

## CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN DE SISTEMAS BICOMPONENTES

**Amaia Butrón Janices<sup>1</sup>, Issa Katime<sup>2</sup>**

1. Centro Tecnológico de Investigación e Innovación (TECNALIA Research & Innovation). San Sebastián. (España). Correo electrónico: amaia.butron@tecnalia.com

2. Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular (GNM). Facultad de Ciencia y Tecnología. Campus de Lejona, Vizcaya (España). Correo electrónico: [issa.katime@gmail.com](mailto:issa.katime@gmail.com)

*Recibido: Julio 2014; Aceptado: Noviembre 2014*

### RESUMEN

Los polímeros termoestables se preparan a partir de resinas de bajo peso molecular que son polimerizadas por condensación o adición empleando agentes reticulantes. El polímero que se obtiene está muy entrecruzado formando una red tridimensional, lo que los convierte en polímeros insolubles e infusibles. Debido a esto es necesario conocer la evolución y condiciones de la reacción de curado con el fin de obtener el polímero con las propiedades físicas y mecánicas en cada caso. La reacción de curado es un proceso muy complejo que transcurre en varias etapas. El objetivo de este trabajo consiste en el estudio cinético de sistemas bicomponentes mediante métodos calorimétricos diferenciales (DSC y ATD) para recubrimientos, pinturas, barnices y adhesivos cuyos componentes básicos quedan constituidos por sistemas tipo; sistemas poliéster, sistemas epoxi y sistemas poliuretano. El desarrollo técnico versa sobre la optimización de las propiedades de dichos materiales en su vida de servicio, para lo cual se requiere controlar variables específicas de reacción como: estequiometría de la mezcla reactiva, temperatura y tiempo de curado, naturaleza del catalizador e iniciador utilizados durante el proceso. La determinación del efecto de tales variables sobre el sistema reaccionante en cuestión posibilita la obtención de grados de conversión adecuados. El estudio de las condiciones de curado óptimas garantiza una buena calidad del producto final en lo referido a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, además de una sustancial disminución del tiempo de procesado, lo que conllevará a una disminución de los costes totales de producción.

**Palabras claves:** Cinética de curado, resinas termoestables, DSC, poliéster, epoxi y poliuretano.

### ABSTRACT

Thermosetting polymers are prepared from low molecular weight resins which are polymerized by condensation or addition using reticulant agents. The resulting polymer is highly crosslinked dimensional forming a network, which makes them insoluble and infusible polymers. Because it is necessary to know the evolution and conditions of the curing reaction in order to obtain the polymer with the physical and mechanical properties in each case. The curing reaction is a very complex process that takes place in several stages. The aim of this work is the kinetic study of bicomponent systems by differential calorimetric methods (DSC and DTA) for coatings, paints, varnishes and adhesives whose basic components are formed by type systems; polyester systems and polyurethane systems epoxy systems. Technical development concerns the optimization of the properties of these materials in their service life, for which it is required to control specific reaction variables such as stoichiometry of the reaction mixture, temperature and curing time, nature of the catalyst and initiator used during process. Determining the effect of such variables on the reaction system in question allows obtaining appropriate degrees of conversion. The study of optimal curing conditions ensure good product quality with regard to their physical, chemical and mechanical properties, and a substantial decrease in the processing time, which will lead to a decrease in total production costs.

**Key words:** Kinetics of curing, thermosetting resins, DSC, polyester, epoxy and polyurethane.

Los polímeros orgánicos con estructura muy reticulada que ni se ablandan, ni funden por efecto de la temperatura se denominan resinas duroplásticas, termoendurecibles o termoestables [1].

Las resinas termoendurecibles más antiguas, más baratas y de uso más frecuente para aplicaciones convencionales son los fenoplastos y aminoplastos, que se trabajan por compresión, teniendo lugar en el molde las reacciones de curado a alta temperatura [2]. Las más modernas son

los poliésteres insaturados [3–8], las epoxi [9–18] y las de poliuretano [19–25], de uso frecuente en aplicaciones de alta exigencia de calidad, que reticulan a baja temperatura, aunque requieren, generalmente, técnicas de transformación no convencionales.

Todas ellas comprenden una gran variedad de productos con características diversas, según la naturaleza de los reactivos, la relación de la mezcla de los componentes, las condiciones de reacción y la presencia de aditivos o cargas específicas.

Las resinas de poliéster o poliésteres insaturados, son policondensados preparados a partir de una resina primaria lineal, obtenida por la policondensación de un glicol con un ácido dicarboxílico insaturado, que posteriormente se polimeriza con un monómero vinílico, con lo que se provoca la reticulación de las macromoléculas lineales a través de los dobles enlaces de los diácidos insaturados. Estos ácidos son el maleico y el fumárico; como glicoles pueden usarse oligómeros de propilenglicol o bisfenol A; como agente reticulante se utiliza habitualmente el estireno.

La resina primaria suele ser líquida (peso molecular entre 1.000 y 5.000 g·mol<sup>-1</sup>) y la polimerización con estireno se produce a la temperatura ordinaria según un mecanismo de radicales libres [26], sin que se originen productos secundarios, en presencia de un catalizador de tipo peróxido. En la Figura 1 se puede observar la estructura química de una resina poliéster.

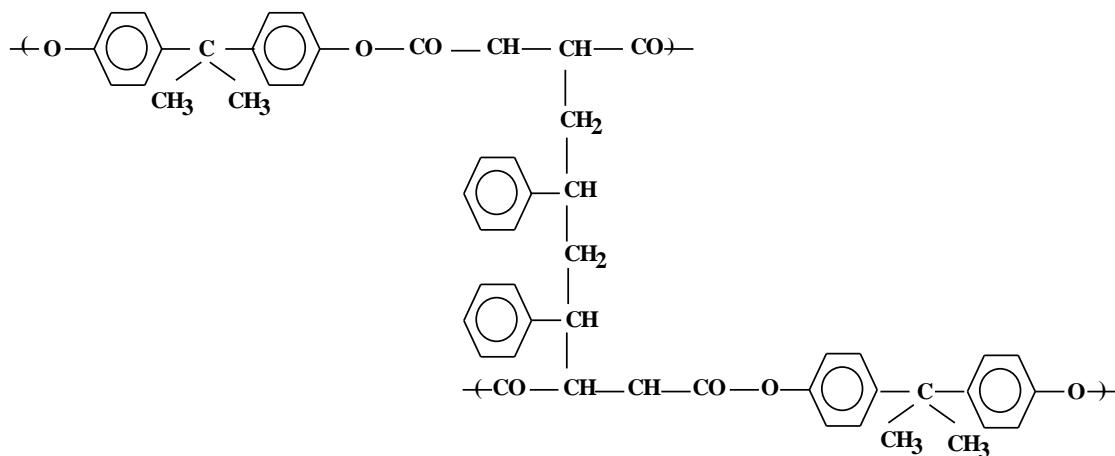


Figura 1. Representación esquemática de una resina poliéster.

La reactividad de los grupos fumarato es muy superior a la de los grupos maleato, por lo que con los primeros el estireno se reparte más homogéneamente que con los segundos, con los que se forman cadenas más largas de poliestireno, quedando grupos maleato sin reaccionar.

Para evitar una reticulación excesiva, que daría lugar a una alta fragilidad y escaso alargamiento a la rotura, en la preparación de la resina primaria se sustituye parte del ácido dicarboxílico insaturado por ácidos saturados (ortoftálico, isoftálico, adípico, etc.) y se controla la adición del estireno convenientemente para que esté alrededor de la relación molar 2 a 1 con respecto a los grupos fumarato. Como monómeros reticulantes, en vez de estireno, se pueden usar

metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acetato de vinilo y otros, que proporcionan al producto final distintas propiedades. En este trabajo hemos utilizado el estireno por ser el más habitualmente empleado.

**Propiedades físicas y mecánicas de las resinas poliéster.** Las resinas poliéster, una vez curadas, se vuelven insolubles e infusibles. Sus propiedades varían según la forma en que se haya realizado la reticulación, pero en general, son excelentes: tienen buena transparencia, elevado índice de refracción, alta estabilidad dimensional, buenas propiedades mecánicas y buena resistencia a los agentes químicos. La casi universal utilización del estireno como reticulante está fundamentada en su menor coste, en que su volatilidad no es demasiado alta, su contracción de volumen durante el curado aunque importante, es aceptable (17 frente a un 23% cuando se usa por acetato de vinilo) y, además, porque es un buen disolvente de la resina primaria.

Por todas estas razones se ha extendido tanto el uso de las resinas poliéster en la construcción de equipos para la industria química. Como aditivos retardadores de la llama se usan simultáneamente el fosfato de tricesilo y trióxido de antimonio.

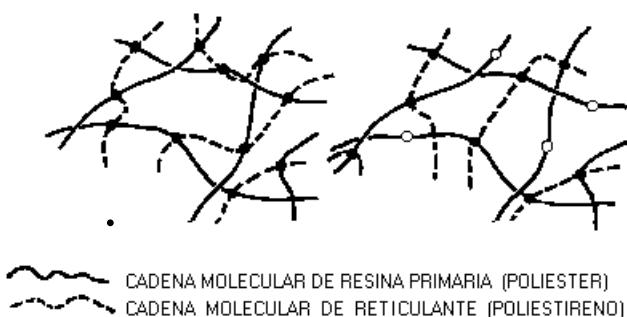


Figura 2. Entrecruzamiento de los grupos de las resinas poliéster.

La resistencia química y térmica es mayor cuando se utilizan dioles aromáticos (por ejemplo bisfenol A) como componente alcohólico de la resina primaria (resinas que resisten en servicio continuo hasta temperaturas de 120°C). Si en la resina primaria hay un exceso de grupos fumarato sobre los maleato, los puentes estirénicos son más frecuentes y cortos (de dos moléculas por término medio), resultando productos más puros y con temperatura de deformación más alta. Sí, contrariamente, los grupos maleato son más abundantes, las reticulaciones serán menos frecuentes y más largas, resultando una resina más flexible y con mayor resistencia al impacto.

La resistencia mecánica de estas resinas se potencia cuando se combinan con fibras o tejidos de fibra de carbono dispuestos en capas alternadas (estratificados) aplicadas sobre un molde. Mediante técnicas especiales de moldeo, se construyen cascos de embarcaciones, tubos de gran diámetro, recipientes, etc. Constituyen una parte importante de los modernos materiales reforzados, mal denominados “materiales compuestos o composites” [27].

