# 5. INFLUENCIA DEL ESTIRENO

# 5.1 INTRODUCCIÓN

El curado de una resina de poliéster insaturado consiste en una copolimerización radicalaria entre el estireno monómero y las insaturaciones del poliéster. Las moléculas de poliéster son los puntos de entrecruzamiento y las de estireno actúan como agente entrecruzante entre cadenas de poliéster adyacentes. Durante el proceso reactivo, por efecto del entrecruzamiento se forma un retículo tridimensional de alta resistencia química y térmica.

En el capítulo anterior se mostró la influencia de los distintos mecanismos de iniciación en el proceso de curado. Si bien la iniciación es un factor importante en el curado de resinas de poliéster insaturado y en las propiedades últimas alcanzadas por el material, existen otros factores tan importantes o más, como son: el contenido de estireno, la formulación, la estructura de las cadenas de poliéster, la reactividad de las especies que intervienen en el proceso de curado, los fenómenos de difusión y las posibles morfologías que puedan formarse en función de los parámetros anteriores.

Muchos autores han investigado el mecanismo de curado de las resinas de poliéster insaturado. Horie *et al.* (1969 y 1970b) han estudiado el curado por DSC. Ellos encontraron, cuando se trabaja con resinas con muchas insaturaciones, que el retículo formado posee una baja conversión, que no puede ser explicada, únicamente, por el efecto de la transición vitrea. Ellos atribuyeron este fenómeno a la inmovilidad de las cadenas a medida que crece el entrecruzamiento del retículo.

Yang y Lee (1987) investigaron el efecto de la concentración de estireno y de la estructura de la resina de poliéster en los cambios cinéticos y reológicos durante el curado de resinas de poliéster. Ellos encontraron que la conversión alcanzada en la gelificación era mucho más alta que la predicha por la teoría clásica de Flory-Stockmayer (1953). Otros autores han encontrado resultados parecidos con reacciones con sistemas vinil-divinil (Walling, 1945; Soper *et al.,* 1972; Ito *et al.,* 1975; Whitney, y Burchard, 1980). Una razón para esta desviación es la formación de anillos por ciclaciones intramoleculares (Dusek e Ilavsky, 1975a y 1975b; Galina *et al,* 1980; Dusek y Spevacek; 1980). Los largos tiempos de gel, en el caso del curado de resinas de poliéster, han sido explicados por Yang y Lee (1987) por

la competencia entre el entrecruzamiento intermolecular (con formación de retículo) y el entrecruzamiento intramolecular (ciclación sin formación de retículo). Otra posible explicación es que la reactividad de los grupos C=C del poliéster se reduce cuando la reacción avanza (Hild y Okasha, 1985a y 1985b). Dusek *et al.* (1980) han propuesto, para sistemas vinil-divinil, que con altas concentraciones de monómero divinílico se pueden formar microgeles compactos que pueden afectar al proceso cinético. Para resinas de poliéster insaturado Yang y Lee (1988a) y Huang *et al.* (1993) han estudiado, mediante microscopía electrónica de barrido, la formación de microgeles y de diferentes morfologías durante el curado, en función de la cantidad de estireno, de la estructura del poliéster y de la presión. Para IPN a base de poliuretanos y poliéster, Lee *et al.* (1991) han estudiado también la formación de anillos por reacciones intramoleculares.

En la Figura 5.1 se resumen todas la posibles reacciones que pueden tener lugar durante la copolimerización estireno-poliéster insaturado, simbolizándose por S y E las moléculas (Je estireno y éster respectivamente. Existen tres tipos de reacciones: homopolimerización del estireno, copolimerización del estireno con los C=C del poliéster y homopolimerización de los C=C del poliéster. Estas reacciones pueden clasificarse en cuatro tipos: (1) entrecruzamiento intermolecular (ciclación) entre cadenas de poliéster con o sin estireno como agente entrecruzante,(a) E-$S_n$-E' y (b) E-E'; (2) entrecruzamiento intramolecular en una cadena de poliéster con o sin estireno como agente entrecruzante, (c) E-$S_n$-E y (d) E-E; (3) ramificación de las cadenas de poliéster con estireno, (e) E-$S_n$; y (4) homopolimerización del estireno libre con formación de poliestireno, (f) S-S.

De todos los procesos reactivos comentados no todos contribuyen a la formación del retículo tridimensional. Por las reacciones (a) y (b) se forma un retículo macroscópico a través de la conexión entre cadenas de poliéster adyacentes; las reacciones (c) y (d) aumentan la densidad de entrecruzamiento y reducen el tamaño de enroscamiento de las cadenas de poliéster, pero no contribuyen a la formación del retículo; la reacción (e) consume monómero entrecruzador y podría aumentar ligeramente el tamaño del enroscamiento, aunque no contribuye a la formación del retículo; y en la reación (f) se forma polímero soluble que no participa en la formación del retículo. Aunque todas estas reacciones tienen un efecto similar en la cinética de curado, sólo los procesos (a) y (b) contribuyen a la formación del retículo, lo cual indica que, si bien el seguimiento del curado por DSC nos puede dar idea de la

cantidad de enlaces que han reaccionado, en ningún caso nos da información de si los enlaces formados contribuyen o no a la formación del retículo.

Aparte de los posibles procesos reactivos explicados, también es posible la existencia de estireno monómero sin reaccionar y la existencia de cadenas de poliéster insaturado libres con o sin ramificaciones de estireno sin formar parte del retículo.

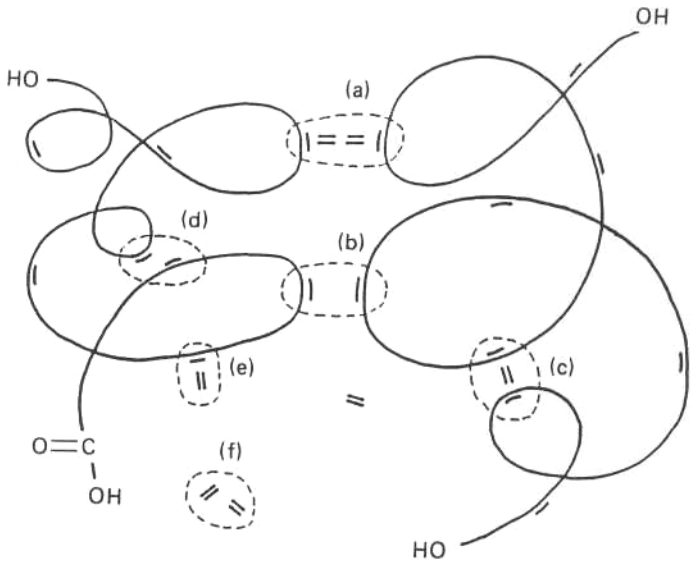


**Figura 5.1** Esquema donde se muestran todas las posibles reacciones en el curado de una resina de poliéster insaturado (de Yang y Lee, 1988a).

A partir de los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido, Yang y Lee (1988a) han explicado la formación de microgeles de la siguiente manera. Durante el curado los radicales libres crecen y se propagan, formándose macromoléculas conectadas a través de moléculas de estireno y de poliéster, por reacciones inter e intramoleculares. Estas cadenas pueden tender a formar estructuras esféricas, denominadas microgeles, debido al entrecruzamiento intramolecular entre moléculas de C=C del poliéster (ver Figura 5.1). Evidencias de este fenómeno han sido detectadas por varios autores (Galina *et al.*. 1980: Funke, 1983; Ishizu *et al.,* 1986), en las primeras etapas del proceso reactivo. Dependiendo de la concentración de estireno monómero y de la estructura del poliéster, se formarán microgeles de diferentes tamaños, lo cual dará lugar a diferentes morfologías en el poliéster

reticulado. Yang y Lee (1988a) han demostrado la existencia de dos posibles estructuras en las resinas de poliéster curadas, basadas en la formación de los microgeles. En la Figura 5.2 se muestran las posibles estructuras, las esferas rayadas representan los microgeles y las zonas punteadas entre microgeles representan las conexiones entre ellos a través de cadenas de estireno.

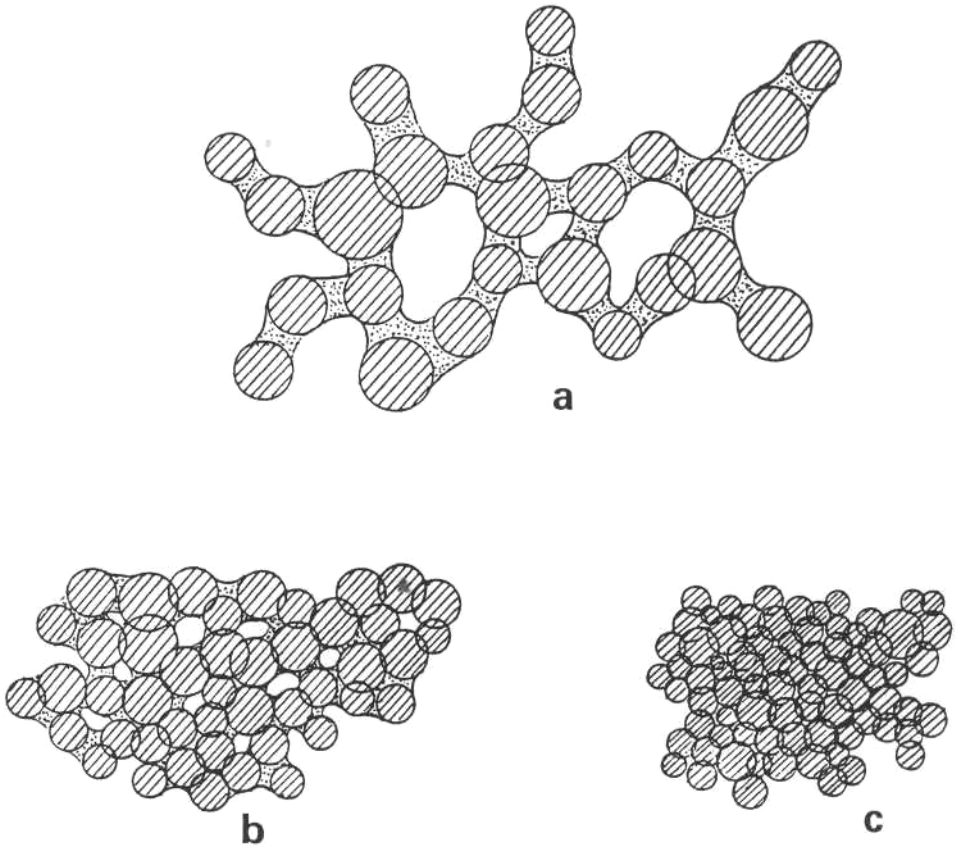


**Figura 5.2** Estructuras del poliéster basadas en la formación de microgeles: (a) estructura tipo coral, (b) estructura intermedia y (c) estructura tipo lamela (de Yang y Lee, 1988a)

Cuando el contenido de estireno es alto se forman pocos microgeles y éstos tienen gran tamaño, ya que se encuentran hinchados por el estireno, los microgeles entre ellos se encuentran conectados por cadenas de poliestireno y la estructura formada es del tipo coral (Figura 5.2 a). Cuando el contenido de estireno es bajo, se forman gran cantidad de microgeles, pero éstos son de pequeño tamaño y se encuentran muy compactados, la estructura que se forma es del tipo lámela (Figura 5.2 c) y no se observan cadenas de

poliestireno entre microgeles. En este caso, dentro de los microgeles pueden quedar gran cantidad de enlaces C=C de las cadenas de poliéster que no han podido reaccionar. La estructura tipo **b** representa una estructura intermedia entre las estructuras **a** y **c**. Dependiendo del contenido de estireno y de la formulación de la resina, se obtendrá una estructura que puede ir desde una estructura tipo coral hasta una estructura tipo lámela, que representan las dos situaciones extremas.

La formación de los microgeles, donde pueden quedar enlaces C=C del poliéster o estireno monómero ocluido sin reaccionar, puede ser la causa por la que determinadas resinas no pueden llegar a un curado completo, ni siquiera a temperaturas muy altas.

La formación de microgeles y el hecho de que parte del material pueda quedar sin reticular, no debe ser atribuido, exclusivamente, a problemas estructurales derivados del contenido de estireno y de la formulación de la resina, sino también a la reactividad de las especies que intervienen en el curado.

Tal como ya se ha dicho, junto con el proceso de copolimerización del estireno con los C=C del poliéster, pueden existir procesos de homopolimerización de los dobles enlaces del estireno y del poliéster, por lo que puede ser muy útil conocer la reactividad de los distintos procesos que intervienen en el curado. Muchos autores, para el estudio del curado de resinas de poliéster, toman como referencia los datos sobre el proceso de copolimerización entre el estireno y el fumarato de dietilo (Lewis *et al.,* 1948; Horie, 1969; Mark, 1975), ya que, normalmente, los enlaces provenientes del anhídrido maleico se encuentran mayoritariamente en la resina como fumaratos (forma trans), en lugar de como maleatos (forma cis). Lógicamente, las consideraciones que se puedan hacer en referencia a la copolimerización de estos dos monómeros deben ser tomadas con cierta precaución, en el estudio del curado de resinas de poliéster insaturado, ya que, si bien el estireno está igualmente como monómero libre, los grupos fumarato forman parte de una cadena de poliéster bastante rígida y no tienen porqué tener dos grupos etilo como sustituyentes (tal como sucede cuando se utiliza propilenglicol en la formulación de la resina). Además, en la cadena existen otros grupos que pueden modificar ligeramente la reactividad de los dobles enlaces. Por regla general, se acepta que la existencia de grupos aromáticos en las cadenas de poliéster, por

ejemplo, provenientes de grupos itálicos, hace las cadenas más rígidas y más compatibles los enlaces C=C del poliéster con los estírenos (Yang y Lee, 1987 y 1988a).

Tomando los datos de reactividad de Lewis *et al.* (1948), de la copolimerización del estireno con fumarato de dietilo para estudiar la reactividad en el curado de resinas de poliéster insaturado, se tiene que $k_{SS}/k_{SE}$=0,3-0,4 y $k_{EE}/k_{SE}$=0,07-0,093 entre 60 °C y 130°C, donde $k_{SS} > k_{SE}$ y $k_{EE}$ corresponden a las constantes de propagación para las reacciones estireno-estireno, estireno-poliéster y poliéster-poliéster, respectivamente. Dichos datos sugieren que el proceso de homopolimerización del estireno tiene una reactividad más baja que la copolimerización del estireno con los C=C del poliéster y que la homopolimerización del poliéster tiene mucha menos reactividad que los dos procesos anteriores. Sin embargo, si la cantidad de estireno o de poliéster es localmente muy alta, los procesos de homopolimerización pueden estar favorecidos frente a la copolimerización. Esto ha quedado perfectamente evidenciado en el estudio de la copolimerización para el sistema estireno-fumarato de dietilo que realizaron Mayo y Walling (1950) y Burnett (1954). Utilizando la composición azeotrópica, entendida ésta como la composición en que la polimerización transcurre sin cambios de composición en el copolímero formado, ni en la mezcla de los monómeros de partida, todos los copolímeros formados tenían la misma composición que la mezcla de los monómeros de partida. Con cantidades de estireno inferiores a las de la composición azeo trópica, se obtenía una distribución de copolímeros todos con menor contenido de estireno que el azeotropo y llegándose incluso a formar poli (fumarato de dietilo) puro. Con cantidades de estireno superiores a las de la composición azeotrópica, sucedía lo contrario, todos los copolímeros formados contenían más estireno que el azeotropo, llegándose a formar poliestireno puro.

Normalmente, si se quieren evitar procesos de homopolimerización, se utilizan composiciones cercanas a la azeotrópica. Dependiendo de los datos de copolimerización del sistema estireno-fumarato de dietilo utilizados, se han calculado composiciones azeotrópicas, para las resinas de poliéster insaturado, con una relación, entre moles de estireno y moles de dobles enlaces del poliéster (S/E), que oscila entre 1,3 y 2,0. Otras veces, si la viscosidad del medio es muy elevada, se trabaja con cantidades de estireno superiores a las de la composición azeotrópica (Kubota, 1975; Bergmarky Flodin, 1987).

