

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA



**“COMPUESTOS DE MOLDEO EN LÁMINA (SHEET MOLDING COMPOUND)
BASE POLIESTER INSATURADO”**

**CASO DE ESTUDIO
PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**ESPECIALIZACION EN QUIMICA APLICADA
OPCION: PROCESOS DE TRANSFORMACION DE PLASTICOS**

PRESENTA:

FERNANDO LOPEZ CAMPOS



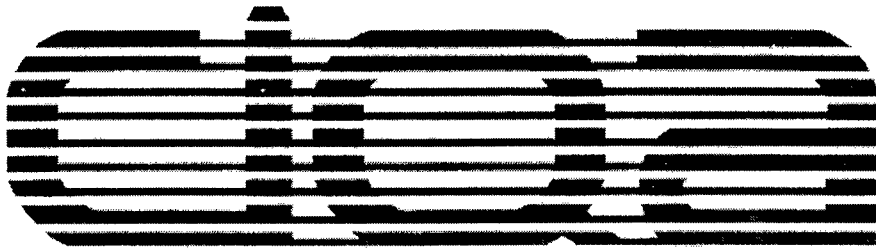
SALTILLO, COAHUILA

11 ENF 2006

FEBRERO 2005

RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA



HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO TITULADO:

**“COMPUESTOS DE MOLDEO EN LÁMINA (SHEET MOLDING COMPOUND)
BASE POLIESTER INSATURADO”**

PRESENTADO POR:

FERNANDO LOPEZ CAMPOS

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:

**ESPECIALIZACION EN QUIMICA APLICADA
OPCION EN PROCESOS DE TRANSFORMACION DE PLASTICOS**

HA SIDO DIRIGIDO POR:

MC. ISAUVA VÁÑEZ FLORES

SALTILLO, COAHUILA

FEBRERO 2005

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA



A TRAVES DEL JURADO EXAMINADOR HACE CONSTAR QUE EL
CASO DE ESTUDIO TITULADO:

**“COMPUESTOS DE MOLDEO EN LÁMINA (SHEET MOLDING COMPOUND)
BASE POLIESTER INSATURADO”**

QUE PRESENTA:

FERNANDO LOPEZ CAMPOS

HA SIDO ACEPTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER
EL GRADO DE:

**ESPECIALIZACION EN QUIMICA APLICADA
OPCION EN PROCESOS DE TRANSFORMACION DE PLASTICOS**

PRESIDENTE

VOCAL

SALTILLO, COAHUILA

FEBRERO 2005

INDICE

TERMOFIJOS

| TEMA | PAGINA |
|--|--------|
| I. INTRODUCCION | 1 |
| II. GENERALIDADES DE LOS POLIMEROS RETICULADOS | 4 |
| 1. CURADO O PROCESAMIENTO REACTIVO | 8 |
| 2. POLIÉSTER INSATURADO (UP) | 10 |
| 2.1. OBTENCION | 11 |
| III. ESTADO DEL ARTE | 15 |
| 1. ANTECEDENTES | 15 |
| 2. COMPUESTOS DE MOLDEO EN LÁMINA | 17 |
| 3. INNOVACIONES TECNOLÓGICAS | 21 |
| IV. AREAS DE OPORTUNIDAD | 23 |
| V. CONCLUSIONES | 25 |
| VI. REFERENCIAS | 26 |

I. INTRODUCCION

Los polímeros son materiales orgánicos, basados en la química del carbono, formados por una gran cantidad de unidades repetitivas, llamadas monómeros, que al unirse darán origen a una cadena de gran tamaño o macromolécula¹.

Por tal virtud, los polímeros pueden ser clasificados de la siguiente manera²:

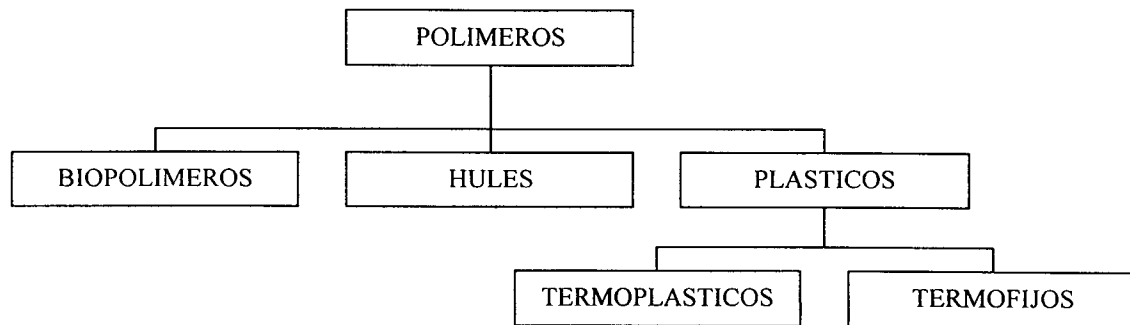


Figura 1. Clasificación de los polímeros en sus principales familias

Hablando de las resinas termoplásticas, éstas son suministradas generalmente en forma de materiales polimerizados y los procesadores normalmente no tienen que lidiar con ningún tipo de reacción química, ya que, los cambios involucrados son solamente de origen físico y entonces se dice que el “procesamiento es puramente físico”.

En cambio, el procesamiento de los hules convencionales involucra el entrecruzamiento moderado de moléculas ya polimerizadas, comúnmente llamado “vulcanización”, donde una cinética de reacción relativamente simple es llevada a cabo.

Sin embargo, una cinética de reacción más compleja es observada durante el procesamiento de las resinas termofijas, que generalmente sufren cambios importantes durante el proceso de curado, conocido también como “procesamiento reactivo”, ya que, moléculas de bajo o relativamente bajo peso molecular son transformadas en estructuras tridimensionales o entrecruzadas.