La aplicación de la mezcla de resina primaria con el estireno, y la impregnación de las fibras y tejidos reforzantes con ella, resultan relativamente sencillas, dada la baja viscosidad de la disolución de la resina en este monómero. La disolución admite pigmentos, cargas reforzantes y otros aditivos, por lo que pueden obtenerse productos finales con características muy diferentes, adecuadas a la aplicación deseada. La polimerización vía radical se produce con bastante rapidez en ausencia de humedad y su velocidad puede ser controlada a voluntad mediante la adición de acelerantes (octoato de cobalto, naftenato de manganeso, por ejemplo) y catalizadores o inhibidores (peróxidos).

**Resinas epoxídicas.** Las resinas epoxídicas se sintetizaron comercialmente por primera vez en 1947. Su aceptación por la industria de los recubrimientos de superficies fue prácticamente inmediata debido a que es posible componer con ellas recubrimientos que, cuando se aplican y curan adecuadamente, tienen adherencia, flexibilidad y tenacidad excepcionales, junto con la dureza, gran brillo y resistencia a la abrasión, a la mayoría de los disolventes y al ataque químico [28]. Son similares a las resinas alquídicas en que tal como se fabrican, tienen un grado de polimerización relativamente bajo, de manera que se pueden aplicar en soluciones con contenido de sólidos bastante grande, dando películas secas de buen espesor de capa. Algunas de las resinas epoxídicas de peso molecular más bajo, son líquidos de tan poca viscosidad que no necesitan ningún disolvente para la viscosidad de aplicación. Después de aplicarlas se entrecruzan y polimerizan en condiciones de curado para formar películas secas con las propiedades antes mencionadas.

Las resinas epoxídicas han llegado a ser actualmente uno de los tipos más importantes utilizados en los recubrimientos de superficies, así como en plásticos, aislamientos eléctricos, adhesivos y laminados para papel, telas de vidrio y otros tejidos.

**Estructura molecular.** La mayoría de las resinas epoxídicas usadas en los recubrimientos de superficies se fabrican a partir de bisfenol A y epiclohidrina en proporciones que varían, dependiendo de las propiedades deseadas en el producto acabado.

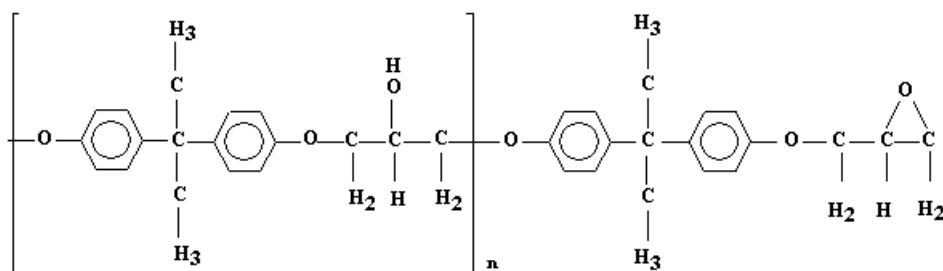


Figura 3. Representación esquemática de una resina epoxi.

Los grupos epóxidos (ver Figura 4) en cada extremo son extremadamente reactivos con átomos de hidrógeno tales como los de las amidas y aminas, ácidos y alcoholes. Si el grupo R

contiene otros hidrógenos reactivos, puede tener lugar la formación de enlaces con los grupos epoxídicos de otras moléculas de resinas epoxídicas. El grupo hidróxilo ( $-OH$ ) formado por la reacción puede también reaccionar bajo condiciones adecuadas para producir una posterior formación de enlaces cruzados.

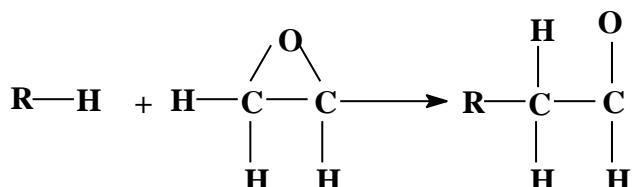


Figura 4. Reacción de entrecruzamiento de la epiclorhidrina.

Dependiendo de la relación de bisfenol A y epiclorhidrina varía el valor  $n$  de la fórmula y también la viscosidad de la resina. El intervalo de pesos moleculares de una resina epoxi va desde 340 hasta 4.300 g/mol. Aumentando los valores de  $n$  se incrementan los pesos moleculares y las viscosidades hasta formar resinas sólidas. Se observará que las moléculas de las resinas epoxídicas de  $n = 1$  y más altas, tienen hidroxilos extras espaciados a lo largo de la cadena. Estos hidroxilos son también puntos reactivos con catalizadores y resinas reticulantes. Realmente, al reaccionar el bisfenol A con la epiclorhidrina, algunas de las moléculas de las resinas epoxídicas terminan con bisfenol A en vez de grupos epoxídicos por molécula y son, por tanto, relativamente menos reactivas. Las resinas epoxídicas líquidas de bajo peso molecular, muy reactivas, obtenidas a partir de bisfenol A y epiclorhidrina son frecuentemente usadas en adhesivos, laminados para telas y plásticos modelados, pero también se encuentran algunas aplicaciones en recubrimientos sin disolvente aplicados en películas gruesas. Las resinas de peso molecular que oscila entre medio y alto se adaptan mejor a los recubrimientos. Su menor reactividad es una ventaja y proporcionan películas más tenaces y flexibles.

También se fabrican otras resinas epoxídicas que no son del tipo bisfenol A/epiclorhidrina. La mayoría son líquidos de bajo peso molecular con un contenido mayor de epoxi, algunos tan grandes como 5 grupos epoxídicos por molécula. Por supuesto, son muy reactivas y como las de bisfenol/epiclorhidrina de bajo peso molecular, se usan principalmente como adhesivos, laminados, aislamientos y plásticos modelados, con algunas aplicaciones en recubrimientos sin disolventes. Las resinas epoxídicas tiene poca utilidad práctica en recubrimientos de superficies cuando se usan solas, puesto que no polimerizan por sí mismas. Se necesitan catalizadores de formación reticulantes, tales como aminas en pequeños porcentajes o se pueden utilizar proporciones mayores de otros materiales reactivos que desempeñan el mismo papel, tales como resinas amínicas, poliamidas, ácidos gramos y resinas fenólicas.

Se debe tener información técnica [29] sobre el empleo de las formulaciones en el cálculo de la proporción de catalizadores de curado o correactantes necesarios para componer satisfactoriamente los recubrimientos de superficie. El peso por grupo epoxídico y por grupo hidroxido, son cifras importantes que hay que tener en cuenta. El peso por epóxido o *WPE* significa el número de gramos de resina por grupo epoxídico, está relacionado con el peso molecular y con el número de epóxidos por molécula de resina epoxídica, algunas veces se llama peso equivalente de epóxido, epóxido equivalente o peso molecular por epóxido, significando todo lo mismo. El peso por hidroxilo o *WPH* significa el número de gramos de resina por grupo hidroxilo. Cada grupo epoxi se considera como dos grupos hidroxilos en el cálculo de *WPH*. Al se le llama también peso molecular del hidroxilo y peso equivalente hidroxilo.

Como en otras materias resinosas, el peso molecular más alto está asociado generalmente con una mayor tenacidad y resistencia a la abrasión, humedad y ataque químico, pero con poder de disolución más bajo y menos contenido de sólidos a la viscosidad de la aplicación.

Los disolventes de hidrocarburos alifáticos de bajo costo, tales como los alcoholes minerales, se pueden utilizar solamente en una medida limitada con cualquiera de las resinas epoxi. Los diluyentes reactivos se usan también con resinas epoxídicas para disminuir la viscosidad. Son monoepóxidos tales como glicidil butil-éter y glicidil fenil-éter que reaccionan y se unen con las resinas para llegar a formar parte de la película seca polimerizada. Cuando se usan en pequeñas proporciones de los sólidos formadores de películas, no afectan seriamente a las propiedades de la película.

Las resinas epoxídicas puras tienen índices de acidez bajos y no reaccionan con los pigmentos usados normalmente, incluyendo el óxido de cinc y otros pigmentos básicos. La dispersión de los pigmentos en las resinas epoxi a veces presenta problemas, ya que por regla general no mojan bien al pigmento y no son buenos medios para moler. Tienen gran resistencia química, sin que les afecten los disolventes ni los aceites o grasas. Poseen gran dureza y adherencia sobre cemento, resistiendo perfectamente a su alcalinidad, se utilizan en suelos de naves industriales, garajes, etc. Por su resistencia al desgaste se usan en garajes, aparcamientos, suelos industriales, etc., como pintura de acabado o como mortero con un cierto grosor. Aunque tienen una gran resistencia a la intemperie, su aspecto pierde algo de buena apariencia inicial porque amarillean con el sol y por eso su uso se destina más a protección industrial que a decoración.

Permite su mezcla con alquitranes, dando un producto intermedio, llamado pintura alquitrán-epoxi, muy utilizado por su gran resistencia al agua y a su impermeabilidad, cuando no importe su color y se usan como sistemas de protección de larga duración en construcciones de hormigón, así como sobre acero estructural. Así mismo, debido a su resistencia al agua y a los

detergentes, unido a su dureza, se usan en lavaderos industriales y otras naves o instalaciones que estén sometidas a frecuentes limpiezas y desinfecciones. Debido a su extraordinaria resistencia a los ataques químicos, se utilizan para la conservación de instalaciones industriales, incluso para el pintado de tanques que han de contener ácidos, álcalis y muchos otros productos químicos e incluso alimenticios, como el vino. También se utilizan en instalaciones nucleares, hospitales o laboratorios donde existan salas de medicina nuclear por sus especiales cualidades en cuanto a facilidad de descontaminación radioactiva. Se aplican preferentemente a brocha, rodillo o pistola, también pueden aplicarse a pistola sin aire pero es más difícil evitar las oclusiones de aire y los descolgados.

**Reactivos de curado para resinas epoxídicas.** Muchos agentes químicos y resinas que contienen grupos funcionales con átomos de hidrógeno activos se pueden usar como agentes de curado o secado para resinas epoxídicas. Estos reactivos de curado deben tener tres o más grupos funcionales por molécula, capaces de reaccionar con grupos epóxidos e hidróxilos en moléculas distintas de resina epoxídica. Los agentes de curado causan polimerización por formación de enlaces cruzados de las moléculas epoxídicas. Como en la mayoría de las reacciones químicas, los procesos de curado se aceleran mucho con el calor o, por el contrario, se hacen más lentos con el frío.

Los sistemas de curado a temperatura ambiente y de bajo secado basados en las soluciones de resinas epoxídicas, se formulan normalmente como sistema de dos envases en los cuales uno de los componentes es la solución de resina que contiene los pigmentos, en el caso de que fueran necesarios, y el otro es la resina de curado o catalizador. Los dos componentes se mezclan justo antes de su aplicación; después del mezclado, las mezclas tienen un tiempo limitado de empleo útil. Aumentan gradualmente su viscosidad hasta que son demasiado densas para poderlas utilizar son posibles muchas variaciones que dan diferencias en la velocidad de curado, intervalo de espesamiento, y de las propiedades de las películas aplicadas.