Bergmark y Flodin (1987) han trabajado con dos resinas de poliéster insaturado, una alifática y otra aromática. Ellos han calculado, utilizando los datos de Lewis *et al.* (1948) de reactividad de la copolimerización estireno-fumarato de dietilo, una relación azeotrópica S/E de 1,8, y han curado las resinas con unas relaciones S/E, cercanas a la azeotrópica, que oscilaban entre 1,25 y 2,25. Por hidrólisis, con hidróxido potásico, de los materiales curados a diferentes temperaturas, se liberaron las cadenas de carbono del retículo y después fueron convertidas a poli(ácidos policarboxílicos). Posteriormente, mediante GPC y $^{13}C$ RMN, determinaron los grupos estireno que habían polimerizado entre dos enlaces C=C del poliéster. Para todas las muestras ensayadas, la relación S/E, existente en los fragmentos de la hidrólisis provenientes del material curado, era prácticamente la misma que existía antes del curado, lo cual indica la existencia de muy poco material homopolimerizado. Solamente a temperaturas altas T>120°C y temperaturas bajas T<70°C se detectaban algunas desviaciones en la composición del material curado respecto de la formulación original.

Yang y Lee (1987 y 1988a) y Lucas *et al.* (1993), mediante FTIR han calculado la composición azeotrópica para varias resinas de poliéster insaturado. Los primeros, si bien no lograron encontrar una composición que se mantuviera constante a lo largo de toda la polimerización, para una resina altamente insaturada, obtuvieron valores cercanos a la composición azeotrópica, con relaciones S/E entre 1 y 1,5. Los segundos, si bien encontraron una relación de S/E de 2,5 que llevó al material a copolimerizar azeotrópicamente, con cantidades de estireno superiores e inferiores a la composición azeotrópica, hallaron que la composición del material durante la polimerización variaba respecto a la cantidad inicial.

Huang y Leu (1993) trabajando con una resina de poliéster insaturado con una relación molar S/E de 2 vieron por FTIR que, por lo general, hasta una conversión del 40% tenía lugar una copolimerización azeotrópica. Para conversiones superiores existía una desviación de la copolimerización azeotrópica y el estireno polimerizaba en mayor proporción que el poliéster, debido a la gran inmovilidad de las cadenas de poliéster frente a la del estireno monómero. Las conversiones relativas de estireno y poliéster variaban en función de la temperatura y de la cantidad de iniciador y promotor.

Se puede ver cómo existe una cierta concordancia entre las composiciones azeotrópicas calculadas a partir de los datos de copolimerización del sistema estireno-fumarato de dietilo y las obtenidas experimentalmente para resinas de poliéster insaturado. Aunque, para el caso de las resinas de poliéster insaturado a conversiones elevadas, la difusión está muy impedida, por lo que dependiendo de las formulaciones empleadas, la difusión puede ser más determinante que la propia reactividad de los dobles enlaces (paso de control cinético a control por difusión). Este último efecto, a conversiones elevadas, será muy marcado en la conversión de los grupos C=C que quedan en las cadenas de poliéster que ya forman parte del retículo y, en menor medida, en la conversión del estireno monómero. Si bien la reactividad de los distintos grupos reactivos presentes en el curado de resinas de poliéster insaturado es determinante en cuanto al retículo formado durante el curado, la influencia de la reactividad pierde efecto a medida que la conversión aumenta y es la difusión quién controla el curado.

Durante el proceso de curado, la conversión de los dobles enlaces a simples va acompañada por la liberación de un calor exotérmico de reacción, lo que hace susceptible al curado de ser estudiado por DSC. Si bien el calor de reacción es proporcional a los enlaces que han reaccionado y al grado de conversión, tal como se ha visto en las Figuras 5.1 y 5.2, un mismo enlace puede contribuir de igual forma al calor de reacción, pero de forma totalmente distinta al retículo formado. Esto quiere decir que materiales que han alcanzado un mismo grado de conversión pueden tener diferentes enlaces y estructuras y, por tanto, rendir unas propiedades totalmente distintas.

Dependiendo de la temperatura, del sistema catalítico, de la cantidad de estireno, de la cantidad de enlaces C=C del poliéster, de la estructura de las cadenas de poliéster y de otras condiciones, parte de las especies reactivas pueden quedar, después del curado, en forma de monómero residual o de polímero soluble que no forma parte del retículo polimérico formado. También pueden quedar enlaces C=C del poliéster sin reaccionar, dentro del retículo formado.

Si parte del material queda sin reaccionar, tiene que quedar reflejado en el calor de reacción, que será menor al asociado a la conversión completa de todos los dobles enlaces. Si se conoce el calor teórico de reacción, asociado a la conversión completa de todos los dobles

enlaces, por diferencia con el medido experimentalmente en el DSC, puede conocerse qué parte de los dobles enlaces han reaccionado y qué parte no, durante el proceso reactivo.

Con el seguimiento del curado por DSC, puede saberse qué parte del calor no ha sido liberado durante el proceso reactivo y qué cantidad de material permanece sin reaccionar. El problema es que, si bien calorimétricamente es posible conocer el grado de conversión global, no es posible conocer qué cantidad de estireno o de enlaces C=C del poliéster permanecen sin reaccionar. Algunos autores (Horie *et al.,* 1970a; Yang y Lee, 1987, 1988a y 1988b; Lucas *et al.*, 1993; Huang y Leu, 1993) siguen el curado simultáneamente por DSC y por espectroscopia FTIR. De esta manera, es posible saber la conversión parcial del estireno y del poliéster. Yang y Lee (1988b) han demostrado, para el curado de una resina de poliéster insaturado, la equivalencia entre los grados de conversión globales calculados por FTIR y los calculados mediante DSC.

Con el DSC es posible conocer la conversión global, con el FTIR es posible conocer la conversión parcial de los dobles enlaces, así como la conversión global, pero con ninguna de estas dos técnicas es posible conocer qué parte del material no forma parte del retículo.

Como ya se ha comentado, después del proceso de curado puede quedar estireno monómero, oligómeros de estireno, poliestireno formado y cadenas de poliéster con o sin ramificaciones de estireno, que no forman parte del retículo y pueden ser la causa de que el material presente unas bajas propiedades. Puede ser de gran interés conocer qué parte del material no forma parte del retículo después del curado.

Algunos de los aspectos tratados hasta este punto hacen referencia a distintos factores que afectan al curado de resinas de poliéster insaturado, así como a algunas técnicas que pueden emplearse para evaluar la conversión. Muchas de las consideraciones hechas serán utilizadas en el presente capítulo para estudiar la influencia del estireno y de la resina en el proceso de polimerización y en las propiedades últimas del material curado.

En el presente capítulo se tratará de establecer cuál es el calor teórico de reacción asociado a la conversión de los dobles enlaces presentes en las resinas de poliéster. A partir de este calor, se tratará de mostrar cómo no siempre los materiales liberan el calor teórico de

reacción, incluso con curados dinámicos hasta altas temperaturas, debido a que parte de los dobles enlaces no llegan a reaccionar. Por extracción, con diclorometano, de la fracción soluble del material después del curado y posterior cuantificación, mediante GPC, se calculará qué parte del material no forma parte del retículo. Se estudiará como influye la cantidad de estireno en la transición vitrea y en las propiedades mecánicas (módulo de Young) del material curado. Finalmente, se estudiará, por degradación térmica de resinas curadas, cómo influye el contenido de estireno y la estructura de la resina en la resistencia térmica del material curado.

# 5.2 CALORES TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES DE REACCIÓN

## 5.2.1 PARTE EXPERIMENTAL

Mediante DSC, fueron curadas cinco resinas de poliéster insaturado de diferente reactividad, con nombres comerciales A-228, Al-100, RS-9284, RS-9078 y RS-9028, cuyas composiciones molares están especificadas en la Tabla 5.1. Todas las muestras fueron curadas dinámicamente a una velocidad de calentamiento de 10 K/min, entre 0°C y 250 °C, con un 2% de BP como iniciador y cantidades variables de estireno. La cantidad de muestra utilizada en todos los casos fue de 10 mg. El estireno fue añadido o sustraído de la formulación comercial, tal como se ha descrito en el apartado 2.3.1 del segundo capítulo. Después de cada ensayo, se volvieron a pesar las muestras y, en general, no se detectó pérdida de peso, aunque, cuando el contenido de estireno era muy alto, existía una ligera pérdida de peso asociada a la vaporización del estireno. También se polimerizó estireno en las mismas condiciones que las resinas.

A partir de la composición molar de cada una de las resinas, se determinó la masa por mol de doble enlace en el poliéster (M) en gramos por mol de doble enlace. Para las mismas resinas se determinó, mediante GPC, utilizando patrones de poliestireno, el peso molecular medio en número (MJ. Por el cociente entre el peso molecular medio en número y la masa por mol de doble enlace en el poliéster, se determinó el número de dobles enlaces promedio por cadena de poliéster. En la Tabla 5.1 se muestran los resultados. Las resinas con menor masa por mol de C=C y mayor cantidad de maleico son las que presentan más Ínsaturaciones por unidad de masa y, por lo tanto, serán las más reactivas. La cantidad de grupos C=C existentes en cada cadena de poliéster varía con la composición de la resina y con el $M_n$ de la misma. Resinas como la RS-9078 y la A-228 presentan, prácticamente, el mismo número de dobles enlaces por cadena de poliéster, a pesar de tener diferente reactividad. Ello es debido al distinto $M_n$. Igual sucede con las RS-9028 y Al-100.

Las resinas se han ordenado, en la Tabla 5.1, de mayor a menor reactividad. La resina RS-9284 es la que presenta mayor grado de Ínsaturaciones y menor cantidad de ftálico, por lo

que será la resina más reactiva y más flexible. Por contra, será la resina menos compatible con el estireno. La resina Al-100 es la que presenta menor grado de insaturaciones y mayor cantidad de ftálico, por lo que será la resina menos reactiva y menos flexible. Por contra, será la más compatible con el estireno. El resto de las resinas presentarán un situación intermedia entre estas dos.

| | RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | RS-9284 | RS-9078 | A-228 | RS-9028 | Al-100 |
| Composición (relación molar): | | | | | |
| Anhídrido maleico | 1 | 3 | 2 | 1 | 1 |
| Anhídrido ftálico | 0 | 2 | 3 | 2 | 3 |
| Propilenglicol | 1 | 5 | 5 | 3 | 4 |
| $M_n$ (g/mol) | 1893 | 1105 | 1696 | 962 | 1455 |
| M (g/mol C=C) | 156 | 293,3 | 465 | 568 | 774 |
| Número de C=C promedio/ molécula de poliéster | 12,13 | 3,76 | 3,64 | 1,69 | 1,88 |

**Tabla 5.1** Características de las resinas utilizadas en el presente capítulo. $M_n$ es el peso molecular medio en número y M la masa por mol de doble enlace en el poliéster.

En la Figura 5.3 se muestran los termogramas DSC para el curado de la resina A-228 con diferentes cantidades de estireno. Es interesante ver cómo, cuando el contenido de estireno es relativamente bajo, aparece un único pico exotérmico y, cuando se aumenta el contenido de estireno, aparecen dos picos exotérmicos. Tal como ya se ha comentado en el anterior capítulo, es posible asignar los dos picos a dos procesos de iniciación-polimerización. El primer pico aparece dentro del intervalo de temperaturas en que descompone el BP y puede ser asignado a la iniciación por descomposición térmica del peróxido, mientras que el segundo pico aparece cuando se agota el iniciador en el rango de temperaturas donde puede haber polimerización térmica pura del poliéster y del estireno. Posiblemente, durante el segundo pico, el proceso reactivo que tenga lugar será mayoritariamente homopolimerización del estireno, ya que, cuando el contenido de estireno es bajo, no aparece el segundo pico.

Cuando se aumenta el contenido de estireno, se aumenta la cantidad de centros activos por unidad de masa y el sistema catalítico es insuficiente para la polimerización total del material. Como la reacción de copolimerización estireno-poliéster está favorecida frente a la homopolimerización del estireno, es lógico pensar que sea el estireno la especie que, mayoritariamente, quede sin polimerizar cuando se agote el iniciador.

En la Figura 5.3, también, se puede ver el termograma correspondiente al curado de estireno puro con un 2% de BP como iniciador, nuevamente, se detectan dos picos exotérmicos correspondientes a los dos mecanismos de iniciación-polimerización comentados. Es interesante notar que los termogramas, a medida que se aumenta el estireno, se hacen más parecidos al termograma correspondiente a la polimerización del estireno puro. Es de esperar, por tanto, que el material con contenidos muy altos de estireno presente unas propiedades muy próximas a las propiedades del poliestireno.

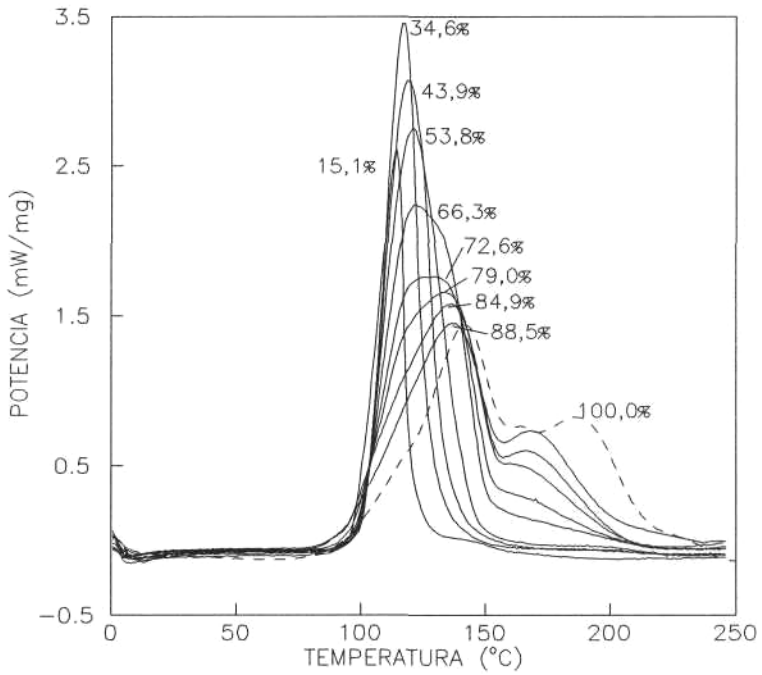


**Figura 5.3** Termogramas DSC para el curado dinámico de la resina A-228 con un 2% de BP como iniciador y cantidades variables de estireno que se indican en la figura.

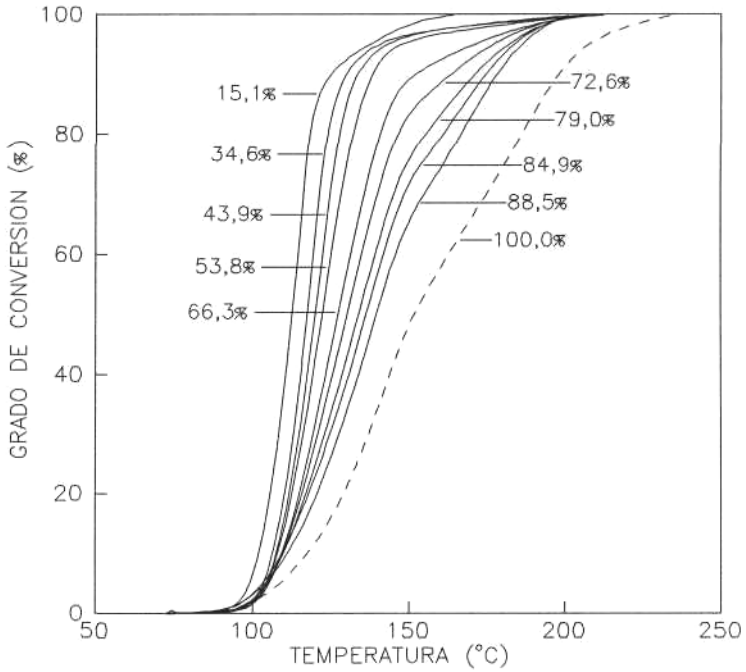


**Figura 5.4** Grados de conversión frente a temperatura para la resina A-228 curada con un 2% de BP como iniciador y cantidades variables de estireno que se indican en la figura.

