6. EFECTO DEL PROMOTOR

6.1 INTRODUCCIÓN

Un sistema típico de iniciación para el curado de resinas de poliéster es el peróxido de benzoílo (BP). Su utilidad como iniciador es debido a que puede descomponer térmicamente, dando radicales libres que desencadenan el proceso de curado. Para las formulaciones utilizadas normalmente y los tiempos de curado habituales, la temperatura de descomposición del BP suele ser elevada. En muchas aplicaciones, sobre todo en el moldeo en frío de plásticos reforzados, es ventajoso un proceso de curado a temperatura ambiente. En estos casos, un promotor, normalmente una amina terciaria, se utiliza para que induzca la descomposición química del peróxido a baja temperatura mediante una reducción. Es, por tanto, de gran interés conocer cómo influyen el tipo y la cantidad de promotor en el proceso de curado a temperaturas moderadas.

En el capítulo cuarto de la presente memoria, se han explicado los distintos mecanismos de iniciación del curado de resina de poliéster y se ha estudiado calorimétricamente la influencia de éstos en la iniciación y en el curado. Se curaron muestras dinámicamente hasta altas temperaturas y se mostró cómo puede influir la cantidad y el tipo de promotor en el proceso de iniciación-polimerización. Se pudo ver cómo, dependiendo de la cantidad y tipo de iniciador y promotor, pueden llegar a competir tres mecanismos de iniciación: la iniciación redox por reducción del iniciador con un promotor, la iniciación por descomposición térmica del iniciador y la iniciación térmica pura. Esta competencia entre mecanismos conducía a que, en determinadas experiencias, la curva calorimétrica obtenida por DSC era compleja y presentaba varios picos exotérmicos. En otras experiencias, no era posible diferenciar varios procesos a pesar de que estos existían. Cuando los distintos procesos reactivos estaban perfectamente diferenciados, fue posible calcular parámetros cinéticos característicos de los distintos procesos de iniciación-polimerización. A pesar de ello, y, por regla general, mediante el estudio de curados dinámicos, es difícil separar el efecto del promotor del efecto de los otros mecanismos de iniciación, así como del efecto que provoca el aumento de la temperatura, a medida que se calienta la muestra. Por todo lo dicho, si se quiere estudiar el efecto del promotor en la iniciación y en la posterior polimerización inducida por ésta, es necesario hacer un estudio isotérmico a temperaturas donde exista la evidencia clara de que

no tiene lugar descomposición térmica del peróxido ni polimerización térmica pura y que, por tanto, todo el proceso de iniciación puede ser atribuido al promotor.

La cuantificación del efecto del catalizador en el curado requiere, habitualmente, el cálculo del calor de reacción, de la energía de activación, de los órdenes de reacción y de la constante de velocidad de reacción k. El calor de reacción es una medida del grado de curado, un cambio en k representa un cambio en la velocidad de reacción, un cambio de la energía de activación indica el efecto del sistema catalítico y un cambio en el orden de reacción suele indicar un cambio de mecanismo (Miller y Oebser 1980; Prime, 1981).

En el presente capítulo, se estudiará la influencia del tipo y de la cantidad de promotor en el curado a temperaturas moderadas (cercanas a la ambiente) de una resina de poliéster insaturado que utiliza BP como iniciador. Como promotor, se utilizará una familia de aminas aromáticas terciarias y se estudiará cómo influye el carácter nucleófilo de éstas, así como el tamaño de los sustituyentes en el mecanismo de iniciación redox. También se estudiará cómo influye el tipo y la cantidad de promotor en el grado de conversión último, en la velocidad de reacción, en los tiempos de inducción, en los tiempos de pico exotérmico y en los calores de reacción. Se calcularán parámetros cinéticos a partir de curados isotérmicos, utilizando alguno de los métodos cinéticos descritos en el capítulo tercero, que permitan explicar la influencia del tipo y cantidad de promotor (amina) en el proceso de curado. A partir de los parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente, se simulará el proceso de curado a temperaturas dentro y fuera del rango experimental de trabajo, para ver si los parámetros cinéticos obtenidos son extrapolables y consistentes. De esta manera, si los parámetros cinéticos obtenidos son extrapolables, será posible prever el proceso de curado sin necesidad de realizar nuevas experiencias.

En resumidas cuentas, en este capítulo, se ha tratado de establecer la eficiencia de distintas aminas como promotor del curado y de mostrar la influencia de la cantidad de promotor en el proceso de iniciación-polimerización, así como en las propiedades últimas del material curado. A tal fin, se han curado isotérmicamente, por DSC, muestras de resina de poliéster insaturado con BP como iniciador y con distintas cantidades y tipos de aminas. No se han utilizado curados dinámicos para tratar de establecer únicamente el efecto del promotor en el curado, sin que exista competencia con ningún otro mecanismo de iniciación.

6.2 ESTUDIO CINÉTICO DEL EFECTO DE TRES PROMOTORES EN EL CURADO DE UNA RESINA DE POLIÉSTER INS ATURADO

6.2.1 PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Se ha utilizado una resina de poliéster insaturado que lleva por hombre comercial Estratil A-228. Como iniciador, se ha utilizado BP y, como promotores, se han utilizado N,N-dimetilanilina (DMA), N,N-dietilanilina (DEA) y N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT).

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La cantidad de muestra utilizada en todos los casos ha sido de 15 mg. Se hicieron curados isotérmicos en un rango de temperaturas de 0 °C hasta 55 °C. En el rango de temperaturas elegido existe evidencia de que no tiene lugar polimerización iniciada por descomposición térmica del iniciador, ni polimerización térmica pura dentro de los tiempos de curado utilizados.

Los tiempos de curado ñieron generalmente de 300 minutos y sólo en algunos casos determinados se utilizaron tiempos más altos. En todos los experimentos, la curva calorimétrica había recuperado la línea base al finalizar la experiencia, por lo que el material ya no podía curar más isotérmicamente. Posteriormente, a todos los curados isotérmicos se hizo un barrido dinámico de 0 °C a 250 °C, para determinar el calor residual. Para determinar el calor total de reacción, se utilizaron curados dinámicos de 0 °C hasta 250 °C, a velocidades de calentamiento de 2,5-10 K/min. Todas las experiencias contenían un 2% de BP y una cantidad de promotor variable según el efecto a estudiar. Todos los porcentajes en peso de iniciador y promotor, referidos en el capítulo, son en partes por cien respecto al sistema resina+estireno.

Termogramas

En la Figura 6.1 se muestra, a modo de ejemplo, los termogramas correspondientes a los curados isotérmicos con un 0,1 % de DMA como promotor. A efectos comparativos, se ha dividido la señal calorimétrica por unidad de peso.

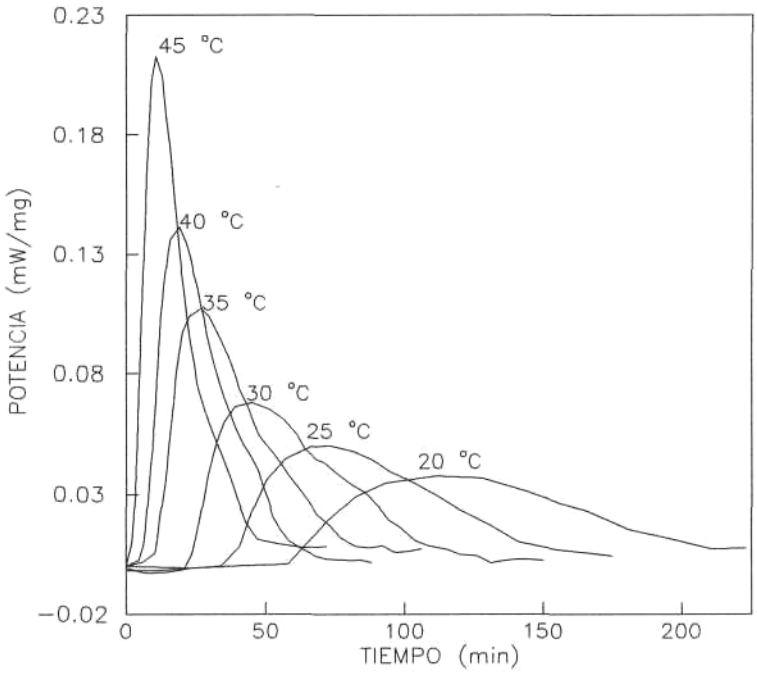

Figura 6.1 Termogramas DSC isotérmicos correspondientes al curado de la resina A-228 con un 2% de BP y un 0,1% de DMA.

Puede apreciarse claramente cómo la temperatura influye en los tiempos de inducción, de pico y de curado, así como en la velocidad de reacción. A más temperatura, los tiempos son inferiores y el proceso reactivo es más rápido. La existencia de calor residual, en los postcurados dinámicos realizados después de los curados isotérmicos, indica que en curados isotérmicos, las reacciones no son completas. Tal como ya se ha comentado, ello puede deberse a que el sistema se ha convertido en un material vítreo, pudiendo quedar la movilidad de las cadenas restringida y, así, parte de las especies reactivas quedan sin reticular. También puede suceder que, dependiendo de la cantidad de promotor utilizada y de la temperatura de trabajo, el material quede parcialmente curado, ya que parte del iniciador no llegue a descomponer. Una evidencia de esto se puede observar en algunos

curados residuales, donde aparecen dos picos exotérmicos; el segundo pico, por el rango de temperatura en que aparece, se puede atribuir a la polimerización iniciada por descomposición térmica del peróxido residual que no había descompuesto durante el curado isotérmico.

El importante efecto del promotor en el proceso de curado queda evidenciado cuando se comparan los termogramas de la Figura 6.1, donde la resina ha sido curada con iniciador y promotor, con los de la Figura 3.3, donde la resina había sido curada con la misma cantidad de iniciador, pero sin promotor. Puede verse cómo la muestra curada sólo con iniciador (Figura 3.3) a la temperatura de 50 °C presenta un tiempo de inducción de unos 580 minutos y una potencia en el máximo inferior a 0,05 mW/mg, mientras que la muestra curada con iniciador y promotor (Figura 6.1) a la temperatura de 45 °C (ligeramente inferior al caso anterior) presenta un tiempo de inducción prácticamente nulo y la potencia en el máximo aproximadamente de 0,23 mW/mg. Ello indica que el iniciador, en presencia de un promotor, inicia la reacción de curado mucho más rápidamente y, una vez iniciada, ésta transcurre a mucha más velocidad que si el iniciador descompusiera por efecto de la temperatura.

6.2.2 TIEMPO DE INDUCCIÓN Y TIEMPO DE PICO

En el proceso de polimerización de una resina de poliéster insaturado, existe, al inicio de la reacción, un tiempo característico denominado tiempo de inducción. El tiempo de inducción debe entenderse cómo el tiempo necesario para que existan suficientes radicales en el medio y la reacción exotérmica pueda iniciarse. El tiempo de inducción es característico de las resinas termoestables y depende del sistema catalítico utilizado, de la masa, así como de la temperatura. Este tiempo queda evidenciado en el termograma DSC isotérmico cómo el tiempo a partir del cual la señal calorimétrica abandona la línea base y el calor empieza a ser liberado.

El tiempo en que tarda el medio de reacción en alcanzar la máxima velocidad de reacción es conocido como el tiempo de pico. El tiempo de pico, al igual que el tiempo de inducción, es característico de la resina y depende del sistema catalítico empleado, de la masa, de la

temperatura y del efecto autocatalítico (Avella *et al.*, 1988). El tiempo de pico suele tomarse, habitualmente, como el tiempo a partir del cual tiene lugar el fenómeno de la vitrificación de forma importante (Huang *et al.,* 1993; Huang y Leu, 1993). Este tiempo queda evidenciado en el termograma DSC isotérmico como el tiempo asociado a la aparición del máximo exotérmico.

Para una resina determinada, a igualdad de masa de muestra y de temperatura de curado, los tiempos de inducción y de pico dependerán únicamente del sistema catalítico empleado. En este caso, cuanto más pequeños sean los tiempos de inducción y de pico, el sistema catalítico será más eficiente, la reacción se iniciará antes y la máxima velocidad se alcanzará más rápidamente. Por tanto, a partir de los tiempos de inducción y de pico, que pueden leerse fácilmente en los termogramas DSC isotérmicos, es posible establecer la eficiencia de diferentes sistemas catalíticos.

