizados. La masa de cada gota ensayada está comprendida entre 11 y 12 mg.



Figura 2.12. Titulador Karl Fischer.

2.13. REFERENCIAS.

1. Balci, M. *Basic ^1H and ^{13}C -NMR spectroscopy*. First ed.; Elsevier Science: Ankara, Turkey, 2005; p 9-133.
2. Griffiths, P.R.; Haseth, J.A.d.; Winefordner, J.D. *Fourier transform infrared spectroscopy*. Second ed.; John Wiley & Sons, Inc.: 2007; p Chapter 9.
3. Podzimek, S. *Light scattering, size exclusion chromatography and asymmetric flow field flow fractionation: Powerful tools for the characterization of polymers, proteins and nanoparticles*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2011; p Chapter 3.
4. Menczel, J.D.; Prime, R.B.; Gallagher, P.K. *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc.: 2009; p Chapter 2.
5. Earnest, C.M. *Compositional analysis by thermogravimetry*. ASTM: Philadelphia, USA, 1988; p 59-134.
6. Chartoff, R.P.; Menczel, J.D.; Dillman, S.H. *Thermal analysis of polymers*. John Wiley & Sons: Hoboken, USA, 2008; p Chapter 3.
7. Malkin, A.Y.; Isayev, A.I. *Rheology. Concepts, methods, and applications*. ChemTec Publishing: Toronto, USA, 2011; p Chapter 2.
8. Brown, R. *Handbook of polymer testing-short-term mechanical tests*. Rapra Technology: Crewe, UK, 2002; p Chapter 5.
9. Brown, R. *Handbook of polymer testing-short-term mechanical tests*. Rapra Technology: Crewe, UK, 2002; p Chapter 10.
10. Benković, E.T.; Kreft, S.; Turk, E. Simple modification of karl-fischer titration method for determination of water content in colored samples. *Journal of Analytical Methods in Chemistry* **2012**, 379724, 1-6.




UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA SU APLICACIÓN EN EL SECTOR DE LA COSMÉTICA

Rubén Donoso Heras

Article

Thermal and Mechanical Characterization of EMA-TEGDMA Mixtures for Cosmetic Applications

Ruben Donoso ^{1,2}, Jose Antonio Reina ^{1,*}, Marta Giamberini ^{2,*}, Silvia De La Flor ³ ,
Francesc Ferrando ³  and Pierfrancesco Cerruti ⁴ 

¹ Department of Analytical and Organic Chemistry (DQAQO), Universitat Rovira i Virgili, C/Marcel·lí Domingo, 1, 43007 Tarragona, Spain; ruben.donoso@estudiants.urv.cat

² Department of Chemical Engineering (DEQ), Universitat Rovira i Virgili, Av. Països Catalans, 26, 43007 Tarragona, Spain

³ Department of Mechanical Engineering (DEM), University Rovira i Virgili, Av. Països Catalans, 26, 43007 Tarragona, Spain; silvia.delafior@urv.cat (S.D.L.F.); f.ferrando@urv.cat (F.F.)

⁴ Institute for Polymers, Composites and Biomaterials (IPCB-CNR), Via Campi Flegrei, 34, 80078 Pozzuoli (NA), Italy; pierfrancesco.cerruti@ipcb.cnr.it

* Correspondence: joseantonio.reina@urv.cat (J.A.R.); marta.giamberini@urv.cat (M.G.); Tel.: +34-977-559768 (J.A.R.); +34-977-558174 (M.G.)

Received: 17 January 2018; Accepted: 26 February 2018; Published: 1 March 2018

Abstract: Mixtures of methacrylic polymers are the most common materials for making composites to be used as resins for dental and cosmetic applications. Some of these mixtures are composed by poly(ethyl methacrylate) (PEMA) and poly(methyl methacrylate) (PMMA), which constitute a solid component to be mixed with a liquid component made out of methacrylate monomers. The reaction between the thermal initiator benzoyl peroxyde (BPO) present in the solid component and the activator of the polymerization process, *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine (DMT) present in the liquid component, gives rise to thermoset materials. In the present study, different liquid formulations composed by a mixture of two methacrylic monomers, ethyl methacrylate (EMA) and triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) for cosmetic applications, were prepared and characterized, using a commercial powder (POW) composed by PEMA and PMMA. With the aim of improving workability during final application of the material, it was necessary to slow down the polymerization rate of liquid formulations. Their thermal behavior was investigated by differential scanning calorimetric (DSC) in order to check the polymerization rate. Thermal stability of final materials was determined by thermogravimetric analysis (TGA). Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), microindentation hardness and impact tests were performed on final materials, to assess their performance with respect to standard formulation. The combination of thermal and mechanical properties allows choosing which formulations could be suitable for use in cosmetics.

Keywords: methacrylate monomers; cosmetics; polymerization rate; thermal properties characterization; mechanical properties characterization

1. Introduction

Acrylic and methacrylic monomers are known to be among the most reactive monomers which polymerize by a free-radical mechanism. The availability of a large group of monomeric materials offers the possibility of preparing materials with a wide range of physical properties adaptable to the requirements of many different applications. This feature, together with the remarkable chemical, optical and mechanical properties of the polymers obtained, explains the great commercial success for the resins of acrylic and methacrylic monomers based on thermal or photochemical curing processes [1,2].

Polymers based on acrylic and methacrylic esters are widely used in the formulation of varnishes, paints, adhesives, coatings or composites [3]. Colored products of great beauty can be produced by the incorporation of dyes and pigments into the mixture [4]. Among the properties that make acrylic and methacrylic polymers very important are their mechanical strength, optical properties and extremely good resistance to weathering. Methacrylate polymers, mainly represented by PMMA, have been produced industrially since 1930. The total acrylic glass market in Europe is about 53,000 tons per year. Over 50% of this amount is used for additional processes of the creation of acrylic glasses and molded PMMA components. The remaining quantity is distributed as paints, adhesives, additives, etc. [1,5]

Other methacrylic polymers such as PEMA are produced in lower amounts, and have been used mainly in cosmetics and dental resins. In fact, PEMA could replace PMMA in many of these applications. Due to the fact that PMMA cannot be directly molded into a dental formula by thermal treatment, it is mixed with PEMA as a powder component and a liquid mixture composed by methacrylate monomers to make a processable material. During polymerization process of the mixture of liquid and powder components, the molded material is cured to get the final product [6–9].

In the case of the cosmetic industry, the use of acrylic resins has been increasing in recent decades. These resins are mainly composed of polymers, oligomers, monomers, inorganic or organic pigments and also polymerization initiators (thermal or photochemical) [10]. In some cases, these resins are formed by two components (one liquid and the other solid in powder form), which are mixed at the time of application, getting a thermoset material. Originally, methyl methacrylate (MMA) was used; nevertheless, it is a strong sensitizer and can cause allergic dermatitis [11–13]. This fact led to the use of a mixture of reactive PMMA and PEMA as a powder component, instead of MMA [14].

In the present study, different liquid formulations for cosmetic applications were prepared and characterized. They were cured using the same powder component, constituted by PEMA, PMMA, and BPO, which acts as a thermal initiator [15,16]. The studied liquid formulations are mainly composed by a monofunctional monomer (EMA) and a difunctional monomer (TEGDMA). Their structures are shown in Figure 1.