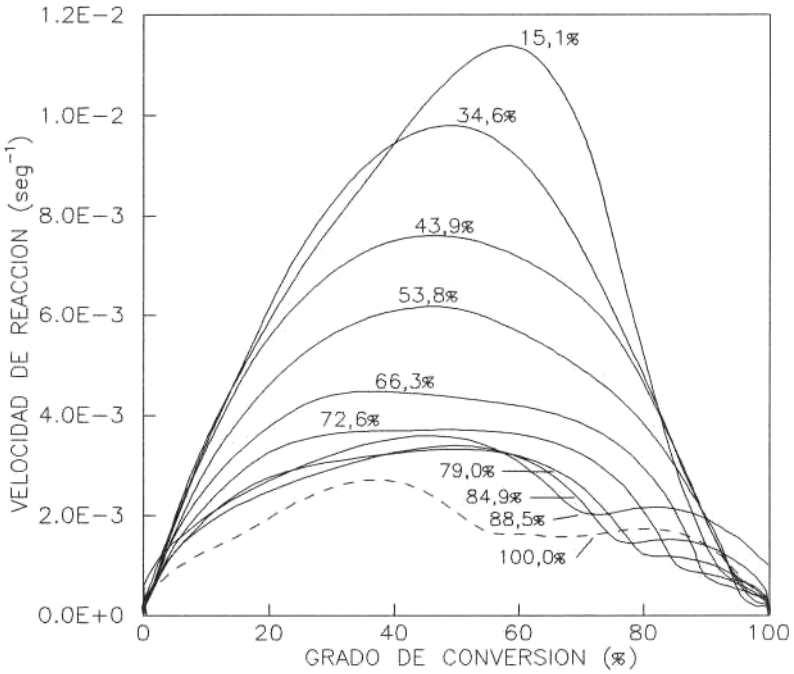


**Figura 5.5** Velocidad de reacción frente a grado de conversión para la resina A-228 curada con un 2% de BP como iniciador y cantidades variables de estireno que se indican en la figura.

En las Figuras 5.4 y 5.5 se han graneado los grados de conversión frente a temperatura y las velocidades de reacción frente a grados de conversión, para las muestras cuyos termogramas se han representado en la Figura 5.3. Los grados de conversión se han calculado asumiendo que, para este sistema, el calor experimental de reacción dinámico es igual al calor teórico de reacción, entendido como el calor asociado a la conversión completa de todos los grupos reactivos y que, por tanto, las muestras han curado el 100%. Tal como se verá en el siguiente apartado, estas consideraciones son correctas para este sistema. Puede verse un diferente comportamiento del curado en función del contenido de estireno y cómo, cuanto más estireno hay en el medio de reacción, las curvas tienden más hacia las curvas correspondientes al estireno puro.

En las Figuras 5.3, 5.4 y 5.5 puede verse, a medida que se aumenta el contenido de estireno, cómo la velocidad de reacción se hace más lenta y cómo, para alcanzar una misma conversión, se necesitan temperaturas más altas. Ello puede ser debido a que, cuanto más estireno hay en el medio de reacción, mayor cantidad de éste tendrá que homopolimerizar en lugar de copolimerizar con el poliéster y, tal como ya se ha visto, la homopolimerización del estireno presenta una reactividad mucho más baja que la copolimerización estireno-poliéster.

Los termogramas correspondientes al curado de las resinas RS-9284, RS-9078, RS-9028 y Al-100, con diferentes cantidades de estireno y con un 2% de BP como iniciador, presentaban el mismo comportamiento que el observado para la resina A-228 (Figura 5.3). La única diferencia que se observa está relacionada con la diferente reactividad de las resinas.

En la Figura 5.6 se comparan las cinco resinas con un contenido de estireno similar, que oscilaba entre un 33-35%. Como el contenido de estireno es el mismo, la diferente reactividad observada en los termogramas debe ser atribuida, exclusivamente, a la resina. Tal como era de esperar, el orden de reactividad está de acuerdo con el contenido de grupos maleicos en la resina (Tabla 5.1). Cuanta más cantidad de insaturaciones haya en las cadenas de poliéster, más reactiva será la resina. La resina RS-9284 es la que presenta mayor reactividad, ya que tiene mayor cantidad de dobles enlaces. Por contra, la resina Al-100 es la que tiene menor reactividad, ya que presenta menor cantidad de insaturaciones. Las otras

resinas presentan una situación intermedia entre estas dos. Tal como se mostrará en el apartado de resultados, los termogramas y los calores experimentales de reacción derivados de éstos, correspondientes a las resinas RS-9284, RS-9078 y RS-9028, no son completos, en el sentido de que estas resinas no llegan a una conversión del 100%, mientras que los correspondientes a las resinas A-228 y Al-100 sí, ya que estas resinas curan completamente.

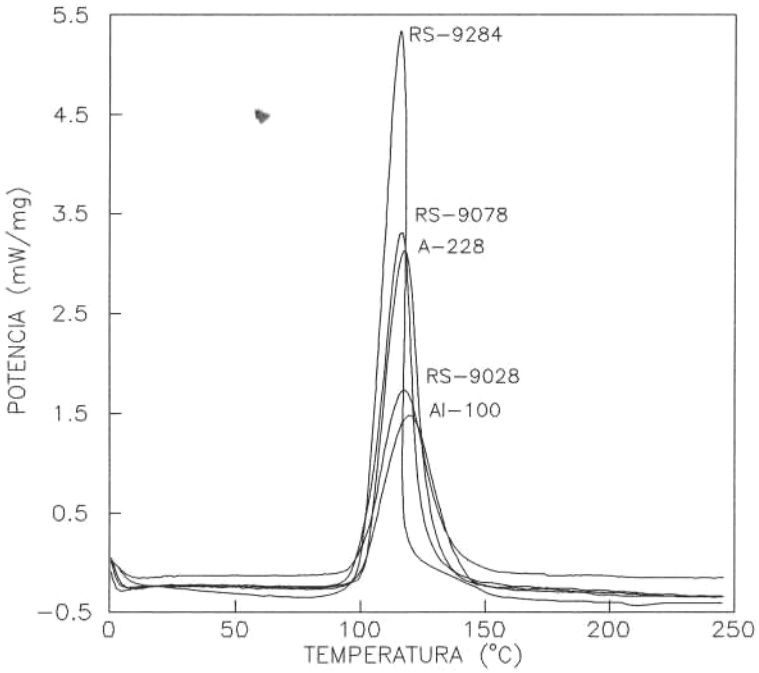


**Figura 5.6** Comparación de termogramas DSC para el curado de cinco resinas de poliéster con un 2% de BP y un contenido de estireno que oscila entre 33-35%.

## 5.2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El curado de resinas de poliéster es un proceso complejo que incluye varias etapas y diferentes procesos reactivos. Como resultado de todos los procesos, un calor exotérmico es liberado durante el curado. Asumiendo que el calor de reacción es sólo un efecto térmico, el avance de la reacción será directamente proporcional a la velocidad de generación del calor y el grado de conversión último alcanzado será proporcional al calor total liberado por el sistema. Dependiendo de la formulación empleada y de las condiciones de curado, este calor puede ser, o no ser, el mismo que el calor teórico de reacción correspondiente a la conversión completa de todos los grupos reactivos. Es interesante conocer cual es el calor teórico de reacción asociado a la conversión completa de todos los grupos reactivos, ya que, por comparación con el calor experimental de reacción, se puede obtener el grado de conversión.

Para calcular el calor teórico de reacción asociado a la conversión completa de todos los grupos reactivos, primero se calcularán los calores exotérmicos, por mol de doble enlace, asociados a la conversión de los dobles enlaces del poliéster y a la conversión de los dobles enlaces del estireno, entendiendo que son éstas las dos únicas especies químicas que reaccionan. Estrictamente, habría que considerar también el calor asociado a la descomposición del iniciador, aunque, como se ha dicho en capítulos anteriores, si la cantidad de iniciador utilizada no es muy elevada, este calor puede despreciarse.

Los calores por mol de grupo reactivo, asociados a la conversión de los dobles enlaces del poliéster y del estireno, se han calculado por extrapolación de los calores de reacción experimentales obtenidos en el curado dinámico, por DSC, de dos resinas con distintos contenidos de estireno. En la Figura 5.7 se muestran los calores experimentales de reacción para las resinas A-228 y Al-100 con diferentes contenidos de estireno, así como la extrapolación de los mismos a un 0% y 100% de estireno. La extrapolación al 100% de estireno da un calor de reacción de 725 J/g para la resina A-228 y de 645 J/g para la resina Al-100. Si la extrapolación es correcta, este calor puede ser atribuido a la conversión de un doble enlace del estireno a un enlace sencillo. Si el contenido de estireno es del 100%, este calor debe ser atribuido a un proceso de homopolimerización. Es interesante ver que los valores obtenidos de los calores, por extrapolación al 100% de estireno, son cercanos al calor

que se obtuvo por polimerización, en DSC, del estireno puro (entre 690 y 740 J/g, dependiendo de la velocidad de calentamiento). Cuando se extrapolan los resultados experimentales al 0% de estireno, se obtiene un calor de reacción de 170 J/g para la resina A-228 y de 135 J/g para la resina Al-100. En este caso, es más difícil dar una interpretación física a este calor. Estrictamente, con un 0% de estireno, todo el material serían cadenas de poliéster y, por tanto, todo el calor de reacción sería atribuido a la homopolimerización de los enlaces C=C del poliéster. Aunque es sabido (Lewis *et al.* , 1948; Yang y Lee, 1987) que, en presencia de estireno, la reacción de homopolimerización de los dobles enlaces del C=C del poliéster está muy desfavorecida frente a la copolimerización del estireno con el poliéster, por lo que hasta contenidos muy bajos de estireno puede existir copolimerización, así el calor calculado al extrapolar hasta un 0% de estireno puede ser atribuido tanto a la homopolimerización del poliéster como a la copolimerización del estireno con el poliéster.

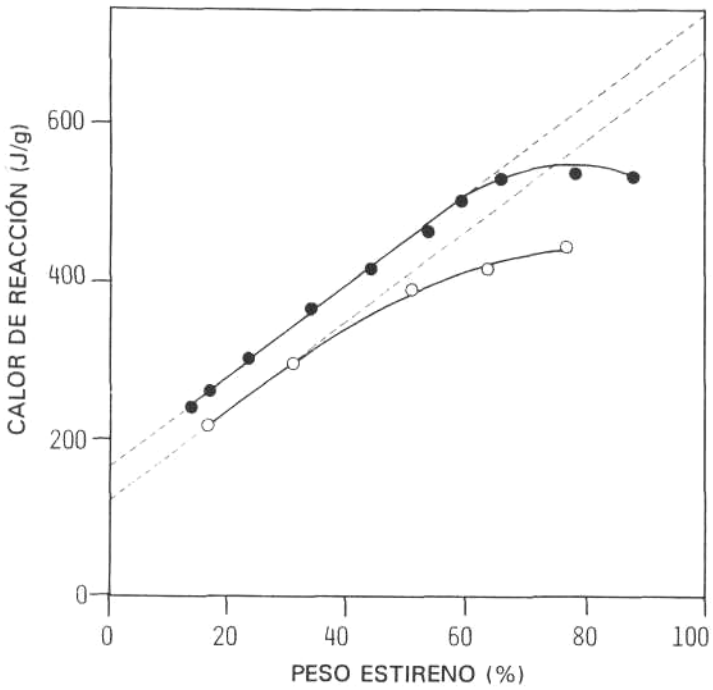


**Figura 5.7** Calor experimental de reacción frente a % en peso de estireno:(●) resina A-228; (○) resina Al-100.

Conociendo las composiciones de las resinas, se ha calculado una masa por mol de doble enlace de 465 g/mol C=C para la resina A-228 y de 774 g/mol C=C para la resina Al-100 (Tabla 5.1). Asumiendo que el calor de reacción por unidad de masa es proporcional al

número de dobles enlaces que han reaccionado en esa masa, se han calculado, a partir de los calores obtenidos por extrapolación al 0% y al 100% de estireno, los calores de polimerización por mol de doble enlace asociados a los C=C del poliéster y a los C=C del estireno, suponiendo que todos los dobles enlaces presentes han reaccionado. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 5.2, donde se comparan con valores reportados en la literatura. Para el cálculo de los calores de polimerización del estireno y de los dobles enlaces del poliéster, Kamal y Sourour (1973), Pusatcioglu *et al.* (1979) y Avella *et al.* (1985) han tomado un valor tabulado de 71 kJ/mol para la polimerización de cada doble enlace del estireno y, por diferencia hasta el calor total de reacción, han calculado el calor de polimerización asociado a cada doble enlace del poliéster.

Para las dos resinas utilizadas, se han encontrado calores de polimerización coherentes con los tabulados en la literatura. Para el caso de la resina Al-100, los calores de polimerización del estireno y del poliéster difieren entre ellos significativamente, mientras qul, para la resina A-228, se obtuvieron valores muy parecidos para las dos polimerizaciones, lo cual podría estar de acuerdo con el hecho descrito por algunos autores (Joshi, 1962; Horie *et al.,* 1969; Lucas *et al.,* 1993), de que no existen diferencias significativas entre los calores de polimerización y de copolimerización entre derivados del estireno y los poliésteres. De hecho, el uso del DSC, para la determinación de la cinética de polimerización de las resinas de poliéster insaturado, está basado en esta hipótesis.

| | Kamal y Sourour (1973) | Avella *et al.* (1985) | Pusatcioglu *et al.* (1979) | Mark *et al.* (1975) | Resina A-228 | Resina Al-100 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calores de polimerización del estireno (kJ/mol) | 71 | 71 | 71 | 67-71 | 75,2 | 66,8 |
| Calores de polimerización de los dobles enlaces del poliéster (kJ/mol) | 53,5 | 67,3 | 93,6 | 58-79 | 78,6 | 103,6 |

**Tabla 5.2** Comparación entre los calores de polimerización obtenidos en este estudio y los reportados en la literatura por varios autores.

Para el cálculo de los calores de polimerización asociados a los dos tipos de dobles enlaces, por extrapolación de los calores experimentales, se ha supuesto la conversión completa de todos los dobles enlaces existentes. Si bien esto, en general, no tiene porqué ser siempre así, en las experiencias utilizadas existían indicios razonables para pensar que era cierto. Todos los calores de reacción utilizados presentaban una buena linealidad respecto al contenido de estireno y en ninguna de las experiencias se detectó pérdida de peso. Las muestras con altos contenidos de estireno, que se desviaban del comportamiento lineal, no han sido utilizadas, ya que, en ellas, se detectó pérdida de peso que podría corresponder a la vaporización del estireno, lo cual explicaría el bajo calor de reacción obtenido en estas muestras. Por extracción, con diclorometano de las muestras curadas utilizadas, no se detectó la presencia de material soluble que no formaba parte del retículo, lo cual lleva a pensar que las muestras habían alcanzado una conversión cercana al 100%. De esta manera, los calores teóricos por mol de doble enlace, calculados a partir de calores experimentales, pueden considerarse correctos y pueden ser utilizados de forma general para calcular el grado de curado alcanzado por la resina al curar y para establecer la importancia relativa de cada tipo de enlace en el calor total de reacción.

Se ha aceptado como correcto un calor de polimerización de 71 kJ/mol para los dobles enlaces del estireno y de 91 kJ/mol para los dobles enlaces del poliéster, tomados ambos como el valor medio de los calores calculados por extrapolación para las dos resinas. El valor aceptado para el estireno coincide con el tabulado en la literatura y con el calculado experimentalmente para la polimerización en DSC del estireno puro. El calor de 91 kJ/mol para la polimerización del poliéster es muy razonable para la reacción de dobles enlaces por un mecanismo de radicales libres, donde los dobles enlaces se encuentran resonando en un ambiente electronegativo de los grupos carbonilos de los esteres (Pusatcioglu, 1979).

A partir de los calores de polimerización anteriores, se ha calculado el calor teórico de reacción suponiendo la conversión completa de todos los dobles enlaces para la resina A-228 en función del contenido de estireno. En la Figura 5.8 se muestran estos calores teóricos de reacción para la resina A-228 en función de la relación molar S/E (moles estireno/moles C=C poliéster). El calor se desglosó en dos términos, uno asociado a la conversión del estireno y otro, a la conversión de los dobles enlaces del poliéster. También se gráfico el calor teórico de reacción total expresado como suma de los dos anteriores.