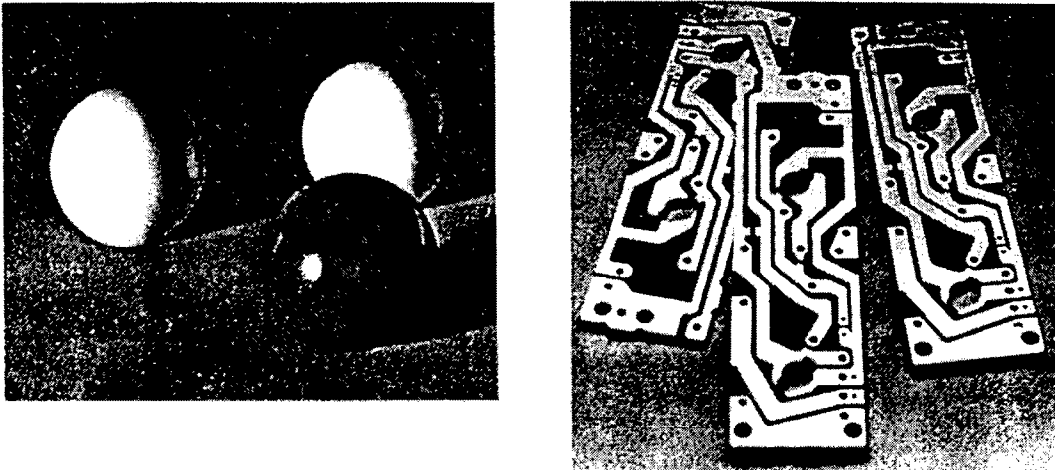


Figura 2. Productos obtenidos en materiales termofijos: a la izquierda, bolas de billar en resina fenólica (PF), a la derecha circuitos electrónicos en resina fenólica reforzada con fibra de vidrio.

Como se mencionó en el párrafo anterior, las reacciones químicas involucradas en el procesamiento reactivo de resinas termofijas son relativamente complejas y algunas veces no entendidas por completo o consideradas confidenciales por los fabricantes de las resinas.

En virtud de lo anterior, los termofijos presentarán propiedades físico-químicas y mecánicas superiores a otros materiales como: papel, vidrio, madera, poliolefinas, PVC, etc. y una vez formada la red tridimensional, éstos mostrarán características muy particulares:

- No funden
- No se disuelven
- No se hinchan
- Resistentes a la flama
- Difícil su reciclado
- Alta resistencia al impacto
- Tenaces
- Buena estabilidad dimensional

Después, el capítulo II abordará, por un lado, el tema del curado o procesamiento reactivo, el cual puede llevarse a cabo de tres maneras diferentes:

- Activado por Temperatura
- Activado por un Catalizadores
- Activado por mezclado

Y por otro lado, se hablará de un termofijo en particular: el Poliéster Insaturado (UP)

El estado del arte o estado actual del conocimiento, reportado en el capítulo III, tratará a profundidad el Poliéster Insaturado (UP) y las áreas de oportunidad serán entonces discutidas en el capítulo IV, finalizando este caso de estudio con las conclusiones.

II. GENERALIDADES DE LOS POLIMEROS RETICULADOS

Antes de hacer referencia al proceso de curado o procesamiento reactivo, es necesario comprender algunos términos, directamente relacionados con los termofijos, y que serán utilizados a lo largo de este documento:

- **Entrecruzamiento.** Es el resultado de la interacción química entre cadenas poliméricas lineales o el crecimiento de monómeros en una red tridimensional y con carácter irreversible. De ahí, la connotación de termofijo (ver figura 3 y 4).

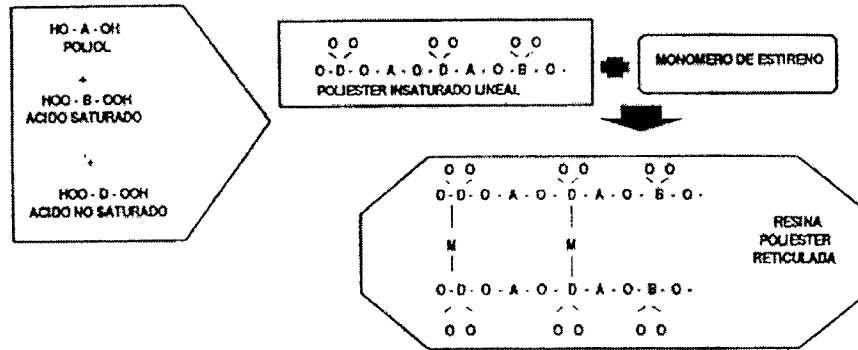


Figura 3. Producción de poliéster insaturado reticulado

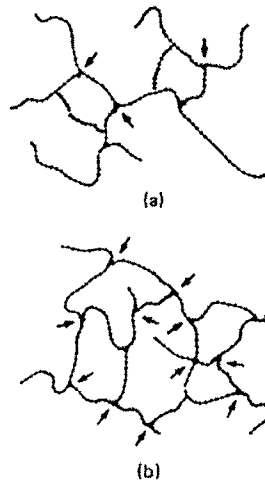


Figura 4. (a) Polímero ligeramente reticulado, (b) polímero altamente reticulado

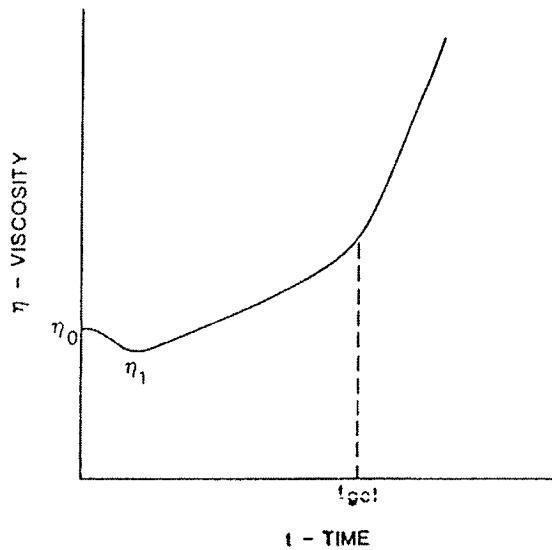


Figura 7. Punto gel: Viscosidad contra tiempo a temperatura constante para un sistema termofijo líquido.

