



JORNADAS DE DESARROLLO E INNOVACION
OCTUBRE 2000

Materiales
Precompetitivo
Innovación Tecnológica

Resinas Poliéster Insaturada: Influencia de la masa molar en la reacción de curado con estireno y en las propiedades del material resultante

Patricia Eisenberg (1) Juan C. Lucas (1), Roberto J.J. Williams (2).
(1) CITIP, INTI e INDEMAT, UNSAM: e-mail citip@inti.gov.ar.
(2) INTEMA, Universidad de Mar del Plata, CONICET J

Resumen

Fracciones de resina poliéster insaturada (UP) fueron obtenidas de un reactor industrial, a distintos tiempos de poliesterificación. Las mismas fueron caracterizadas por ¹HMRN y por titulación química. El aumento en el tiempo de reacción de 1 a 9 horas produce: a) aumento en la masa molar (M_n) en el rango de 484-1712 g/mol; b) aumento en el grado de isomerización maleico-fumárico de 85 a 95 %; c) aumento de la temperatura de transición vítrea (T_g) de 215 K a 267 K y d) aumento de la compatibilidad con estireno.

Introducción

El objetivo del presente trabajo es estudiar la influencia de la masa molar de una resina UP típica (empleadas para la fabricación de materiales compuestos) en la velocidad de curado con estireno y en las propiedades del material resultante (temperatura de transición vítrea y absorción de agua).

Las resinas poliéster insaturadas (UP) son obtenidas por reacción de esterificación de diácidos (o anhídridos) con dioles. Uno de los dos monómeros debe poseer insaturaciones en su estructura, normalmente el anhídrido maléico es quien las aporta. La reacción de esterificación es una reacción de condensación, caracterizada por un aumento lento de la masa molar de la resina UP con el tiempo. El punto final de la reacción es arbitrariamente, definido por un valor ácido particular (conversión) o viscosidad. En ciertas ocasiones, los fabricantes de UP deben formular sus productos con lotes fuera de especificación.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Fracciones de resina poliéster (UP) compuesta por 1 mol de anhídrido maléico, 1 mol de ácido isoftálico, 1 mol de propilenglicol y 1 mol de dietilenglicol, fueron obtenidas de un reactor industrial, a distintos tiempos de reacción de poliesterificación (1 a 9 hs). Varias de estas fracciones fueron curadas con estireno (relación de >C=C< de estireno (S) a >C=C< de poliéster insaturado (E) S/E= 2-5). La evaluación de la reacción de curado fue realizada en un calorímetro diferencial de barrido (DSC, 30°C-160°C, 10°C/min), utilizando peróxido de benzoilo como iniciador (1.5% p/p).

Técnicas empleadas

La composición de las fracciones de resina poliéster fue determinada por espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica (¹HMRN). La determinación del número de ácido (I_a) y número de hidroxilo (I_{OH}) fue realizado por titulación química. A partir de estos resultados se determinó la masa molar promedio numérico (M_n) y la funcionalidad promedio en insaturaciones (f_{C=C}). La temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina UP y de los productos curados con estireno fue determinada por análisis termo-mecánico (TMA, Mettler TA 3000; 10°C/min). El calor y cinética de reacción de las formulaciones UP-S fue analizado por DSC (Mettler TA 3000, modo dinámico, 10°C/min). El calor de reacción fue obtenido del área bajo la curva exotérmica. Formulaciones de UP-S curadas fueron acondicionadas a 23°C y 100% de humedad relativa hasta alcanzar peso constante (4 días, valores de absorción de pseudoequilibrio). Se determinó la fracción de agua absorbida y la temperatura de transición vítrea, de las especies acondicionadas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización de las Fracciones de Resina Poliéster

