

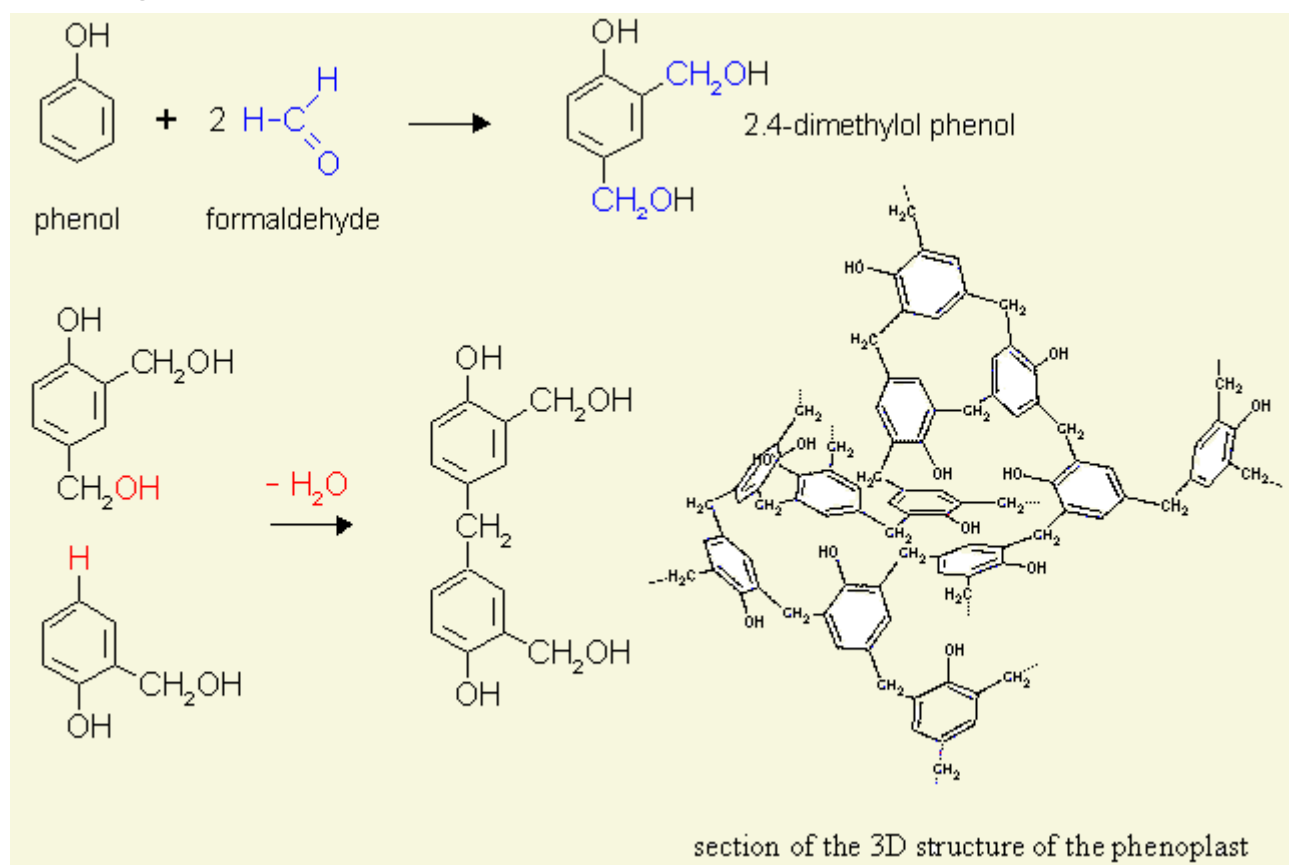
B.09) POLIMERIZACIONES POR PASOS CON FORMACIÓN DE RED INFINITA. EJEMPLOS Y DIAGRAMAS TTT

1) Resinas Base del Fenol-Formaldehído (FF) por Catálisis Básica

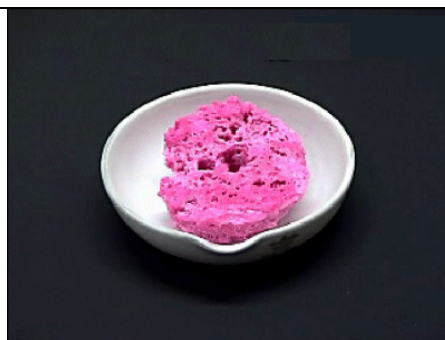
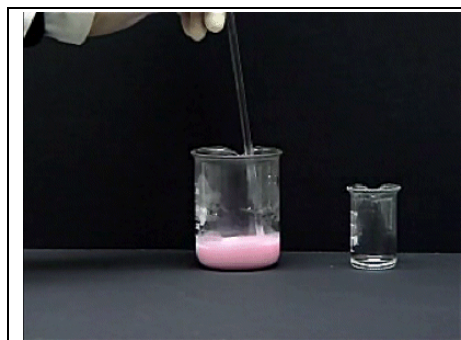
La resina del fenol-formaldehído (o “bakelita”) es el primer polímero totalmente sintético desarrollado por el hombre. Su inventor, el danés Leo Bakeland, patentó su invento en 1909 sin tener mucha idea de que se trataba de un polímero de red infinita. Logró hacerse rico con su invención, porque el polímero se obtuvo a partir de materias primas baratas, y resultó rígido, liviano y tenaz; con una gran aplicación como aislante en la industria de la transmisión eléctrica.

El mecanismo químico real es muy complejo, y aún no está completamente dilucidado. Los productos finales son generalmente redes infinitas, curadas o “entrecruzadas”.

La reacción consiste de 2 etapas: 1) la metilolación del fenol a baja T; y 2) la formación de puentes metileno entre anillos fenólicos por condensación entre un grupo alcohol de una molécula con un H ácido de otra. Además, ocurren muchas otras reacciones secundarias que le otorgan a la resina un color oscuro indeseable.



El curado final se obtiene en un reactor-molde con la forma del producto final. Por ello, la reacción se lleva a cabo normalmente en 2 etapas. Primero, se emplea un reactor “batch” agitado en medio básico para generar la resina base (una mezcla de oligómeros multifuncionales hidrosolubles y fácilmente procesables). Luego, se cura dicha resina base en molde con calor y presión en medio ácido.



