



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

---

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

*“Análisis isoconversional de la cinética y de las propiedades mecánicas durante el curado de una resina de poliéster insaturado “*

Tesis para obtener el grado en:  
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:  
Villagrán Avalos Abel Misraim

Asesor:  
Dr. José Elías Pérez López

San Luis Potosí S.L.P. Julio del 2022





El programa de maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí que pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT), registro 000896, con un número de registro de beca CVU 1085060.



Análisis isoconal de la cinética y de las propiedades mecánicas durante el curado de una resina de poliéster insaturado UASLP

by Abel Misraim Villagrán Avalos is licensed under a Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

*“Análisis isoconversional de la cinética y de las propiedades mecánicas durante el curado de una resina de poliéster insaturado “*

Tesis para obtener el grado en:  
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:  
Ing. Villagrán Avalos Abel Misraim

Sinodales:

Dr. José Elías Pérez López

---

Dra. Nubia Arteaga Larios

---

Dra. Alma Gabriela Palestino  
Escobedo

---

San Luis Potosí S.L.P. Julio del 2022

## Integrantes del Comité de Tesis

Dr. José Elías Pérez López, asesor de tesis. Adscrito al posgrado de Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Químicas, a la Facultad de Ciencias y al Instituto de Física.

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo, miembro del comité de tesis. Adscrita a la Facultad de Ciencias Químicas y Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina.

Dra. Nubia Arteaga Larios, miembro del comité de tesis. Adscrita al Posgrado de Metalurgia e ingeniería de Materiales del Centro de Investigación y Estudios de Posgrado de la Facultad de ingeniería y al Instituto de Metalurgia.

## Resumen.

Los polímeros termoestables se caracterizan por reticular a través de una reacción de curado, la cual es una transformación irreversible en donde el material pasa de un estado líquido a un sólido infusible e insoluble. Este tipo de polímeros son comúnmente llamados “resinas”. La reacción puede ser iniciada por efecto de la temperatura, pero si se eleva demasiado degradan al no tener punto de fusión. El curado y la degradación de un polímero son conocidos como sistemas térmicamente activados.

La reacción de curado en una resina de poliéster insaturado se lleva a cabo por copolimerización de estireno que retícula las cadenas de poliéster. El proceso de curado es crucial para la resina debido a las reticulaciones que se formaran en las cadenas, las cuales le confieren las propiedades finales al poliéster insaturado. Este proceso es controlado por la cinética de curado del material.

En este trabajo realizamos el análisis cinético de curado por DSC en una resina de poliéster insaturado grado comercial para medir las propiedades mecánicas y resistencia térmica en función de la temperatura de curado.

Con el uso de métodos isoconversionales calculamos la energía de activación la cual se mantuvo en un rango constante hasta el 80 % hasta el final de la reacción, la energía de activación decrece ya que la reacción pasa a ser controlada solo por difusión. Se realizaron con éxito predicciones cinéticas a diferentes temperaturas de curado y completamos el modelo de reacción mediante regresión lineal con el método matricial resultando en  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 3.68 \times 10^3 \text{ s}^{-1} e^{-\left(\frac{36345.7 \text{ J}}{RT}\right)} * (1 - \alpha)^{1.67} (\alpha)^{.56}$ . donde E es la energía

de activación,  $A$  el factor de frecuencia y  $\alpha$  es la conversión de la resina de líquida a sólida

Adicionalmente, mediante el uso de las predicciones cinéticas determinamos que a mayor temperatura de curado la resistencia térmica y mecánica aumenta, sacrificando tenacidad y capacidad de elongación, lo que indica que el material endurece, pero se fragiliza.

Se logró determinar el punto de falla en la resina cuando es degradada térmicamente. Los ensayos de tracción en probetas degradadas demostraron que cuando el material perdía 5 % de su masa se presentaba falla mecánica en la resina. Por lo que se estudió la reacción de degradación térmica por TGA para determinar el tiempo de uso de la resina expuesta a temperatura ambiente, resulto que el material puede operar sin ningún problema por más de 9 años bajo condiciones normales.

**Palabras clave:** resina, curado, gelificación, vitrificación estructural, envejecimiento físico, transición vítrea, isoconversional, energía de activación, degradación, resistencia a la fractura, tenacidad.

## Abstract.

Thermosetting polymers are characterized by crosslinking through a curing reaction, which is an irreversible transformation where the material goes from a liquid to an infusible and insoluble solid state. These types of polymers are commonly called “resins”. The reaction can be initiated by the effect of temperature, but if it rises too high, they will degrade as they do not have a melting point. The curing and degradation of a polymer are known as thermally activated systems.

The curing reaction in an unsaturated polyester resin is carried out by copolymerization of styrene, which crosslinks the polyester chains. The curing process is crucial for the resin owing to the crosslinks formed in the chains, which will enhance the final properties of the unsaturated polyester. This process is controlled by the material curing kinetics.

In this work, we carry out the curing kinetic analysis by DSC, in a commercial grade unsaturated polyester resin, with the aim to measure the mechanical properties and thermal resistance as a function of the curing temperature.

With the use of iso-conversional methods we calculated the activation energy, which was kept in a constant range, up to 80%, until the end of reaction. The activation energy decreases since the reaction becomes controlled only by diffusion. Kinetic predictions at different curing temperatures were successfully obtained, and we completed the reaction model by linear regression with the matrix method resulting in  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 3.68 \times 10^3 \text{ s}^{-1} e^{-\left(\frac{36345.7 \text{ J}}{RT}\right)} * (1 - \alpha)^{1.67} (\alpha)^{.56}$ , where E is the activation energy, A is the frequency factor and  $\alpha$  is the conversion of the resin from liquid to solid.

Additionally, using kinetic predictions, we determined that at a higher curing temperature, the thermal and mechanical resistance increases, hence lowering toughness and elongation capacity, which indicates that the material hardens but becomes brittle.

It was possible to determine the failure point in the resin when it was thermally degraded. Tensile tests on degraded specimens showed that when the material lost 5 % of its mass, mechanical failure occurred in the resin. Therefore, the thermal degradation reaction was studied by TGA to determine the service time of the resin exposed to room temperature, resulting that the material can operate without any problem for more than 9 years under normal condition.

**Keywords:** resin, curing, gelation, structural vitrification, physical aging, glass transition, isoconversion, activation energy, degradation, tensile strength, tenacity.

## Índice.

|  |    |
|--|----|
| Resumen.-----  | IV |
| Abstract.-----   | VI |
| Introducción.-----   | 1  |
| Justificación-----   | 3  |
| Hipótesis-----   | 4  |
| Objetivos.-----  | 5  |
| Objetivo general.-----   | 5  |
| Objetivos específicos.-----  | 5  |
| Capítulo 1. Características de las resinas termoestables, aspectos cinéticos y mecánicos.----- | 6  |
| 1.1    Polímeros.-----   | 7  |
| 1.1.1 Clasificación de polímeros por su comportamiento mecánico.-----                          | 7  |
| 1.1.2 Transiciones térmicas.-----  | 8  |
| 1.1.3 Propiedades de los materiales.-----  | 8  |
| 1.2 Resinas termoestables (termoendurecibles).-----  | 9  |
| 1.2.1 Resinas de poliéster insaturado.-----  | 10 |
| 1.2.2 Síntesis de resina de poliéster insaturado.-----   | 10 |
| 1.3 Curado de resinas.-----  | 11 |
| 1.3.1 Curado en resina de poliéster.-----  | 12 |

|  |    |
|--|----|
| 1.3.2 Factores críticos que afectan el curado de la resina de poliéster. -----   | 15 |
| 1.4 Transformaciones de fase en polímeros termoestables.-----  | 19 |
| 1.5 Estudio de la cinética para sistemas activados térmicamente. -----   | 24 |
| 1.5.1 Métodos isoconversionales. -----   | 27 |
| 1.5.2 Calculo de predicción cinética con la energía de activación. -----   | 33 |
| 1.5.3 Ajustes de modelo de reacción y factor de frecuencia.-----   | 34 |
| Capítulo 2. Elaboración de resinas de poliéster, caracterización y evaluación de propiedades térmicas y mecánicas. ----- | 38 |
| 2.1 Procedimiento experimental.-----   | 39 |
| 2.2 Preparación de la resina y caracterización.-----   | 39 |
| 2.3 Evaluación térmica de curado. -----  | 40 |
| 2.4 Evaluación térmica de degradación.-----  | 41 |
| 2.5 Ensayos de tracción.-----  | 41 |
| Capítulo 3. Control de propiedades térmicas y mecánicas en función de la cinética de curado-----                         | 45 |
| 3.1 Cinética de curado en resinas de poliéster insaturado -----  | 46 |
| 3.1.1 Efecto de la concentración de Co -----   | 46 |
| 3.1.2 Caracterización de la resina de poliéster con 1 % de Co-----   | 48 |
| 3.1.3 Obtención de curvas de velocidad -----   | 50 |
| 3.1.4 Determinación de la energía de activación -----  | 51 |

|  |    |
|--|----|
| 3.1.5 Predicción del comportamiento de reacción de curado -----                                    | 55 |
| 3.1.6 Evaluación del triplete cinético-----  | 59 |
| 3.2 Evaluación de la resistencia térmica y mecánica en función de la temperatura<br>de curado----- | 61 |
| 3.2.1 Ensayos de tracción posterior al curado de la resinas -----                                  | 61 |
| 3.2.2 Efecto de la Tc en degradación térmica-----  | 64 |
| 3.3.3 Ensayos de tracción a probetas degradadas térmicamente -----                                 | 67 |
| 3.3 Determinación del tiempo de vida del material -----  | 68 |
| 3.3.1 Curvas de degradación cinética -----   | 68 |
| 3.3.2 Energía de activación y predicción de tiempo de vida-----                                    | 69 |
| Conclusiones.-----   | 71 |
| Bibliografía.-----   | 73 |
| Índice de figuras.-----  | 82 |
| Índice de tablas.-----   | 86 |
| Nomenclatura-----  | 87 |

## Introducción.

Las resinas termoestables tienen un importante valor comercial ya que las ventas en Estados Unidos para 2019, las cuales ascendieron a casi 85,000 millones de libras por su variada utilidad en diferentes sectores, como: la industria aeroespacial, electrodomésticos, automotriz, construcción y vivienda, médico y dental, entre otras aplicaciones industriales, militares y para el hogar. Las resinas de poliéster insaturado fueron inventadas en la década de los 30's del siglo pasado por Carleton Ellis (US Patente nº 1 722 566, 1929), fueron ampliamente utilizados en la segunda guerra mundial en los años 40's y hasta la actualidad donde representan el 26% del uso mundial de polímeros termoestables.

Las resinas de poliéster insaturado curadas con estireno son ampliamente utilizadas en muchos campos industriales por sus grandes beneficios y su costo relativamente bajo (Ward, 1987). Por su tipo de aplicación como materiales de refuerzo es importante conocer las propiedades mecánicas que el material tendrá. Para ello, se han realizado investigaciones de compresión y tensión sobre la resina curada con y sin fibra de refuerzo (Bhat et al., 2019), (De Menezes et al., 2019), (Huang & Wen, 1994). Sin embargo, en estos estudios no consideran la proporción de los reactantes y mucho menos el grado de conversión de la resina cuando son sometidos a pruebas mecánicas, por tal motivo, las propiedades mecánicas tienen una alta variabilidad. En ensayos de tensión se ha registrado que va desde los 22 hasta los 85 MPa (Wypych, 2012).

Debido a la diversidad de aplicaciones y propiedades tan distintas que puede tener una resina de poliéster insaturado, es importante determinar las mejores condiciones de curado dependiendo del uso que se le dará.

Previo a cualquier análisis mecánico en la resina, es importante caracterizar la cinética de curado. Se ha demostrado que la calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico potente y útil para determinar la cinética de curado de las resinas termoestables (Ryan & Dutta, 1979) (Vinnik & Roznyatovsky, 2004).

En este trabajo se hizo uso de los métodos isoconversionales para el análisis de la cinética. Estos métodos son una herramienta precisa para hacer predicciones cinéticas, por su buena aproximación sin necesidad comprender los mecanismos de la reacción o completar el modelo cinético, también llamado triplete cinético (energía de activación, factor de frecuencia y modelo de reacción) o conjunto de valores que describen los mecanismos de reacción.

Como será descrito a continuación, los métodos isoconversionales determinan la energía de activación en una reacción térmicamente activada con el uso de múltiples curvas dinámicas, es decir, la temperatura varia con un tiempo, mediante análisis térmico como DSC, TMA o TGA.

Adicionalmente, en este trabajo se utilizan los métodos isoconversionales para determinar los tiempos de curado a diversas temperaturas de proceso para demostrar que el control de las propiedades mecánicas puede ser establecido a partir de la cinética de reacción, de esta manera podemos determinar las propiedades finales de una resina de poliéster insaturado, sin la necesidad de conocer el sistema o un modelo de reacción.

## Justificación

Parametrizar los procesos térmicamente activados como el curado de una resina resulta complicado debido a la gran cantidad de variables que pueden estar presentes en la reacción. El estudio de la cinética se facilita con el uso de métodos isoconversionales, los cuales pueden ser utilizados para realizar predicciones cinéticas a diversas temperaturas de curado sin la necesidad de asumir un modelo de reacción.

## **Hipótesis**

El curado de una resina es un proceso térmicamente activado en donde se pueden utilizar los métodos isoconversionales para realizar predicciones cinéticas utilizando solamente la energía de activación. Dichas predicciones pueden ser utilizadas para conocer las propiedades adquiridas en el material a diferentes temperaturas de procesamiento.

## **Objetivos.**

### **Objetivo general.**

Analizar la cinética de curado de una resina de poliéster insaturado haciendo uso de métodos isoconversionales para determinar diferentes condiciones de procesamiento de acuerdo con su rendimiento térmico y mecánico.

### **Objetivos específicos.**

- Calcular la energía de activación en la reacción de curado mediante el uso del análisis cinético con DSC para realizar predicciones cinéticas a diferentes temperaturas de curado y determinar un modelo de reacción.
- Evaluar la resistencia a la tracción del material a diferentes temperaturas de curado predichas para determinar las propiedades mecánicas asociadas a una temperatura de curado dada.
- Analizar la resistencia térmica por TGA a diferentes temperaturas de curado y evaluar sus propiedades mecánicas a diferentes porcentajes de degradación para determinar el punto de falla mecánica en el material.
- Calcular la energía de activación en la reacción de degradación mediante el uso de TGA para determinar el tiempo de vida y un modelo de reacción.

**Capítulo 1. Características de las resinas termoestables,  
aspectos cinéticos y mecánicos.**

## 1.1 Polímeros.

La palabra polímero viene del griego: poli (muchos) y meros (parte), que significa molécula constituida por la unidad de repetición más simple (Ravve A, 2013). Los polímeros son macromoléculas constituidas por cadenas de cientos de miles de átomos y que se caracterizan por tener una unidad de repetición. Los enlaces suelen ser del tipo covalente ya que el principal elemento es el carbono, también pueden contener otros elementos como: oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, azufre y algunos halógenos.

### 1.1.1 Clasificación de polímeros por su comportamiento mecánico.

Los polímeros son materiales que tienen distintas propiedades físicas y químicas por lo que estos pueden ser clasificados en distintas categorías como su origen (naturales y sintéticos), estructura molecular (lineales, ramificados y entrecruzados) y propiedades mecánicas (termoestables, termoplásticos y elastómeros) (Carraher , 2007), (figura 1).

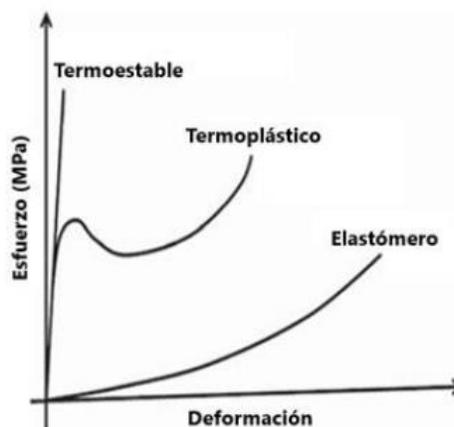


Figura 1. Representación esquemática del comportamiento mecánico en polímeros (Balani, Verma, Agarwal, & Narayan, 2014).

Los termoestables suelen soportar grandes cantidades de esfuerzo y poca deformación antes de ser fracturados, esto se debe a que son compuestos por cadenas reticuladas que restringen el movimiento y tienden a degradarse cuando son expuestos al calor, por lo que no pueden ser reutilizados después de su curado inicial. Los termoplásticos tienen un comportamiento mecánico similar al de los metales en una gráfica esfuerzo vs deformación, suelen tener un comportamiento dúctil debido a que pueden ser semicristalinos (Rudin, 1982). Los elastómeros tienen la capacidad de ser estirados más del doble de su longitud original, con la cualidad de que pueden regresar a su estado inicial cuando el esfuerzo deja de ser aplicado.

### **1.1.2 Transiciones térmicas.**

Una de las propiedades de los polímeros es la cualidad de presentar dos transiciones térmicas; la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ) por sus siglas en inglés “glass temperature” y “melting temperature”, cuya diferencia puede ser considerada a los cambios en la energía de las moléculas de un polímero al ser calentado.

En el caso de los polímeros completamente amorfos solo se presenta la  $T_g$ , mientras que los polímeros semicristalinos exhiben ambas transiciones térmicas. A temperaturas bajas los polímeros amorfos tienden a tener características vítreas, como dureza, fragilidad, rigidez y un bajo coeficiente de expansión térmica (Wunderlich, 2005). La transición vítrea tiene lugar cuando un polímero es calentado y se alcanza un movimiento viscoso.

### **1.1.3 Propiedades de los materiales.**

Las propiedades de los materiales pueden estar divididos en tres distintos tipos de categorías como: propiedades intrínsecas, propiedades de procesamiento y propiedades de producto; las cuales guardaran una correlación entre sí (Krevelen, 1967).

- Propiedades intrínsecas (materia prima): Son las propiedades que están directamente relacionadas con su estructura física y química.
- Propiedades de procesamiento (cambio en las propiedades físicas y químicas otorgadas durante el proceso): Una característica distintiva de los polímeros es que sus propiedades son afectadas por los distintos métodos de fabricación y procesamiento, además que tanto la composición química y la estructura física cambian con el tiempo debido a procesos de degradación. La sensibilidad de los polímeros durante el procesamiento es mucho mayor que las de otros materiales, debido a que la composición química muestra distintas consideraciones en la estructura física como la orientación y grado de cristalinidad. En cada técnica de procesamiento se pueden distinguir etapas que están sujetas a cambios de temperatura, fuerzas externas e internas y tiempos de detención que contribuyen a la estructura final.
- Propiedades del producto (tamaño, forma y orientación del producto sólido): El factor más importante para un producto final es la permanencia del polímero en estado sólido, que se refiere al aspecto físico, propiedades mecánicas y a su interacción con el medio ambiente.

## **1.2 Resinas termoestables (termoendurecibles).**

Los polímeros termoendurecibles o termoestables, comúnmente llamados resinas, son polímeros que endurecen bajo la influencia de la temperatura o de agentes químicos en una reacción llamada curado. Durante este proceso las resinas líquidas cambian irreversiblemente a un estado sólido que las vuelve infusibles e insolubles.

En el proceso de curado, se produce entrecruzamiento de las cadenas poliméricas que reaccionan entre sí o con un agente entrecruzador, formándose macromoléculas tridimensionales orientadas en todas las direcciones y con

numerosos enlaces covalentes, que le confieren al material propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia química.

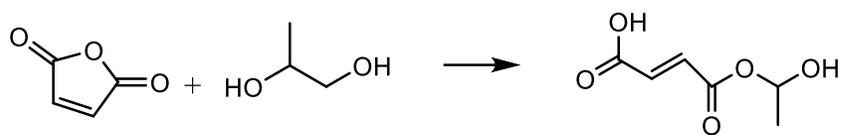
### **1.2.1 Resinas de poliéster insaturado.**

Las resinas de poliéster insaturado UP por sus siglas en inglés “unsaturate polyester” constan de dos polímeros, es decir, un poliéster de cadena corta que contiene enlaces dobles (insaturación) y un monómero de vinilo (estireno) que son polimerizables.

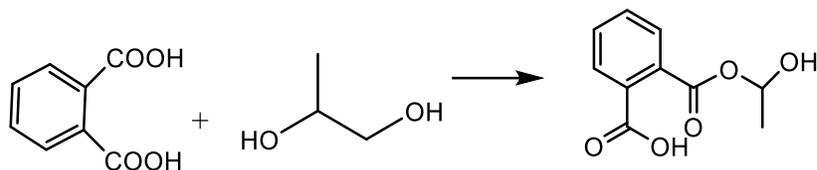
Los poliésteres insaturados lineales se fabrican por la policondensación de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados, o por la copolicondensación de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con glicoles. Debido a que los ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados son muy inestables, generalmente se emplean como materias primas sus anhídridos.

### **1.2.2 Síntesis de resina de poliéster insaturado.**

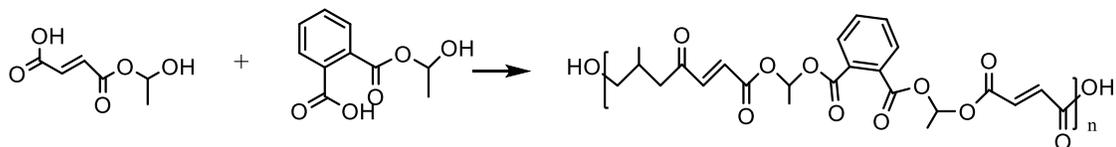
Como se mencionó anteriormente la síntesis del poliéster insaturado se lleva a cabo por condensación, en donde se mezcla ácido di carboxílico y alcohol polivalente (etilenglicol o propilenglicol), provocando que se produzca una reacción indefinidamente debido a que la molécula resultante posee un grupo carboxílico y otro hidroxilo que es capaz de reaccionar con otra molécula de ácido y otra molécula de alcohol (Bartoli et al., 2019). En otros procesos se pueden añadir ambos diácidos/anhídridos al mismo tiempo e incrementar la temperatura para dar lugar a la formación de ambos ésteres. La esterificación de los grupos ácidos presentes con grupos hidroxilo aún sin reaccionar se da a temperaturas de 190 – 220 °C. En la figura 2, se puede observar la reacción general de la formación de los ésteres intermedarios y posteriormente la condensación en la formación del poliéster.