TABLA I: Caracterización de las fracciones UP por ¹HMRN y Titulación Química

Relación Molar (%) IPA:FA:MA	Relación Molar (%) DEG:PG	Isom. (%)	I _{OH} (mg/g KOH)	I _H (mg/g KOH)	M _n (g/mol)	f _{OH}	f _H	f _{C=C}
51:42:7	52:48	85	160	73	484	1.4	0.6	1.2
52:42:6	52:48	87	82	59	792	1.2	0.8	1.9
52:43:5	51:49	90	67	47	990	1.2	0.8	2.4
52:45:3	52:48	94	43	36	1411	1.1	0.9	3.4
52:46:2	53:47	95	38	28	1712	1.1	0.9	4.1

IPA: ácido isoftálico; FA: ácido fumárico; MA: ácido maleico; DEG: dietilenglicol; PG: propilenglicol; ISOM.: isomerización ácido maléico-ácido fumárico; .

La masa molar promedio numérico (M_n) de la UP determina su compatibilidad con estireno. Al aumentar el M_n aumenta la cantidad de estireno que puede ser incorporada a la formulación.

Fracción M_n = 484 insoluble en estireno para S/E > 1
Fracción M_n = 792 la insolubilidad en estireno comienza en S/E = 4
Fracción M_n = 990 y 1712 la insolubilidad en estireno comienza en S/E = 7

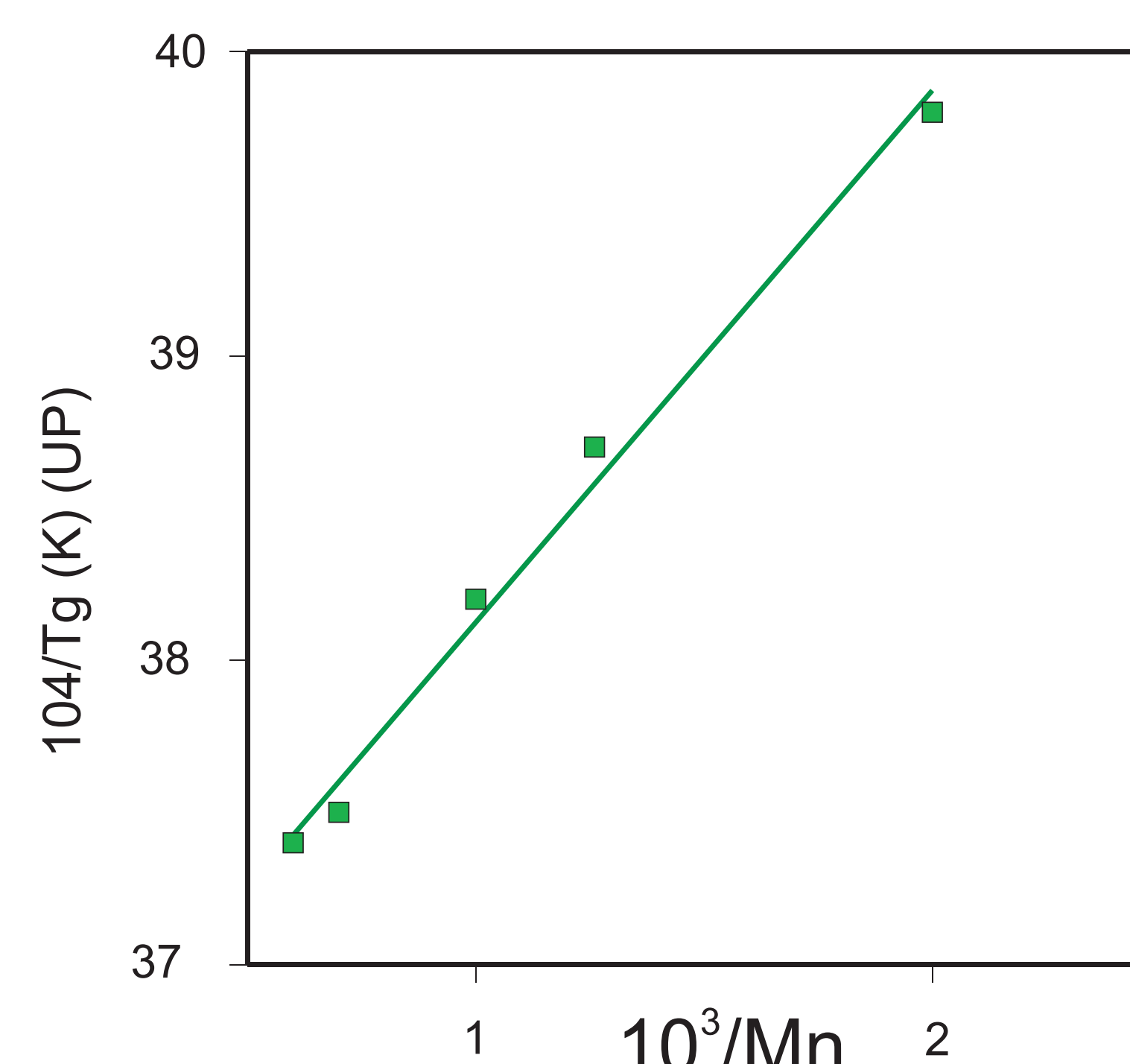
En este rango de M_n, el factor más importante que determina la solubilidad en estireno es la concentración de grupos terminales (hidroxilos y carboxilos).