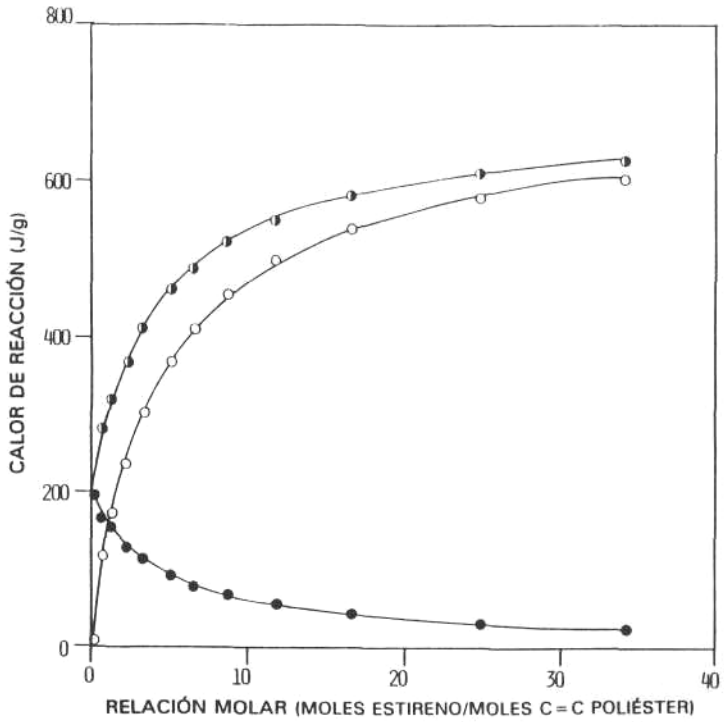


**Figura 5.8** Calores teóricos de reacción frente a relación molar (moles estireno/moles C=C poliéster) para la resina A-228: (●) C=C poliéster; (○) estireno; (◑) total.

En la Figura 5.9 se muestran igualmente los calores teóricos de reacción para el estireno, para los dobles enlaces del poliéster y el total en función de la relación molar (moles C=C poliéster/moles totales).

Las dos figuras permiten predecir *apriori,* sin necesidad de medidas experimentales, el calor teórico de reacción, así como la importancia relativa del estireno y el poliéster en el calor teórico total de reacción. Es interesante ver, para la resina graneada, cómo, utilizando formulaciones convencionales (relaciones molares S/E alrededor de 2), la aportación del estireno al calor total de reacción es muy superior a la que hace el poliéster de la resina.

Si los calores de polimerización para el estireno y los dobles enlaces del poliéster calculados se consideran que tienen validez universal para cualquier resina de poliéster insaturado del mismo tipo que las utilizadas para el cálculo, es posible encontrar el calor teórico de reacción ($\Delta H_{teórico}$) para cualquier resina, en función de la formulación de la resina y del contenido de estireno. A partir del $\Delta H_{teórico}$, será posible siempre calcular el grado de conversión y la

velocidad de reacción a partir de datos DCS, tanto isotérmicos como dinámicos. El grado de conversión y la velocidad de reacción quedan definidos como

$$\alpha = \frac{\Delta H_{t,T}}{\Delta H_{teórico}} \qquad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_{t,T}}{\Delta H_{teórico}}$$

donde $\Delta H_{t,T}$ corresponden al calor liberado hasta un tiempo t o hasta una temperatura T y $(dH/dt)_{t,T}$ es la potencia calorífica en un tiempo toa una temperatura T. Por comparación entre el calor teórico de reacción y el experimental, se puede conocer si el curado ha sido completo.

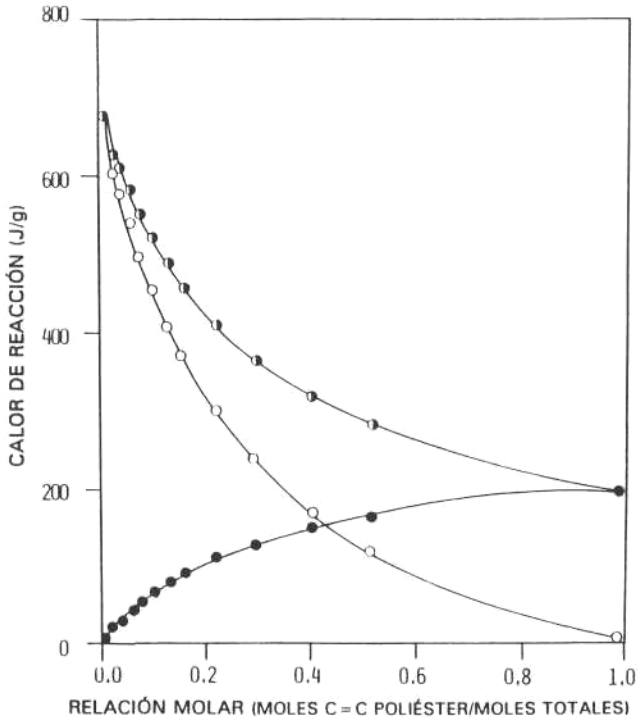


**Figura 5.9** Calores teóricos de reacción frente a relación molar (moles C=C poliéster/moles totales) para la resina A-228: (●) C=C poliéster; (○) estireno; (◑) total.

En las Figuras 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 y 5.14 se comparan los calores teóricos de reacción con los medidos experimentalmente, mediante curados dinámicos en DSC para el curado de las cinco resinas especificadas en la Tabla 5.1 con diferentes cantidades de estireno. Se puede ver cómo, dependiendo del tipo de resina y del contenido de estireno, muchas muestras no rinden una conversión del 100%, ya que el calor experimental se encuentra muy alejado del teórico.

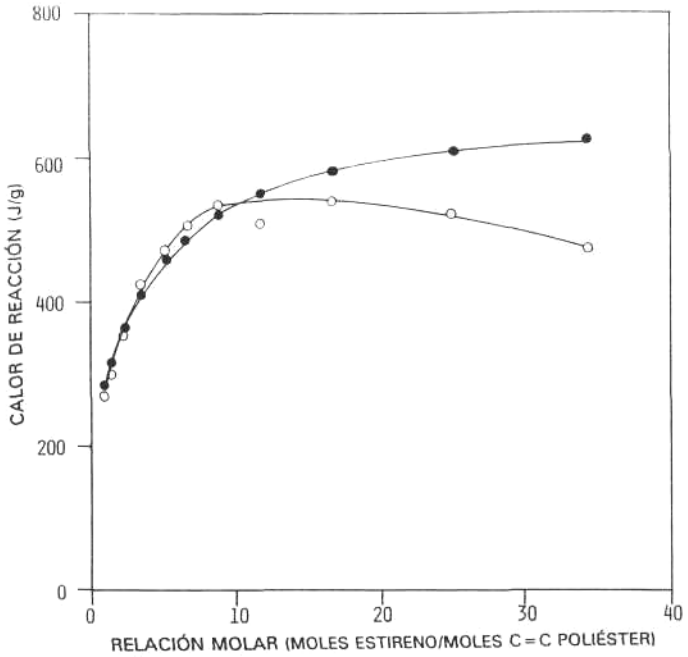


**Figura 5.10** Comparación entre los calores teóricos y experimentales de reacción frente a relación molar (moles estireno/moles poliéster) para la resina A-228: (●) teórico; (○) experimental.

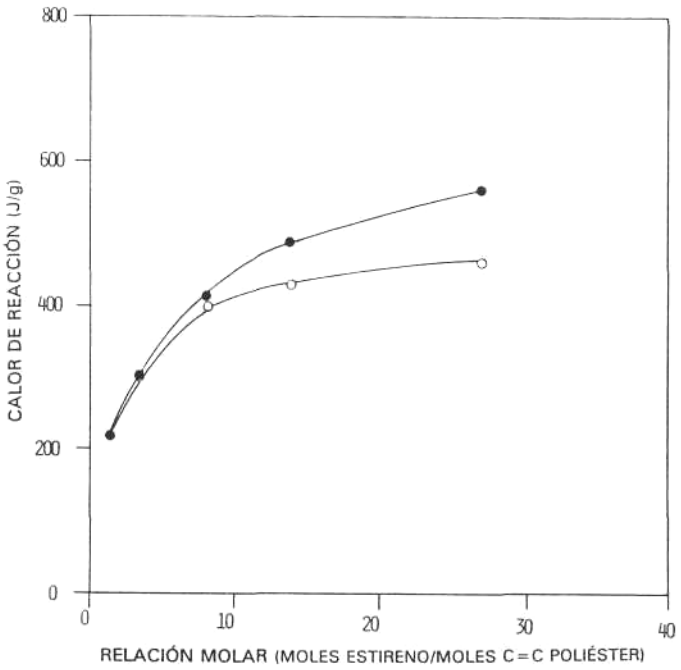


**Figura 5.11** Comparación entre los calores teóricos y experimentales de reacción frente a relación molar (moles estireno/moles poliéster) para la resina Al-100: (●) teórico; (○) experimental.

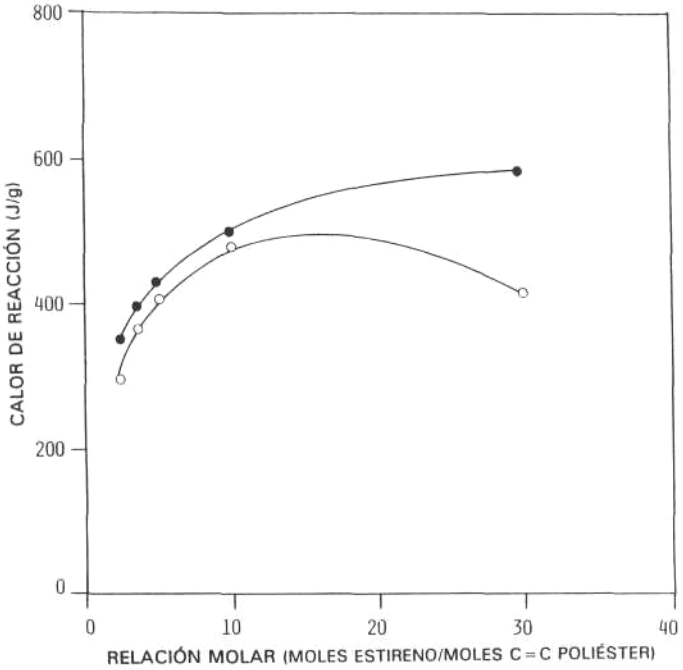


**Figura 5.12** Comparación entre los calores teóricos y experimentales de reacción frente a relación molar (moles estireno/moles poliéster) para la resina RS-9028: (●) teórico; (○) experimental.

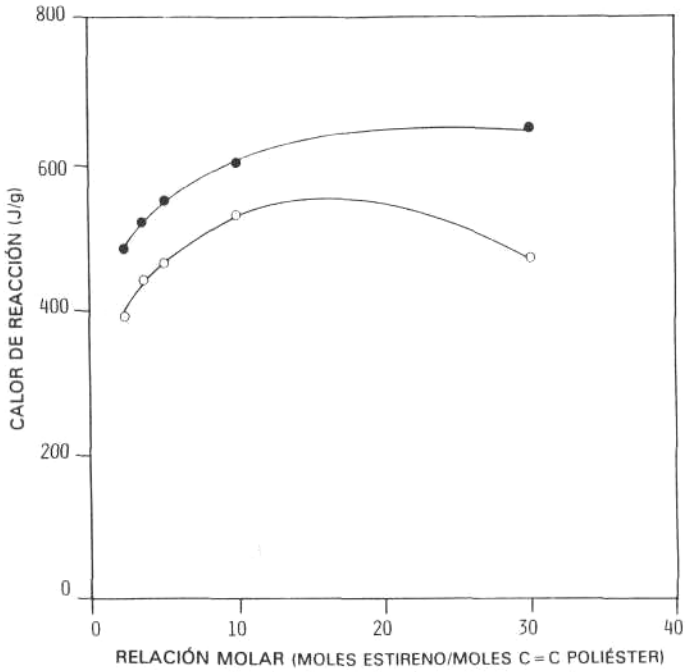


**Figura 5.13** Comparación entre los calores teóricos y experimentales de reacción frente a relación molar (moles estireno/moles poliéster) para la resina RS-9078: (●) teórico; (○) experimental.

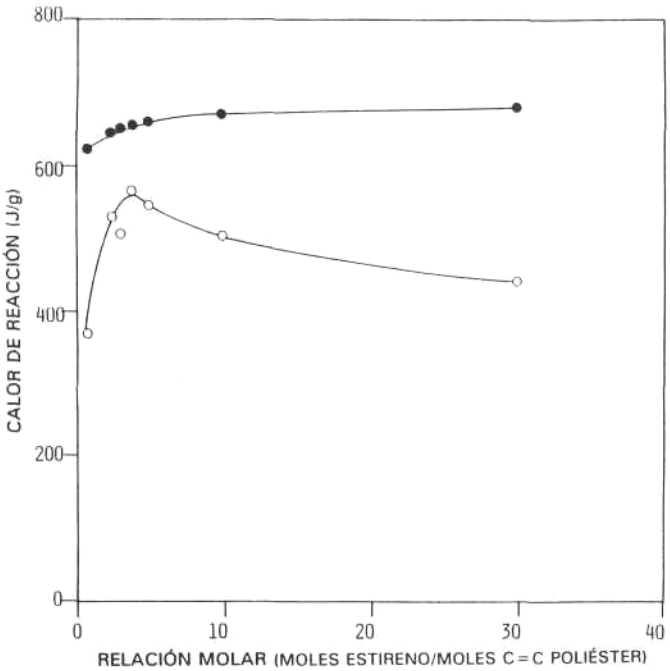


**Figura 5.14** Comparación entre los calores teóricos y experimentales de reacción frente a relación molar (moles estireno/moles poliéster) para la resina RS-9284: (●) teórico; (○) experimental.

En las Figuras 5.10 y 5.11 se puede ver cómo, con contenidos relativamente bajos de estireno (hasta relaciones de S/E de 10), las resinas A-228 y Al-100 poseen valores de los calores teóricos y experimentales de reacción muy parecidos, lo cual está de acuerdo con la hipótesis hecha de que, para estas dos resinas en curados dinámicos, la conversión de todos los dobles enlaces es completa. Esto no es lo que ocurre para las otras tres resinas (ver Figuras 5.12, 5.13 y 5.14), donde existe una diferencia significativa entre el calor teórico y el calor experimental para cualquier contenido de estireno. Esta diferencia no es tan importante para la resina RS-9028 (Figura 5.12). Se puede afirmar, por tanto, que la conversión depende no solamente de la relación S/E, sino también del tipo y estructura de la resina empleada.

Huang *et al.* (1993), curando resinas de poliéster insaturado a altas temperaturas (110 °C) e incluso a altas presiones (0,1 MPa-4,83MPa), determinaron por FTIR y DSC la existencia de un 20% del material sin polimerizar. Lucas *et al.* (1993) determinaron por FTIR la existencia de entre un 0 y un 10% del material sin polimerizar, en función de la cantidad de

estireno contenido en las formulaciones empleadas, para el curado dinámico de una resina de poliéster insaturado. Otros autores también han referenciado la posible existencia de material sin reticular, tanto en experiencias isotérmicas como dinámicas (Yang y Lee, 1988a; Agrawal *et al*, 1989).

En general, se acepta que los anillos aromáticos de los grupos itálicos hacen las cadenas de poliéster más compatibles con el estireno monómero, para la polimerización a través de un mecanismo radicalario. Ello puede explicar, en parte, la diferencia de comportamiento entre las resinas. Las resinas Al-100, A-228 y RS-9028 son las que poseen un contenido más alto de grupos itálicos, por lo que serán las más compatibles con el estireno y las que darán calores experimentales de reacción más cerca de los teóricos. Por contra, las resinas RS-9078 y RS-9284 son las que poseen un contenido más bajo de grupos ñálicos, por lo que serán las menos compatibles con el estireno, con lo cual parte de los enlaces no llegan a reaccionar, obteniéndose calores de reacción bastante más bajos que los teóricos. El caso más extremo, como se puede ver en la Figura 5.14, corresponde a la resina RS-9284, que no contiene ningún grupo itálico.

Para todas las resinas estudiadas existe una fuerte desviación entre el calor experimental y el teórico, cuando se trabaja con contenidos altos de estireno (relaciones molares S/E> 10). Esto puede ser debido a dos causas. La primera es que, cuando se trabaja con formulaciones muy ricas en estireno, junto con el curado puede existir vaporización del estireno (proceso endotérmico), así parte del calor exotérmico de reacción se gasta en vaporizar el estireno, por lo que el calor experimental detectado por el DSC es inferior al que, en realidad, ha sido liberado. Ello ha quedado evidenciado durante el curado DSC, pues, para estas formulaciones, después del curado en DSC se detecta una cierta pérdida de peso, que puede asociarse a la vaporización del estireno. La segunda causa está relacionada con la propia reactividad del sistema, en función del contenido de estireno. Con contenidos muy altos de estireno (composición alejada de la azeotrópica), gran parte del estireno tendrá que homopolimerizar en lugar de copolimerizar con los dobles enlaces del poliéster, por lo que, debido a la baja tendencia que tiene el estireno a homopolimerizar, es posible que quede estireno monómero sin reaccionar. Tanto la vaporización del estireno como la posibilidad de que parte del estireno quede sin reaccionar conducen a una disminución del calor exotérmico de reacción, aunque las consecuencias son totalmente distintas. En el primer caso, el calor

de vaporización del estireno enmascara parte del calor de reacción correspondiente a enlaces que han reaccionado, mientras que en el segundo caso parte de los enlaces no han reaccionado y queda material sin reticular.