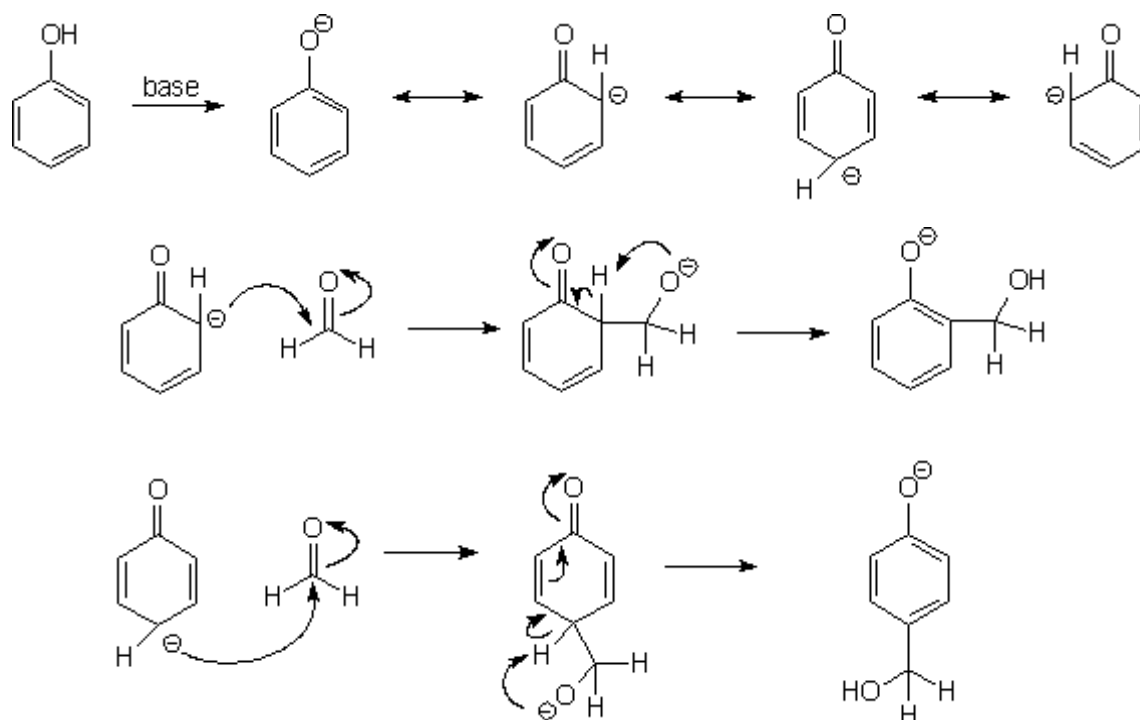
Ver video sobre síntesis de bakelita en:

http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Phenoplast-e.htm

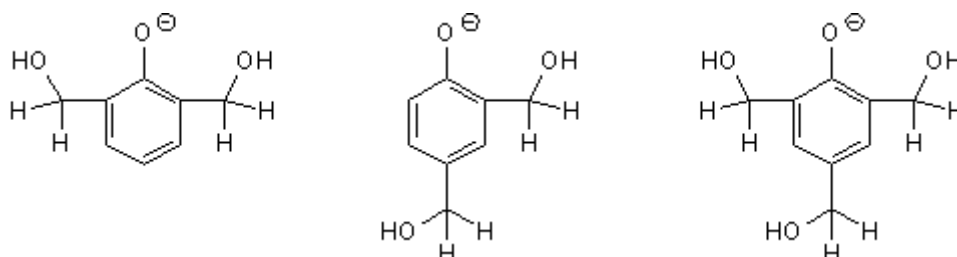
- 10 g of phenol, 12.5 ml of formaldehyde and 27.5 mL of ice acetic acid are mixed in a beaker.
- 24 mL of conc. HCl are slowly added to the mixture while stirring.

After the addition of hydrochloric acid a white substance precipitates. Finally, a pink colored plastic clump is formed at the bottom of the beaker while stirring. The plastic clump can be fished out with a glass rod.

La primera etapa comienza con una desprotonación del fenol por catálisis básica. La carga negativa del O se reacomoda, generándose fenóxidos de resonancia entre las 2 posiciones *orto* y la posición *para*. Por ello, el fenol actúa como un reactivo trifuncional, que por ataque del formaldehído (F), se metilola en posiciones *orto* y *para*.

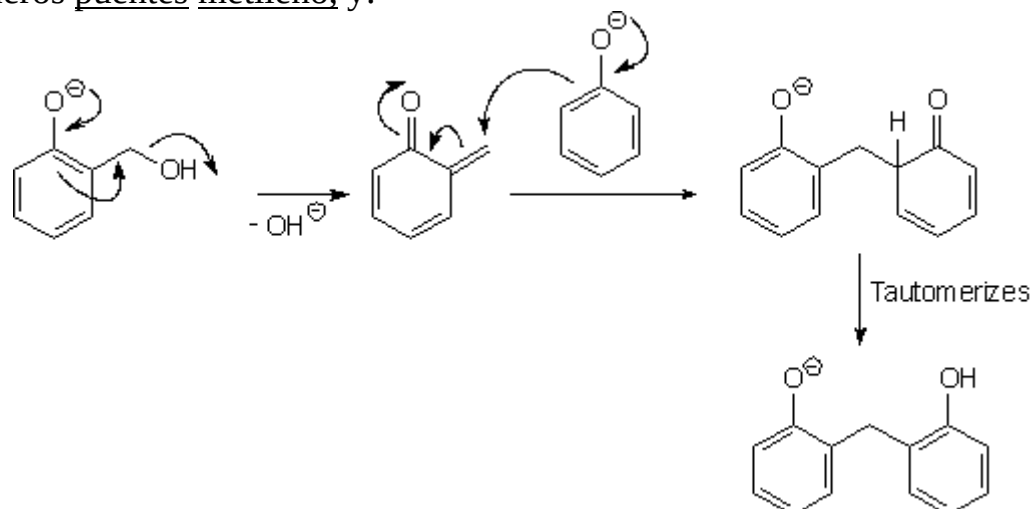


Resultan varios posibles fenoles metilolados (mono-, di- y tri-sustituídos). Se muestran los di- y trisustituídos:

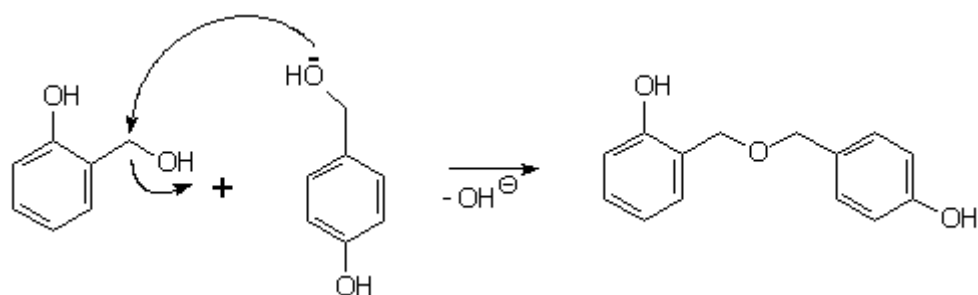


En la primera etapa, ocurre también una condensación incipiente en el reactor agitado. En ella se forman:

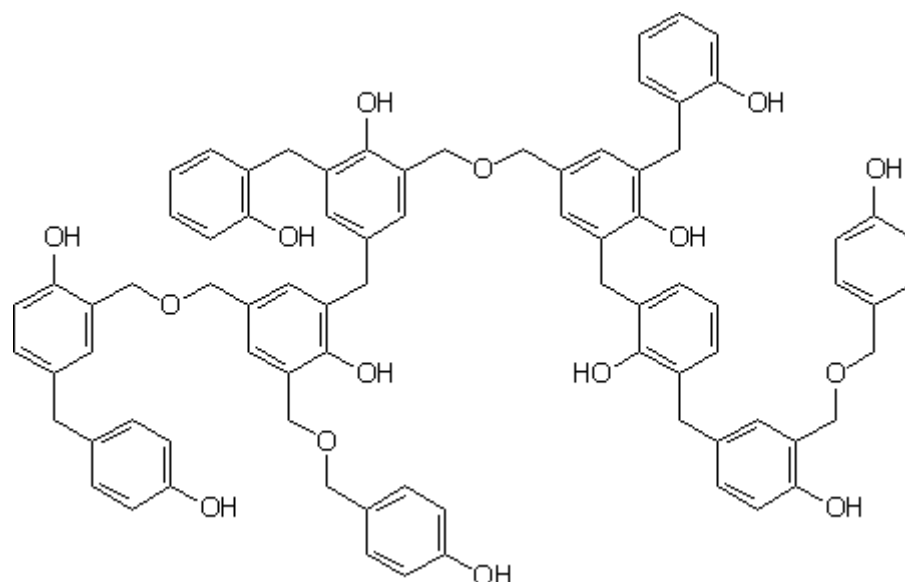
a) los primeros puentes metileno, y:



b) los primeros puentes éter:



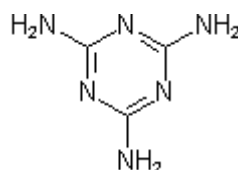
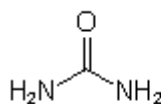
Al final de la primera etapa se tiene una mezcla de oligómeros altamente ramificados, de estructura irregular, multifuncionales e hidrosolubles, de $\overline{M}_n \approx 600$ g/mol; p. ej.:



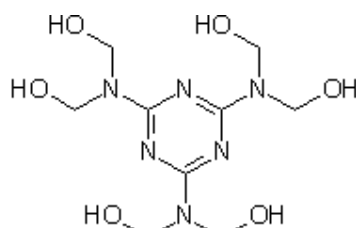
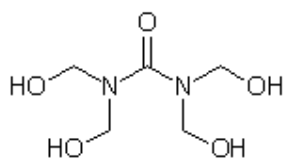
En la segunda etapa, se continúa la condensación de esta resina, generándose la red infinita.

2) Resinas de Urea-Formaldehído (UF) y Melamina-Formaldehído (MF) por catálisis básica

Como alternativa a las resinas fenólicas, también reaccionan con el formaldehído (F) muchos otros nucleófilos multifuncionales, y los 2 más comunes son la **urea** y la **melamina**:



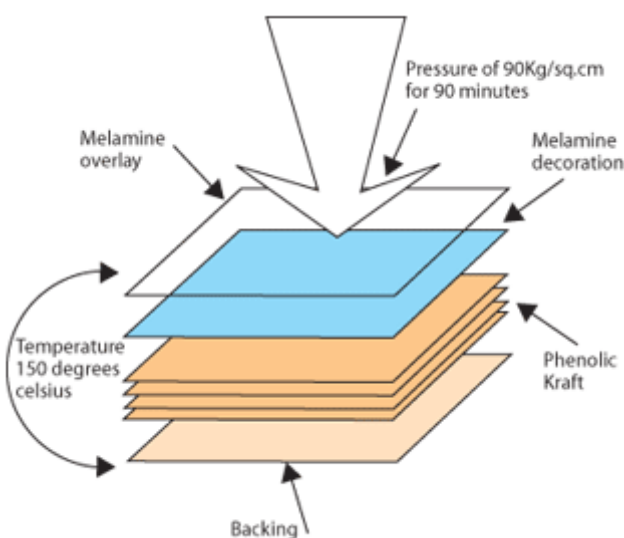
Con un exceso de F, la urea admite hasta 4 grupos metiloles y la melamina hasta 6.



Como antes, se produce primero un precursor oligomérico hidrosoluble, por limitación de las reacciones de condensación. Luego, ese intermediario se calienta en molde para generar un polímero entrecruzado con puentes metileno o éter. La principal ventaja de las resinas amínicas es su ausencia de color, lo que permite producir la capa externa transparente de los laminados decorativos, vajilla barata y muchas otras aplicaciones.

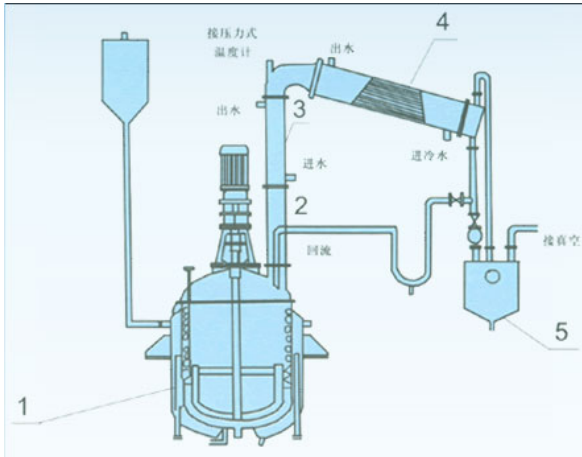
Obtención de Laminados Decorativos (chapas de Formica®)

Se producen por prensado en caliente de un “sándwich” de varios papeles impregnados y secos. a) capa externa: de resina MF impregnada en α -celulosa (“overlay” transparente); b) segunda capa de resina MF en papel decorado; b) resina FF impregnada en papel Kraft para resistencia mecánica.

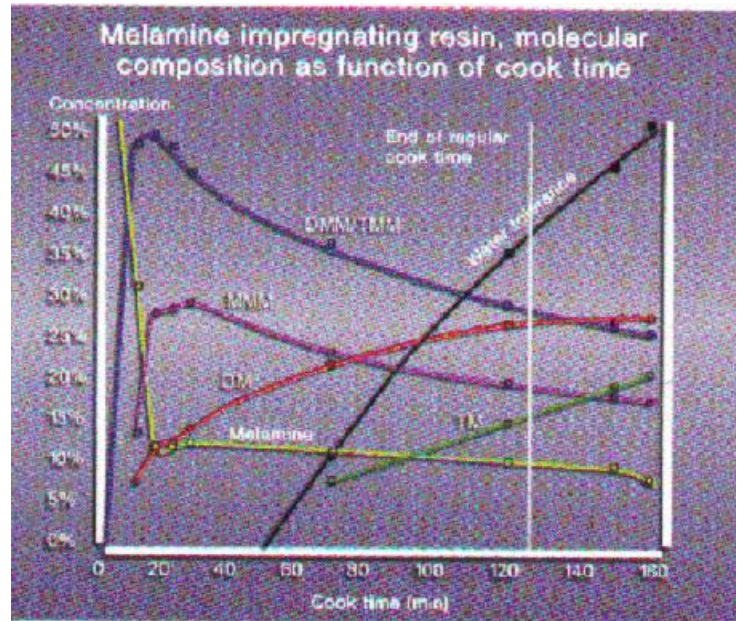


Etapa A: Síntesis de las resinas base de MF, FF y UF en reactores “batch” agitados

