

RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado la eficiencia de diferentes sistemas de iniciación química y térmica del curado de resinas de poliéster insaturado. También se ha investigado la influencia del agente reticulador y de la formulación de la resina, en el proceso de curado y en las propiedades del material resultante.

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), se ha curado isotérmicamente y dinámicamente una resina de poliéster insaturado utilizando, peróxido de benzoilo como iniciador. Se ha establecido qué parámetros experimentales son necesarios para determinar la cinética de curado. Se han calculado parámetros cinéticos característicos del curado anterior, mediante ajuste de los resultados obtenidos calorimétricamente, según diferentes métodos de análisis cinético. Se ha establecido qué método aporta mejores y más amplios resultados.

Mediante DSC, se han curado dinámicamente varias resinas de poliéster con diferentes tipos y cantidades de iniciador y promotor. Se ha estudiado el efecto que provoca el tipo y la cantidad de promotor y de iniciador en la iniciación y en el curado. Concretamente, se han investigado tres posibles mecanismos de iniciación: iniciación redox, iniciación por descomposición térmica del iniciador e iniciación térmica pura.

Se ha estudiado la influencia del contenido de estireno y de la composición de la resina en el proceso de curado y en las propiedades del material curado. A partir de los termogramas DSC, se ha determinado la Tg de una resina de poliéster curada con diferentes cantidades de estireno. Mediante ensayos mecánicos de flexión, se ha calculado el módulo elástico de una resina de poliéster curada con diferentes cantidades de estireno. Se ha realizado un estudio, por termogravimetría, de la degradación térmica de varias resinas curadas con diferentes cantidades de estireno. Por calorimetría diferencial de barrido, se ha estudiado la influencia del contenido de estireno y de la composición de la resina en el grado de conversión último. Por extracción, con diclorometano, de la fracción soluble del material después del curado y posterior cuantificación, por GPC, se ha calculado qué fracción de poliéster y de estireno no forma parte del retículo entrecruzado.

Se ha curado isotérmicamente una resina de poliéster con un iniciador y con diferentes aminas aromáticas terciarias como promotor. Se ha investigado la influencia del carácter nucleófilo de la amina y el tamaño de los sustituyentes en el mecanismo de iniciación redox. Se han calculado parámetros cinéticos característicos de los diferentes tipos y cantidades de promotores utilizados.

Se ha curado, isotérmica y dinámicamente, una resina de poliéster insaturado, con peróxido de benzoilo como iniciador y con cantidades variables de hidroquinona como inhibidor. Se ha investigado el mecanismo de inhibición de la hidroquinona y la influencia del contenido de hidroquinona en el curado y en los parámetros cinéticos del curado.

A partir de los parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente, se ha simulado el curado isotérmico, por extrapolación de los ajustes cinéticos, dentro y fuera del intervalo experimental de temperaturas utilizado para establecer la cinética.

CONCLUSIONES

- Se ha estudiado el efecto de diferentes sistemas catalíticos en el proceso de curado de resinas de poliéster insaturado entrecruzadas con estireno. Se ha puesto en evidencia la importancia que el sistema catalítico ejerce, no sólo en el proceso de iniciación y curado, sino también en las características del material entrecruzado resultante.
- A pesar de que es usual aceptar, como parámetro descriptivo de la cinética de curado de materiales termoestables, una energía de activación única, se ha puesto de manifiesto, siguiendo distintos procedimientos cinéticos, cómo la energía de activación varía con el grado de conversión. La variación que experimenta la energía de activación, a lo largo del proceso reactivo, se atribuye tanto a la autoaceleración, como a los fenómenos de la gelificación, vitrificación y aumento de la viscosidad en el medio.
- Los resultados obtenidos por DSC y el análisis cinético permiten concluir que, si la cantidad de iniciador es suficiente, la descomposición del iniciador es la etapa determinante de la reacción de curado. La autoaceleración puede llevar a que la resina polimerice a mayor velocidad que a la que descompone el peróxido y la propia viscosidad del medio y la vitrificación pueden ser determinantes en cuanto a la velocidad de reacción en las etapas últimas del curado y en el grado de conversión último alcanzado.
- Para los sistemas estudiados, se han separado tres procesos de iniciación y polimerización en curados dinámicos. La iniciación redox, que tiene lugar a baja temperatura, la iniciación por descomposición térmica del iniciador, que aparece dentro del rango de temperaturas a las que descompone el peróxido, y la iniciación térmica, que tiene lugar en el intervalo de temperaturas en que la resina y el estireno pueden polimerizar térmicamente.
- Por análisis DSC, se ha constatado como la iniciación redox y por descomposición térmica del iniciador son función de la cantidad y tipo de promotor e iniciador, de la temperatura, así como de la formulación de la resina. La iniciación térmica solamente tiene lugar a alta temperatura si el iniciador se agota antes de que finalice la polimerización. Con cantidades muy altas de estireno, el curado es más lento y el estireno puede llegar a homopolimerizar.

