

1. CARACTERÍSTICAS DE LOS TERMOESTABLES

1.1 TERMOESTABLES

Las resinas termoestables son aquéllas que cambian irreversiblemente bajo la influencia del calor, de la luz, de agentes fotoquímicos y de agentes químicos, pasando de un material fusible y soluble a otro no fusible e insoluble, por la formación de un retículo tridimensional covalente. En el proceso reactivo de entrecruzamiento o de curado, las cadenas poliméricas (reactivos termoplásticos o líquidos) reaccionan entre sí y, a la vez, con un agente entrecruzador, formándose macromoléculas orientadas en todas las direcciones y con numerosos enlaces covalentes entre ellas. El retículo tridimensional formado confiere al material curado unas propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia química muy elevadas que los hacen aptos para múltiples aplicaciones.

Las resinas termoestables, sobre todo las epoxi, las de poliéster insaturado y las de poliuretano, son utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones en las que actúan como matriz o fase continua de un material compuesto. Así sucede en los plásticos reforzados (Sheldon, 1982; Oleesky y Mohr, 1964), en los hormigones de polímeros (Aminabhavi *et al.*, 1982-83) y en diversos materiales utilizados como adhesivos o sistemas de reparación (Sasse, 1986). En general, los termoestables poseen una buena estabilidad dimensional, estabilidad térmica, resistencia química y propiedades eléctricas. Es por ello que los materiales termoestables se aplican en múltiples campos, además de los nombrados anteriormente, se pueden citar:

- Aeroespacial: Componentes de misiles, alas, fuselajes, etc.
- Aplicaciones domésticas: Interruptores, asas, etc.
- Automoción: Piezas ligeras para sustituir metales, frenos, pinturas, etc.
- Construcción: Espumas aislantes, techos, chapas para forrar paredes, pinturas, etc.
- Vestimenta: Botones, ropa tratada, etc.
- Eléctrico: Cuadro conexiones, recubrimientos, etc.
- Muebles: Puertas imitación madera, pantallas de lámparas, etc.
- Médico: Rellenos dentales, implantes ortopédicos, etc.
- Recreo: Raquetas tenis, barcas, etc.
- Herramientas: Papel de lija, etc.

La reacción de curado es crucial en la utilización del material termoestable. Es importante conocer perfectamente la naturaleza de la misma. El curado de termoestables es complejo e incluye varias etapas. Como se ilustra en la Figura 1.1, la química del proceso de curado empieza con la formación y el crecimiento lineal de las cadenas que pronto empiezan a ramificarse y posteriormente a entrecruzarse. A medida que la reacción avanza el peso molecular aumenta rápidamente y varias cadenas se unen en un retículo de peso molecular infinito.

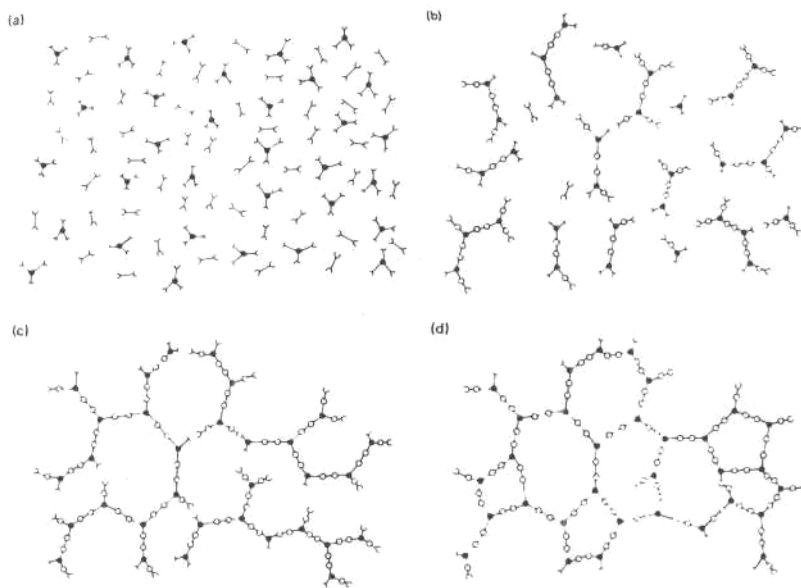


Figura 1.1 Representación en dos dimensiones del curado de un termoestable. (a) Monómeros. (b) Crecimiento lineal y ramificación por debajo del punto de gel. (c) Formación de un gel, reticulación incompleta. (d) Termoestable, curado total. (de Turi, 1981).

La transformación, que ocurre rápidamente y de forma irreversible, en la que el material pasa desde un estado de líquido viscoso hasta un estado de gel elástico, que marca el inicio de la aparición del retículo, suele llamarse punto de gel.

La gelificación es característica de los termoestables y tiene una gran importancia en el procesado. El punto de gel es crítico en la manipulación de los materiales termoestables, ya que a partir de este estado el material deja de fluir y no puede ser procesado. El fenómeno de la gelificación ocurre en una etapa determinada del proceso reactivo y depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de las especies reactivas. La gelificación no

inhibe el proceso de curado (p.e. la velocidad de reacción puede no variar), por lo que no puede ser detectada por técnicas sensibles solamente a la reacción química, como pueden ser la DSC y la TG. Después de la gelificación, la reacción continúa hasta la formación de un retículo infinito, con un aumento sustancial de la densidad de entrecruzamiento, de la temperatura de transición vítrea y de las propiedades físicas últimas alcanzadas.

Si bien el tiempo necesario para que aparezca la gelificación (tiempo de gelificación) debería estar perfectamente definido y ser fácilmente calculable, dependiendo de la interpretación que se dé al fenómeno de la gelificación, su valor puede variar. Han existido varias teorías al respecto, aunque la que más éxito ha tenido ha sido la de Flory-Stochmayer (Flory, 1953).

Otro fenómeno distinto de la gelificación y que puede ocurrir durante el curado es la vitrificación de las cadenas que están creciendo o del retículo. Esta transformación, desde un estado de líquido viscoso o de gel elástico a un estado vítreo, empieza a ocurrir cuando la temperatura de transición vítrea de las cadenas crecientes o del retículo coincide con la temperatura de curado. A partir de aquí, el curado es extremadamente lento y, a efectos prácticos, la vitrificación supone una parada brusca del curado. La vitrificación es un fenómeno reversible y el curado puede ser completado por calentamiento, desvitrificándose el termoestable parcialmente curado. La vitrificación puede ser una de las causas del paso de control químico a control por difusión y puede ser observada por una disminución importante de la velocidad de reacción.