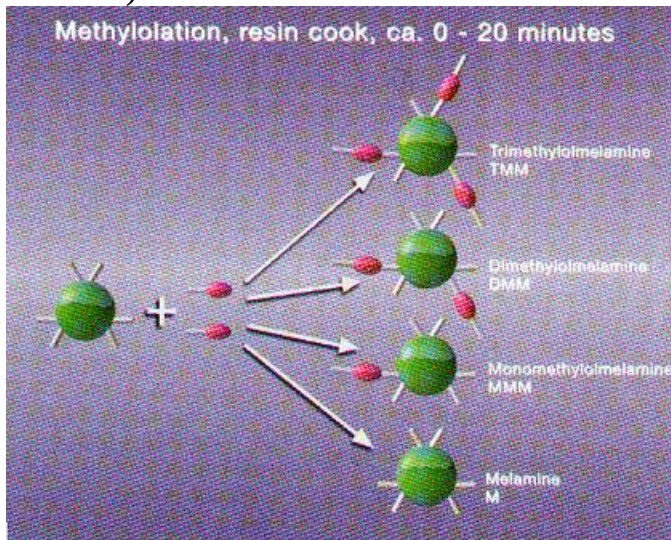
Ej.: Obtención de la resina base de Melamina-Formaldehído (MF)



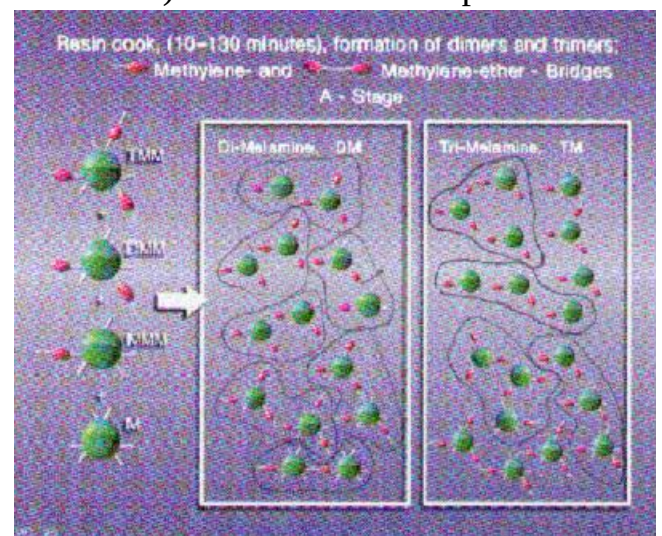
- a) $M + F \rightarrow \text{MMM, DMM, TMM}$
 b) $M, \text{MMM, DMM, TMM} \rightarrow$
 dímero (DM) y trímero (TM)



a) Metilación de la Melamina

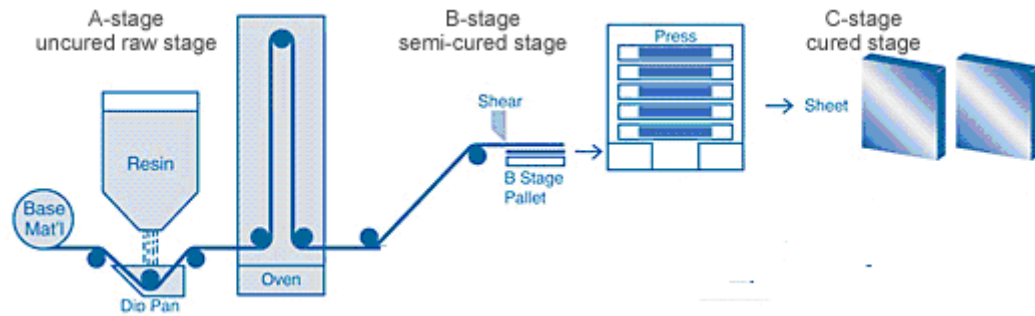


b) Condensación incipiente



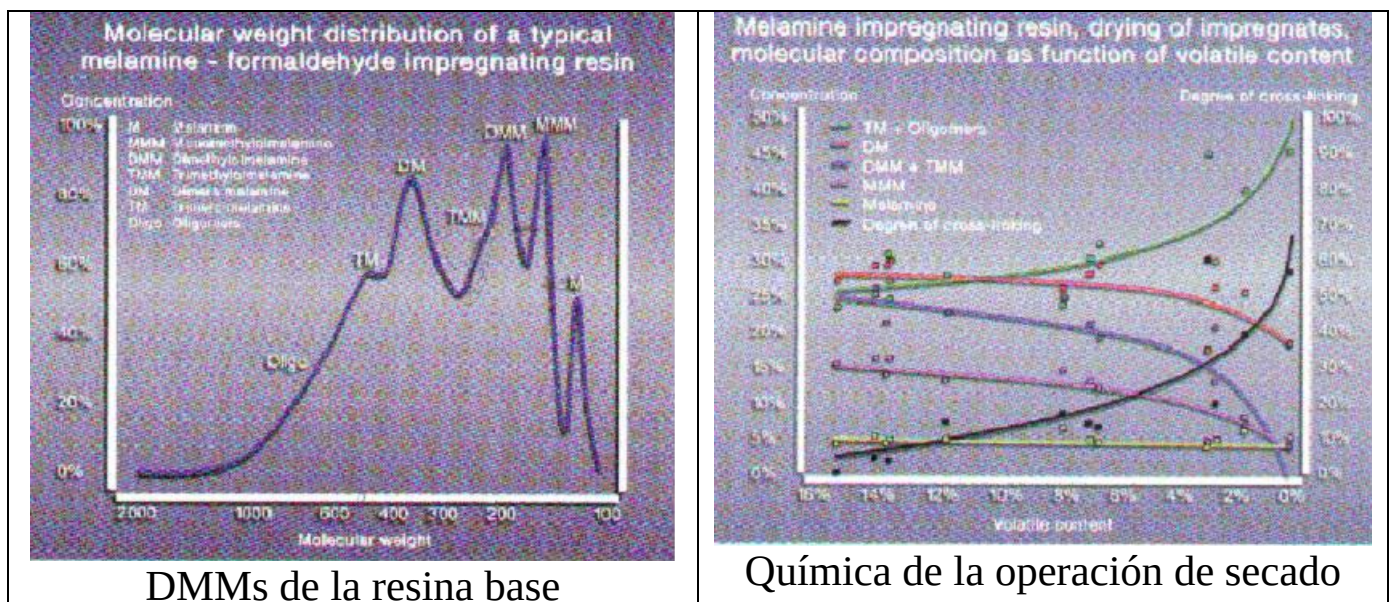
La reacción se lleva a cabo calentando las soluciones acuosas de M-F a 1 °C/min., desde Tamb. hasta 90 °C, y luego se mantiene a esa T por 2 hrs. La metilación ocurre rápidamente a baja T. La condensación es muy lenta a 90 °C por el medio básico (la condensación es catalizada por ácido). Se obtiene una solución acuosa del prepolímero (mezcla de oligómeros de distintas masas molares y funcionalidades; o Estado “A”).