Anhidrido maleico + Propilenglicol



Anhidrido ftálico + Propilenglicol

*Figura 2. Formación de ésteres intermedios con Anhidrido maleico y Anhidrido ftálico**Figura 3. Reacción de formación del poliéster*

Cuando el poliéster es formado este puede ser disuelto en hasta 60 % con monómeros de estireno, sin embargo, las resinas comerciales solo presentan una disolución del 25 a 30 %. Posteriormente a la resina es añadido un inhibidor (hidroquinona) para estabilizarlo y facilitar su almacenamiento, para que la resina pueda almacenarse en un periodo de hasta 6 meses en condiciones normales.

### 1.3 Curado de resinas.

El proceso de curado en resinas comienza con la formación y crecimiento de cadenas lineales que posteriormente ramifican y se entrecruzan para formar una estructura tridimensional (Pascault & Williams, 1990), a medida que la reacción avanza, el peso molecular aumenta y las cadenas se unen formando retículos con un peso molecular infinito (Gillham, 1987), (Prime, 1981). Físicamente esta

transformación es irreversible, en donde el material pasa de ser un líquido viscoso a un gel elástico, denominado como punto de gel. Para realizar el curado es indispensable se lleve a cabo de manera controlada, de ello dependerán las propiedades del producto final. El proceso de curado es representado esquemáticamente en la figura 4.

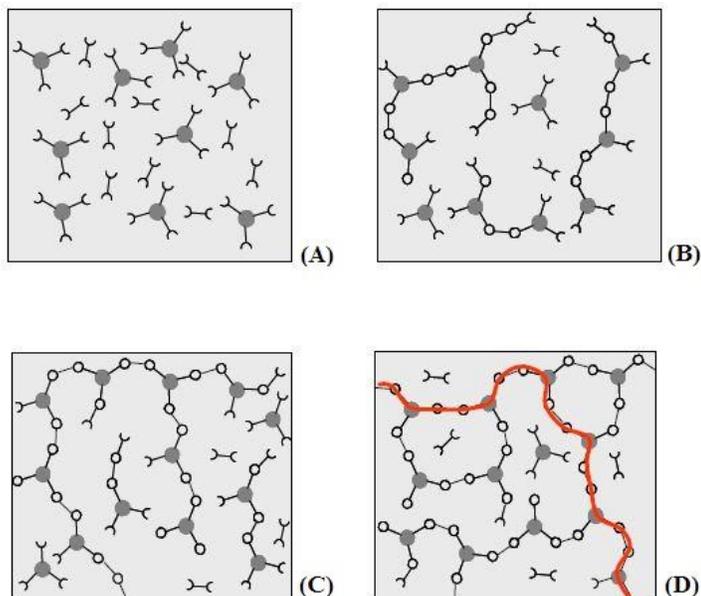


Figura 4. Representación esquemática del desarrollo estructural durante el curado termoestable: (A) monómeros sin reaccionar; (B) formación de pequeñas moléculas ramificadas; (C) el punto de gel: existe un camino de enlaces covalentes a través de la muestra; (D) el polímero reticulado curado con algunos grupos y reactivos sin reaccionar. (*Thermosetting Polymers – Rheological Testing, n.d.*)

### 1.3.1 Curado en resina de poliéster.

La reacción de curado consiste en la copolimerización del monómero de vinilo con insaturaciones de poliéster, específicamente un monómero de estireno forma radicales que reaccionan consigo mismo y con enlaces dobles de las cadenas del poliéster. La mezcla de poliéster con el monómero de estireno se denomina resina de poliéster insaturado.

Las moléculas de poliéster son los puntos de entrecruzamiento y las de estireno actúan como agente entrecruzante (ver figura 5). Durante el proceso reactivo, por efecto del entrecruzamiento se forma un retículo tridimensional de alta resistencia química y térmica.

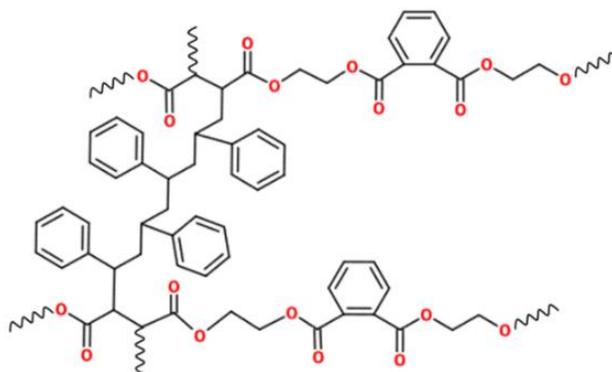


Figura 5. Cadenas de poliéster entrecruzadas con estireno

Los mecanismos de polimerización del poliéster insaturado que pueden tener lugar durante la copolimerización; simbolizándose por S y E las moléculas (estireno y éster respectivamente).

Existen tres tipos de reacciones: homopolimerización del estireno, copolimerización del estireno con los C=C del poliéster y homopolimerización de los C=C del poliéster, estas reacciones pueden clasificarse en cuatro tipos (Yang & Lee, 1989), como se muestran en la figura 6:

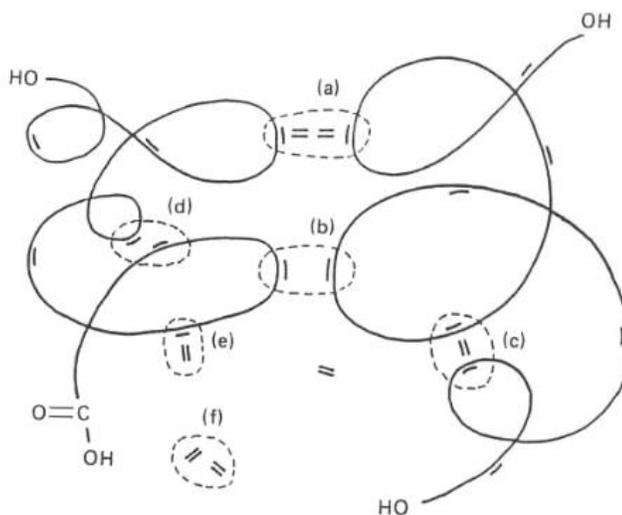


Figura 6. Diagrama esquemático que muestra todas las reacciones posibles en la copolimerización de poliéster estireno insaturado: I, reticulación intermolecular, E-(S).-E' (a) y E-E' (b); II, ciclación intramolecular, E-(S).-E (c) y E-E (d); III, crecimiento ramificado, E-(S). (mi); y IV, homopolimerización de estireno, S-S (f)

- I. Entrecruzamiento intermolecular (ciclación) entre cadenas de poliéster con o sin estireno como agente entrecruzante, (a) E-S-E y (b) E-E; Por las reacciones (a) y (b) se forma un retículo macroscópico a través de la conexión entre cadenas de poliéster adyacentes.
- II. Entrecruzamiento intramolecular en una cadena de poliéster con o sin estireno como agente entrecruzante, (c) E-S-E y (d) E-E; las reacciones (c) y (d) aumentan la densidad de entrecruzamiento y reducen el enroscamiento de las cadenas de poliéster, pero no contribuyen a la formación del retículo.
- III. Ramificación de las cadenas de poliéster con estireno, (e) E-S; consume monómero entrecruzador y podría aumentar ligeramente el tamaño del enroscamiento, aunque no contribuye a la formación del retículo.
- IV. Homopolimerización del estireno libre con formación de poliestireno, (f) S-S; forma polímero soluble que no participa en la formación del retículo.

De todos los procesos reactivos comentados, sólo los procesos (a) y (b) contribuyen a la formación del retículo, también es posible la existencia de estireno sin reaccionar y la existencia de cadenas de poliéster insaturado libres con o sin ramificaciones de estireno sin formar parte del retículo (Yang & Lee, 1989).

### 1.3.2 Factores críticos que afectan el curado de la resina de poliéster.

En el curado de resinas de poliéster insaturado, se debe tener en cuenta ciertos factores que afectan las propiedades alcanzadas por el material, como son: el contenido de estireno, la iniciación, la estructura de las cadenas de poliéster, los fenómenos de difusión y las posibles morfologías que puedan formarse en función del procesamiento.

El proceso de iniciación juega un papel importante en la determinación de la tasa de polimerización y la conversión final del polímero, depende principalmente de la reactividad de la resina, de los tipos de iniciadores y la temperatura (Holtzer & Kmita, 2020). Como se mencionó con anterioridad a las resinas se le agregan un inhibidor para que estas puedan ser almacenadas de tal manera que la reacción comenzara cuando se añadan iniciadores, también conocidos como catalizadores o endurecedores, en el caso específico de las resinas de poliéster se utiliza el sistema MEKP (Metil-etil-cetona) (ver figura 7).

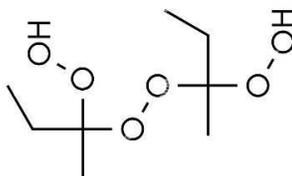


Figura 7. Molécula de peróxido Metil-etil-cetona, (sistema MEKP)

Los peróxidos tienden a ser muy inestables y pueden sufrir descomposición térmica acelerada muy fácilmente, estos forman radicales los cuales atacan las insaturaciones del estireno y como resultado se forma un producto intermedio inestable (otro radical). (Holtzer & Kmita, 2020). Algunos radicales pueden seguir reaccionando con las insaturaciones del estireno o bien, con los dobles enlaces del poliéster dando lugar a la polimerización (ver figura 8).

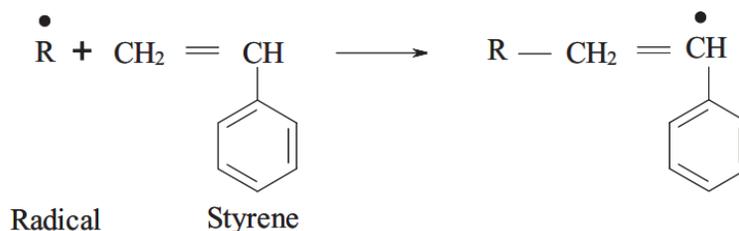


Figura 8. Radicalización del estireno

Aunque la descomposición de los peróxidos en radicales iniciadores es activado por ellos mismos o por efecto de la temperatura, también puede ser activadas por reacciones bimoleculares, las cuales implican mecanismos de transferencia de electrones. Estas reacciones se denominan iniciaciones redox, (Holtzer & Kmita, 2020), (ver figura 9).

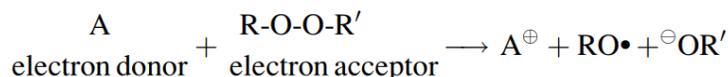


Figura 9. Reacción redox entre molécula de peróxido y un donante de electrones, Donde, A es el agente reductor y ROOR' es el peróxido.

Las reacciones bimoleculares de descomposición de la molécula meti-etil-cetona se llevan a cabo mediante la adición de un agente acelerador (octoato de cobalto) que funciona como donante de un ion de cobalto el cual actúa como donador

de electrones (ver figura 10), se propone que el peróxido se descompone mediante el siguiente mecanismo (Holtzer & Kmita, 2020):

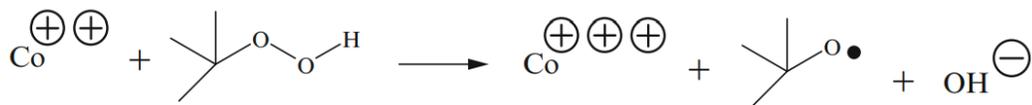


Figura 10. Reacción de oxidación del ion cobalto con un peróxido.

El octoato de cobalto posee iones  $\text{Co}^{2+}$ , al donar un electrón se oxida y pasa a  $\text{Co}^{3+}$ . Así mismo, el ion cobalto que se forma puede actuar como receptor de electrones (ver figura 11):

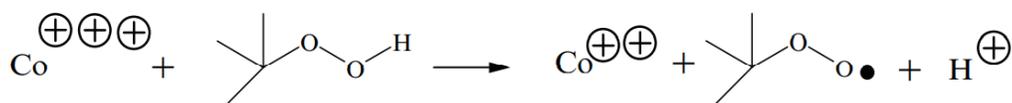


Figura 11. Reacción de reducción del ion cobalto con un peróxido.

El sistema de iniciación biomolecular antes mencionado, se conoce como “sistema MEKP- Cobalto (II)” (Holtzer & Kmita, 2020), es el sistema de iniciación más común para bajas temperaturas en el curado de resinas de poliéster insaturado (UPR) mediante copolimerización de radicales libres con estireno.

Otros autores han investigado el mecanismo de curado de las resinas de poliéster insaturado (HORIE K et al., 1969) mediante curado isotérmico por DSC y encontraron, que cuando se trabaja con resinas con muchas insaturaciones, el retículo formado posee una baja conversión, que no puede ser explicada, únicamente por el efecto de vitrificación estructural (Horie et al., 1968). Concluyen que este fenómeno ocurre por la inmovilidad de las cadenas a medida que crece el entrecruzamiento del retículo.

(Yang & Lee, 1987),(Yang & Lee, 1987) investigaron el efecto que tiene la concentración de estireno y de la estructura de la resina de poliéster durante los cambios cinéticos y reológicos del curado, la conversión alcanzada en la gelificación era mucho más alta que la predicha por la teoría clásica de Flory-Stockmayer (Flory, 1966).

Los largos tiempos de gelificación han sido explicados por (Yang & Lee, 1989), quien menciona que la reactividad de las insaturaciones del poliéster se reduce cuando la reacción avanza. (Hiid & Okasha, 1985). Yang & Lee y Huang observaron por SEM, la formación de microgeles y de diferentes morfologías durante el curado, en función de la cantidad de estireno (Y. Huang, 1993).

Dependiendo de la concentración de estireno y de la estructura del poliéster, se formarán microgeles de diferentes tamaños, lo cual dará lugar a diferentes morfologías en el poliéster.

La figura 12-(a), muestra que cuando el contenido de estireno es alto se forman pocos microgeles con gran tamaño, que están conectados por cadenas de poliestireno (Yang & Lee, 1989). En la figura 12-(c), cuando el contenido de estireno es bajo, se forman gran cantidad de microgeles con un tamaño diminuto y compactados, sin presentar cadenas de poliestireno entre microgeles. En los microgeles la figura 12-(c), pueden quedar gran cantidad de insaturaciones de las cadenas de poliéster que no han podido reaccionar. La estructura tipo b representa una estructura intermedia entre a y c.

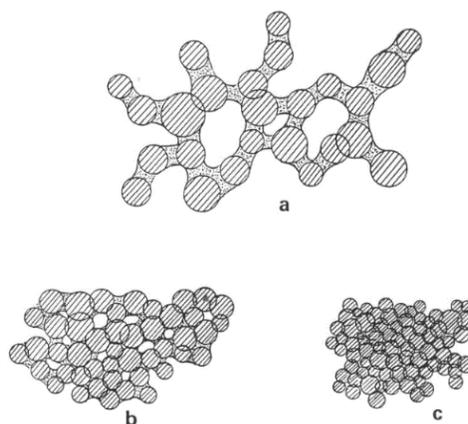


Figura 12. Estructuras de resinas de poliéster basadas en la formación de microgeles: (a) estructura de “coral-like”; (b) estructura “flake and pore”; y (c) estructura tipo “flake”(Yang & Lee, 1989).

Los microgeles pueden formar diferentes tipos de enlaces, C=C del poliéster o estireno ocluido sin reaccionar, este fenómeno puede causar que determinadas resinas no pueden llegar a un curado completo, ni siquiera a temperaturas muy altas.

#### 1.4 Transformaciones de fase en polímeros termoestables.

Las transformaciones de fase de una resina termoestable se pueden representar por medio de un diagrama TTT (Temperatura-Tiempo-Transformación). Los diagramas TTT son una representación de la temperatura de curado frente al tiempo, en los que aparecen las fases en equilibrio del polímero termoestable (resina líquida, gelificación, vitrificación, degradación) (Gillham, 1982). (Enns & Gillham, 1983), (Wisnarakit et al., 1990). En la Figura 13 se muestra una representación esquemática de un diagrama TTT para una resina epoxi.

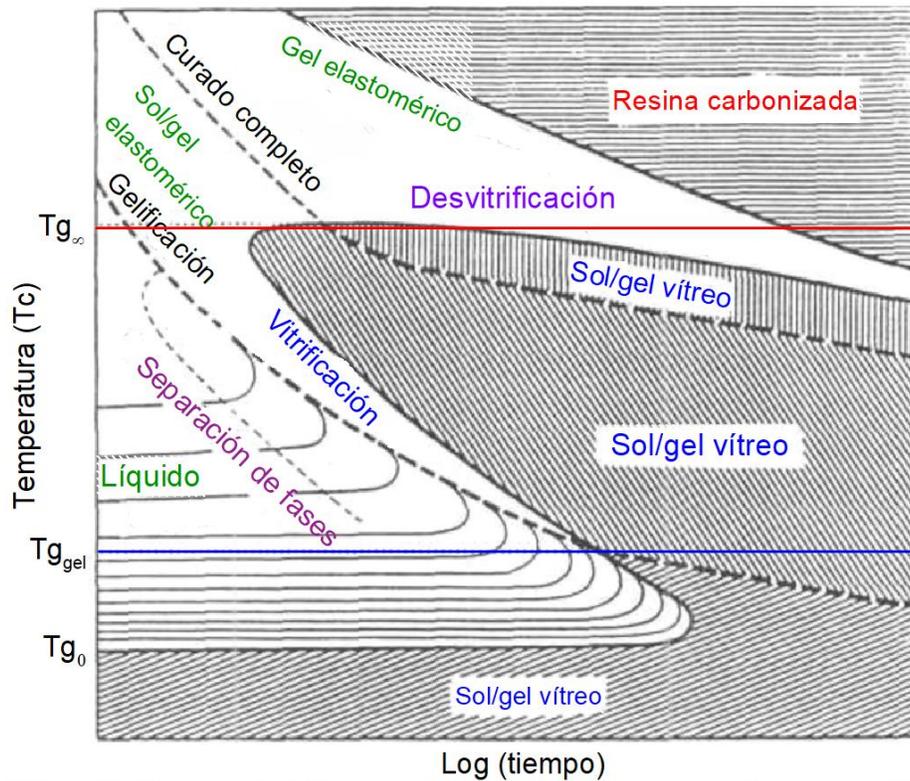


Figura 13. Diagrama TTT para resina epoxi (Gillham, 1987).

En la curva de gelificación, si  $T_g$  es igual a  $T_{g, \text{gel}}$ ; la gelificación y la vitrificación se producen al mismo tiempo; (Adabbo & Williams, 1982). La vitrificación se observa que inicia en  $T_{g_0}$ , y finaliza en  $T_{g_\infty}$ , donde  $T_{g_\infty}$  es la  $T_g$  del material completamente curado o la temperatura de transición vítrea máxima que puede alcanzar la resina (Enns & Gillham, 1983).  $T_{g_0}$  es la  $T_g$  del material cuando aún no ha empezado a reaccionar, se puede decir que es la temperatura óptima de almacenamiento de la resina.

Como se mencionó anteriormente, el curado de polímeros termoendurecibles se caracteriza por dos fenómenos independientes: gelificación y vitrificación. Según (Flory, 1966) la gelificación es la formación incipiente de una red infinita en las primeras etapas de curado, en este punto el sistema cambia sus propiedades macroscópicas.

Su aparición depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los componentes, pero no de condiciones experimentales como la temperatura de curado.

El punto de gel es crítico ya que en este estado el material deja de fluir y no puede ser reprocesado, sin embargo la gelificación no puede inhibir el proceso de curado por lo que la reacción continua hasta que se forma un retículo infinito con un aumento en la densidad, temperatura de transición vítrea y propiedades físicas (Flory, 1953).

Otro fenómeno distinto de la gelificación que puede ocurrir durante el curado es la vitrificación de las cadenas que están creciendo. El tiempo de vitrificación es dependiente de la temperatura (L.C. Chan, J.K. Gillham, 1984) si la temperatura es elevada, el material vitrificara más rápido, por el contrario si la temperatura es baja el material tardara más tiempo en vitrificar.

La vitrificación implica una transformación física de un estado líquido o gomoso a un estado vítreo como resultado de un aumento en la densidad de reticulación del material. A partir de aquí el proceso de curado es muy lento y para efectos prácticos la vitrificación puede inhibir el curado.

La vitrificación puede ser una de las causas del paso de control químico a un control por difusión y puede ser observada por una disminución importante de la velocidad de reacción. Es conocido que este fenómeno ocurre cuando la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , se vuelve igual a la temperatura de curado  $T_c$  (Prime, 1981). Cuando el sistema está en estado vítreo la  $T_c$ , se vuelve más alto que  $T_g$  y la vitrificación afecta el progreso de la reacción de curado ya que el grado de conversión se vuelve prácticamente inactivo (Babayevsky & Gillham, 1973).

Para lograr un curado completo y desarrollar las propiedades finales es necesario evitar la vitrificación durante el curado.

Para reticular completamente un termoestable es necesario curar por encima de la temperatura de curado de la red polimérica completamente curada ( $T_{c\infty}$ ). Estos dos últimos conceptos están basados por estudios de análisis térmico [Babayevsky y Gillham (1973), Enns et al. (1981), Gillham (1980), Sourour y Kamal (1976)].