En la Figura 1.2 se muestra el diagrama tiempo-temperatura-transformación (TTT), donde se ilustran los fenómenos comentados (Aronhime, 1986; Gillham, 1986; Enns *et al.*, 1983). El diagrama inicialmente fue construido a partir de medidas con TBA (Torsional Braid Analysis) y DMA (Análisis Dinámico Mecánico) y en él se muestran las temperaturas de curado en función de los tiempos de gelificación y de vitrificación. Con este diagrama se pueden entender fácilmente cuales son las etapas del curado de materiales termoestables. Lógicamente, el diagrama TTT es un diagrama de no-equilibrio, al depender las transformaciones del tiempo. Antes de la gelificación, el material es fusible y soluble. Después de esta etapa, aparecen dos fases: sol(soluble) y gel(insoluble). A medida que la reacción avanza, la cantidad de gel aumenta a expensas de la fase sol, que disminuye.

En el diagrama se muestran las distintas regiones que corresponden a los diferentes estados de la materia por los que pasa el material durante el curado: líquido, sol/gel elastomérico, gel elastomérico, sol/gel vítreo, gel vítreo, sol vítreo y resina carbonizada. Hay tres temperaturas críticas en el diagrama. T_{g_0} , es la temperatura de transición vítrea del material sin curar, temperatura por debajo de la cual el material no reacciona y la resina puede almacenarse. $T_{g_{gel}}$ es la temperatura a la que la gelificación y vitrificación conciden. T_{g_∞} es la máxima temperatura de transición vítrea del sistema.

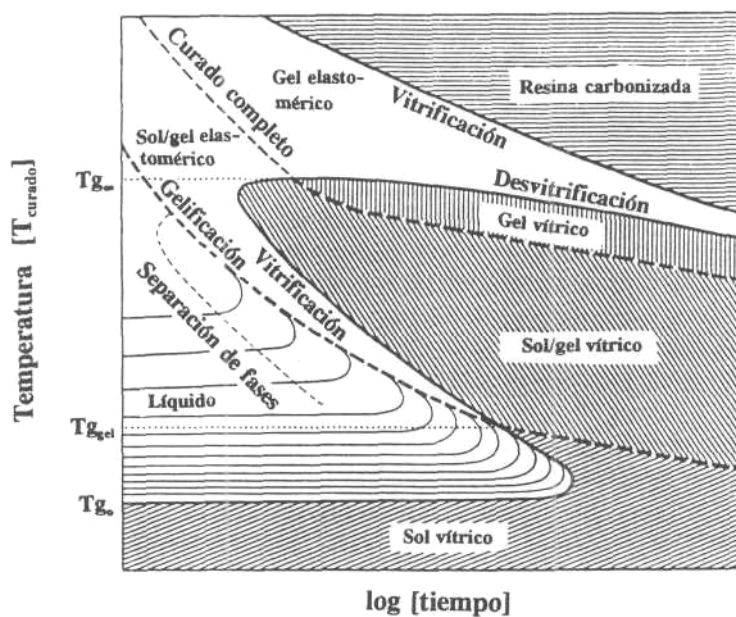


Figura 1.2 Diagrama TTT esquemático para el curado isotérmico de un termoestable. (de Aronhime y Gillham 1986).

Se puede ver como la manipulación, el proceso reactivo y las propiedades últimas alcanzadas por el material varían mucho en función de la temperatura de curado y de los fenómenos de la gelificación y la vitrificación.

Para tener un conocimiento adecuado de los termoestables se requiere: conocer la manipulación, el procesado y el curado de las resinas, incluyendo los puntos de gel, las temperaturas de transición vítrea, las velocidades de reacción y la cinética de curado; la posibilidad de medir las propiedades de los materiales curados, especialmente el grado de conversión; la posibilidad de determinar el efecto de los aditivos, catalizadores, promotores,

inhibidores, formulación de las resinas en el curado en las propiedades físicas; la posibilidad de determinar la resistencia del material curado bajo distintos ambientes y condiciones; la posibilidad de medir la descomposición y degradación de los materiales; la posibilidad de identificar y/o cuantificar las resinas, aditivos, catalizadores y otros constituyentes de los materiales, especialmente para el control de calidad.

Muchos materiales termoestables se forman por entrecruzamiento de prepolímeros de bajo peso molecular. La estructura de las macromoléculas formadas será función del proceso de curado o entrecruzamiento así como del prepolímero de partida. En función del prepolímero de partida, pueden obtenerse termoestables con distintas estructuras. Los prepolímeros pueden clasificarse en tres grupos, de acuerdo con criterios estructurales:

- Prepolímero estadístico: Estos prepolímeros están sintetizados a partir de monómeros polifuncionales que reaccionan estadísticamente de acuerdo con las teorías de Flory. La reacción se para, generalmente por enfriamiento, cuando se tiene el peso molecular deseado para el prepolímero.
- Prepolímero de estructura terminal: Los grupos reactivos están localizados al final de las cadenas de polímeros. Estos prepolímeros son característicos por tener una baja funcionalidad. Normalmente son sintetizados mediante reacciones de condensación (Bayer, 1960). En el caso de las resinas de poliéster insaturado, éstos pueden obtenerse usando ácidos monocarboxílicos insaturados para la formación del prepolímero (Lanson, 1986).
- Prepolímeros de estructura colgante: Los grupos reactivos están distribuidos a lo largo de las cadenas de prepolímero. Ejemplos de este tipo son las resinas epoxi, las resinas de poliéster insaturado y los termoestables acrílicos. Estos prepolímeros, generalmente, tienen una relativa alta funcionalidad, aunque siempre dependerá de los monómeros de partida utilizados en función del material curado que desea obtenerse. Estos prepolímeros, a menudo, son sintetizados a partir de monómeros con una doble funcionalidad. Bajo determinadas condiciones sólo reacciona un tipo de funcionalidad, mientras la otra permanece sin modificarse. El entrecruzamiento se llevará a cabo a través del segundo tipo de funcionalidad que permanece en el prepolímero.

En la Figura 1.3 se muestra esquemáticamente la estructura de los tres tipos de prepolímeros anteriormente citados. Los puntos oscuros indican la funcionalidad o los centros activos. Las resinas de poliéster insaturado, que se discutirán a continuación y objeto del trabajo que se presenta en esta memoria, corresponden al tercer caso de prepolímeros.

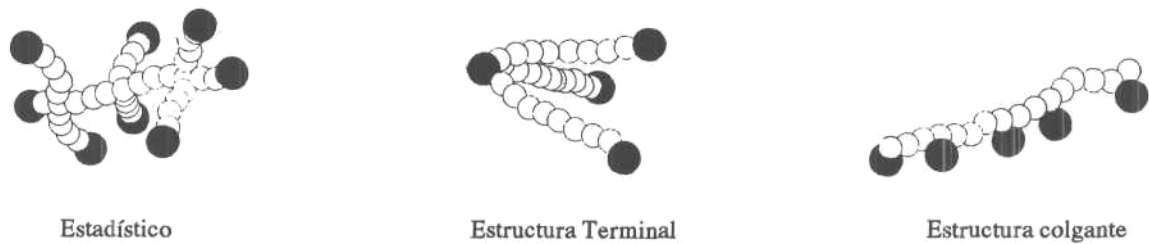


Figura 1.3 Clasificación de prepolímeros. (de Rider y Hardy, 1961).