Algo parecido puede suceder si las cantidades de estireno son muy bajas (composición alejada de la azeotrópica), pues parte de los enlaces del poliéster deben homopolimerizar en lugar de copolimerizar con el estireno, por lo que, debido a la baja tendencia que tienen los dobles enlaces del poliéster a homopolimerizar y a la gran inmovilidad de las cadenas, parte de los dobles enlaces del poliéster quedan sin reaccionar.

Si bien con contenidos bajos de estireno la diferencia entre el calor teórico y el experimental nos puede indicar, aproximadamente, qué fracción de dobles enlaces del poliéster pueden quedar sin reaccionar, cuando los contenidos de estireno son altos, la diferencia entre el calor teórico y el detectado por DSC no puede ser atribuida íntegramente a la fracción de estirenos que han quedado sin reaccionar, ya que puede existir también vaporización. En este caso, el DSC puede no ser una buena técnica para evaluar el curado. Entonces, sería necesaria la utilización de otras técnicas, como el FTIR o la cromatografía de gel permeable, para evaluar qué fracción de estireno no ha reaccionado.

Junto con las causas explicadas, para justificar la influencia de la relación molar S/E y de la formulación de la resina en el curado, existirán, también, causas estructurales asociadas a las diferentes morfologías del material curado (Yang y Lee, 1987 y 1988a; Huang *et al.*, 1993), si bien unas y otras se encuentran directamente relacionadas.

En la Figura S.15 se comparan los calores experimentales de reacción para tres resinas en función de la relación molar S/E (moles estireno/moles C=C poliéster). En todos los casos, el calor primero aumenta, llega a un máximo y después decrece cuando aumenta el contenido de estireno. Yang y Lee (1988a) han sugerido la existencia de dos posibles estructuras en las resinas de poliéster insaturado, que podrían explicar razonablemente la existencia del máximo, como un cambio en la morfología de la muestra cuando se aumenta el contenido de estireno. Con contenidos relativamente bajos de estireno, el material tiende a formar una estructura de lámela (ver Figura 5.2 c), donde la mayoría de cadenas de poliéster se encuentran enmarañadas y unidas mediante entrecruzamientos de estireno. Con contenidos

altos de estireno, el material tiende a formar una estructura tipo coral (ver Figura 5.2 a), con grandes microgeles. En este caso, la mayor parte del estireno queda fuera de los microgeles, homopolimerizando y formando cadenas de poliestireno que pueden unir los microgeles. Lógicamente, si el contenido de estireno es muy alto, puede quedar parte del estireno monómero sin polimerizar. Es interesante notar cómo la posición del máximo varía con el tipo de resina, lo cual indica que la formulación de la resina, al igual que el contenido de estireno, es determinante en cuanto a las posibles morfologías formadas.

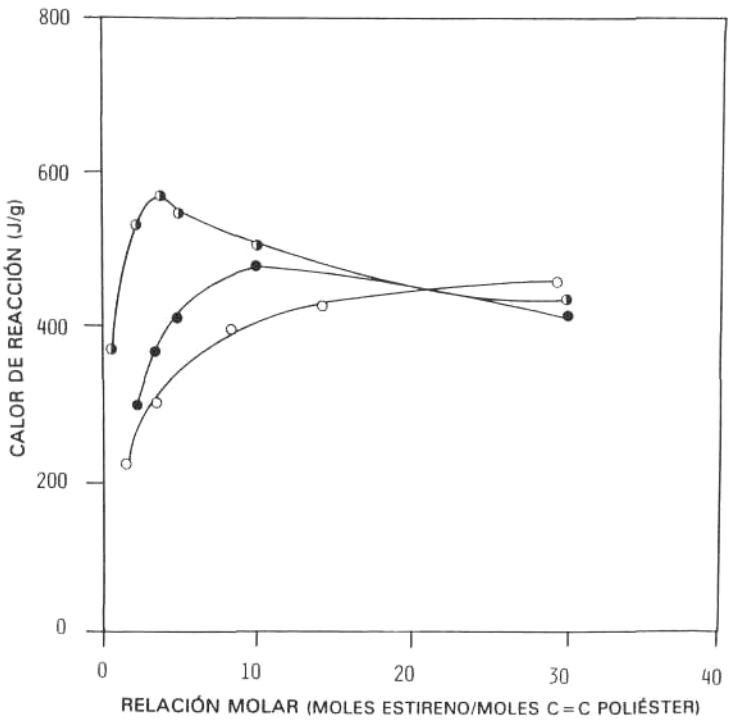


**Figura 5.15** Comparación entre los calores experimentales de reacción frente a relación molar S/E para las resinas: (◑) RS-9284; (●) RS-9028; (○) Al-100.

En la Figura 5.14 se puede ver cómo la resina RS-9284, que es la que contiene un mayor grado de insaturaciones y que posee unas cadenas más largas, presenta una mayor desviación entre el calor teórico y el experimental. Debido a la gran longitud de las cadenas y la poca rigidez de las mismas (la resina no contiene grupos itálicos), es de esperar que existan ciclaciones intramoleculares por la unión de dobles enlaces del poliéster de una misma cadena, con lo que se formarán anillos (microgeles) de gran tamaño. Dentro de estos anillos, quedarán enlaces C=C del poliéster atrapados. Cuando el contenido de estireno es alto, éste

puede difundirse al interior de los anillos, reaccionando con los C=C del poliéster. Si el contenido de estireno es bajo, no hay suficiente estireno y parte de los dobles enlaces no llegan a reaccionar, ni a temperaturas muy altas. Ello puede explicar porqué, cuando la relación molar S/E es inferior a 1, existe un diferencia tan alta entre el calor teórico y el experimental.

Todos estos resultados muestran que el curado de las resinas termoestables es extremadamente complicado, por la interacción entre la cinética química y los cambios de las propiedades físicas durante el curado, así como por la existencia de diferentes morfologías. El grado de insaturaciones en la resina, la estructura de la misma y el contenido de estireno son factores determinantes en el proceso de curado, pero aun más en las propiedades últimas alcanzadas por el material.

Algunos autores, basándose en el hecho conocido de que no existen grandes diferencias entre los calores de homopolimerización y los de copolimerización, entre el estireno y el poliéster (Joshi, 1962; Horie *et al.,* 1969; Kubota, 1975), en lugar de calcular un calor por mol de doble enlace asociado a cada tipo de insaturación, calculan un único calor de copolimerización por mol de doble enlace. Este calor lo consideran válido para todos los tipos de dobles enlaces. Lucas *et al* (1993), a partir del calor de reacción asociado al curado dinámico en DSC de una resina de poliéster insaturado con distintas cantidades de estireno, han calculado un calor medio de copolimerización por mol de doble enlace. Después, ellos han comprobado por FTIR que, en las experiencias utilizadas, el material no había curado completamente. Finalmente, han corregido el calor, teniendo en cuenta que parte del material no había curado y así han obtenido un calor teórico de copolimerización asociado a la conversión completa de todos los dobles enlaces de 69 kJ/mol.

Si, a partir de los calores experimentales de reacción para el curado de la resina A-228 con distintas cantidades de estireno (Figura 5.7), se calcula un único calor medio de copolimerización por mol de doble enlace (sin distinguir los C=C del poliéster de los del estireno) asociado a la conversión completa de todos los dobles enlaces, se obtiene un valor de 75 KJ/mol. Si se utiliza este calor para calcular el calor teórico de reacción, no se obtienen diferencias significativas con los resultados expuestos cuando se usaron dos calores: uno para el estireno y otro para los dobles enlaces del poliéster.

Conocer el calor teórico de reacción asociado a la conversión completa de todos los dobles enlaces es fundamental para cualquier estudio cinético sobre el curado de resinas termoestables, ya que nos permite conocer cual es la máxima conversión alcanzada y evaluar el grado de conversión y la velocidad de reacción. Si todos los dobles enlaces presentes en el medio reaccionan y el DSC recoge todo el calor exotérmico liberado, este calor es directamente el calor teórico de reacción. Si no es así, el calor debe ser corregido, teniendo en cuenta qué fracción de dobles enlaces no habían reaccionado. A partir de los calores experimentales de reacción calculados para una resina determinada, si la conversión es completa, es posible asignar un calor de polimerización a cada uno de los dobles enlaces presentes, o bien un único calor medio de copolimerización válido para todos los dobles enlaces. Estos calores pueden ser utilizados de forma general para calcular el calor teórico de reacción para otras resinas de poliéster de características similares.

A partir del calor teórico de reacción, por comparación con el calor experimental de reacción calculado por DSC, es posible conocer la conversión en un amplio rango de formulaciones, siempre y cuando el contenido de estireno no sea muy alto y existan procesos de vaporización que enmascaren el calor exotérmico. Por este método, es posible conocer la conversión global de todos los dobles enlaces, pero en ningún caso es posible conocer qué fracción de estireno o de C=C del poliéster han reaccionado. Si lo que se desea es conocer estas fracciones, puede ser interesante seguir el curado por FTIR (Yang y Lee ,1987 ,1988a y 1988b; Huang y Leu, 1993; Huang *et al.*, 1993, Lucas *et al.*, 1993). El problema es que, tanto si se utiliza DSC como si se utiliza FTIR, se determina qué cantidad de enlaces ha reaccionado, pero no es posible saber qué parte del material forma parte del retículo o queda como material soluble. Este hecho puede llegar a tener una importancia equivalente o mayor, en cuanto a las propiedades del material, que si la conversión de los dobles enlaces ha sido completa.

En el siguiente apartado se mostrará cómo, mediante GPC, es posible calcular qué parte del material queda sin formar parte del retículo. Se definirá un grado de conversión más realista que el calculado a veces por DSC o por FTIR, a partir de la fracción de material soluble que no se incorpora al retículo. Y, por último, se corroborará el hecho explicado de que en el curado de resinas de poliéster siempre puede quedar una parte de material sin reaccionar y de que, dependiendo de la cantidad de estireno, pueden existir varias morfologías.

# 5.3 CÁLCULO DEL GRADO DE CONVERSIÓN POR GPC

## 5.3.1 PARTE EXPERIMENTAL

Por comparación de la distribución de pesos moleculares obtenida, por GPC del material soluble antes y después del curado, se determinó qué fracción del material había quedado sin reticular.

A tal fin, se han curado muestras de resina A-228 con diferentes cantidades de estireno a la temperatura de 30 °C en un baño termostatizado durante 7 horas. Todas las muestras contenían un 2% de BP como iniciador y un 0,5% de DMA como promotor para inducir el curado a baja temperatura.

Después del curado, la resina troceada se puso en diclorometano durante 20 horas para disolver completamente la fracción soluble. Finalmente, el material soluble fue analizado por GPC. La caracterización molecular por GPC se hizo tal como se explica en el apartado 2.3.4 del segundo capítulo.

## 5.3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura S.16(a) se muestra la distribución de pesos moleculares, obtenida por GPC, de la resina A-228 en su formulación comercial antes de curar. A las cadenas de poliéster insaturado les corresponden tiempos de retención entre 25 y 38,5 minutos y al estireno monómero, de 41,89 minutos. El pico correspondiente a 39,56 minutos corresponde al anhídrido itálico libre, que no estaba prepolimerizado en la resina comercial. Los picos correspondientes al estireno y al anhídrido itálico han sido caracterizados por comparación con muestras de estas dos sustancias puras.

Se obtuvieron espectros como el anterior para distintas concentraciones, a partir de los cuales y, por integración de las diferentes áreas, se establecieron patrones para el estireno y para

el poliéster. Después, estos patrones se han utilizado para cuantificar la cantidad de estireno y de poliéster soluble existente en las muestras curadas.

Muestras de resina A-228, con distintos contenidos de estireno, fueron curadas y posteriormente estudiadas por GPC, tal como se explica en la sección experimental. En la Figura 5.16(b) se muestra, a título de ejemplo, la curva de elución para la resina A-228 después de curar. En ella puede verse la distribución de pesos moleculares de la fracción soluble del material después del curado. Todas las muestras, después de curar, presentaban una curva de elución similar a la de la Figura 5.16 (b), si bien el tamaño de las áreas de los picos variaba según el contenido inicial de estireno.

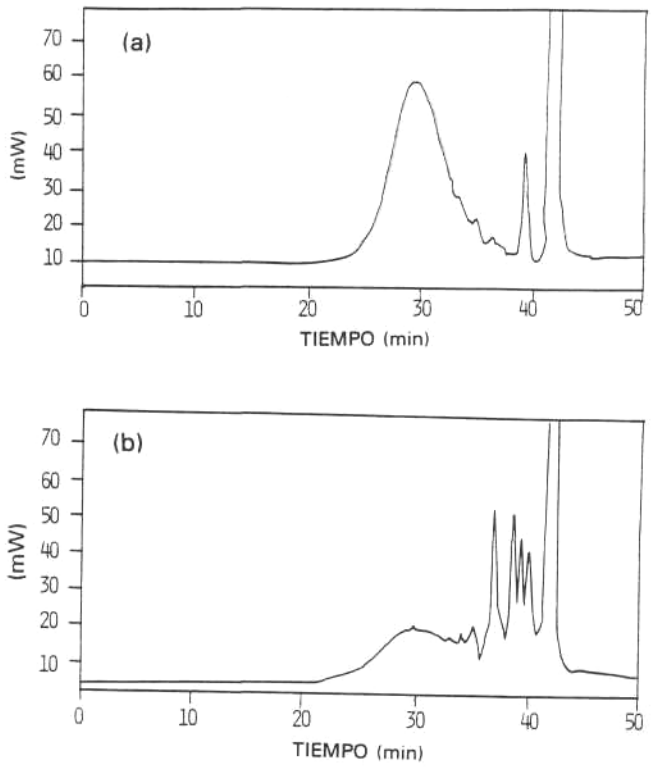


**Figura 5.16** (a) Distribución de pesos moleculares para la resina A-228 antes del curado. (b) Distribución de pesos moleculares para la resina A-228 después del curado a 30 °C durante 7 horas.

Por comparación entre la distribución de pesos moleculares antes y después del curado (Figuras 5.16(a) y 5.16(b)), se puede ver, claramente, la presencia de poliéster residual y de estireno monómero en el material curado. En las curvas de elución después del curado,

aparecen cuatro picos (tiempos de retención 36,93, 37,52, 38,63, 40,03 min) con pesos moleculares entre el poliéster y el estireno, que no aparecían en el material sin curar. Es razonable asignar estos picos a la formación de oligómeros de estireno de bajo peso molecular o cadenas cortas de poliéster con o sin ramificaciones de estireno. También es posible que alguno de estos picos corresponda o enmascare a especies químicas incorporadas durante el curado, como: el dibutilftalato (DBP), que actúa de plastificante del BP, el BP y la DMA. Los tiempos de retención para el DBP, el BP y la DMA puros son 36,93, 38,51 y 42,07 minutos respectivamente.

Todo el material soluble que es detectado por GPC corresponde a material que no forma parte del retículo (Shiono *et al.*, 1980). En principio, es de esperar que, cuanto mayor es la fracción soluble del material curado, éste presente unas propiedades mecánicas más bajas.

A partir de las distribuciones de pesos moleculares por GPC del material soluble, se ha calculado la conversión del estireno, de los C=C del poliéster y la conversión total para las siete muestras curadas con diferentes cantidades de estireno. Las conversiones se han calculado por comparación entre las curvas de elución, antes y después del curado. Para ello se han utilizado las curvas de calibrado que se habían establecido a partir de muestras no curadas de resinas y de estireno de concentración conocida. Se ha considerado, para este análisis, que el material que no formaba parte del retículo corespondía, exactamente, a la fracción de material que no había reaccionado. Si bien esta consideración no sería estrictamente cierta, ya que, dentro del material reticulado, pueden quedar dobles enlaces C=C del poliéster que no han reaccionado, pero que no pueden ser extraídos como material soluble y cadenas de poliestireno solubles que pueden ser extraídas con diclorometano, corresponden a grupos estírenos que sí han reaccionado. Estos dos casos serán los menos y, por tanto, se considerará la aproximación como correcta.