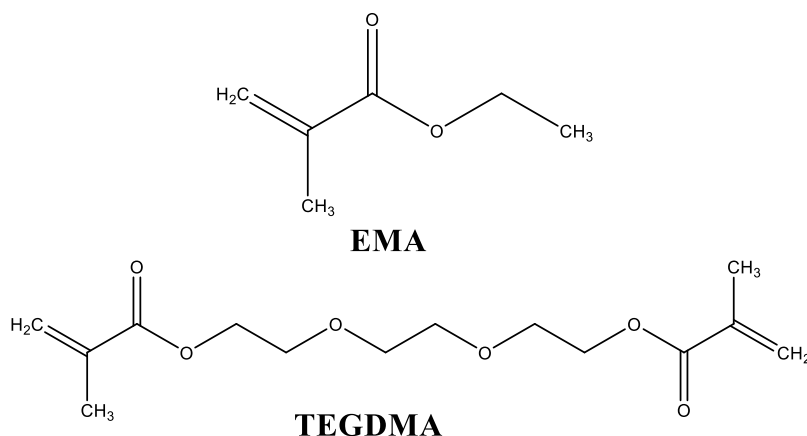


Figure 1. Structures of the main components of liquid formulations. EMA: ethyl methacrylate; TEGDMA: triethylene glycol dimethacrylate.

In addition, liquid formulations also contain an activator of the polymerization process, which is DMT. By mixing these two components at room temperature, the activator reacts with the thermal initiator, generating free radicals (Figure 2) [16,17].

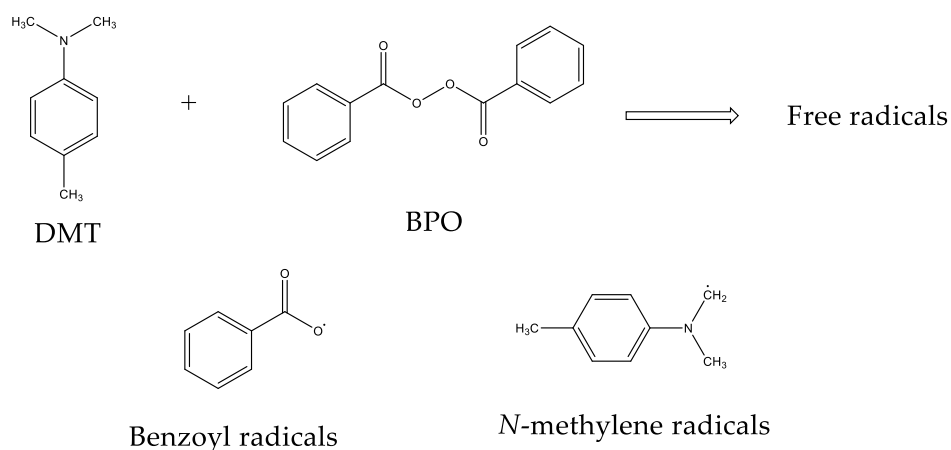


Figure 2. Free radicals generated during the initiation of polymerization process. DMT: *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine; BPO: benzoyl peroxide.

These radicals react with the double bonds of methacrylate groups of each monomer present in liquid formulations, giving rise to a random polymerization with more EMA and TEGDMA molecules, and finally lead to a crosslinked network (Figure 3). This final material may present different crosslinking degrees according to the monomer composition in the liquid formulation [17,18].

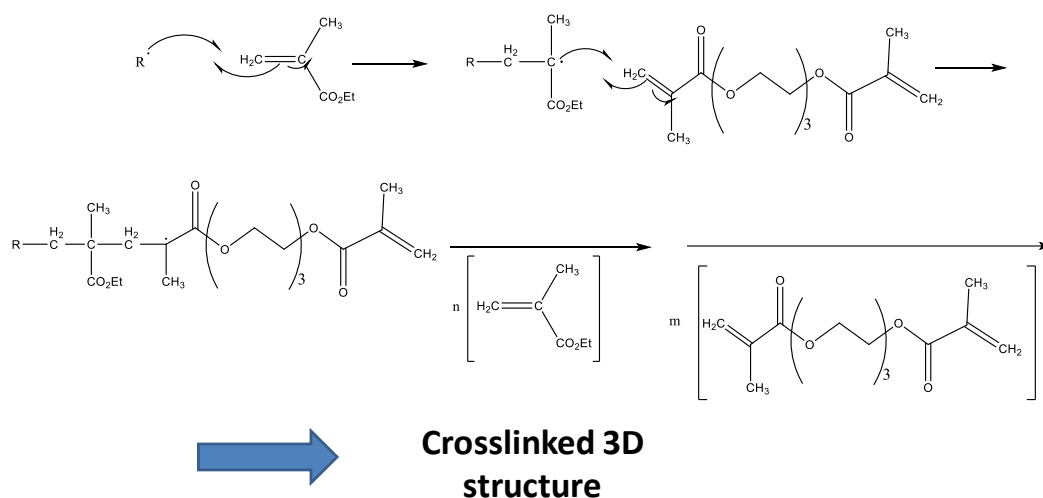


Figure 3. Scheme of the random polymerization process.

The objective of this study is to improve the workability during the curing process of the final material for cosmetic applications; that is, slowing down the curing process without significantly altering the performances of the final material. As a matter of fact, the commercial product needs to be manually shaped during its application while curing; therefore, the time required for application should be conveniently adjusted. For this reason, first we determined the effect of different amounts of EMA, TEGDMA and DMT on the polymerization rate of experimental liquid formulations. A commercial liquid formulation was taken as the reference system, which was first reproduced. Polymerization rate of liquid formulations was investigated by thermal analysis and we found that it can be properly varied by changing the EMA/TEGDMA ratio. Afterwards, we analyzed the resulting materials by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), microindentation hardness and impact tests. Results showed that the mechanical properties of materials obtained from slowed-down formulations did not change

significantly. The combination of thermal curing rate and resulting mechanical properties was proposed as a criterion to choose which liquid formulations could be suitable for use in cosmetics.

2. Experimental Section

2.1. Materials

The materials used in this research were prepared from the compounds listed as follows: EMA was supplied by Merck (Darmstad, Germany), TEGDMA was supplied by Esschem Europe (Seaham, UK), DMT and 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone (B-3, which acts as a UV filter, to prevent yellowing of the final material) were supplied by Sigma-Aldrich (Darmstad, Germany), BPO was supplied by Fluka (Darmstad, Germany) and porcelain powder (POW), which contains a mixture of polymethyl methacrylate (in a range of 5–15%), polyethyl methacrylate (in a range of 85–95%), inorganic pigments and BPO (in a range of 0.5–1%), was supplied by the company Laboratorios Bel Cosmetic S.L. (Barcelona, Spain). All of them were used as received, without further purification. Liquid formulations were magnetically blended at room temperature for two hours, and were stored without any exposure to light. Table 1 shows the different liquid formulations prepared and their compositions in mass %.

Table 1. Liquid formulations prepared and their composition in mass %.

