

## 10. DETERMINACIÓN DEL CICLO DE CURADO DE UNA RESINA TIPO POLIÉSTER

### 10.1. Objetivos docentes

Estudio e identificación de las distintas fases del proceso de polimerización de un polímero termoestable tipo poliéster mediante el seguimiento de la temperatura.

### 10.2. Objetivo del trabajo práctico

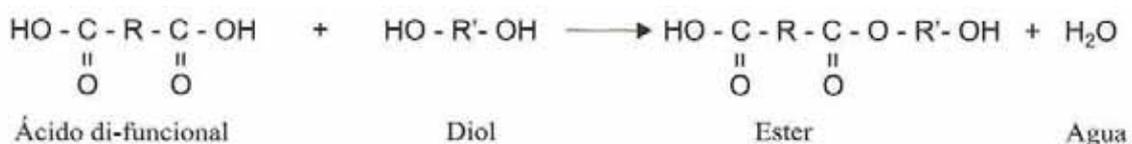
Obtener el ciclo de curado (temperatura en función del tiempo de polimerización) de un polímero tipo poliéster que se sintetiza a partir de materias primas en forma de resinas comerciales (resina + acelerador + catalizador).

### 10.3. Fundamento teórico

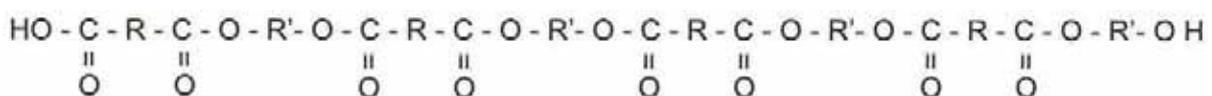
#### Resinas tipo poliéster para matrices de materiales compuestos:

Bajo la denominación de resinas de poliéster se comercializan una serie de precursores para sintetizar toda una familia de materiales poliméricos que se utilizan como matrices de materiales compuestos. Las resinas tipo poliéster forman una buena interfase con las fibras de vidrio, obteniéndose materiales compuestos con una excelente relación calidad / precio. Por este motivo, son las más utilizadas para cascos de barcos, piezas para automóviles, laminados industriales, piscinas y depósitos para agua y otros alimentos, ventiladores y otros electrodomésticos, sillas, mesas y demás mobiliario, etc.

El poliéster se forma por una reacción en etapas en la que un ácido difuncional reacciona con un dialcohol para dar un éster con la liberación de una molécula de agua:



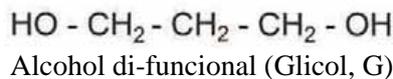
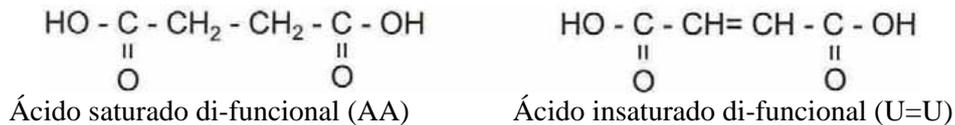
Los grupos ácidos y alcoholes de los extremos permiten que se forme un polímero de cierto peso molecular, como el siguiente con un grado de polimerización 4:



Poliéster lineal [DP = 4]

Si alcanza suficiente peso molecular este poliéster lineal es un termoplástico, un sólido a temperatura ambiente que funde con un aumento de la temperatura.