La vitrificación es un fenómeno reversible y el curado puede ser completado por tratamiento térmico de recocido (envejecimiento artificial), desvitrificándose el termoestable parcialmente curado. Sin embargo, cuando la temperatura se eleva lo suficiente la energía del movimiento molecular comienza a aproximarse a la energía de los enlaces químicos provocando que estos últimos se rompan y el sistema sufra transformaciones químicas como la descomposición térmica.

La degradación térmica es otra transformación en donde la exposición al calor finalmente conduce a la ruptura de los enlaces químicos que mantienen unidos a los átomos en una cadena polimérica.

La escisión de la cadena polimérica conduce a la degradación del material polimérico. Si la degradación es causada únicamente por el calor y sin la presencia de oxígeno (u otro oxidante), se denomina degradación térmica o pirólisis. La presencia de una atmósfera oxidante suele acelerar la degradación térmica y el proceso se denomina degradación termoxidativa.

La degradación es un fenómeno que debilita las propiedades del material (físicas, químicas y mecánicas) y es inevitable, por lo que a veces este puede determinar el tiempo de vida útil del polímero.

H. Melville explicó 3 tipos de degradación de poliéster (Moiseev et al., 1961).

- I. Degradación tipo 1: las moléculas particulares de polímero se despolimerizan prácticamente por completo a monómero, mientras que otras moléculas de polímero restantes permanecen esencialmente sin cambios en tamaño, es común en los polímeros de adición de vinilo.

- II. Degradación tipo 2: es típica de la fractura aleatoria de cadenas, en el que relativamente pocos rompimientos de cadena provocan una gran caída en el peso molecular.
- III. Degradación tipo 3: es típica de la fractura de la cadena principal, esto hace que rompa en una sola dirección desde la división o continúa hasta cierto punto, para dejar fragmentos de peso molecular relativamente grande pero reducido junto con muchos fragmentos de monómero

En el diagrama TTT se observa que  $T_g$  está en función tanto de la temperatura como del grado de curado, por lo que existe una relación entre la  $T_c$  y la  $T_g$  que pueda llegar a alcanzar el termoestable (Enns & Gillham, 1983), lo que significa que a cada temperatura de curado isotérmica, se puede obtener el tiempo de curado requerido para que la  $T_g$  aumente hasta la temperatura de curado. Esta relación se puede representar mediante la curva de vitrificación (Gillham, 1987). Para una temperatura de curado dada,  $\alpha$  tiende a tener un grado de conversión limitante, cuyo valor depende de la temperatura de curado. Cuando  $T_c < T_{g\infty}$ , el curado isotérmico progresa a través de dos etapas de curado diferentes (Oleinik, 1986).

- El primero está controlado por la reactividad química de los grupos, la reacción de curado se desarrolla en estado líquido y la  $T_g$  del sistema es menor que la  $T_c$ . La reacción avanza a una velocidad que depende de  $T_c$ , hasta que la  $T_g$  es igual a  $T_c$ .
- La segunda etapa de curado: el sistema vitrifica y la velocidad de reacción disminuye considerablemente hasta que la reacción prácticamente frena, debido a que la movilidad de los grupos reactivos se vuelve muy restringida (Struik, 1978).

El tiempo de reacción requerido para que la  $T_g = T_c$  se denomina tiempo de vitrificación  $t_v$ . Cuando el sistema alcanza el estado vítreo, la reacción química se controla por difusión (Gan & Gillham, 1989). Los movimientos segmentarios lentos provocados por el proceso de relajación estructural son los únicos permitidos, y el

grado de conversión tiende a tener un valor límite prácticamente constante  $\alpha_{\infty}$ , evitando así que se alcance la conversión completa.

### 1.5 Estudio de la cinética para sistemas activados térmicamente.

La cinética química define la velocidad de una reacción, como la velocidad de desaparición de un reactivo o la aparición de un producto (LEVINE, 1996). La cinética se estudia para lograr dos objetivos principales: el primero es parametrizar la velocidad del proceso como una función de las variables de estado, para que pueda predecirse para cualquier combinación de estas variables. El segundo es obtener información sobre los mecanismos del proceso reactivo.

El estudio de la cinética en procesos térmicamente activados como: la cristalización, el curado de un termoestable o la degradación de un polímero, pueden iniciarse con el cambio de temperatura y suelen ir acompañados de un cambio físico como la pérdida de masa o si una reacción es endotérmica o exotérmica.

El curado o degradación pueden ser evaluados con el uso de técnicas como el TGA o DSC. En este sentido es práctico evaluar un cambio físico como grado de conversión del reactivo ( $\alpha$ ). El grado de conversión refleja el progreso de la reacción desde el estado inicial, antes de que comience la reacción ( $\alpha=0$ ) hasta el estado final, cuando la reacción se completa ( $\alpha=1$ ). Por lo tanto, se puede parametrizar la velocidad de reacción como el producto de una constante cinética ( $k$ ), que depende de la temperatura y una función de la concentración de reactantes independiente de la temperatura, (ecuación 1).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Donde  $t$  es el tiempo,  $T$  es la temperatura,  $\alpha$  es el grado de conversión,  $f(\alpha)$  es una función del modelo de reacción y  $k(T)$  es la constante de velocidad. Este último está típicamente representado por la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (2)$$

El grado de conversión se puede estudiar por TGA como una fracción de la pérdida de masa total en el proceso, (C. D. Doyle, 1961), (Joseph H. Flynn, 1965). (ver Figura 14).

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} = \frac{\Delta m}{\Delta m_T} \quad (3)$$

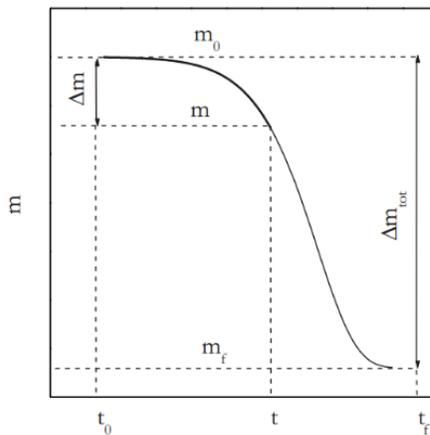


Figura 14. Ejemplo de la evaluación de conversión en un termograma TGA.

Si un proceso va acompañado de liberación o absorción de calor, este es evaluado por DSC (Živković & Dobovišek, 1979), de igual manera la conversión podemos definirla como calor liberado o absorbido en un tiempo entre el calor total del proceso, (ver figura 15).

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_{t_0}^{t_f} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{Tot}} \quad (4)$$

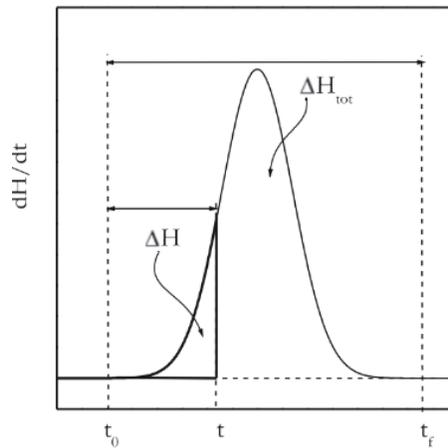


Figura 15. Ejemplo de la evaluación de conversión en un termograma DSC.

Los instrumentos de análisis térmico pueden controlar la temperatura de acuerdo con un programa establecido. El programa de temperatura puede ser isotérmico donde la T es constante, entonces la ecuación de velocidad está dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (5)$$

En otro caso, tenemos el proceso no isotérmico (dinámico) donde la T depende del tiempo. El programa no isotérmico es aquel en el que la temperatura cambia linealmente con el tiempo de modo que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (6)$$

Donde β es la velocidad de calentamiento. Sustituyendo la ecuación 6 en la ecuación 5, resulta:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \beta = A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (7)$$

La ecuación 7 es la expresión matemática utilizada para todos los métodos de análisis cinético en sistemas térmicamente activados. Al conjunto de parámetros que gobiernan la ecuación ( $E$ ,  $A$ ,  $f(\alpha)$ ) se les conoce como triplete cinético.

Existe una controversia entre como estudiar la cinética. Los métodos isotérmicos determinan la  $f(\alpha)$  ajustando un modelo de reacción a temperatura constante, pero ocasiona tripletes cinéticos muy distintos a diferentes temperaturas debido al efecto de compensación. Otras situaciones son los métodos de calentamiento variable por normas ASTM-E1642 y ASTM-E2890 (método de Flynn-Wall-Ozawa (Ozawa, 1970) o el método de Kissinger (Kissinger, 1957)). Las cuales ajustan un modelo de reacción de orden  $n$  y consideran la energía de activación constante. Los métodos de isoconversión utilizan varias velocidades de calentamiento pudiendo realizar predicciones ignorando el factor de frecuencia y el modelo de reacción. La evaluación de los procesos reactivos es complicada ya que los procesos térmicamente activados se pueden llevar a cabo por múltiples reacciones, por tal motivo, los métodos isoconversionales muy eficientes para realizar estos estudios.

### 1.5.1 Métodos isoconversionales.

Los métodos llamados isoconversionales, suponen que la velocidad de un proceso a un grado de conversión constante ( $\alpha$ =constante) es una función que depende solo de la temperatura, por lo tanto, se admite que  $f(\alpha)$  toma el mismo valor para valores iguales de  $\alpha$  independientemente de la velocidad de calentamiento (Vyazovkin et al., 2011). Esto último se puede demostrar tomando la derivada logarítmica de la velocidad de reacción (ecuación 1) cuando  $\alpha$  es constante:

$$\left[ \frac{\partial \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[ \frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[ \frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (8)$$

El subíndice  $\alpha$  indica valores isoconversionales (cuando  $\alpha$  es constante), es decir, los valores relacionados con un grado determinado de conversión. El segundo

sumando del lado derecho de la ecuación 8. Es cero porque en  $\alpha$  es constante. El primer sumando se deriva y la ecuación 8, por lo tanto, se puede reducir a la siguiente expresión:

$$\left[ \frac{\partial \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E}{R} \quad (9)$$

En la ecuación 9 se observa la dependencia de la temperatura a una conversión constante determina los valores de energía de activación, sin la necesidad de asumir o identificar un modelo de reacción  $f(\alpha)$ . La dependencia de la temperatura a cualquier conversión se puede obtener experimentalmente con una serie de corridas con diferentes programas de temperatura, ver figura 16 (Vyazovkin et al., 2011).

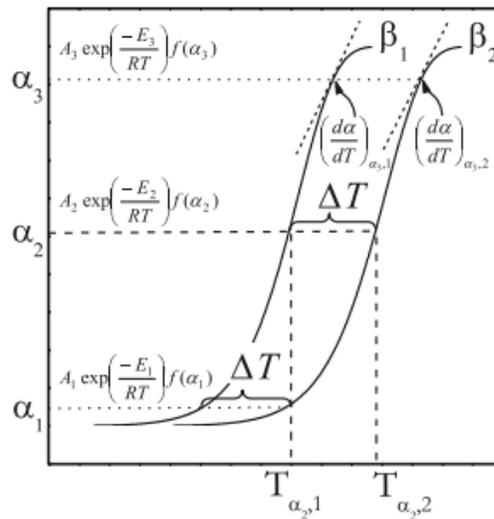


Figura 16. Se ilustra la idea de determinar la tasa de isoconversión a partir de dos corridas no isotérmicas realizadas a las tasas de calentamiento  $\beta_1$  y  $\beta_2$ . Al seleccionar una determinada conversión  $\alpha$ , se encuentra la temperatura relacionada con ella en cada velocidad de calentamiento, es decir,  $T_{\alpha, 1}$  y  $T_{\alpha, 2}$ . Entonces, la pendiente (derivada numérica) de la curva  $\alpha$  vs  $T$  en  $T_{\alpha}$  arroja los valores de  $\left[ \frac{d\alpha}{dT} \right]_{\alpha}$ , por lo tanto, para cada conversión se tiene una velocidad que depende de la energía de activación.

Los métodos isoconversionales también son llamados métodos sin modelo ya que no se necesita un triplete cinético para predecir el comportamiento de la reacción. Se debe tener en cuenta, que los métodos no tienen que identificar explícitamente el modelo de reacción, aunque asumen implícitamente que existe alguna  $f(\alpha)$  que define la dependencia de conversión en el proceso térmico.

Existen varios métodos desarrollados bajo el principio de conversión constante para calcular la energía de activación. Estos métodos se pueden dividir en 3 tipos (diferenciales, integrales y modernos) esto depende de cómo se tomen los datos experimentales.

El método de isoconversión diferencial más común es el Friedman (Friedman, 1964). El método se basa en linealizar la ecuación básica de velocidad (ecuación 7) obteniendo así la ecuación 10:

$$\ln \left( \beta \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,j} = \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,j} = \ln[A_\alpha * f(\alpha)] - \frac{E}{RT_{\alpha,j}} \quad (10)$$

Aplicando el principio isoconversional a la ecuación 10 se observa que,  $E$  es calcula a partir de la pendiente de la recta, para cada valor de  $\alpha$  (constante), con la dependencia de  $\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,j}$  vs  $\frac{1}{T}$ ; en una serie de ensayos a diferentes velocidades de calentamiento  $\beta_j$ .

Los métodos diferenciales como el de Friedman o método de isoconversión diferencial no lineal (NL-DIF) (Budrugaec, 2002) no utilizan ninguna aproximación, dichos métodos son potencialmente más precisos que los métodos integrales. Sin embargo, el uso práctico de los métodos diferenciales está asociado con cierta imprecisión, porque, cuando los métodos se aplican a los datos diferenciales (por ejemplo, DSC y DTA), se puede introducir una inexactitud significativa en los valores de la velocidad debido a la dificultad de determinar la línea de base (Starink, 2003).

También, cuando el calor de reacción muestra una dependencia notable de la velocidad de calentamiento (Sbirrazzuoli, 2007) y cuando se requiere el uso de diferenciación numérica que introduce imprecisión (ruido) en los datos de velocidad, sin embargo, con estas cuestiones externas, estos métodos diferenciales no necesariamente son menos precisos que los métodos integrales.

Otros métodos utilizan la integración de la ecuación 7, la cual no tiene una solución analítica para un programa de temperatura arbitrario, se sustituye el valor de la integral y se aproxima un valor numérico.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} dT \quad (11)$$

Por sustitución de  $u = \frac{E}{RT}$  tenemos que:

$$\pi(x) = \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} dT = - \int_{u_0}^u \frac{e^{(-u)}}{u^2} \quad (12)$$

La integración se puede resolver mediante integración por partes:

$$\pi(x) = - \int_{u_0}^u \frac{e^{(-u)}}{u^2} = \frac{e^{(-u)}}{u^2} - \int_u^\infty \frac{e^{(-u)}}{u^2} du \quad (13)$$

Por lo tanto, se puede reescribir la ecuación como:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \pi(x) \quad (14)$$

La función  $\pi(x)$  (ecuación 15) se puede aproximar numéricamente, aproximaciones sencillas como la de (C. D. Doyle, 1961), es utilizada en el método de (Joseph H. Flynn, 1965), (Ozawa, 1970), otras aproximaciones más sofisticadas como (Senum & Yang, 1977), (ecuación 16), (Deng et al., 2009), son utilizadas por otros métodos integrales como: (T. Akahira, 1971) o (Starink, 2003).

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 10x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (15)$$

Sustituyendo los valores de  $\pi(x)$  la ecuación se linealiza y de manera general los métodos integrales se pueden representar con la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha,i}^{c_1}} = \text{const} - C_2 \left( \frac{E}{RT} \right) \quad (16)$$

Los métodos integrales son poco susceptibles al error experimental, por el contrario, al suponer un valor constante de la energía de activación al momento de obtener la forma integrada de la ecuación de velocidad, lleva a valores imprecisos de la energía de activación, sobre todo en procesos donde hay una gran variación de la energía de activación con la conversión (Sbirrazzuoli, Vincent, Mija, & Guigo, 2009). (Ortega, 2008) evaluó el error ocasionado por esta suposición de la energía de activación constante en los métodos integrales de Kissinger-Akahira-Sunose y Ozawa-Flynn-Wall. Como se verá en el siguiente apartado, ese error fue corregido desarrollando otros métodos como el método de Ortega y el método integral no lineal modificado de (Vyazovkin, 2001), en los que sí se tiene en cuenta la dependencia de la energía de activación de la conversión.

Los métodos modernos hacen uso de la integración en pequeños segmentos de temperatura o tiempo, ecuación 17.

$$I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) = \int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha} \frac{1}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT \quad (17)$$

Si la integral se realiza en pequeños intervalos, se puede considerar que el error es mínimo. Si se considera el principio isoconversional mencionado anteriormente, donde  $g(\alpha)$  no cambia, entonces la igualdad de la ecuación 17, se cumple para  $n$  velocidades de calentamiento a cada  $\alpha$  constante.

$$g(\alpha) = \frac{A_\alpha}{\beta_1} I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = \frac{A_\alpha}{\beta_2} I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) = \frac{A_\alpha}{\beta_n} I(E_\alpha, T_{\alpha,n}) \quad (18)$$

Si se considera que la igualdad se cumple entonces se puede hacer la siguiente función equivalente.

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \beta_i} = n(n-1) \quad (19)$$

Dado que los valores de  $T_\alpha$  se miden inevitablemente con algún error, no se puede alcanzar la igualdad estricta y la diferencia entre los lados izquierdo y derecho de la ecuación 19, tiene que ser minimizado (Vyazovkin et al., 2011).

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \beta_i} \quad (20)$$

La integral de temperatura en esta ecuación se resuelve numéricamente probando valores de  $E$ , que eventualmente convergen a un mínimo  $\Phi(E_\alpha)$ , es decir para cada  $\alpha$  hay un mínimo que asegura un valor mínimo de  $E_\alpha$ .

### 1.5.2 Cálculo de predicción cinética con la energía de activación.

Las predicciones cinéticas constituyen el aspecto práctico más importante del análisis cinético. La norma ASTM-E1642y la E698, son algunas de las normas desarrolladas para el cálculo en el tiempo de conversión, sin embargo, la principal desventaja de ambos métodos ASTM es que la conversión se predice asumiendo la cinética de primer orden, así como la de la energía de activación constante. (Vyazovkin, 1996) (Vyazovkin & Lesnikovich, 1988) derivó una ecuación sin modelo de la siguiente forma:

$$g(\alpha)_{din} = g(\alpha)_{iso} \quad (21)$$

Sustituyendo se obtiene:

$$\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_{\alpha}} \frac{1}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT = e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dt \quad (22)$$

Despejando la temperatura o tiempo deseado se llega a la ecuación de predicción:

$$t_{\alpha} = \frac{\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_{\alpha}} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT}{\beta e^{\left(\frac{-E}{RT_{iso}}\right)}} \quad (23)$$

De esta manera se pueden realizar cálculos incluso si se tienen varios pasos de conversión, integrando por segmentos de conversión y sumando todos a la conversión deseada.

### 1.5.3 Ajustes de modelo de reacción y factor de frecuencia.

En el apartado anterior se mencionó que de la dependencia de la temperatura está en función de la ecuación de Arrhenius. La dependencia de conversión de la velocidad del proceso se puede expresar utilizando una amplia variedad de modelos de reacción  $f(\alpha)$  (Brown, 2001), algunos de los cuales se presentan en la Tabla 1. Los modelos se han derivado bajo varios supuestos mecanicistas (Brown, 2001) (Khawam & Flanagan, 2006).

Tabla 1. Algunos modelos usados en la cinética heterogénea.

|    | Reaction model              | Code | $f(\alpha)$  | $g(\alpha)$                            |
|----|-----------------------------|------|--|--|
| 1  | Power law                   | P4   | $4\alpha^{3/4}$                                      | $\alpha^{1/4}$                         |
| 2  | Power law                   | P3   | $3\alpha^{2/3}$                                      | $\alpha^{1/3}$                         |
| 3  | Power law                   | P2   | $2\alpha^{1/2}$                                      | $\alpha^{1/2}$                         |
| 4  | Power law                   | P2/3 | $2/3\alpha^{-1/2}$                                   | $\alpha^{3/2}$                         |
| 5  | One-dimensional diffusion   | D1   | $1/2\alpha^{-1}$                                     | $\alpha^2$                             |
| 6  | Mampel (first order)        | F1   | $1 - \alpha$   | $-\ln(1 - \alpha)$                     |
| 7  | Avrami-Erofeev              | A4   | $4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$             | $[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$            |
| 8  | Avrami-Erofeev              | A3   | $3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$             | $[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$            |
| 9  | Avrami-Erofeev              | A2   | $2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$             | $[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$            |
| 10 | Three-dimensional diffusion | D3   | $3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$ | $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$           |
| 11 | Contracting sphere          | R3   | $3(1 - \alpha)^{2/3}$                                | $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$               |
| 12 | Contracting cylinder        | R2   | $2(1 - \alpha)^{1/2}$                                | $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$               |
| 13 | Two-dimensional diffusion   | D2   | $[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$                           | $(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$ |

Debe tomarse en cuenta que estos modelos son específicos para un sólido en reacciones estatales, es decir pueden tener una aplicabilidad muy limitada y al interpretar la cinética de reacción puede que los modelos no se ajusten por que la cinética esté dictaminada por diferentes controles, como reactividad química, difusión o nucleación, entre otros. Aunque existe un número significativo de modelos de reacción, se ha demostrado que se pueden simplificar en tres tipos principales: acelerador, desacelerador y sigmoidal (a veces también llamado autocatalítico) (ver figura 17).