Equipamiento para Etapas B y C (partiendo de resina base de etapa A)

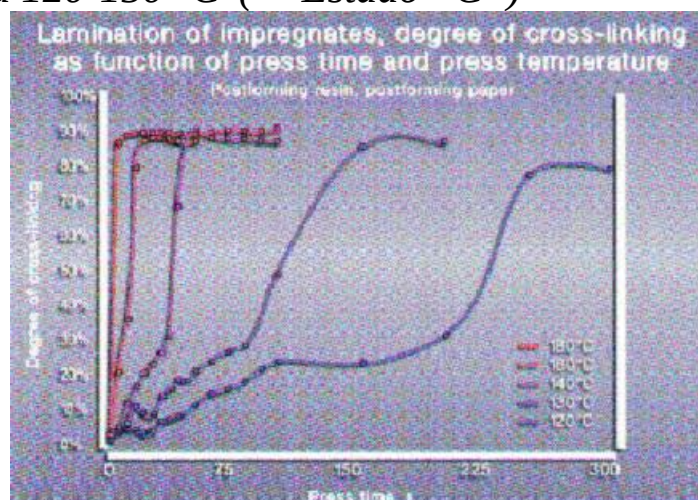


2) *Impregnación del papel con resina en medio ácido, cortado del papel en planchas, y secado de las mismas en horno continuo (→ Estado “B”)*

En esta etapa, avanza algo la condensación durante el secado.



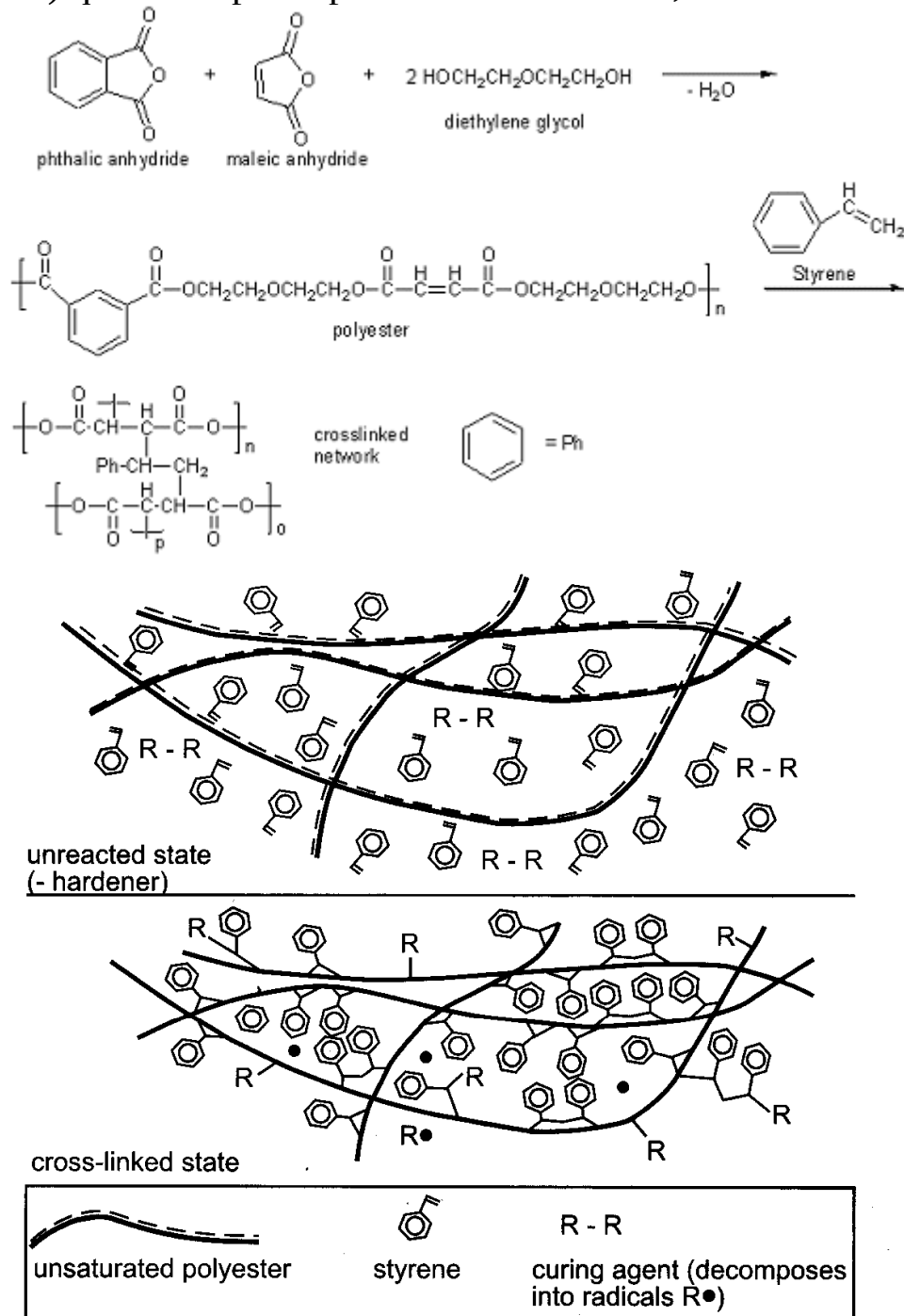
Etapa C: Armado del “sandwich” de papeles impregnados y secos; y su curado en prensa a 120-150 °C (→ Estado “C”)



La reacción se detiene antes del 100% por vitrificación.

3) Síntesis y Curado de Resinas Poliéster Insaturado

El poliéster insaturado es un prepolímero tenaz también llamado “compuesto de moldeo”, que se obtiene en una polimerización por pasos con apertura de anhídridos cíclicos. Luego, el poliéster insaturado se disuelve en estireno, se agrega un iniciador, y se cura por polimerización radicalaria. Si en el sistema se agregan cargas como fibras de vidrio, se obtienen materiales compuestos (“composites”) que se emplean para fabricar macetas, cascos de barcos, etc.



Curing of an unsaturated polyester resin (UP)

Styrene serves as the solvent and, with the aid of the curing agent $\text{R}-\text{R}$, causes cross-linking through opening of the double bond and reaction with the double bonds in the chains

Los materiales compuestos de resinas poliéster permiten fabricar estructuras de grandes dimensiones como el “space shuttle”, el jumbo de Airbus, etc.



“Curing Characteristics of Unsaturated Polyester/Aramid Reinforced Composite: Microwave vs. Thermal Energy”

<http://eprints.utm.my/1542/1/JTMKKHAS39A%5BBab09%5D.pdf>

Se midió el grado de curado de una resina poliéster de 3 formas distintas:

- 1) por calorimetría diferencial de barrido (DSC), mediante el calor generado en reacción a T constante (p. ej.: a 110 °C);
- 2) por FTIR, observando la disminución del pico del estireno a 912 cm^{-1} ; y
- 3) por FTIR, observando la disminución del pico de uniones C=C del poliéster a 982 cm^{-1} .