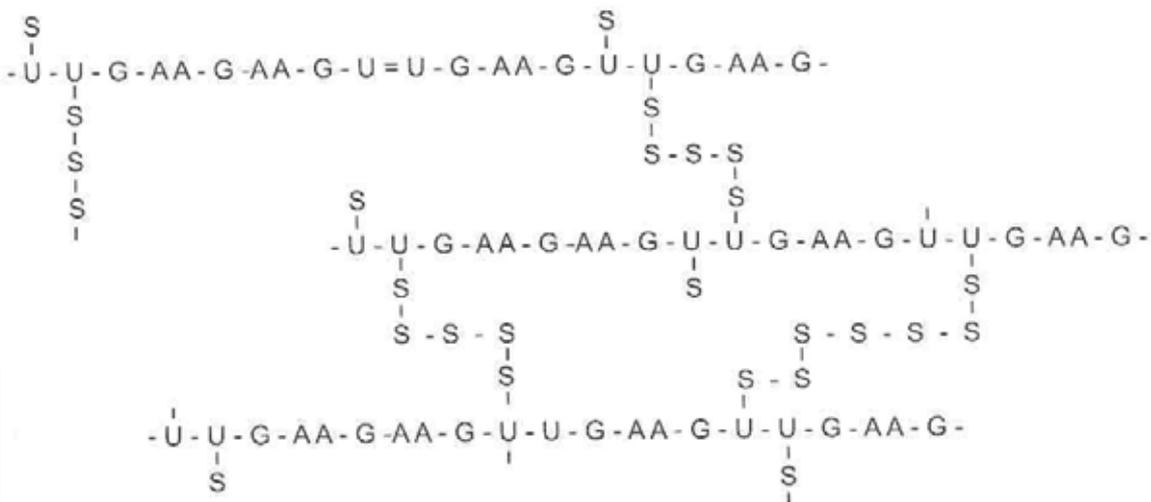
En cambio, los poliésteres que se utilizan como matrices para los materiales compuestos son termoestables. Para ello se utiliza en la polimerización una mezcla de ácidos saturados e insaturados:



Una vez formado el poliéster las cadenas lineales contienen los dobles enlaces del ácido insaturado (U=U), los cuales pueden ser atacados produciéndose un entrecruzamiento de las cadenas con estireno (S) (ver práctica 9 para la polimerización del estireno):



Molécula de poliéster lineal



Poliéster entrecruzado con estireno

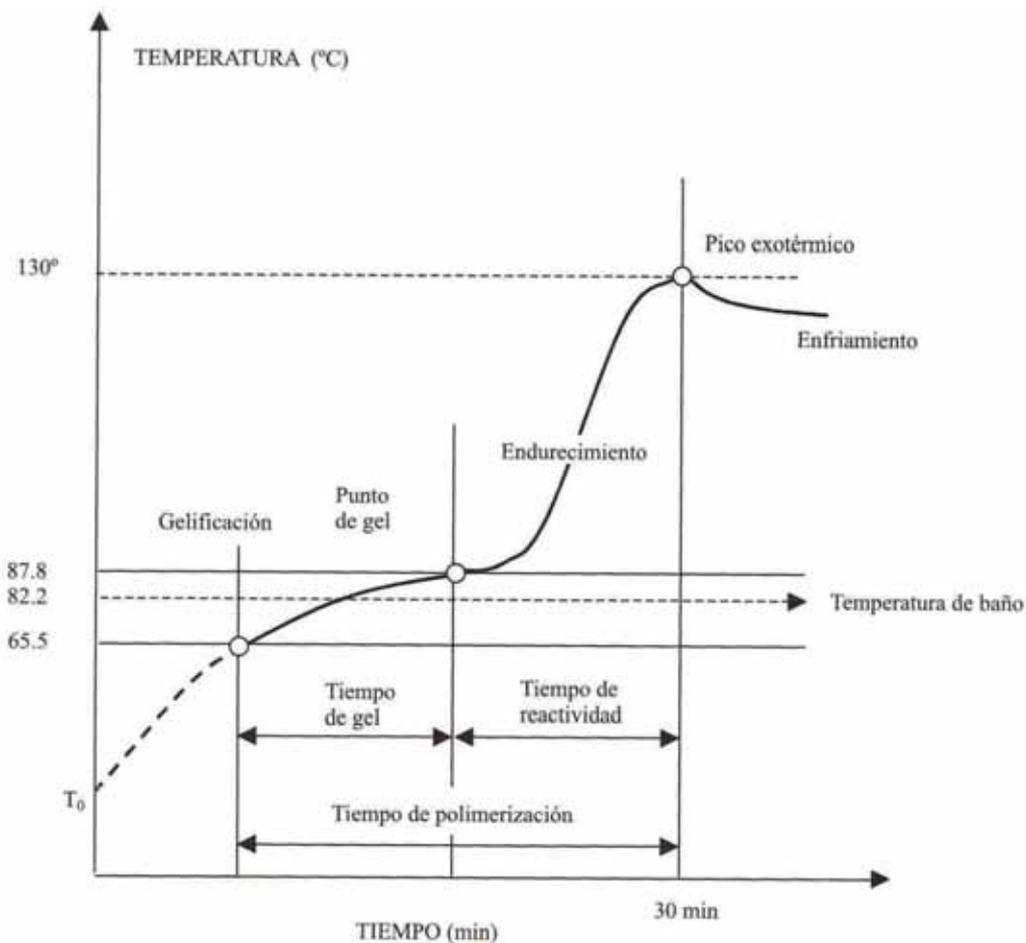
Las resinas comerciales de poliéster están formadas por moléculas lineales de poliéster insaturado disueltas en estireno. La viscosidad de la disolución se modifica con el peso molecular del polímero y con la cantidad de estireno adicionada. A esta resina fluida se le añade un acelerador (normalmente una sal orgánica de cobalto) y seguidamente un iniciador (también llamado catalizador de forma incorrecta) que suele ser un peróxido orgánico (por ejemplo el peróxido de metil etil cetona). El iniciador reacciona con el acelerador creando radicales libres que atacan los dobles enlaces de la molécula de poliéster insaturado y del estireno, produciéndose el