- **Curado.** Es la relación apropiada entre: tiempo, temperatura y presión. Es decir, establecer una secuencia entre estos tres parámetros que haga posible la obtención de una pieza termofija, con características físico-químicas y mecánicas de interés. (ver figura 8)

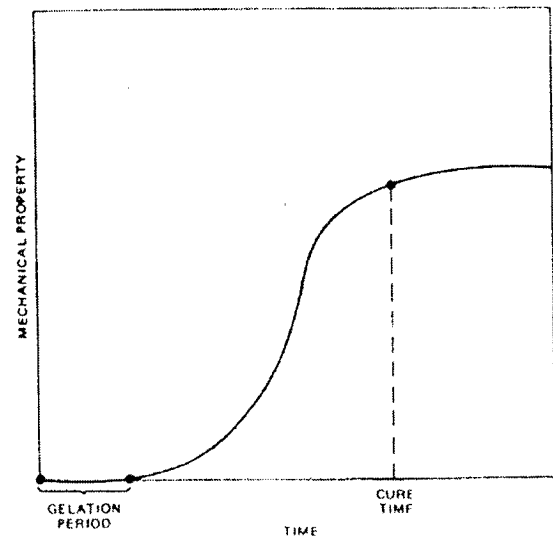


Figura 8. Propiedades mecánicas de un polímero termofijo contra el tiempo

- **Moldeo.** Proceso en el cual es necesario aplicar temperatura y presión sobre un material termofijo, depositado en un molde, para tomar su forma definitiva, una vez que haya finalizado el proceso de curado o procesamiento reactivo.
- **Tiempo de vida en almacén.** Es el tiempo que un material mezclado o aditivos por separado, pueden estar almacenados antes de que su entrecruzamiento se inicie.

- **Tiempo de vida en trabajo.** Es el tiempo límite, para que se efectúe en un material termofijo ya formulado, el proceso de curado o formación de la red tridimensional, antes de que sea muy difícil o imposible de llevarlo a cabo.³

1. CURADO O PROCESAMIENTO REACTIVO.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de curado o procesamiento reactivo puede realizarse por tres vías posibles:

- a) **Activados por Temperatura.** Dado que, la mayoría de los materiales termofijos se alimentan en forma de gránulos o en polvo, estos se deben someter a temperaturas que oscilan entre 150 y 300° C y un rango de presión entre 75 y 750 Kg/cm², según el material termofijo de que se trate y así asegurar el curado o procesamiento reactivo, produciendo de esta manera una red tridimensional o un producto altamente entrecruzado, quien presentará gran rigidez, esto se realizará también, gracias a las reacciones químicas, llevadas a acabo durante el proceso de moldeo.

Ejemplos de materiales termofijos en los cuales este tipo de curado termoactivado es empleado son: el Formaldehído, incluyendo las resinas Fenoplásticas y Aminoplásticas, el Poliéster Insaturado (UP), Epóxica y Poliimidias (ver figura 9).

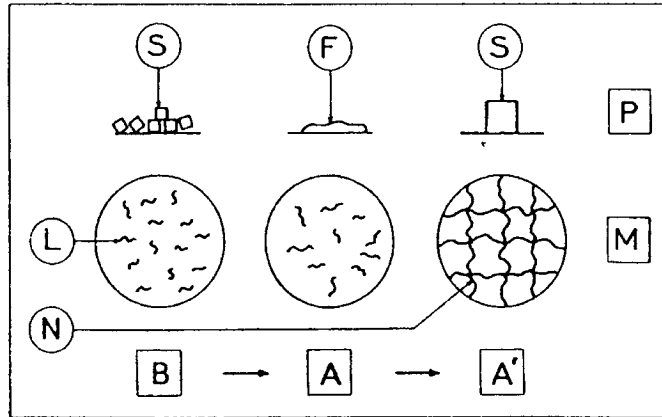


Figura 9. Sistemas activados por temperatura: (P) Estado físico, (M) Conformación molecular, (B) Antes de calentar, (A) Después de calentar, (A') Estado final, (S) Sólido, (F) Fluido, (L) Bajo peso molecular, (N) Red molecular.

b) **Activados por Catalizadores.** Cuando las resinas termofijas se alimentan en forma líquida, es necesario añadir un catalizador para que se produzca una reacción química (curado), la cual va permitir la solidificación de estos líquidos y dar paso a una estructura molecular tridimensional (sólido). Dado que, algunos termofijos pueden curar a temperatura ambiente, es necesario seleccionar adecuadamente, la naturaleza y cantidad de catalizador, ya que éste regula la velocidad del curado (reacción química). Un buen ejemplo es la fabricación de artículos de Poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio, obtenidos por vaciado (ver figura 10).

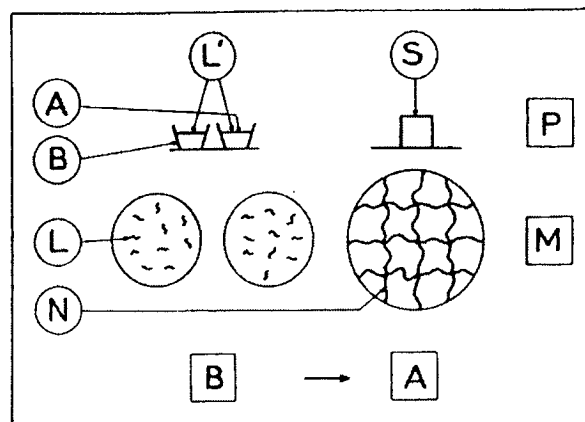


Figura 10. Sistema activado por catalizador: (P) Estado físico, (M) Conformación molecular, (B) Antes de la adición del catalizador, (A) Estado final, (R) Resina, (C) Catalizador, (L') Líquido, (S) Sólido, (L) Bajo peso molecular, (N) Red molecular.