**Cinética de polimerización.** Atendiendo al tipo de reacción de polimerización que se produce, las macromoléculas pueden dividirse en dos grandes grupos: a) polimerización de adición: la reacción se produce por apertura de un doble enlace, y b) polimerización por pasos o etapas: la reacción se produce entre moléculas que poseen al menos dos grupos funcionales.

La polimerización por apertura de un doble enlace vinílico o diénico tiene lugar a través de un mecanismo de reacción en cadena y pueden distinguirse tres etapas: a) iniciación, b) propagación y c) terminación. En la etapa de iniciación se forman las especies activas de los reaccionantes. En la etapa de propagación las especies activas formadas reaccionan con otros reactantes que se van adicionando a la cadena, hasta que este mecanismo se interrumpe en la etapa de terminación al desactivarse las especies activas.

En la etapa de iniciación la formación de las especies activas puede ser debida al ataque de un iniciador. En función del mecanismo de iniciación pueden distinguirse tres tipos de polimerización por adición: iónica, radical y coordinada.

En la *iniciación iónica* se produce la ruptura heterolítica del doble enlace dando lugar a la formación de un carbonión (aniónica) o de un carbocatión (catiónica), en función de la naturaleza del iniciador (nucleófilo o electrófilo).

En la *iniciación radical* se produce la ruptura homolítica del doble enlace formándose un radical libre que será la especie activa. El radical libre puede formarse a partir de la descomposición del iniciador, por radiación electromagnética o por colisión térmica.

Finalmente la *polimerización de adición por coordinación* es aquella que está iniciada por catalizadores organometálicos de metales de transición. Se forma un complejo de coordinación entre el catalizador, el monómero y la cadena polimeriza en crecimiento.

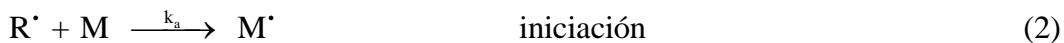
En este trabajo se ha empleado la polimerización de adición de tipo radical, y será el mecanismo que vamos a estudiar en profundidad.

**Mecanismo de la polimerización radical.** Uno de los tipos más frecuentes de polimerización de adición se inicia mediante la acción de radicales libres, especies eléctricamente neutras con un electrón no compartido, que se simboliza mediante ( $\cdot$ ).

En la polimerización por vía radical hay que distinguir tres etapas claramente diferenciadas: i) Iniciación, ii) Propagación, e iii) Terminación. Desechando las reacciones de transferencia y ramificación, el esquema cinético de las diferentes etapas se puede describir como sigue:

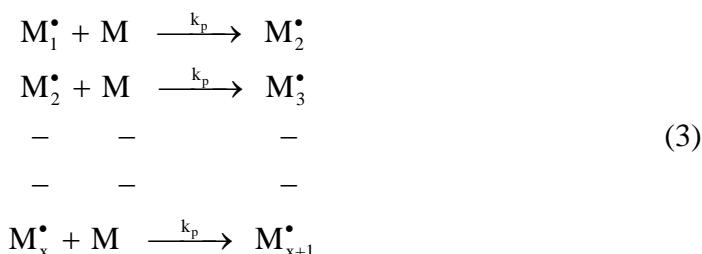
i) Etapa de iniciación. La etapa de iniciación consiste en la formación de un radical libre  $R\cdot$ , que va a reaccionar con el monómero en la etapa de propagación. El radical libre,  $R\cdot$ , procede normalmente de la descomposición del iniciador, I, aunque existen casos de monómeros capaces de polimerizar espontáneamente bajo la acción de calor o por colisión térmica, formándose los radicales sin la necesidad de iniciador, como es el caso del estireno o del metacrilato de metilo. La descomposición del iniciador puede provocarse por calor, radiación o luz o por reacciones redox. Los iniciadores más empleados son los que descomponen térmicamente, como los peróxidos orgánicos, los azocompuestos y, en general, sustancias con enlaces lábiles, y que se rompen homolíticamente. La elección de un tipo u otro iniciador dependerá de la temperatura y del medio de polimerización.

En virtud de esta reacción se forma el primer eslabón de la cadena, que es un monómero radical. Usando el punto ( $\cdot$ ) para referir al radical libre, podemos esquematizar este proceso de la siguiente manera:



donde  $k_d$  y  $k_a$  denotan las respectivas constantes de velocidad de reacción de descomposición del iniciador I y la de formación de un radical libre en el monómero.

La reacción de propagación es la que hace crecer al polímero, en ella se van añadiendo monómeros al monómero-radical inicial,  $M^\bullet$ , creciendo así la cadena:



El subíndice indica el número de monómeros que componen la cadena. La cadena, mientras va creciendo, es radical. La reacción de propagación es una típica reacción en cadena, en la que el producto de la reacción es también un radical libre que sufre la misma reacción, proceso que se repite un gran número de veces. Esta reacción se puede representar abreviadamente como:



Se ha demostrado experimentalmente que la constante de velocidad de propagación,  $k_p$ , no depende de la longitud de la cadena, confirmándose así, la hipótesis de *Flory* [30], es decir, que la reactividad de las cadenas activas no depende de su longitud de cadena, por lo tanto,  $k_p$  no es función del grado de polimerización.

Como toda reacción en cadena, existen reacciones de terminación que consisten en eliminar radicales libres del sistema. La destrucción de los centros activos puede realizarse por combinación y/o desproporción:



siendo  $k_{td}$  y  $k_{tc}$  las constantes de velocidad de terminación por desproporcionamiento y combinación, respectivamente. Cuando no sea necesario distinguir entre  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  usaremos  $k_t$  para mayor simplicidad.

La terminación por combinación nos da una cadena de mayor longitud (la suma de las dos), que ya es inactiva por no ser radical y que, por lo tanto, no puede crecer más. En la desproporción, sin embargo, la longitud de las dos cadenas que resultan es la misma que la que tenían antes de sufrir dicho proceso de desactivación. Observamos también que, por defecto de las reacciones de

iniciación y terminación, los extremos de la cadena final son químicamente distintos al resto de la cadena. Debido a la longitud de la cadena, esta desigualdad es despreciable. El término "polímero inerte" se utiliza para indicar el cese del crecimiento del radical que se propaga.

Mientras dura la polimerización las tres etapas de la misma se dan simultáneamente, por lo tanto, nunca podremos obtener un peso molecular único, sino una mezcla. La terminación es aleatoria, independiente de la longitud de las cadenas que con una distribución de pesos moleculares terminan, siendo las cadenas que se hayan iniciado al principio de la polimerización, en general, más largas que las iniciadas al final de la misma.

**Ecuaciones cinéticas. Velocidad global de la reacción de polimerización.** A partir de las reacciones anteriores se define la velocidad global de polimerización,  $v$ , como la velocidad con que se forma el polímero que es igual a la velocidad con que se gasta el monómero. El monómero se consume en las etapas de iniciación y de propagación, siendo el gasto producido en la iniciación despreciable frente a la cantidad de monómero consumido en la propagación, ya que en la iniciación solo desaparece una molécula de monómero por cadena siendo en la propagación donde desaparecen las demás. Por lo tanto, la velocidad global de polimerización puede igualarse a la velocidad de propagación sin cometer un error apreciable

$$v = v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \cdot [M^\cdot] \quad (7)$$

Si tratamos de analizar los resultados experimentales con la ecuación (7), nos encontramos que en ella figura la concentración de radicales  $[M^\cdot]$ , que no es susceptible de medida experimental directa. Esta situación se presenta corrientemente en las reacciones en cadena en las que existen productos intermedios (radicales libres), de vida media muy corta y cuya concentración no se puede medir. En estos casos se aplica la aproximación al estado estacionario [31]. Cuando hayan transcurrido los momentos iniciales de la polimerización, generalmente muy breves, se alcanzará un estado, llamado estado estacionario, en que no habrá variación en el número de radicales libres presentes ya que, a partir de ese momento, el número de los que aparecen por iniciación y desaparecen por terminación es el mismo. De acuerdo con esto, en el estado estacionario se cumple que  $v_i = v_t$ , por lo tanto:

$$v = v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left[ \frac{f \cdot k_a}{k_t} [I] \right]^{1/2} \cdot [M] \quad (8)$$

Según esta ecuación, la polimerización es una reacción de primer orden respecto a la concentración de monómero y de orden 0,50 respecto al iniciador, lo cual se ha verificado experimentalmente. La ecuación anterior, naturalmente, es la ecuación diferencial de velocidad. Durante la polimerización, la concentración de iniciador permanece prácticamente constante, ya que

la fracción de iniciador que se descompone es muy pequeña. Por lo tanto, se llega a la siguiente ecuación integrada de velocidad de polimerización:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \cdot \left[ \frac{f \cdot k_a}{k_t} [I] \right]^{1/2} \cdot t \quad (9)$$

donde el término  $k_p(fk_a[I]/k_t)^{1/2}$  es constante y  $[M_0]$  es la concentración inicial de monómero.

La representación del primer término,  $\ln ([M_0]/[M])$ , en función del tiempo,  $t$ , da una recta que pasa por el origen y su pendiente es la cantidad expresada entre corchetes en esta ecuación, en la que es conocida la concentración del iniciador y  $f \cdot k_a$  (medible por otras vías experimentales), por lo que podemos calcular la relación de constantes  $(k_p/k_t)^{1/2}$ . La magnitud de esta relación representa la polimerizabilidad del monómero, y no la velocidad de propagación  $k_p$  como cabría pensar.

**Iniciación puramente térmica.** En la polimerización iniciada térmicamente la energía necesaria para activar los dobles enlaces se suministra en forma de calor. Las moléculas de monómero adquieren la energía necesaria mediante choques, llegando a un punto en el que la energía supera a la energía de activación necesaria para la iniciación de una polimerización vinílica. De los posibles mecanismos para este tipo de iniciación el más probable y el que mejor se ajusta a los resultados experimentales [32] es el siguiente:



siendo  $k_i$  la constante de velocidad de formación del dímero dirradical.