Formulation	EMA	TEGDMA	DMT	B-3
A	83.5	15	1	0.50
B	88.5	10	1	0.50
C	93.5	5	1	0.50
D	83.63	15.13	0.75	0.50
E	88.63	10.13	0.75	0.50
F	93.63	5.13	0.75	0.50
G	83.75	15.25	0.50	0.50
H	88.75	10.25	0.50	0.50
I	93.75	5.25	0.50	0.50

2.2. Experimental Procedures

2.2.1. Procedure for Checking the Curing Process for Liquid Formulations

- In a vial, about 200 mg of a liquid formulation + about 2 mg of BPO were weighted and quickly dissolved at room temperature;
- When the solution was complete, the curing process started, so this vial needed to be kept in an ice/salt bath at $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ in order to stop this polymerization process;
- While the DSC device was equilibrated at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, a sample of the solution was prepared in the crucible in order to introduce it quickly into the DSC oven;
- Finally, after sample introduction into the DSC oven, it was equilibrated at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a few minutes more and then a dynamic experiment was performed up to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, in order to check the curing process of the liquid mixture.

2.2.2. Procedure for Preparing Samples of Final Materials for Mechanical Testing

- In a vial, around 10 mL of each liquid formulation was dropped with around 6 g of POW;
- This mixture was stirred quickly at room temperature with a glass bar;
- When the solution achieved the dough state, the mixture was poured over the silicone mold in order to fill it completely;
- The mixture was kept at room temperature overnight in the silicone mold in order to complete the curing process of the materials.

2.3. Measurement Techniques

The thermal curing process of each formulation was studied by differential scanning calorimetric (DSC) technique. Both dynamic and isothermal DSC experiments were run under nitrogen flow (100 mL/min) with a Mettler Toledo (Greifensee, Switzerland) DSC-822e instrument. For dynamic experiments, the temperature range was between -50 and 200 °C, at a heating rate of 10 °C/min. For isothermal experiments, the temperature was 25 °C during a total time of 90 min. Each experiment was analyzed three times with standard crucibles in a mass range between 5 and 10 mg.

Thermal stability of the cured materials was checked with a Mettler Toledo (Greifensee, Switzerland) TGA/SDTA851e/LF/1100 device, in the temperature range between 30 and 600 °C, at a heating rate of 10 °C/min using around 10 mg of sample in a nitrogen atmosphere (100 mL/min). The percentage assumed as starting of material degradation was 5% of mass loss.

Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) were carried out with a TA instruments (New Castle, DE, USA) DMA Q800 analyzer. Samples were prepared in a silicon mold as explained above to obtain prismatic rectangular samples of about 35 mm (length) \times 7.3 mm (width) \times 1.5 mm (thickness). Three point bending clamp (15 mm span length) was used to operate dynamically at 3 °C/min from 30 to 160 °C at a frequency of 1 Hz and an oscillation amplitude of 10 μ m. T_g was determined as the maximum of $\tan \delta$.

Young's modulus (E) was determined under flexural conditions at 35 °C, with the same clamp and geometry samples, applying a force ramp at constant load rate of 3 N/min, from 0.001 to 3 N. E was calculated using the slope of the load deflection curve in accordance with the following Equation (1):

$$E = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot t^3} \quad (1)$$

where E is the elastic modulus of the sample (MPa), L is the support span (mm), b and t are the width and the thickness of test sample (mm) and m is the gradient of the slope for the load deflection curve ($\Delta F/\Delta L$, N/mm). Three samples of each material were analyzed and the results were averaged.

Microindentation hardness was measured with a Wilson Wolpert (Aachen, Germany) 401MAV device with a micro-Vickers indenter following the ASTM E384-16 standard procedure. 25 or 10 g load was applied depending on the tested sample. In order to obtain the microindentation hardness, 15 – 20 micro-Vickers indentations were performed on each specimen (three specimens per formulation were analyzed). A statistical calculation with a 95% confidence level was then carried out to determine the upper and lower limits. The Vickers hardness number (HV) was calculated from the following Equation (2):

$$HV = \frac{1.8544 \cdot F}{d^2} \quad (2)$$

where F is the load applied to the indenter in kgf and d is the arithmetic mean of the length of the two diagonals of the surface area of the indentation measured after load removal in mm.

Aging tests were carried out into a CLIMACELL (Munich, Germany) chamber with temperature and humidity control. A set of mercury-vapor fluorescent tubes was also coupled to the chamber, in order to emit UV-Visible irradiation (around 365 nm); using rectangular samples about 25 mm (length) \times 12 mm (width) \times 2.3 mm (thickness), cured in the same way as described in Section 2.2.2. The distance between the lamp and the samples was adjusted to 10 cm. The selected aging conditions were 25 °C as a constant temperature, 90% of relative humidity and the lamp was switched on for a total time of one week. According to ASTM D 4508-05, impact tests on pre-aged and post-aged samples were performed at room temperature by means of a Zwick 5110 impact tester (Kennesaw, GA, USA). The impact strength (IS) was calculated from the energy absorbed by the sample upon fracture as Equation (3):

$$IS = \frac{E - E_0}{S} \quad (3)$$

where E and E_0 are the energy loss of the pendulum with and without sample respectively, and S is the cross-section of the samples. For each material, 8 determinations for pre-aged and post-aged samples were made and the results were averaged with a confidence level of 95%.

3. Results and Discussion

3.1. Dynamic DSC Study of the Thermal Curing Process for Liquid Formulations:

In order to understand and improve the behavior of this kind of system to be used for cosmetic applications, we chose a commercial formulation as a reference system. Therefore, first we tried to reproduce the composition of the commercial formulation. In this way, we could establish the reference composition to be modified and prepare fresh samples for our analyses, the behavior of which was not altered by storage conditions and time. Afterwards, we decided to improve the curing behavior by properly varying the proportion of the two employed monomers (EMA and TEGDMA) and the activator of the polymerization process (DMT).

To check the thermal behavior of the two methacrylate monomers present in the commercial formulation, we performed the procedure described in Section 2.2.1 for commercial liquid formulation. The same procedure was applied to formulation A; that is, to the formulation that was reproduced with the same composition of commercial formulation. Figure 4 shows the dynamic DSC curves for curing process of commercial and A formulations. In these curves, two exothermic peaks can be clearly observed, which correspond to the curing process of the two monomers present in the formulation (EMA + TEGDMA). The endothermic peak observed between 75 and 100 °C correspond to the partial evaporation of the monomer EMA.

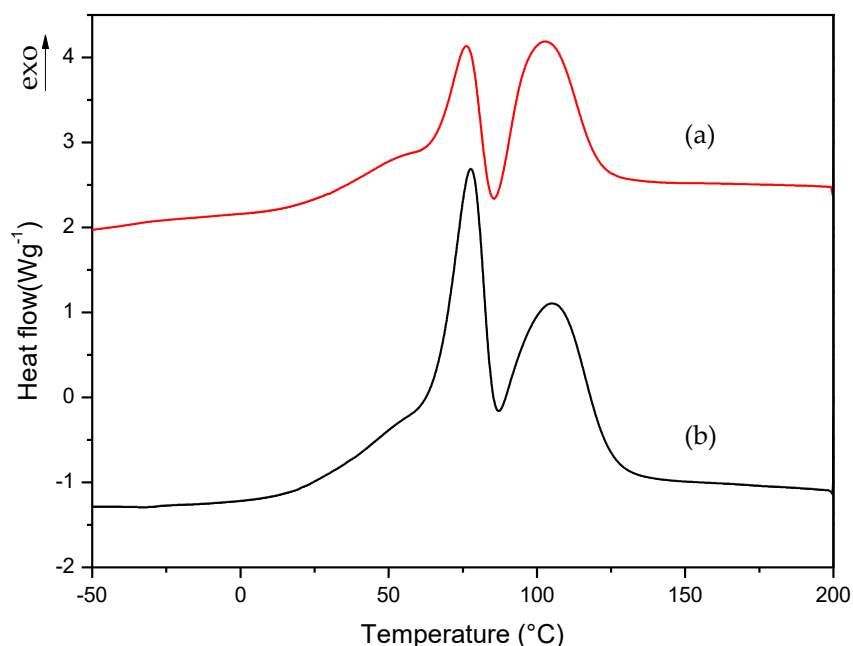


Figure 4. Dynamic DSC curves for curing process of (a) commercial and (b) A formulations.