1.2 RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO

1.2.1 FABRICACIÓN

Las resinas de poliéster insaturado se obtienen haciendo reaccionar ciertos ácidos orgánicos o anhídridos de ácidos, denominados ácidos di- o poli-carboxílicos (con dos o más grupos carboxílicos por molécula), con un grupo de alcoholes denominados polioles (con dos o más grupos hidroxilos por molécula). La reacción que tiene lugar se trata de una esterificación.

Se indican a continuación las distintas fases en el proceso de fabricación de las resinas de poliéster insaturado:

- 1) Se cargan sucesivamente los ácidos o anhídridos y los glicoles. Se introduce gas inerte, haciéndolo burbujear desde el fondo y se agrega a la solución un inhibidor, de los que el más utilizado es la hidroquinona, para evitar polimerizaciones prematuras. Con un calentamiento suave los ácidos funden rápidamente en el glicol.
- 2) Se sigue un calentamiento lento durante 3 ó 4 horas, elevándose gradualmente la temperatura de la mezcla. Durante este periodo se realiza un control del número de ácido y de la viscosidad. Se libera agua, que se elimina por el condensador.
- 3) La mezcla se mantiene a 210 °C hasta que su número de ácido es inferior a 50 o alcanza un valor determinado deseado y la viscosidad se encuentra entre los valores límite previamente seleccionados. Se determina el tiempo de gelificación.
- 4) Si se encuentra dentro de las especificaciones deseadas, la mezcla se enfría hasta 100 °C y se transfiere al mezclador. Se añade el monómero (normalmente estireno), a fin de obtener la viscosidad deseada y proporcionar otras propiedades para la manipulación y la aplicación final. Es interesante recordar que el monómero adicionado a la resina, además de proporcionar la viscosidad óptima para una posterior manipulación, llega a formar parte de la estructura de la resina curada durante la polimerización o entrecruzamiento. Si el inhibidor se agota durante el proceso reactivo, debe añadirse una

cantidad adicional para el almacenamiento de la resina. Si la resina se almacena fría, puede mantenerse estable durante meses e incluso años.

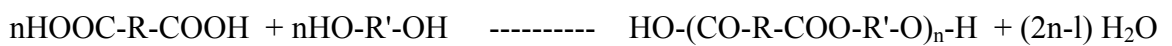
La gran versatilidad de las resinas de poliéster insaturado reside en la amplia variación posible en la composición de la resina y en los métodos de fabricación, que permite que las propiedades del producto se hagan a la exacta medida de los requisitos de aplicación. Esta versatilidad es debida al gran número de componentes de la resina.

Como se ha comentado, las insaturaciones del poliéster las proporciona normalmente la inclusión, como componente de la resina, de anhídrido maleico o de ácido fumarico. Se utiliza, además, un ácido o anhídrido saturado, tal como el anhídrido itálico, o los ácidos adípico, azelaico o isoftálico. Cuanto más anhídrido o ácido insaturado, más centros activos tiene la resina y se obtiene una resina más reactiva y con un alta rigidez una vez curada, en tanto que con una cantidad mayor de ácidos o anhídridos saturados se obtienen resinas que polimerizan de forma menos exotérmica, los materiales curados son menos rígidos. Por tanto, en función de la cantidad de ácidos o anhídridos insaturados o saturados, se obtiene una resina con diferente reactividad y con unas propiedades finales diferentes. De entre los alcoholes, los más populares son los glicoles de etileno y propileno, aunque también son corrientes los glicoles de 1,3 y 2,3-butileno, dietileno y dipropileno. Como monómero entrecruzador, el estireno es, de mucho, el más utilizado, otros que se utilizan son el vinil tolueno, el metacrilato de metilo (mejora el comportamiento a la intemperie) y el dietil ftalato (utilizado para compuestos de moldeo), (Billmeyer, 1984).

La formulación de las resinas puede variar en función del producto deseado. Como para cada mol o equivalente de ácido se requiere un mol o equivalente de glicol para su esterificación total, en una formulación típica para obtener una resina normal, se harían reaccionar un mol de anhídrido maleico y un mol de anhídrido ftálico con dos moles de dietilglicol, adicionándose un exceso mínimo del 5 % y produciéndose un mol de agua por cada mol de anhídrido, una fracción del exceso de glicol permanece formando parte del poliéster. Si bien anhídrido ftálico y anhídrido maleico libres no deberían quedar en el poliéster, en algunos casos pueden quedar dependiendo de las condiciones de trabajo. Suele añadirse sobre un 30-40% de estireno para obtener una viscosidad ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$) aproximada de unos 3-20 dPa·s.

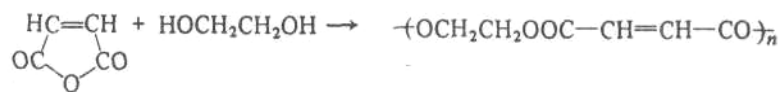
Si se utilizan diácidos en vez de anhídridos, entonces se forman dos moles de agua por cada mol de ácido y el rendimiento disminuye. Esto se compensa en parte por el precio inferior del ácido respecto al anhídrido, aunque hay un incremento en el tiempo de reacción, para eliminar el agua adicional presente en los ácidos.

De forma general, la reacción de esterificación, que tiene lugar entre un diácido y un dialcohol, durante el proceso de policondensación, puede esquematizarse como:

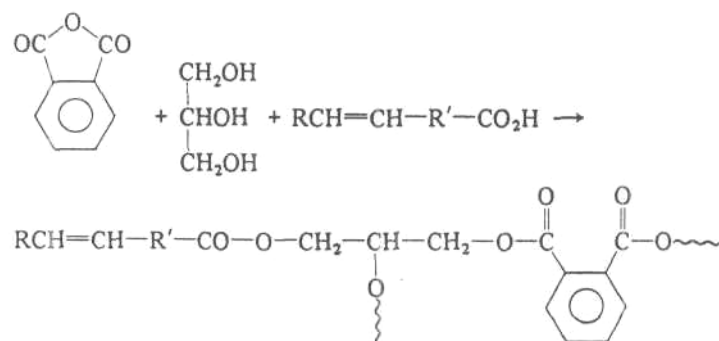


A continuación, se muestran, a modo de ejemplo, algunas de las posibles polimerizaciones que tienen lugar para la obtención de resinas de poliéster insaturado:

Polimerización de anhídrido maleico con etilenglicol para obtener un poliéster insaturado con insaturaciones repartidas a lo largo de la cadena



Polimerización de anhídrido itálico y un ácido monocarboxílico con propilenglicol para obtener un poliéster insaturado con insaturaciones únicamente en los extremos de las cadenas



1.2.2 PROPIEDADES DE LAS RESINAS LÍQUIDAS SIN CATALIZAR

Normalmente, se realizan ensayos sobre las resinas durante su síntesis y después de ella, para tener seguridad de que la reacción se ha realizado satisfactoriamente y para determinar la aplicación final de las mismas. Algunos de los ensayos más interesantes son:

Número de ácido. Se utiliza para determinar el avance de la reacción de esterificación. El número de ácido nos indica la cantidad de ácidos libres contenidos en la resina.