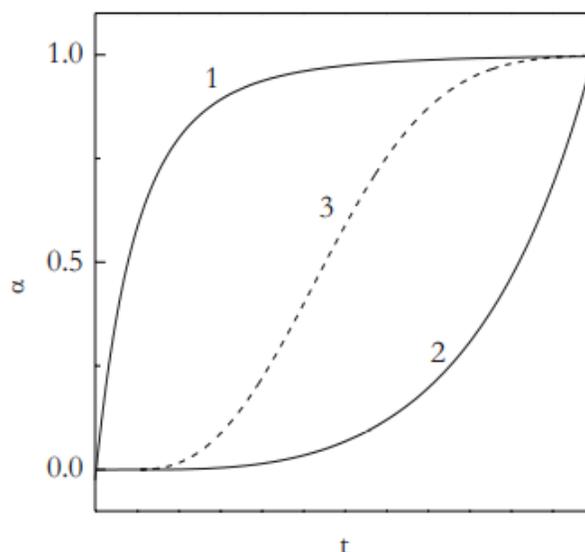


Figura 17. Tres tipos principales de curvas cinéticas integrales obtenidas en condiciones isotérmicas:  
1 deceleración; 2 acelerando; 3 autocatalíticas (sigmoides)

Cada uno de estos tipos tiene un "perfil de reacción" o "curva cinética" característicos, los términos que se utilizan con frecuencia para describir una dependencia de  $\alpha$  o  $d\alpha/dt$  en  $t$  o  $T$ . Dichos perfiles se reconocen fácilmente para datos isotérmicos porque en este caso  $k(T)$  se hace constante en la ecuación (1)  $\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$  de modo que la forma de la curva cinética está determinada solo por el modelo de reacción. Sin embargo, en condiciones no isotérmicas, tanto  $k(T)$  como  $f(\alpha)$  varían simultáneamente, por lo que siempre resultan curvas sigmoideas cuando se evalúa la cinética de  $\alpha$  vs  $T$  que dificultan el reconocimiento del tipo de modelo de reacción.

Las curvas de los 3 perfiles isotérmicos se pueden evaluar de la siguiente manera:

1. El tipo acelerador, los modelos de este tipo pueden ejemplificarse mediante un modelo de ley de potencias:

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)^{(n-1)/n} \quad (24)$$

Donde n es una constante.

2. Los modelos de desaceleración representan procesos cuya tasa tiene un máximo al comienzo del proceso y disminuye continuamente a medida que aumenta el grado de conversión. El ejemplo más común es un modelo de orden de reacción:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (25)$$

Donde n es el orden de reacción. Los modelos de difusión son otra clase de modelos de desaceleración.

3. Los modelos sigmoidales representan procesos cuya etapa inicial y final demuestran respectivamente el comportamiento de aceleración y desaceleración conforme la conversión alcanza valores intermedios. Los modelos Avrami – Erofeev proporcionan un ejemplo típico de la cinética sigmoidea.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (26)$$

Sestak y Berggren introdujeron un modelo empírico que es capaz de tratar los tres tipos de dependencias de conversión, pueden recomendarse como métodos fiables, dependiendo de la combinación de m, n y p, puede representar varios modelos de reacción diferentes (Šesták & Berggren, 1971). Normalmente se usa en forma truncada (p = 0) en la ecuación (26) a esto se le conoce como modelo extendido de Prout-Tompkins o modelo truncado de Sestak-Berggren es un ejemplo de modelo autocatalítico (ecuación 27).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (27)$$

Para evaluar el triplete cinético se han desarrollado varias formas, la primera es utilizar regresión multilíneal con un modelo de reacción elegido, generalmente se usa el método de Friedman por la sencillez de la ecuación. Otra consideración es utilizar el efecto de compensación que existe entre la energía de activación con el factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius o evaluar métodos más sofisticados para evaluar el triplete cinético (Málek, 1992).

**Capítulo 2. Elaboración de resinas de poliéster, caracterización y evaluación de propiedades térmicas y mecánicas.**

## 2.1 Procedimiento experimental.

En este capítulo se presentan las técnicas los equipos y condiciones de operación utilizadas para evaluar las propiedades térmicas y mecánicas. En la figura 18 se encuentra una representación esquemática de la metodología empleada en este trabajo de investigación.

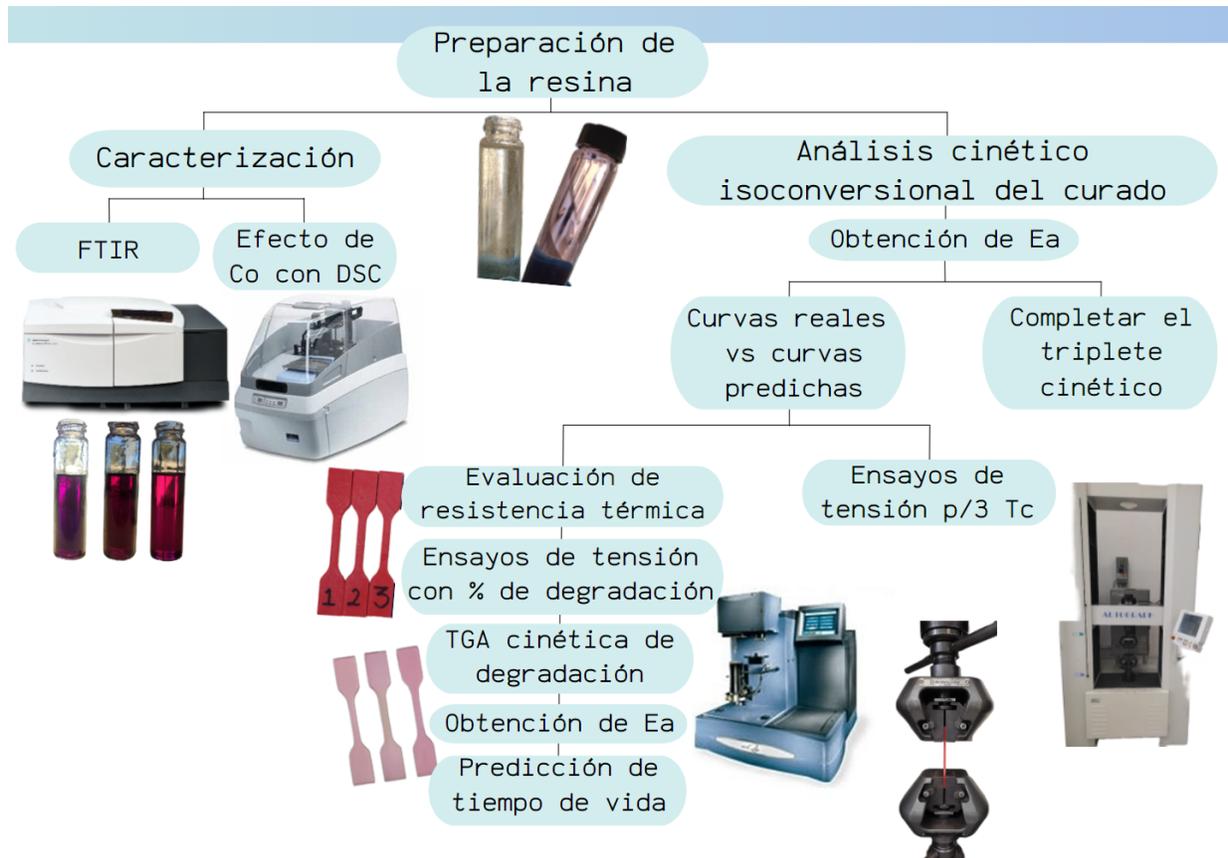


Figura 18. Representación esquemática del procedimiento experimental

## 2.2 Preparación de la resina y caracterización.

Para la elaboración de la resina se utilizó poliéster insaturado M-70 la cual fue disuelta en monómero de estireno de 99.6% de pureza para formar una resina de uso comercial, en proporciones de 25% de monómero de estireno y 75% de resina M-70, en el Anexo A se muestran las fichas técnicas de los reactivos empleados.

Con el fin de evaluar el efecto del Co en la velocidad de reacción. La resina de poliéster insaturada fue promovida mediante la adición de cobalto a diferentes concentraciones (0, 0.1, 0.3, 0.6, 1 y 3%), su polimerización se llevó a cabo mediante la adición de catalizador comercial K-2000, MEKP al 2%.

Para realizar el análisis cinético, la resina se preaceleró con 1% de octoato de cobalto (Carboxilato de cobalto de ácidos sintéticos "C8-C10") y posteriormente se polimeriza a través de la adición de un catalizador comercial K-2000, al 2%.

Con el fin de caracterizar la resina y analizar el proceso reactivo de curado utilizamos la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), en un equipo marca Agilent Technologies en un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  modelo Cary 600.

### **2.3 Evaluación térmica de curado.**

El análisis cinético de curado se realizó por calorimetría diferencial de barrido o DSC por sus siglas en inglés "differential scanning calorimetry" en un equipo Perkin Elmer 8500, se hizo el encapsulado de las muestras empleando charolas estándar y de cierre hermético de aluminio, para todas las muestras hechas por DSC.

La resina se evaluó térmicamente a diferentes porcentajes de octoato de cobalto (0, 0.1, 0.3, 0.6, 1 y 3%) en base a la norma ASTM D3418, 2021, para obtener información sobre el comportamiento térmico de la resina. Se eligió el 1% de octoato de cobalto como acelerador óptimo para 2 % de iniciador MEKP.

La cinética de curado de la resina de poliéster se determinó por DSC, utilizando diferentes corridas dinámicas (2.5, 5, 10, 15 y 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), de 0  $^{\circ}\text{C}$  hasta 200  $^{\circ}\text{C}$ , en atmosfera de nitrógeno. Se obtuvieron los calores totales de reacción para producir las curvas cinéticas, las cuales, permitieron la aplicación de los métodos isoconversionales de Friedman, Starink y Vyazovkin, para obtener la energía de activación, posteriormente se calculó el triplete cinético y se utilizó la energía de activación para predecir las curvas de curado isotérmico a diferentes temperaturas.

Para comparar el curado real con las predicciones, se realizó un programa de temperatura isotérmico a la temperatura de curado que se desea predecir, después se enfría hasta  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  y finalmente hacer un barrido dinámico a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para determinar el calor sin residual, utilizando la ecuación 28, la cual puede calcular el curado real de la resina.

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_{Tot} - \Delta H_{res}}{\Delta H_{Tot}} \quad (28)$$

Donde  $\Delta H_{i,res}$  es el calor residual que queda posterior a la prueba isotérmica y  $\Delta H_R$  es el calor de reacción total, puede tomarse directamente de la curva cinética a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 2.4 Evaluación térmica de degradación.

Para conocer la estabilidad térmica de la resina a las diferentes temperaturas de curado propuestas, se realizó un análisis termogravimétrico, en un TGA- TA instruments Q-500, bajo la norma ASTM E1641-18, en crisoles de aluminio, bajo atmosfera de nitrógeno a 3 temperaturas diferentes de curado. Con el fin de proponer un uso real de la resina, se eligió realizar el estudio cinético a las muestras curadas a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , puesto que fue la temperatura con menor resistencia térmica, para la cual se utilizaron diferentes corridas dinámicas ( $5, 10, 15$  y  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) donde determinamos la energía de activación y una predicción cinética.

#### 2.5 Ensayos de tracción.

Para los materiales plásticos, las pruebas de tensión se basan en la norma ASTM D638 (*ASTM D638-14.Pdf*, n.d.), que tiene su equivalencia con la norma ISO 527, las cuales sirven para medir la resistencia a la deformación del material.

La prueba consiste en producir probetas estandarizadas, las cuales, serán sometidas a una carga uniaxial hasta que la muestra falle. En la figura 19 se muestra una gráfica de esfuerzo vs deformación, en donde los puntos muestran los puntos de medición importantes.

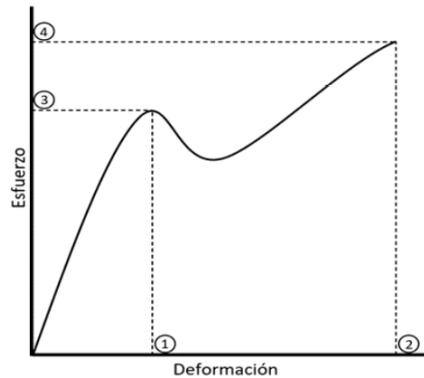


Figura 19. Representación esquemática de una gráfica esfuerzo deformación para polímeros.

En la figura 19, se observa las zonas más importantes a partir de los datos obtenidos en un ensayo de tensión;

1. Alargamiento
2. Alargamiento a la ruptura
3. Esfuerzo de cedencia
4. Esfuerzo a la ruptura

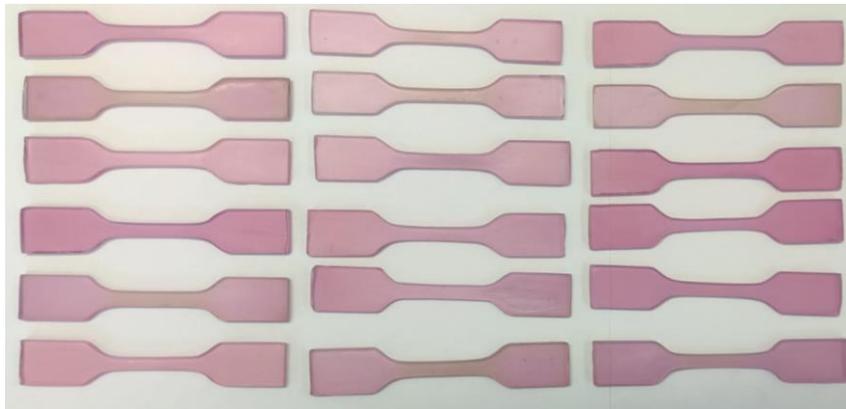
Y la pendiente inicial de la curva se define como el módulo de elasticidad también conocido como módulo de Young:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (29)$$

La región elástica del material se delimita por el esfuerzo de cedencia, teóricamente si el esfuerzo aplicado previo a ese punto es liberado el material vuelve a su punto de partida inicial, pero, si la carga continúa el proceso de deformación es irreversible y el material no regresara a sus dimensiones iniciales. Otro factor importante

es la tenacidad del material, que puede ser descrito como la energía absorbida antes de la ruptura (área bajo la curva de la gráfica esfuerzo deformación).

Previo a realizar ensayos de tensión bajo la norma ASTM D638-14, se realizaron moldes de silicón gris para construcción 781, para esto se imprimieron probetas 3D con PLA en una impresora marca Flashforge modelo Guider IIS. Posteriormente, se moldeo el silicón en agua con jabón líquido, esto se realizó para que el silicón perdiera la capacidad de adhesión y se pudiera dar la forma de las probetas impresas al molde, posteriormente se secó en una estufa Fisher Scientific a 50 °C por 2 horas. Finalmente se extrajo la probeta impresa y se rellenó el molde con el preparado de resina de poliéster insaturado (figura 20). El preparado de resina se recoció a las temperaturas y tiempos que se definieron por la evaluación cinética en una mufla Thermo Scientific, para después evaluarlo mecánicamente.



*Figura 20. Probetas de tensión estandarizadas de resina de poliéster insaturado*

Los ensayos de tensión se hicieron en una máquina universal marca Shimadzu modelo AG-I, con capacidad de 100 kN de acuerdo con la norma ASTM D638-14, bajo las siguientes condiciones: Separación de mordazas de 40 mm y una velocidad de 5 mm/min.

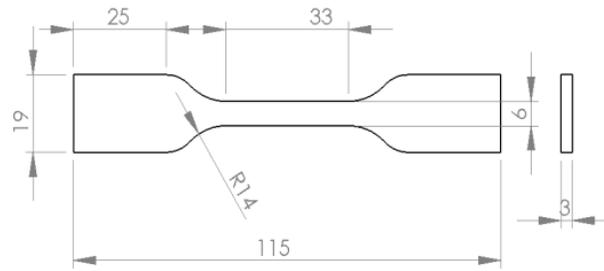


Figura 21. Probetas según la norma ASTM D638-14.

Tabla 2. Características de las probetas de acuerdo a la norma ASTM D 638-14.

| Estándar: ASTM D638-14        |      |
|-------------------------------|------|
| Tipo IV                       | (mm) |
| Ancho sección estrecha (W)    | 6    |
| Longitud sección estrecha (L) | 33   |
| Ancho (WO)                    | 19   |
| Longitud total (LO)           | 115  |
| Longitud calibrada (G)        | 25   |
| Distancia de agarre (D)       | 65   |
| Radio (R)                     | 14   |

### **Capítulo 3. Control de propiedades térmicas y mecánicas en función de la cinética de curado**

### 3.1 Cinética de curado en resinas de poliéster insaturado

#### 3.1.1 Efecto de la concentración de Co

La resinas de poliéster insaturado comercial más utilizadas están diluidas en monómero de estireno entre el 25 y 30 % y se catalizan con hasta 2% de MEKP. El preacelerador de “Co” es muy variado, los fabricantes recomiendan concentraciones entre 0.3 a 6 %. Por ello, previo a realizar un análisis cinético se evaluó el curado de la resina para diferentes concentraciones de octoato de cobalto, en la figura 22, se presentan termogramas dinámicos realizados por DSC desde 0 hasta 200 °C a un calentamiento constante de 10 °C/min para las resinas de poliéster con concentraciones de 0, 0.1, 0.3, 0.6, 1 y 3 % de preacelerador de “Co”. El contenido de diluyente fue del 25 % en la resina y manteniendo constante la cantidad de MEKP al 2 %. Las temperaturas y entalpías de reacción se resumen en la tabla 3.

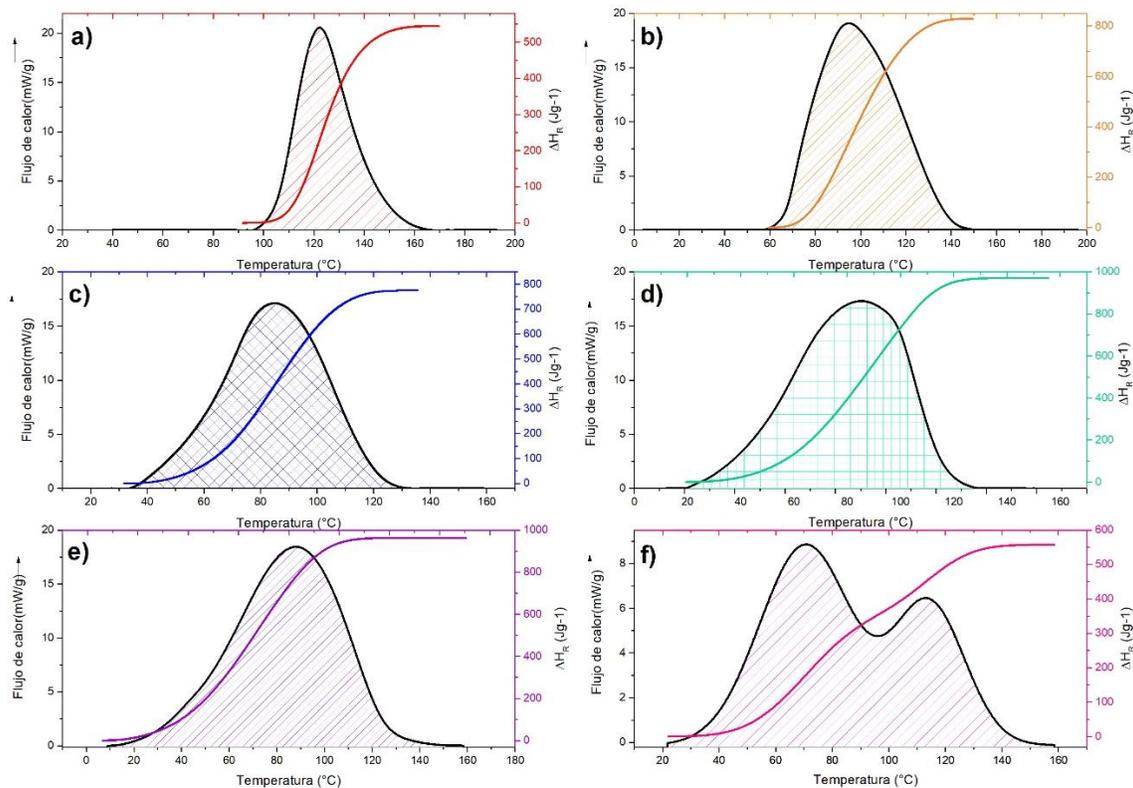


Figura 22. Termogramas a diferentes concentraciones de Co.

Se conoce que la relación entre iniciador y promotor disminuyen el tiempo y la temperatura de reacción (Kuppusamy & Neogi, 2013). Se describe que al agregar octoato de cobalto a la reacción de curado la  $T_{c0}$  y el tiempo de conversión disminuyen (Rodríguez, 1991), como se demuestra en concentraciones de 0.1 y 0.3 % Co, sin embargo, en el presente estudio cuando se agrega una concentración de 0.6 y 1 % Co, el tiempo de curado aumenta y la  $T_{c0}$  sigue disminuyendo, esto puede deberse a la manifestación de una segunda reacción que está en competencia y el material vitrifica muy rápido, porque la reactividad de las cadenas se ve limitada por el efecto de la temperatura.

Tabla 3. Calor de reacción y temperaturas importantes en los curados, a diferentes concentraciones de cobalto.

| Porcentaje de Co | $T_0$ (°C) | $T_f$ (°C) | $T_p$ (°C)  | $\Delta H_R$ (Jg <sup>-1</sup> ) | $t_a$ (min) |
|------------------|------------|------------|-------------|----------------------------------|-------------|
| 0                | 91.6       | 168.6      | 122.2       | 546.8                            | 7.7         |
| 0.1              | 59.4       | 149.7      | 95          | 827.5                            | 9           |
| 0.3              | 32.1       | 138.5      | 85.3        | 763.5                            | 10.6        |
| 0.6              | 19.5       | 155.5      | 90.1        | 969.6                            | 13.5        |
| 1                | 8.9        | 158.4      | 88          | 1027.5                           | 14.9        |
| 3                | 22         | 158.5      | 70.8--112.9 | 548.9                            | 13.6        |

Al sobrepasar una concentración del 1 % Co se produce un segundo pico exotérmico lo que indica que la reacción se lleva a cabo en dos etapas J.M Salla y Ramis, (*Forexhinitiator/Piumtercmbi-*, 1988) ya tenían resultados similares cuando agregaban promotor a la mezcla. Aunque existen varias interpretaciones controvertidas sobre el origen de estos picos exotermicos (Martín et al., 1997) (Yang & Lee, 1987) (Yang & Lee, 1989) (M. Avella, 1985) (Johnson, 1996) (W.D. Cook, 1997).