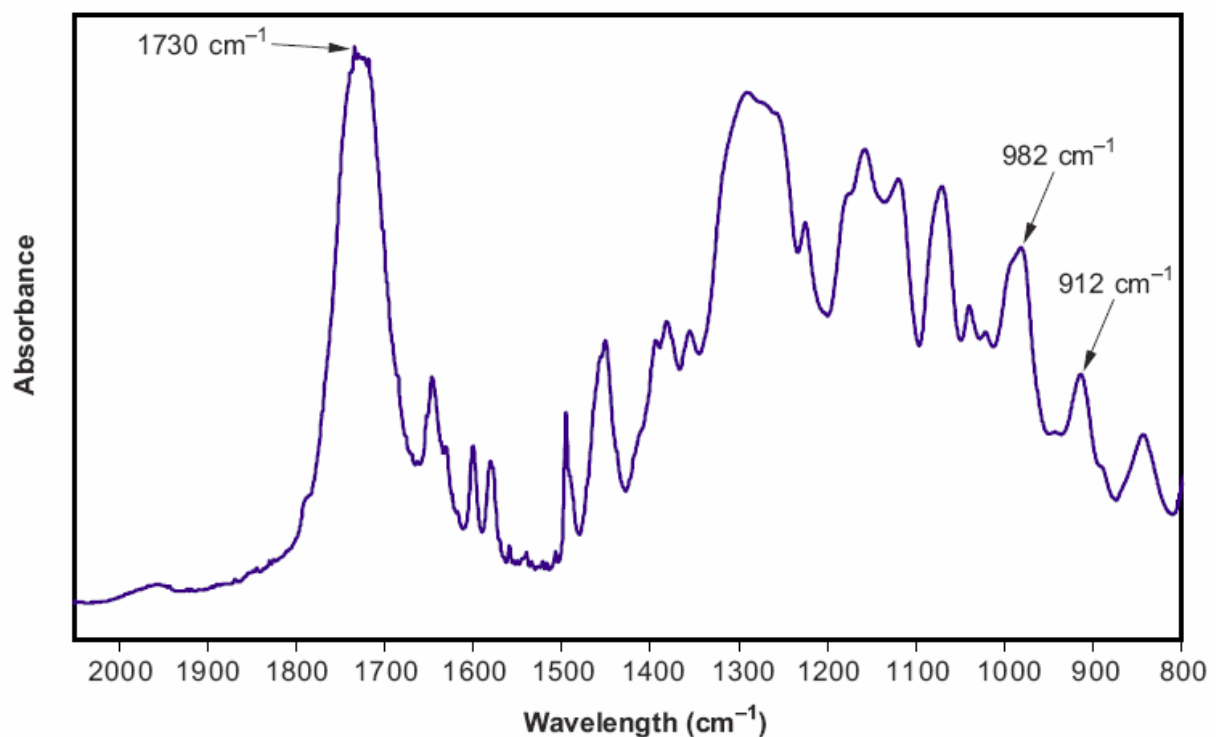


Figure 3 IR spectra obtained for the uncured unsaturated polyester resin

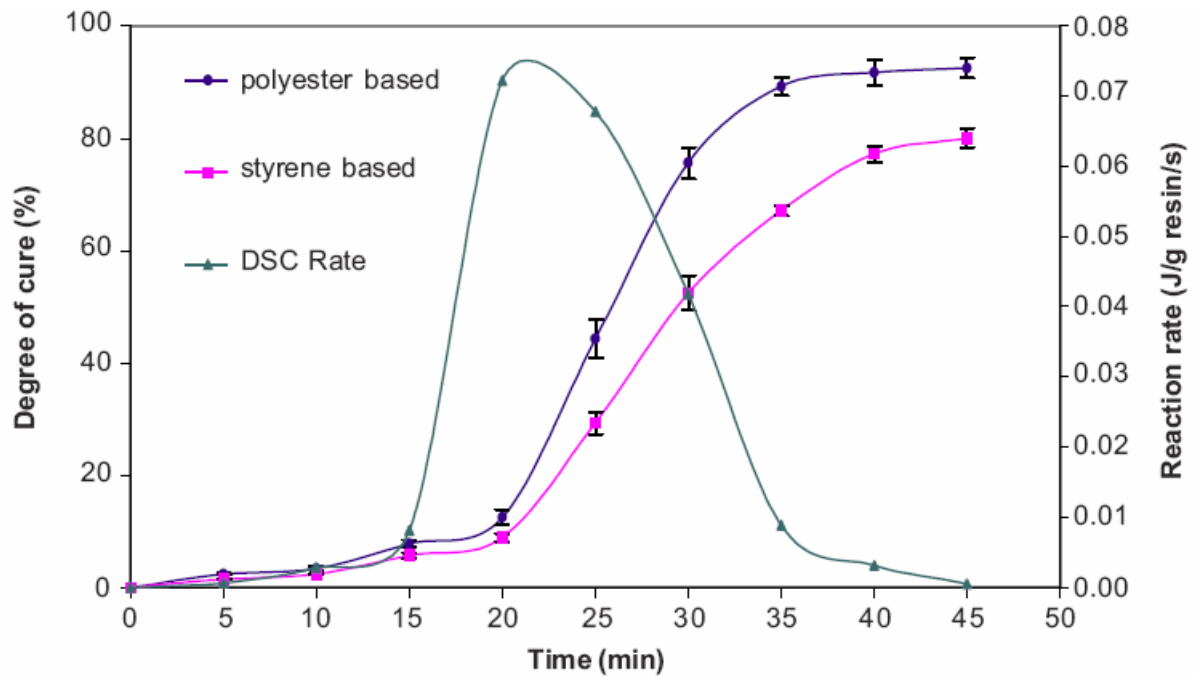


Figure 4 Conversion and DSC rate *vs.* time profiles for the unsaturated polyester/aramid composites cured in a conventional oven at 110°C

Las mediciones por DSC indican erróneamente grados de curado del 100%.