Una vez formado el di-radical, este puede reaccionar con una molécula de monómero obteniéndose un trímero di-radical y así sucesivamente (etapa de propagación), hasta llegar a la etapa de terminación en la que se desactivan los di-radicales. Mediante un tratamiento similar al realizado para el estudio de la cinética de polimerización radical con iniciador, se llega a la siguiente expresión para la velocidad de polimerización iniciada térmicamente:

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = \left( \frac{k_i}{k_t} \right) k_p \cdot [M]^2 \quad (11)$$

según la cual la polimerización con iniciación térmica es de segundo orden respecto al monómero. La ecuación integrada para este caso queda:

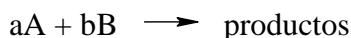
$$\frac{1}{[M]} - \frac{1}{[M]_0} = \left( \frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} k_p t \quad (12)$$

Sin embargo, en determinadas condiciones el valor experimental de la velocidad de polimerización para cualquiera de los dos casos, no coincide con el calculado teóricamente. Este hecho suele atribuirse a la influencia de la difusión sobre la etapa de la terminación [33–36].

### **Aplicación de la calorimetria diferencial a la determinación de cinéticas de polimerización.**

**Cinética de las reacciones químicas.** Se define como cinética de reacción al estudio de la velocidad

con la que transcurre la reacción y los factores que influyen en dicha velocidad como las concentraciones de las especies reaccionantes, la temperatura, etc. Para una reacción como la siguiente:



su velocidad se determina midiendo como disminuye la concentración de A o B, o bien el incremento de cualquiera de los productos de la reacción. La ecuación de velocidad que se obtiene es la siguiente:

$$\text{velocidad} = k(T) \cdot f [\text{concentración de los reactivos}]$$

donde  $f$  es función de la concentración de los reactivos y  $k(T)$  es la constante de velocidad, que depende de la temperatura de la forma:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (13)$$

lo que permite calcular la energía de activación ( $E_A$ ) del proceso si se realizan experimentos cinéticos a varias temperaturas. La constante de proporcionalidad  $A$  se denomina factor de frecuencia y está relacionada con la variación de entropía del sistema.

**Determinación de la cinética de reacción por métodos isotérmicos.** Como ya se ha indicado la velocidad de reacción depende de la temperatura, ya que la constante de velocidad depende de la temperatura. Para una temperatura dada, si se conoce la concentración inicial del producto reaccionante  $C_o$  puede obtenerse:

$$C = \frac{C_o}{\left[kt(x-1)C_o^{(x-1)} + 1\right]^{1/(x-1)}} \quad (14)$$

que en el caso de una ecuación de primer orden es:

$$C = C_o \exp(-kt) \quad (15)$$

El cálculo de la velocidad de reacción de polimerización empleando el método isotérmico mediante el análisis térmico diferencial se basa en el hecho de que el número de moléculas de monómero,  $dn$ , que reaccionan en un tiempo dado,  $t$ , es proporcional al cambio de entalpía,  $dH$ , que se produce en el sistema:

$$dH = dn \cdot \Delta H_{sp} \quad (16)$$

donde  $\Delta H_{sp}$  es la entalpía de reacción específica. La ecuación anterior puede expresarse como:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H_{sp}} \quad (17)$$

dividiendo ambos términos por el volumen total de la mezcla reaccionante,  $V$ , y teniendo en cuenta que  $C = n/V$ , la expresión anterior queda:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dH/dt}{\Delta H_{sp}} \quad (18)$$

por lo tanto, la velocidad de reacción es directamente proporcional al cambio de entalpía de la mezcla reaccionante en función del tiempo, es decir, la señal obtenida a partir del análisis térmico diferencial. La superficie total de una curva de ATD o DSC representa la entalpía de reacción específica,  $\Delta H_{sp}$ .

La determinación del grado de conversión del monómero en polímero y del orden de reacción respecto al monómero puede calcularse a partir de las áreas parciales y total de los termogramas obtenidos. Suponiendo una conversión total de monómero a polímero (lo cual es razonable, puesto que en posteriores análisis dinámicos de las muestras ya polimerizadas no se aprecian restos de monómero) el grado de conversión para un tiempo  $t$  se obtiene de la relación entre el área parcial hasta ese momento y el área total de la curva calorimétrica:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{TOT} - \Delta H_r}{\Delta H_{TOT}} \quad (19)$$

donde  $\Delta H_{tot}$  es el área total de la curva, es decir, la entalpía de reacción específica y  $\Delta H_r$  es el área del trozo de curva a partir del tiempo  $t$ , es decir, la entalpía correspondiente al monómero que todavía no ha polimerizado.

El grado de conversión,  $\alpha$ , también puede calcularse teóricamente a partir de la ecuación que da la cantidad de monómero que queda sin reaccionar en un tiempo  $t$ . Como el grado de conversión está definido como la cantidad de monómero total, puede ponerse:

$$\alpha = \frac{C_o - C}{C_o} = 1 - \frac{1}{[kt(x-1) C_o^{(x-1)} + 1]^{1/(x-1)}} \quad (20)$$

y en el caso en el que el orden de reacción sea uno queda:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt) \quad (21)$$

El orden de reacción,  $x$ , se calcula mediante la integración de la ecuación:

$$-\frac{dC}{dt} = k C^x \quad (22)$$

Suponiendo diferentes órdenes de reacción respecto al monómero e integrando la ecuación (22) para cada uno de ellos, puede elegirse el orden al que se ajustan mejor los resultados experimentales. De la pendiente de la ecuación integrada se obtiene la constante global de velocidad.

Las polimerizaciones a conversión total son muy interesantes desde el punto de vista industrial y es, por tanto, fundamental conocer lo más exactamente posible cual es la cinética de polimerización por la que transcurre el proceso.

Al intentar realizar este tipo de estudios se encuentran numerosos inconvenientes si se recurre a las técnicas tradicionales como dilatometría, viscosimetría, polarometría, difusión de luz a láser, etc.

Existe un gran número de métodos analíticos para caracterizar las reacciones de polimerización de estos sistemas. Estos métodos pueden ser clasificados en dos grupos: 1) Métodos que siguen directamente la variación de la concentración de los grupos terminales que no han reaccionado, por ejemplo, FTIR y UV o simplemente la valoración por métodos químicos de éstos [10–13], y 2) Métodos que miden una propiedad física que puede ser relacionada con la extensión de la reacción, como la viscosidad, conductividad, producción de calor [14, 15], etc.

Sin embargo, las técnicas calorimétricas, tanto el análisis térmico diferencial como la calorimetría diferencial de barrido han experimentado un gran auge en el estudio de este tipo de procesos y se consideran técnicas equivalentes. La calorimetría diferencial es una técnica experimental ampliamente utilizada debido al gran número de sus aplicaciones (la mayoría de las reacciones químicas y transformaciones físicas suponen un cambio de energía) y a la facilidad con que se obtiene información de modo directo [16].

Por lo tanto, con ambas técnicas es posible el estudio de las cinéticas de polimerización, ya que debido a su carácter exotérmico pueden ser seguidas tanto dinámicamente como isotérmicamente obteniéndose un gran número de parámetros que van a caracterizar la cinética de la reacción [17].

El objetivo de este trabajo consiste en realizar un exhaustivo estudio de la polimerización de tres sistemas bicomponentes formados por: las resinas poliéster, epoxi y poliuretano utilizadas como recubrimientos, pinturas y barnices, calculándose las constantes de velocidad de la reacción global, el orden de reacción respecto al monómero, la energía de activación de la reacción y el factor preexponencial.

## **RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSSION**

En primer lugar se ha realizado un primer análisis del pico exotérmico de polimerización obtenido dinámicamente a una velocidad de barrido de 5°C/min de esta forma podremos determinar el intervalo de polimerización óptimo, la temperatura de máxima efectividad (máximo del pico) y la entalpía de polimerización global (área del pico). Sin embargo, tal como se ha explicado en los dos sistemas bicomponentes antes estudiados, se ha deducido que los resultados obtenidos mediante el estudio por calorimetría diferencial de barrido a temperatura constante, nos daban una información más exhaustiva que la que obteníamos del estudio cinético mediante los barridos dinámicos, por ello, se ha decidido seguir el comportamiento cinético de estas diferentes proporciones de mezcla de resina poliuretano mediante barridos isotérmicos. De esta forma, podremos determinar si existen cambios en los parámetros cinéticos como el orden de reacción a monómero, o si existe un cambio en el mecanismo de la reacción, así como en la energía de activación del sistema,  $E_A$ .

En la Figura 7, se puede observar la curva calorimétrica correspondiente al barrido de la mezcla de poliuretano 0,5/1. De la integración de dicha curva se obtiene una entalpía de 112,01 J/g. La temperatura de máxima efectividad para el curado se produce a 168°C.

Tras determinar cuál es el intervalo de temperatura óptimo al que cura la resina poliuretano se han realizado diversos barridos en el intervalo de temperatura 110–240°C (véase Figura 8) con el fin de analizar las pequeñas variaciones (si las hubiera) de los parámetros cinéticos que mediante la técnica de barridos dinámicos no éramos capaces de determinar. Las temperaturas a las que se van a realizar estos barridos han sido determinadas analizando el intervalo de polimerización óptimo del barrido dinámico (véase la Figura 7).

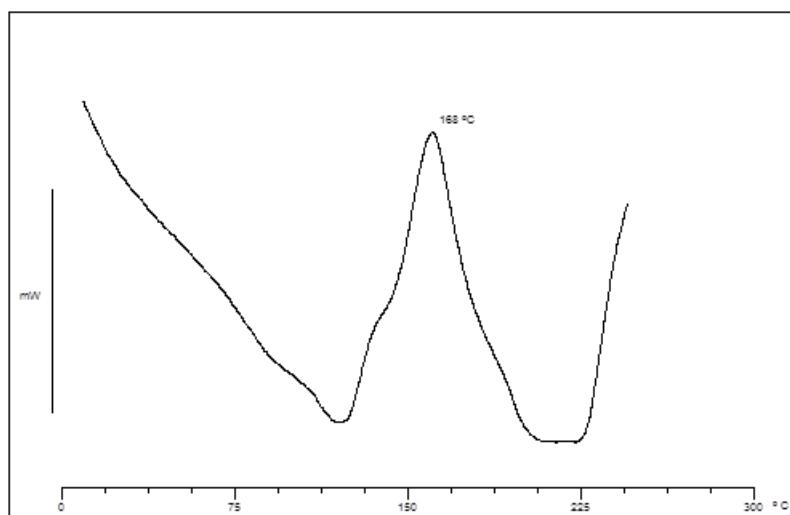


Figura 7. Barrido dinámico del curado del sistema poliuretano 0,5/1 realizado a una velocidad de barrido 5°C/min en el intervalo de temperaturas comprendido entre –75 y 350 °C.