- Se ha constatado como, en general, no es posible comparar curados dinámicos e isotérmicos, cuando se utiliza iniciador y promotor. En experiencias dinámicas pueden tener lugar tres procesos de polimerización distintos, mientras que en experiencias isotérmicas, hasta temperaturas moderadas, únicamente tendrá lugar la iniciación redox.
- Por extrapolación de los calores exotérmicos de reacción, obtenidos por DSC para el curado completo de varias resinas con diferentes cantidades de estireno, se ha calculado un calor de polimerización de 71 kJ/mol para el estireno y de 91 kJ/mol para los dobles enlaces del poliéster.
- Por comparación entre el calor experimental de reacción y el teórico, se ha constatado como, dependiendo del tipo de resina y del contenido de estireno, el material puede o no alcanzar una conversión completa.
- Para la resina A-228, curada isotérmicamente con diferentes cantidades de estireno, se ha determinado, por GPC, qué fracción del poliéster y del estireno no forman parte del retículo. De este estudio, se ha constatado como la conversión del poliéster es constante, mientras que la del estireno es constante hasta un relación molar (moles estireno/moles C=C poliéster) de diez y, a partir de aquí, cae bruscamente del 80% hasta el 35%.
- De los estudios realizados por GPC y por DSC, se puede concluir que el grado de conversión alcanzado por una resina de poliéster depende de la composición de la resina, del contenido de estireno, de la diferente reactividad de los dobles enlaces presentes, del contenido y tipo de sistema catalítico y de la temperatura de curado.
- Se ha visto como la Tg de una resina curada es muy sensible a la estructura del retículo formado. Mediante DSC, para la resina ATLAC-580 se ha obtenido un máximo en la Tg, cuando el contenido de estireno oscila entre un 30 y 40%. Cantidades más bajas de estireno dan Tg inferiores, debido a que parte del poliéster no reacciona. Cantidades más altas de estireno hacen que la Tg disminuya y tienda hacia la Tg del poliestireno puro.
- Los resultados obtenidos en la degradación térmica de resinas de poliéster curadas con diferentes cantidades de estireno, permiten concluir que, cuanto mayor es el grado de

entrecruzamiento y el contenido de estireno, más estable es la resina térmicamente. En resinas poco estables, es posible distinguir dos procesos de degradación, uno asociado al poliéster y otro, a temperatura más alta, asociado al poliestireno.

- Mediante el análisis DSC, se ha constatado como el promotor acelera la descomposición del iniciador y permite que ésta tenga lugar a baja temperatura. A partir de los tiempos de inducción, se ha calculado una energía de activación, para la descomposición térmica del BP, cercana a 127 kJ/mol y se ha visto como ésta no varía con el contenido de hidroquinona. Para la descomposición química del BP, con promotor, se ha calculado una energía de activación que disminuye de 98 kJ/mol hasta 41 kJ/mol, cuando el contenido de DEA aumenta del 0,05% hasta el 1,5% y que disminuye de 67 kJ/mol hasta 45 kJ/mol, cuando el contenido de DMA aumenta del 0,1% hasta el 1,5%.
- A partir de los estudios realizados en DSC y de los parámetros cinéticos calculados, se ha establecido el siguiente orden en la eficiencia de las tres aminas utilizadas como promotores: DMPT>DMA>DEA. La actividad de estas aminas está de acuerdo con su diferente carácter nucleófilo y con el impedimento estérico.
- Por el análisis DSC, se ha constatado como la hidroquinona inhibe y retarda el proceso de curado de una resina de poliéster con iniciador, pero no afecta de forma importante al grado de conversión último alcanzado. Cuanto mayor es el contenido de hidroquinona, mayor es el tiempo de inducción y menor es la velocidad de curado.
- Los estudios realizados por DSC y los parámetros cinéticos calculados, según diferentes procedimientos, han evidenciado la existencia de un doble mecanismo de inhibición y retardo en el curado de resinas de poliéster con iniciador y con hidroquinona, consistente con el propuesto por Novak. En este mecanismo, durante el tiempo de inducción, la hidroquinona reacciona con los radicales primarios del iniciador y la polimerización está completamente parada. Cuando se agota la hidroquinona, se inicia el curado, pero éste transcurre a menor velocidad que en ausencia de inhibidor, por el efecto retardante de alguna especie formada durante el periodo de inducción (1,4-benzoquinona), que reacciona con los radicales de propagación.

- Se ha mostrado como la energía de activación no puede separarse de los otros parámetros de ajuste, por lo que los diferentes métodos de análisis cinético utilizados no son, por lo general, comparables. A pesar de esto, se ha visto como, en los diferentes procedimientos isotérmicos y dinámicos utilizados, todos los ajustes son, matemáticamente, correctos y describen razonablemente el curado, así como los efectos del sistema catalítico y del inhibidor.
- Los trabajos expuestos permiten afirmar que el método isoconversional isotérmico, que utiliza el ajuste $\ln t = A + E/RT$, es el que presenta mejores y más amplios resultados para el estudio cinético del curado, por las siguientes razones:
 - Este método permite describir correctamente todo el proceso de curado, reflejando las distintas etapas y mecanismos del proceso, cuando la conversión varía.
 - Predice el curado de forma más completa que los otros métodos cinéticos, ya que, además de describir todo el curado y de mostrar el efecto del promotor y del inhibidor, cuando se aplica al tiempo de inducción, permite describir la descomposición del iniciador.
 - La simulación que se ha hecho con este método cinético presenta una muy buena concordancia con los resultados experimentales, tanto dentro como fuera del intervalo de temperaturas utilizadas para deducir los ajustes. Dado que el proceso experimental isotérmico es problemático a temperaturas extremas, es de gran interés la utilización de este método, para la simulación del curado en este tipo de temperaturas.
- Por último señalar que los resultados expuestos en este trabajo abren una doble vía de actuaciones futuras. Desde el punto de vista teórico, es necesario replantear el concepto de energía de activación y de otros parámetros cinéticos en el estudio de materiales termoestables. El método de análisis cinético isoconversional ($\ln t = A + E/RT$), que tan buenos resultados ha dado en el presente estudio, es un método general, que puede aplicarse a otras resinas termoestables y en otras condiciones. Desde el punto de vista práctico, se ha visto como se puede ajustar a priori una formulación de resina de poliéster, en función de las condiciones de fabricación, ya sea por moldeo, ya sea en aplicaciones in situ, y predecir si el grado de reticulación es el óptimo. Ambos aspectos inciden directamente en la mejora de las formulaciones actualmente en uso.