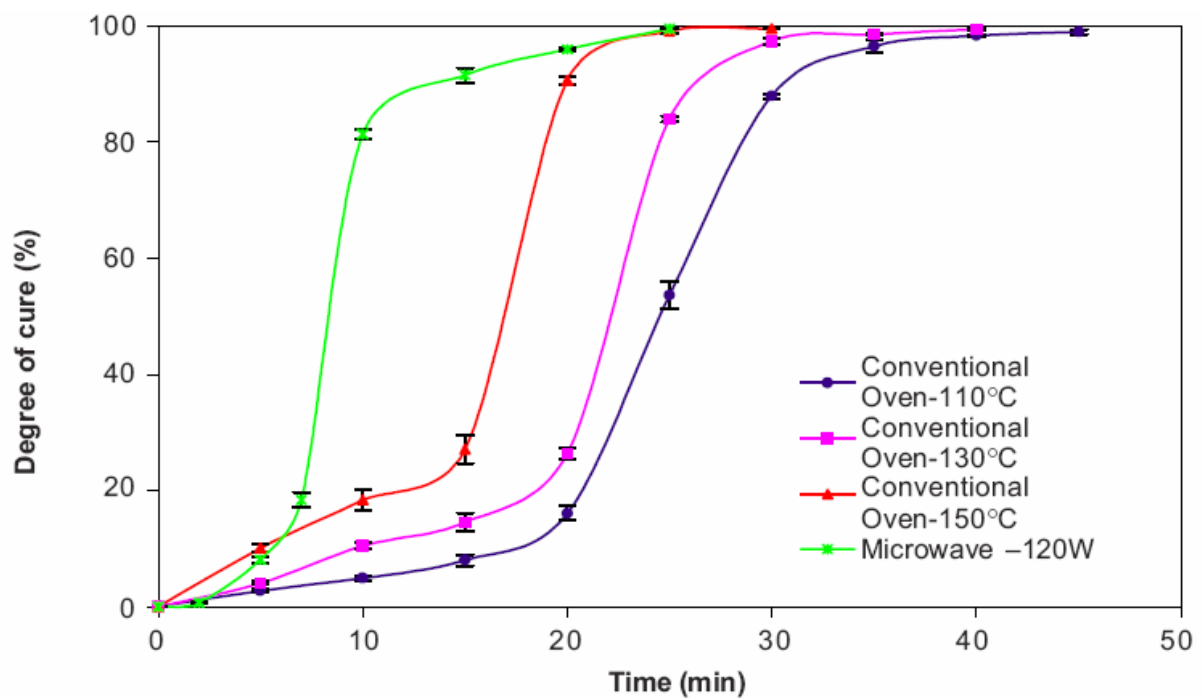


Figure 1 Comparison between degree of cure *vs.* time for the unsaturated polyester/aramid composites cured in conventional and microwave ovens using DSC.

Formación de partículas de microgel por ataque de los radicales crecientes a las dobles ligaduras del estireno y del poliéster.

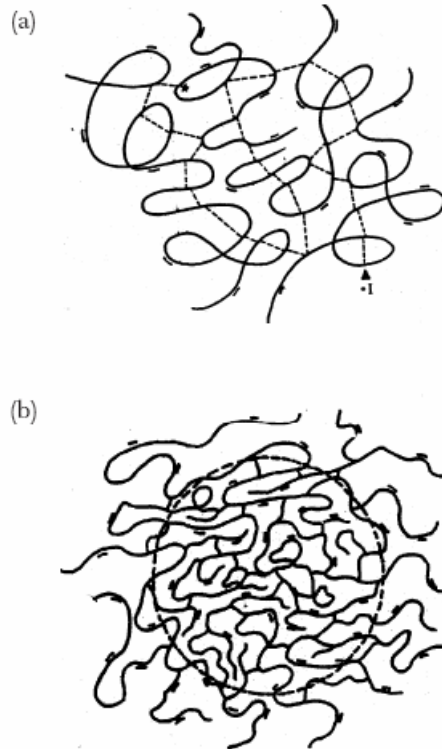
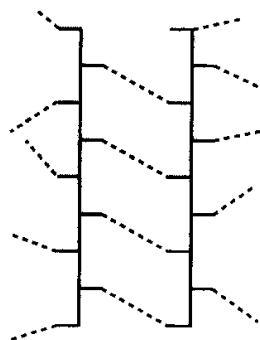
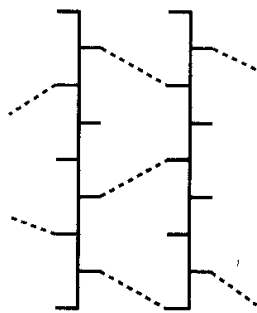


Figure 8 Schematic diagram showing microgel formation through the growth of free radicals (a) growth of free radicals; (b) formation of microgel particles [9]

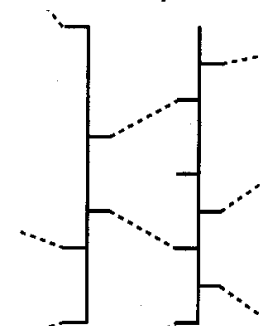
Tipos de materiales curados finales (representación esquemática)



Highly Cross-Linked
complete cure
high T_g
high stiffness
high stability



Highly Cross-Linked
incomplete cure
low T_g
low stiffness
poor stability

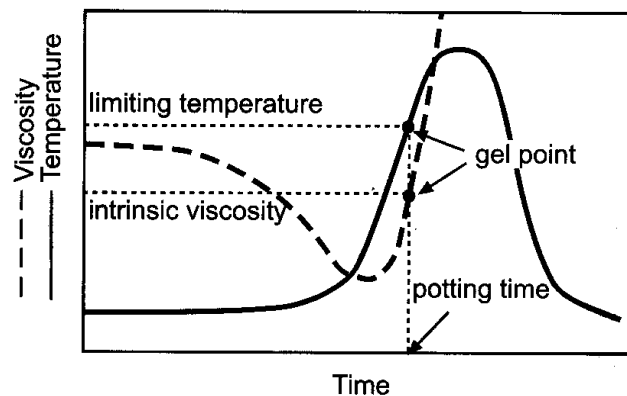


Lightly Cross-Linked
complete cure
low T_g
low stiffness
increased stability

OBTENCIÓN de TERMORRÍGIDOS por CURADO: DIAGRAMAS de Temperatura-Tiempo-Tg (TTT)

El tiempo de la reacción está determinado por la generación de una red infinita y/o por alcanzar la T_g de la mezcla reaccionante.

Por ejemplo, en el sistema del gráfico, la visc. intrínseca primero disminuye porque el aumento de T sobrepasa el aumento en M , pero luego se dispara cuando se alcanza el punto de gel por un aumento explosivo de M .



El curado de una resina termorrigidizable se ve afectado por las interacciones entre la cinética de la polimerización y las propiedades físicas. Por ejemplo, la cinética se ve afectada por la viscosidad, y esta a su vez varía con la conversión y la temperatura. El cese de la reacción (o “quenching”) no implica necesariamente que la reacción se haya completado, ya que pudo haberse frenado por vitrificación. En tal caso, quizás se pueda continuar el curado mediante una polimerización posterior a mayor temperatura.

Las reacciones del curado de materiales termorrigidizables (“thermosetting”) están condicionadas por: a) el fenómeno químico de la formación de la red infinita (gelificación) que transforma la mezcla reaccionante de un líquido a una goma (pero no detiene la reacción); y b) el fenómeno físico de alcanzar la T_g de la mezcla reaccionante (vitrificación) que sí la detiene. Mientras que la gelificación a $T < T_g$ no impide la continuación de la reacción, esta prácticamente se detiene cuando (por aumento de la masa molecular), la mezcla reaccionante alcanza un estado vítreo sólido a partir de un estado líquido o “gomoso”.

La gelificación es un proceso químico que ocurre a una conversión fija, independientemente de la T de reacción (que sí afecta a la velocidad de la polimerización). Durante la gelificación, el líquido reaccionante se transforma en una goma, ya que coexisten moléculas de bajo peso molecular (sol) con una red tridimensional infinita (gel), que mejora las propiedades elásticas de la resina inicial.