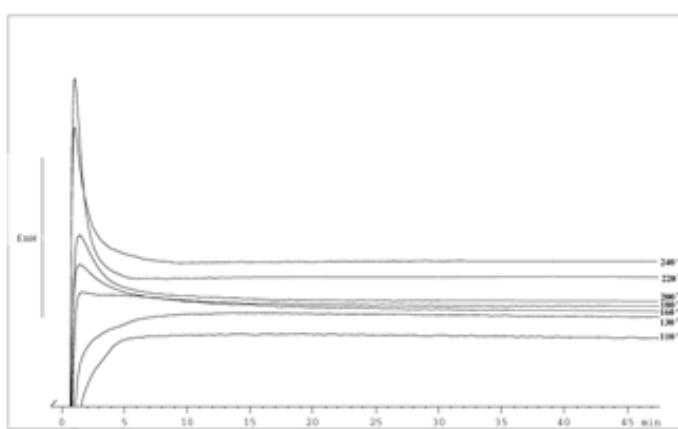


Figura 8. Barridos isotérmicos del curado del sistema poliuretano 0,5/1 para el intervalo de temperaturas comprendido entre 110 y 240°C.

Como puede observarse en la Tabla 1, en el intervalo de polimerización 110–140°C, el orden de reacción aumenta para mantenerse constante en el intervalo de temperaturas 150–190°C. A partir de esta temperatura vuelve a descender hasta alcanzar un valor similar al de la temperatura inicial.

Los valores del orden de reacción obtenidos a las temperaturas extremas se han desechado debido a que a estas temperaturas (110 y 240°C), es más difícil medir con precisión estos parámetros (este hecho se confirma si examinamos cómo evolucionan los valores de entalpía obtenidos, los cuales a las temperaturas extremas alcanzan valores ilógicos).

Tabla 1. Entalpía de polimerización, constante de velocidad y orden de reacción a monómero respecto al monómero en el intervalo de temperaturas 110–240 °C para el sistema formado por la base poliuretano 0,5/1.

<b>Temperatura °C</b>	<b><math>\Delta H</math> J/g</b>	<b><math>\ln k</math></b>	<b><math>n \pm 0,05</math></b>
110	6,5	-8,038	0,21
120	23,6	-7,670	0,50
130	34,6	-7,502	0,66
140	37,5	-6,909	0,93
150	34,0	-6,443	1,27
160	31,5	-5,300	1,36
170	45,3	-5,239	1,36
180	33,9	-4,836	1,47
190	31,0	-4,251	1,29
200	22,7	-3,965	0,97
210	25,0	-3,801	0,87
220	13,7	-3,566	0,63
230	7,9	-3,514	0,51
240	1,9	-3,267	0,14

La tendencia del orden de reacción puede atribuirse a la influencia de la difusión sobre la etapa de terminación, ya que al avanzar la reacción hacia grados de conversión elevados se produce un aumento de la viscosidad del medio de reacción, debido a la mayor cantidad de polímero formado. Este aumento de la viscosidad dificulta el movimiento de las especies moleculares existentes, especialmente de las de mayor tamaño. De este modo la terminación va a estar controlada por la difusión en lugar de por los procesos químicos de combinación y/o dismutación. Otra indicación de este fenómeno se ve reflejado en los valores de entalpía que se obtienen en la reacción de curado. Si analizamos la velocidad de polimerización se observa que aumenta según se eleva la temperatura de curado. También existe una disminución del calor desprendido durante el curado de los barridos isotérmicos frente al calor que se obtenía de la reacción de curado en el barrido dinámico.

Es interesante determinar la energía de activación del proceso, representando  $\ln k$  en función de  $1/RT$ . Esto nos permite determinar de la pendiente de la recta, la energía de activación,  $E_A$  y de la ordenada en el origen, el factor preexponencial,  $\ln A$ . En la Figura 10 se muestra el resultado obtenido. El valor de la energía de activación obtenida ha sido  $E_{A1} = 67,7$  kJ/mol para todo el

intervalo de temperatura comprendido entre 110 y 240°C. De la ordenada en el origen obtenemos el factor preexponencial  $\ln A_1 = 13,1$ .

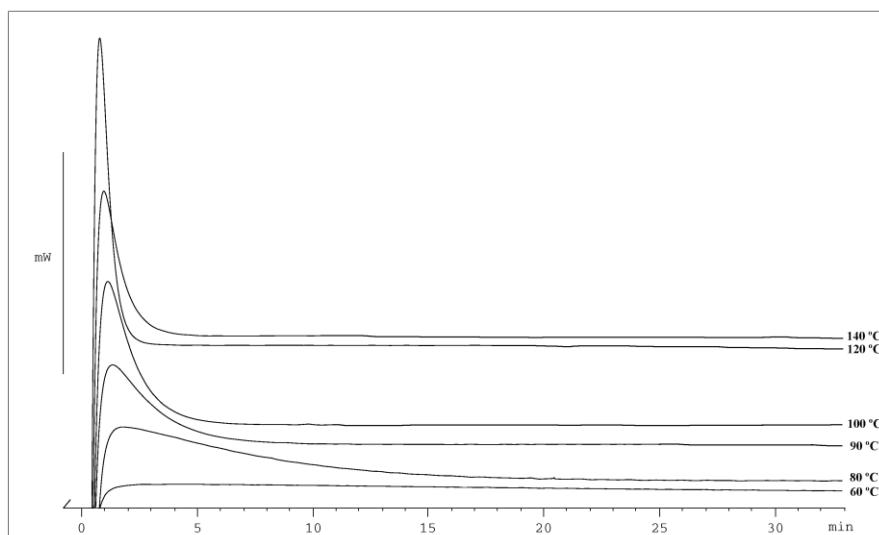


Figura 9. Barridos isotérmicos del curado del sistema epoxi 0,5 y endurecedor 1 para el intervalo de temperaturas comprendido entre 60 y 140 °C.

Los valores de la Tabla 2 nos permiten calcular el tiempo necesario para alcanzar la conversión deseada, es decir, la estabilidad de la mezcla expresada en tiempos. Tal como se ha explicado anteriormente, a medida que aumenta la temperatura el tiempo necesario para que la muestra polimérica disminuye drásticamente. Concretamente es interesante la columna correspondiente al 50% de conversión, ya que estos valores coinciden con los tiempos de vida media del sistema.

Tabla 2. Tiempos necesarios para obtener conversiones de monómero a polímero del 50, 90 y 100% para el sistema poliuretano 0,5/1.

<b>Temperatura °C</b>	<b>50% min</b>	<b>90% min</b>	<b>100% min</b>
110	43,3	108,2	127,5
120	31,8	69,7	90,2
130	26,5	50,8	63,5
140	15,5	40,2	54,8
150	15,0	36,1	45,4
160	18,9	42,8	56,6
170	12,8	33,3	45,7
180	9,7	22,4	40,6
190	10,1	32,7	47,6
200	8,5	22,7	37,1
210	6,6	13,8	26,8
220	4,6	6,5	12,2
230	3,0	4,2	10,1
240	2,1	3,5	6,0

Lógicamente según aumenta la temperatura de curado del sistema, el tiempo que necesita la resina para curar es menor. Así mismo, los tiempos de curado aumentan considerablemente una vez que el sistema ha alcanzado un grado de conversión del 50% probablemente es debido al efecto de difusión antes mencionado. Las cadenas tienen una menor movilidad por el aumento de la viscosidad. Sin embargo, en este sistema ocurre un fenómeno que no se producía en los dos anteriores, a medida que aumenta la temperatura de curado el tiempo que necesita la resina para curar va disminuyendo, sin embargo a la temperatura de 140, y 190°C ocurre un pequeño aumento de dicho tiempo. Este comportamiento coincide también con el pequeño incremento que sufre la mezcla en los valores de entalpía a partir de estas dos temperaturas. Además de esto, si además observamos con detalle la curva calorimétrica dinámica, se observan dos pequeños hombros cuyos máximos coinciden aproximadamente con estas temperaturas por lo que el sistema parece sufrir una pequeña alteración en esas temperaturas. Los valores del grado de conversión para la proporción 0,5/1 se muestran en la Figura 19.

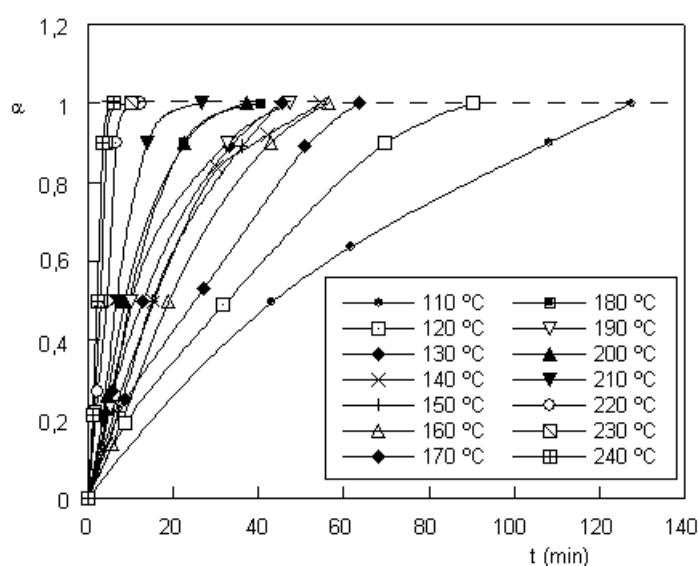


Figura 19. Representación de la conversión en función del tiempo para la proporción de resina poliuretano 0,5/1.

**2. Poliol 1/Isocianato 1.** En este sistema se hace reaccionar el componente A con el B en la misma proporción, es decir, la cantidad de poliéster hidróxilo e isocianato es la misma (véase Figura 11). Como se ha explicado anteriormente, tras determinar cuál es el intervalo de temperatura óptimo al que cura la resina poliuretano se han realizado diversos barridos a las temperaturas comprendidas entre 110 y 240°C con el fin de analizar las pequeñas variaciones (si las hubiera) de los parámetros cinéticos que mediante la técnica de barridos dinámicos no éramos capaces de determinar. Las temperaturas a las que se van a realizar estos barridos han sido determinadas analizando el intervalo de polimerización óptimo del barrido dinámico (véase Figura 12).