La conversión calculada por GPC se ha definido como:

$$\alpha = 1 - \frac{A_{dc}}{A_{ac}}$$

donde $A_{dc}$ corresponde al área del estireno o del poliéster después del curado y es proporcional a los dobles enlaces que no han reaccionado. $A_{ac}$ corresponde al área del

estireno o del poliéster antes del curado y es proporcional a la máxima cantidad de dobles enlaces que pueden reaccionar. Posiblemente, en la distribución de pesos moleculares después de curar dentro del área entre tiempos de retención de 25 a 38,5 minutos asignada al poliéster, además de las cadenas de poliéster que no se han incorporado al retículo, pueden quedar incluidas cadenas de poliéster con estireno ramificado y cadenas de poliestireno, ambas solubles, así como alguna especie química incorporada durante el curado. Como estas especies serán las minoritarias, el área será asignada íntegramente a las cadenas de poliéster que no se han incorporado al retículo.

En la Tabla 5.3 se muestran los resultados. En ella se presentan el contenido inicial de estireno, la relación molar S/E (moles estireno/moles C=C poliéster) inicial, el estireno residual, así como las conversiones del estireno, de los dobles enlaces del poliéster y las totales para las siete muestras curadas a 30 °C y a las que posteriormente se les ha extraído la fracción soluble con diclorometano.

| % ESTIRENO INICIAL | S/E | %ESTIRENO RESIDUAL | $\alpha_E$ | $\alpha_S$ | $\alpha_T$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 30,85 | 2,11 | 6,08 | 0,95 | 0,80 | 0,85 |
| 40,96 | 3,31 | 8,12 | 0,97 | 0,85 | 0,84 |
| 51,01 | 4,99 | 9,63 | 0,96 | 0,81 | 0,83 |
| 64,21 | 8,80 | 12,85 | 0,95 | 0,80 | 0,81 |
| 70,99 | 12,22 | 45,43 | 0,94 | 0,36 | 0,40 |
| 77,56 | 17,73 | 53,95 | 0,98 | 0,30 | 0,34 |
| 87,58 | 40,16 | 69,19 | 0,98 | 0,21 | 0,22 |

**Tabla 5.3** Grados de conversión de los dobles enlaces del poliéster ($\alpha_E$), del estireno ($\alpha_S$) y total ($\alpha_T$) para muestras de resina A-228 curadas a 30 °C con diferentes contenidos en estireno. El contenido de estireno inicial y residual se indica en % en peso. La relación S/E está referida a moles estireno/moles C=C poliéster.

Como era de esperar, el contenido de estireno residual aumenta de acuerdo con el aumento de la relación S/E inicial. La conversión del estireno se mantiene, prácticamente, constante alrededor del 80 % hasta relaciones S/E ≤ 8,8. Para contenidos más altos de estireno la conversión de éste cae de forma importante. Por otro lado, para las cadenas de poliéster, el

contenido de estireno tiene sólo un ligero efecto en la conversión de los dobles enlaces del poliéster y ésta se mantiene muy alta y, prácticamente, constante para cualquier formulación.

En la Figura 5.17 se ha graneado la conversión del estireno, de los dobles enlaces del C=C del poliéster y la total, en función de la relación molar S/E. Nuevamente, puede verse cómo la conversión de los dobles enlaces del poliéster se mantiene, prácticamente, constante para cualquier contenido de estireno, mientras que la conversión del estireno cae bruscamente para un valor de la relación S/E cercano a diez. Este valor viene a confirmar los resultados similares obtenidos en el apartado anterior por calorimetría DSC, donde existía un valor máximo del calor de reacción para una relación molar S/E cercana a diez. La caída de la conversión puede ser atribuida a un cambio de la morfología de la muestra, al igual que el máximo detectado para el calor de reacción. Yang y Lee (1988a), para una resina más reactiva que la utilizada en esta memoria, han obtenido resultados similares. Ellos han detectado una caída brusca de la conversión en una proporción S/E cercana a cuatro y, por microscopía electrónica de barrido, han observado un cambio de morfología del material curado. La caída brusca en la conversión del estireno, si bien puede relacionarse con un cambio de morfología, depende de la composición de la resina, del contenido de estireno, de la diferente reactividad de los dobles enlaces presentes, de la temperatura de curado así como del iniciador existente en el medio. Si el iniciador se agota antes de que la conversión sea completa, en general, puede quedar gran candidad de estireno monómero sin reaccionar.

También es interesante ver que la conversión de los dobles enlaces del estireno marca, de forma importante, la conversión total, mientras que la conversión de los dobles enlaces del poliéster influye poco en el valor de la conversión total. Por lo tanto, en un primer análisis, aproximado, sería posible establecer la conversión total, considerándola, prácticamente, igual a la conversión del estireno. En este caso, sería posible establecer la conversión del estireno e indirectamente la conversión total, utilizando el análisis termogravimétrico, ya que, mediante este análisis, es posible determinar el contenido de estireno monómero en las muestras curadas como una pérdida de peso alrededor de la temperatura de vaporización del estireno. Esto no sería correcto si el contenido de estireno fuera muy bajo.

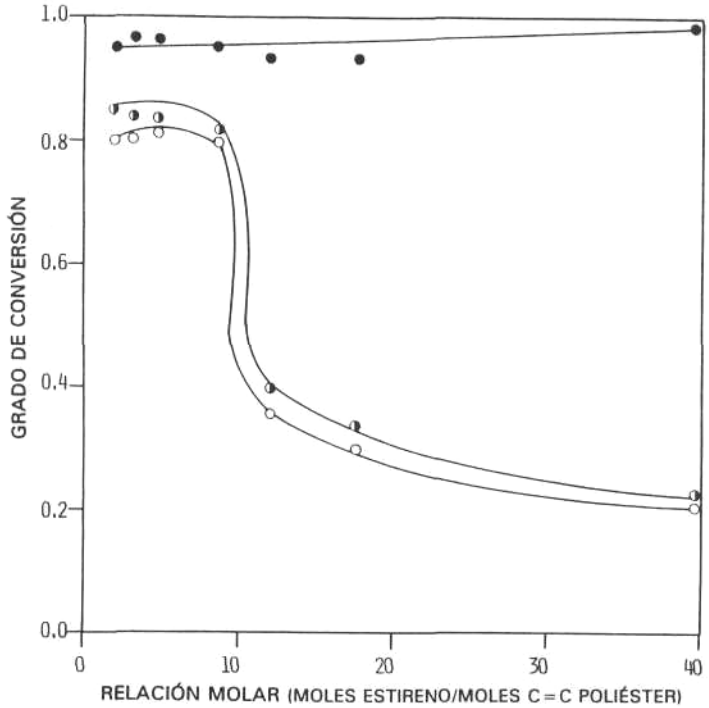


**Figura 5.17** Grado de conversión frente a relación molar (moles estireno/moles C=C poliéster) para la resina A-228: (◑) total; (○) estireno; (●) poliéster C=C.

El grado de conversión y la cantidad de material que no forma parte del retículo en un termoestable curado, son factores determinantes de las propiedades físicas alcanzadas. Consecuentemente, para un uso óptimo de las resinas de poliéster insaturado es necesario conocer la conversión de los dobles enlaces, así como la fracción del material que no forma parte del retículo, en función de la relación molar S/E y de otras condiciones del procesado.

Existen múltiples métodos para calcular el grado de conversión. El calorimétrico es uno de los métodos más sencillos, aunque, para su correcta utilización, se requiere un conocimiento adecuado del calor teórico de reacción y que las muestras no presenten procesos de vaporización o degradación, que puedan enmascarar el proceso exotérmico de curado. Existe la posibilidad de estudiar la conversión mediante FTIR. El problema es que este método, al igual que el calorimétrico, permite establecer correctamente la conversión pero no nos da información de qué fracción del material forma parte o no del retículo. Mediante GPC, es posible establecer la conversión entendida como la fracción del material que forma parte del retículo. Como alternativa aproximada, si el contenido de estireno es relativamente importante, podría establecerse la conversión por análisis termogravimétrico, considerando que la conversión total es equivalente a la conversión del estireno.

# 5.4 MÓDULO ELÁSTICO

## 5.4.1 PARTE EXPERIMENTAL

Para determinar la influencia del contenido de estireno en las propiedades mecánicas de una resina de poliéster curada, se han calculado los módulos elásticos (módulo de Young), a partir de ensayos mecánicos de flexión sobre muestras curadas de resina de poliéster con distintos contenidos de estireno.

A tal fin, muestras de resina A-228, con diferentes contenidos de estireno, han sido curadas utilizando un 2% BP como iniciador y un 0,5% de DMA como promotor para inducir el curado a baja temperatura.

Todas las muestras se curaron durante 20 horas a 30 °C. Para que el material adquiriera un curado más alto, se hizo un postcurado de las muestras en una estufa termostatizada a 85 °C durante 2 horas. No se trabajó a temperaturas superiores para minimizar la posible vaporización del estireno monómero.

De las muestras curadas se prepararon probetas mecanizadas, tal como se describen en la sección 2.3.5. Los ensayos se hicieron con una máquina universal de ensayos INSTRON a temperatura ambiente. La velocidad de separación de mordazas utilizada fue de 0,1 mm/min. Para cada formulación empleada se han ensayado, como mínimo, cinco probetas. Los resultados presentados en este apartado corresponderán al valor medio de todos los ensayos realizados para cada formulación.

A partir de la flecha producida en el centro de la probeta al aplicar la carga, de la distancia entre apoyos, de la carga aplicada, de la anchura y de la altura de la probeta, se ha calculado el módulo elástico (Young), para las distintas muestras ensayadas, según la ecuación

$$E = \frac{PL^3}{4Ybt^3}$$

donde E es el módulo elástico, P es la carga, Y es la flecha en el centro de la probeta, b es la anchura de la probeta y t es la altura de la probeta.

## 5.4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 5.18 se muestra el módulo elástico, para las muestras curadas según se explica en el punto 5.4.1, en función del contenido de estireno expresado como la relación molar (moles estireno/moles C=C poliéster) que contenía la muestra inicialmente.

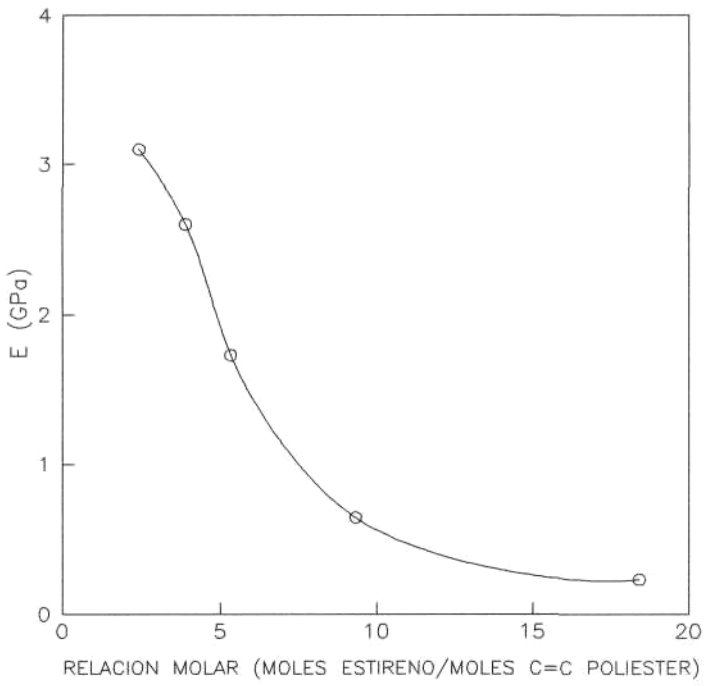


**Figura 5.18** Módulo elástico (E) frente a relación molar (moles estireno/moles C=C poliéster).

Tal como era de esperar, se observa que el módulo elástico disminuye cuando se aumenta el contenido de estireno en la formulación. De esta manera, se obtiene un material más flexible y menos frágil. Si el contenido de estireno es alto, las cadenas de poliéster pueden encontrarse unidas por secuencias de estireno con mayor cantidad de moléculas de estireno, lo cual confiere al material una mayor flexibilidad y un módulo elástico menor. Si parte del estireno queda como monómero libre o forma cadenas de poliestireno que no se incorporan

al retículo, el efecto será el mismo, ya que el estireno monómero o el poliestireno plastificarán el material, haciéndolo más flexible y con un módulo elástico inferior.

Es interesante notar que, si bien en todo el intervalo ensayado, el módulo disminuye cuando se aumenta el contenido de estireno, existe un cambio muy importante del módulo entre una relación molar S/E de 2,4 y de 9. A partir de una relación molar S/E ≥ 10, el módulo parece que tiende a mantenerse constante. Al igual que el máximo existente en el calor exotérmico de reacción y la caída brusca en la conversión del estireno, detectada por GPC, es posible interpretar este cambio importante en el módulo elástico como un cambio de morfología del material.

Tal como sucedía en las muestras curadas y posteriormente caracterizadas por GPC, es posible que, a contenidos muy altos de estireno, gran parte de éste no se incorpore al retículo y quede como estireno monómero. Ello pudiera ser la causa de la fuerte disminución del módulo elástico detectada, que quizás no sería justificable únicamente por un aumento de la longitud de los entrecruzamientos.

Bucknall *et al.* (1991) han observado una disminución del módulo elástico cuando se aumentaba el contenido de estireno de un resina de poliéster insaturado modificada con poli(vinil acetato). Si bien, en su estudio, la disminución no es tan importante como la que se observa en la Figura 5.18.

Se ha podido ver cómo el contenido de estireno afecta de forma importante a las propiedades mecánicas de las resinas. Una caída importante de las propiedades mecánicas (módulo elástico) cuando se aumenta el contenido de estireno en las formulaciones, puede ser indicativa de un cambio morfológico en el retículo formado y/o de la existencia de un material parcialmente curado. Así, la causa de la obtención de un material de bajas propiedades mecánicas debe ser atribuido a varios factores. Cuando el contenido de estireno es alto, el contenido de poliéster es bajo, por lo que existirán pocos puntos de entrecruzamiento entre cadenas de poliéster y entonces habrá una tendencia importante a que se formen largas cadenas de poliestireno, o bien libres sin formar parte del retículo o bien entrecruzadas entre cadenas de poliéster. El alto contenido de estireno puede llevar, también, a que parte de éste quede como monómero, ya que, posiblemente, al existir muchos dobles

enlaces susceptibles de reaccionar, el iniciador se agotará mucho antes de que el material polimerice completamente. En cualquier caso, tanto si el estireno reacciona completamente formando cadenas largas de poliestireno, como si queda monómero, es de esperar una caída importante de las propiedades mecánicas y que el material obtenido sea más flexible y menos frágil.

La polimerización completa del estireno, que acompaña a la resina, dependerá de la cantidad del mismo, de las insaturaciones existentes en la resina, de la temperatura de trabajo y del tipo y cantidad del sistema catalítico.

Por último, señalar que el módulo elástico de una resina de poliéster curada es muy sensible a la estructura del retículo formado, así como al grado de conversión. El módulo elástico se ve, de hecho, influenciado por el contenido inicial de estireno. Así, a partir del módulo elástico, es posible prever qué tipo de material se tiene y si el material puede estar completamente curado o no.

# 5.5 TRANSICIÓN VITREA

## 5.5.1 PARTE EXPERIMENTAL

Para investigar cómo afecta el contenido de estireno en la temperatura de transición vitrea de un resina de poliéster insaturado, se ha calculado, calorimétricamente, la Tg de muestras curadas de resina de poliéster, con distintos contenidos de estireno.

A tal fin, muestras de resina ATLAC-580, con diferentes contenidos de estireno, han sido curadas utilizando un 1,5 % de MEKP como iniciador y un 0,75 % de OCo como promotor. Todas las muestras han sido curadas en un calorímetro DCS desde 0 °C hasta 250 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. De esta misma manera, se ha polimerizado, también, estireno puro.

Posteriormente a cada curado, se ha enfriado la muestra rápidamente y se ha determinado la Tg del material curado, calentando la muestra en el calorímetro desde 0 °C hasta 200 °C. La determinación de la Tg se ha hecho siguiendo el criterio del ICTA y se ha tomado, como Tg del material, la temperatura de transición vitrea correspondiente al punto intermedio $T_3$, según se muestra en Figura 1.5.