To slow down the curing process of liquid formulations, it was necessary to know which monomer had the slowest polymerization rate in order to select how the monomers' amount could be properly varied to improve the workability of commercial formulation. For this reason, we prepared two additional formulations which contained each monomer separately; i.e., EMA formulation: 98.5% EMA, 1% DMT, 0.5% B-3; TEGDMA formulation: 98.5% TEGDMA, 1% DMT, 0.5% B-3. The curing process of these new formulations was studied with the same procedure described in Section 2.2.1. In this way, we could determine which monomer corresponds to each of the exothermic peaks observed in

Figure 4 curves. In the case of TEGDMA formulation the rate of polymerization was so high that it was impossible to observe any peak in the dynamic DSC curve. Figure 5 shows the curing process for commercial, A and EMA formulations.

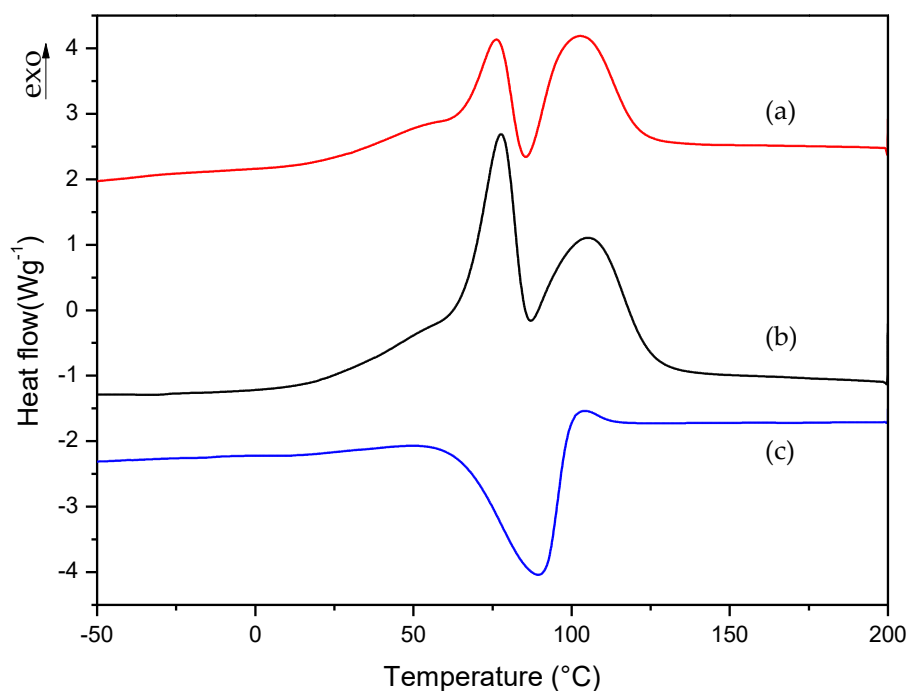


Figure 5. Dynamic DSC curves for curing process of (a) commercial, (b) A and (c) EMA formulations.

In the dynamic DSC curve for EMA formulation, a small exothermic peak could be observed, which seems to correspond to the curing process of EMA monomer. In this case, EMA evaporation was more evident due to the lower boiling point of this monomer (about 120 °C) with respect to TEGDMA (higher than 200 °C). However, as can be observed in Figure 5b, the mixture of EMA and TEGDMA exhibits two exothermic peaks; this is due to the different amounts of monomers (83.5% and 15%, respectively) as well as to the high reactivity of TEGDMA, which contributes to increase polymerization rate and the viscosity of the reacting mixture. From the comparison of the above curves, one can guess that EMA has the slowest polymerization rate. Therefore, for slowing down the curing process of commercial formulation, B and C formulations were prepared by increasing EMA amount respect to TEGDMA. The DMT amount was also reduced in D, E, F, and G, H, I formulations in order to check if the curing process could be further slowed down on decreasing the amount of activator in the mixture (see Table 1). The change in the polymerization rate of formulations from A to I was checked by isothermal DSC studies.

3.2. Isothermal DSC Study of the Thermal Curing Process for Liquid Formulations

For these experiments, the samples preparation was similar to the procedure described in Section 2.2.1, but in this case a slightly different DSC method was used: after equilibrating the DSC at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, the second step was a dynamic scan from -50 to $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, followed by an isothermal step during 60 min (for commercial, A, B, D, E and G formulations), and during 90 min for C, F, H and I formulations; that is, for the formulations with the slowest polymerization rate observed during the develop of experiments. Table 2 shows the polymerization and residual heat generated in each isothermal process. It should be underlined that the polymerization enthalpies reported just represent an estimation, since the reaction occurs very fast and, despite careful preparation conditions, starts during mixing of components and before sample insertion into the DSC cell: actually,

the faster the reaction, the more amount of heat could not be determined by DSC. The residual heat was determined from a second dynamic scan from 25 to 200 °C at a heating rate of 10 °C/min after each experiment. In addition, the time corresponding to 95% of the polymerization degree is also displayed for each isothermal process (t at α_{95}).

First, we checked the isothermal process of commercial and A formulations, which isothermal DSC curves are shown in Figure 6. Figures 7–9 show the isothermal DSC curves comparison of formulations from A to I. Polymerization heat, residual heat and t at α_{95} of these samples are displayed in Table 2.

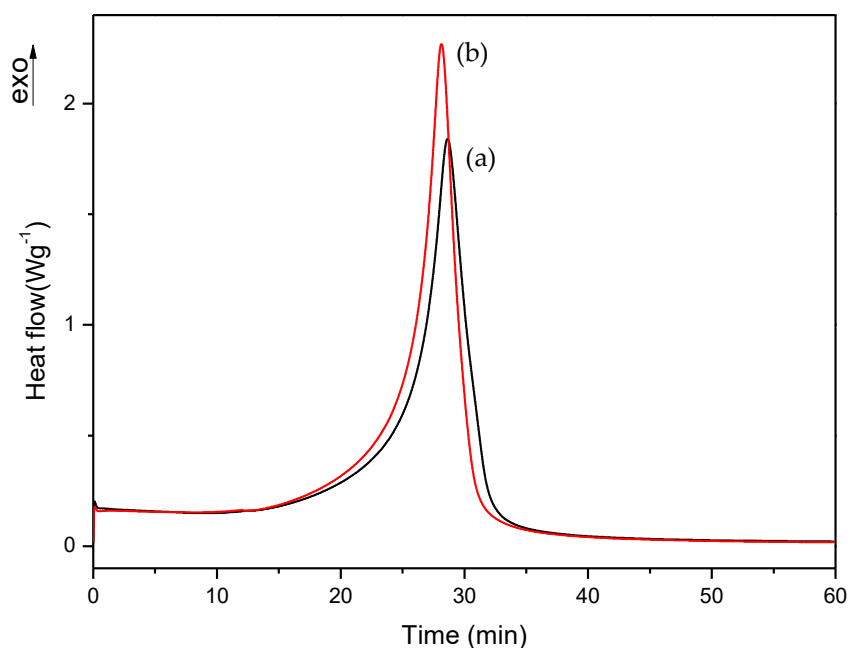


Figure 6. Isothermal DSC curves for (a) commercial and (b) A formulations.