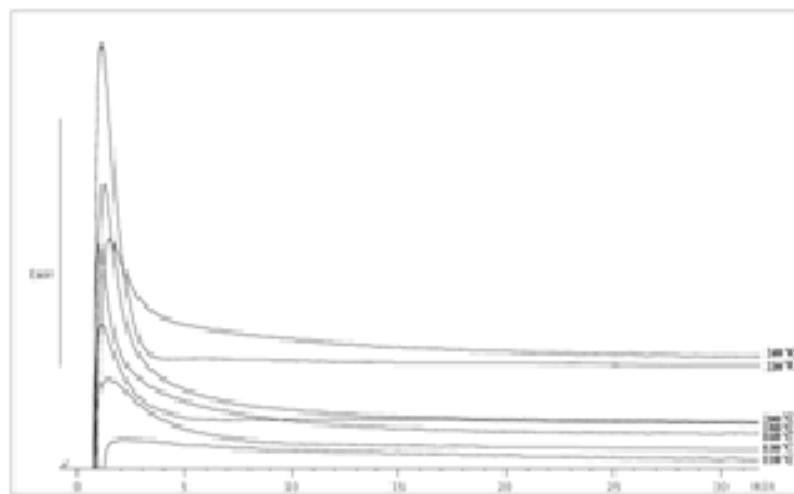


Figura 11. Barridos isotérmicos del curado del sistema epoxi 1 y endurecedor 1 para el intervalo de temperaturas comprendido entre 60 y 160°C.

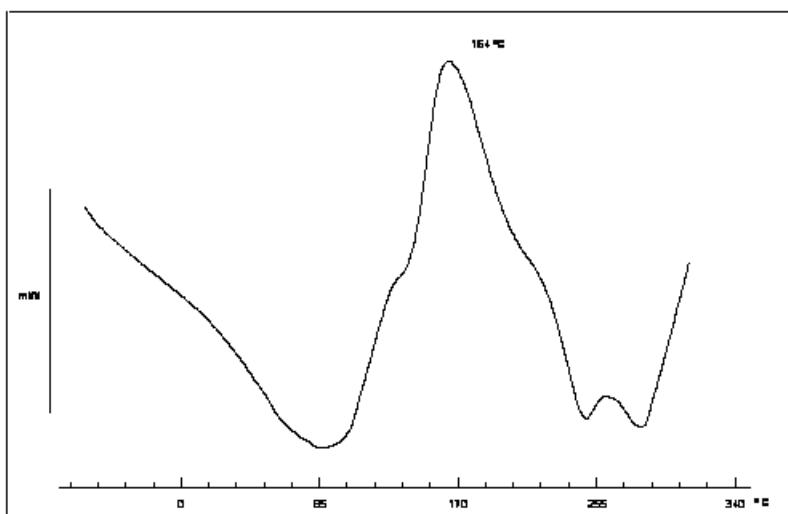


Figura 12. Barrido dinámico del curado del sistema poliuretano 1/1 realizado a una velocidad de barrido 5°C/min en el intervalo de temperaturas comprendido entre -75 y 350°C.

En el curado de la mezcla mediante el barrido dinámico se ha obtenido un valor de entalpía de 127,6 J/g. La temperatura de máxima efectividad corresponde a 164,2°C, la cual es algo menor si la comparamos con la temperatura que se obtenía en la mezcla 0,5/1. Como puede observarse en la Tabla 3, en el intervalo de polimerización 110–160°C el orden de reacción a monómero sufre un aumento para mantenerse constante en el intervalo de temperaturas 160–180°C. A partir de esta temperatura vuelve a descender hasta alcanzar un valor similar a la temperatura inicial. Los valores de orden obtenidos a las temperaturas extremas se van a desechar por ser más difícil medir los parámetros cinéticos a estas temperaturas y nos pueden llevar a errores.

Tabla 3. Entalpía de polimerización, constante de velocidad y orden de reacción respecto al monómero en el intervalo de temperaturas 110–240°C para el sistema formado por la base poliuretano 1/1.

Temperatura °C	$\Delta H$ J/g	$\ln k$	$n \pm 0,05$
110	15,61	-7,64	0,71
120	39,98	-7,47	0,77
130	11,84	-7,02	0,77
140	27,50	-6,86	0,88
150	69,96	-6,13	1,14
160	63,23	-4,64	1,69
170	34,62	-4,24	1,74
180	23,68	-5,00	1,62
190	45,43	-4,96	1,39
200	36,40	-4,91	0,98
210	33,39	-4,91	0,97
220	33,39	-4,55	1,00
230	27,09	-4,29	0,81
240	23,27	-4,01	0,60

La tendencia del orden de reacción sufre tres etapas y puede atribuirse a la influencia de la difusión sobre la etapa de terminación, ya que al comienzo según aumenta la temperatura, la mezcla se va volviendo más líquida, sin embargo, al avanzar la reacción hacia grados de conversión elevados se produce un aumento de la viscosidad del medio de reacción, debido a la mayor cantidad de polímero formado. Este aumento de la viscosidad dificulta el movimiento de las especies moleculares existentes, especialmente de las de mayor tamaño. De este modo la terminación va a estar controlada por la difusión en lugar de por los procesos químicos de combinación y/o dismutación. Otra indicación de este fenómeno se ve reflejado en los valores de entalpía que se obtienen en la reacción de curado. Si analizamos la velocidad de polimerización se observa que aumenta según se eleva la temperatura de curado, sin embargo a partir de 180°C aumenta más despacio.

A partir de los valores de las constantes de velocidad obtenidos a las distintas temperaturas se puede calcular, como hemos hecho anteriormente, la energía de actividad del proceso. En este caso hemos obtenido el valor  $E_A = 46,2$  kJ/mol, este valor es menor que el obtenido en la mezcla 0,5/1 (67,7 kJ/mol). El valor de  $\ln A = 6,7$ , se obtiene de la ordenada en el origen. Se siguen obteniendo valores de energía menores, si los comparamos con el obtenido dinámicamente para este sistema.

Los valores representados en la Tabla 4 nos permiten calcular el tiempo necesario para alcanzar la conversión deseada, a medida que aumenta la temperatura el tiempo necesario para que la muestra polimérica disminuye drásticamente. Lógicamente según se aumenta la temperatura de curado del sistema el tiempo que necesita la resina para curar es menor. Así mismo, se sigue

observando ese pequeño incremento de los tiempos de curado a las temperaturas de 160 y 200°C, coincidiendo de nuevo con las pequeñas alteraciones que sufre la entalpía a 150 y 190°C.

Tabla 4. Tiempos necesarios para obtener conversiones de monómero a polímero del 50, 90 y 100% para el sistema poliuretano 1/1.

Temperatura °C	50% min	90% min	100% min
110	17,0	97,8	110,0
120	26,4	59,6	73,5
130	22,1	40,0	52,4
140	11,8	29,3	49,3
150	11,0	28,9	40,9
160	15,2	34,6	44,4
170	5,8	23,7	35,7
180	4,7	20,2	34,4
190	2,5	14,7	20,0
200	2,8	15,3	22,1
210	2,4	13,6	18,0
220	1,1	4,0	6,2
230	0,8	3,0	5,0
240	0,6	2,8	4,9

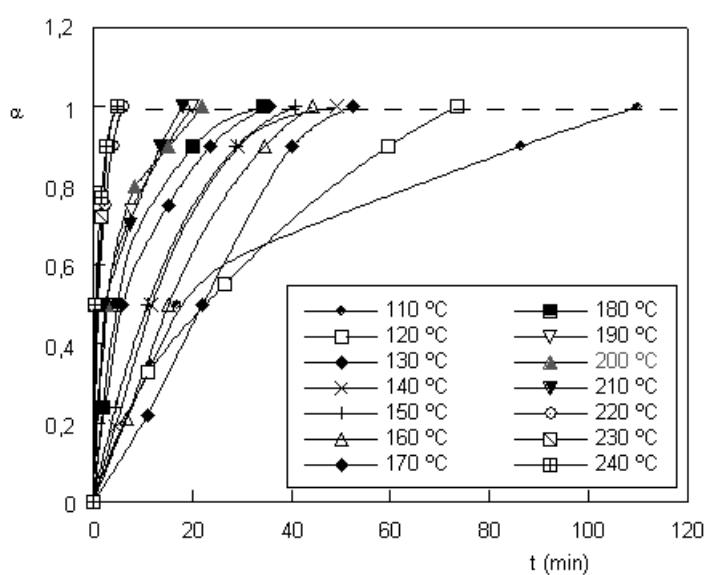


Figura 13. Representación de la conversión en función del tiempo para la proporción de resina poliuretano 1/1.

Si además comparamos estos tiempos de curado con los valores que se obtenían para el sistema 0,5/1, se puede ver que ha habido una disminución de ellos, es decir, este sistema cura más rápido, hecho lógico puesto que estamos aumentando el entrecruzante. A continuación en la Figura 13 se pueden observar los valores de conversión obtenidos para el sistema de poliuretano 1/1.

**3. Poliol 1,5/Isocianato 1.** Este sistema está formado por tres partes de poliol frente a dos de isocianato, es decir, el sistema contiene poliéster hidróxilo en exceso.

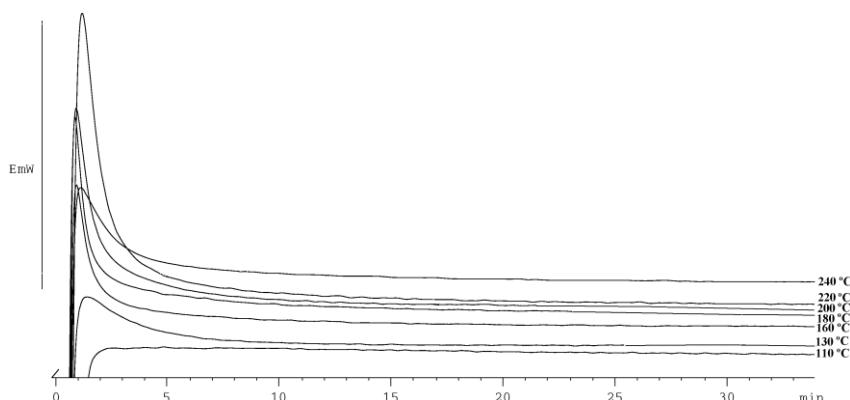


Figura 14. Barridos isotérmicos del curado del sistema poliuretano 1,5/1 para el intervalo de temperaturas comprendido entre 110 y 240 °C.

Se ha procedido de la misma forma que con los dos sistemas anteriores. Tras determinar el intervalo de temperatura óptimo al que cura la resina poliuretano se han realizado diversos barridos a las temperaturas entre 110 y 240°C (véase Figura 14). Las temperaturas a las que se van a realizar estos barridos han sido determinadas analizando el intervalo de polimerización óptimo del barrido dinámico (véase Figura 15) cuyo valor de entalpía es 169,4 y su temperatura de máxima efectividad 162,5°C.