entrecruzamiento que solidifica el poliéster. Estas reacciones de curado se pueden producir incluso a temperatura ambiente, dependiendo del acelerador e iniciador que se utilicen.

Utilizando este prepolímero para la fabricación de la matriz se elimina también el problema de la producción de agua, ya que la reacción de esterificación ya se ha producido y las reacciones de entrecruzamiento son por adición mediante radicales libres.

Durante el proceso de curado la viscosidad de la resina se va incrementando hasta llegar a ser un sólido. Además, las reacciones son exotérmicas y la temperatura también aumenta hasta alcanzar un máximo que se denomina pico exotérmico.

El seguimiento de la temperatura en función del tiempo permite establecer unos tiempos fundamentales para el procesado del material compuesto, como es el tiempo de gel y el tiempo de polimerización de la resina:



El conformado del material compuesto debe hacerse durante el tiempo de gel, cuando la resina es un poco más viscosa pero todavía moja bien a las fibras. A partir del punto de gel comienza el endurecimiento, debiendo mantenerse la forma del material compuesto durante todo el tiempo de reactividad, hasta que la polimerización con el estireno se ha completado.

## 10.4. Material e instrumental necesarios

Guantes, gafas y mascarilla  
Vasito de precipitado de 25 ml  
Varilla de madera  
Cuchara sopera  
Pipeta de plástico (para el acelerador)  
Pipeta Pasteur de vidrio con tetina de caucho rígido (para el iniciador)  
Reactivos: Resina tipo poliéster, acelerador y catalizador  
Balanza de sensibilidad 0,01 g  
Termómetro digital con sonda de temperatura en forma de varilla  
Trozo de papel de aluminio  
Baño de agua termostatzada

## 10.5. Protocolo para la realización práctica

Aunque desconocemos la composición química exacta de los reactivos, sabemos que la resina líquida contiene estireno, y el fabricante indica que son productos tóxicos que no deben respirarse ni entrar en contacto con la piel. Además el acelerador y el catalizador reaccionan de forma explosiva.

**Advertencia:** Los reactivos son productos químicos tóxicos y peligrosos.

El acelerador y el iniciador reaccionan de forma explosiva.