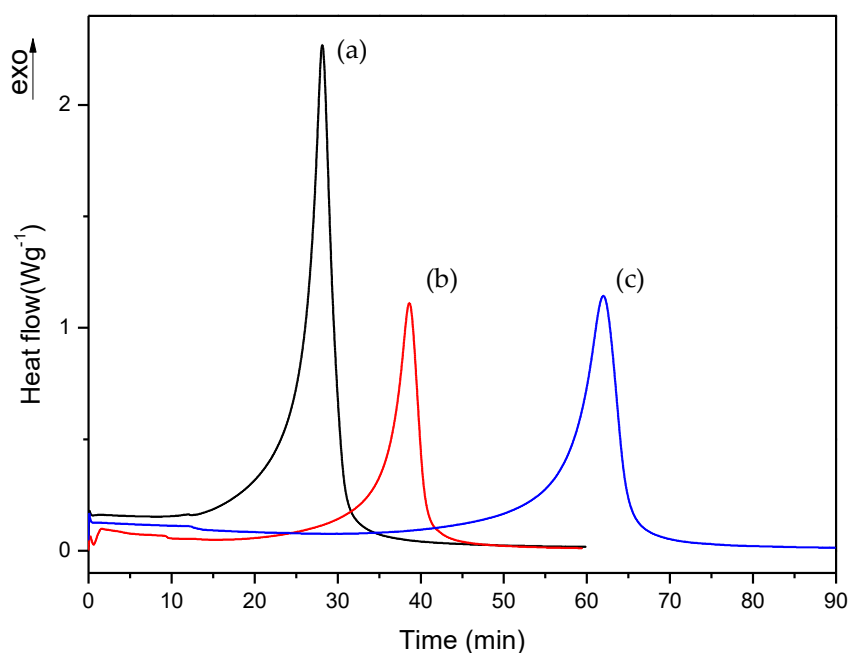


Figure 7. Isothermal DSC curves of (a) A, (b) B and (c) C formulations with 1% DMT.

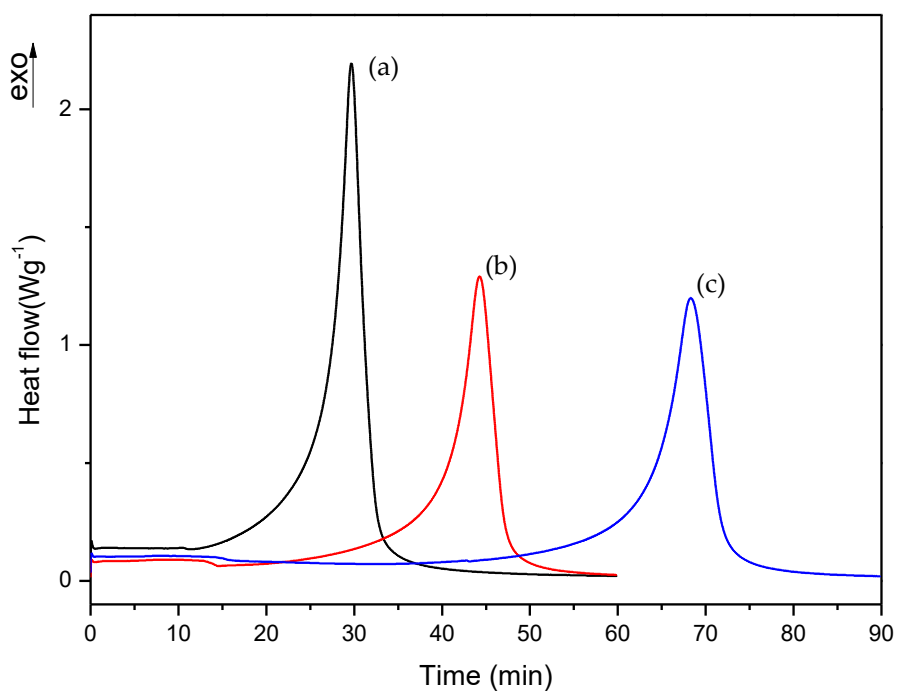


Figure 8. Isothermal DSC curves of (a) D, (b) E and (c) F formulations with 0.75% DMT.

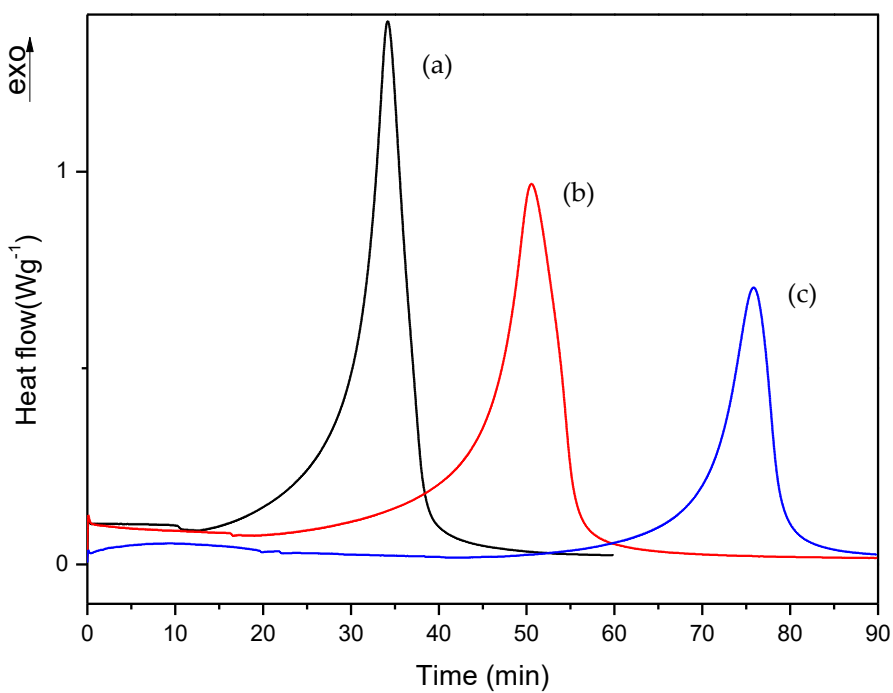


Figure 9. Isothermal DSC curves of (a) G, (b) H and (c) I formulations with 0.50% DMT.

Table 2. Polymerization heat, residual heat and t at α_{95} determined by isothermal DSC studies from commercial to I formulations.