En el presente estudio, se ha tratado de establecer, a partir de los tiempos de inducción y de pico, la eficiencia de tres aminas aromáticas que actúan como promotores del curado de una resina de poliéster insaturado que utiliza BP como iniciador. También se ha tratado de mostrar la influencia de la cantidad de promotor en el proceso de curado. Como en todas las muestras ensayadas, se ha utilizado la misma resina, la misma cantidad de BP y la misma masa, para una temperatura de curado determinada, los tiempos de inducción y de pico son indicativos claros de la eficiencia del promotor.

En la Figura 6.2 se muestran los tiempos de inducción frente a las temperaturas de curado, obtenidos a partir de los termogramas DSC isotérmicos, para el curado de una resina de poliéster insaturado con un 2% de BP como iniciador y un 0,1% de tres diferentes aminas aromáticas terciarias como promotor.

Es conocido que las aminas aromáticas terciarias pueden reducir a baja temperatura los peróxidos de ácido en medio orgánico, para dar lugar a radicales libres. En la Figura 6.2 puede verse cómo, para una temperatura dada, los tiempos de inducción son inferiores con DMPT que con DMA y que, con DEA, los tiempos de inducción se hacen extremadamente largos. Esto indica que el orden de eficiencia de los tres promotores, de mayor a menor, queda establecido cómo DMPT > DMA > DEA. Tal como ya se ha comentado, parece ser

que la etapa que controla la velocidad del proceso de iniciación es el ataque nucleófilo del nitrógeno de la amina sobre el enlace oxígeno-oxígeno del peróxido. Así, los sustituyentes dadores de electrones en la amina, tales como el grupo metilo, deben acelerar la reacción y conducir a tiempos de iniciación más cortos. Ello puede explicar la mayor eficiencia de la DMPT frente a la DMA y a la DEA. Una notable excepción es el caso de la DEA, que es menos eficiente que la DMA por impedimentos estéricos. Storey y Smith (1985) obtuvieron resultados equivalentes a partir de las mediciones del tiempo de gelificación y de curado en muestras de 100 g de resina de poliéster insaturado curadas a 25 °C.

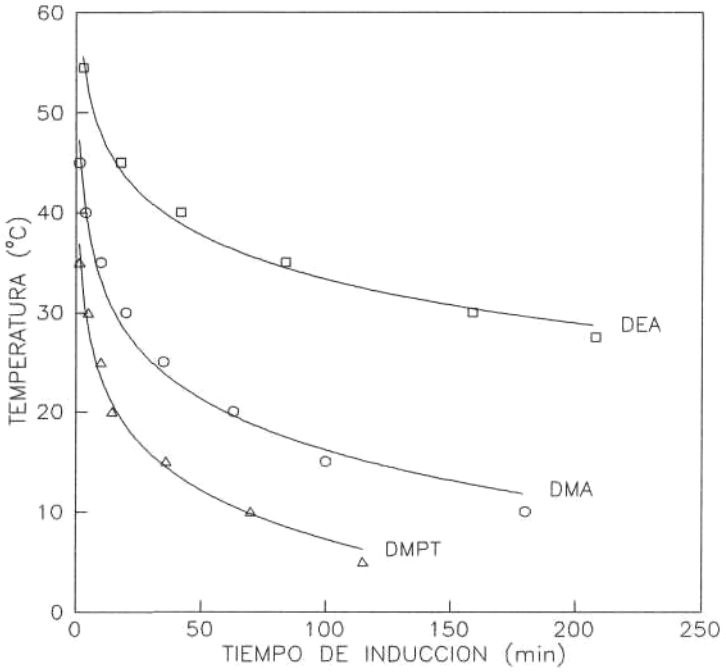

Figura 6.2 Tiempos de inducción frente a temperatura de curado para tres sistemas que utilizan un 0,1% de distintas aminas terciarias como promotor.

En la Figura 6.2 puede verse claramente, para los tres promotores utilizados, cómo, conforme se aumenta la temperatura de curado, los tiempos de inducción disminuyen, quedando de manifiesto el efecto cinético de la temperatura, que aumenta la velocidad conforme aumenta ella. Es interesante notar cómo, cuando se aumenta la temperatura de curado, la eficiencia de los tres promotores tiende a converger. A temperatura baja, la eficiencia de los tres promotores es muy diferente, cuando se aumenta la temperatura la diferencia entre la eficiencia de los tres promotores disminuye y, posiblemente, cuando la temperatura sea muy alta, ya no será posible detectar diferencia de eficiencia entre los tres promotores.

En la Figura 6.3 se muestran los tiempos de pico frente a las temperaturas de curado, obtenidos a partir de los termogramas DSC isotérmicos, para el curado de una resina de poliéster insaturado con un *2%* de BP como iniciador y un 0,1% de tres diferentes aminas aromáticas terciarias como promotor.

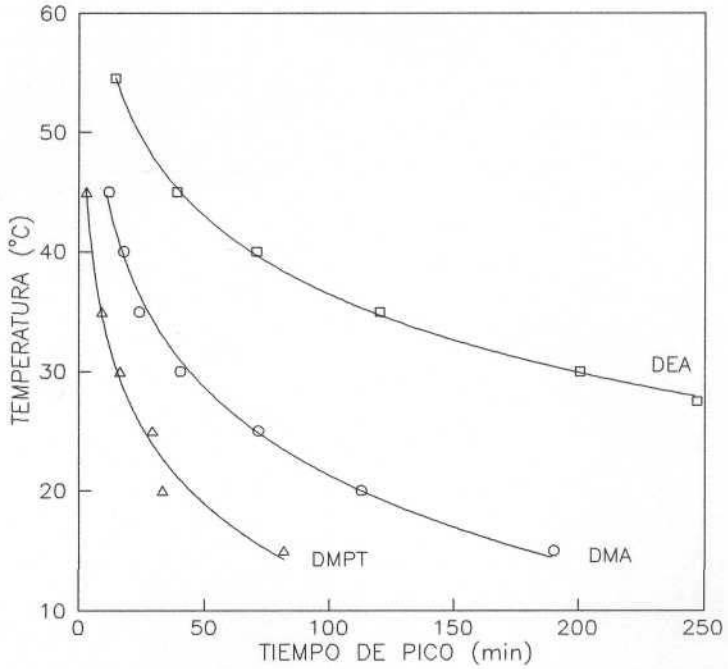

Figura 6.3 Tiempos de pico frente a temperatura de curado para tres sistemas que utilizan un 0,1% de distintas aminas como promotor.

Para una temperatura dada, los tiempos de pico obtenidos indican el mismo orden de eficiencia de las aminas que el observado con los tiempos de inducción. Lo cual sugiere que el orden de eficiencia de las aminas, como mínimo, se mantiene durante el curado hasta el tiempo de pico.

En las Figuras 6.4 y 6.5 se muestran los tiempos de inducción y de pico, respectivamente, frente a temperatura de curado, obtenidos a partir de los termogramas DSC isotérmicos, para el curado de una resina de poliéster insaturado con un 2% de BP como iniciador y diferentes cantidades de DMA como promotor. En las Figuras 6.6 y 6.7 se muestran las mismas curvas para el curado de una resina de poliéster insaturado con un 2% de BP como iniciador y diferentes cantidades de DEA como promotor.

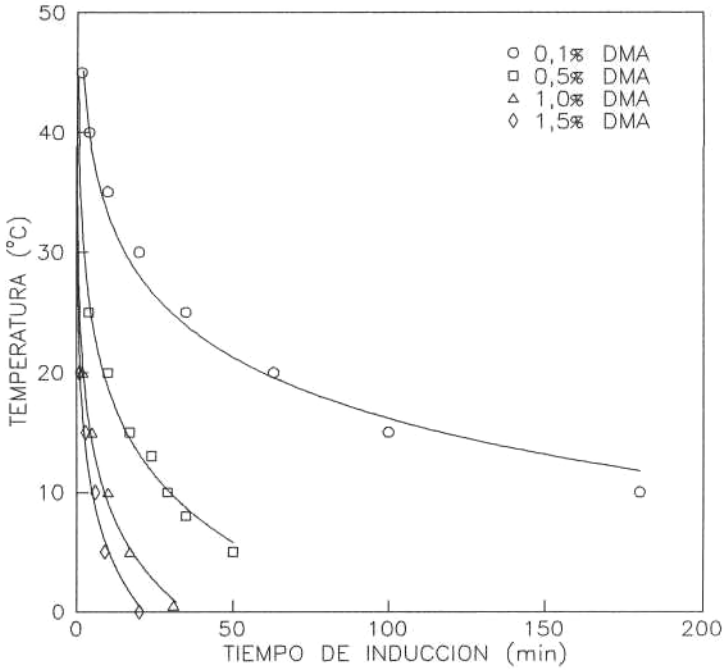

Figura 6.4 Tiempos de inducción frente a temperatura de curado para sistemas que utilizan distintas cantidades de DMA como promotor.

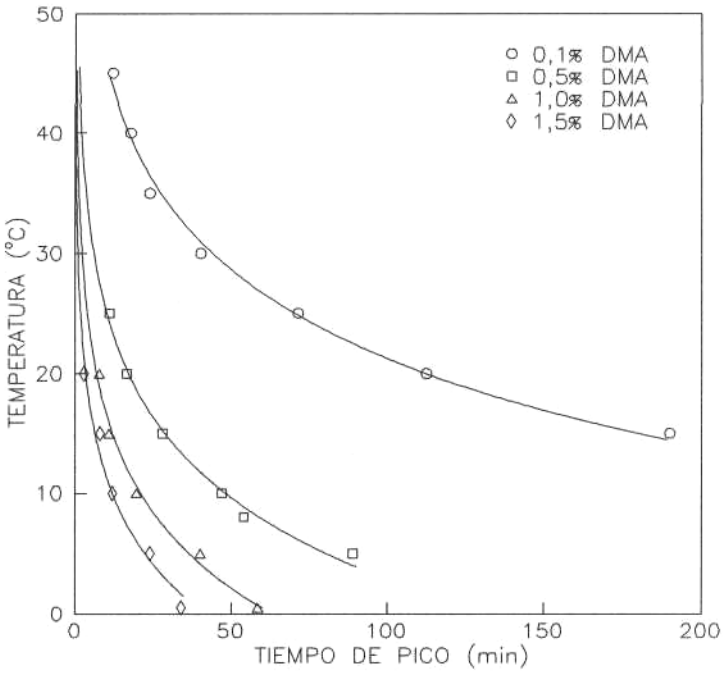

Figura 6.5 Tiempos de pico frente a temperatura de curado para sistemas que utilizan distintas cantidades de DMA como promotor.

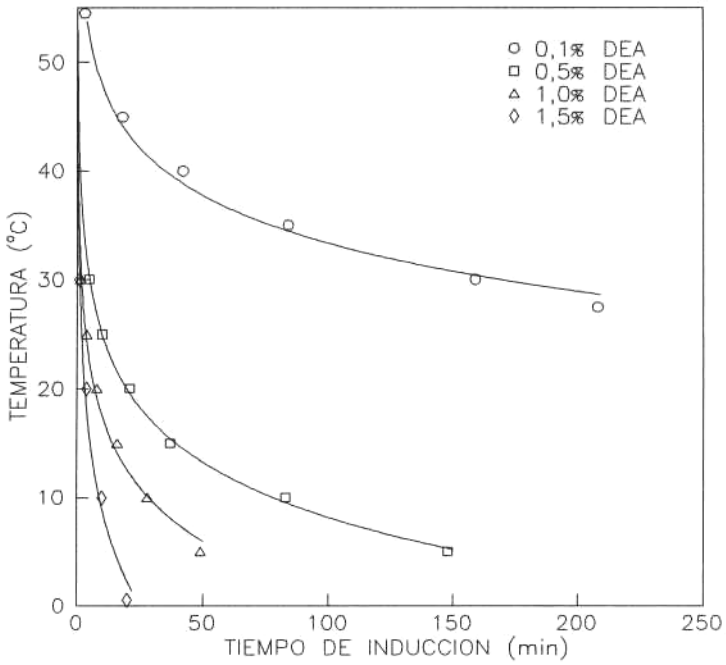

Figura 6.6 Tiempos de inducción frente a temperatura de curado para sistemas que utilizan distintas cantidades de DEA como promotor.