- c) **Activados por Mezclado.** Hay sistemas de resinas termofijas que su estado original es en forma líquida. Estos líquidos son estables, mientras se encuentren por separado y reaccionan formando una red tridimensional, cuando cantidades generalmente comparables son mezcladas. El mezclado puede realizarse de manera continua cuando los líquidos son poco reactivos, pero sistemas de gran reactividad son rápidamente mezclados, tal es el caso, del Moldeo por Inyección Reactiva (RIM), que aprovechando esta gran reactividad, se reducen los ciclos de moldeo, ya que, el material reacciona cuando se encuentra dentro del molde⁴ (ver figura 11)

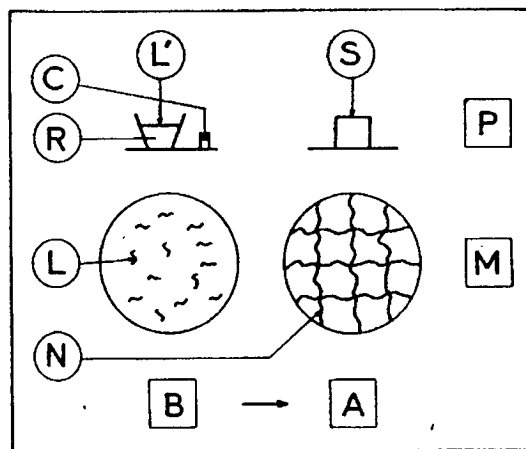


Figura 11. Sistemas activados por mezclado: (P) Estado físico, (M) Conformación molecular, [B] Antes de mezclado, [A] Estado final, (A) Primer componente, (B) segundo componente, (L') Líquido, (S) Sólido, (L) Bajo peso molecular, (N) Red molecular.

2. POLIÉSTER INSATURADO (UP)

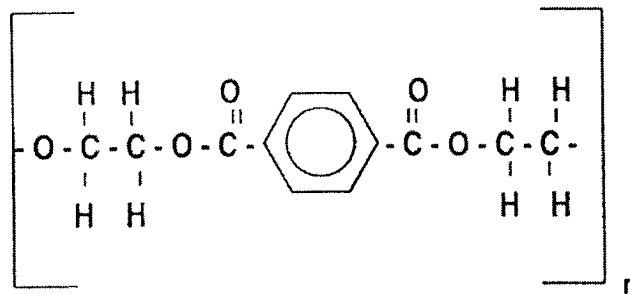


Figura 12. Estructura de resina poliéster

La gran variedad y complejidad estructural, no permite abordar ampliamente cada uno de los materiales termofijos, por tal razón, se hablará únicamente del Poliéster Insaturado. Su acrónimo es **UP** y éste proviene de su nombre en inglés "Unsaturated Polyester".

Los Poliésteres Insaturados del tipo termofijo se les denomina "**Resina Poliéster**", con el objeto de no confundirlos con los Poliésteres Saturados Lineales, como el Polietilén Tereftalato y el Polibutilén Tereftalato que son materiales termoplásticos.

Los UP se conocen también como "**resinas reactivas**", porque su entrecruzamiento se realiza en el momento de efectuar el moldeo. Además, éste presenta una temperatura máxima de uso entre 100 y 180° C y en su forma pura posee una densidad de 1.27 a 1.36 $g.cm^{-3}$, la cual aumenta a 1.6 o 2.1 $g.cm^{-3}$, cuando el material es formulado con cargas y refuerzos.

Como material termofijo, la resina Poliéster se caracteriza por: una elevada rigidez, excelente resistencia química y dieléctrica, así como resistencia a ambientes salinos, lo cual la convierte en un material adecuado para aplicaciones en el sector marítimo. ⁵

2.1 OBTENCION

El Poliéster Insaturado lineal es obtenido de la reacción química entre 5 moles de anhídrido maléico, 3 moles de anhídrido ftálico, 4 moles de etilén glicol y 4 moles de dietilén glicol. El polímero resultante posee un peso molecular aproximado de 3,000 a 4,000 $g.gmol^{-1}$.

Durante, el transcurso de esta reacción se producen uniones éster y dobles enlaces o insaturaciones, las cuáles son indispensables para que el proceso de entrecruzamiento pueda realizarse en el material (ver figura 13).

Además de los dobles enlaces, es necesaria la presencia de un monómero que sea capaz de polimerizar y de reaccionar con dichas instauraciones, para así formar

interconexiones moleculares, con apariencia de una red tridimensional, resultado del proceso de curado o entrecruzamiento.

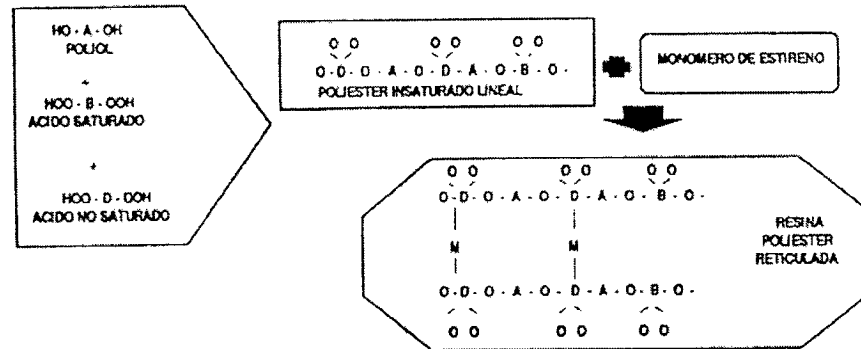


Figura 13. Producción de poliéster insaturado reticulado

Por lo cual, 6.5 moles de estireno y un 0.02% de inhibidor, como el para-terbutilcatecol son añadidos a esta resina Poliéster. Por un lado, el estireno es utilizado como disolvente y agente de curado o de entrecruzamiento. Por otro lado, el inhibidor evitará que este polímero inicie el proceso de entrecruzamiento durante su almacenaje o transportación, ya que las radiaciones UV pueden iniciar dicho proceso.