Formulation	Polymerization ΔH at 25 °C (10^{-2}) (J/g)	Residual ΔH (10^{-2}) (J/g)	t at α_{95} (min)
Commercial	2.4 ± 0.1	0.21 ± 0.01	31 ± 1
A	2.3 ± 0.1	0.23 ± 0.01	32 ± 1
B	2.2 ± 0.2	0.24 ± 0.02	43 ± 2
C	2.3 ± 0.1	0.26 ± 0.05	66 ± 2
D	2.3 ± 0.1	0.27 ± 0.02	34 ± 1
E	2.2 ± 0.1	0.28 ± 0.02	46 ± 1
F	2.0 ± 0.3	0.22 ± 0.02	73 ± 1
G	2.4 ± 0.1	0.30 ± 0.01	37 ± 1
H	2.3 ± 0.1	0.25 ± 0.02	54 ± 1
I	1.7 ± 0.3	0.24 ± 0.01	80 ± 1

As is evident from Figure 6 and Table 2, the two formulations show similar values, with a residual heat below 10% of the total polymerization heat. Therefore, we can conclude that A formulation exhibited similar behavior to commercial formulations and can be used as a reference in our following studies.

As can be observed, polymerization rate decreases with increasing EMA amount and when DMT amount is reduced. In all studies, we observed that the residual heat was around 10% of the total polymerization heat. According to these results, an increase in polymerization time was observed when the amount of DMT was halved. On the other hand, when EMA amount was increased while DMT amount was kept constant (e.g., A, C or D, F or G, I formulations), a remarkable increase of polymerization time was observed. For instance, on increasing EMA amount by only 10%, polymerization time was practically doubled. These data confirmed that increasing EMA amount in formulations, had a strong influence in slowing down the curing reaction and therefore, could improve the workability for preparing final materials with these liquid formulations.

3.3. Thermal and Mechanical Characterization of Materials Prepared with Each Liquid Formulation

In order to check if the slowing-down of curing process of liquid formulations by altering their composition could be detrimental to the features of final materials, their mechanical properties were determined. As an initiator, in this case we used POW, constituted by PEMA, PMMA, and BPO in order to reproduce the working conditions of cosmetic application as faithfully as possible. In this mixture, the proportion of BPO was comparable to the proportion used for performing isothermal DSC experiments of liquid formulations. Therefore, for each final material (cured as needed for final application) it was necessary to determine previously the total time that a mixture of POW and a liquid formulation need for curing completely at room temperature: that is, the time necessary for no appreciable residual heat to be detected. When this condition occurred, it was considered that the material was suitable for mechanical testing.

First, a small amount of the reference system (formulation A + POW), was cured at room temperature for different times. Afterwards, it was checked by dynamic DSC scans whether residual curing heat could be detected for each curing time. Figure S1 shows the DSC curves related to the evolution at different times of the residual heat for the curing process of A formulation. Table 3 shows the residual heat determined at different times for A formulation. From these results, it was concluded that the material needs more than 5 h to be completely cured. For the rest of the formulations, residual curing heat was evaluated after curing a small amount of each formulation + POW overnight, with the purpose of checking if incomplete curing could negatively affect the mechanical properties of the cured materials. Figure S2 shows the DSC curves related of the residual heat observed from A to F formulations, after overnight curing process. From these results, it is evident that the materials from D to F formulations need more time for curing completely, as expected on the basis of the lower activator amount used; in fact, their determined residual heat (between 10–30 J/g) was around 10% of the total

polymerization heat. Therefore, these results suggested that mixtures D–F could exhibit different mechanical properties due to incomplete curing.

For materials prepared from formulations G, H and I (which contained 0.50% DMT), it was observed that, after curing overnight, the samples remained still so soft that it was impossible to use them for checking mechanical properties. For this reason, it was decided to discard these liquid formulations because they were not suitable for practical purposes.

Table 3. Residual curing heat determined at different times for curing process of A formulation.

Curing time at 25 °C (min)	Residual ΔH (J/g)
30	11 ± 1
60	9 ± 1
90	6 ± 2
180	2 ± 1
300	0.5 ± 0.2

3.3.1. Thermal Stability Studies of the Cured Materials by TGA

Before checking mechanical properties by DMTA, thermal stability was checked by TGA of A–F cured samples. Figures S3 and S4 show TGA curves of weight loss and weight loss derivatives of each cured material, respectively. Table 4 shows the results obtained from TGA analysis, as the onset temperature of thermal decomposition (corresponding to 5% weight loss) and the maximum temperature of degradation rate for each material.

Table 4. TGA results for each cured material.

Formulation	Onset TGA curve (5% Mass Loss) (°C)	T_{\max} (°C)
A	273	390
B	251	389
C	256	389
D	267	388
E	236	388
F	245	386

According to these results, a temperature range of 5% mass loss was approximately in the range 240–280 (°C) for all final materials. Therefore, the maximum temperature selected for DMTA analysis was below 200 °C, in order to ensure the thermal stability of each material during characterization of their mechanical properties.

3.3.2. Thermo-Mechanical Characterization of the Cured Materials by DMTA

The glass transition temperature (T_g) and Young's modulus (E) were determined for each cured material. Sample preparation was according to the procedure described in Section 2.2.2. Figures S5 and S6 show tan delta and storage modulus comparison for cured materials prepared from liquid formulations with 1% and 0.75% DMT, respectively. Table 5 shows the results of DMTA analyses for each cured material.

Table 5. T_g and E values for A–F materials as determined by DMTA.

Formulation	T_g (°C)	E (MPa)
A	95 ± 1	900 ± 34
B	95 ± 1	743 ± 37
C	94 ± 1	564 ± 29
D	91 ± 1	436 ± 27
E	91 ± 1	329 ± 22
F	90 ± 1	259 ± 21

As can be seen in Table 5, T_g values are similar for the different materials; nevertheless, significant differences in Young's modulus are observed. It seems that, on increasing the amount of EMA, the Young's modulus progressively decreases; that is, the material turns less stiff. This is not unexpected since the more EMA was added to liquid formulations, the more linear structure should be obtained, with lower crosslinking density.

The amount of DMT activator has also an influence on the value of Young's modulus (i.e., comparison of A, B, C and D, E, F samples). Indeed, lowering the amount of DMT from 1% to 0.75%, resulted in halving the E value of the final materials. This suggests that, due to lower DMT amount, the structure of the final materials comprises shorter polymer chains, because the BPO initiator does not react completely with DMT activator and therefore generates a lower amount of free radicals. As a result, less rigid materials were obtained. However, modulus reduction is not crucial for the final performance in cosmetic application. On the other hand, T_g values were slightly affected by both EMA and DMT quantities, due to the higher amount of POW, which has a predominant role in determining the T_g of the final materials, with respect to the liquid formulations. Figure S7 shows a DSC scan of a POW sample, which shows a T_g around 80–85 °C.

3.3.3. Microindentation Hardness Characterization of the Cured Materials

In order to check whether the change in the composition can be detrimental to the performance of the final material, it was convenient to analyze another mechanical property, such as microindentation hardness; that is, the strength that a material offers against penetration. Figures 10 and 11 show microindentation hardness results observed for each cured material with 1% and 0.75% DMT, respectively.

According to these results, the trend observed in the graph is in agreement with the decreasing values of Young's modulus; that is, the materials turn less stiff with a lower amount of EMA and DMT due to their internal structure. This leads us to presume that higher amount of EMA and lower amount of DMT in liquid formulations gives rise to a very soft material. Nevertheless, the final microindentation hardness can be still considered acceptable as far as final applications in cosmetic field are concerned.