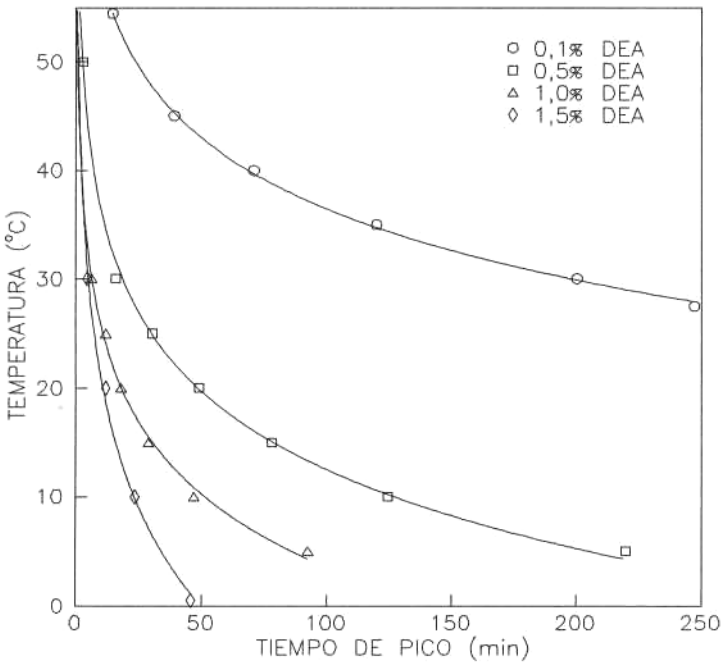

Figura 6.7 Tiempos de pico frente a temperatura de curado para sistemas que utilizan distintas cantidades de DEA como promotor.

En las Figura 6.4, 6.5, 6.6 y 6.7 puede verse que, para los dos promotores utilizados, los dos tiempos graneados (tiempos de inducción y de pico) disminuyen cuando se aumenta la cantidad de promotor, lo cual está de acuerdo con que el promotor acelera el curado. Independientemente de la cantidad de promotor utilizado, los tiempos disminuyen cuando se aumenta la temperatura de curado, por el efecto cinético de la temperatura. Cuando la temperatura de curado es muy alta, los tiempos tienden a converger independientemente de la cantidad de promotor, lo cual indica que, posiblemente, a partir de una cierta temperatura, el efecto del promotor deja de ser significativo, ya que las reacciones son prácticamente instantáneas.

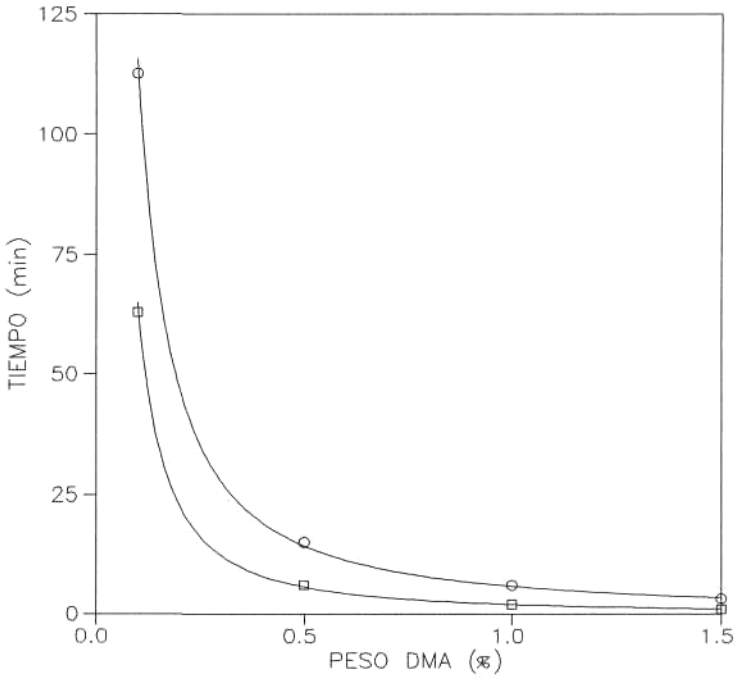

Figura 6.8 Tiempos de inducción y de pico en función del contenido de DMA para muestras curadas a 20 °C: (○) tiempo de pico; (□) tiempo de inducción.

En la Figura 6.8 se han graneado los tiempos de inducción y de pico en función del contenido de DMA (% en peso) para muestras curadas a 20 °C. Es interesante ver que, cuando se aumenta de forma importante el contenido de promotor, los tiempos tienden asintóticamente a un valor constante próximo a cero, lo que puede indicar que, a partir de una cierta cantidad de promotor, añadir más promotor provoca sólo un ligero efecto en la iniciación redox y que, cuando el contenido de promotor es muy elevado, los tiempos de

inducción y de pico convergen y son prácticamente nulos, ya que, en estas condiciones, las reacciones son prácticamente instantáneas. Resultados similares a estos se obtuvieron para las muestras curadas con DEA.

En este apartado se ha podido ver cómo, a partir de los tiempos de inducción y/o de pico, obtenidos directamente de los termogramas DSC isotérmicos, es posible establecer, de forma sencilla, la eficiencia de los distintos promotores, así como la influencia de la cantidad de promotor en el curado de una resina de poliéster insaturado. Por extrapolación de las curvas experimentales tiempo de inducción-temperatura y tiempo de pico-temperatura (Figuras 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6 y 6.7), es posible calcular, de forma aproximada, para una formulación determinada, la temperatura necesaria para que un proceso de curado tenga un tiempo de inducción o de pico determinado. Por extrapolación de las curvas tiempo de inducción frente a contenido de promotor y tiempo de pico frente a contenido de promotor (Figura 6.8), es posible estimar, aproximadamente, el contenido necesario de un promotor determinado para que el proceso de curado tenga un tiempo de inducción y/o de pico deseado. Si bien este análisis tan sencillo permite obtener información acerca de la influencia del tipo y cantidad de promotor en el proceso curado, esta información es cualitativa y no refleja aspectos cinéticos del curado muy importantes, como pueden ser: el mecanismo de reacción, las etapas por las que evoluciona el proceso, el grado de conversión y la velocidad de reacción a lo largo del curado, etc.

Con el fin de obtener una información cinética más amplia sobre la influencia del promotor en el proceso de curado, en el siguiente apartado se hará un análisis cinético del curado isotérmico. En él, se calcularán los grados de conversión y las velocidades de reacción a diferentes temperaturas de curado y, a partir de éstos, se obtendrán parámetros cinéticos que permiten describir el proceso y mostrar la influencia del tipo y cantidad de promotor.

6.2.3 CALORES DE REACCIÓN, GRADOS DE CONVERSIÓN Y VELOCIDADES DE REACCIÓN

A partir de los termogramas correspondientes a los curados isotérmicos y a los postcurados dinámicos utilizando BP como iniciador y distintas aminas y cantidades de amina como promotor, se han calculado los calores isotérmicos de reacción y los calores residuales, respectivamente.

Se ha observado que, para cualquier formulación empleada, a medida que aumenta la temperatura de curado, el calor isotérmico aumenta y el calor residual disminuye. También se ha detectado que, para todas las formulaciones empleadas, la suma del calor isotérmico más el residual se mantiene prácticamente constante, con un valor cercano a los 300 J/g. Este calor se encuentra ligeramente alejado del calor dinámico obtenido de 340 J/g, calculado como el valor medio del calor dinámico obtenido a varias velocidades de calentamiento. Ello puede ser debido a que, durante el proceso isotérmico, parte del calor puede no ser detectado al inicio y al final del proceso reactivo, si éste cae por debajo de la sensibilidad del aparato o bien que, por la propia estructura del entrecruzamiento, quedan dobles enlaces ocluidos que no llegan a reaccionar. En la Tabla 1 se muestran, a modo de ejemplo, los calores isotérmicos y residuales, así como la suma de ambos para las muestras curadas con un 0,1 % de DMPT.

T(°C)	ΔH_{iso}	ΔH_{res}	$\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}$
35	245	56	301
30	224	70	294
25	218	79	297
20	205	94	299
15	185	119	304

Tabla 6.1 Calores experimentales de reacción en J/g, obtenidos a partir de curvas isotérmicas y residuales dinámicas para muestras curadas con un 0,1% de DMPT.

Para una temperatura dada, los calores isotérmicos y residuales, prácticamente, no varían con el tipo de promotor utilizado, lo cual indica que, si al material se le deja tiempo suficiente, alcanzará el mismo grado de curado independientemente del promotor utilizado. En la Tabla 2 se muestran los calores de reacción obtenidos en el curado isotérmico a 20 °C utilizando un 0,1% de tres diferentes aminas como promotor.

PROMOTOR	ΔH_{iso}	ΔH_{res}	$\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}$
DMA	207	98	304
DEA	200	101	301
DMPT	205	94	299

Tabla 6.2 Calores experimentales de reacción en J/g, obtenidos a partir de curvas isotérmicas y residuales dinámicas para muestras curadas a 20 °C con un 0,1% de DMA, de DEA y de DMPT.

Para una temperatura dada, cuando se aumenta la cantidad de promotor utilizado, en un primer instante aumenta el calor isotérmico de reacción y el residual disminuye, lo cual indica que, al aumentar el contenido de promotor, aumentará el grado de curado isotérmico que el material puede alcanzar. Cuando el contenido de promotor se hace muy elevado, llega un momento en que el calor isotérmico y el residual ya no varían cuando se incrementa el contenido de promotor, lo que quiere decir que el material ha curado todo lo que puede hacerlo isotérmicamente y que más promotor no modificará sustancialmente el grado de curado alcanzado. En la Tabla 6.3 se muestra a la temperatura de 30 °C los calores de reacción obtenidos cuando se aumenta el contenido de DEA.

% DEA	ΔH_{iso}	ΔH_{res}	$\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}$
0,05	210	95	305
0,01	226	75	301
0,50	245	61	306
1,00	240	63	303

Tabla 6.3 Calores experimentales de reacción en J/g, obtenidos a partir de curvas isotérmicas y residuales dinámicas para muestras curadas a 30 °C con diferentes cantidades de DEA.

El curado de resinas de poliéster insaturado es complejo e incluye varios procesos reactivos. Como resultado de estos procesos reactivos, el sistema libera calor. Asumiendo que el proceso de curado provoca sólo un efecto térmico, el avance de reacción, señal directamente proporcional a la cantidad de calor generado y el máximo grado de conversión, se alcanzará cuando hayan reaccionado todos los enlaces susceptibles de hacerlo. Teniendo en cuenta estas consideraciones, es posible calcular el grado de conversión y la velocidad de reacción. En el capítulo tercero se han mostrado cuatro diferentes maneras de evaluar los grados de conversión y las velocidades de reacción en curados isotérmicos en función de los calores de reacción isotérmicos, residual y dinámico, obtenidos. En la Figura 6.9 se muestran las curvas grado de conversión en función del tiempo, calculadas según los cuatro métodos para un sistema curado a T = 15 °C con un 0,1% de DMA.

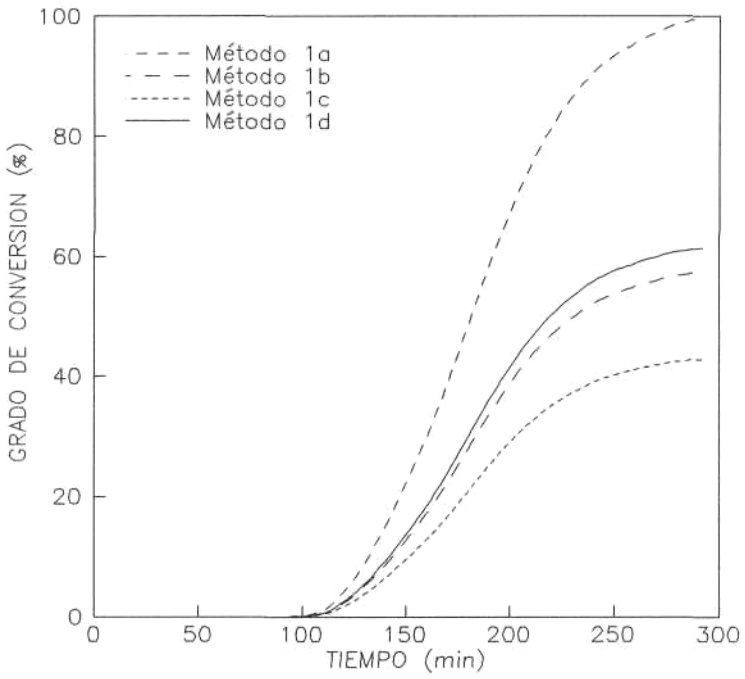

Figura 6.9 Grados de conversión frente a tiempos de curado, calculados por los cuatro métodos, para una resina de poliéster curada a 15 °C con un 0,1% en DMA.