Es más probable que el primer pico se atribuya a la polimerización iniciada por una descomposición redox del peróxido de metiletilcetona (MEKP) debido a la rápida reacción con el promotor y el segundo a la polimerización iniciada por la descomposición térmica de MEKP a altas temperaturas.

(Diani & Gall, 2006) presentan resultados parecidos a esas concentraciones de acelerador y 1 % de iniciador, sin embargo, hay una ligera desviación en los picos máximos y una considerable disminución en el calor de reacción, en este trabajo se infiere que el aumento del calor de reacción es debido a que en este caso se mantuvo fija la cantidad de MEKP al 2 %. Por lo tanto, el acelerador disminuye la temperatura de curado y el catalizador aumenta el calor de reacción, debido a que aumenta las probabilidades de romper los dobles enlaces provocando la reticulación. Finalmente, las propiedades de la resina las determina la relación entre estireno y poliéster.

(Kuppusamy & Neogi, 2013), ha estudiado la relación entre MEKP y Co en los tiempos de gel y determinaron que a mayor concentración de los componentes los tiempos de gel son más cortos. En este caso el tiempo de reacción se extiende debido que al agregar acelerador de Co disminuimos los tiempos de gel y el tiempo de reacción se alarga puesto que Tg alcanza muy rápido a Tc, la resina vitrifica más rápido desacelerando la reacción en las últimas etapas del curado. Las reacciones de curado de poliéster insaturado han sido ampliamente estudiadas por métodos isotérmicos, (Janković, 2010), descubrieron que un alto tiempo de gelificación frena el proceso de curado, por lo cual, en este caso inferimos que la hipótesis anterior es correcta.

Por lo tanto, para realizar la prueba isoconversional y su posterior análisis mecánico, se decidió tomar la concentración de 1% de cobalto, ya que cura a menor temperatura y en un solo paso de reacción, sin dar lugar a la manifestación de un segundo pico de reacción como la muestra curada con 3% de acelerador de Co.

### **3.1.2 Caracterización de la resina de poliéster con 1 % de Co**

La resina preacelerada se caracterizó a través de los grupos funcionales por infrarrojo (ver figura 23). Las señales relacionadas con los grupos éster están presentes (1722, 1370, 970  $\text{cm}^{-1}$ ), los números de onda de 697 y 1451  $\text{cm}^{-1}$  están asociados a los enlaces C-H en los grupos aromáticos, en 1114 y 1068  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas correspondientes al estiramiento C-O, de la misma manera las bandas correspondientes

al estiramiento de carbonilo C=O están en  $1722\text{ cm}^{-1}$ , los grupos alifáticos se ven identificados en las bandas  $1451$ ,  $2868$  y  $2985\text{ cm}^{-1}$ .

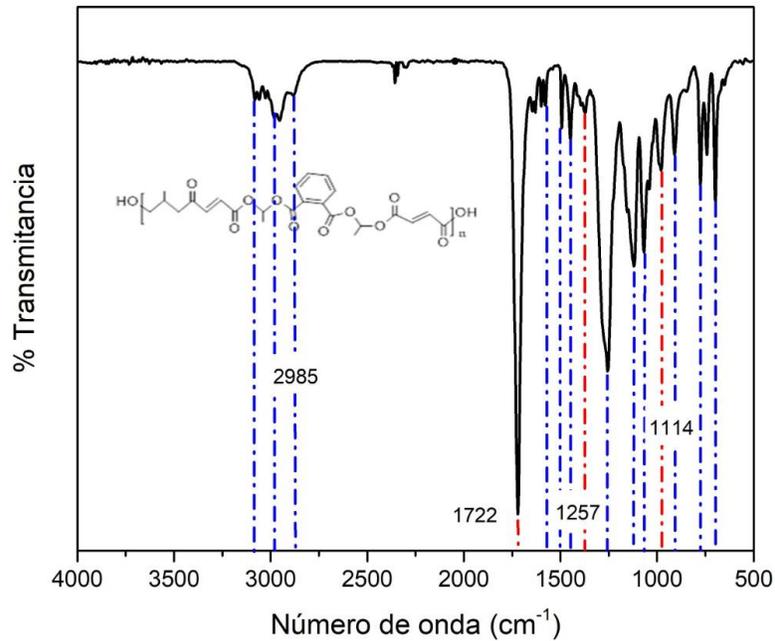


Figura 23. Espectro infrarrojo para la caracterización de la resina de poliéster líquida.

Tabla 4. Principales frecuencias de la resina.

| No. De Onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Asignación                          |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| 2985                             | Estiramiento asimétrico de metilo   |
| 2868                             | Estiramiento asimétrico de metileno |
| 1722                             | Estiramiento de carbonilo           |
| 1451                             | Estiramiento C-H                    |
| 1257                             | Flexión C-H                         |
| 1114                             | Estiramiento C-O                    |
| 1068                             | Estiramiento C-O                    |
| 697                              | Flexión de C-H                      |

### 3.1.3 Obtención de curvas de velocidad

En la Figura 24 (a), están presentados los resultados por DSC de las mediciones dinámicas para una resina con 1 % Co a diferentes calentamientos  $\beta$  (2.5, 5, 10, 15, 20 °C/min). La figura 24 (b) muestra las curvas resultantes de conversión. En la tabla 5 encontramos las temperaturas de inicio y fin de la reacción, los picos máximos para cada velocidad y los calores de reacción para todas las curvas exotérmicas.

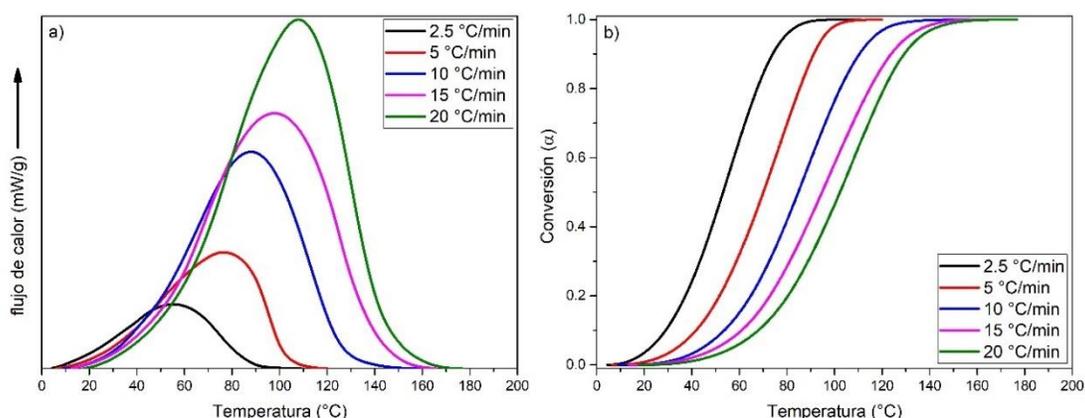


Figura 24. a) Curvas de reacción de curado para los 5 calentamientos obtenidas por DSC, b) curvas cinéticas de conversión.

Tabla 5. Temperaturas de reacción para datos DSC dinámicos reacción de curado.

| Calentamiento $\beta$ (°C/min) | $T_o$ (°C) | $T_f$ (°C) | $T_p$ (°C) | $\Delta H_R$ (Jg <sup>-1</sup> ) | $t_a$ (min) |
|--------------------------------|------------|------------|------------|----------------------------------|-------------|
| 2.5                            | 4.125      | 111.11     | 55.287     | 248.74615                        | 42.8        |
| 5                              | 6.062      | 118.24     | 76.32      | 487.8181                         | 22.66       |
| 10                             | 8.933      | 158.24     | 87.925     | 1027.50866                       | 14.94       |
| 15                             | 11.004     | 165.55     | 95.17      | 1345.66508                       | 10.1        |
| 20                             | 18.02      | 176.40     | 107.891    | 1763.83729                       | 7.9         |

Como puede verse en la Tabla 5 la cantidad de calor generado por una reacción de curado es dependiente del calentamiento. Por lo tanto, cuando se usa una velocidad de calentamiento baja la señal calorimétrica  $(dH/dt)_T$  es pequeña pero el tiempo de

curado es grande. De forma contraria ocurre a una velocidad de calentamiento alta en donde el calor de reacción  $\Delta H_R$  se libera en un corto período de tiempo. Por lo tanto, el área de la señal calorimétrica, es decir, la integral es muy grande. A partir de dichas áreas, se determinó el grado de conversión en función de la temperatura como sugiere (Khoun et al., 2010), con la 4.

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_{t_0}^{t_f} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{Tot}} \quad (4)$$

A partir de las curvas cinéticas, se calculó la energía de activación respecto a la conversión como veremos en la siguiente sección.

Cabe resaltar, que los resultados de los datos dinámicos no consideran el fenómeno de vitrificación estructural debido a que el calor obtenido dinámicamente se evalúa como el calor total de reacción, por lo que siempre se alcanza una conversión del 100 %.

### 3.1.4 Determinación de la energía de activación

El principio isoconversional se basan en calcular la energía de activación, lo que ha generado distintos modelos para su determinación, cuando se utilizan métodos isoconversionales para describir el proceso de curado de termoestables y para determinar tripletes cinéticos, se debe considerar que estos deben aplicarse de manera consistente ya que los parámetros calculados de los métodos integrales y diferenciales no son intercambiables.

El método de Friedman es potencialmente preciso, sin embargo, la susceptibilidad al ruido experimental hace necesaria la comparación con algún otro método. (Farjas & Roura, 2011) han estudiado la precisión de varios modelos y realizan una comparación entre ellos, determinando que métodos antiguos como el de Flynn-Wall-Ozawa podían tener un error al obtener la energía de activación de hasta el 15 %, métodos como el de

Kissinger-Akahira-Sinouse tienen al menos un 2 % de error, por lo que métodos modernos como el de Ortega, Li-Tang y Vyazovkin han mejorado la precisión con errores de solo 0.02 %. Aunque (Fernandez et al., 2005) muestra que el enfoque de Friedman y el método modificado de Vyazovkin conducen a resultados comparables. Por lo tanto, se decidió comparar los dos métodos anteriores con el modelo integral más preciso.

La determinación de la energía de activación se llevó a cabo mediante los métodos de Friedman, Starink y Vyazovkin. Con las 5 corridas se obtiene una pendiente para cada  $\alpha$  constante, desde 0.05 hasta 0.95 en intervalos de  $\alpha=0.05$  (ecuación 10). Como se estudió en el capítulo 1, el método diferencial de Friedman evalúa la relación entre  $d\alpha/dt$  vs  $1/T$ , a partir de la pendiente se puede determinar la energía de activación, ver figura 25-(a).

$$\ln \left( \beta \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,j} = \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,j} = \ln[A_{\alpha} * f(\alpha)] - \frac{E}{RT_{\alpha,j}} \quad (10)$$

El método de Starink relaciona el  $\ln \frac{\beta}{T_{\alpha,i}^{1.92}}$  vs  $1/T$  donde se calcula la energía de activación a partir de la pendiente, similar al método de Friedman, figura 25-(b).

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha,i}^{1.92}} = \text{const} - 1.0008 \left( \frac{E}{RT} \right) \quad (30)$$

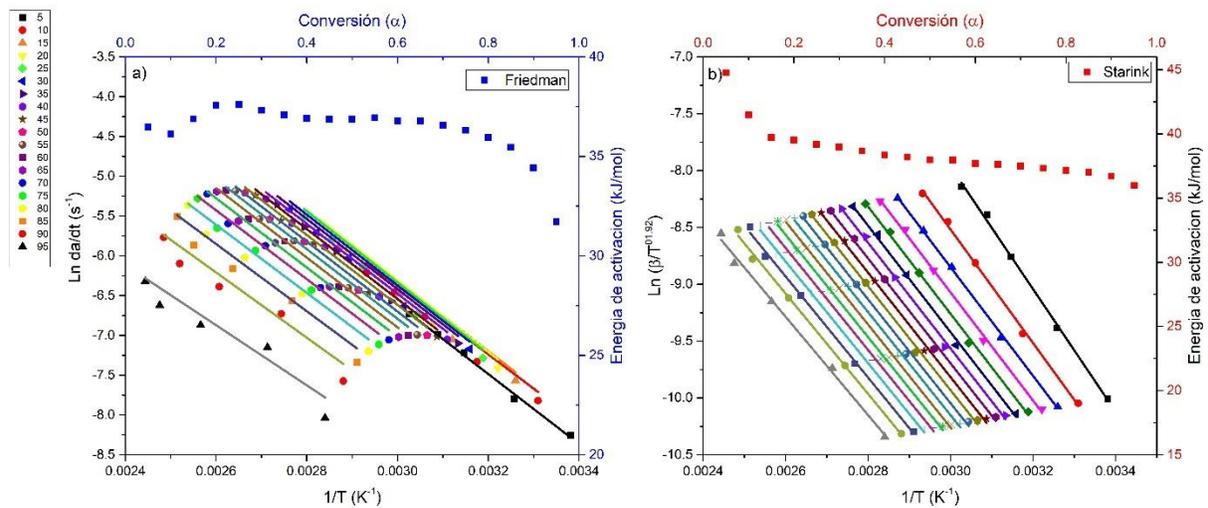


Figura 25. Ajuste del cálculo de la energía de activación vs la conversión mediante; a) Método de Friedman, b) método de Starink

A diferencia de los dos métodos anteriores el método de Vyazovkin hace uso de la integral numérica en intervalos de  $T_{\alpha-\Delta\alpha}$ , y un algoritmo de minimización de la energía de activación, para este caso, se probaron energías de activación aproximadas con los dos métodos anteriores en un intervalo de  $\pm 10$  kJ/mol para cada paso de conversión donde la función resulta en un mínimo y se evaluó para cada conversión entre 0.05 y 0.95.

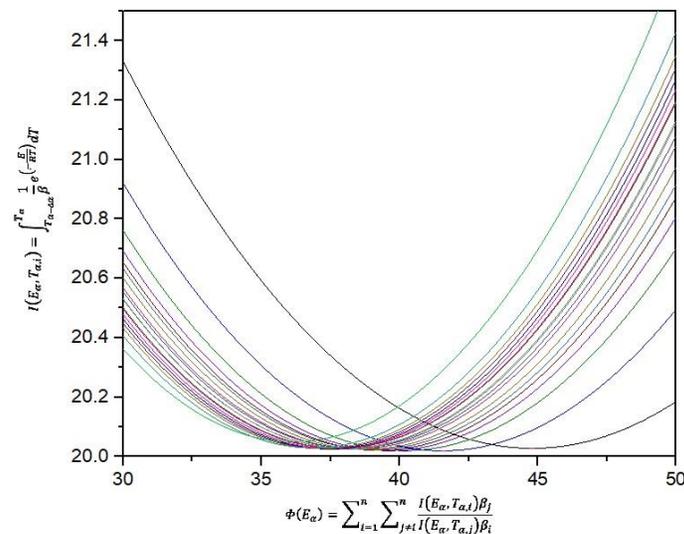


Figura 26. Método de Vyazovkin

En la figura 27 se presenta el gráfico de  $E$  vs  $\alpha$  donde se observa que la energía toma un valor máximo al inicio de la reacción, después disminuye ligeramente y a continuación se mantiene prácticamente constante entre el 25 y 80 % de  $\alpha$ , lo que sugiere que solo un mecanismo gobierna la reacción. Este comportamiento suele ser atribuido a un efecto autocatalítico del proceso de curado y finalmente posterior a un 80 % de  $\alpha$ , la energía de activación presenta una tendencia a disminuir.

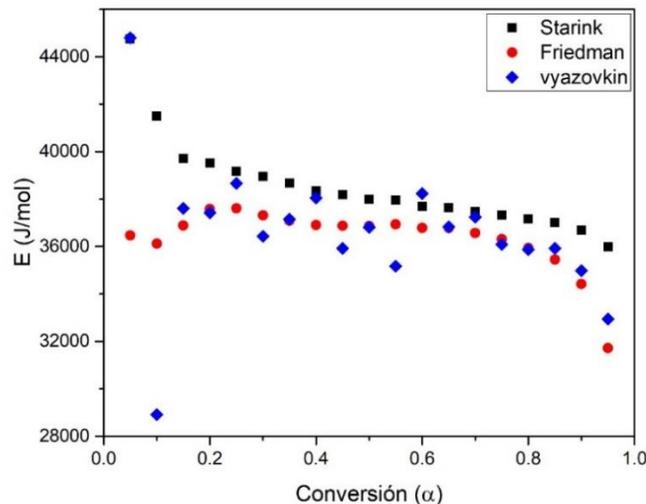


Figura 27. Energías de activación obtenidas por los 3 métodos de isoconversión propuestos.

Se ha investigado el curado de otras resinas como de poliuretano o epoxi, para un poliuretano modificado la energía de activación tiende a aumentar puesto que la reacción pasa de control químico a un proceso de difusión (Stanko & Stommel, 2018). En el caso de las resinas de poliéster baja, ya que la temperatura une los radicales libres dejados durante control químico y terminan de reaccionar por difusión.

Se resume que hasta un 80 % de la reacción de curado se realiza con ayuda de la descomposición del iniciador, este se activa por reacciones bimoleculares con el cobalto, al aumentar en la descomposición de los peróxidos en radicales libres altamente reactivos, que a su vez reaccionan con las moléculas de estireno para producir enlaces entrecruzados, esto baja los tiempos de gelificación y el material vitrifica más rápido, por

este motivo la reacción desacelera, debido al efecto de vitrificación. Se infiere que es el motivo principal en los altos puntos de gel mencionados por Yang y Lee. Este efecto puede suplir el aumento de la viscosidad durante la gelificación a conversiones elevadas, que también provoca la disminución de la velocidad de reacción (Barton, 1985).

Químicamente la presencia del cobalto hace que la reacción de curado cambie de la descomposición térmica del peróxido a la descomposición redox. Cuando el retículo se consume por completo quedan cadenas libres que solo pueden ser reticuladas térmicamente.

### 3.1.5 Predicción del comportamiento de reacción de curado

Mediante la aplicación de los métodos isoconversionales realizamos una predicción con la ecuación 23 para una curva cinética de 80 °C, mediante DSC se curó la resina a una temperatura de 80 °C, durante 15 min, posteriormente se bajó la temperatura a 0 °C y se realizó un barrido dinámico a 10 °C/min para observar si la resina estaba completamente curada, el resultado arrojó una  $T_g$  de 115.4 °C, prácticamente sin calor residual, lo que indica el 100 % de  $\alpha$  (Anexo B). En la figura 28 se observa el ciclo térmico descrito.

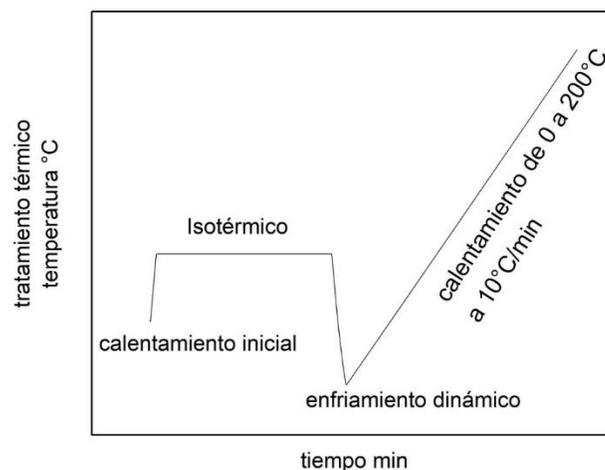


Figura 28. Ciclo térmico para la evaluación isotérmica de la resina.

Realizamos predicciones cinéticas con los 3 métodos y proporcionan una buena aproximación a la curva real, como se mencionó anteriormente en el capítulo 1, distintos investigadores han tenido excelentes resultados en el cálculo predictivo.

$$t_{\alpha} = \frac{\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_{\alpha}} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT}{\beta e^{\left(\frac{-E}{RT_{iso}}\right)}} \quad (23)$$

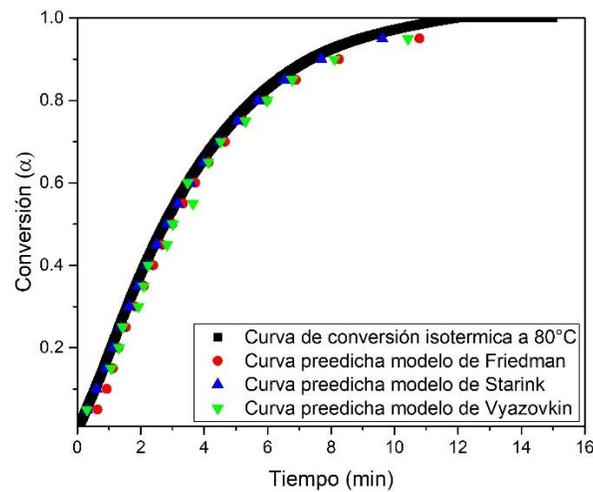


Figura 29. Curado isotérmico a 80°C, se puede notar que las predicciones se encuentran muy cerca de la línea isotérmica.

Por otra parte, se realizaron una serie de corridas isotérmicas experimentales a 25 y 50 °C (Anexo C), el ciclo térmico consta en un barrido isotérmico a diferentes tiempos de conversión, variamos  $\Delta\alpha = 0.2$  y el segundo un ciclo dinámico a 10 °C/min, si el curado no está completo, se manifiesta calor residual y la reacción se completa bajo el segundo análisis,  $\Delta H_{i,res}$ , la curva de reacción total es el curado dinámico realizado a 10 °C/min. La ecuación 28 relaciona ambos calores obtenidos para obtener una conversión real de la resina.

