

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las resinas de poliéster insaturado son utilizadas en una amplia gama de aplicaciones, en las que actúan como matriz o como fase continua de un material compuesto. Esto sucede tanto en los plásticos reforzados, como en los hormigones de polímeros, como en diversos materiales utilizados como adhesivos o como materiales de reparación.

Los poliésteres insaturados se obtienen por reacción de glicoles con ácidos o anhídridos insaturados, dando como resultado cadenas lineales y/o ramificadas, las cuales presentan insaturaciones alifáticas que son susceptibles de un posterior entrecruzamiento. Durante el proceso de curado, las cadenas de poliéster insaturado se unen entre sí y con un monómero reticulador, formándose un retículo tridimensional insoluble e infusible. El retículo formado le confiere al material unas propiedades mecánicas y de resistencia química muy elevadas y adecuadas a las aplicaciones antes nombradas.

Gran parte de la versatilidad de las resinas de poliéster insaturado reside en el hecho de que éstas pueden sintetizarse con la composición deseada, según las prestaciones que se exijan al material curado. Así, dependiendo de las especies que formen la resina, de la cantidad de insaturaciones, del tipo y contenido de agente reticulador, pueden obtenerse materiales curados con diferentes propiedades térmicas, químicas y mecánicas.

El proceso reactivo de endurecimiento o curado puede iniciarse, generalmente, de dos maneras distintas: por medio de una catálisis térmica o por un proceso de catálisis inducida químicamente. Ambos métodos dan, como resultado, un proceso de polimerización iniciado por medio de radicales libres. En la catálisis térmica, el material es sometido a temperatura elevada, de forma que, directamente o con ayuda de un iniciador, se inicia y se desencadena el proceso de reticulación. En la catálisis química, el sistema catalítico está formado por un iniciador y un promotor. Como iniciador, se utilizan peróxidos orgánicos y otras sustancias que, al descomponer, generan radicales libres que reaccionan con el poliéster y el estireno. El promotor es una sustancia reductora que descompone el iniciador, incluso a baja temperatura.

El tipo y la concentración del sistema catalítico permite, para una determinada resina y temperatura de curado, variar y controlar los llamados tiempo de inducción, asociado al inicio del curado, tiempo de gelificación, asociado a un estadio de la reacción, a partir del cual el material deja de ser manipulable, y tiempo de curado, asociado a la finalización del proceso reactivo y, por tanto, el tiempo necesario para que el material adquiriera las propiedades mecánicas y químicas finales. Desde este punto de vista, la iniciación química permite que estos tiempos varíen de unos pocos minutos a horas. Las características y la concentración del sistema catalítico afectan, también, al proceso cinético de curado, así como a las propiedades mecánicas, térmicas y químicas del termoestable resultante.

Los inhibidores son sustancias que pueden evitar o desacelerar el curado de resinas de poliéster insaturado. El inhibidor se utiliza, tanto en la manufactura como en el almacenamiento de las resinas de poliéster insaturado. El inhibidor debe prevenir la gelificación de las resinas de poliéster durante la esterificación y el mezclado del agente reticulador a altas temperaturas, debe garantizar los tiempos de almacenaje y manipulación necesarios, así como la reactividad deseada, y debe ejercer el mínimo efecto en el curado de la resina. Si bien, por lo general, los inhibidores no reúnen todos estos requisitos, el tipo y la cantidad de inhibidor permite controlar algunos de estos parámetros.

El proceso cinético de curado de una resina de poliéster insaturado es complejo, la resina además de gelificar puede llegar a un estado vítreo, donde, debido a la viscosidad del medio, las cadenas de polímero queden inmovilizadas y sea difícil que el proceso de curado continúe. El resultado es que el material puede quedar parcialmente curado. El material puede quedar, también, parcialmente curado si el contenido de iniciador es pequeño respecto a las insaturaciones existentes y el iniciador se agota antes de que el curado haya finalizado.

El proceso de reticulación es muy exotérmico y el calor liberado puede autoacelerar la reacción. La autoaceleración también puede ser debida al aumento de los radicales libres en el medio de reacción, cuando la viscosidad aumenta.