Tal como ya se ha discutido en el capítulo tercero, cuando existe calor residual y la suma del calor isotérmico y residual es inferior al calor dinámico, el método que presenta resultados más correctos en el cálculo de los grados de conversión y de las velocidades de reacción es el método 1d. En este método, los grados de conversión y las velocidades de

reacción se calculan tomando como calor total de reacción el obtenido dinámicamente y corrigiendo el calor isotérmico a un tiempo t y la señal calorimétrica a un tiempo t, teniendo en cuenta el posible calor isotérmico que no ha sido detectado por el calorímetro pero que si ha sido liberado. Los grados de conversión y las velocidades de reacción corregidos según el método 1d se calculan con las expresiones:

$$\alpha_t^c = \frac{\Delta H_t\,(\Delta H_{din} - \Delta H_{res})}{\Delta H_{iso}\,\Delta H_{din}} = \alpha_t \left[\frac{\Delta H_{din} - \Delta H_{res}}{\Delta H_{din}}\right]$$

$$\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]_t^c = \frac{(dH/dt)_t\,(\Delta H_{din} - \Delta H_{res})}{\Delta H_{iso}\,\Delta H_{din}} = \left[\frac{d\alpha}{dt}\right]_t \left[\frac{\Delta H_{din} - \Delta H_{res}}{\Delta H_{din}}\right]$$

Donde ΔH_t corresponde al calor generado en un tiempo t, ΔH_{din} corresponde al calor dinámico (340 J/g), ΔH_{iso} corresponde al calor detectado en un experimento isotérmico y $(dH/dt)_t$ es la potencia calorífica generada en un tiempo t. La evaluación de cada uno de estos parámetros y el cálculo del grado de conversión según el método 1d ha sido ampliamente expuesto en el capítulo tercero.

Como para todas las muestras ensayadas, en este capítulo, se ha detectado calor residual y la suma del calor residual y del isotérmico es inferior al calor dinámico, los grados de conversión y las velocidades de reacción se calcularán por el método 1d.

6.2.4 ANÁLISIS CINÉTICO ISOTÉRMICO

Para el estudio cinético del proceso de curado, en el capítulo tres se han estudiado diferentes métodos isotérmicos para el cálculo de parámetros cinéticos. De entre los métodos discutidos, se han destacado varios. El ajuste autocatalítico ($d\alpha/dt=k\,(1-\alpha)^n\,\alpha^m$), que suele aplicarse al curado de resinas de poliéster, ya que éste suele presentar un tiempo de inducción y el máximo de la velocidad de reacción aparece entre un 30-40%. Este método permite calcular todos los parámetros cinéticos pero tiene ciertos inconvenientes como son: todo el proceso de curado se asocia a un único proceso reactivo, con una única energía de activación; en muchos casos, los parámetros cinéticos tienen una difícil interpretación fisicoquímica; el proceso es bastante laborioso; suele ser difícil la extrapolación de resultados fuera de los rangos de temperatura experimental utilizados para deducir el ajuste. Frente a este método,

existe el ajuste isoconversional lnt=A+E/RT (α=cte), que permite obtener la energía de activación en función del grado de conversión y, así, ver cómo evoluciona el curado. Este método tiene, además, la ventaja de que no requiere el conocimiento de la ecuación de velocidad f(α) y que únicamente presupone que, para un grado de conversión determinado, el proceso reactivo presenta el mismo mecanismo de reacción y la ecuación f(α) tiene la misma forma, independientemente de la temperatura de curado. Este método permite calcular las energías de activación para cada grado de conversión, reflejando éstas las diferentes etapas por las que va pasando el proceso reactivo y permite, también, predecir el proceso de curado fuera del rango de datos experimentales. Con este método se obtuvieron resultados muy coherentes en el capítulo tercero y se vio cómo la energía de activación no se mantiene constante a lo largo del curado, lo cual indicaba la existencia de un proceso complejo.

En soporte a la utilización del ajuste lnt=A+E/RT, recientemente Huang y Leu (1993) han, demostrado mediante FTIR que, durante el curado de una resina de poliéster insaturado con BP como iniciador y con DMA como promotor, dependiendo de la cantidad de iniciador y promotor utilizado, existe un cambio importante en el mecanismo de reacción durante el curado. A conversiones bajas (inferiores al 50%), la copolimerización tiene lugar de forma azeotrópica, cuando la conversión aumenta mucho se produce un cambio y el estireno polimeriza en mayor cantidad que la determinada por la composición azeotrópica. Dependiendo de la cantidad de iniciador y promotor utilizado, este cambio tiene lugar a diferentes conversiones. Ellos han comprobado también, para una formulación determinada, que hasta conversiones muy altas, independientemente de la temperatura de curado, la conversión relativa de grupos estireno y poliéster es siempre la misma, lo cual está de acuerdo con que el mecanismo de reacción es constante a una conversión determinada, a cualquier temperatura de curado. Esta última idea es la base de la que parte la utilización del ajuste isoconversional lnt=A+E/RT para el estudio de la cinética de curado.

6.2.4.1 Ajuste lnt=A+E/RT α=cte

Por todo lo dicho, si bien en algunos casos y a efectos comparativos se aplicará el ajuste autocatalítico, en este capítulo, para el análisis cinético del proceso de curado con distintos tipos y cantidades de promotor se aplicará el ajuste:

$$\ln t = A + \frac{E}{RT}$$

que nos relaciona linealmente el logaritmo del tiempo necesario para alcanzar un grado de curado determinado con el inverso de la temperatura de curado. Donde E es la energía de activación, R la constante de los gases y A una constante. Dicho ajuste se aplicará a diferentes grados de conversión. Graficando el logaritmo de los tiempos de curado necesarios para alcanzar una conversión determinada, frente al inverso de la temperatura y aplicando el ajuste lnt=A+E/RT, es posible obtener una relación lineal cuya pendiente está relacionada con la energía de activación. Los tiempos de curado se han obtenido a partir de las curvas grado de conversión frente a tiempo de curado a distintas temperaturas. Dichas curvas se han calculado a partir de experimentos isotérmicos en DSC, utilizando las ecuaciones correspondientes al método 1d.

En la Fig. 6.10 se muestran las curvas grado de conversión frente a tiempo a distintas temperaturas de curado, así como el método de obtención de los tiempos de curado para un grado de conversión determinado a distintas temperaturas, para un sistema que utiliza un 0,1% de DEA como promotor. Para cada grado de conversión es posible correlacionar el logaritmo del tiempo de curado frente al inverso de la temperatura utilizando la ecuación lnt=A+E/RT. En la Figura 6.11 se representan las curvas lnt frente a 1/T, para el mismo sistema y en la Tabla 6.4 se muestran las regresiones lineales de dichas curvas con el valor de la ordenada en el origen, la pendiente de las rectas, que está directamente relacionada con la energía de activación y el coeficiente de regresión.

α(%)	0	10	20	30	40	50	60	70
E/R	10961,3	10601,6	10196,4	9966,1	9741,5	9623,1	9618,2	9779,0
A	-31,08	-29,73	-28,34	-27,54	-26,75	-26,32	-26,23	-26,66
r	-0,999	-0,999	-0,999	-0,999	-0,999	-0,999	-0,999	-0,999

Tabla 6.4 Regresiones lineales según la ecuación cinética lnt=A+E/RT a distintos grados de conversión para un sistema con un 0,1% en DEA como promotor. Siendo r el coeficiente de regresión.

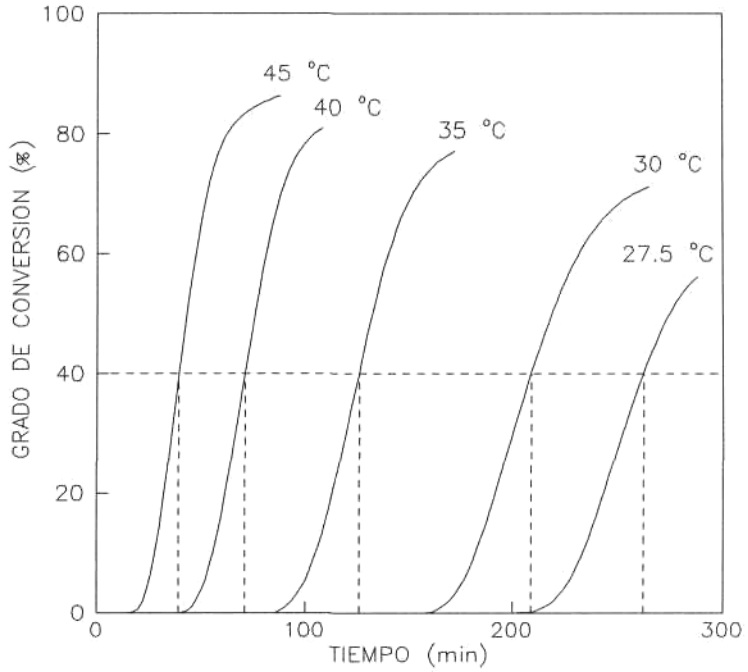

Figura 6.10 Grado de conversión frente a tiempo de curado para muestras curadas a distintas temperaturas con un 0,1% en DEA.

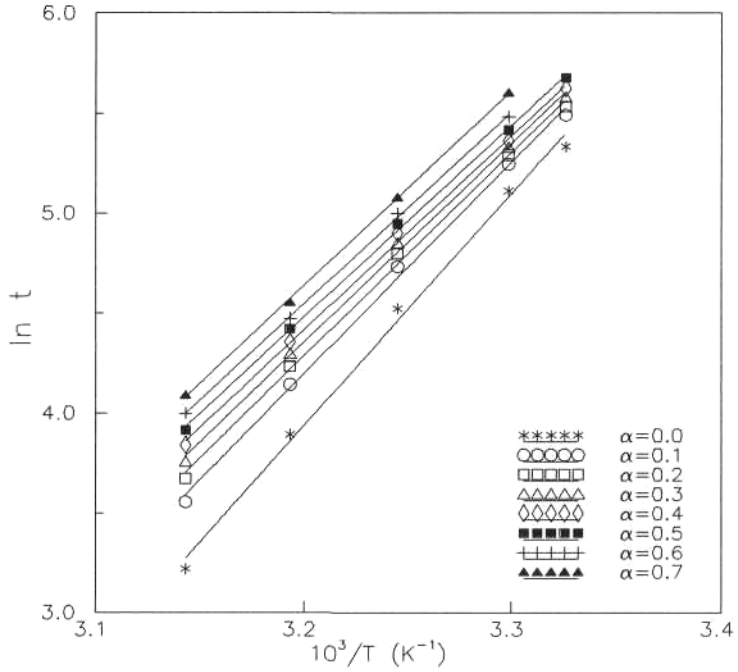

Figura 6.11 Correlaciones del logaritmo del tiempo frente a inverso de la temperatura para distintos grados de conversión según la ecuación lnt=A+E/RT para un sistema con un 0,1% en DEA.

Este mismo estudio se ha realizado con las mismas proporciones de resina, iniciador y promotor, con los otros dos promotores (DMA y DMPT), con el fin de poder comparar el efecto del tipo de promotor sobre la cinética de curado.

En las Figuras 6.12 y 6.13 se muestran las curvas grado de conversión frente a tiempo para muestras curadas a diferentes temperaturas con un 0,1 % de DMA y DMPT, respectivamente. Dichas curvas, al igual que se hizo cuando se utilizó como promotor la DEA, se han calculado a partir de curados isotérmicos en DSC utilizando el método Id.