**¡EVITAR TODO CONTACTO DIRECTO ENTRE ACELERADOR Y CATALIZADOR!**

El estireno es muy volátil y perjudicial para la salud. No oler la resina directamente y evitar el contacto con la piel, con especial cuidado de los ojos y la cara. Procurar que la lata de la resina esté abierta el menor tiempo posible.

**¡PONTE GUANTES, GAFAS Y MASCARILLA! y no te los quites hasta el final de la práctica**

Los componentes de las resinas sin curar también son perjudiciales para el medio ambiente. **Utiliza los recipientes habilitados para desechar los restos y sigue las instrucciones que se indican a continuación para trabajar de forma segura y manchar la menor cantidad de utensilios posibles.**

**1- Pesar el prepolímero:**

Utiliza una hoja de papel de aluminio sobre otra de papel de filtro para soltar los objetos manchados con resina. Mientras más cuidadoso y limpio seas menos tendrás que limpiar al final.

Abre la lata con la resina líquida (poliéster + estireno) y agita la mezcla con una varilla de madera durante unos minutos, hasta que se vea que la viscosidad es uniforme.

Una vez homogeneizada, procede a pesar aproximadamente 15 g de resina líquida en la balanza de sensibilidad 0.01 g. Para ello, coloca sobre la balanza un trozo de papel de filtro, un trozo de papel de aluminio y encima el vasito de precipitado y tara la balanza. Con ayuda de la cuchara vierte un poco de resina en el vasito hasta alcanzar unos 15 gramos, con cuidado que no se derrame nada. Anota en tu cuaderno la masa exacta que has pesado.

Devuelve todo el material a tu lugar de trabajo dejando la balanza libre, limpia y tarada. Retira la varilla de la lata de la resina y tápala bien.

### **2- Adición del acelerador:**

Utiliza la pipeta de plástico para echar tres gotas de acelerador en el vaso de precipitado. Tapa rápidamente el frasco con el acelerador y desecha la jeringa usada en el contenedor correspondiente a los residuos de "acelerador".

Mezcla la resina líquida con el acelerador utilizando la varilla de madera hasta que la mezcla tome un color homogéneo. Anota el tiempo de mezclado.

### **3- Adición del iniciador:**

El fabricante indica que el catalizador hay que adicionarlo al 1% en peso. Por tanto, para 15 g de resina hay que añadir 0,15 g de catalizador. Si la masa de resina que se ha pesado es muy diferente, calcula el peso de catalizador que tienes que adicionar.

Coloca el vaso de precipitado conteniendo la resina acelerada sobre la balanza de 0.01 g convenientemente protegida y tara la balanza. Utilizando la pipeta Pasteur (de vidrio) añade el catalizador gota a gota hasta que alcanzar el peso adecuado (para 0.15 g son entre 10 y 15 gotas). Retira la tetina de la pipeta y desecha la parte de vidrio en el contenedor correspondiente al "catalizador". Tapa el frasco con el catalizador y devuelve todo a tu lugar de trabajo dejando la balanza limpia y tarada.

Toma de nuevo la varilla y mezcla bien todos los reactivos a temperatura ambiente. Anota el tiempo de mezclado.

### **4- Determinación del ciclo de curado:**

Localiza a tu supervisor para que te ayude a iniciar las medidas del ciclo de curado.

Envuelve bien el extremo de la varilla del termómetro con papel de aluminio y sitúalo sobre el baño girando la pinza que lo sujeta. De este modo se podrá introducir en la resina rápidamente una vez que ésta se ponga en el baño.

Introduce el vaso de precipitado con la mezcla en el baño de agua a 80°C. En ese momento comienza a contar el tiempo para el ciclo de curado. Introduce la varilla del termómetro en la mezcla lo más rápidamente posible, de forma que quede sumergida aproximadamente 1 cm.