Viscosidad. De entre los distintos métodos de ensayo para determinar la viscosidad, aplicables a resinas de poliéster insaturado, los dos que se utilizan con más frecuencia son el viscosímetro de vastago rotatorio y la medida de la elevación de burbujas (ASTM-D 154).

Peso específico y contracción. El peso específico de resinas de poliéster insaturado suele medirse con un picnómetro Hubbard-Carmick y su valor suele utilizarse como control y para determinar el peso por unidad de volumen. Los valores normales del peso específico (g/cm^3) de las resinas no curadas oscilan entre 1,10 y 1,15 y el de las resinas curadas es aproximadamente de 1,25. La contracción que experimenta la resina, debido a los cambios de temperatura, se mide con un dilatómetro (ASTM E 80 y C 372), (Boening y Walker, 1961).

Contenido de agua. Debido a que la reacción de esterificación es reversible, una reintroducción de agua en condiciones favorables transformará los poliésteres en los reactivos iniciales. Por esto es necesario controlar el contenido de agua durante la prepolimerización y en la resina formada. El método más normal para determinar el contenido en agua es la valoración por el método de Karl Fisher.

Pesos moleculares. Existen diferentes procedimientos para la determinación de la distribución de pesos moleculares. En la actualidad, el procedimiento más utilizado es el GPC. Por regla general, en resinas de poliéster insaturado los pesos moleculares medios en número oscilan entre 1200 y 3000, los pesos moleculares medios en peso entre 2500 y 5500 y la dispersidad entre 1,5 y 3. En la Figura 1.4 se muestra, a modo de ejemplo, la distribución de pesos

moleculares para una resina de poliéster insaturado comercializada por Reposa bajo el nombre de Estratil A-228. La señal entre tiempos de retención entre 20 y 39 minutos corresponde a la distribución de pesos moleculares de la resina de poliéster insaturado, la señal a tiempo de retención de 41,89 min corresponde al estireno monómero y la señal a tiempo de retención 39,56 min se ha podido comprobar que corresponde a anhídrido ftálico libre que no se ha insertado durante la prepolimerización.

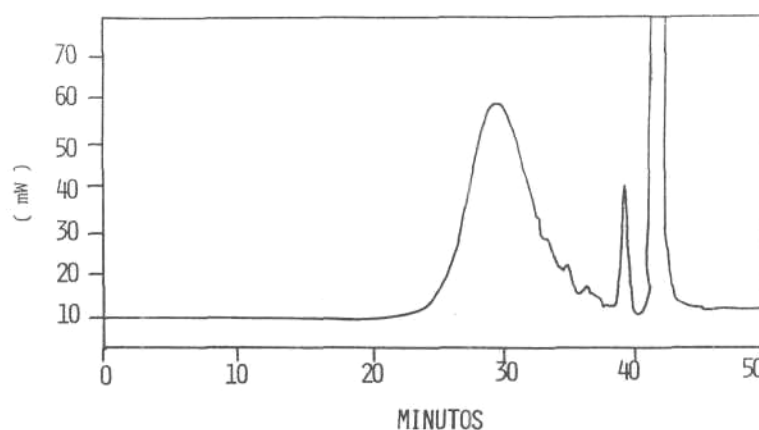


Figura 1.4 Distribución de pesos moleculares para una resina de poliéster insaturado.

1.2.3 PROPIEDADES DE LAS RESINAS LÍQUIDAS CATALIZADAS

Ensayo del tiempo de gelificación. Se realizan varios ensayos para determinar el "tiempo de gelificación" de las resinas de poliéster, a fin de definir su comportamiento en la última operación de moldeo y su estabilidad de almacenamiento y tiempo de vida en envase. La gelificación se define como el punto en que la resina, después de ser catalizada, deja de ser un líquido viscoso y se transforma en un sólido con aspecto de caucho blando y elástico. Después de la gelificación el flujo cesa y no es posible realizar cambio alguno en el producto moldeado. La gelificación varía con la reactividad de la resina, el inhibidor, el catalizador y la temperatura de curado. Desde el punto de vista industrial existen diversas maneras para determinar los tiempos de gelificación (Oleewski y Mohr 1964). En general, los tiempos de gelificación suelen medirse a la temperatura de fabricación del poliéster y a 82,2 °C si estas dos temperaturas no conciden. En un apartado posterior se comentará la medida de los tiempos de gelificación obtenidos a la temperatura de 82,2 °C según la norma SPI. Desde

el punto de vista científico, existe una gran controversia sobre la obtención del tiempo de gel, diversos autores aceptan tiempos de gelificación obtenidos mediante técnicas viscosimétricas, DMTA, TBA y TMA (González-Romero y Macosko, 1985; Muzundar y Lee, 1991; Wetton *etal*, 1991; Wisanrakkit y Gillham, 1990; Riesen y Sommerauer, 1983).

Inhibición del aire. Todos los poliésteres sufren inhibición por contacto con el aire atmosférico durante el proceso de curado, debido en parte a la volatilización del estireno. Dependiendo de la aplicación, en algunas formulaciones se añaden sustancias que emigran a la superficie durante el curado y forman una película fina, la cual evita el contacto de la resina con el aire.

1.2.4 PROPIEDADES DE LAS RESINAS CURADAS

1.2.4.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas y eléctricas de las resinas de poliéster insaturado son de gran importancia en el momento de describir la aplicación final del material. Los ensayos típicos que suelen aplicarse son: resistencia a la flexión (ASTM -D790), módulo de elasticidad de flexión (ASTM-D790), resistencia a la tensión (ASTM-D638 y D651), elongación a la tensión en la ruptura (ASTM-D638), resistencia a la compresión (ASTM-D695), resistencia al impacto con muesca (ASTM-D256), absorción de agua (ASTM-D570), temperatura de distorsión por calor bajo peso (ASTM-D648), peso específico (ASTM-D792), expansión térmica (ASTM-D696), dureza Barcol.

1.2.4.2 Propiedades térmicas. Transición vítrea

Existen otro clase de propiedades de tipo térmico entre las que destacan la transición vítrea. La transición vítrea es una transición característica de las sustancias amorfas. Por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), el material se encuentra en un estado sólido vítreo a menudo muy frágil. Por encima de esta temperatura, el material pasa a un estado viscoelástico de aspecto gomoso. En el estado vítreo no existe prácticamente movilidad y

únicamente pueden existir movimientos vibracionales parecidos a los existentes en materiales cristalinos, mientras que en el estado viscoelástico las cadenas pueden moverse. Por eso, la transición vítrea implica un cambio desde una situación de no movilidad a un estado de movilidad. Esta transición se puede traducir en un cambio brusco en muchas propiedades del material: módulo de Young, coeficiente de dilatación, la constante dieléctrica, el volumen específico, la capacidad calorífica, etc. (Arridge, 1975).