En las Figuras 6.14 y 6.15 se representan las curvas lnt frente a 1/T para distintos grados de conversión, para los mismos sistemas de las Figuras 6.12 y 6.13. La correlación lineal del logaritmo del tiempo frente al inverso de la temperatura, según la ecuación lnt=A+E/RT, ha permitido calcular la ordenada en el origen A y la pendiente E/R para estos dos sistemas en función del grado de conversión. Todas las correlaciones presentaban un coeficiente de regresión entre 0,99<r< 1,00.

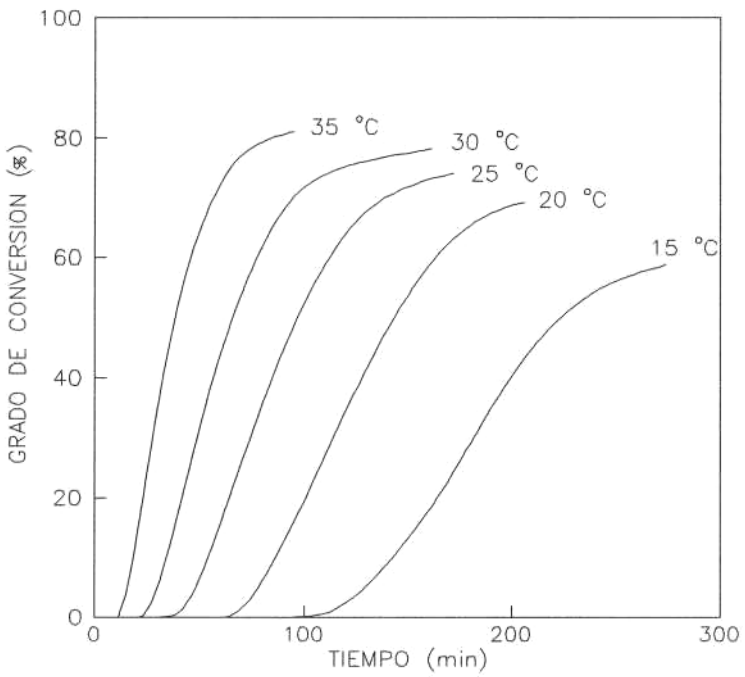

Figura 6.12 Grado de conversión frente a tiempo de curado para muestras curadas a distintas temperaturas con un 0,1% en DMA.

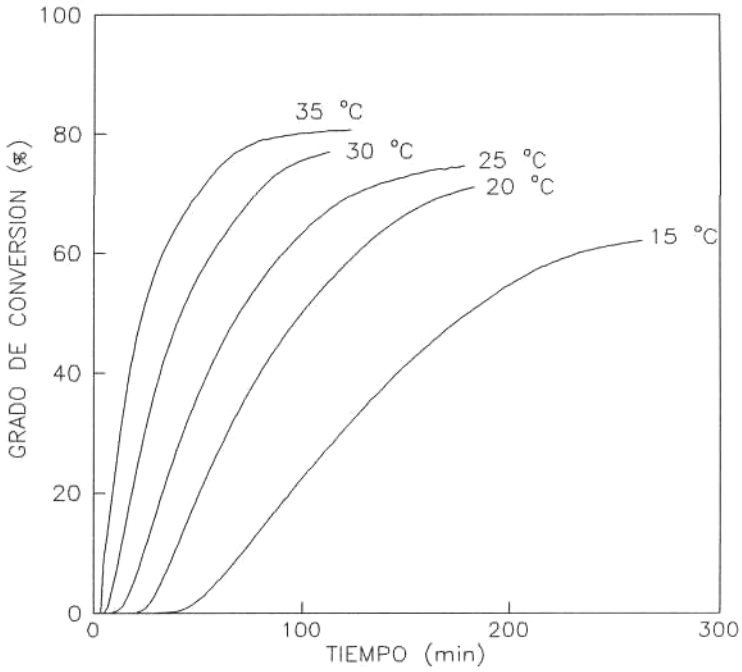

Figura 6.13 Grado de conversión frente a tiempo de curado para muestras curadas a distintas temperaturas con un 0,1% en DMPT.

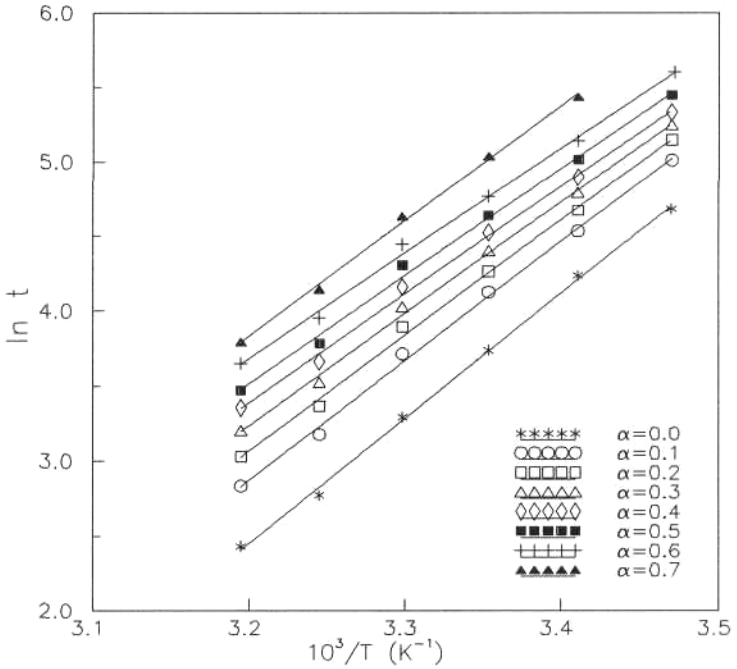

Figura 6.14 Correlaciones del logaritmo del tiempo frente a inverso de la temperatura para distintos grados de conversión según la ecuación lnt=A+E/RT para un sistema con un 0,1% en DMA.

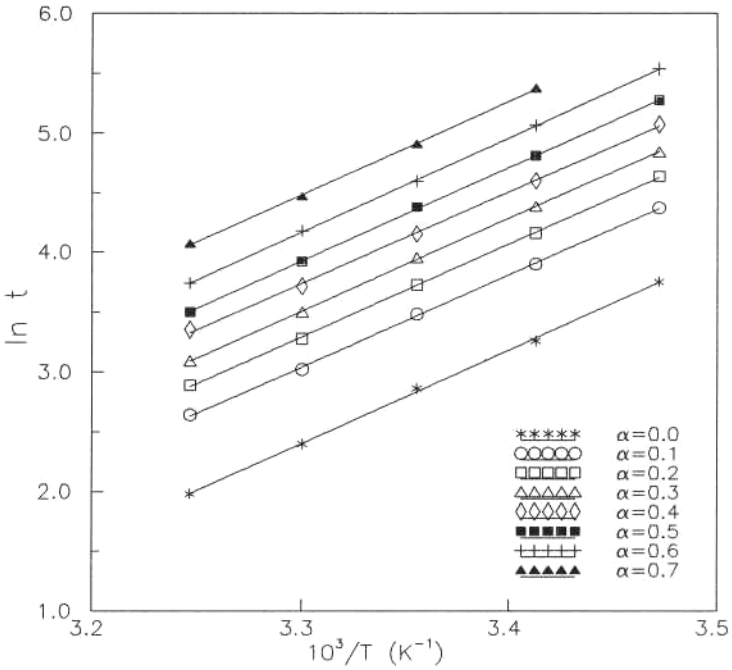

Figura 6.15 Correlaciones del logaritmo del tiempo frente a inverso de la temperatura para distintos grados de conversión según la ecuación lnt=A+E/RT para un sistema con un 0,1% en DMPT.

A partir de las pendientes de las correlaciones lineales lnt=A+E/RT (Figuras 6.11, 6.14 y 6.15), se han calculado las energías de activación para los tres promotores utilizados en función del grado de conversión. En la Figura 6.16 y en la Tabla 6.5 se muestran los resultados comparativos de las energías de activación en función del grado de conversión para estos tres mismos sistemas.

Se ve cómo la energía de activación no sólo varía con el tipo de promotor, sino que varía también con el grado de conversión. En general, para todos los promotores empleados, la energía de activación toma un valor máximo al inicio de la reacción, después disminuye ligeramente, a continuación se mantiene prácticamente constante y finalmente presenta una cierta tendencia a aumentar. Este comportamiento puede ser debido al efecto autocatalítico del proceso de curado, una vez iniciada la reacción, y a los fenómenos de gelificación, vitrificación y elevada viscosidad que presenta el medio de reacción cuando la conversión aumenta (Salla y Ramis, 1993).

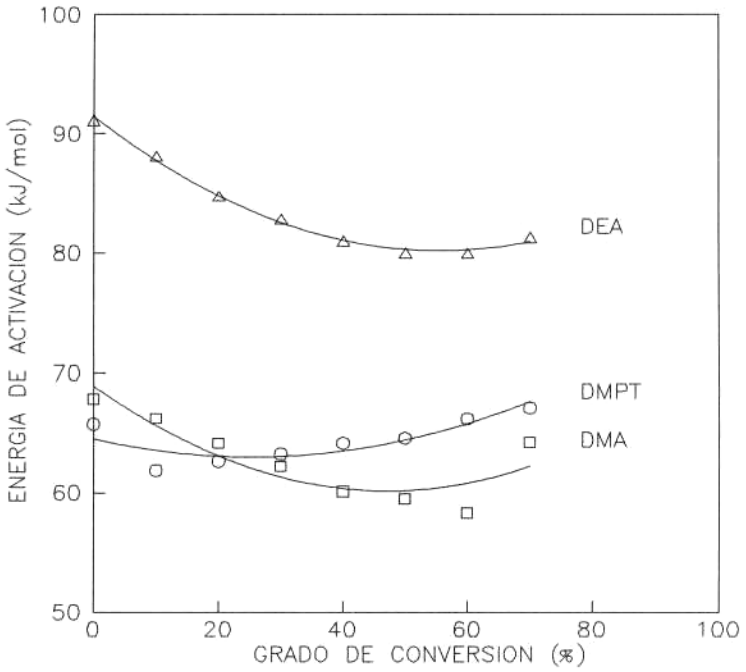

Figura 6.16 Energía de activación frente a grado de conversión para tres sistemas que utilizan un 0,1% de distintas aminas como promotor.

PROMOTOR	E							
	% CONVERSION							
	0	10	20	30	40	50	60	70
DMPT	65.7	61.9	62.6	63.2	64.1	64.5	66.2	67.1
DMA	67.8	66.2	64.1	62.2	60.1	59.5	58.3	64.2
DEA	91.1	88.2	84.8	82.9	81.0	80.0	80.0	81.3

Tabla 6.5 Energía de activación en kJ/mol frente a grados de conversión para tres sistemas que utilizan un 0,1% de distintas aminas como promotor.

En muchas polimerizaciones radicalarias es característica la autoaceleración en la velocidad de polimerización a medida que la reacción avanza. Normalmente, cabe esperar que la velocidad de reacción disminuya con el tiempo, cuando la concentración de especies reactivas y de iniciador disminuyen al aumentar la conversión. Por contra, en este tipo de procesos la velocidad de reacción aumenta, a medida que la reacción avanza, debido al efecto de autoaceleración. A conversiones más elevadas, la velocidad puede volver a disminuir debido al efecto de la vitrificación y al aumento importante de la viscosidad a conversiones elevadas. Estas consideraciones quedan de manifiesto en la Fig 6.17, donde se muestra la velocidad de reacción en función del grado de conversión para el sistema con DMA como promotor.