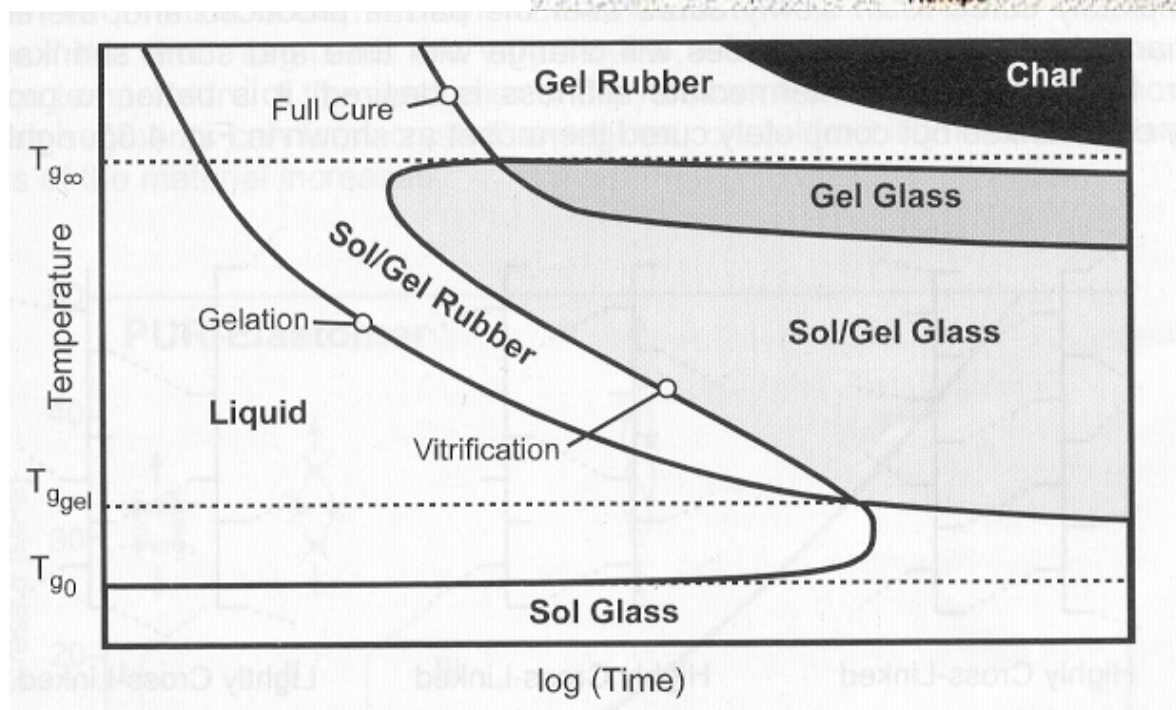
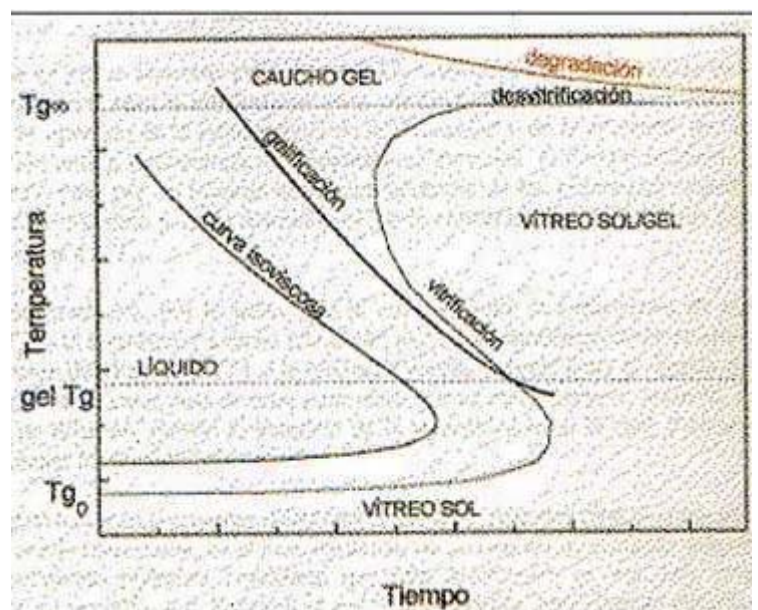
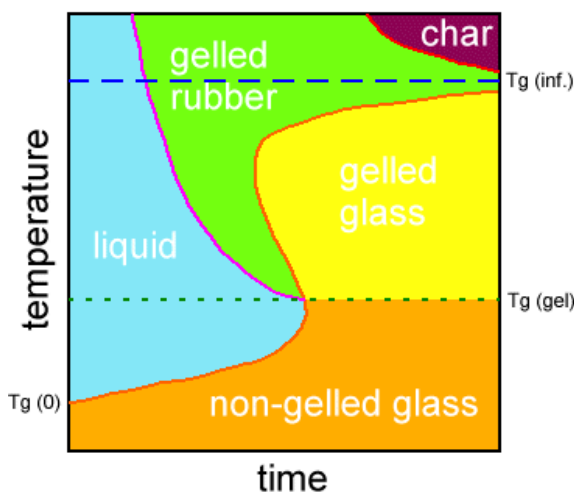
La vitrificación ocurre cuando la temperatura de reacción alcanza a la T_g de la mezcla. Al estado vítreo se puede pasar desde: a) un estado gomoso a uno vítreo gelificado (si antes ocurrió la gelificación); o b) un estado líquido a un vidrio sin gelificar (si antes no ocurrió la gelificación).

El diagrama TTT permite diseñar el control del proceso del curado. Por ejemplo, permite estimar el tiempo hasta la gelificación y/o la vitrificación en curados isotérmicos.

La operación isotérmica está limitada por varias temperaturas:

- Una cota inferior T_{g0} , por debajo de la cual no ocurre la reacción porque la mezcla inicial es un vidrio.
- Un límite superior $T_{g\infty}$, por encima de la cual se incrementan tanto las reacciones de degradación y carbonatación que no compensan a la polimerización.
- Un límite inferior $T = T_{g\text{ gel}}$ en la cual se alcanza la vitrificación antes de generar la red infinita.

La selección de T operación entre $T_{g\text{ gel}}$ y $T_{g\infty}$ determina el tiempo de reacc. y el grado de curado final.



Obtención de Laminados Decorativos en Diagramas de Fases y TTT

En Diagrama de Fases:

- Síntesis de la resina base en solución y en reactor agitado + enfriamiento con el producto en solución (Proceso C → Estado A).
- Secado en horno del papel embebido con resina, hasta alcanzar un contenido óptimo de volátiles (recta V_c), pero sin alcanzar la gelificación (curva roja g), con su posterior enfriamiento (Proceso D → Estado B).

En Diagrama TTT:

- Laminación en prensa a 2 posibles T 's: una T menor durante un mayor tiempo, o una T mayor durante un menor tiempo (Proceso L → Estado C).

El gráfico siguiente permite visualizar a cada una de las 3 etapas para la obtención de un laminado decorativo.

- T ambiente: recta negra horizontal
- Campana p: en su interior, el sistema es homogéneo.
- Recta V_c : Representa el contenido óptimo de volátiles en el papel secado en horno.