Los materiales termoplásticos por encima y por debajo de la transición vítrea presentan propiedades perfectamente diferenciadas. El concepto de transición vítrea se aplica también a materiales termoestables, en este caso el cambio de propiedades durante la transición vítrea no es tan importante y la T_g depende de la flexibilidad de las cadenas, del volumen libre y de la densidad de reticulación.

Para un conocimiento estricto del material termoestable es conveniente conocer la T_g , sobre todo teniendo en cuenta que la T_g es función del grado de curado. Cuanto más curado está el material, mayor será la temperatura de transición vítrea, hasta que cuando el material está completamente curado presenta una T_g máxima (Gray, 1972; Breman, 1978; Riesen y Widman, 1987). Por otro lado, Galy *et al.* (1986) han demostrado la influencia del sistema catalítico en la determinación de la T_g , para una resina epoxi. Esto confirma que existe una relación entre la T_g y la densidad de reticulación de las muestras curadas. Se ha observado, también, para determinadas formulaciones, que la T_g pasa por un valor máximo. Esto puede explicarse por el hecho de que existen diferentes mecanismos de reacción que dan como resultado diferentes materiales reticulados, o bien por la existencia de diferentes morfologías (Yang, 1988). Otro aspecto importante es que la transición vítrea de una resina completamente curada será también función de la formulación de la resina, es decir, de su funcionalidad, así como de la cantidad de monómero entrecruzados Lucas *et al.* (1993), han demostrado recientemente que existe un valor máximo de la T_g para una resina de poliéster insaturado curada con distintas cantidades de estireno como agente reticulante, en función de la estructura del retículo formado. Ellos también han demostrado que la relación entre la T_g y el grado de conversión, para una formulación determinada, no depende de la temperatura de curado, así que la T_g sólo se ve afectada por la formulación de la resina y por el grado de conversión alcanzado.

1.2.4.3 Medición de la transición vítrea

El fenómeno de la transición vítrea no ocurre de forma instantánea a una temperatura determinada, sino que tiene lugar en un cierto intervalo de temperaturas. Tal como se ha dicho, si durante la transición vítrea existe un cambio brusco de propiedades, la Tg puede medirse como la temperatura a la cual se produce un cambio brusco en alguna propiedad. Así, cuando se da la Tg, es necesario especificar con qué método ha sido ésta medida y bajo qué condiciones.

La medición de la Tg en resinas de poliéster insaturado suele ser compleja, ya que el cambio de propiedades que suele experimentar esta clase de materiales no es muy importante. De entre las técnicas existentes, quizás las más usuales son:

- El análisis termomecánico (TMA). Lucas *et al.* (1993) han realizado medidas de la Tg para resinas de poliéster insaturado. Ellos han determinado la Tg por calentamiento de las muestras aplicando una fuerza periódica a las mismas. El aumento en la amplitud de las oscilaciones indica que el material está llegando a la Tg. Con el TMA, la Tg se puede determinar, también, mediante calentamiento del material, como el cambio brusco que experimenta la penetración (Riesen y Sommerauer, 1983). En ambos casos, el coeficiente de expansión del material varía bruscamente (Widman y Riesen, 1987).
- El análisis dinámico mecánico (DMA). En esta técnica se mide el factor de pérdidas mecánicas (Hassel, 1978) y la Tg depende de la frecuencia empleada.
- La calorimetría diferencial de barrido (DSC). Muchos autores han utilizado el DSC para la medición de la transición vítrea (Fava 1968; Horie *et al.*, 1970; Gray 1972; Barton 1974; Flyn, 1974; Richardson y Savil, 1975; Breman, 1978; Prime, 1981). En esta técnica se mide el cambio que experimenta la capacidad calorífica de la muestra cuando, por calentamiento o enfriamiento de ésta, el material llega a la temperatura de transición vítrea. En ausencia de procesos endotérmicos o exotérmicos, la señal calorimétrica es directamente proporcional a la capacidad calorífica, por lo que la Tg puede determinarse a partir del cambio brusco que experimenta la señal calorimétrica, tal como se muestra

en la Figura 1.5. Si existen reacciones que se solapan con el fenómeno de la transición vítrea, entonces es necesario hacer dos barridos dinámicos. En el primer barrido, el proceso reactivo puede enmascarar la T_g , mientras que en el segundo ya no hay proceso reactivo y puede determinarse la transición vítrea. Junto con la transición vítrea puede existir el fenómeno de relajación. Cuando el material permanece mucho tiempo por debajo de la temperatura de transición vítrea, las macromoléculas pueden ordenarse lentamente tendiendo el sistema a un estado más estable de mínima energía (Widman y Riesen, 1987). El fenómeno es reversible y el material puede volver a la situación inicial si al material se le entrega la energía que ha perdido durante el proceso de relajación.

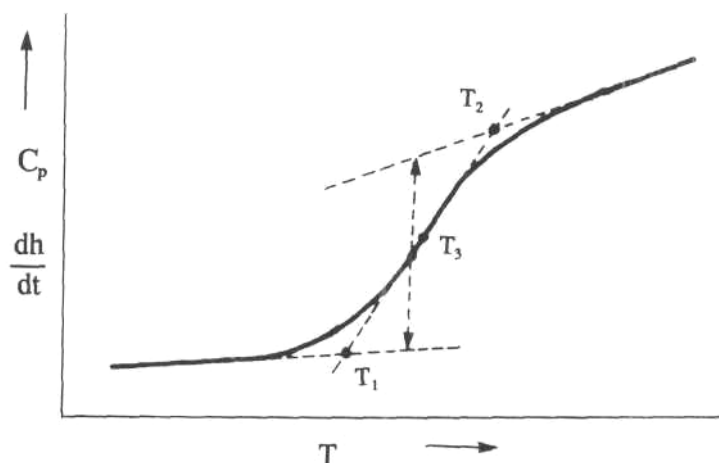


Figura 1.5 Curva de DSC durante la transición vítrea. Evaluación de la T_g mediante criterios I.C.T.A (International Confederation of Thermal Analysis), según los cuales a la curva DSC se le aplican tres rectas de regresión y se definen tres temperaturas características de la transición (Riesen y Wyden, 1982). La c_p es proporcional al flujo de calor.

1.2.4.4 Degradación térmica

Las macromoléculas orgánicas (formadas principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno) son estables hasta un cierto rango de temperaturas. Cuando la temperatura se eleva de forma importante, las moléculas orgánicas se descomponen en pequeños fragmentos (radicales libres, iones, H_2 , CO , etc).

Las altas temperaturas a las que las moléculas orgánicas son sensibles a la descomposición se debe a la existencia de enlaces covalentes entre los átomos enlazados. La longitud de estos enlaces, y por tanto, la energía de disociación de los mismos está limitada. Para enlaces sencillos puede oscilar entre 150-400 kJ/mol a 25 °C.

Para que un material se degrade térmicamente, éste debe absorber una cantidad de energía superior a la energía de disociación de los enlaces, lo cual solamente ocurre a temperaturas superiores a los 400-600 °C. A temperaturas inferiores a los 300 °C no suele haber destrucción de enlaces. Sin embargo, puede haber reacciones, como la oxidación, que transcurren a velocidades mucho más rápidas que en condiciones ambientales.