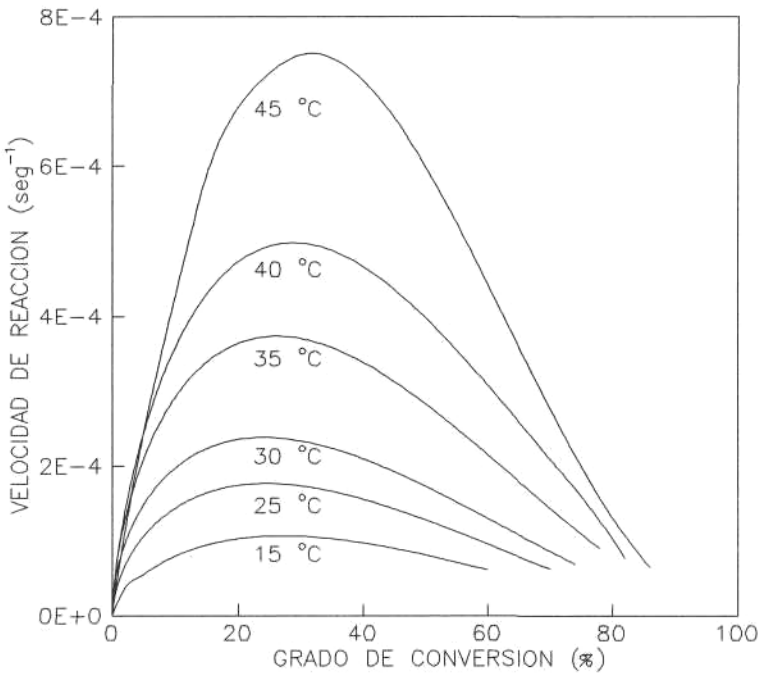

Figura 6.17 Velocidad de reacción frente a grado de conversión a distintas temperaturas de curado para un sistema que utiliza un 0,1% de DMA como promotor.

La autoaceleración, entendida como tal la producción de radicales libres por la exotermicidad del proceso reactivo, podría explicar los resultados obtenidos en relación a la energía de activación (Tabla 6.5 y Figura 6.16) y a la velocidad de reacción (Figura 6.17). Al principio, es la cantidad y tipo de promotor quien, en función de la temperatura, provoca la descomposición del peróxido y el inicio del curado. Ello estaría de acuerdo con los valores de la energía de activación encontrados para α=0. Después, la exotermicidad del proceso

provocaría una producción adicional de radicales libres, que estaría de acuerdo con la aceleración de la velocidad detectada y la disminución de la energía de activación que se observa, independientemente del promotor utilizado. Finalmente, ya sea debido a la viscosidad del medio, al fenómeno de la vitrificación o al propio proceso de terminación de la reacción, la velocidad de curado disminuye y la energía de activación, después de pasar por un mínimo, aumenta.

Se atribuye básicamente a la eficacia del promotor el que, tal como se observa en la Figura 6.16, el mínimo de la energía de activación se produzca a diferentes grados de conversión.

Asumiendo que, cuanto menor es la energía de activación más eficiente es el promotor, es posible comparar la eficiencia de los distintos promotores (ver Tabla 6.5). Se puede observar como la DEA es mucho menos eficiente, para cualquier grado de conversión, que el DMA y DMPT, que presentan un comportamiento más similar. Este efecto queda de manifiesto en la Figura 6.18 donde se compara a la temperatura de 25°C las curvas grado de conversión frente a tiempo de curado para los tres promotores utilizados, mientras que el DMPT y el DMA presentan tiempos de curado más parecidos el DEA los presenta mucho más elevados.

La gran diferencia observada entre la eficiencia de la DEA y las eficiencias de la DMA y de la DMPT debe ser atribuida a los impedimentos estéricos de los grupos etilo en la DEA. Es de esperar que la DMPT sea más eficiente que la DMA, ya que la DMPT posee un grupo metilo en el anillo aromático que confiere al nitrógeno mayor carácter nucleófilo. Esto sucede así hasta conversiones de 20% pero, a partir de esta conversión, se invierte la eficiencia y la DMA pasa a tener una energía de activación inferior que la DMPT. Ello puede explicarse, ya que a conversiones superiores al 20%, la vitrificación y la propia viscosidad del medio son importantes y pueden provocar que se invierta la eficiencia del promotor si previamente ésta no era muy diferente. Al inicio del proceso de curado, que es cuando el efecto del promotor es más significativo (α=0), la eficiencia del promotor queda establecida de mayor a menor como DMPT > DMA > DEA, lo cual está de acuerdo con la diferente nucleofilidad de la amina, así como con los impedimentes estéricos , muy importantes en el caso de la DEA (Walling y Indictor, 1958; Storey y Smith, 1985).

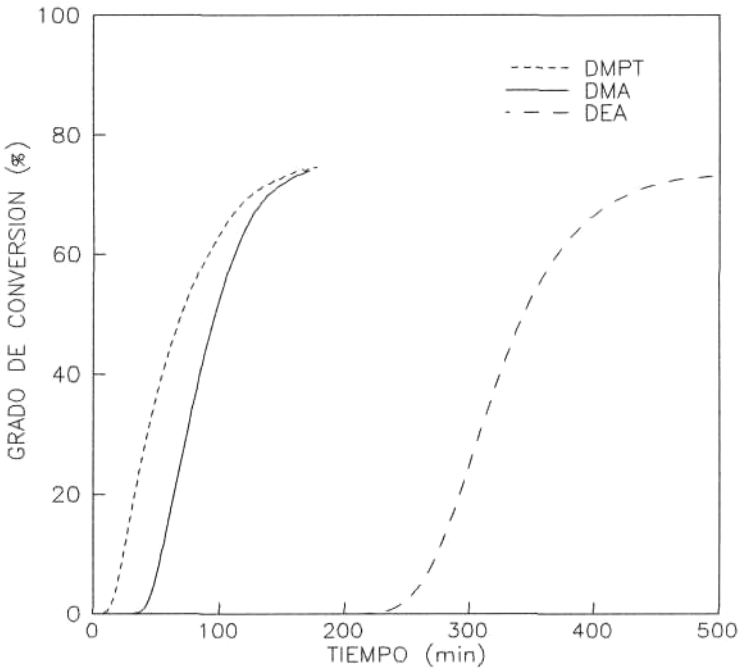

Figura 6.18 Grado de conversión frente a tiempo de curado para tres sistemas que utilizan un 0,1% de distintas aminas como promotor. Temperatura de curado 25 °C.

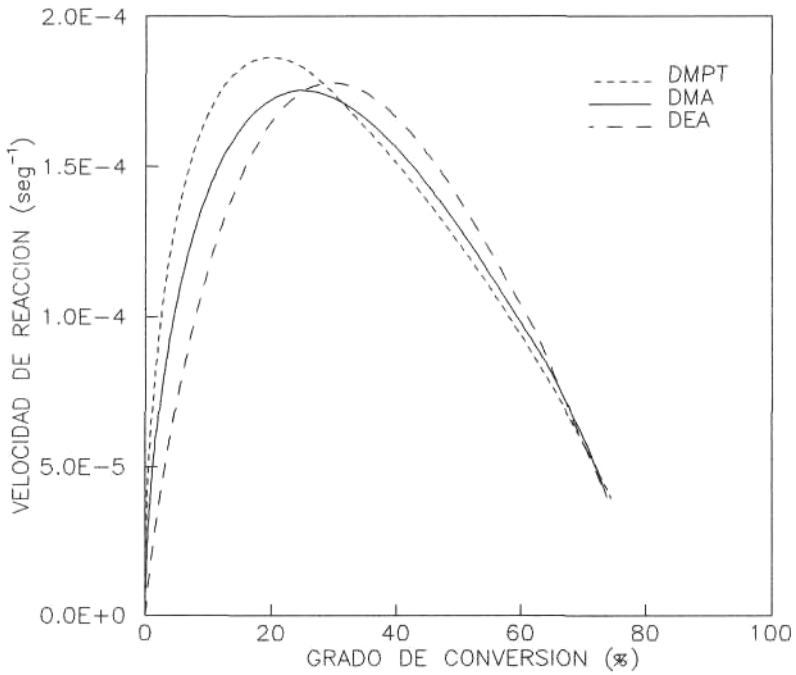

Figura 6.19 Velocidad de reacción frente a grado de conversión para tres sistemas que utilizan un 0,1% de distintas aminas como promotor. Temperatura de curado 25 °C.

En la Figura 6.19, para los mismos sistemas y a la misma temperatura que en Figura 6.18, se muestran las curvas experimentales de la velocidad de reacción frente al grado de conversión.

Se puede ver cómo al principio de la reacción las velocidades son diferentes, hecho que hay que atribuir al efecto del promotor y al fenómeno de la autoaceleración, a partir de un cierto grado de curado, la velocidad de reacción se hace similar para los tres sistemas y las conversiones últimas son prácticamente iguales e independientes de la eficacia del promotor utilizado.

A pesar de que los tres promotores tienen una eficiencia distinta si se utiliza la misma cantidad de promotor a una temperatura dada, el material alcanza siempre el mismo grado de conversión y es de esperar posea propiedades similares independientemente del promotor utilizado. Ello es debido a que la cantidad de radicales que se pueden formar para la iniciación es, en todos los casos, la misma.

Si se comparan las energías de activación obtenidas para cualquiera de los tres promotores utilizados (Tabla 6.5) con las que se obtuvieron por el mismo procedimiento en el capítulo tercero, cuando se curó la misma resina con la misma cantidad de BP pero sin promotor (ver Tabla 3.4, donde las energías de activación variaban de 127 a 116 kJ/mol en función del grado de conversión), queda claramente de manifiesto el gran efecto que provoca cualquiera de los tres promotores en el proceso de iniciación-polimerización. Se puede ver cómo, para cualquier grado de conversión, la energía de activación, asociada al curado sin promotor, es muy superior a la asociada al curado con cualquiera de los tres promotores. Ello está de acuerdo con que el promotor (amina) acelera el curado de forma importante y con que es mucho más eficiente como sistema catalítico la utilización de un iniciador con un promotor que la utilización de un iniciador sólo.

Debido a la buena linealidad obtenida, para todos los promotores utilizados, en las curvas lnt-l/T (ver Tabla 6.4 y Figuras 6.11, 6.14 y 6.15), es posible a partir de ellas calcular, para una temperatura determinada, dentro o fuera del rango de medidas experimentales, el tiempo necesario para llegar a un curado determinado y así simular las curvas grado de curado frente a tiempo de curado.

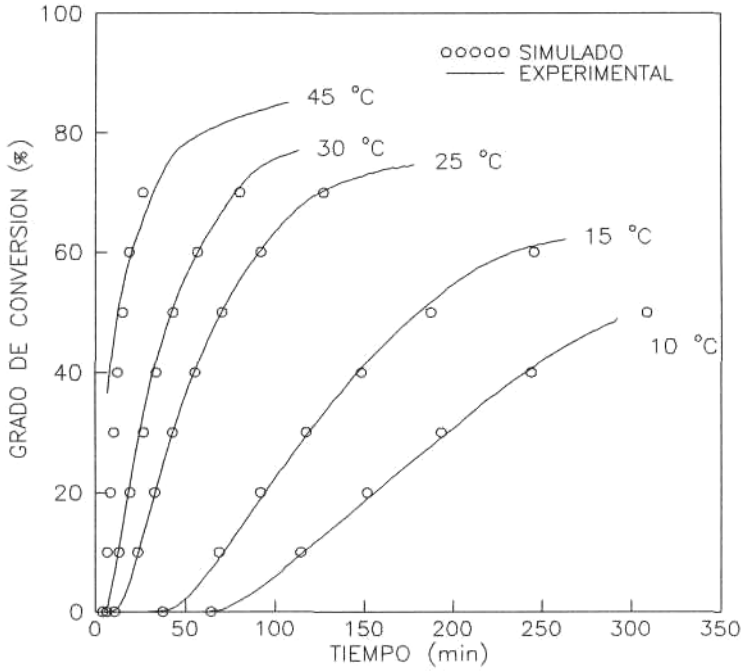

Figura 6.20 Comparación entre las curvas experimentales grado de conversión frente a tiempo de curado y las curvas simuladas por extrapolación de las ecuaciones cinéticas lnt=A+E/RT para un sistema que utiliza un 0,1% de DMPT como promotor.