Se ha utilizado la resina ATLAC-580 para estudiar la influencia del contenido de estireno en la Tg, en lugar de las resinas convencionales, ya que éstas presentan, habitualmente, un cambio de capacidad calorífica, durante la transición vitrea, muy pequeño. Por contra, en la resina ATLAC-580, gracias a los grupos bisfenol A y uretaños, el cambio de la capacidad calorífica es muy importante durante la transición vitrea, lo cual permite una buena determinación de la Tg por DSC.

También se ha determinado, por GPC, el peso molecular medio en número, así como la distribución de pesos moleculares del poliestireno. Para ello, el poliestireno ha sido disuelto en THF. Este mismo disolvente ha sido utilizado como eluyente. La metodología empleada ha sido descrita en el apartado 2.3.4.

## 5.5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 5.19 se muestran las Tg de las muestras curadas, según se ha explicado en la parte experimental, en función del contenido de estireno que contenía la muestra inicialmente.

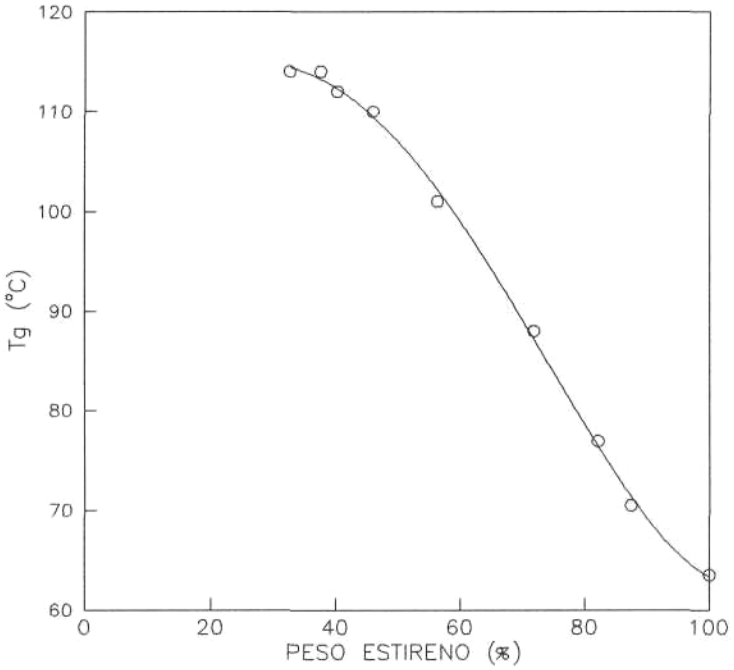


**Figura 5.19** Temperatura de transición vítrea en función del contenido de estireno en % en peso en la formulación inicial.

La Tg del material tiende a tomar un valor máximo cuando el contenido de estireno oscila entre un 30 y un 40%. A medida que se aumenta el contenido de estireno, la Tg va disminuyendo hasta llegar al valor mínimo de 63,5 °C, correspondiente a la Tg del poliestireno puro, lo que sugiere que el poliestireno formado tendrá un bajo peso molecular. Se puede ver cómo, aumentando el contenido de estireno, la Tg del material se va haciendo más próxima a la Tg del poliestireno, lo cual es indicativo de que el material formado posee unas propiedades cada vez más cercanas al poliestireno y que cada vez existirán mayor cantidad de cadenas de poliestireno formadas, que pueden estar libres o entrecruzadas con las cadenas de poliéster.

Algunos autores (Bucknall *et al.,* 1991; Lucas *et al.,* 1993) han obtenido resultados parecidos en el curado de resinas de poliéster insaturado. Bucknall *etal* (1991) han visto que la Tg toma un valor máximo a cierto contenido de estireno y que, cuando el contenido de estireno aumenta, la Tg tiende a la Tg de poliestireno. También han visto cómo, cuando el contenido de estireno es bajo, inferior a un 30%, la Tg vuelve a disminuir, cuando lo normal, tratándose de un proceso de copolimerización, es que la Tg oscilara entre un valor máximo, correspondiente a la polimerización del poliéster sólo, y un valor mínimo, correspondiente a la polimerización del estireno puro. Ellos han atribuido esta disminución a que, con contenidos bajos de estireno, existen menos grupos estírenos que dobles enlaces en las cadenas de poliéster y, debido a la baja reactividad de la homopolimerización de los dobles enlaces del poliéster y a la gran inmovilidad de las cadenas, parte de los C=C del poliéster permanecen sin reaccionar, incluso a altas temperaturas.

Para la resina investigada en este capítulo, sucede exactamente lo mismo. Partiendo de poliestireno, cuando se disminuye el contenido de estireno la Tg aumenta, hasta que llega a un intervalo donde ésta se mantiene constante. Si bien no se han investigado formulaciones con cantidades inferiores de estireno del 30%, la Figura 5.19 ya parece indicar, y así es de esperar, que si el contenido de estireno disminuye por debajo del 30%, la Tg disminuirá, también, por la existencia de dobles enlaces del poliéster que quedarán sin reticular.

Lucas *et al.* (1993) han demostrado, por seguimiento del curado mediante FTIR y por cálculo de la Tg por TMA, que el máximo valor de la Tg, en función del contenido de estireno, viene a corresponder a una copolimerización cercana a las condiciones azeotrópicas, así en estas condiciones los dobles enlaces se incorporan al polímero en la misma proporción que había en la composición de partida. Cuando se aumenta el contenido de estireno por encima de estas condiciones, durante la polimerización no se incorporan estireno y poliéster al polímero en la misma proporción que la formulación de partida, pues inicialmente se incorpora mayor proporción de C=C del poliéster y menor de estírenos y sólo a conversiones más altas el consumo de estireno aumenta de forma importante. Es de esperar, ya que en estas condiciones quedará poco poliéster, que se formen muchas cadenas de poliestireno por lo que la Tg del material tenderá a la del poliestireno. Cuando se disminuye el contenido de estireno por debajo de la composición azeotrópica, sucede todo lo contrario,

quedan dobles enlaces del poliéster sin reaccionar y la Tg es inferior a la obtenida para la composición azeotrópica.

Por todo lo visto, se puede concluir que la Tg de una resina curada es muy sensible a la estructura del retículo formado, así como a la formulación empleada. A través de la medida de la Tg, es posible conocer cuál es el rango óptimo de trabajo en cuanto al contenido de estireno. Para la resina investigada, con contenido de estireno entre un 30 y un 40% en peso, se obtiene un material con un valor máximo de la Tg. Si se utilizan cantidades inferiores de estireno, el material tendrá una Tg inferior y un pobre entrecruzamiento, por la existencia de C=C del poliéster sin reaccionar. Si se utilizan cantidades más altas de estireno, la Tg también es inferior al valor máximo, ya que el material tiende a tomar unas propiedades más parecidas a las del poliestireno, por la formación de cadenas de poliestireno. Así, para la resina investigada, el rango óptimo de trabajo oscila entre un 30-40% y es de esperar que en este intervalo tenga lugar una copolimerización azeotrópica, ya que la Tg se mantiene, prácticamente, constante.

Si las consideraciones hechas son correctas, a partir de la medida en DSC de la Tg de resinas curadas con diferentes cantidades de estireno, es posible determinar en qué intervalo de composición puede tener lugar la copolimerización azeotrópica.

Por último, se ha tratado de mostrar la bondad de las Tg obtenidas por DSC. Para ello, se ha determinado la Tg del poliestireno a partir de su peso molecular. Por GPC, se determinó un peso molecular medio en número de 5285 para el poliestireno. Utilizando la relación entre el peso molecular del poliestireno y la Tg obtenida por Fox y Flory (1950)

$$Tg = 100 - \frac{1{,}9 \cdot 10^5}{M}$$

donde Tg es la temperatura de transición vitrea del poliestireno en grados centígrados y M el peso molecular medio en número del poliestireno, se ha obtenido un valor de la Tg de 64 °C. El cual es muy similar al obtenido por DSC para el poliestireno, que era de 63,5 °C.

# 5.6 DEGRADACIÓN TÉRMICA DE RESINAS DE POLIÉSTER

## 5.6.1 INTRODUCCIÓN

En este apartado se ha tratado de estudiar la influencia del contenido de estireno y de la estructura de la resina en la resistencia térmica de las resinas de poliéster curadas.

Existe toda una serie de factores que afectan, de forma general, a la estabilidad térmica de los polímeros (Madorsky, 1964; Reich y Stivala, 1971; Jellinek, 1978; Stivala y Reich, 1980; Alien, 1983), como son:

- La fortaleza del enlace, que varía con la naturaleza de los átomos que componen la estructura y con las fuerzas entre cadenas.

- La estabilidad térmica aumenta con la cristalinidad y el peso molecular.

- El entrecruzamiento disminuye la flexibilidad (aumenta la rigidez) y confiere al material una alta resistencia térmica. El aumento de la rigidez dependerá de la densidad de entrecruzamiento (número de entrecruzamientos por unidad de masa) y de la naturaleza de los entrecruzamientos. Entrecruzamientos cortos aumentan la rigidez del material.

- La ramificación puede aumentar la velocidad de degradación térmica por razones de impedimentos estéricos.

- Los enlaces con carbonos terciarios son más débiles que los secundarios o los primarios. Normalmente son los puntos más débiles de las cadenas.

- Anillos aromáticos en la cadena principal o en grupos laterales confieren gran estabilidad térmica al polímero.
- Enlaces débiles, en los polímeros como consecuencia de alguna irregularidad, hacen al polímero menos estable térmicamente (Cameron y Stivala, 1961; Chiantore *et al.*, 1981). Las irregularidades pueden venir por: ramificaciones, terminaciones cabeza-cabeza, trazas

de iniciador, trazas de contaminantes u oxígeno. Normalmente, es por alguna de estas irregularidades donde empieza la degradación. Aunque estos enlaces suelen ser pocos y es difícil cuantificarlos o establecer una cinética del proceso.

- Otros factores que pueden afectar a la degradación térmica, son: las impurezas, la existencia de ¡maturaciones en la cadena (por donde puede iniciarse entrecruzamiento y/o escisión de cadena), la geometría y el tamaño de las muestras.

Si bien las consideraciones hechas son de carácter general, algunos de estos factores pueden afectar a la estabilidad térmica de las resinas de poliéster insaturado y pueden justificar el comportamiento observado. En algunos casos, es difícil atribuir la diferente estabilidad de las resinas de poliéster insaturado a algunos de estos factores exclusivamente, ya que pueden darse varios de ellos simultáneamente.

## 5.6.2 PARTE EXPERIMENTAL

Se ha investigado la influencia del contenido de estireno y de la estructura de la resina en la resistencia térmica de resinas de poliéster curadas.

A tal fin, muestras curadas de diferentes resinas y con diferentes contenidos de estireno han sido degradadas térmicamente mediante análisis termogravimétrico. Las muestras han sido calentadas hasta la temperatura de 600 °C en ambiente inerte. La metodología empleada ha sido descrita en el apartado 2.3.3.

Las muestras que han sido degradadas son algunas de las muestras que habían sido curadas dinámicamente en DSC, hasta la temperatura de 250 °C, con un 2% de BP y cuyos termogramas habían sido utilizados, para la determinación de los calores de reacción, en el apartado 5.2. Es, por tanto, lógico suponer que las muestras habían alcanzado su grado de curado último antes de ser degradadas.

## 5.6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.6.3.1 Influencia de la estructura de la resina

En la Figura 5.20 se muestran las curvas peso residual frente a temperatura (curvas TG) para la degradación térmica de cinco resinas de poliéster insaturado, curadas con el mismo contenido aproximado de estireno, que oscilaba entre un 33-35% del peso total del sistema resina+estireno.

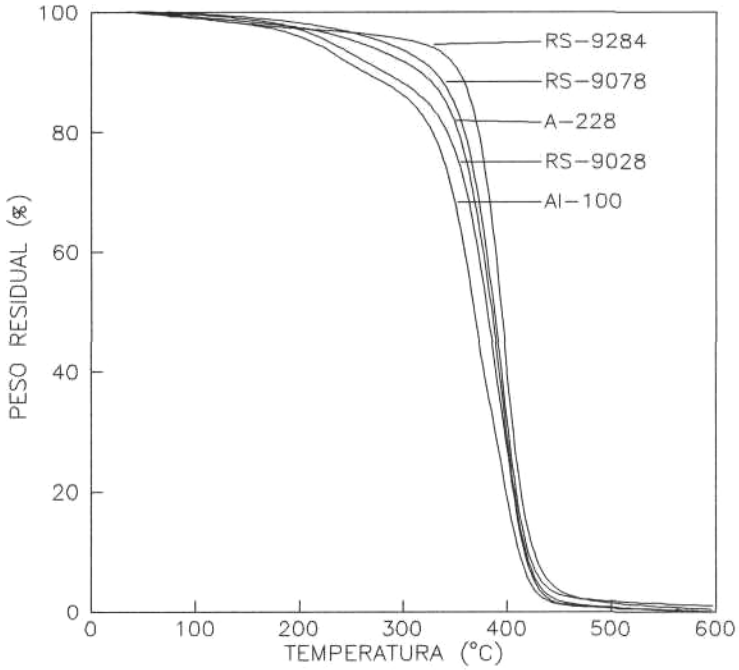


**Figura 5.20** Curva TG, peso residual (%) frente a temperatura para la degradación térmica de las cinco resinas que se indican en la figura.

Puede verse claramente cómo la degradación de las resinas procede de forma distinta dependiendo del tipo de resina. La diferencia entre las cinco resinas, tal como puede verse en la Tabla 5.1, radica en la diferente composición molar. Es interesante ver cómo la resina que contiene menor cantidad de grupos maleicos y que, por tanto, posee menos insaturaciones (resina Al-100) es la que empieza a degradar a temperatura más baja. Por contra, la resina con mayor contenido de grupos maleicos y, por tanto, de insaturaciones (resina RS-9284) es la que degrada a temperatura más alta. Las demás resinas presentan una situación intermedia entre estas dos, según el contenido de insaturaciones.

Para una misma cantidad de estireno, la resina con mayor contenido de insaturaciones es la que presenta un grado de entrecruzamiento, por unidad de masa, superior y es, además, la que posee los entrecruzamientos más cortos. Por contra, la resina con menor contenido de insaturaciones es la que presenta un grado de entrecruzamiento, por unidad de masa, menor y es la que posee los entrecruzamientos más largos. Ello puede explicar la diferente resistencia térmica de las resinas. Cuanto mayor es el grado de entrecruzamiento y más cortos son los entrecruzamientos, mayor resistencia térmica posee el material, ya que se aumenta su rigidez. Por contra, cuanto menor es el grado de entrecruzamiento y más largos son los entrecruzamientos, el material posee una menor resistencia térmica, por la disminución de su rigidez. La propia formulación de la resina también puede influir en su estabilidad térmica. Para las resinas ensayadas, la Al-100, que es la menos estable, es la que contiene más grupos itálico, mientras que la RS-9284, que es la más estable, no contiene grupos itálicos.

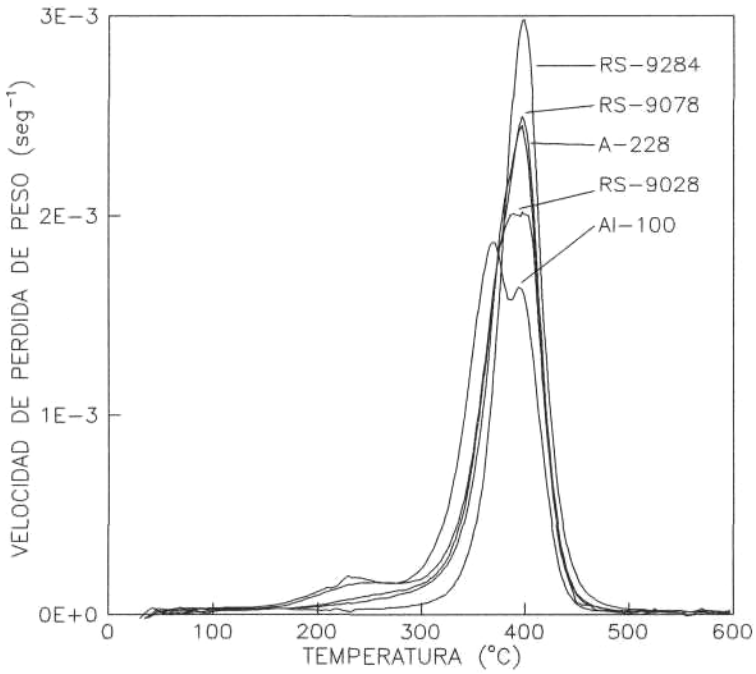


**Figura 5.21** Curvas DTG, velocidad de pérdida de peso frente a temperatura para la degradación térmica de las cinco resinas que se indican en la figura.