A menor M_n, mayor concentración de grupos terminales, menor compatibilidad en estireno.

En formulaciones comerciales el rango de relación S/E se encuentra entre 2-3, lo que determina el valor mínimo de M_n que puede ser utilizado prácticamente.

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T_g)

La temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina UP aumenta con el M_n
Figura 1



Ecuación de Ueberreiter & Kaning

$$1/T_{g(UP)} = 1/T_{g_0} + A/M_n$$

$$T_{g_0} = 1/T_{g_0} + A = 0.167$$

Para una resina UP de composición 0.54 moles de ácido isoftálico, 0.46 moles de anhídrido maléico y 1 mol de propilenglicol la ecuación anterior es válida para T_{g_0} = 330K y A = 0.155.

El dietilenglicol presente en el sistema estudiado produce una significativa disminución en la T_{g_0} pero prácticamente no afecta el valor de A.

REACCIÓN DE CURADO DE LA RESINA POLIÉSTER CON ESTIRENO

TABLA II Calor de Reacción y Parámetros Cinéticos (DSC)

S/E	M _n (g/mol)	H _T (kJ/equiv.)	n	E (kJ/mol)	k (117°C) (min ⁻¹ 10 ²)
2	792	65	1.69	168.7	2.9
2	990	65	1.74	172.8	5.0
2	1411	65	1.78	172.2	5.5
2	1712	63	1.72	175.9	6.4
3	792	63	1.47	141.7	2.0
3	990	63	1.50	144.7	2.2
3	1411	62	1.43	138.7	2.3
3	1712	64	1.51	144.0	2.4
4	990	65	1.39	123.3	1.3
4	1411	66	1.40	125.2	1.6
4	1712	63	1.39	126.8	1.6
5	990	64	1.26	107.3	0.9
5	1411	66	1.29	107.2	1.0
5	1712	64	1.33	112.7	1.2

S/E relación molar de insaturaciones de estireno/resina UP; M_n, masa molar promedio numérico de resina UP; ΔH_T, calor de reacción total; n, orden de reacción; E, energía de activación; k, constante específica de reacción;

El valor obtenido del calor de reacción:

- 1) No depende del M_n de la resina UP. Se obtiene máxima conversión independientemente de M_n de la resina de partida.
- 2) No depende de la relación S/E utilizada en la formulación de la resina UP/S
- 3) El valor obtenido para el calor de reacción fue de 64.2 ΔkJ/equiv., cercano al valor teórico ΔH_T = 66 kJ/equiv. obtenido para resinas poliéster de distinta composición y formulación (S/E entre 1.27 y 15).