En la Figura 6.20 para un sistema que utiliza DMPT como promotor, se comparan, a modo de ejemplo, las curvas simuladas con el modelo cinético lnt=A+E/RT y los resultados obtenidos experimentalmente con el DSC. En general, existe un ajuste muy correcto entre los valores calculados y los experimentales. Para establecer la cinética del proceso, según la ecuación lnt=A+E/RT, se ha utilizado un rango de temperaturas experimentales entre 35 °C y 15 °C. Como se puede ver en la Figura 6.20, en este intervalo de temperaturas el ajuste, entre los valores experimentales y los calculados es muy bueno. A la temperatura de 10 °C, fuera del rango de temperaturas utilizado para establecer la ecuación cinética, el ajuste es también bastante correcto. Por otro lado, a la temperatura de 45 °C, el ajuste no es tan bueno, debido probablemente a que a esta temperatura el proceso de curado es muy rápido y parte del calor se libera antes de que el calorímetro pueda detectarlo, en cuyo caso la simulación posiblemente presenta resultados más correctos que los experimentales calculados calorimétricamente. Ello hace pensar que el método isotérmico, que utiliza el

ajuste lnt=A+E/RT, puede ser muy útil para predecir cinéticas de curado y tiempos de curado para procesos rápidos a altas temperaturas, donde el calorímetro no tiene tiempo de detectar el inicio de reacción. También puede ser útil para curados a baja temperatura, donde el calor al inicio y al final del proceso reactivo puede estar por debajo de la sensibilidad del DSC, o bien los tiempos requeridos para el proceso de curado pueden ser muy elevados para su determinación experimental mediante DSC.

Resultados similares a los expuestos en la Figura 6.20 se obtuvieron con los otros dos promotores.

El estudio completo de la cinética de curado, utilizando el ajuste isotérmico lnt=A/E/RT, requiere el cálculo de las energías de activación y de los tiempos de curado en un amplio rango de conversiones. Si lo que se quiere es comparar el efecto del tipo y de la cantidad de promotor, puede ser interesante aplicar la ecuación cinética lnt=A+E/RT sólo al inicio de la reacción, cuando el grado de conversión es nulo, ya que es en este instante cuando el efecto del promotor es más marcado. A esta conversión, el tiempo de curado (tiempo de inducción) puede obtenerse directamente del termograma isotérmico obtenido por DSC, con lo que el cálculo se hace extremadamente sencillo.

Otro resultado interesante obtenido ha sido el efecto de la cantidad de promotor sobre la cinética de curado al inicio del proceso reactivo (α=0). Para ello, se ha calculado la energía de activación correlacionando el logaritmo del tiempo de inducción frente al inverso de la temperatura, mediante la ecuación lnt=A+E/RT, para sistemas que utilizan DMA o DEA como promotor. En todas las correlaciones se obtuvieron coeficientes de regresión entre 0,99 <r<l.

En la Tabla 6.6 se muestran las energías de activación para los distintos sistemas utilizados. Se puede ver claramente, para los dos promotores utilizados, cómo, a medida que se aumenta la cantidad de promotor, disminuye la energía de activación y el sistema se hace más eficiente. Esto mismo se muestra en la Figura 6.21, donde se han representado las curvas experimentales grado de conversión frente a tiempo, a una temperatura determinada, para un sistema que utiliza distintas cantidades de DEA como promotor.

PROMOTOR	E				
	% PROMOTOR				
	0.05	0.1	0.5	1.0	1.5
DEA	98	91	80	62	41
DMA		67	61	53	45

Tabla 6.6 Energía de activación en kJ/mol al inicio del curado (α=0) para sistemas que utilizan distinto promotor y distintas cantidades del mismo.

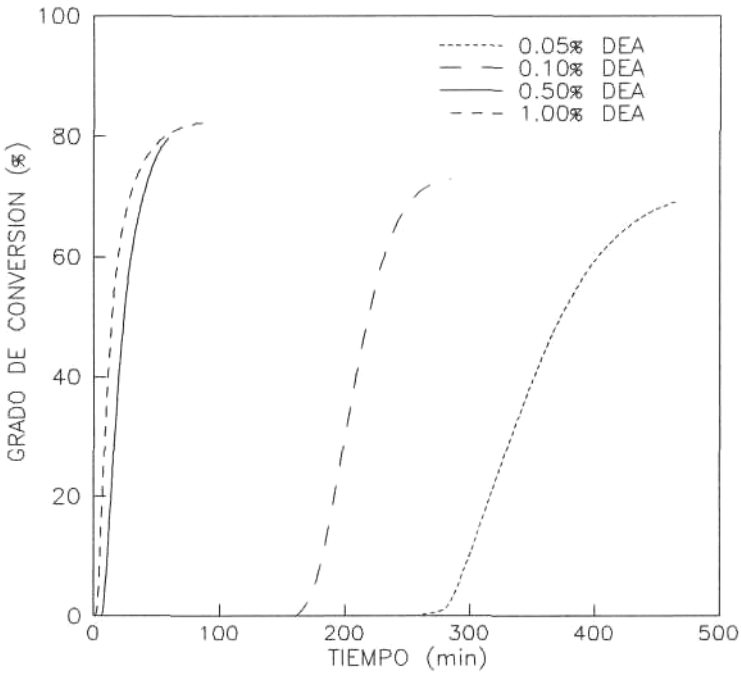

Figura 6.21 Grado de conversión frente a tiempo de curado para muestras curadas a 30 °C con distintas cantidades de DEA como promotor.

En la Figura 6.22, para los mismos sistemas de la Figura 6.21, se representa la velocidad de reacción frente al grado de conversión. Aquí se ve claramente cómo la cantidad de promotor influye fuertemente en la velocidad de reacción, así como en la cinética de curado. Cantidades más altas de promotor producen una concentración de radicales libres mayor en la etapa de iniciación y existen más puntos por donde iniciarse el entrecruzamiento. Por esto, el curado tiene lugar a más velocidad y el grado de conversión último alcanzado puede ser superior. Al aumentar de forma importante la cantidad de promotor, puede llegar un

momento en que el grado de conversión alcanzado no aumente más, ya que el sistema catalítico habrá liberado todos los radicales libres, procedentes del iniciador, que puede.

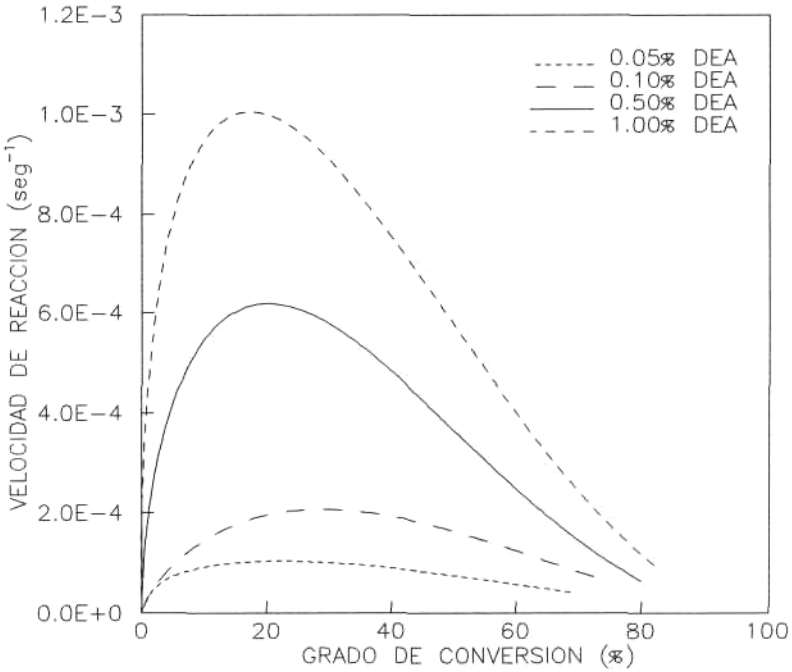

Figura 6.22 Velocidad de reacción frente a grado de conversión para muestras curadas a 30 °C con distintas cantidades de DEA como promotor.

En la Tabla 6.6 también se puede observar que, prácticamente, para cualquier proporción de promotor, el DEA presenta energías de activación más elevadas que el DMA y solamente a proporciones muy altas el DEA tiene una energía de activación ligeramente más baja que el DMA. En cantidades bajas de promotor, DEA y DMA presentan energías de activación muy diferentes, para ir haciéndose más similares cuando aumentamos la cantidad de promotor. Llega un momento donde, prácticamente, los dos sistemas se hacen equivalentes. También es importante notar que, para un 1 % en DEA, el sistema presenta la misma energía de activación que para un 0.5% en DMA, lo que sugiere que el efecto que producen los dos promotores en estas cantidades son equivalentes. Esta afirmación queda plenamente confirmada en las Figuras 6.23 y 6.24, donde se comparan a 20 °C las curvas experimentales grado de conversión frente a tiempo y velocidad de reacción frente al grado de conversión para estos dos sistemas. Como se puede ver, los dos procesos cinéticos son muy similares, prácticamente idénticos.

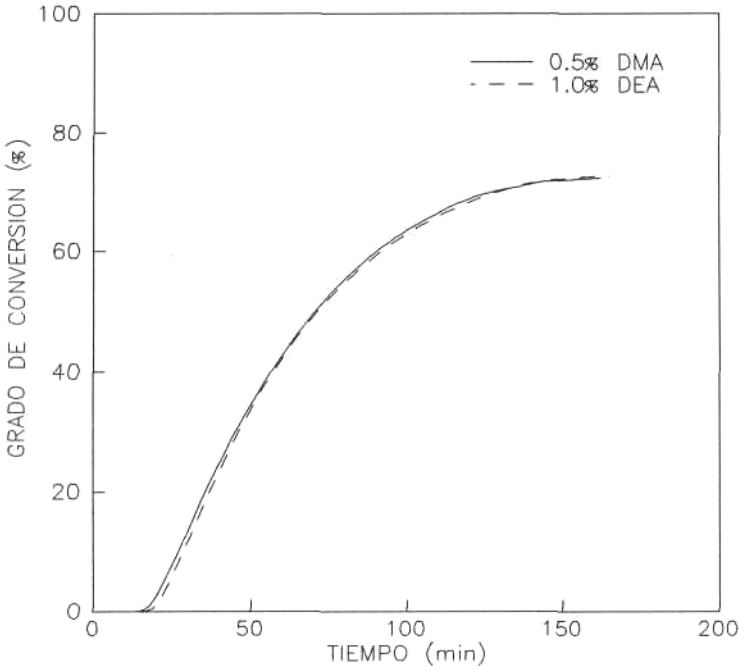

Figura 6.23 Comparación curvas grado de conversión frente a tiempo de curado para dos sistemas equivalentes que utilizan distinto promotor y distinta cantidad del mismo.

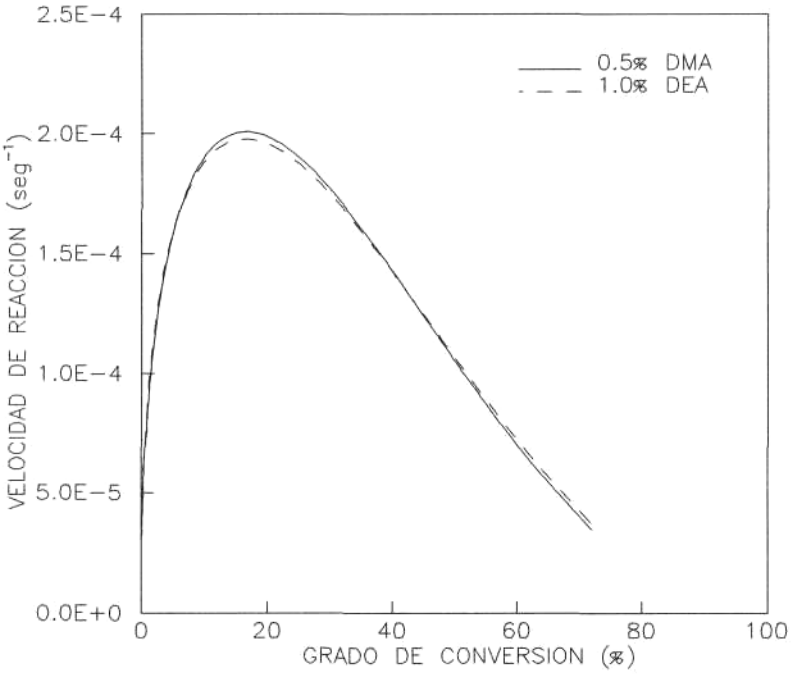

Figura 6.24 Comparación curvas velocidad de reacción frente a grado de conversión para dos sistemas equivalentes que utilizan distinto promotor y distinta cantidad del mismo.