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_T - \Delta H_{res}}{\Delta H_{Tot}} \quad (28)$$

Los puntos experimentales se ajustan bien a las curvas predichas dadas por la ecuación 23, se observa que ambas temperaturas no llegan a su curado total, debido a que se manifiesta la vitrificación estructural en el sistema, a la temperatura más alta se nota como aumenta la conversión muy rápidamente y se comienza a frenar lo que indica un fenómeno de desaceleración, por lo tanto, la reacción es autocatalítica.

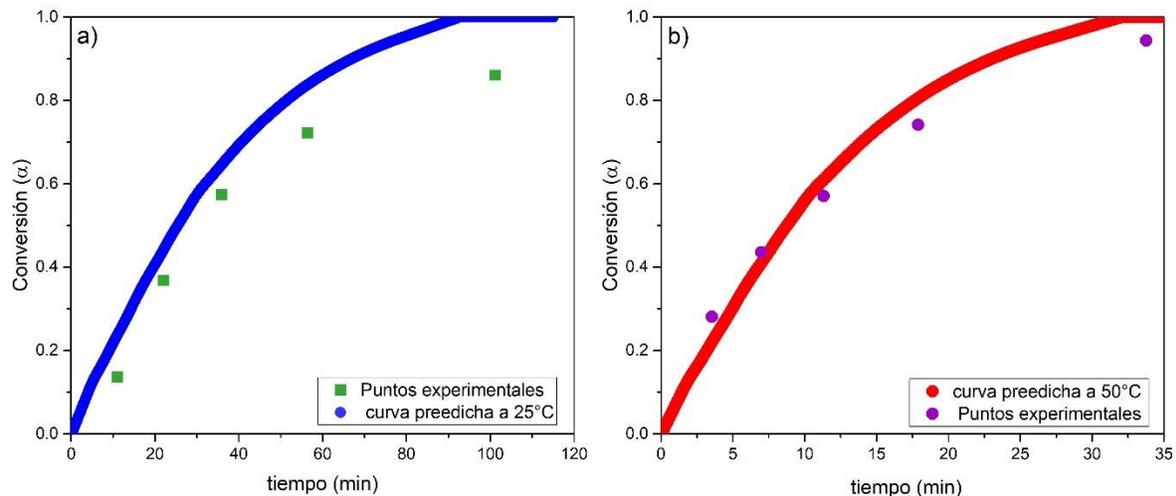


Figura 30. Análisis de curado isotérmico vs predicción cinética, se muestran los puntos experimentales determinados en los curados isotérmicos.

(Ramis & Salla, 1997) realizó un estudio en una resina de poliéster insaturado sin uso de Co e identificó la relación entre  $T_g$  y  $T_c$ , así como las conversiones máximas a la que la resina llega a un  $T_c$  dada. Determinó que, a temperaturas de curado bajas como 30 °C la conversión apenas supera el 60 %. Solo a partir de 70 °C, la resina puede llegar a un 90 % de conversión, además obtuvo las temperaturas de transición vítrea para cada paso de conversión a una temperatura dada, en donde para un 60 % de conversión la  $T_g$  estará por encima de la temperatura ambiente. Se puede notar que a 25°C se da el 80% de la conversión y posteriormente la reacción se inhibe debido al fenómeno de vitrificación, por otro lado, con una temperatura de curado de 50 °C se alcanza el grado de conversión de 90 %.

En el presente estudio, la  $T_g$  no pudo ser encontrada y las conversiones que se detectaron fueron más altas. Ambos fenómenos son atribuidos al acelerador de cobalto, ya que las curvas calorimétricas solapan la  $T_g$  debido a la disminución de la temperatura de curado, pero el efecto de gelificación y vitrificación se mantienen frenando la reacción por lo que la resina ya no puede curar por completo.

Se realizó un espectro de Infrarrojo a temperatura ambiente para monitorear la reacción de curado conforme la reacción avanza, figura 31. En donde podemos observar que se mantienen las bandas características del poliéster debido a que la reacción de curado no implica un aumento del grupo C=O ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) de la misma manera las bandas correspondientes al estiramiento C-O ( $1257$  y  $1114\text{ cm}^{-1}$ ).

Solo los estiramientos C-H ( $2985$  y  $2868\text{ cm}^{-1}$ ) incrementan durante toda la reacción debido esencialmente a la mayor movilidad relativa de los enlaces C=C de estireno a poliéster que al romperse reticulan a través de los grupos metilo. Los grupos OH van en aumento por la liberación de agua durante la condensación. (Huang & Wen, 1994).

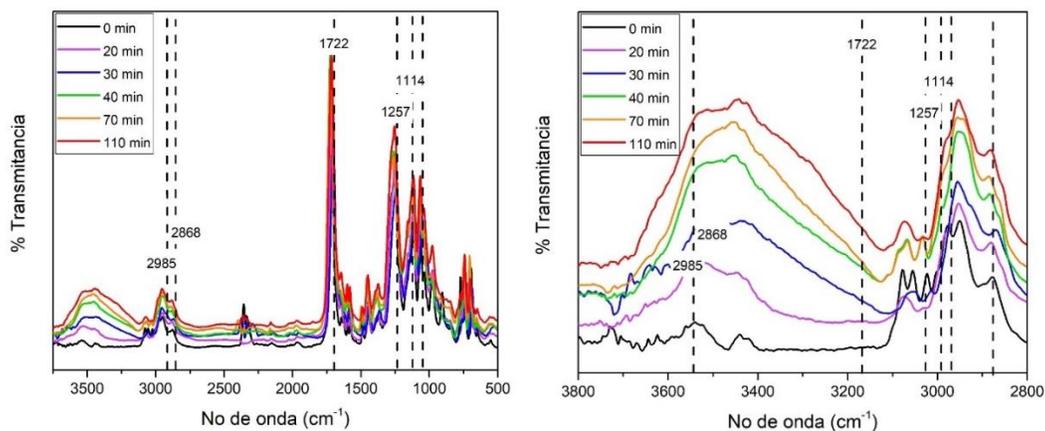


Figura 31. Espectro infrarrojo de la reacción de curado obtenido a temperatura ambiente, los tiempos de curado fueron determinados por la predicción a  $25^{\circ}\text{C}$ .

### 3.1.6 Evaluación del triplete cinético

Anteriormente se mencionó que con el uso de métodos isoconversionales no se requiere de un modelo de reacción para predecir comportamientos, sin embargo, esto no quiere decir que la reacción no tenga una expresión que describa  $f(\alpha)$ , por lo que es importante recordar que el proceso reactivo nos dice cómo avanza la reacción.

La energía de activación y los curados isotérmicos muestran que se presenta una reacción de desaceleración, podemos inferir que el poliéster insaturado posee un mecanismo autocatalítico de desaceleración, algunos investigadores también sugieren este mismo mecanismo (Janković, 2010), (Martin, 2007). De manera general se ha demostrado que para las reacciones de curado y degradación, la selección del modelo modificado de Sestak-Berggren también llamado Prout-Tompkins suele ser la mejor opción (Criado et al., 1990), (Šesták & Berggren, 1971), (Pérez-Maqueda et al., 2006).

Así que, se determinaron el resto de los parámetros cinéticos por regresión lineal con el método matricial utilizando el modelo de Friedman, en la tabla 6 se muestran los resultados de las energías de activación obtenidas donde se evidencia que la reacción tiende a ser de primer orden,  $m$  y  $n$  resultaron de 0.56 y 1.67 respectivamente, el factor de frecuencia resulta en  $8.21 \text{ s}^{-1}$ , completando el triplete cinético.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 3.68 \times 10^3 \text{ s}^{-1} e^{-\left(\frac{36345.7 \text{ J}}{RT}\right)} * (1 - \alpha)^{1.67} (\alpha)^{.56} \quad (31)$$

Es interesante comentar que (Martín et al., 1997), (Janković, 2010), entre otros autores, determinan que la reacción de curado es de primer orden independientemente del acelerador o el iniciador, lo que indica que el proceso reactivo es controlado por la cantidad de estireno en la mezcla, y además sus propiedades finales también depende de dicha proporción.

Tabla 6. Determinación del triplete cinético en la reacción de curado, mediante el método de Friedman, y energías de activación relacionadas con los tres métodos.

| CONVERSIÓN           | FRIEDMAN           |      | STARINK            |      | VYAZOVKIN          |
|----------------------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|
|                      | Ea (kJ/mol)        | R2   | Ea (kJ/mol)        | R2   | Ea (kJ/mol)        |
| 0.05                 | 36.46              | 0.99 | 44.75              | 0.99 | 44.8               |
| 0.1                  | 36.11              | 0.99 | 41.49              | 0.99 | 41.56              |
| 0.15                 | 36.88              | 0.99 | 39.70              | 0.99 | 40.204             |
| 0.2                  | 37.57              | 0.99 | 39.51              | 0.99 | 39.604             |
| 0.25                 | 37.60              | 0.99 | 39.16              | 0.99 | 39.26              |
| 0.3                  | 37.31              | 0.99 | 38.95              | 0.99 | 39.054             |
| 0.35                 | 37.08              | 0.99 | 38.66              | 0.99 | 38.77              |
| 0.4                  | 36.90              | 0.99 | 38.33              | 0.99 | 38.446             |
| 0.45                 | 36.87              | 0.99 | 38.18              | 0.99 | 38.298             |
| 0.5                  | 36.85              | 0.99 | 37.98              | 0.99 | 38.104             |
| 0.55                 | 36.93              | 0.99 | 37.94              | 0.99 | 38.068             |
| 0.6                  | 36.77              | 0.99 | 37.68              | 0.99 | 37.806             |
| 0.65                 | 36.77              | 0.99 | 37.64              | 0.99 | 37.77              |
| 0.7                  | 36.56              | 0.99 | 37.46              | 0.99 | 37.602             |
| 0.75                 | 36.31              | 0.98 | 37.32              | 0.99 | 37.466             |
| 0.8                  | 35.94              | 0.98 | 37.16              | 0.99 | 37.308             |
| 0.85                 | 35.44              | 0.97 | 36.99              | 0.99 | 37.144             |
| 0.9                  | 34.41              | 0.95 | 36.69              | 0.99 | 36.854             |
| 0.95                 | 31.71              | 0.91 | 35.97              | 0.99 | 36.146             |
| PROMEDIO             | <b>36.34567791</b> |      | <b>38.50969557</b> |      | <b>38.64547368</b> |
| PARÁMETROS CINÉTICOS |                    |      |                    |      |                    |
| Ln A                 |                    | 8.21 |                    |      |                    |
| m                    |                    | 0.56 |                    |      |                    |
| n                    |                    | 1.67 |                    |      |                    |

La figura 32, muestra un gráfico del modelo de reacción vs la conversión, se puede denotar como la reacción acelera a muy alta velocidad por el control de los reactivos, pero a medida que la conversión pasa el 30 % aproximadamente comienza a decaer.

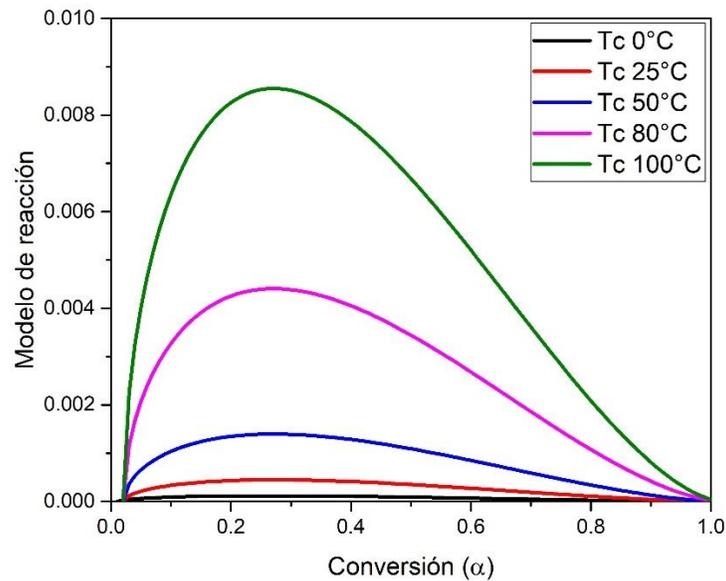


figura 32. Comparación del modelo de reacción vs conversión a diferentes temperaturas de curado.

### 3.2 Evaluación de la resistencia térmica y mecánica en función de la temperatura de curado

Como se estudió en el apartado anterior, el grado de curado de una resina está controlado por la temperatura de curado debido al efecto de vitrificación estructural. Por lo cual las propiedades mecánicas y térmicas están directamente asociadas a la temperatura de curado dada, por lo que en este apartado se analiza las propiedades que el material alcanza bajo distintas condiciones de temperatura.

#### 3.2.1 Ensayos de tracción posterior al curado de las resinas

Los ensayos de resistencia mecánica en las resinas de poliéster son muy atractivos para conocer las propiedades mecánicas, debido a que este tipo de resinas pueden llegar a ser comparables con algunos metales.

Algunos trabajos realizan una exploración en resinas de poliéster a diferentes porcentajes de fibras y a diferentes disposiciones (Lamego, 2000),(EL-Wazery et al., 2017), que llegan a obtener de 20 o más de 80 MPa cuando el porcentaje de fibra aumenta, pero en este estudio se realizó una exploración de la resistencia en función de la temperatura de curado (figura 33). Demostrando que se pueden obtener resultados similares al aumentar la temperatura de curado.

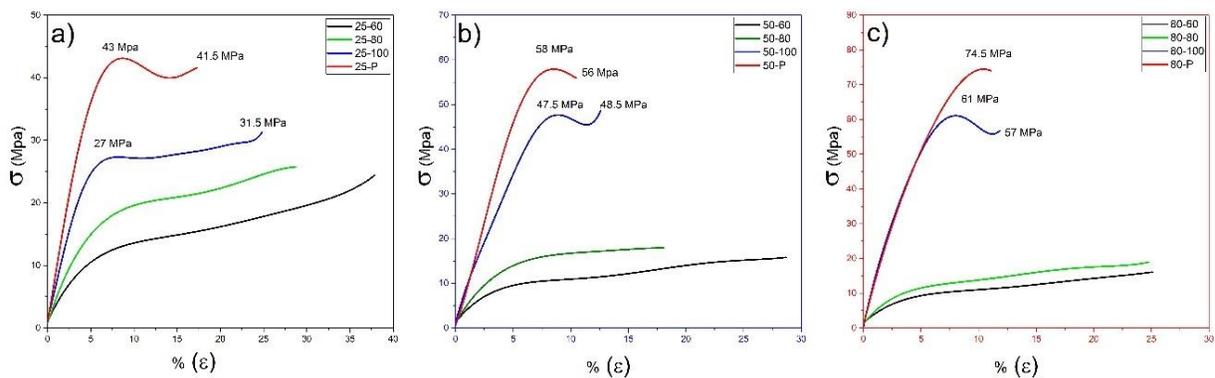


Figura 33. Gráficos de tensión para 3 temperaturas diferentes de curado, a) curado a 25°C, b) curado a 50°C, C) curado a 80°C.

Mediante el uso de la predicción cinética se determinaron porcentajes de curado de 60, 80 y 100%, además de un post curado para obtener la máxima capacidad de curado bajo esas condiciones de temperatura, por lo tanto, no se considera la conversión real, y el efecto de vitrificación; de esta manera podemos evaluar la resistencia a la tensión en función de la temperatura de curado.

Se puede observar (ver figura 33) que las curvas en intervalos de 60 y 80 % de curado las probetas no poseen resistencia alguna, se puede decir que la reticulación del polímero aun no es lo suficientemente fuerte, por lo que se observa una curva parecida a un elastómero, quedando sin la capacidad de recuperar su forma original, en el anexo D se presenta el grafico donde existe un aumento abrupto de la resistencia a la tracción entre las probetas que se curan por encima del 80 % predicho.

Por esta situación las probetas que no están completamente curadas se descartan del análisis mecánico (figura 34).

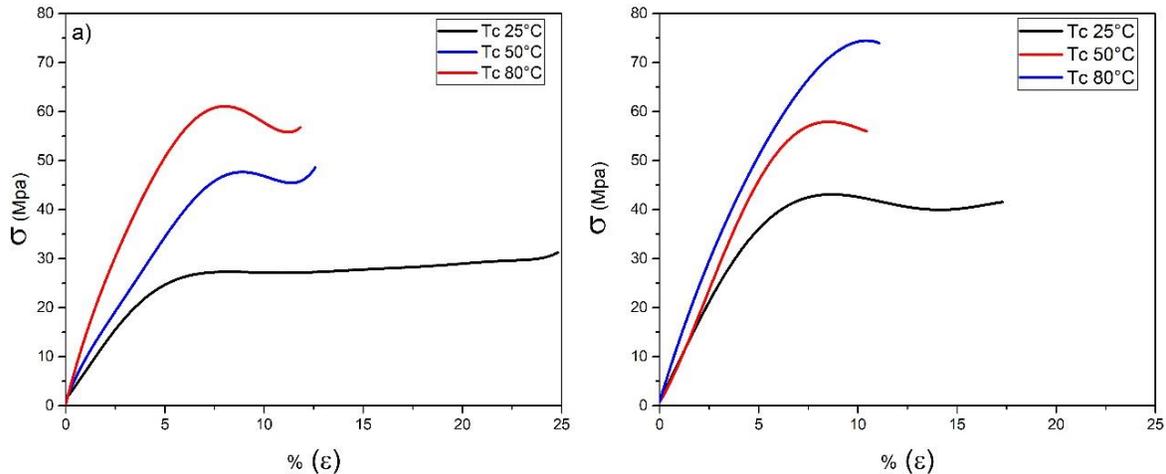


Figura 34. Ensayos de tensión para las probetas evaluadas en; a) 100% de curado y b) post curadas.

Por el contrario, a un 100 % de curado y el post curado, es evidente un aumento en las propiedades mecánicas a cualquier temperatura, los resultados demuestran que a mayor temperatura de curado aumenta la resistencia a la tensión, pero sacrificando elongación, es decir a mayor resistencia menor tenacidad.

Cuando se obtiene un curado del 100 % a 25 °C se presentan propiedades mecánicas bajas, aun así, no tiene sentido la evaluación de esta curva puesto que la misma temperatura ambiente terminara por envejecer la resina (terminara de reticular por efecto de la temperatura). Para la resina post curada la resistencia a la tensión es óptima para materiales de refuerzo ya que poseen una buena relación entre la resistencia, tenacidad y la deformación. Aunque la resistencia sea baja en comparación a otras temperaturas de curado el material de refuerzo puede aumentar la resistencia.

Por otra parte, a temperaturas más altas con un curado al 100 % la resistencia mecánica aumenta, sin embargo, el material pierde tenacidad, (figura 34).

Las resinas post curadas a temperaturas más altas aumentan su resistencia a la tensión, pero el material tiende a fragilizarse, debido a que el curado es cercano al 100 % y se encuentra en un estado completamente vítreo, porque las cadenas tienden a ser más rígidas por lo que pierden su tenacidad y aumenta la fragilidad.

Tabla 7. Resultados determinados en las pruebas mecánicas de tensión para las resinas curadas a diferentes temperaturas.

| Probeta | Conversión<br>% $\alpha$ | T <sub>c</sub> | Esfuerzo de cedencia |                | Punto de ruptura |                |
|---------|--------------------------|----------------|----------------------|----------------|------------------|----------------|
|         |                          |                | % $\epsilon$         | $\sigma$ (MPa) | % $\epsilon$     | $\sigma$ (MPa) |
| 1       | 60%                      | 25°C           | 8.15                 | 13.16          | 37.83            | 24.66          |
| 2       | 80%                      |                | 9.86                 | 19.40          | 28.87            | 25.76          |
| 3       | 100%                     |                | 7.29                 | 27.09          | 24.82            | 31.50          |
| 4       | Post-curado              |                | 8.18                 | 43.00          | 17.24            | 41.50          |
| 5       | 60%                      | 50°C           | 9.80                 | 5.51           | 15.80            | 28.70          |
| 6       | 80%                      |                | 6.6                  | 15.39          | 18.07            | 17.90          |
| 7       | 100%                     |                | 8.54                 | 47.50          | 12.57            | 48.57          |
| 8       | Post-curado              |                | 8.47                 | 58.00          | 10.44            | 56.00          |
| 9       | 60%                      | 80°C           | 8.91                 | 4.44           | 25.08            | 16.08          |
| 10      | 80%                      |                | 4.51                 | 11.10          | 24.77            | 18.93          |
| 11      | 100%                     |                | 7.76                 | 61.00          | 11.82            | 57.00          |
| 12      | Post-curado              |                | 10.30                | 74.50          | 11.06            | 74.00          |

### 3.2.2 Efecto de la T<sub>c</sub> en degradación térmica

El análisis termogravimétrico proporciona información sobre la estabilidad térmica y las reacciones que tienen lugar. La figura 34 muestra el análisis termogravimétrico del poliéster curado a 25, 50 y 80°C.