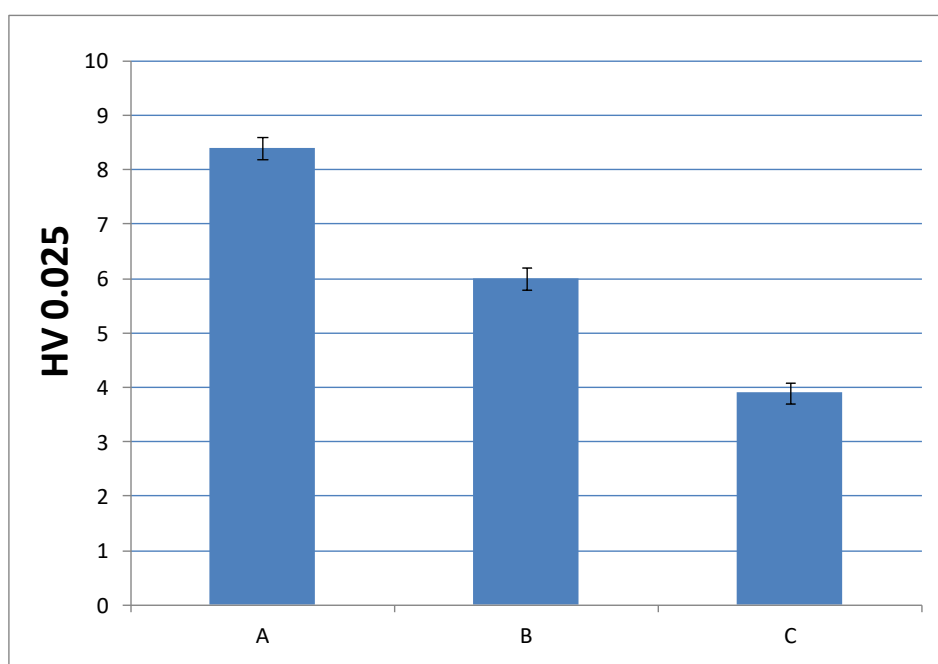


Figure 10. Microindentation hardness (HV) of cured materials prepared from liquid formulations with 1% of DMT amount.

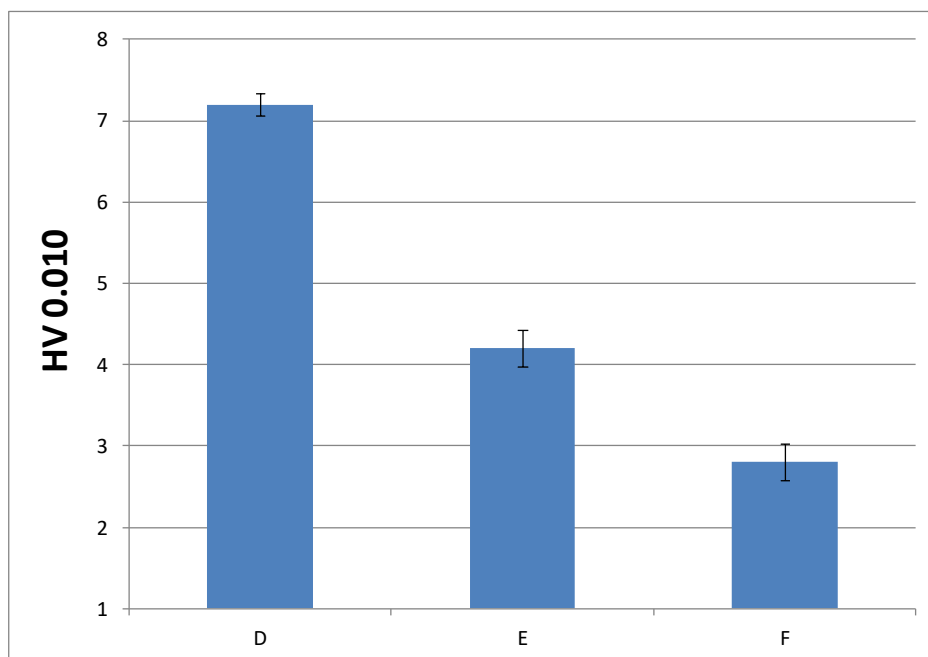


Figure 11. Microindentation hardness (*HV*) of cured materials prepared from liquid formulations with 0.75% of DMT amount.

3.3.4. Impact Strength Characterization of the Cured Material

Toughness characteristics of cured materials were evaluated by impact test. Previously, 16 samples of cured materials from A formulation were prepared, and eight of them were aged inside the UV chamber. Figure 12 shows impact strength values determined for each material, in order to check if the selected aging conditions had an influence on the material performance.

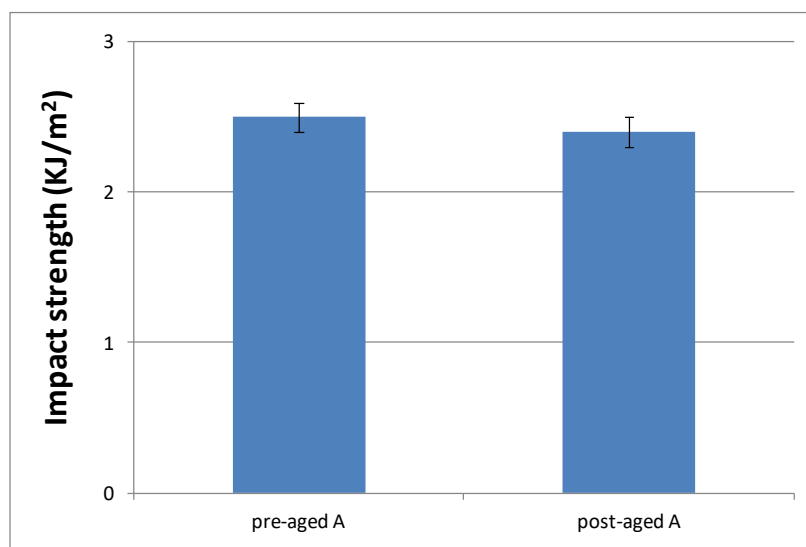


Figure 12. Impact strength values of pre-aged and post-aged materials prepared from A formulation.

As can be seen, aging conditions did not affect the material performance, as evident from the similar values observed. Only surface material changes were observed; that is, aging conditions produced a yellowing phenomenon of the pigments that POW contains (see Figure S8). Therefore, we decided to evaluate only the impact strength of materials cured from the formulations with the

slowest curing rate (C and F) without aging, in order to check if they had a different behaviour with respect to the reference system (A formulation). Figure 13 shows these results.