La degradación térmica de polímeros es interesante en el desarrollo de polímeros termoresistentes.

En el campo de los materiales termoestables y concretamente en las resinas de poliéster insaturado, los estudios de la degradación térmica pueden ser interesantes para mostrar la influencia de la inclusión de retardantes de llama en las formulaciones (Pierron y Bobos, 1977; Lum y Feinstein, 1981). También puede ser interesante mostrar la influencia de rellenos y aditivos en la degradación térmica de los termoestables (Wentworth *et al.* 1980). En la presente memoria, se tratará de mostrar cómo influyen las composiciones de las resinas, el contenido de estireno y los inhibidores en la degradación térmica de las resinas de poliéster insaturado.

1.2.4.5 Evaluación de la resistencia térmica

Existen diferentes métodos para investigar la degradación térmica de materiales plásticos. Estos métodos incluyen tanto la medida de propiedades físicas como la detección de cambios químicos. También existen métodos especiales donde se puede medir la velocidad de degradación en función de la temperatura o en función del tiempo a una temperatura constante (Grassie, 1956; Madorsky, 1974; Schultze, 1969). Estos últimos son los que suelen utilizarse para el estudio de resinas termoestables. De entre estos métodos, los más utilizados son:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Análisis termogravimétrico (TG). Es el método más empleado (Dickens y Flynn, 1983). Se basa en la medida de la pérdida de peso de la muestra, debido a la formación de volátiles en función de la temperatura. También se puede medir la pérdida de peso a temperatura constante en función del tiempo.

Para el estudio de la degradación térmica, también pueden ser importantes otras técnicas, como la espectroscopia de masas, la cromatografía de gases acoplada a la salida de volátiles de una termobalanza, así como el análisis de especies residuales no volátiles.

Algunos de los cambios químicos que pueden tener lugar durante el tratamiento térmico de polímeros puede ser resumido en la Figura 1.6. Junto a los procesos reactivos indicados en la Figura 1.6 existen otros procesos como las reacciones de transferencia de radicales que también pueden ocurrir a elevadas temperaturas (Shanabel, 1981).

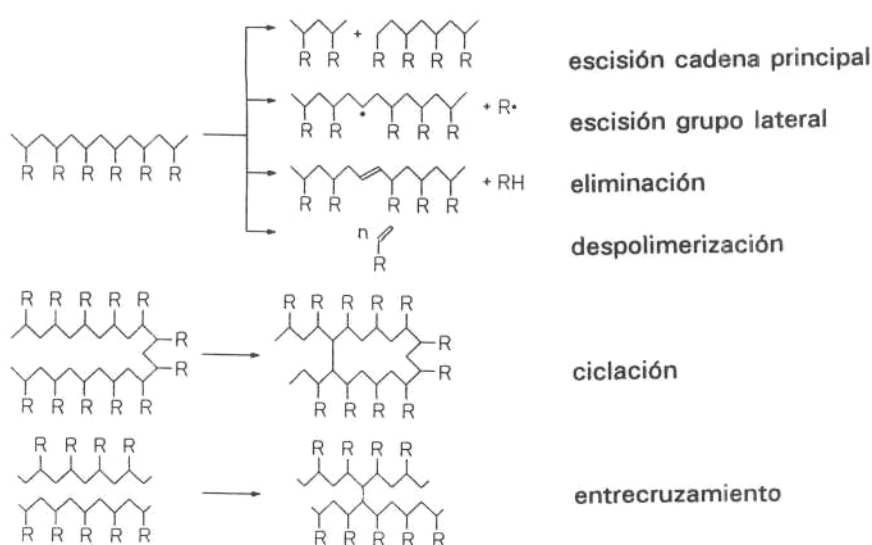


Figura 1.6 Descripción esquemática de algunas reacciones que ocurren durante la degradación térmica de polímeros

Uno de los aspectos interesante es saber como se inicia la degradación térmica, es lógico pensar que el proceso de degradación térmica se inicie con la rotura de enlaces con una baja energía de disociación.

1.2.5 INHIBIDORES

Los inhibidores son necesarios, tanto en la fabricación de la resina de poliéster insaturado, como en su almacenamiento y aplicación. Si bien el mecanismo de inhibición no está totalmente claro, las evidencias y los procedimientos analíticos han hecho posible la agrupación de los inhibidores en dos grandes grupos (Schulz, 1947; Odian, 1991):

- Inhibidores: Son aquellas especies químicas que, debido a la velocidad de descomposición o de reacción con radicales libres, procedentes del catalizador o de los centros activos de crecimiento en las cadenas o en los monómeros, evitan la polimerización, hasta que han sido agotados, después de lo cual, la polimerización transcurre normalmente. Hay dos tipos de estos inhibidores. Los más fuertes son efectivos en las condiciones de almacenamiento y de polimerización y muchas veces puede ser deseable su eliminación antes de la catálisis, a fin de obtener una velocidad de curado deseada. El segundo tipo es aquél cuya efectividad cesa por la acción de promotores, por calor o por otra circunstancia que induzca la polimerización.
- Retardantes: Son inhibidores que, aparentemente, retrasan el comienzo de la polimerización, como lo hacen los anteriores, pero los retardantes lo hacen de forma permanente, por lo que influyen en el crecimiento de las cadenas y en la terminación de la polimerización. Normalmente, los retardantes son menos eficientes y solamente neutralizan una porción de los radicales libres formados, así la polimerización puede ocurrir, pero de forma más lenta. La diferencia entre inhibidores y retardantes es fundamentalmente en el grado de inhibición, no en cómo se lleva a cabo la misma. En la Figura 1.7 se muestra el efecto de diferentes tipos de inhibidores en la polimerización.

Los inhibidores son efectivos en cantidades que varían desde 0,0005 al 0,15 % en peso. Algunos inhibidores en cantidades muy elevadas pueden ejercer un cierto efecto de activación en concentraciones elevadas. Si bien existen gran cantidad y tipos de inhibidores (Odian, 1991), para resinas de poliéster insaturado (Oleewski y Mohr, 1964; Novak, 1988), los que suelen utilizarse normalmente son el terbutilcatecol y la hidroquinona.

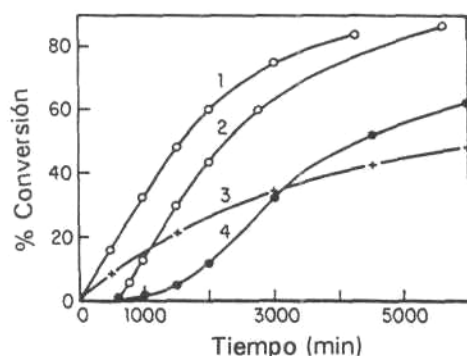


Figura 1.7 Inhibición y retardo en la polimerización térmica del estireno a 100 °C. Curva 1: sin inhibidor; curva 2: con inhibidor (benzoquinona); curva 3: con retardante (nitrobenceno); curva 4: inhibición-retardo compleja (nitrosobenceno) (de Shultz, 1947).