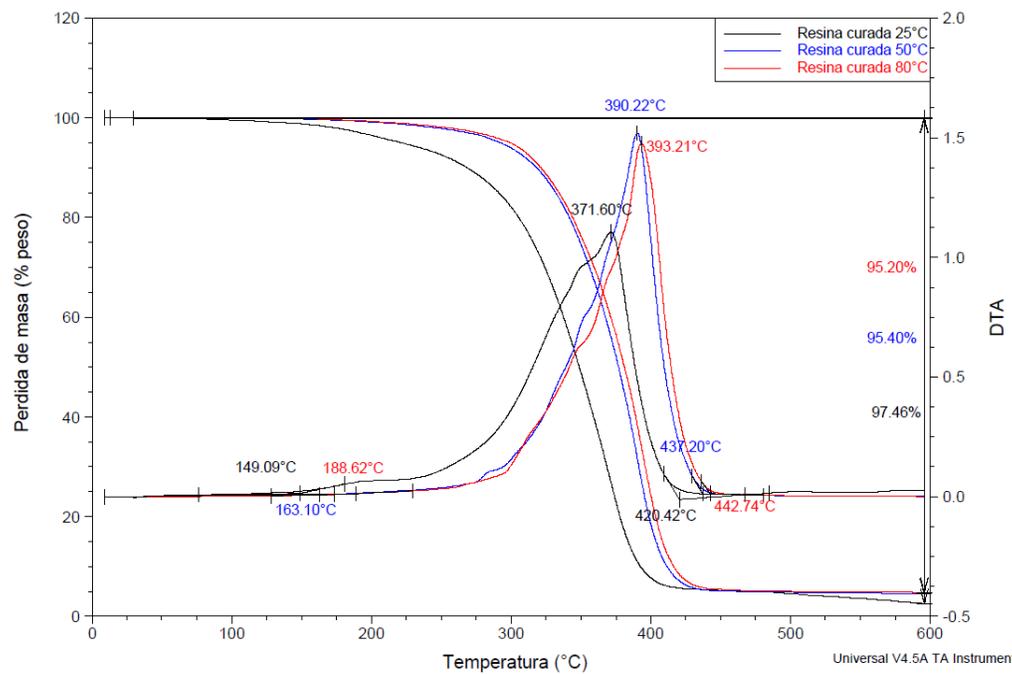


Figura 35. Termogramas para evaluar la descomposición de la resina curada a 3 temperaturas diferentes.

Los termogramas sugieren que la pérdida de masa se lleva a cabo en un solo paso, sin embargo, las curvas de DTG muestra que existen más grupos de transformaciones químicas en la misma curva de TGA. En el caso de la curva curada a 25 °C, tiene una transformación más entre 180 y 200 °C, una ligera caída atribuida a la pérdida de agua por la desvitrificación del material, lo que quiere decir, que termina de curar al mismo tiempo que degrada el material. Es importante observar que, para una temperatura de curado menor, el material simplemente tiene menos resistencia térmica. La resistencia térmica aumenta en función del curado de la resina, debido a que el material está completamente reticulado y solo pierde peso por descomposición de las cadenas.

Tabla 8. Porcentajes de masa perdida en la degradación térmica de las resinas

| T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>o</sub> (°C) | T <sub>p</sub> (°C) | T <sub>f</sub> (°C) | % Pérdida de masa |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| 25                  | 149.09              | 361.70              | 420.42              | 97.46             |
| 50                  | 163.10              | 390.22              | 437.20              | 95.40             |
| 80                  | 188.62              | 393.21              | 442.74              | 95.20             |

Se realizó un espectro infrarrojo para monitorear la reacción de degradación, y de manera general se observó una disminución de todas las bandas, los picos característicos de los grupos de poliéster, como el estiramiento carbonilo C=O ( $1723\text{ cm}^{-1}$ ) y estiramiento C-O ( $1254$  y  $1063\text{ cm}^{-1}$ ) fueron observados durante toda la reacción indicando que los ftalatos se manifiestan a través del tratamiento térmico. La prueba no ofrece mucha información del mecanismo de descomposición. Otros trabajos como (Zhao et al., 2010) estudiaron la descomposición del poliéster por infrarrojo y determinan la desaparición de las mismas bandas y sugieren complementar con otras técnicas de caracterización.

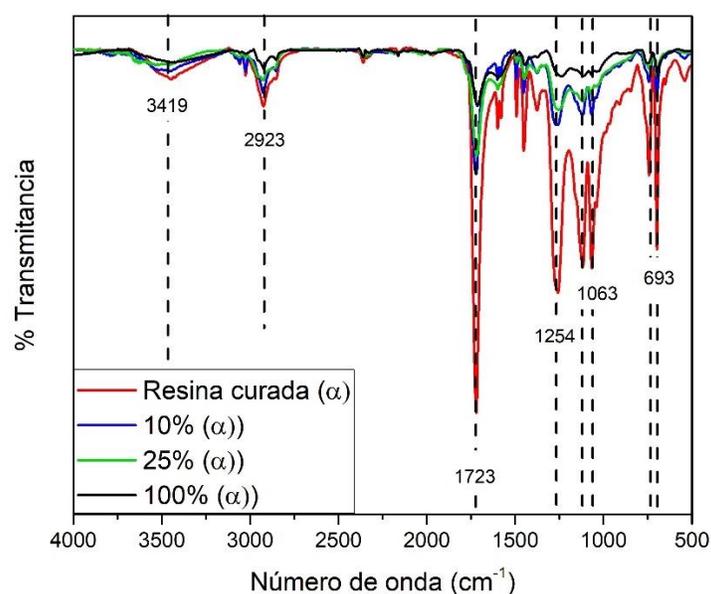


Figura 36. Espectros infrarrojos de la resina a diferentes porcentajes de descomposición, por FTIR.

Tabla 9. Principales frecuencias de la resina de poliéster

| No. De Onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Asignación                            |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| 2923                             | Estiramiento asimétrico de metilo     |
| 2838                             | Estiramiento asimétrico de metileno   |
| 1723                             | Estiramiento de carbonilo             |
| 1254                             | Flexión C-H                           |
| 1254                             | Estiramiento C-O                      |
| 1063                             | Estiramiento C-O                      |
| 693                              | Flexión C-H fuera del plano aromático |

### 3.3.3 Ensayos de tracción a probetas degradadas térmicamente

Mediante las curvas de degradación elegimos diferentes porcentajes de pérdida de masa (1, 5, 10, 20 %) con el fin de determinar la pérdida de las propiedades mecánicas del material cuando se degrada.

Se determinó que cuando el polímero se degrada 1%, todas las resinas alcanzan un punto de esfuerzo máximo, dado que se alcanza la  $T_{g\infty}$  del sistema y el material retícula por completo, como se muestra en las curvas de tensión de la figura 36. Podemos afirmar que el tratamiento térmico cuando se llega al 1% de degradación, desvitrificara el sistema y aumentará su resistencia mecánica independientemente de la temperatura de curado que haya tenido anteriormente.

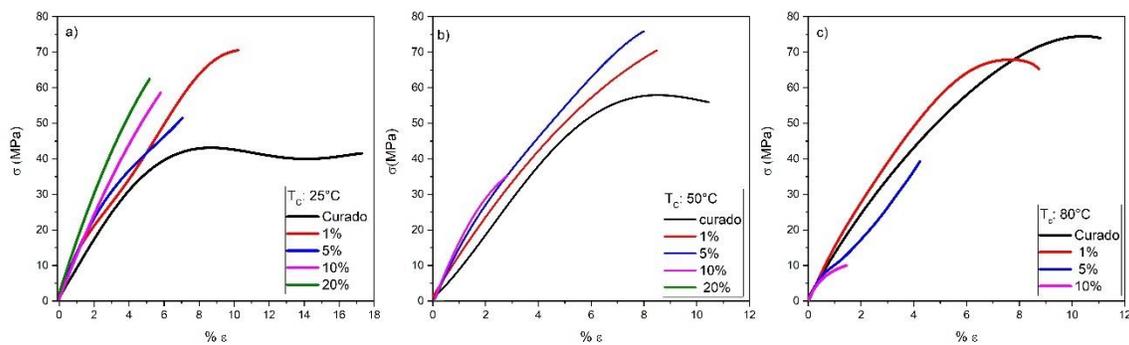


Figura 37. Ensayos de tensión para las probetas evaluadas con diferentes porcentajes de degradación; a)  $T_c$  25°C, a)  $T_c$  50°C, a)  $T_c$  80°.

Por otro lado, se puede notar que al 5 % de degradación el material comienza a decaer en tensión y pierde elongación, este se puede considerar como punto de falla ya que la elongación esta entre el 8 y 6 % y se puede notar que pierde resistencia a la tensión, además el material tiene un comportamiento lineal, por lo que su punto de cedencia es igual a su punto de ruptura.

A partir del 10 % de degradación el material tiende a fallar con facilidad y ya no tiene vida útil. En el caso del 20 % de descomposición las probetas se comenzaban a fracturar previo al ensayo. La tabla 10 resume las propiedades mecánicas obtenidas para

este estudio, en donde al 5% de degradación el material no presenta condiciones para seguir operando. El anexo E muestra de manera grafica el comportamiento mecánico que presentan las muestras al ser degradadas.

Tabla 10. Resultados determinados en las pruebas mecánicas de tensión para las resinas degradadas

| Probeta         | % Degradación        | T <sub>c</sub> | Esfuerzo de cedencia |              | Punto de ruptura |              |
|-----------------|----------------------|----------------|----------------------|--------------|------------------|--------------|
|                 |                      |                | % ε                  | σ            | % ε              | σ            |
|                 | <b>Resina curada</b> | 25°C           | <b>8.18</b>          | <b>43.00</b> | <b>17.24</b>     | <b>41.50</b> |
| Pérdida de masa | 1%                   | 25°C           | 10.24                | 70.52        | 10.24            | 70.52        |
|                 | 5%                   |                | 7.04                 | 63.65        | 7.04             | 63.65        |
|                 | 10%                  |                | 4.62                 | 58.73        | 4.62             | 58.73        |
|                 | 20%                  |                | 3.57                 | 47.84        | 3.57             | 47.84        |
|                 | <b>Resina curada</b> |                | 50°C                 | <b>8.47</b>  | <b>58.00</b>     | <b>10.44</b> |
|                 | 1%                   | 50°C           | 8.48                 | 70.48        | 8.48             | 70.48        |
|                 | 5%                   |                | 8.00                 | 75.90        | 8.00             | 75.90        |
|                 | 10%                  |                | 2.83                 | 35.28        | 2.83             | 35.28        |
|                 | 20%                  |                | 0.39                 | 9.80         | 0.39             | 9.80         |
|                 | <b>Resina curada</b> |                | 80°C                 | <b>10.30</b> | <b>74.50</b>     | <b>11.06</b> |
|                 | 1%                   | 80°C           | 7.46                 | 67.82        | 8.73             | 65.29        |
|                 | 5%                   |                | 4.22                 | 39.23        | 4.22             | 39.23        |
|                 | 10%                  |                | 1.44                 | 10.00        | 1.44             | 10.00        |

### 3.3 Determinación del tiempo de vida del material

En muchos casos se puede considerar que el material pierde su tiempo de vida útil cuando ya no cumple con la función para la que fue creado, por lo tanto, se puede asociar la degradación térmica con la pérdida de las propiedades mecánicas, mediante el uso de los métodos isoconversionales se puede establecer la cinética de degradación para obtener un tiempo de vida aproximado de la resina como se verá a continuación.

#### 3.3.1 Curvas de degradación cinética

Para el análisis cinético de degradación se realizaron diferentes calentamientos β (5, 10, 15, 20 °C/min), en la resina curada a 25 °C. Los termogramas se pueden observar en la figura 38, se evaluaron las curvas como se analizó en el apartado 3.2.2. La

conversión  $\alpha$  se obtuvo con la ecuación 3. El 100 % de conversión se consideró hasta el punto donde la DTG se volvió constante ya que en ese punto el % de peso es representado por el carbón residual al final de la conversión. Finalmente, la cinética se analizó como en el apartado 3.1.2.

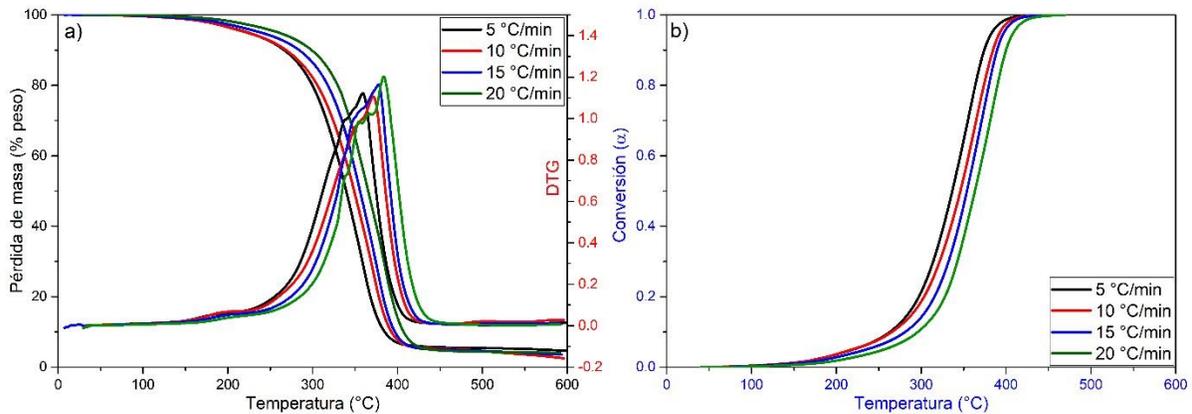


Figura 38. a) Termogramas TGA y DTG a diferentes velocidades de calentamiento para una resina curada a 25°C, b) curva de conversión obtenida a partir de los termogramas TGA.

### 3.3.2 Energía de activación y predicción de tiempo de vida

Se realizó el cálculo de la energía de activación, de igual manera que en el estudio cinético de curado. En la figura 39 se observa que la curva para la energía de activación no es constante, ya que existe un intervalo amplio que oscila alrededor de 60 kJ/mol y continúa a más de 200 kJ/mol. Por lo que se confirma que la degradación se lleva a cabo a través de varios pasos y la reacción avanza con el aumento de temperatura.

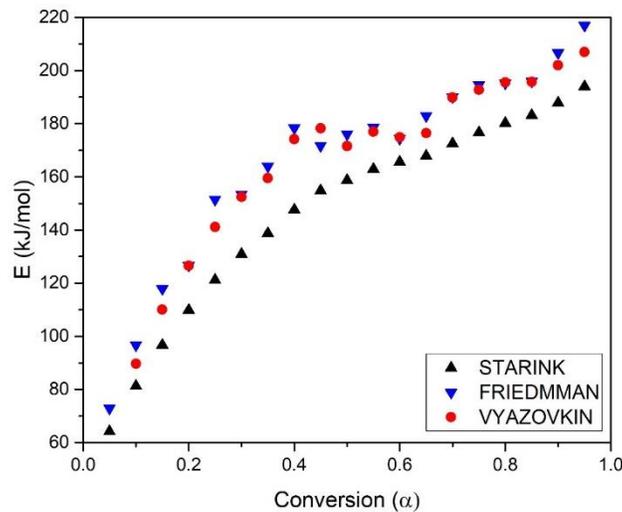


Figura 39. Curva de energía de activación vs  $\alpha$  en el proceso de descomposición de una resina curada a 25°C.

A pesar de que la energía de activación ofrece una buena idea de los procesos reactivos, no es posible determinar un mecanismo de reacción. Un aumento tan grande de  $E$ , indica que las reacciones del poliéster cuando degrada deben ser demasiado complejas y se lleva a cabo en varios pasos para ser caracterizadas de manera fundamental. W. He, determinó energías de activación muy similares y monitoreo la reacción con infrarrojo en la reacción de degradación de una nueva resina de poliéster con bitiazol (He et al., 2011), concluyó que para poder visualizar con claridad los pasos de reacción se debe complementar con otras técnicas como cromatografía de gases.

De igual manera que en análisis cinético de curado se utilizó un modelo de reacción autocatalítico mediante regresión multilíneal se obtuvo un  $\ln A$  igual a 41.77, un valor de  $m$  igual a 8.27 y un valor de  $n$  negativo igual a -3.5 valores muy cercanos proporcionados en los trabajos de (He et al., 2011) realizado por método iterativo y añadiendo un tercer factor a la función de  $\alpha$ .

Tabla 11. Determinación del triplete cinético en la reacción de degradación térmica mediante el método de Friedman, y energías de activación relacionadas con los tres métodos.

| CONVERSIÓN                  | FRIEDMAN      |       | STARINK       |      | VYAZOVKIN     |
|-----------------------------|---------------|-------|---------------|------|---------------|
|                             | Ea (kJ/mol)   | R2    | Ea (kJ/mol)   | R2   | Ea (kJ/mol)   |
| 0.05                        | 65.21         | 0.87  | 53.54         | 0.80 | 59.19         |
| 0.1                         | 96.99         | 0.94  | 80.18         | 0.88 | 92.81         |
| 0.15                        | 114.65        | 0.96  | 97.42         | 0.92 | 110.48        |
| 0.2                         | 131.91        | 0.97  | 109.38        | 0.94 | 124.83        |
| 0.25                        | 148.29        | 0.99  | 120.50        | 0.95 | 141.68        |
| 0.3                         | 160.14        | 0.99  | 131.17        | 0.96 | 155.52        |
| 0.35                        | 167.12        | 0.99  | 140.56        | 0.97 | 165.07        |
| 0.4                         | 170.46        | 0.99  | 148.22        | 0.98 | 170.16        |
| 0.45                        | 171.77        | 0.99  | 154.00        | 0.98 | 171.25        |
| 0.5                         | 173.35        | 0.98  | 158.36        | 0.98 | 172.48        |
| 0.55                        | 175.66        | 0.98  | 161.90        | 0.98 | 174.39        |
| 0.6                         | 178.27        | 0.98  | 165.01        | 0.98 | 176.85        |
| 0.65                        | 181.95        | 0.98  | 168.02        | 0.98 | 179.92        |
| 0.7                         | 187.08        | 0.98  | 171.36        | 0.98 | 184.51        |
| 0.75                        | 191.50        | 0.98  | 175.11        | 0.98 | 189.52        |
| 0.8                         | 196.82        | 0.98  | 179.15        | 0.98 | 195.84        |
| 0.85                        | 202.36        | 0.97  | 183.64        | 0.98 | 199.09        |
| 0.9                         | 209.63        | 0.97  | 189.17        | 0.98 | 206.18        |
| 0.95                        | 203.71        | 0.93  | 194.31        | 0.96 | 206.61        |
| <b>PROMEDIO</b>             | <b>164.57</b> |       | <b>146.37</b> |      | <b>161.91</b> |
| <b>PARÁMETROS CINÉTICOS</b> |               |       |               |      |               |
| Ln A                        |               | 41.77 |               |      |               |
| m                           |               | 8.27  |               |      |               |
| n                           |               | 0     |               |      |               |

Finalmente como se mencionó los para una descomposición entre 5 y 10 %, con ello se determinó un tiempo de vida de más 5 hasta 35 años a temperatura ambiente, es un hecho que este tipo de material se utiliza en carrocería por su alta resistencia, sin embargo, se debe hacer un estudio más extenso sobre los distintos tipo de degradación, a los que el material es sometido de acuerdo al fin que se le dará.

## Conclusiones.

En este trabajo se presentó la caracterización cinética de una resina de poliéster insaturado con 1% de acelerador y 2% de endurecedor con la técnica DSC. Para ello, se aplicó con éxito una metodología repetible para cualquier tipo de resina. Calculamos la energía de activación que denota un efecto autocatalítico, lo cual es esperable ya que es una resina de curado rápido con un tiempo de reacción menor a 2 horas a temperatura ambiente. Los valores del modelo cinético obtenidos fueron: el factor de frecuencia A con un valor de  $3.68 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ , la energía de activación E promedio resultó en 36 345.7 J y los órdenes de reacción m y n fueron de 0.56 y 1.67 respectivamente, de tal manera que el modelo de reacción obtenido fue:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 3.68 \times 10^3 \text{ s}^{-1} e^{-\left(\frac{36345.7 \text{ J}}{RT}\right)} * (1 - \alpha)^{1.67} (\alpha)^{.56} \quad (31)$$

Donde  $\alpha$  es la conversión.

Además, se infiere que las mediciones de DSC en condiciones de curado isotérmicas pueden omitirse en cualquier investigación futura, ya que las curvas de reacción resultantes se pueden reconstruir con mucha precisión utilizando un modelo de curado basado únicamente en mediciones DSC no isotérmicas.

Adicionalmente, se probó que se puede controlar el comportamiento mecánico de una resina antes de curarla, solo con la temperatura de curado. Constatamos que dependiendo de la utilización de la resina podemos determinar la temperatura de procesamiento adecuada.

Podemos notar que las propiedades alcanzadas por una resina están determinadas por la Tg, una medida fuertemente relacionada con el grado de conversión de una resina. La adición de cobalto a la resina oculta la Tg, por lo cual, un análisis TMA será necesario si se quiere conocer la transición vítrea del material. Esto determinaría la

relación que existe entre la Tg, la temperatura de curado y las propiedades alcanzadas por la resina.

Además, se logró determinar con éxito el punto de falla que puede aproximar el tiempo de vida del material mediante los estudios de degradación térmica con TGA, sin embargo, se debe complementar esta técnica ya que existen varios fenómenos de degradación.

La principal ventaja es que este estudio se puede llevar a cabo en otras resinas termoendurecibles y no se limita solo a la resina de poliéster insaturado.

También es importante aclarar que el estudio cinético determina solo las propiedades mecánicas de la resina. La principal función de esta radica en ser la matriz de un composito. Cuando la resina de poliéster insaturado se combine con un material de refuerzo como fibra de vidrio, las propiedades mecánicas del composito ya no dependerán solo de la temperatura de curado, si no que ahora también dependerán de la orientación y el porcentaje de fibras.