Comienza a anotar la temperatura en función del tiempo lo antes posible. Al comienzo anota un valor de temperatura cada 30 segundos, hasta que la temperatura empiece a subir más rápidamente. Entonces, toma los valores cada 5 segundos y vigila continuamente el termómetro para determinar la temperatura máxima alcanzada en el ciclo de curado. Cuando empiece a bajar sigue midiendo la temperatura cada 30 segundos hasta que se estabilice (mínimo unos 15 minutos).

#### **5- Recuperación del objeto polimérico y limpieza del material:**

Acabadas las medidas de temperatura, apaga el termómetro, y extrae el vasito de precipitado con la varilla del termómetro del baño de agua caliente. Comprobarás que el polímero se ha solidificado completamente.

**¡El baño está a 80 °C! Deja que se enfríe un poco antes de manipularlo**

Una vez fría, la varilla del termómetro debe extraerse fácilmente, quedándose el papel de aluminio adherido a la pieza polimérica.

Cuando el polímero sólido esté bien frío, con un poco de suerte se podrá sacar el taco de resina del vasito sin romperlo, dándole unos golpecitos sobre la poyata hasta que se suelte y rompiendo un poco los bordes superiores con un cúter si se queda atrapado. ¡TEN CUIDADO DE NO CORTARTE!

Limpia todos los objetos que estén manchados de resina líquida con papel. Desecha la varilla de madera y todos los papeles y hojas manchadas de resina líquida depositándolos en el contenedor habilitado para ello, dejando limpio el lugar de trabajo. Si has recuperado entero el vaso de precipitado, lávalo con agua y jabón y déjalo secando en la estufa.

#### **6- Determinación de las dimensiones del objeto polimérico:**

Determina las dimensiones del objeto de material polimérico que has obtenido utilizando un calibre.

Determina la dureza Mohs del material en la superficie que ha estado en contacto con la atmósfera saturada de humedad durante la polimerización y en la cara opuesta del cilindro.

La dureza Mohs se determina viendo si los minerales de la siguiente lista rayan o no rayan al material en estudio:

<u>Escala de dureza Mohs</u>	
1	Talco
2	Yeso
3	Calcita
4	Fluorita
5	Apatito
6	Ortosa
7	Cuarzo
8	Topacio
9	Corindón
10	Diamante

Como estos minerales no se tienen siempre a mano, la dureza Mohs se suele estimar utilizando otros materiales de los que se dispone con facilidad:

La uña tiene una dureza de algo más de dos.

El borde de una moneda de cobre tiene una dureza alrededor de 3.

La punta de una navaja de acero tiene una dureza de 5.

Un borde afilado de vidrio de ventana es 5.5.

El acero de una lima suele tener una dureza de 6.5.

Intenta fracturar el objeto para ver como es la fractura.

## **10.6. Claves para el informe**

- Proporciones utilizadas de los tres componentes: Masa de resina, gotas de acelerador y masa de iniciador.
- Tiempos de mezclado utilizados en la preparación de la mezcla.
- Temperatura real del baño durante el proceso de curado.
- Tabla de datos con los valores de tiempo y temperatura que se han tomado durante el curado.
- Representación gráfica de la temperatura de curado en °C frente al tiempo en segundos.
- Determinación sobre la gráfica del tiempo de polimerización, el tiempo de gel, el tiempo de reactividad, punto de gel, y el pico exotérmico.
- ¿De cuanto tiempo se dispone para trabajar esta resina en la fabricación de una pieza de material compuesto? ¿Cuanto tiempo debemos esperar hasta la solidificación si el curado de la pieza se realiza a 80 °C? ¿Qué temperatura mínima debe soportar el molde que contenga la pieza?
- Indica los incidentes que se hayan producido al intentar sacar el polímero sólido del vaso de precipitado. Describe el color que tiene la pieza (propiedad óptica). Describe las propiedades mecánicas que se pueden testear con los instrumentos a tu alcance (dureza y fragilidad,...), comparando la dureza Mohs en la base inferior y superior del cilindro. ¿Ha tenido alguna influencia en la dureza el alto contenido de humedad que ha tenido la cara superior durante la polimerización?