1.2.6 CURADO

La reacción de curado o entrecruzamiento de resinas de poliéster insaturado es muy compleja, ya que intervienen muchos procesos reactivos simultáneamente (Stevenson, 1986). El proceso sigue un mecanismo de tipo radicalario. Los radicales libres para el inicio del proceso son suministrados, normalmente, por un iniciador, habitualmente un peróxido, que puede descomponer, por rotura homolítica del enlace O-O, mediante la acción del calor o de un promotor.

Los promotores o acelerantes se utilizan habitualmente para provocar la descomposición química del iniciador a bajas temperaturas. Los más utilizados son las sales orgánicas de cobalto y las aminas terciarias.

El proceso de curado tiene lugar en tres etapas: la iniciación, la propagación y la terminación. Los radicales libres provenientes del iniciador, en un primer instante reaccionan con el inhibidor, éste puede actuar como retardante o como inhibidor propiamente dicho, reaccionando con todos los radicales formados, hasta que éste se agota. El número de radicales libres útiles será función de los acelerantes, de la temperatura de reacción, de los inhibidores presentes y de la velocidad de descomposición del peróxido. En la etapa de propagación, los radicales libres provenientes del iniciador se utilizan para abrir los dobles enlaces (formándose nuevos radicales libres), éstos pueden reaccionar bien con el estireno presente o bien con el poliéster y, a partir de aquí, las cadenas de polímero irán creciendo y entrecruzándose, según tres posibles procesos reactivos: copolimerización estireno-poliéster, homopolimerización del estireno y homopolimerización del poliéster (Yang, 1988;

Ramis y Salla, 1992), si bien el último proceso presenta mayor dificultad. En la etapa de terminación, existen múltiples procesos reactivos, pues todos los radicales libres presentes en el medio pueden recombinarse, finalizando así el crecimiento de las cadenas. La terminación del crecimiento del polímero tiene lugar por medio de alguna de las reacciones denominadas de agotamiento, desproporción y acoplamiento o transferencia de cadena. También el aumento de la viscosidad en el medio y la vitrificación pueden contribuir a la terminación del proceso reactivo. En la Figura 1.8 se muestran los diferentes procesos reactivos que tienen lugar durante el proceso de curado.

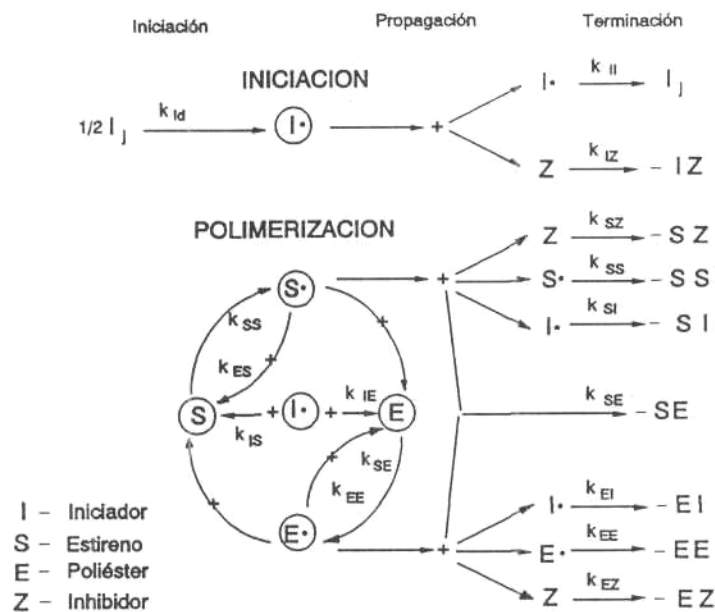


Figura 1.8 Representación esquemática de las reacciones elementales que pueden tener lugar en la polimerización radicalaria de una resina de poliéster insaturado (de Stevenson, 1986).

Hay que considerar, que, cuando se utiliza algún promotor y la temperatura de reacción es suficientemente elevada, puede producirse simultáneamente la descomposición química y térmica del iniciador, así como la formación de radicales libres de poliéster o estireno.

1.2.7 CURVA EXOTÉRMICA

Si bien, hasta ahora, se han comentado los distintos procesos reactivos que tienen lugar durante el proceso de polimerización, éstos no tienen siempre una traducción directa en los cambios físicos que experimenta el medio de reacción.

Los cambios físicos que tienen lugar durante el proceso de curado de las resinas de poliéster pueden resumirse en la llamada curva exotérmica. En ella, se representa la velocidad de variación de la temperatura de la resina con el tiempo, inmediatamente después de realizar la catálisis y de iniciarse el curado.

A efectos comparativos, y como ensayo específico indicativo de la reactividad de una resina, se utiliza la curva exotérmica "estándar" SPI a 82,2 °C. El ensayo de reactividad SPI indica, aproximadamente y de forma comparativa y empírica, la rapidez y exotermicidad de la polimerización en caliente. El ensayo se realiza sobre la resina con 1% de peróxido de benzoilo puro, en un baño termostatzado a 82,2 °C, y se obtiene una curva tiempo-temperatura de la muestra, cuya forma da idea de la reactividad de la resina. En la Figura 1.9 se muestra esta curva.

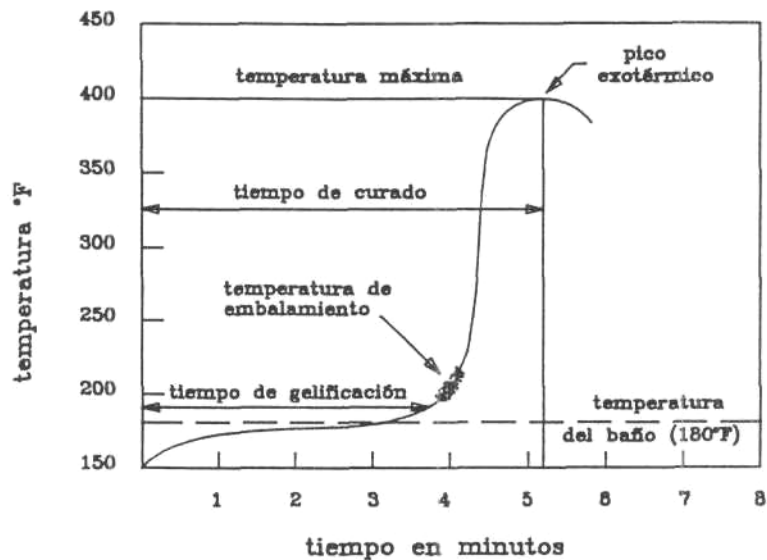


Figura 1.9 Curva Exotérmica a 82,2 °C (180 °F) según normas SPI (de Oleeski y Mohr, 1964).