Aunque otros disolventes como el metacrilato de metilo, el acrilato de etileno, y el acetato de vinilo podrían sustituir al estireno, no son empleados en virtud de: su costo relativamente más alto, su volatilidad poco más elevada y la gran contracción del material observada, después del proceso de moldeo.

Por lo anterior, el curado o entrecruzamiento del Poliéster Insaturado (UP) puede entonces ser realizado por dos vías:

a) Temperatura Ambiente

En esta modalidad, el Poliéster requiere de un catalizador, la cantidad y la naturaleza del mismo, determinarán la velocidad de la reacción de polimerización. Asimismo se debe atender la facilidad de incorporación de los

catalizadores cuando los materiales son mezclados con cargas inorgánicas o refuerzos como la fibra de vidrio.

b) Con Temperatura

La resina Poliéster está formulada con aditivos y catalizadores que son estables a temperatura ambiente, pero una vez que son expuestos a temperaturas entre 105 y 300° C, el curado se realiza en unos cuantos minutos dependiendo si el material es en masa (Bulk Molding Compound) o en lámina (Sheet Molding Compound). Los BMC pueden ser procesados mediante moldeo por inyección, para fabricar artículos pequeños, en cambio los SMC son moldeados por compresión, pues los artículos obtenidos son de gran tamaño .

Por consiguiente, sus propiedades dependerán en gran medida de la manera en que se lleve este proceso de curado, así como de la composición química del sistema (cargas inorgánicas, catalizadores, aceleradores, tipo de refuerzo, etc.).

Ahora, en el estado del arte o estado actual del conocimiento, el UP, será ampliamente abordado.

III. ESTADO DEL ARTE O ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

1. ANTECEDENTES

El desarrollo tecnológico del Poliéster Insaturado, comenzó en el año de 1833 con los experimentos sobre productos alquídicos para recubrimiento de superficies, que actualmente ya no se utilizan, estudios que fueron realizados por los franceses Gay-Lussac y Pelouze.

En Suecia, Berzelius por 1847 y Kraut hacia 1869, obtuvieron el primer Poliéster saturado lineal. Posteriormente en Alemania, el químico Vorlander realizó investigaciones sobre maleatos y en 1894 desarrolló el primer Poliéster Insaturado Lineal, pero su trabajo no fue reconocido por sus contemporáneos.

Fue hasta 1934 cuando el alemán Hermann Staudinger, realizó el entrecruzamiento del Poliéster Insaturado Lineal, con la finalidad de obtener un material que presentara una rigidez tal, que permitiera la fabricación de una pieza moldeada.

Por este período, surgieron otros investigadores y materiales que contribuyeron al buen desarrollo de la resina Poliéster, como por ejemplo: en 1916, se obtienen los primeros productos, resultado de las reacción entre el anhídrido ftálico y la glicerina, los cuáles fueron utilizados como recubrimiento, para mejorar el acabado de metales y madera.

Sin embargo, las investigaciones y publicaciones realizadas por el estadounidense Carleton Ellis, desde 1922 hasta 1941, contribuyeron en gran medida al desarrollo comercial de las resinas Poliéster Insaturadas y en 1936, con la contribución de Foster, determinan que la velocidad de "curado" o endurecimiento de los Poliésteres Insaturados aumentaba con la adición de monómeros insaturados llamados agentes de entrecruzamiento. En ese mismo año, estos investigadores reciben la patente para la "Fabricación de Poliéster Insaturado en un Molde".

Otro notable investigador de polímeros, Wallace Hume Carothers, que durante el período de 1928 a 1937, realizó estudios sobre los procesos técnicos de gelación y curado de resinas Poliéster, contribuyendo grandemente al desarrollo tecnológico de la química moderna para los Poliésteres Insaturados, así como a la evolución de estos materiales, hasta nuestros días.

En USA y hacia 1942 las resinas Poliéster Insaturadas, son reforzadas con fibra de vidrio, mejorando con ello, sus propiedades químicas y termo-mecánicas, además de la demanda de aplicaciones en el campo de la construcción y del transporte.

Actualmente, los plásticos reforzados con fibras, conocidos también como FRP (Fiber Reinforced Plastics) o materiales compuestos, son asociados a materiales termofijos, compuestos por una matriz de Poliéster Insaturado, Viniléster o Epoxica reforzada con fibras de vidrio, de carbón, de aramida, etc.

Estos materiales compuestos han alcanzado un gran desarrollo, especialmente en lo que a materiales tipo SMC (Sheet Molding Compound) se refiere, dónde el Poliéster Insaturado es utilizado como matriz y la fibra de vidrio como refuerzo.⁶

2. COMPUESTOS DE MOLDEO EN LÁMINA (SHEET MOLDING COMPOUND)

Los SMC son materiales a base de poliéster insaturado, fibras de vidrio, cargas minerales (CaCO_3 , Al_2O_3), agentes que evitan la contracción de la pieza moldeada (PVAc, PMMA, PS, PE), agentes reguladores de la viscosidad (MgO), aceleradores, inhibidores, etc., quiénes controlan el proceso de moldeo. En virtud de lo cual, el producto obtenido presentará una morfología muy heterogénea.⁷