Debido a la exotermicidad del proceso reactivo y a la termodependencia, tanto de la resina como del sistema de iniciación, las técnicas empleadas fundamentalmente para el estudio de los procesos descritos son las calorimétricas.

El sistema catalítico, el inhibidor, la formulación de la resina y el contenido de agente reticulador pueden jugar un papel fundamental en todos los procesos descritos y en los materiales formados. Por ello, puede ser de gran interés científico y técnico el estudio de la influencia del sistema de iniciación, del inhibidor, de la formulación de la resina y del contenido de agente reticulador, en el proceso de curado de resinas de poliéster insaturado y en las propiedades mecánicas, térmicas y químicas de los materiales curados.

Como concreción de las ideas expuestas, el objetivo de la presente memoria consiste en el estudio experimental y teórico de la eficiencia de diferentes sistemas de iniciación química y térmica del curado de resinas de poliéster insaturado. El estudio experimental hace referencia fundamentalmente al seguimiento del curado de resinas de poliéster insaturado en un calorímetro diferencial de barrido. El estudio teórico se centra principalmente en establecer la cinética de curado de los procesos anteriores. En ambos casos se estudia el curado con diferentes contenidos de inhibidor y con diferentes tipos y cantidades de sistemas catalíticos. También se investiga la influencia del agente reticulador y de la formulación de la resina en el proceso de curado y en las propiedades de los materiales curados. En este caso, se estudia el curado para diferentes resinas de poliéster y con diferentes contenidos de estireno.

La presente memoria consta de las siguientes partes: el índice de la memoria, una introducción donde se señala el interés del estudio y los objetivos marcados, a continuación se abordan las diferentes partes del estudio a lo largo de siete capítulos, en un apartado posterior se recogen las conclusiones y finalmente se cita la bibliografía.

El primer capítulo, titulado *Características de los termoestables*, es un capítulo introductorio donde se describen los materiales termoestables y el proceso de curado. Se hace especial énfasis en las resinas de poliéster insaturado, en las propiedades de estas resinas antes y después de curar, en cómo evaluar dichas propiedades, en el proceso de curado propiamente dicho, en el seguimiento del curado y en los factores que influyen en él (iniciadores, promotores, inhibidores, etc.).

En el segundo capítulo, que lleva por título *Materiales y métodos*, se explica la instrumentación utilizada, los materiales empleados, así como métodos utilizados para realizar las diferentes experiencias.

El tercer capítulo, titulado *Cinética de curado. Análisis cinético*, está dedicado al estudio cinético del curado mediante DSC y tiene dos partes bien diferenciadas. En la primera parte, se discuten los diferentes parámetros experimentales que es necesario establecer para determinar experimentalmente la cinética de curado. Se hace referencia a los distintos métodos de evaluar los grados de conversión y las velocidades de reacción, a partir de los calores de reacción. Si bien se discuten los métodos tradicionales, se propone un método nuevo para evaluar los grados de conversión y las velocidades de reacción, cuando las reacciones isotérmicas no sean completas y parte del calor no pueda ser registrado por el calorímetro. Se discuten, también, diferentes métodos de análisis cinético isotérmicos y dinámicos. En la segunda parte del capítulo, se aplican los métodos de evaluación de los grados de conversión y de las velocidades de reacción y los métodos de análisis cinético, discutidos en la primera parte, al estudio del curado de una resina de poliéster insaturado curada isotérmicamente y dinámicamente, utilizando peróxido de benzoilo como iniciador. También se ha tratado de establecer qué métodos aportan mejores y más amplios resultados, para después aplicarlos en capítulos posteriores.

En el capítulo cuarto, que lleva por título *Iniciación química. Iniciación térmica*, se estudia el efecto que provoca el tipo y la cantidad de sistema catalítico en el proceso de iniciación y posterior polimerización inducida por ésta. Es conocido que la iniciación, en los procesos de polimerización, puede tener lugar, generalmente, de tres formas distintas: iniciación por descomposición térmica del iniciador, iniciación redox, por descomposición del iniciador mediante reducción del iniciador por un promotor, e iniciación térmica pura, sin iniciador, por efecto de la temperatura. En este capítulo, a partir de muestras de resinas curadas dinámicamente con diferentes cantidades y tipos de iniciador y promotor, se ha estudiado la influencia en el curado de los tres procesos de iniciación. Se ha visto cómo los tres procesos pueden competir simultáneamente. Si bien, en este capítulo, se tratan algunos aspectos cinéticos del curado y se calculan parámetros cinéticos dinámicos, la influencia del tipo y cantidad de promotor en los parámetros cinéticos isotérmicos se analiza en el capítulo sexto.