La curva exotérmica nos proporciona tres datos característicos: el tiempo de gelificación, el tiempo de curado y la temperatura máxima alcanzada. El tiempo de gelificación se define como el intervalo de tiempo transcurrido entre la lectura a 65,5 °C y la lectura a 87,7 °C (5,5 °C por encima de la temperatura del baño). El tiempo de curado es el intervalo de tiempo transcurrido cuando se describe la curva exotérmica entre 65,5 °C y el momento en que se alcanza la temperatura máxima. La temperatura máxima es la máxima temperatura obtenida en las condiciones del ensayo, antes de que se disipe el calor exotérmico y la curva exotérmica empiece a bajar.

Estas definiciones se pueden adaptar para cualquier temperatura del baño. La curva exotérmica es interesante, pues, con ella, se puede ver el efecto de la concentración de los catalizadores, promotores, inhibidores y cargas sobre una resina determinada. A tal fin, también se define la temperatura de embalamiento como un punto de referencia, que se utiliza para comparar la actividad relativa de los catalizadores, inhibidores y promotores. Se define como el punto de inflexión en el cual aparece una elevación rápida del calor exotérmico, independientemente de la temperatura del baño.

1.2.8 CURADO MEDIANTE DSC

Si bien en ingeniería y a efectos comparativos puede utilizarse la curva exotérmica para estudiar la reactividad de las resinas y la influencia en el proceso de curado de los iniciadores, promotores, inhibidores, en un estudio científico y, con el fin, también, de establecer la cinética de curado y de calcular parámetros cinéticos, es más interesante estudiar el curado por DSC.

Ello se debe a que, en general, una reacción de curado es un proceso exotérmico, en el que el calor generado es proporcional al grado de avance de la reacción. El cambio de entalpia que tiene lugar, puede ser seguido mediante métodos calorimétricos. A través del seguimiento calorimétrico se pueden estudiar, fundamentalmente, los calores de reacción, la cinética de la reacción, el proceso de curado, de catálisis y de inhibición de la polimerización. La velocidad de reacción y el grado de avance de la reacción pueden ser seguidos operando en condiciones isoterma (barrido a temperatura constante) o variando la

temperatura (barrido dinámico). Teóricamente, la información obtenida por el segundo procedimiento podría ser equivalente a la que se obtendría mediante una familia de isotermas. Sin embargo, este tema ha sido muy discutido en la literatura y su equivalencia no está clara para el curado de resinas termoestables, debido a la complejidad del proceso. En la Figura 1.10 se muestra un registro típico de DSC para una reacción de curado mediante barrido isotérmico o dinámico. El área sombreada es proporcional al calor liberado, durante la reacción, hasta un tiempo t o una temperatura T . El área total representa el calor total liberado durante la reacción.

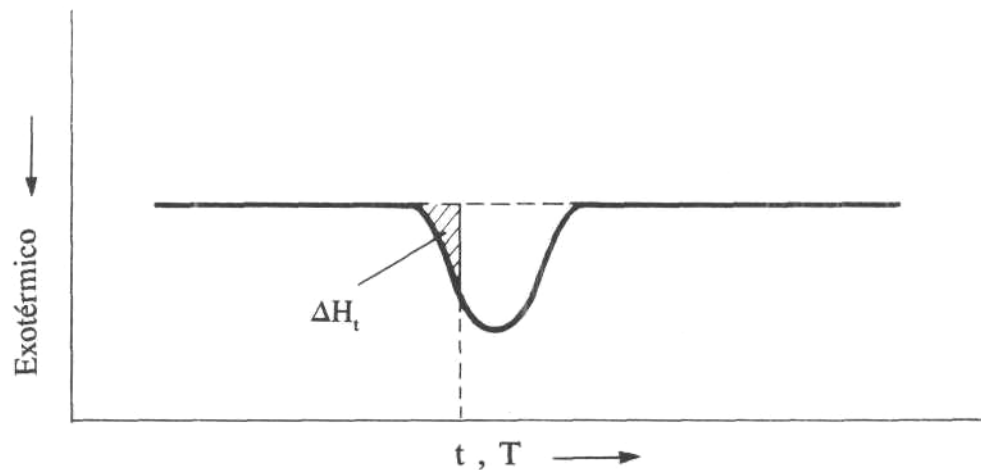


Figura 1.10 Registro típico de DSC para la reacción de curado de una resina de poliéster insaturado.

1.2.9 CATALIZADORES Y PROMOTORES

En las reacciones de curado de resinas de poliéster insaturado, se utilizan, habitualmente, peróxidos orgánicos que, en su descomposición, generan radicales libres que inician el proceso de polimerización. Estos peróxidos se denominan, habitualmente, catalizadores, pero no lo son, en un sentido estricto, a causa de que se consumen durante la polimerización. Existen pruebas de que las porciones residuales de los radicales libres provenientes de los peróxidos aparecen en el retículo del termoestable formado. Es por esto que quizás sería más correcto llamarles iniciadores.

Existen múltiples peróxidos que se pueden utilizar en la iniciación de la polimerización de las resinas de poliéster insaturado. Si bien el precio puede ser un factor determinante en la elección del iniciador, son factores más importantes la facilidad de manejo y mezclado, la temperatura y tiempo del proceso y la reactividad. Los datos que suelen considerarse en la elección del peróxido son: el tiempo de vida media, definido como el tiempo necesario para la descomposición de la mitad de una muestra de baja concentración y la energía de activación, calculada a partir de la medida de la constante de velocidad a varias temperaturas. Doehnert y Mageli 1958, han demostrado que, prácticamente, todos los peróxidos siguen una descomposición de primer orden y también han calculado la energía de activación para un gran número de peróxidos. Desde un punto de vista práctico, los peróxidos que poseen elevada energía de activación se descomponen en un intervalo de temperaturas más limitado o proporcionan un mayor número de radicales libres en un intervalo de temperatura dado, que los que tienen baja energía de activación. Si lo que se requiere es una descomposición lenta y gradual, son necesarios peróxidos con baja energía de activación. Aunque la actividad de un peróxido puede modificarse de forma importante con un promotor, el tiempo de vida media y la energía de activación son parámetros importantes en la elección del peróxido. De entre los peróxidos existentes, los más utilizados para el curado de resinas de poliéster son: el peróxido de metil etil ce tona, el peróxido de ciclohexanona, algunos hidroperóxidos y el peróxido de benzoilo, que es el más ampliamente utilizado.

Existen toda una serie de sustancias, llamadas activadores o promotores, que activan la descomposición de un peróxido dispersado en la resina de poliéster a temperaturas inferiores a las que tiene lugar su descomposición normal. Así es posible realizar polimerizaciones a temperatura ambiente, muy útil en determinadas aplicaciones.

Los promotores, habitualmente, reducen a los peróxidos, formándose así los radicales libres para iniciarse la polimerización. Para los peróxidos de ce tonas, normalmente, se utilizan como promotores sales de cobalto (octoato de cobalto y naftenato de cobalto). Para los peróxidos de diacilo, normalmente, se utilizan como promotores amins terciarias (N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, etc.).