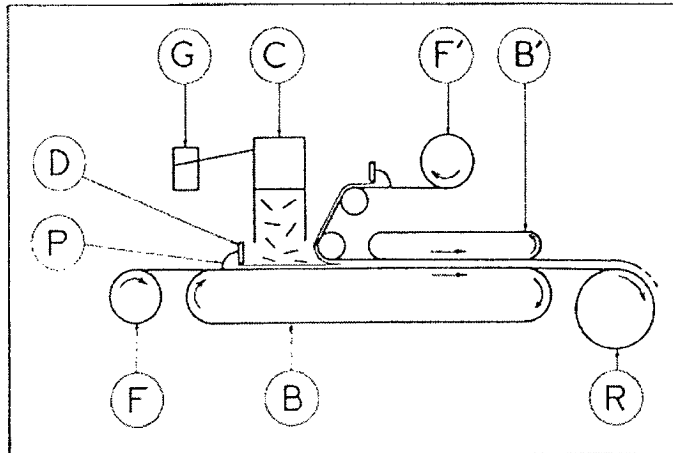


Figura 14. Fabricación de compuestos de moldeo en lámina (SMC): (B) Banda transportadora, (F) Película base, (P) Resina en pasta, (D) Dosificador, (G) Rollo de fibra de vidrio, (C) Cortadora, (F') Película para cubrir, (B') Banda de presión, (R) Embobinadota.

En la fabricación de SMC, es utilizada la combinación siguiente: aproximadamente un 25% fibras de vidrio relativamente largas (1 a 5 cm) y un 75% de resina poliéster insaturado más aditivos.

La viscosidad del material asociada principalmente con el óxido de magnesio (MgO), debe ser lo suficientemente alta, que permita la buena impregnación de las fibras de vidrio dentro del Poliéster Insaturado (UP).

Sobre una película de polietileno es colocado el UP en forma de pasta, dónde la fibra de vidrio cortada en segmentos largos se agrega de manera aleatoria. El material se pasa por unos rodillos para asegurar la buena impregnación de la fibra de vidrio en el UP.

Después, las hojas de SMC se almacenan bajo ciertas condiciones de temperatura y humedad relativa hasta que la etapa de maduración se alcanza, es decir que la viscosidad del material permita el moldeo de una pieza sin defectos (fibras de vidrio en la superficie, porosidad, etc.).

Posteriormente, las láminas de SMC se moldean a 150° C, a presiones relativamente altas que van desde 15 a 150 atmósferas y para tiempos de curado entre 1 y 5 minutos, esto dependiendo del espesor y tamaño de la pieza.

Para la fabricación de partes automotrices estructurales se requiere de grandes moldes y prensas, a pesar de esto, el costo de una prensa para este tipo de piezas es la quinta parte de una prensa de acero para estampado.

Otra ventaja, es que la lámina puede ser cortada en la forma deseada y aprovechando la magnitud del molde, fabricar varias piezas a la vez, sin alterar la calidad superficial, reduciendo de manera importante, el costo del producto obtenido.⁸

Sin embargo, se ha observado que el SMC es sometido a grandes esfuerzos internos durante el proceso de moldeo por compresión y que éstos afectan de manera significativa las propiedades mecánicas de los productos obtenidos.⁹

Marker y Ford reportaron una variación en las propiedades mecánicas en la dirección radial¹⁰, para muestras en forma de disco. Este efecto parece aumentar, conforme aumenta el espesor de la pieza, y éste es asociado con el gradiente de temperaturas observado durante el moldeo de la pieza.

Para llevar a cabo el estudio, estos investigadores, se apoyaron en el procedimiento llamado Pacman en honor a su creador. El cual consiste en cortar muestras en forma de disco con un diámetro de 3 mm, a las que se les realizó una muesca de 1mm de ancho en dirección radial. Enseguida, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico controlado, después del cual, éstas presentaban un cambio dimensional, confirmando con ello, la existencia esfuerzos internos en el material.

Otras investigaciones, han estado dirigidas hacia el envejecimiento hidrotérmico, con la finalidad de determinar la durabilidad del SMC, dado que éstos materiales presentan una morfología muy compleja (porosidad a escala microscópica).

Esta porosidad es conocida también como microvacíos, provoca en el SMC que ha sido expuesto a largos envejecimientos hidrotérmicos, un hinchamiento en su interior, produciendo un deterioro importante de su rigidez, debido a los cambios físico-químicos asociados con la hidrólisis parcial del PVAc¹¹ o agente que evita la contracción del material.

En general, se puede decir que el SMC presenta una gran estabilidad térmica y dimensional, buena resistencia al impacto, a la corrosión y a los agentes químicos y valores de rigidez y de durabilidad aceptables de acuerdo a las exigencias establecidas de utilización.

2.2 INNOVACIONES TECNOLÓGICAS EN COMPUESTOS DE MOLDEO EN LÁMINA (SHEET MOLDING COMPOUND)

Recientemente, la inyección ha cobrado gran importancia sobre compuestos de poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio y otros aditivos (CaCO₃, MgO, etc.), conocidos como BMC, (Bulk Molding Compound).

La orientación de la fibra de vidrio en el BMC generada, durante este proceso de inyección, es más compleja, que aquella observada en materiales termoplásticos reforzados también con fibra de vidrio.

Por un lado, la orientación de las fibras de vidrio se realiza en forma de filamentos o grupos de filamentos unidos entre sí, los cuáles presentan una longitud muy variada y por otro lado, se demostró que las reacciones de curado pueden tener una influencia sobre la distribución de la presión dentro del molde, por lo que es necesario controlar el curado para evitar descompensaciones en la presión interna de la pieza moldeada.¹²

Otro de los desarrollos para el poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio, es la fabricación de láminas para estampado, con propiedades físicas similares a las láminas de polipropileno pero con una mayor resistencia al calor.