En la Figura 5.21 se muestran las curvas derivada del peso residual frente a la temperatura (curvas DTG) para las muestras de la figura 5.20. Para normalizar las curvas, se ha dividido la derivada por el peso inicial de muestra, con lo que se obtiene la velocidad de pérdida de peso o de degradación. En ellas, se puede ver la velocidad de degradación en función de la temperatura.

Nuevamente, puede observarse cómo a mayor cantidad de entrecruzamientos tiene la resina, la degradación empieza a temperatura más alta, aunque, una vez iniciada, ésta tiene lugar a más velocidad. Es interesante notar que, a medida que se disminuye el entrecruzamiento en la resina, el pico de degradación se va ensanchando, hasta que, para la resina Al-100 (resina con menor grado de entrecruzamiento), aparecen claramente diferenciados dos procesos de descomposición, cuya posible interpretación se discutirá posteriormente. También se puede ver cómo, hasta la temperatura de 300 °C, se detecta una ligera pérdida de peso y a partir de los 300 °C es cuando el material degrada masivamente. La pérdida de peso hasta la temperatura de 300 °C, corresponderá posiblemente a la degradación y vaporización de moléculas de pequeño tamaño, como pueden ser: el dibutilftalato que acompaña al iniciador, estireno monómero, oligómeros, etc (Gardner y Lehrle, 1993).

### 5.6.3.2 Influencia del contenido de estireno

En la Figura 5.22 se muestran las curvas peso residual frente a temperatura, para la degradación térmica de la resina Al-100 curada con diferentes cantidades de estireno y para el poliestireno puro.

Puede verse cómo el poliestireno, por lo general, degrada a temperatura más alta y cómo, en las muestras con mayor contenido de estireno, más parecida es su curva de degradación a la del poliestireno, lo cual está de acuerdo con que, con contenidos muy altos de estireno, se formarán muchas cadenas de poliestireno y el material será bastante similar al poliestireno puro. La degradación de material hasta 300 °C, correspondiente posiblemente a la degradación y volatilización de moléculas de bajo peso molecular, por lo general, es mayor cuando el contenido de estireno aumenta, menos cuando el contenido de estireno es muy alto o tenemos ya poliestireno puro. Ello puede deberse a que, en general, cuanto más alto es el

contenido de estireno, más cantidad de oligómeros de bajo peso molecular y estireno monómero pueden quedar ocluidos en el material y éstas son algunas de las especies que se volatilizan a baja temperatura (<300 °C). Cuando el contenido de estireno es >78%, la degradación hasta 300 °C es inferior de lo que cabría esperar. Ello puede ser debido a que, durante el curado de muestras con tanto estireno, ya se detectaba una cierta pérdida de peso, debida a la volatilización del estireno y quedaban menos moléculas de bajo peso molecular ocluidas.

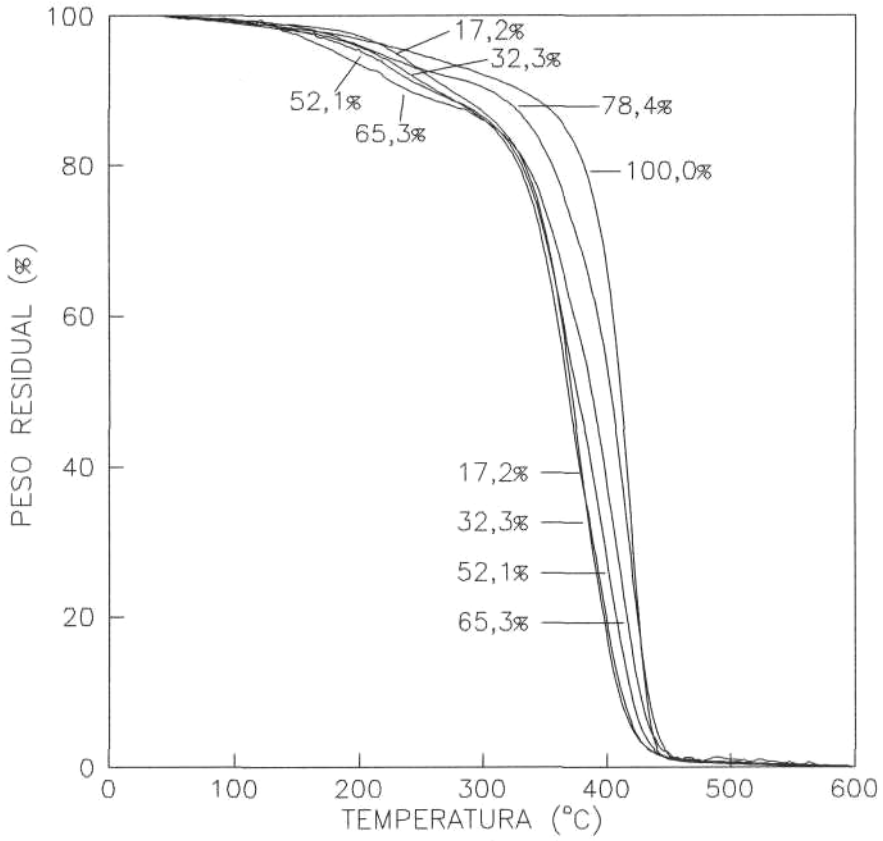


**Figura 5.22** Curvas TG, peso residual (%) frente a temperatura para la degradación térmica de la resina Al-100 curada con distintas cantidades de estireno que se indican en la figura y para el poliestireno puro.

En la Figura 5.23 se muestran las curvas velocidad de degradación frente a temperatura para las muestras de la Figura 5.22.

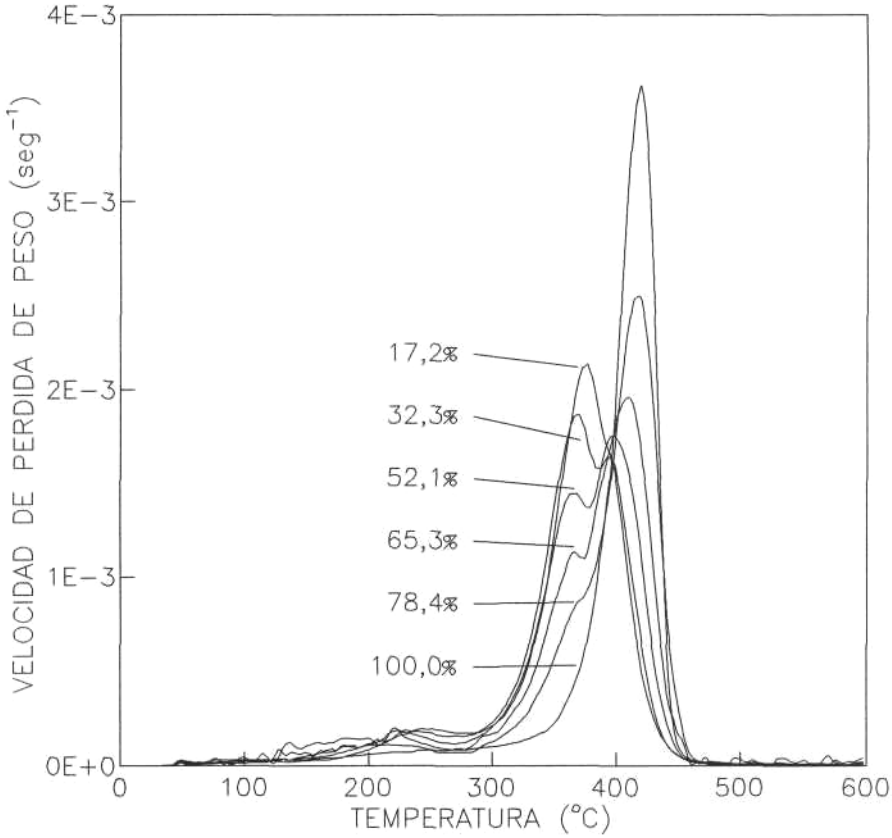


**Figura 5.23** Curvas DTG, velocidad de pérdida de peso frente a temperatura para la degradación de la resina Al-100 con distintos contenidos de estireno que se indican en la figura y para el poliestireno puro.

Nuevamente, puede verse cómo, a mayor contenido de estireno, la velocidad de degradación se hace más parecida a la del poliestireno. Puede observarse la existencia de dos grandes picos correspondientes a dos procesos de degradación diferenciados. Cuando el contenido de estireno es bajo, el primer pico, que aparece a más baja temperatura, es grande y el segundo pico, que aparece a más alta temperatura, se presenta únicamente como un hombro. Cuando el contenido de estireno aumenta, el primer pico se va haciendo pequeño, mientras que el segundo se va haciendo grande, hasta que, cuando se tiene poliestireno puro, ya sólo aparece un único pico a alta temperatura. Parece lógico, pues, atribuir, mayoritariamente, al segundo pico la degradación de las cadenas de poliestireno y, mayoritariamente, al primero la degradación de las cadenas de poliéster. Hay que señalar que, si bien hay una separación en

los dos picos de degradación, también existe un cierto solapamiento entre ellos, por lo que los procesos degradativos pueden encontrase algo mezclados.

En contra de lo que se podría esperar, la resina entrecruzada degrada a más baja temperatura que el poliestireno, lo cual puede ser debido a que cada molécula de estireno aporta un grupo aromático que puede estabilizar el material.

Para las otras cuatro resinas utilizadas, cuando se degradan muestras con diferentes contenidos de estireno, se han obtenido resultados similares, aunque, a medida que la resina está más entrecruzada, ya no se detecta la existencia de dos picos.

La existencia de dos procesos de degradación diferenciados se detecta sólo en la resina Al-100 (Figuras 5.21 y 5.23), que es la que posee menos puntos de entrecruzamiento. En este caso, el retículo es poco estable y degrada en un rango de temperaturas muy diferente del de las cadenas de poliestireno. Cuando la resina posee más entrecruzamiento, ésta se hace térmicamente más estable y dejan de diferenciarse dos picos. En este caso, el retículo de poliéster y las cadenas de poliestireno degradan a temperaturas más próximas y no es posible detectar dos procesos.

Se puede resumir que el contenido de estireno, la formulación de la resina, así como el grado de entrecruzamiento, son factores determinantes en la estabilidad térmica de las resinas curadas. Cuantos más puntos de entrecruzamiento existan (insaturaciones), más estable es el material térmicamente. Cuando se aumenta el contenido de estireno, en general, se aumenta la estabilidad térmica del material. El poliestireno puro es más estable que cualquiera de las resinas ensayadas. Cuanta más cantidad de estireno contiene la resina, la resistencia térmica del material se hace más parecida a la del poliestireno. Si la resina posee poco entrecruzamiento (resina Al-100), es posible distinguir dos procesos de degradación térmica. El que aparece a más baja temperatura, atribuible mayoritariamente a la degradación del retículo de poliéster, y el que aparece a más alta temperatura, atribuible mayoritariamente a las cadenas de poliestireno.

De todo lo visto en este capítulo, se puede concluir:

- Puede calcularse el calor de polimerización asociado al estireno y a los dobles enlaces del poliéster, si se conoce la composición de la resina, por extrapolación de los calores exotérmicos de reacción, obtenidos para el curado de una resina con diferente cantidad de estireno, hasta el 0% y el 100% de estireno. Los valores calculados serán correctos, siempre y cuando el material haya curado completamente, sino habrá que corregir los calores.

- A partir de los calores de polimerización del estireno y de los dobles enlaces del poliéster, es posible estimar el calor teórico de reacción asociado a la conversión completa de todos los dobles enlaces, para cualquier resina, siempre y cuando tenga una estructura similar a las que se han utilizado para deducir dichos calores.

- Por comparación entre el calor teórico de reacción y el experimental, se ha podido ver cómo, dependiendo del tipo de resina y del contenido de estireno, el material puede o no alcanzar una conversión completa. En todas las resinas estudiadas, se ha observado un máximo en la conversión en función del contenido de estireno. La posición del máximo varía con el tipo de resina.

- El grado de conversión alcanzado por una resina de poliéster depende de la relación molar (moles estireno/moles C=C poliéster), de la composición de la resina, del contenido de estireno, de la diferente reactividad de los dobles enlaces presentes, del contenido de sistema catalítico, de las condiciones de curado (temperatura), así como de las posibles morfologías que puedan formarse.

- Por comparación entre la distribución de pesos moleculares de un resina, obtenida por GPC, antes y después del curado, se ha podido ver cómo parte del poliéster y del estireno, así como oligómeros de estireno y cadenas de poliéster con ramificaciones de estireno, no forman parte del retículo formado durante el curado.

- A partir de los datos de GPC y de las curvas de calibrado, es posible determinar la conversión del poliéster, del estireno y la total, entendida esta conversión como la

fracción de material que se ha incorporado al retículo. Para la resina A-228, se ha detectado un máximo en la conversión, en un rango de concentraciones de estireno. También se ha observado una caída brusca en la conversión del estireno, sobre una relación molar S/E (moles estireno/moles poliéster) de diez. Un cambio en la morfología, la poca tendencia que presenta el estireno a homopolimerizar y la posibilidad de que el sistema catalítico se agote antes de que el estireno reaccione completamente, son algunas de las causas que pueden explicar esta caída.

- Por regla general, es posible conocer la conversión de una resina por DSC, si se conoce el calor teórico de reacción, aunque no es posible, por este método, conocer la conversión parcial de los estírenos y de los grupos C=C del poliéster. Para ello, puede ser necesario seguir el curado por FTIR. Ninguno de los dos métodos anteriores permite conocer qué fracción de la masa se ha incorporado al retículo y qué fracción queda como material soluble. Mediante extracción de la fracción soluble en la resina curada y posterior análisis por GPC, es posible conocer qué fracción de la masa se ha incorporado al retículo.

- El módulo elástico de una resina de poliéster curada es un parámetro muy sensible a la estructura del retículo formado, así como al grado de conversión.

- Por lo general, existe una disminución del módulo elástico de una resina de poliéster curada, cuando se aumenta el contenido de estireno, ya que el material tiende a ser más flexible.

- La disminución del módulo elástico, cuando se aumenta el contenido de estireno, puede ser indicativa de un cambio en la estructura del retículo formado y/o de la existencia de un material parcialmente curado.

- Si el contenido de estireno es muy alto, la disminución del módulo elástico puede llegar a ser muy importante. Ello puede ser atribuido a la gran cantidad de estireno monómero que puede quedar sin reticular.

- La Tg de una resina curada es muy sensible a la estructura del retículo formado, así como a la formulación empleada.

- Mediante medidas, por DSC, de la Tg de resinas curadas con distintas cantidades de estireno, es posible conocer, aproximadamente, en qué intervalo de composición tendrá lugar la copolimerización azeotrópica. La copolimerización azeotrópica está relacionada con el valor máximo de la Tg, obtenido en función del contenido de estireno.

- Para la resina ATLAC-580 se ha obtenido un máximo en la Tg, cuando el contenido de estireno oscila entre un 30 y 40%. En este rango de composiciones tendrá lugar, probablemente, una polimerización azeotrópica.

- Si el contenido de estireno disminuye por debajo del 30% de estireno, la Tg de la resina ATLAC-580 también disminuye, debido a que parte de los dobles enlaces del poliéster pueden quedar sin reticular. Cuando se aumenta el contenido de estireno por encima del 40%, la Tg de la resina ATLAC-580 disminuye. Cuanto más estireno hay en la formulación, la Tg se hace más cercana a la del poliestireno y es de esperar que el material curado, en general, tenga propiedades próximas a las del poliestireno.

- La resistencia térmica de las resinas de poliéster curadas es función del contenido de estireno, de la formulación de la resina y del grado de entrecruzamiento.

- Cuantos más entrecruzamientos existan (insaturaciones en la resina), mayor es la estabilidad térmica de la resina curada.

- El poliestireno puro es térmicamente más estable que cualquiera de las resinas utilizadas. Cuando se aumenta el contenido de estireno, en general, aumenta la estabilidad térmica del material, ya que éste tiende a ser más parecido al poliestireno.

- Cuando la resina es poco estable térmicamente (resina A-100), es posible distinguir dos procesos de degradación, uno a baja temperatura, atribuible a la degradación de las cadenas de poliéster y otro a temperatura más alta, atribuible a la degradación térmica de las cadenas de poliestireno. Cuando aumenta la estabilidad de la resina, los dos procesos degradativos tienen lugar a temperaturas más cercanas y no es posible distinguir dos picos de pérdida de peso.