Caracterización de la resina UP-S Curada Absorción de Agua

Absorción de Agua de Productos Curados vs S/E

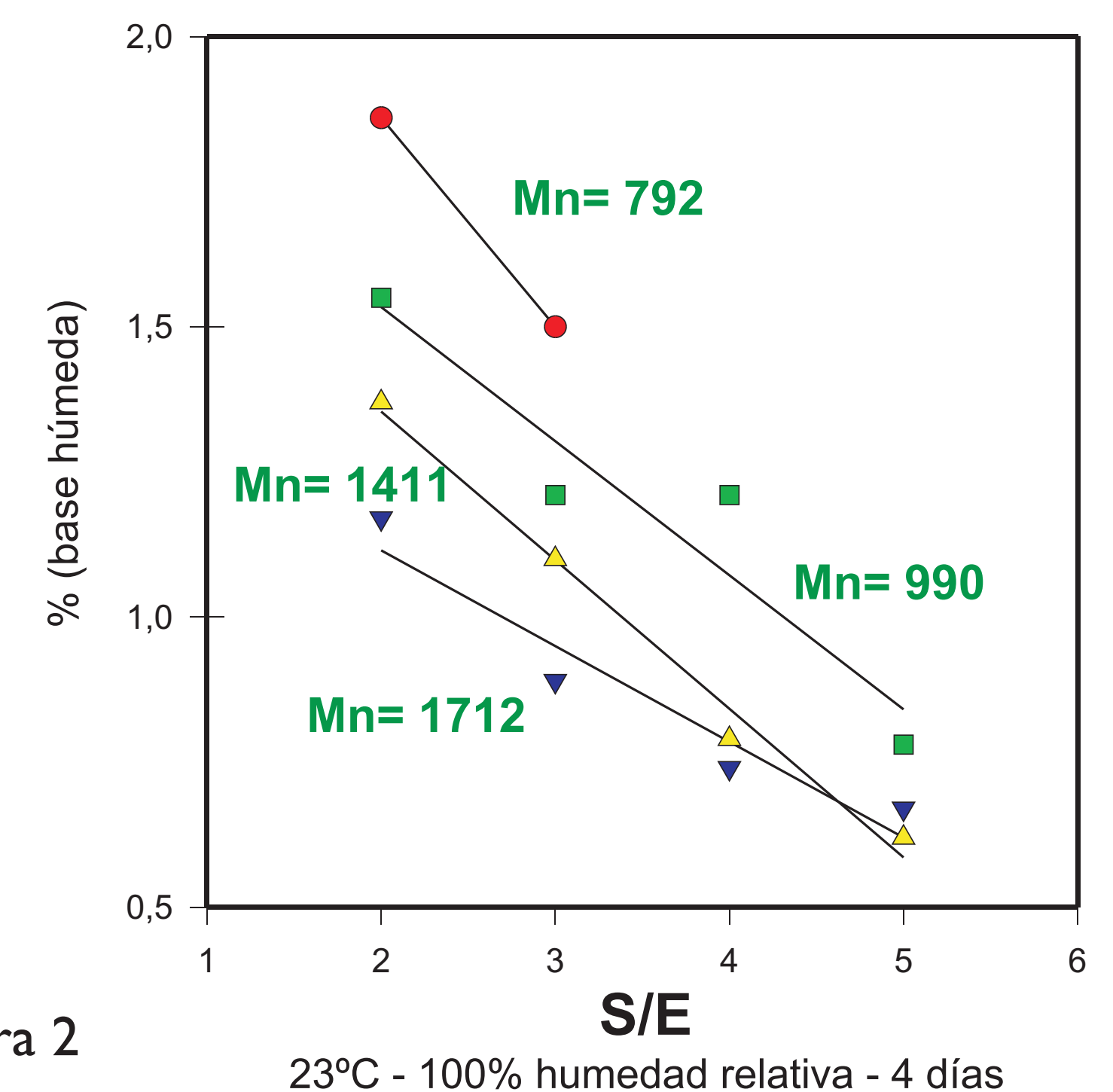
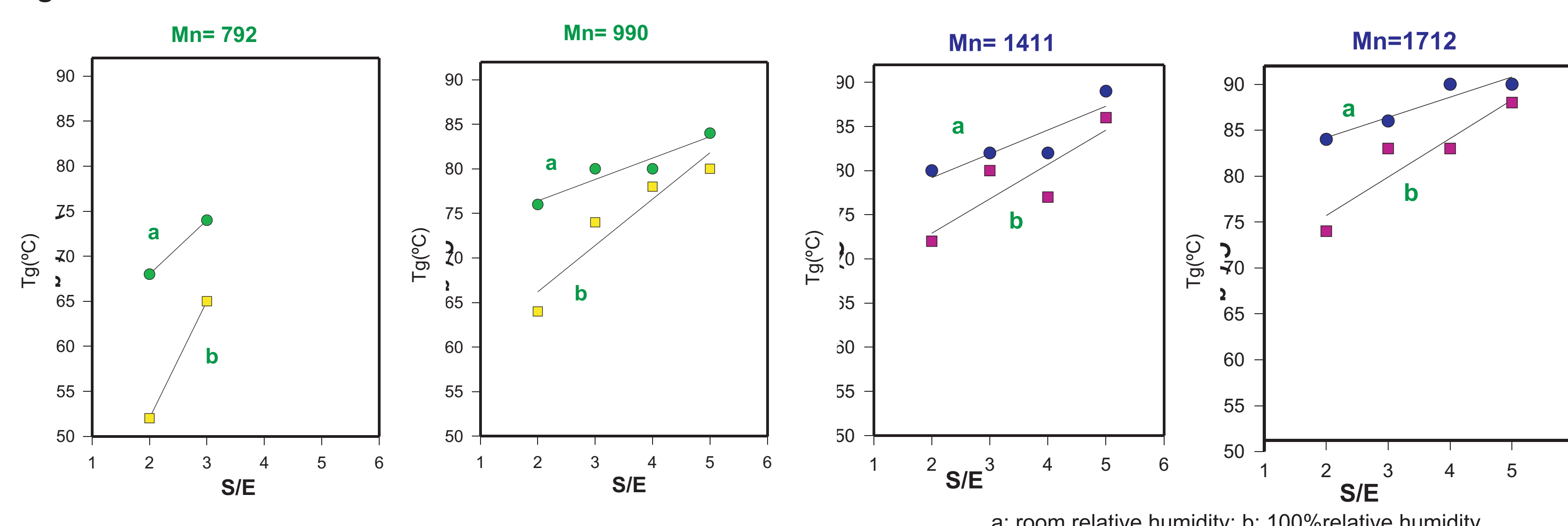