## Bibliografía.

- Adabbo, H. E., & Williams, R. J. J. (1982). The evolution of thermosetting polymers in a conversion–temperature phase diagram. *Journal of Applied Polymer Science*, 27(4), 1327–1334. <https://doi.org/10.1002/app.1982.070270422>
- ASTM D638-14.pdf*. (n.d.).
- Babayevsky, P. G., & Gillham, J. K. (1973). Epoxy thermosetting systems: Dynamic mechanical analysis of the reactions of aromatic diamines with the diglycidyl ether of bisphenol A. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(7), 2067–2088. <https://doi.org/10.1002/app.1973.070170709>
- Bartoli, M., Rosi, L., & Frediani, M. (2019). Synthesis and applications of unsaturated polyester composites. In *Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00022-3>
- Bhat, R., Mohan, N., Sharma, S., Pratap, A., Keni, A. P., & Sodani, D. (2019). Mechanical testing and microstructure characterization of glass fiber reinforced isophthalic polyester composites. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(4), 3653–3661. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.003>
- C. D. Doyle. (1961). Coal: Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Thermochimica Acta*, 71(1–2), 1–14. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80350-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80350-5)
- Criado, J. M., Málek, J., & Gotor, F. J. (1990). The applicability of the Šesták-Berggren kinetic equation in constant rate thermal analysis (CRTA). *Thermochimica Acta*, 158(2), 205–213. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80068-A](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80068-A)
- De Menezes, E. A. W., Friedrich, L., Colpo, A., & Amico, S. C. (2019). Micromechanics of short-fiber and particulate composites. *Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications*, 125–152. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00005-3>

- Deng, C., Cai, J., & Liu, R. (2009). Kinetic analysis of solid-state reactions: Evaluation of approximations to temperature integral and their applications. *Solid State Sciences*, 11(8), 1375–1379. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.04.009>
- Diani, J., & Gall, K. (2006). Finite Strain 3D Thermoviscoelastic Constitutive Model. *Society*, 1, 1–10. <https://doi.org/10.1002/pen>
- EL-Wazery, M. S., EL-Elamy, M. I., & Zoalfakar, S. H. (2017). Mechanical properties of glass fiber reinforced polyester composites. *International Journal of Applied Science and Engineering*, 14(3), 121–131. [https://doi.org/10.6703/IJASE.2017.14\(3\).121](https://doi.org/10.6703/IJASE.2017.14(3).121)
- Enns, J. B., & Gillham, J. K. (1983). Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorptio, and density of an amine-cured epoxy. *Journal of Applied Polymer Science*, 28(9), 2831–2846. <https://doi.org/10.1002/app.1983.070280914>
- Farjas, J., & Roura, P. (2011). Isoconversional analysis of solid state transformations: A critical review. Part I. Single step transformations with constant activation energy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(3), 757–766. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1446-4>
- Fernandez, X., Ramis, X., & Salla, J. M. (2005). Cationic copolymerization of cycloaliphatic epoxy resin with an spirobis lactone with lanthanum triflate as initiator: Kinetics of the curing process. *Thermochimica Acta*, 438(1–2), 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.07.012>
- Flory, P. J. (1953). Principles of polymer chemistry. In *Journal of AOAC INTERNATIONAL* (Vol. 49, Issue 4). <https://doi.org/10.1093/jaoac/49.4.744>
- Flory, P. J. (1966). Principles of polymer chemistry. In *Flo* (Vol. 49, Issue 4). <https://doi.org/10.1093/jaoac/49.4.744>
- forexhinitiator/piumtercmbi-*. (1988). 134, 21–25.
- Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part*

- C: *Polymer Symposia*, 6(1), 183–195. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
- Gillham, J. K. (1982). Torsional Braid Analysis (TBA) of Polymers. *Developments in Polymer Characterisation—3*, 159–227. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-7346-6\\_5](https://doi.org/10.1007/978-94-009-7346-6_5)
- Gillham, J. K. (1987). Formation and properties of thermosetting and high tg polymeric materials. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 7(1), 67–74. <https://doi.org/10.1002/masy.19870070108>
- He, W., Jiang, Y. Y., Luyt, A. S., Ocaya, R. O., & Ge, T. J. (2011). Synthesis and degradation kinetics of a novel polyester containing bithiazole rings. *Thermochimica Acta*, 525(1–2), 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.07.015>
- Hiid, G., & Okasha, R. (1985). Kinetic investigations of the free radical crosslinking copolymerization in the pre-gel state. *Journal of Makromolekulare Chemistry*, 406, 389–406.
- Holtzer, M., & Kmita, A. (2020). Mold and Core Sands in Metalcasting: Chemistry and Ecology. In *Mold and Core Sands in Metalcasting: Chemistry and Ecology*. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-53210-9>
- Horie, K., Mita, I., & Kambe, H. (1968). Calorimetric investigation of polymerization reactions. I. Diffusion-controlled polymerization of methyl methacrylate and styrene. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 6(9), 2663–2676. <https://doi.org/10.1002/pol.1968.150060921>
- HORIE K, MITA I, & KAMBE H. (1969). Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. Copolymerization of Diethyl Fumerate With Styrene. *J Polym Sci Part A-1 Polym Chem*, 7(9), 2561–2573. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.150070909>
- Huang, Y. J., & Wen, Y. S. (1994). Curing of unsaturated polyester resins: effects of thickening agent. *Polymer*, 35(24), 5259–5268. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90478-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90478-2)

- Janković, B. (2010). The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.010>
- Joseph H. Flynn, L. A. W. (1965). The land molluscs of the Krakatau Islands, Indonesia. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, 322(1211), 379–400. <https://doi.org/10.1098/rstb.1988.0133>
- Khoun, L., Centea, T., & Hubert, P. (2010). Characterization methodology of thermoset resins for the processing of composite materials -Case study. *Journal of Composite Materials*, 44(11), 1397–1415. <https://doi.org/10.1177/0021998309353960>
- Kissinger, H. E. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
- Kuppusamy, R. R. P., & Neogi, S. (2013). Influence of curing agents on gelation and exotherm behaviour of an unsaturated polyester resin. *Bulletin of Materials Science*, 36(7), 1217–1224. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0591-8>
- L.C. Chan, J.K. Gillham, A. J. K. A. S. J. S. (1984). *Rubber-Modified Epoxies*.
- Lamego, A. (2000). *Comparative Analysis of the Tensile Properties of Polyester to Epoxy Matrixes Composites Reinforced with Hemp Fibers*.
- LEVINE, I. N. (1996). FISICOQUÍMICA. In 4<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill. <https://doi.org/10:0-8400-5444-0>
- Málek, J. (1992). The kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica Acta*, 200(C), 257–269. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)85118-F](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)85118-F)
- Martin, J. L. (2007). Kinetic analysis of two DSC peaks in the curing of an unsaturated polyester resin catalyzed with methylethylketone peroxide and cobalt octoate. *Polymer Engineering and Science*, 47(1), 62–70. <https://doi.org/10.1002/pen.20667>

- Martín, J. L., Cadenato, A., & Salla, J. M. (1997). Comparative studies on the non-isothermal DSC curing kinetics of an unsaturated polyester resin using free radicals and empirical models. *Thermochimica Acta*, 306(1–2), 115–126. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(97\)00311-0](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(97)00311-0)
- Moiseev, V. D., Neiman, M. B., & Kriukova, A. I. (1961). The thermal degradation of polypropylene. *Polymer Science U.S.S.R.*, 2(1–2), 55–62. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(61\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(61)90010-7)
- Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, 2(3), 301–324. <https://doi.org/10.1007/BF01911411>
- Pascault, J. P., & Williams, R. J. J. (1990). Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28(1), 85–95. <https://doi.org/10.1002/polb.1990.090280107>
- Pérez-Maqueda, L. A., Criado, J. M., & Sánchez-Jiménez, P. E. (2006). Combined kinetic analysis of solid-state reactions: A powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(45), 12456–12462. <https://doi.org/10.1021/jp064792g>
- Prime, R. B. (1981). *Thermosets*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-703780-6.50010-9>
- Ramis, X., & Salla, J. M. (1997). Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 35(2), 371–388. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19970130\)35:2<371::AID-POLB13>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19970130)35:2<371::AID-POLB13>3.0.CO;2-F)
- Rodríguez, E. L. (1991). The effect of free radical initiators and fillers on the cure of unsaturated polyester resins. *Polymer Engineering & Science*, 31(14), 1022–1028. <https://doi.org/10.1002/pen.760311405>
- Senum, G. I., & Yang, R. T. (1977). Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. *Journal of Thermal Analysis*, 11(3), 445–447.

<https://doi.org/10.1007/BF01903696>

Šesták, J., & Berggren, G. (1971). Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta*, 3(1), 1–12.

[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(71\)85051-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(71)85051-7)

Stanko, M., & Stommel, M. (2018). Kinetic prediction of fast curing polyurethane resins by model-free isoconversional methods. *Polymers*, 10(7).

<https://doi.org/10.3390/polym10070698>

Starink, M. J. (2003). The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods.

*Thermochimica Acta*, 404(1–2), 163–176. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8)

Vyazovkin, S. (2001). Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy. *Journal of Computational Chemistry*, 22(2), 178–

183. [https://doi.org/10.1002/1096-987x\(20010130\)22:2<178::aid-jcc5>3.0.co;2-%23](https://doi.org/10.1002/1096-987x(20010130)22:2<178::aid-jcc5>3.0.co;2-%23)

Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data.

*Thermochimica Acta*, 520(1–2), 1–19.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>

Wisnarakkit, G., Gillham, J. K., & Enns, J. B. (1990). The glass transition temperature (tg) as a parameter for monitoring the cure of an amine/epoxy system at constant heating rates.

*Journal of Applied Polymer Science*, 41(7–8), 1895–1912.

<https://doi.org/10.1002/app.1990.070410743>

Wypych, G. (2012). *Handbook of Polymers - George Wypych*.

[https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=aedxCQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&](https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=aedxCQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=vinyl+acetate+polymerization&ots=h0M-)

[dq=vinyl+acetate+polymerization&ots=h0M-](https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=aedxCQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=vinyl+acetate+polymerization&ots=h0M-)

[MLNCUN&sig=Z\\_9buyuKcjTEVOO6iWZ6-1Np4VY#v=onepage&q=vinyl acetate](https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=aedxCQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=vinyl+acetate+polymerization&ots=h0M-)

[polymerization&f=false](https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=aedxCQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=vinyl+acetate+polymerization&ots=h0M-)

- Y. Huang, D. L. H. (1993). *Mechanisms of Toughening Thermoset Resins*.
- Yang, Y. S., & Lee, L. J. (1987). Polymerization of Polyurethane-Polyester Interpenetrating Polymer Network (IPN). *Macromolecules*, 20(7), 1490–1495. <https://doi.org/10.1021/ma00173a008>
- Yang, Y. S., & Lee, L. J. (1989). Microstructure formation in the cure of low shrinkage unsaturated polyester resin. *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers*, 29, 598–603.
- Zhao, Q., Jia, Z., Li, X., & Ye, Z. (2010). Surface degradation of unsaturated polyester resin in Xe artificial weathering environment. *Materials and Design*, 31(9), 4457–4460. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.004>
- Živković, Ž. D., & Dobovišek, B. (1979). Determination of reaction kinetics based on a part of a differential thermal analysis or thermogravimetric curve. *Thermochimica Acta*, 32(1–2), 205–211. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)85108-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(79)85108-4)
- Brown, M. E. (2001). Introduction to thermal analysis. Kluwer, Dordrecht: 2nd edn.
- Budrugaec, P. (2002). Differential non-linear isoconversional procedure for evaluating the activation energy of non-isothermal reactions. *J Therm Anal Calorim* 68, págs. 131–139.
- Carraher, J. (2007). In Seymour Carraher's Polymer Chemistry. Florida Atlantic University: CRC., págs. 1-19.
- Ellis, C. (30 de July de 1929). US Patente nº 1 722 566.
- Gan, S., & Gillham, J. K. (1989). *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 803.
- Johnson, P. Z. (1996). *Thermochim. Acta.*, 289, 209 .

- Khawam, A., & Flanagan, D. R. (2006). Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. *J Phys Chem B* 110:, págs. 17315–17328.
- M. Avella, E. M. (1985). *J. Therm. Anal.*, 30, 1359.
- Oleinik, E. F. (1986). Epoxy Resins and Composites IV, K. Dusek, Ed. *Advances in Polymer Science*, Vol. 80, Springer-Verlag, Berlin, págs. 49-99.
- Ortega, A. (2008). *Thermochimica Acta*, 474, (págs. 81-86).
- Rudin, A. (1982). In *The Elements of Polymer Science and Engineering*. New York: Elsevier, págs. 379-385.
- Ryan, M. E., & Dutta, A. (1979). *Polymer*, 20, 203.
- Sbirrazzuoli, N. (2007). Is the Friedman method applicable to transformations with temperature dependent reaction heat? *Macromol. Chem. Phys.* 208, págs. 1592–1597.
- Sbirrazzuoli, N., Vincent, L., Mija, A., & Guigo, N. (2009). *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, págs. 219-226.
- Struik, L. E. (1978). *Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials*. Elsevier, Amsterdam.
- T. Akahira, T. S. (1971). Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Report Chiba Inst. Technol*, 22-31.
- Vinnik , R. M., & Roznyatovsky, V. A. (2004). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76, 285.
- Vyazovkin, S. (1996). A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data. *Int J Chem Kinet* 28, págs. 95–101.

Vyazovkin, S. V., & Lesnikovich, A. L. (1988). Transformation of “degree of conversion against temperature” into “degree of conversion against time” kinetic data. *Russ J Phys Chem* 62, págs. 1535-1537.

W.D. Cook, G. S. (1997). *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 769.

Ward, W. (1987). *Chemical and Engineering News*, pág. 16:7.

## Índice de figuras.

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Representación esquemática del comportamiento mecánico en polímeros (Balani, Verma, Agarwal, & Narayan, 2014).   | 7  |
| Figura 2. Formación de esteres intermedios con Anhídrido maleico y Anhídrido ftálico.  | 11 |
| Figura 3. Reacción de formación del poliéster  | 11 |
| Figura 4. Representación esquemática del desarrollo estructural durante el curado termoestable: (A) monómeros sin reaccionar; (B) formación de pequeñas moléculas ramificadas; (C) el punto de gel: existe un camino de enlaces covalentes a través de la muestra; (D) el polímero reticulado curado con algunos grupos y reactivos sin reaccionar. (Thermosetting Polymers – Rheological Testing, n.d.) | 12 |
| Figura 5. Cadenas de poliéster entrecruzadas con estireno  | 13 |
| Figura 6. Diagrama esquemático que muestra todas las reacciones posibles en la copolimerización de poliéster estireno insaturado: I, reticulación intermolecular, E-(S).-E' (a) y E-E' (b); II, ciclación intramolecular, E-(S).-E (c) y E-E (d); III, crecimiento ramificado, E-(S). (mi); y IV, homopolimerización de estireno, S-S (f)  | 14 |
| Figura 7. Molécula de peróxido Metil-etil-cetona, (sistema MEKP)   | 15 |
| Figura 8. Radicalización del estireno  | 16 |
| Figura 9. Reacción redox entre molécula de peróxido y un donante de electrones, Donde, A es el agente reductor y ROOR' es el peróxido.   | 16 |
| Figura 10. Reacción de oxidación del ion cobalto con un peróxido.  | 17 |
| Figura 11. Reacción de reducción del ion cobalto con un peróxido.  | 17 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 12. Estructuras de resinas de poliéster basadas en la formación de microgeles: (a) estructura de “coral-like”; (b) estructura “flake and pore”; y (c) estructura tipo “flake”(Yang & Lee, 1989). .....   | 19 |
| Figura 13. Diagrama TTT para resina epoxi (Gillham, 1987). .....  | 20 |
| Figura 14. Ejemplo de la evaluación de conversión en un termograma TGA. ....  | 25 |
| Figura 15. Ejemplo de la evaluación de conversión en un termograma DSC. ....  | 26 |
| Figura 16. Se ilustra la idea de determinar la tasa de isoconversión a partir de dos corridas no isotérmicas realizadas a las tasas de calentamiento $\beta_1$ y $\beta_2$ . Al seleccionar una determinada conversión $\alpha$ , se encuentra la temperatura relacionada con ella en cada velocidad de calentamiento, es decir, $T_{\alpha, 1}$ y $T_{\alpha, 2}$ . Entonces, la pendiente (derivada numérica) de la curva $\alpha$ vs T en $T_{\alpha}$ arroja los valores de $d\alpha/dT_{\alpha}$ , por lo tanto, para cada conversión se tiene una velocidad que depende de la energía de activación. .... | 28 |
| Figura 17. Tres tipos principales de curvas cinéticas integrales obtenidas en condiciones isotérmicas: 1 deceleración; 2 acelerando; 3 autocatalíticos (sigmoides) .  | 35 |
| Figura 18. Representación esquemática del procedimiento experimental .....  | 39 |
| Figura 19. Representación esquemática de una gráfica esfuerzo deformación para polímeros. ....  | 42 |
| Figura 20. Probetas de tensión estandarizadas de resina de poliéster insaturado .....   | 43 |
| Figura 21. Probetas según la norma ASTM D638-14. ....   | 44 |
| Figura 22. Termogramas a diferentes concentraciones de Co.....  | 46 |

---

|  |    |
|--|----|
| Figura 23. Espectro infrarrojo para la caracterización de la resina de poliéster líquida.....  | 49 |
| Figura 24. a) Curvas de reacción de curado para los 5 calentamientos obtenidas por DSC, b) curvas cinéticas de conversión.....                                   | 50 |
| Figura 25. Ajuste del cálculo de la energía de activación vs la conversión mediante; a) Método de Friedman, b) método de Starink.....                            | 53 |
| Figura 26. Método de Vyazovkin.....  | 53 |
| Figura 27. Energías de activación obtenidas por los 3 métodos de isoconversión propuestos. ....  | 54 |
| Figura 28. Ciclo térmico para la evaluación isotérmica de la resina.....   | 55 |
| Figura 29. Curado isotérmico a 80°C, se puede notar que las predicciones se encuentran muy cerca de la línea isotérmica. ....                                    | 56 |
| Figura 30. Análisis de curado isotérmico vs predicción cinética, se muestran los puntos experimentales determinados en los curados isotérmicos. ....             | 57 |
| Figura 31. Espectro infrarrojo de la reacción de curado obtenido a temperatura ambiente, los tiempos de curado fueron determinados por la predicción a 25°C..... | 58 |
| figura 32. Comparación del modelo de reacción vs conversión a diferentes temperaturas de curado. ....  | 61 |
| Figura 33. Gráficos de tensión para 3 temperaturas diferentes de curado, a) curado a 25°C, b) curado a 50°C, C) curado a 80°C.....                               | 62 |

---

|   |    |
|---|----|
| Figura 34. Ensayos de tensión para las probetas evaluadas en; a) 100% de curado y b) post curadas.....  | 63 |
| Figura 35. Termogramas para evaluar la descomposición de la resina curada a 3 temperaturas diferentes. ....   | 65 |
| Figura 36. Espectros infrarrojos de la resina a diferentes porcentajes de descomposición, por FTIR. ....  | 66 |
| Figura 37. Ensayos de tensión para las probetas evaluadas con diferentes porcentajes de degradación; a) Tc 25°C, a) Tc 50°C, a) Tc 80°. ....                                      | 67 |
| Figura 38. a) Termogramas TGA y DTG a diferentes velocidades de calentamiento para una resina curada a 25°C, b) curva de conversión obtenida a partir de los termogramas TGA..... | 69 |
| Figura 39. Curva de energía de activación vs $\alpha$ en el proceso de descomposición de una resina curada a 25°C.....  | 70 |

**Índice de tablas.**

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Algunos modelos usados en la cinética heterogénea. ....   | 34 |
| Tabla 2. Características de las probetas de acuerdo a la norma ASTM D 638-14.<br>.....   | 44 |
| Tabla 3. Calor de reacción y temperaturas importantes en los curados, a diferentes<br>concentraciones de cobalto.....  | 47 |
| Tabla 4. Principales frecuencias de la resina. ....  | 49 |
| Tabla 5. Temperaturas de reacción para datos DSC dinámicos reacción de curado.<br>.....  | 50 |
| Tabla 6. Determinación del triplete cinético en la reacción de curado, mediante el<br>método de Friedman, y energías de activación relacionadas con los tres métodos. .... | 59 |
| Tabla 7. Resultados determinados en las pruebas mecánicas de tensión para las<br>resinas curadas a diferentes temperaturas. ....   | 64 |
| Tabla 8. Porcentajes de masa perdida en la degradación térmica de las resinas<br>.....   | 65 |
| Tabla 9. Principales frecuencias de la resina de poliéster .....   | 66 |
| Tabla 10. Resultados determinados en las pruebas mecánicas de tensión para las<br>resinas degradadas.....  | 68 |

## Nomenclatura

|                              |  |
|------------------------------|--|
| DSC                          | Calorimetría diferencial de barrido                                    |
| TGA                          | Análisis termogravimétrico   |
| $\frac{d\alpha}{dt}$         | Velocidad de reacción  |
| $\alpha$                     | Grado de conversión  |
| $f(\alpha)$                  | Función del modelo de reacción   |
| $k(T)$                       | Constante de velocidad   |
| A                            | Factor pre exponencial   |
| E                            | Energía de activación  |
| R                            | Constante del gas  |
| t                            | Tiempo   |
| $\beta$                      | Velocidad de calentamiento   |
| T                            | Temperatura  |
| T <sub>c</sub>               | Temperatura de curado  |
| T <sub>g</sub>               | Temperatura de transición vítrea                                       |
| T <sub>g<sup>∞</sup></sub>   | Temperatura de transición vítrea de la resina completamente curada     |
| T <sub>g0</sub>              | Temperatura de transición vítrea de la mezcla de resina sin reaccionar |
| T <sub>g<sub>gel</sub></sub> | Temperatura de transición vítrea de la resina en su punto de gel       |
| m <sub>0</sub>               | Masa inicial   |
| $m_f$                        | Masa final   |
| $\Delta m$                   | Cambio de masa actual  |
| $\Delta m_{tot}$             | Cambio de masa total a lo largo del proceso                            |
| $\Delta H$                   | Cambio del calor actual  |
| $\Delta H_{tot}$             | Cambio de calor total liberado o absorbido                             |
| m y n                        | Ordenes de reacción  |
| $\sigma$                     | Esfuerzo   |
| $\epsilon$                   | Deformación  |
| Co                           | Cobalto (octoato de cobalto)   |