En el capítulo quinto, titulado *Influencia del estireno*, se estudia la influencia del contenido de estireno y de la composición de la resina en el proceso de curado y en las propiedades del material curado. Concretamente, se investiga cómo influye el contenido de estireno en el módulo elástico, en la temperatura de transición vítrea y en la estabilidad térmica del material curado. También se investiga la influencia de la composición de la resina en la resistencia térmica del material curado. Por extrapolación de los calores dinámicos de reacción, se han calculado los calores de polimerización asociados a los dobles enlaces del poliéster y del estireno. Se ha visto cómo, a partir de ellos, es posible calcular el grado de conversión y la velocidad de reacción. Por extracción, con diclorometano, de la fracción soluble del material después del curado y posterior cuantificación, mediante GPC, se ha calculado qué fracción del poliéster y del estireno no forman parte del retículo. De esta manera, se ha podido calcular, por separado, la conversión de los dobles enlaces del poliéster y del estireno.

En el capítulo sexto, titulado *Efecto del promotor*, se ha estudiado la eficiencia de distintos promotores del curado y la influencia de la cantidad de promotor en el proceso de iniciación-polimerización isotérmico. Como promotor, se ha utilizado una familia de aminas aromáticas terciarias y se ha estudiado la influencia del carácter nucleófilo de éstas, así como el tamaño de los sustituyentes en el mecanismo de iniciación redox. Se han calculado parámetros cinéticos característicos de los diferentes tipos y cantidades de promotores utilizados.

El capítulo séptimo y último se titula *Influencia del inhibidor* y en él se ha tratado de establecer la influencia del contenido de inhibidor en el proceso de iniciación y de curado, así como en los parámetros cinéticos característicos de éste. Concretamente, se ha estudiado la influencia de la hidroquinona como inhibidor del curado. Se han curado muestras de resina con una cierta cantidad de peróxido de benzoilo como iniciador y cantidades variables de hidroquinona como inhibidor. En este capítulo, también, se muestra un método para calcular el contenido de inhibidor presente en las resinas comerciales y para determinar los parámetros cinéticos característicos de la descomposición del iniciador. Se han calculado parámetros cinéticos asociados al curado de resinas con diferentes contenidos de hidroquinona.

En los capítulos sexto y séptimo, se ha simulado el curado isotérmico, por extrapolación, dentro y fuera del intervalo experimental de temperaturas, de los ajustes utilizados para deducir los parámetros cinéticos.

Por lo general, todos los capítulos tienen una estructura similar. El capítulo se inicia con una introducción teórica, donde se muestra el interés del capítulo y se explican los antecedentes relacionados con el tema a estudio. En este apartado, se resume brevemente el contenido del capítulo. A continuación, se desarrolla la parte experimental, donde se explican las experiencias realizadas. Después, se indican los cálculos, si son necesarios, y se pasa a la discusión de resultados. En la parte final del capítulo, se expone un pequeño resumen y unas conclusiones específicas del capítulo.

Los capítulos han sido divididos en subcapítulos y éstos en apartados y subapartados. Las figuras y tablas se han numerado de forma que el primer número corresponde a la identificación del capítulo y el segundo al número de orden. Las ecuaciones se han numerado cuando ha sido necesario. Esta numeración, por lo general, incluye un único número de orden.

Si bien en cada capítulo ya se ha expuesto un resumen y unas conclusiones detalladas del mismo, al final de la memoria se expone un resumen y unas conclusiones generales.

En la parte final de la presente memoria, se encuentra la bibliografía. Las referencias utilizadas han sido ordenadas por orden alfabético. Cuando, en los diferentes capítulos de la memoria, se ha citado alguna referencia, se ha hecho por el nombre del autor y por la fecha de la publicación.