Una extrusora de alta velocidad y una prensa de estampado donde fue realizado el moldeo reactivo, demostraron que este tipo de productos pueden ser obtenidos más fácilmente, que el proceso industrial utilizado en la fabricación de hojas de polipropileno.¹³

El fenómeno de microgelación durante el curado de resinas de poliéster insaturado fue investigado por medio dispersión de luz estática y dinámica antes del punto gel. Los resultados revelaron que el peso molecular del polímero aumenta conforme al grado de curado.¹⁴

Se observaron dos modelos en la distribución de las partículas del microgel se observaron mediante la dispersión dinámica de luz: El primero de pequeñas partículas, que consisten principalmente de poliéster insaturado. El otro de partículas de mayor tamaño que consisten en moléculas de microgel formado por la unión de moléculas de adyacentes de poliéster. El tamaño de las partículas de microgel aumenta en el estado inicial del curado y luego disminuye ligeramente cuando se alcanza el 8.7% del curado, fenómeno debido al entrecruzamiento intramolecular de las partículas de microgel.

Los resultados experimentales demostraron que la proporción entre el poliéster y el monómero de estireno empeoraba, cuando la reacción de entrecruzamiento dentro de las partículas de microgel provocaba una fuerte compresión en éstas.¹⁵

Una de las aplicaciones, con mayor crecimiento, de los compuestos de moldeo en lámina, es la manufactura de partes de carrocería de camiones. En estas

aplicaciones se requiere de piezas con gran resistencia, pero con una buena calidad superficial.

En un estudio realizado al respecto se analizó el efecto del tipo y longitud de la fibra de refuerzo sobre las propiedades físicas, la calidad de la superficie y el tiempo de ciclo. En particular se estudiaron las fibras de carbón y las fibras de vidrio ambas a diferentes longitudes.

Se encontró que para el mismo porcentaje del volumen, las fibras de carbón mejoraron notablemente la rigidez del SMC con el sacrificio de la resistencia y la calidad de la calidad superficial, así como mayores tiempos de llenado a la misma fuerza de moldeo, comparado con las fibras de vidrio.¹⁶

Los estudios más recientes sobre los efectos del iniciador en el curado a baja temperatura de las resinas de poliéster, donde la mayor preocupación se relaciona con el tiempo de gel y el tiempo de curado para lograr altas conversiones con un contenido bajo de residuos volátiles orgánicos, han utilizado un catalizador de cobalto en un sistema de catalizador dual, para regular la conversión de poliéster insaturado.

Los resultados de este tipo de modelación pueden ser utilizados para predecir el efecto de la concentración del promotor. El sistema iniciador fue aplicado en un proceso de moldeo por transferencia asistido por vacío, a temperatura ambiente. Gracias a este modelo fue posible predecir exitosamente los perfiles de temperatura durante el proceso de moldeo.¹⁷

El proceso de curado de las resinas de poliéster insaturado ha sido estudiado recientemente, por medio de espectrografía Raman, se realizó el estudio del curado para diferentes mezclas comerciales, en todos los casos los tiempos de gel correspondieron a los reportados por el distribuidor de la resina, adicionalmente se observó que el tiempo de curado continua por largos

períodos de tiempo, incluso semanas, el postcurado, eventualmente completará el proceso de curado del material.¹⁸

Actualmente se estudia el uso de fibras naturales para reforzar los materiales compuestos de poliéster insaturado. En uno de los estudios, se analizó el uso de fibras de fique, sometidas a procesos de alcalización y/o tratadas con diferentes agentes químicos como el anhídrido maleico, ácido acrílico y silane, para dotar de mayor compatibilidad a las fibras con la resina. Se analizó el comportamiento mecánico de los materiales por medio de pruebas flexural, Las mejores propiedades se observaron utilizando fibras sujetas a la alcalización.¹⁹

En el mismo sentido, se han desarrollado estudios para estudiar la aplicabilidad de fibras de una resina acrílica, amigable al medio ambiente, para desarrollar fibras naturales de refuerzo para los materiales compuestos.²⁰

La celulosa ha sido estudiada también como una posible fibra de refuerzo de los materiales compuestos, sin embargo esta fibra ha sido incapaz de desarrollar las mismas propiedades que la fibra de vidrio, el uso de algunas técnicas que reduzcan la capacidad de absorber agua de la celulosa ayudan a mejorar su desempeño.²¹

Asimismo, se ha experimentado con el uso de materiales elastómeros en lugar de las fibras para reforzar los materiales compuestos, uno de los elastómeros analizados es el copolímero butadien acrilonitrilo, que mezclado en diversas proporciones (2.4 a 23.1%) en matrices de poliéster insaturado, mostró su mayor comportamiento mecánico en una concentración de 16% del peso de la mezcla. Concentraciones superiores del copolímero provocaban una inversión de fase.²²

El desarrollo de mezclas de poliéster insaturado con otros materiales para su uso como matrices de compuestos de moldeo en lámina ha sido otro de los campos de desarrollo actual, el estudio de mezclas de poliéster insaturado con

fenol, evidenció que es posible obtener curados del 90% a una temperatura de 100° C en tiempos de 15 minutos. Aun cuando a mayores temperaturas es posible obtener mejores curados, de acuerdo, a los resultados obtenidos por análisis DSC y DMA.²³

IV. ÁREAS DE OPORTUNIDAD

Otaigbe desarrolló un SMC, utilizando nylon 6 y fibra de vidrio, colocada en forma de malla, sus estudios demostraron que controlando la mezcla de los componentes y la humedad del material (factor de alta importancia para las PA) es posible obtener un material que puede ser utilizado en aplicaciones donde se requiera una combinación de alta resistencia, bajo índice de esfuerzos residuales e isotropía planar,²⁴ convirtiendo esta investigación en una importante área de oportunidad.

Como ya se mencionó anteriormente, los productos obtenidos por la técnica de moldeo por compresión, presentan esfuerzos residuales en la dirección radial del material. En virtud de lo cual, una buena área de oportunidad, sería sin duda, el desarrollo de una metodología que permitan la prevención de este fenómeno, y por ende una distribución homogénea de la difusión térmica durante el moldeo y productos térmicamente estables.