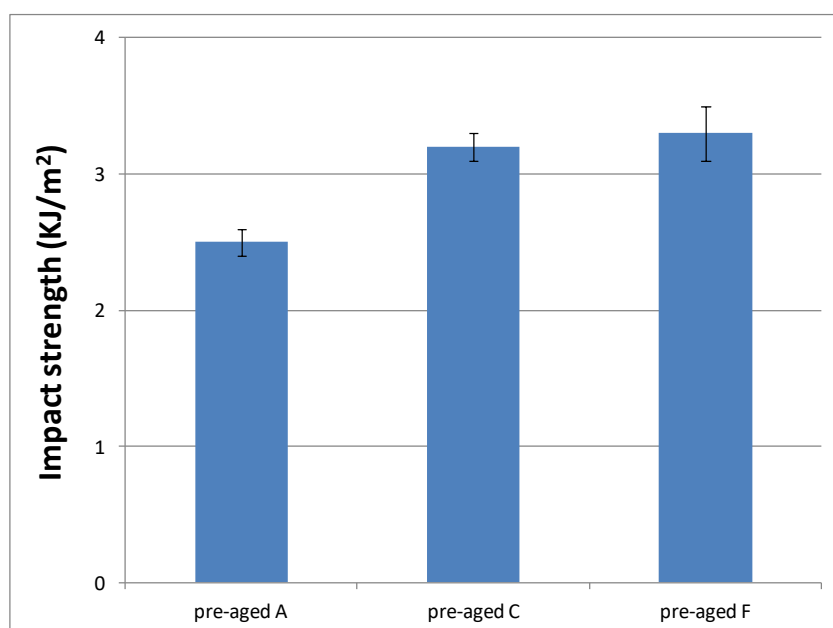


Figure 13. Impact strength values of materials prepared from A, C and F formulations.

According to these results, similar values of impact strength between formulations with different DMT amount (C and F) were obtained, but they are higher than materials prepared from A formulation. These results are in agreement with their progressively lower crosslinking densities, which make them more tough. That is, the lower the crosslinking density, the higher amount of energy they are capable to dissipate. Therefore, impact strength results make formulations C and F even more suitable for final cosmetic applications.

4. Conclusions

Different formulations for cosmetic applications containing EMA and TEGDMA, as well as DMT as activator of the polymerization process, were investigated. First, by the aid of calorimetric analysis, a commercial mixture was reproduced in order to use it as a reference. Then, we focused our attention on improving the workability of this material by slowing down the curing process without remarkably altering the characteristics of the final product. It was found that, on increasing the EMA amount, the time for workability at room temperature could be usefully improved; on the other hand, the variation of DMT amount did not significantly alter the curing time. As far as the features of the final products are concerned, samples containing the different liquid formulations and commercial POW, constituted by PEMA, PMMA, and BPO, were prepared and cured at room temperature overnight in order to minimize residual curing. These samples were subsequently tested by DMTA and microindentation hardness tester. It was found that T_g is mainly affected by the presence of a POW component; therefore, it did not exhibit noticeable variations on changing EMA amount; on the other hand, Young's modulus was remarkably altered on both increasing EMA and decreasing DMT amounts, as expected on the basis of the more linear, shorter chains obtained in these cases. Materials obtained out of both increasing EMA and decreasing DMT amounts exhibit lower microindentation hardness, though still in a suitable range for final application. Experiments on aged samples showed a yellowing phenomenon on the samples' surface due to the degradation of pigments. Impact strength values confirmed that materials with low curing rate exhibit higher toughness. Therefore, the mechanical properties evaluated are acceptable for cosmetic applications.

Supplementary Materials: The following are available online at www.mdpi.com/2073-4360/10/3256/s1.

Acknowledgments: The authors are grateful for the funding received from the Generalitat de Catalunya Government for the industrial PhD project 2014 DI-050.

Author Contributions: All authors designed the experiments. Ruben Donoso performed the experiments and analyzed the data. Ruben Donoso and Marta Giamberini wrote the paper. Jose Antonio Reina, Marta Giamberini, Silvia De La Flor, Francesc Ferrando and Pierfrancesco Cerruti contributed to the discussion.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Traxler, M.; Ackermann, J.; Juda, M.; Hirsch, D. *Polymethyl Methacrylate (PMMA)*; Kunststoffe International; Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 2011; Volume 10.
2. Decker, C. Photoinitiated crosslinking polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 593–650. [[CrossRef](#)]
3. Lazzari, M.; Scalzone, D.; Malucelli, G.; Chiantore, O. Durability of acrylic films from commercial aqueous dispersion: Glass transition temperature and tensile behavior as indexes of photooxidative degradation. *Prog. Org. Coat.* **2011**, *70*, 116–121. [[CrossRef](#)]
4. Wicks, Z.W., Jr.; Jones, F.N.; Pappas, S.P. *Douglas A. Wicks. Wicks Organic Coatings: Science and Technology*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 2007; p. 159.
5. Bakioglu, L. Polymerization and Characterization of Poly(Ethyl Methacrylate). Master's Thesis, The Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2003.
6. He, J.; Liu, F.; Vallittu, P.K.; Lassila, L.V.J. Synthesis of dimethacrylates monomers with low polymerization shrinkage and its application in dental composites materials. *J. Polym. Res.* **2012**, *19*, 9932. [[CrossRef](#)]
7. Lee, J.K.; Choi, J.Y.; Lim, B.S.; Lee, Y.K.; Sakaguchi, R.L. Change of properties during storage of a udma/tegDMA dental resin. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* **2004**, *68B*, 216–221. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Asmussen, E.; Peutzfeldt, A. Influence of uDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent. Mater.* **1998**, *14*, 51–56. [[CrossRef](#)]
9. Muhtarogullari, I.Y.; Dogan, A.; Muhtarogullari, M.; Usanmaz, A. Thermal and mechanical properties of microwave and heat-cured poly(methyl methacrylate) used as dental base material. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 251–256. [[CrossRef](#)]
10. Baki, G.; Alexander, K.S. *Introduction to Cosmetic and Formulation Technology*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2015.
11. Moossavi, M.; Scher, R.K. Nail care products. *Clin. Dermatol.* **2001**, *19*, 445–448. [[CrossRef](#)]
12. Marks, J.G.; Bishop, M.E.; Willis, W.F. Allergic contact dermatitis to sculptured nails. *Arch. Dermatol.* **1979**, *115*, 100–103. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Kanerva, L.; Henriks-Eckerman, M.L.; Jolanki, R.; Estlander, T. Plastics/acrylics: Material safety data sheet need to be improved. *Clin. Dermatol.* **1997**, *15*, 533–546. [[CrossRef](#)]
14. Ramirez, F.; Felix, M.; Romero, A.; Guerrero, A. Mechanical properties of acrylic nails in the guitar playing. *Afinidad LXXII* **2015**, *572*, 249–255.
15. Sideridou, I.D.; Achilias, D.S.; Karava, O. Reactivity of benzoyl peroxide/amine system as an initiator for the free radical polymerization of dental and orthopaedic dimethacrylate monomers: Effect of the amine and monomer chemical structure. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4254–4265. [[CrossRef](#)]
16. Zoller, A.; Gimesa, D.; Guillaneuf, Y. Simulation of radical polymerization of methyl methacrylate at room temperature using a tertiary amine/BPO initiating system. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5719–5727. [[CrossRef](#)]
17. Vazquez, B.; Levenfeld, B.; Roman, J.S. Role of amine activators on the curing parameters, properties and toxicity of acrylic bone cements. *Polym. Int.* **1998**, *46*, 241–250. [[CrossRef](#)]
18. Vazquez, B.; San Roman, J.; Deb, S.; Bonfield, W. Application of long chain amine activator in conventional acrylic bone cement. *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, *43*, 131–139. [[CrossRef](#)]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA SU APLICACIÓN EN EL SECTOR DE LA COSMÉTICA

Rubén Donoso Heras

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA SU APLICACIÓN EN EL SECTOR DE LA COSMÉTICA

Rubén Donoso Heras