6.2.4.2 Ajuste autocatalítico

En este capítulo se ha evidenciado, mediante la utilización del ajuste lnt=A+E/RT, que la energía de activación varía con el grado de conversión y que ésta puede ser un parámetro que nos permite cuantificar la eficiencia del tipo y cantidad de promotor utilizado. Mediante este ajuste, ha sido posible calcular las energías de activación, pero no se han podido calcular otros parámetros cinéticos, como son las constantes de velocidad, el factor de frecuencia y los órdenes de reacción. Para tratar de establecer estos parámetros, se ha utilizado un ajuste de tipo autocatalítico. Para ello se han ajustado las curvas velocidad de reacción frente a grado de conversión, calculadas mediante el método 1d, a partir de los termogramas DSC isotérmicos correspondientes al curado de una resina, utilizando un 0,1% de las tres diferentes aminas (DMPT, DMA y DEA) como promotor. El método de ajuste se ha hecho tal como se había descrito en el capítulo tercero (apartado 3.5.4.1).

A pesar de que, con la utilización del ajuste autocatalítico se está tratando el proceso de curado como un único proceso reactivo con una única energía de activación, cuando esto ya ha quedado evidenciado que no era así, puede ser interesante el cálculo de parámetros cinéticos mediante este ajuste, para tratar de ver si los resultados obtenidos son sensibles al tipo de promotor utilizado y comparables con los obtenidos por el ajuste lnt=A+E/RT.

En la Tabla 6.7 se resumen los resultados obtenidos. En ella, se muestran las constantes de velocidad y los órdenes de reacción correspondientes al curado a diferentes temperaturas con un 0,1% de tres distintos promotores. Puede observarse cómo la constante de velocidad de reacción k varía con la temperatura y con el tipo de promotor utilizado. Para los tres promotores utilizados, a medida que aumenta la temperatura de curado, aumenta k, lo que pone de manifiesto el efecto cinético de la temperatura, que aumenta la velocidad de reacción cuando ella aumenta. A una temperatura determinada, el orden, en cuanto al valor de la constante de velocidad, queda como $k_{DMPT}>k_{DMA}>k_{DEA}$, lo que está de acuerdo con el orden de eficiencia establecido para los tres promotores. Es interesante ver que la DMPT y la DMA, que presentan eficiencias más parecidas, poseen valores de k similares, mientras que la DEA, con menor eficiencia, posee valores de k mucho más pequeños que la DMA y la DMPT. Los valores obtenidos para las constantes de velocidad k son muy parecidos a los obtenidos para sistemas similares, por Han y Lem (1983), por Lem y Han (1984) y por Storey *et al.* (1986) para k_2, mediante el ajuste $d\alpha/dt=(k_1+k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n$.

T (°C)	DMPT				DMA				DEA			
	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})	n	m	n+m	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})	n	m	n+m	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})	n	m	n+m
50									30,8	1,56	0,73	2,29
45					34,3	1,78	0,75	2,53	19,3	1,32	0,79	2,11
40					21,9	1,77	0,71	2,48	12,1	1,23	0,74	1,97
35	15,2	1,49	0,56	2,05	13,4	1,79	0,73	2,52	7,1	1,26	0,75	2,01
30	10,1	1,55	0,36	1,91	9,9	1,86	0,63	2,49	4,2	1,25	0,76	2,01
25	7,3	1,81	0,35	2,16	6,4	1,73	0,57	2,30				
20	4,6	2,01	0,45	2,46	4,0	1,46	0,50	1,96				
15	2,7	2,08	0,46	2,54								

Tabla 6.7 Parámetros cinéticos a diferentes temperaturas de reacción para tres sistemas con diferente promotor, obtenidos por ajuste, según un modelo autocatalítico.

Si bien los órdenes de reacción no se mantienen estrictamente constantes para todas las temperaturas y para los tres promotores utilizados, n+m no varía de forma importante y su valor oscila entre 2 y 2,5. Lo cual está bastante de acuerdo con una reacción, aproximadamente, de orden dos, que suele ser el valor tradicionalmente aceptado para describir la cinética de curado de resinas epoxi y de poliéster (Dutta y Ryan, 1979; Pusatcioglu *et al.,* 1979; Hagnauer *et al.,* 1982; Han y Lem, 1983; Han y Lee, 1987, Abadie y Sakkas, 1992). La no constancia de los órdenes de reacción puede ser indicativo de que el mecanismo de reacción varía ligeramente con el promotor y con la temperatura y puede dificultar la extrapolación de los ajustes autocatalíticos fuera del rango de temperaturas experimental.

La representación lineal de lnk frente a 1/T (diagrama de Arrhenius) permite encontrar, a partir de la pendiente de la recta, la energía de activación y, a partir de la ordenada en el origen, el factor de frecuencia, siguiendo la expresión:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$$

En la Figura 6.24 se muestra, para los tres promotores utilizados el diagrama de Arrhenius obtenido mediante ajuste autocatalítico. En todos los casos se ha obtenido una buena linealidad(0,99<r<l).

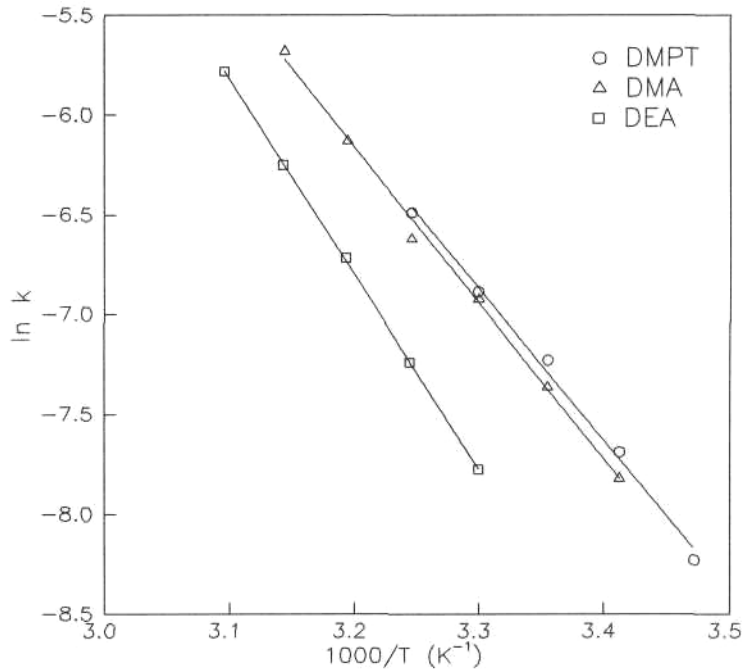

Figura 6.24 Diagramas de Arrhenius obtenidos por ajuste autocatalítico, para muestras curados con un 0,1% de diferentes promotores.

En la Tabla 6.8 se han tabulado las energías de activación y los factores de frecuencia, calculados a partir de las relaciones lineales lnk-l/T de los diagramas de Arrhenius, para los tres promotores utilizados. Se puede ver, cómo el valor de la energía de activación, calculado por ajuste autocatalítico, es sensible a la eficiencia del promotor. Si, cuanto mayor es la energía de activación, menor es la eficiencia del promotor, el orden de eficiencia, de mayor a menor, queda establecido como DMPT > DMA > DEA. Nuevamente, el orden de eficiencia es coherente con el carácter nucleófilo de la amina y con el impedimento estérico.

En la Tabla 6.8 se comparan las energías de activación obtenidas mediante ajuste autocatalítico con el valor medio de las obtenidas a diferentes conversiones, mediante el ajuste lnt=A+E/RT. Puede verse cómo, a pesar de que, mediante el ajuste lnt=A+E/RT, se obtuvo una energía de activación distinta para cada grado de conversión, que nos reflejaba

las diferentes etapas por las que pasaba el curado, el valor medio de estas energías de activación es muy parecido al valor único de la energía de activación obtenido por ajuste autocatalítico. Ello lleva a pensar que, a pesar de la complejidad del método y de que no refleja las diferentes etapas por la que transcurre el proceso de curado, en determinados casos puede ser interesante aplicar el ajuste autocatalítico al estudio del curado de una resina de poliéster, ya que éste permite cuantificar la eficiencia del sistema utilizado.

PROMOTOR	AJUSTE AUTOCATALÍTICO		AJUSTE lnt=A+E/RT
	E (kJ/mol)	k_o (s^{-1})	E (kJ/mol) (valor medio)
DMPT	63,2	$8{,}02 \cdot 10^7$	64,4
DMA	65,0	$1{,}58 \cdot 10^8$	62,8
DEA	81,2	$4{,}17 \cdot 10^{10}$	83,6

Tabla 6.8 Energías de activación y factores de frecuencia, calculados mediante ajuste autocatalítico, para tres sistemas que utilizan un 0,1 % de distintos promotores. Valor medio de la energía de activación, calculada para distintas conversiones, según el ajuste lnt=A+E/RT, para los mismos sistemas.

Por todo lo que se ha estudiado en este capítulo, se puede concluir:

- A partir de los tiempos de inducción y de pico, obtenidos directamente de los termogramas DSC, es posible establecer, a nivel cualitativo, el orden de eficiencia de distintos promotores, así como la influencia de la cantidad de promotor en el curado de resinas de poliéster insaturado.

- A pesar de que es usual aceptar, como parámetro descriptivo de la cinética del proceso de curado en reacciones termoestables, una energía de activación única, en este capítulo se ha puesto de manifiesto que, utilizando el ajuste lnt=A+E/RT, se pueden encontrar energías de activación que varían con el grado de conversión.

- Las energías de activación, calculadas mediante este ajuste, se pueden relacionar, claramente, con la eficacia del promotor, así como con la cantidad del mismo empleada.

- La variación que experimenta la energía de activación, durante el proceso reactivo, se atribuye tanto al efecto del promotor como al fenómeno de la autoaceleración y al aumento de la viscosidad del medio.

- El análisis cinético, mediante el ajuste lnt=A+E/RT de procesos experimentales isotérmicos, permite caracterizar el curado en las diferentes etapas por las que transcurre. A pesar de que, en el trabajo expuesto, se ha utilizado una gran cantidad de información experimental y la obtención de los parámetros cinéticos ha sido laboriosa, la aplicación de la ecuación cinética lnt=A+E/RT solamente al inicio de la reacción, es rápida y directa y de ella puede obtenerse información útil sobre el sistema catalítico de iniciación utilizado.

- La simulación que se ha hecho con el modelo cinético lnt=A+E/RT presenta una excelente concordancia tanto dentro del intervalo de temperaturas investigadas como fuera, donde 'a posterior i' se ha comprobado que los resultados experimentales eran muy concordantes. Dado que el proceso experimental isotérmico es siempre problemático a temperaturas extremas, puede ser de gran interés la utilización del ajuste lnt=A+E/RT, para la simulación del curado en este tipo de temperaturas.

- Los resultados obtenidos ponen en evidencia que tanto el tipo de promotor como la proporción de iniciador/promotor utilizada influyen en el proceso de curado, sobre todo al inicio. En cambio, mientras que el tipo de promotor no afecta al grado de conversión último, la proporción/iniciador puede afectar a éste ligeramente.

- Si bien la eficacia del promotor depende tanto del tipo como de la proporción utilizada, un resultado a destacar es que, con diferentes proporciones de promotores distintos, se puede obtener un efecto prácticamente equivalente. También se ha observado como cuando el contenido de promotor es muy alto todos los promotores presentan una eñciencia similar.

- Aunque el ajuste autocatalítico no nos permite evidenciar las diferentes etapas por las que evoluciona el proceso de curado, nos permite obtener las constantes de velocidad y los

órdenes de reacción a diferentes temperaturas, así como una única energía de activación asociada a todo el proceso de curado.

- Aunque los órdenes de reacción, obtenidos por ajuste autocatalítico, para todos los promotores utilizados y para todas las temperaturas ensayadas, no son exactamente constantes, el valor de n+m es siempre cercano a dos.

- Las energías de activación obtenidas por ajuste autocatalítico permiten cuantificar la eficacia del promotor utilizado y sus valores son próximos a los valores medios de las energías de activación obtenidas a diferentes grados de conversión mediante el ajuste lnt=A+E/RT.

- A partir de los parámetros cinéticos calculados por ajuste lnt=A+E/RT y autocatalítico, se ha establecido el siguiente orden en la eficiencia de las aminas utilizadas como promotores: DMPT > DMA > DEA. La actividad de las aminas está de acuerdo con su diferente cararácter nucleófilo y con el impedimento estérico.