Figura 2

23°C - 100% humedad relativa - 4 días

Efecto de la absorción de agua en la temperatura de transición vítrea (T_g) de los productos curados (UP-S) obtenidos a partir de las distintas fracciones de UP (M_n) y para distinta composición S/E.

Figura 3



a: room relative humidity; b: 100%relative humidity

Se observa una disminución en la T_g en las muestras acondicionadas en ambiente a 23°C y 100% de humedad relativa. La disminución en T_g es más pronunciada para fracciones de UP de menor M_n y S/E, de acuerdo a la mayor absorción de agua estas formulaciones.

La absorción de agua disminuye al aumentar:
La masa molar de la resina UP debido a la disminución de la concentración de grupos terminales hidrofílicos al aumentar M_n.
La relación S/E debido a la naturaleza hidrofóbica del estireno.

CONCLUSIONES

- Las fracciones de resina poliéster de bajo peso molecular (M_n < 500) presentan baja compatibilidad con el monómero de estireno, a tal punto que no es posible formular la misma para producir un material entrecruzado.
- Al aumentar M_n aumenta la temperatura de transición vítrea (T_g) y disminuye la absorción de agua.

Ambos efectos se explican por la disminución en la concentración de grupos polares terminales presentes en la resina poliéster. Sin embargo la formulación de las mismas con alta relación S/E da lugar a materiales curados con valores relativamente altos de T_g (cercanos a la T_g del poliestireno puro), combinado con una baja absorción de agua.

Esto constituye una forma práctica de revalorizar lotes de resina con valores de peso molecular (avance de reacción de poliesterificación) fuera de especificación.