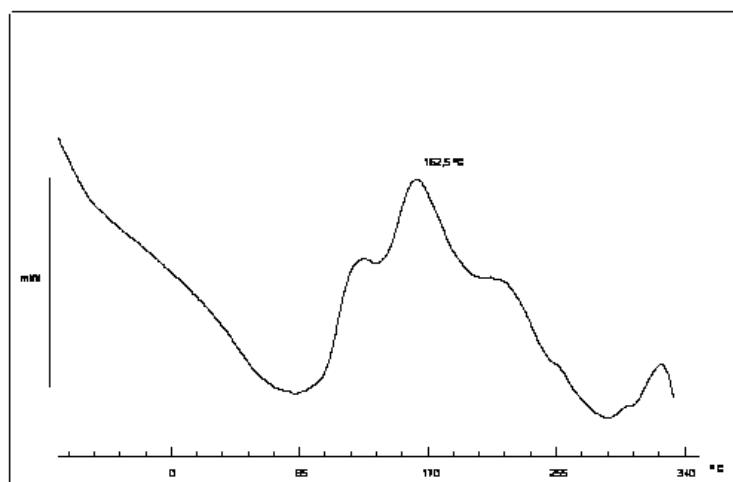


Figura 15. Barrido dinámico del curado del sistema poliuretano 1,5/1 realizado a una velocidad de barrido 5°C/min en el intervalo de temperaturas comprendido entre -75 y 350°C.

A continuación en la Tabla 5 se muestran los resultados de los parámetros cinéticos. Se observan tres tendencias de orden de reacción, es decir en el intervalo de polimerización 110–140°C el valor obtenido es entre 0,9–1,1, mientras que en el intervalo 150–200°C aumenta notablemente siendo el valor entre 1,6–1,8, para finalmente volver a disminuir hasta 0,9–1,0. Esta tendencia, tal

como ocurría en los dos sistemas anteriores, puede atribuirse a la influencia de la difusión sobre la etapa de terminación, si observamos la Figura 15 correspondiente al barrido dinámico se aprecia con mayor intensidad que en los dos sistemas anteriores la existencia de tres formas gaussianas. Otra indicación de este fenómeno se ve reflejada en los valores de velocidad de polimerización que se obtienen en la reacción de curado, los cuales sufren variaciones a las mismas temperaturas, la reacción se vuelve más lenta, probablemente debido al aumento de viscosidad del medio de reacción, debido a la mayor cantidad de polímero formado. Este aumento de la viscosidad dificulta el movimiento de las especies moleculares. Para esta composición se ha encontrado que la energía de activación es 42,5 kJ/mol y el factor preexponencial 5,9.

Tabla 5. Entalpía de polimerización, constante de velocidad y orden de reacción respecto al monómero en el intervalo de temperaturas 110–240°C para el sistema formado por la base poliuretano 1,5/1.

Temperatura °C	ΔH J/g	ln k	n ± 0,05
110	29,16	-7,57	0,76
120	23,44	-7,37	0,90
130	27,03	-6,90	0,91
140	33,63	-6,18	1,11
150	57,61	-5,30	1,61
160	49,30	-4,29	1,83
170	38,26	-3,96	1,80
180	37,73	-4,64	1,79
190	28,03	-3,93	1,81
200	21,90	-3,95	1,25
210	28,73	-5,00	1,01
220	24,07	-4,29	1,01
230	28,78	-4,32	0,92
240	25,61	-4,19	0,88

Los valores dados en la Tabla 6 nos permiten calcular el tiempo necesario para alcanzar la conversión deseada.

A medida que aumenta la temperatura el tiempo necesario para que la muestra va disminuyendo. Lógicamente según se aumenta la temperatura de curado del sistema el tiempo que necesita la resina para curar es menor. Se siguen observando los mismos incrementos a 150, y 210°C que coinciden con los cambios en la entalpía del sistema. Por último se observa una disminución en los tiempos de curado respecto al sistema 1/1. El sistema necesita menos tiempo para alcanzar grados de curado del 100%.

Tabla 6. Tiempos necesarios para obtener conversiones de monómero a polímero del 50, 90, y 100% para el sistema poliuretano 1,5/1.

Temperatura °C	50% min	90% min	100% min
110	30,8	78,6	97,5
120	25,9	53,1	61,2
130	21,8	35,5	42,3
140	10,4	26,5	35,1
150	12,6	29,2	39,5
160	1,8	18,0	20,0
170	1,7	17,4	18,9
180	4,1	19,6	27,7
190	1,9	9,6	13,2
200	1,5	5,4	7,2
210	3,7	1,2	13,0
220	0,6	2,7	4,3
230	0,7	2,6	4,2
240	0,6	2,7	4,6

En la Figura 17 se observa el comportamiento del grado de conversión frente al tiempo para el sistema 1,5/1.

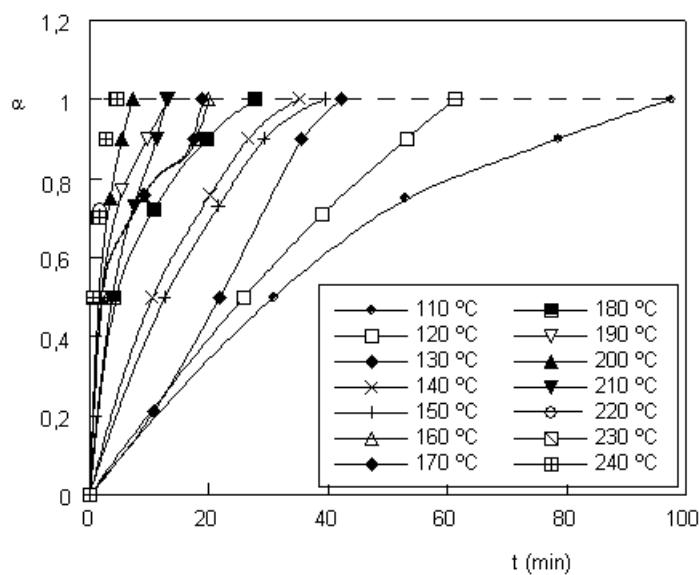


Figura 16. Representación de la conversión en función del tiempo para la proporción de resina poliuretano 1,5/1.

**4. Poliol 2/Isocianato 1.** En este sistema se han mezclado el doble de cantidad de poliol la cual está formada por poliéster hidróxilo, frente al isocianato. Al igual que en los sistemas anteriores tras determinar cuál es el intervalo de temperatura óptimo al que cura la resina poliuretano se han realizado diversos barridos, en el mismo intervalo de temperatura que en los casos anteriores (véase Figura 17).

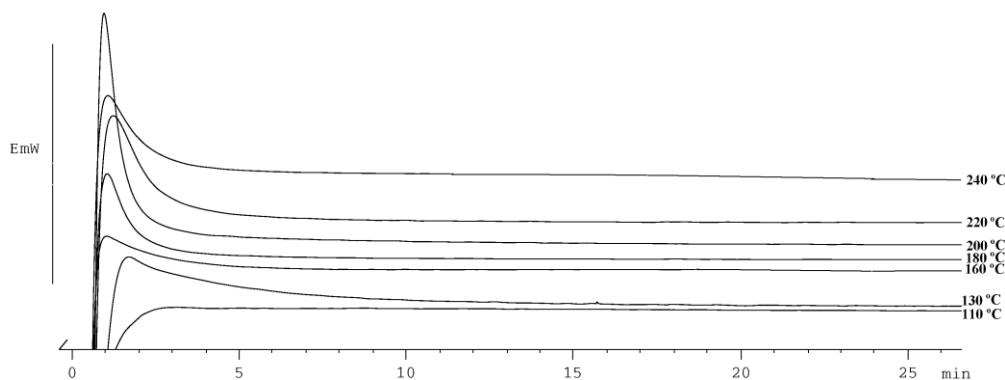


Figura 17. Barridos isotérmicos del curado del sistema poliuretano 2/1 para el intervalo de temperaturas comprendido entre 110 y 240°C.

Las temperaturas a las que se van a realizar estos barridos han sido determinadas analizando el intervalo de polimerización óptimo del barrido dinámico cuya entalpía es 140,6 J/g y temperatura de máxima efectividad 156,5°C (véase Figura 18).

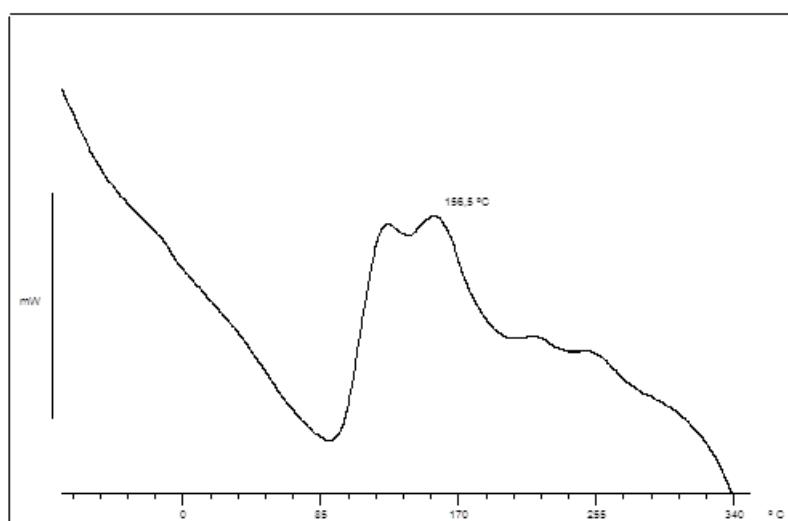


Figura 18. Barrido dinámico del curado del sistema poliuretano 2/1 realizado a una velocidad de barrido 5°C/min en el intervalo de temperaturas comprendido entre -75 y 350°C.

Tal como se muestra en la Tabla 7, en el intervalo de polimerización 110–240°C el orden de reacción sufre tres tendencias. Es decir, en el intervalo de polimerización 110–140°C el valor de orden obtenido se mantiene constante. En el intervalo de temperaturas 140 hasta 180°C aumenta notablemente siendo el valor entre 1,6–1,8 hasta la temperatura de 210°C, a la cual vuelve a disminuir hasta valor 1,0. Esta tendencia es similar a la sufrida en los sistemas anteriores y puede atribuirse a la influencia de la difusión sobre la etapa de terminación. Otra indicación de este fenómeno se ve reflejada en los valores de velocidad de polimerización que se obtienen en la reacción de curado, también sufre una variación a la temperatura de 210°C, probablemente debido

al aumento de viscosidad del medio de reacción. Este aumento de la viscosidad dificulta el movimiento de las especies moleculares.

Tabla 7. Entalpía de polimerización, constante de velocidad y orden de reacción respecto al monómero en el intervalo de temperaturas 110–240°C para el sistema formado por la base poliuretano 2/1.

Temperatura °C	$\Delta H$ J/g	$\ln k$	$n \pm 0,05$
110	22,44	-7,25	0,97
120	25,21	-7,12	0,99
130	37,39	-6,25	1,05
140	39,26	-5,43	1,11
150	38,53	-4,95	1,37
160	39,58	-4,24	1,26
170	35,82	-3,90	1,30
180	42,49	-3,47	1,88
190	37,22	-3,44	1,68
200	23,20	-3,85	1,56
210	18,19	-4,58	0,91
220	23,36	-4,46	0,86
230	25,70	-4,17	0,90
240	27,46	-4,06	0,87

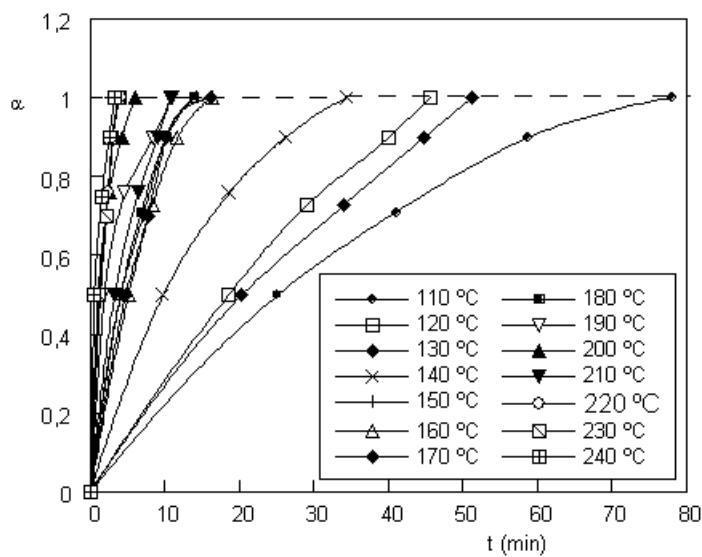


Figura 19. Representación de la conversión en función del tiempo para la proporción de resina poliuretano 2/1

La energía de activación para esta composición es 40,0 kJ/mol y el factor preexponencial 5,3. Si comparamos los valores de la  $E_A$  obtenidos a las distintas composiciones vemos que disminuye ligeramente, habiendo una mayor diferencia entre el sistema 0,5/1 y 1/1. Estas diferencias se pueden

atribuir por una parte, a errores experimentales y/o al hecho de que al romper la estequiometría de la mezcla. Uno de los componentes, el poliol, puede experimentar procesos de entrecruzamiento, dificultando el proceso de curado de la mezcla. En la Figura 19 se ha representado el grado de conversión frente a los tiempos de curado obtenidos para cada una de las temperaturas a las que se ha estudiado el curado para el sistema 2/1.

Tabla 8. Tiempos necesarios para obtener conversiones de monómero a polímero del 50, 90 y 100% para el sistema poliuretano 2/1.

<b>Temperatura °C</b>	<b>50% min</b>	<b>90% min</b>	<b>100% min</b>
110	25,0	58,7	70,0
120	18,5	40,1	45,7
130	20,2	44,8	51,2
140	9,7	26,2	34,4
150	4,0	10,0	14,1
160	5,1	11,7	16,3
170	4,7	16,1	14,1
180	4,0	10,2	13,9
190	1,8	8,4	11,0
200	1,0	4,2	6,0
210	3,2	9,0	10,7
220	1,3	3,0	4,0
230	1,1	2,9	3,8
240	0,5	2,5	3,2

Los valores representados en la Tabla 8 nos permiten calcular el tiempo necesario para alcanzar la conversión deseada. A medida que aumenta la temperatura, el tiempo necesario para que la muestra cure va disminuyendo. Así mismo, al ir aumentando la cantidad de entrecruzante, este sistema es el que menos tiempo necesita para alcanzar el mismo grado de curado que los sistemas anteriores. Se siguen observando las pequeñas variaciones entre el tiempo de curado y la entalpía a las mismas temperaturas (130, 160 y 210°C).

En la Tabla 9, se muestra la progresión de la velocidad de polimerización para cada sistema. Se observa que según aumentamos la concentración del entrecruzante la velocidad de polimerización aumenta. Hasta la temperatura de 180°C, la velocidad de polimerización es la esperada para todos los sistemas, sin embargo a partir de esta temperatura, para la concentración de 0,5/1, hay un excesivo incremento, probablemente por la desproporción estequiométrica de la mezcla y la elevada temperatura de trabajo, seguramente se producirá la descomposición de alguno

de los dos componentes. Además se observa que según se aumenta la temperatura de curado la velocidad de polimerización lógicamente aumenta también.

Tabla 9. Progresión de la velocidad de polimerización del sistema poliol/isocianato para los cuatro sistemas estudiados.

<i>Temperatura</i>	<i>Composición</i>	<i>k · 10<sup>3</sup></i>
110	0,5	0,322
	1	0,481
	1,5	0,516
	2	0,710
120	0,5	0,467
	1	0,570
	1,5	0,623
	2	0,809
130	0,5	0,553
	1	0,894
	1,5	1,008
	2	1,930
140	0,5	0,998
	1	1,049
	1,5	2,070
	2	4,383
150	0,5	1,596
	1	2,176
	1,5	4,844
	2	7,083
160	0,5	4,991
	1	9,657
	1,5	13,705
	2	14,406
170	0,5	5,3002
	1	9,658
	1,5	13,705
	2	20,242
180	0,5	7,907
	1	6,737
	1,5	9,658
	2	31,117
190	0,5	14,264
	1	7,013
	1,5	19,644
	2	32,065
200	0,5	19,063
	1	7,373
	1,5	19,255
	2	21,280
210	0,5	22,371
	1	7,375
	1,5	6,738
	2	10,255
220	0,5	28,439
	1	10,567
	1,5	13,705
	2	11,562
230	0,5	29,897
	1	13,705
	1,5	13,300
	2	15,452
240	0,5	15,146
	1	18,133
	1,5	15,146
	2	17,249

## CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se pueden obtener las siguientes conclusiones:

La presencia del acelerante influye en la velocidad del proceso. El tiempo de curado disminuye a medida que aumenta la concentración de acelerante, así como la temperatura de máxima efectividad de la reacción de curado.

La variación del porcentaje de acelerante no afecta el mecanismo de la reacción. Las energías de activación y los factores pre-exponenciales obtenidos dentro del mismo sistema, poseen valores muy parecidos teniendo en cuenta los errores experimentales de este tipo de medidas. Esto sugiere que la presencia del acelerante afecta únicamente la velocidad del proceso.

La variación de la naturaleza del iniciador en los sistemas poliéster afecta al mecanismo de reacción. Se ha observado en todos los casos que se ha utilizado como iniciador el peróxido de butano, un cambio en la energía de activación de la reacción de curado. Este cambio indica un cambio en el mecanismo de la reacción que no afecta al orden de reacción respecto al monómero. Cualitativamente estos cambios se observan en las curvas calorimétricas dinámicas como un hombro.

El orden de reacción respecto al monómero se mantiene constante en todas las composiciones y su valor es próximo a la unidad.

En todos los sistemas estudiados, a mayor temperatura de curado menor tiempo de reacción, debido a un aumento de la movilidad de las moléculas del sistema.

Un aumento de la proporción de resina en la mezcla origina la aparición del fenómeno de vitrificación. Este fenómeno aparece cuando la temperatura de curado es menor que la temperatura de transición vítrea. A esta temperatura el sistema no alcanza un grado de conversión total.

En todos los sistemas, la temperatura de máxima efectividad y la Tg tienden a aumentar con el tiempo de curado debido que a mayor tiempo de curado el grado de entrecruzamiento aumenta.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Melot D, Escaig B, Lefebvre JM, Eustache RP, Lauprêtre F, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 1805 (1994)
2. Melot D, Escaig B, Lefebvre JM, Eustache RP, Lauprêtre F, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 249 (1994)
3. Bellenger V, Morlaigne B, Grenier-Loustalot MF, Verdu J, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 643 (1992)
4. Newman RH, Patterson KH, *Polymer*, **37**, 1065 (1996)
5. Prime RB en "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, New York, 1981
6. Kissinger HE, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957)
7. Delgado R, McNeill DM, Hawley MC, Demeuse M, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 734 (1994)
8. Peyser P, Bascom WD, *Anal. Calorim.*, **3**, 537 (1974)
9. Ozawa T, *J. Therm. Anal.*, **2**, 301 (1970)
10. Prime RB, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365 (1973)
11. Gillham JK en "Developments in Polymer characterization-3", Applied Science Publishers, London, 1982
12. Enns JB, Gillham JK, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567 (1983)

13. Manzione LT, Gillham JK, McPherson CA, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 889 (1981)
14. Wisanrakkit G, Gillham JK, *J. Coat. Tech.*, **62**, 35 (1990)
15. Halley PJ, Mackay ME, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 593 (1996)
16. Dusek K, Spevacek J, *Polymer*, **21**, 750 (1980)
17. Dusek K, Galina H, Mikes J, *Polym. Bull.*, **3**, 19 (1980)
18. Dusek K en "Developments in Polymer characterization -3", Applied Science Publishers, London, 1982
19. Flory PJ "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, New York, 1953
20. Gum WF, Riese W, Ulrich H "Reaction Polymers", Cap II, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1992
21. Martín JL, Salla JM, Cadenato A, Ramis X, *J. Therm. Anal.*, **38**, 917 (1992)
22. Johnson LKJ, Sade WT, *J. Coat. Tech.*, **65**, 19 (1993)
23. Molero JA, *Pinturas y Acabados*, **187**, 44 (1991)
24. Wichs AW, *J. Coatings Techn.*, **58**, 743, 23 (1985)
25. Shimbo M, Ochi M, Arai K, *J. Coat. Tech.*, **57**, 93 (1985)
26. Kapilow L, Sammer R, *J. Coat. Tech.*, **59**, 39 (1987)
27. Shieh JJ, Hsu TJ, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 335 (1992)
28. Sahli A, Granger R, Vergnaud JM, *Therm. Act.*, **285**, 277 (1996)
29. Ng H, Manas-Zloczower M, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1097 (1989)
30. Tanaka Y, Bauer RS "Epoxy Resins", Chemistry and Technology, Marcel Dekker, New York (1988)
31. Panjani KG, Pace SD, Thames SF, *J. Coat. Tech.*, **67**, 23 (1995)
32. Simon SL, Gillham JK, *J. Coat. Tech.*, **65**, 57 (1993)
33. Fava RA, *Polymer*, **9**, 137 (1968)
34. Su CC, Kuo JF, Woo EM, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 2235 (1995)
35. Byme CA, Hagnauer GL, Schneider NS, Lenz RW, *Polym. Comp.*, **1**, 71 (1980)
36. Charlesworth JM, *Polym. Sci., J. Polym. Phys.*, **17**, 1557 (1979)