Sin embargo, el reciclado de los materiales termofijos, se ha convertido en una de las áreas de oportunidad de mayor interés. Ya que éstos, al no fundir cuando son recalentados, ha creado importantes preocupaciones sobre su manejo después de su vida útil.

En el caso de los materiales compuestos reforzados con cualquier clase de fibra (vidrio, PP, Nylon, Aramida, etc.), el problema es aún mayor, ya que no se trata de un solo material, sino de un sistema con características heterogéneas.

Actualmente se realiza la recuperación de los materiales recién procesados en planta para emplearlos en la fabricación de asilamientos acústicos.

Otra de las técnicas utilizadas consiste en la molienda criogénica, donde el material es congelado utilizando hidrógeno líquido y posteriormente molido mecánicamente.

Una técnica en vías de desarrollo es la pirólisis, mediante la cual es posible reciclar la fibra de vidrio, que una vez fundida será nuevamente utilizada como material de refuerzo para el BMC o como relleno en materiales obtenidos mediante el proceso de aspersión.

Por otro lado, nuevas alternativas por el lado de los termoplásticos, es posible, aún cuando el uso de fibra de vidrio como refuerzo, seguirá siendo el principal problema para el reciclado.

Una de las áreas de oportunidad más importantes, en el caso de los termofijos, es la posibilidad de aprovechar nuevamente, estos materiales. Dada su naturaleza, el reciclado se complica.

Una de las técnicas utilizadas actualmente es la pirólisis, mediante la cual diferentes desechos poliméricos, que incluyen materiales de la industria automotriz, como llantas, facias y compuestos de moldeo en lámina (SMC), tetrabrik, PP, LDPE, PS, PET, PVC, etc. puros y mezclados son pirolizados en un autoclave, a una temperatura de 500° C en una atmósfera de nitrógeno.

Esta técnica demostró su utilidad al reciclar estos materiales ya que los desechos líquidos, sólidos y gaseosos obtenidos comprobaron una adecuada composición, en el caso del tetrabrik y otros desechos comerciales, no se recomienda esta técnica, sino es para reducir su volumen. El PET y el PVC, provocaron problemas con estas condiciones de experimentación por lo que no se pueden obtener resultados concluyentes.²⁵

Otro estudio realizado sobre la pirólisis de compuestos de moldeo en lámina demostró que a temperaturas de 400° C o más, los residuos obtenidos son de una naturaleza compleja, sobre todo se trató de compuestos aromáticos y varios compuestos oxigenados. Estos compuestos tienen en general, un alto valor calorífico, combustibles líquidos no contaminantes. Se encontraron altos niveles de CO y CO₂. Por lo tanto, su nivel energético, relativamente bajo, puede ser, sin embargo, suficiente para mantener el proceso.²⁶

Otra de las áreas de oportunidad para los compuestos de poliéster insaturado, consiste en el desarrollo, que ha surgido, de procesos de moldeo por compresión de baja presión de compuestos de moldeo en lámina, moldeo por vacío de compuestos líquidos, moldeo por transferencia de resinas, que permiten el procesamiento de compuestos de bajo índice de retracción a bajas temperaturas han llamado la atención de los fabricantes. Los estudios realizados recomiendan el uso de aditivos de bajo perfil de mayores pesos moleculares y menor concentración producen mejores resultados en curados de baja temperatura.²⁷

De gran importancia para el poliéster insaturado son los nanocompuestos como otra área de oportunidad. Los desarrollos actuales estudian la posibilidad de utilizar los nanocompuestos como materiales de refuerzo para los materiales para los compuestos fabricados con este material.

Estos nanocompuestos presentarán mejores propiedades de barrera, mecánicas, térmicas y químicas (resistencia a solventes y a la flama), que sus congéneres y esto dependiendo de las interacciones entre la matriz polimérica (poliéster insaturado) y el tipo de refuerzo utilizado.

En un estudio realizado por Zhang y Singh, se utilizaron nanopartículas de óxido de aluminio (Al_2O_3). Cuando estas eran aplicadas al material sin ser tratadas, provocaron un efecto negativo en la resistencia a la fractura del material del 15%. La falta de reforzamiento a la fibra se atribuyó a la mala adhesión de entre la matriz y las partículas. Cuando se aplicaron partículas producidas utilizando un silano organofuncional, se observó una muy buena adhesión con la matriz y una mejora en la resistencia a la fractura de un 100%.

Este estudio demuestra la factibilidad del uso de los nanocompuestos para mejorar las propiedades del poliéster insaturado y sus materiales compuestos.²⁸ Desafortunadamente, no se localizó bibliografía complementaria del uso de los nanocompuestos en los compuestos de moldeo en lámina basados en poliéster insaturado.

CONCLUSIONES

Los materiales termofijos son uno de los principales tipos de polímeros, pero uno de los menos apreciados, si bien ciertamente su dificultad para ser reprocesados los dificulta su selección en un mundo donde cada vez más gobiernos exigen la capacidad de reciclaje en los productos industriales. Sin embargo es innegable, que son materiales de gran utilidad, que poseen muy buenas propiedades a precios razonables. Por esto y más seguiremos viendo estos materiales en aplicaciones específicas, esperando a mejores y más baratos procesos de reciclado

Los materiales compuestos constituyen una de las principales apuestas en el campo de desarrollo de los materiales. Su ventaja radica en el uso de materiales “normales” que pueden ser reforzados por medio de fibras, la combinación de ambos produce un material de gran resistencia y flexibilidad.

Los más nuevos desarrollos permiten la obtención de materiales de mayor resistencia, pero sobre la comprensión de los fenómenos tales como los microvacíos, el fenómeno de adhesión de la matriz y la fibra, entre otros.

Uno de los campos que más prometen, se refiere al reciclado de estos compuestos, dada la dificultad natural de los materiales termofijos a ser reciclados, la adición de fibras no orgánicas complica aun más su recuperación. Los métodos de recuperación por pirólisis y por reciclado químico, aún en estudio, permitirán una vez completado su desarrollo, la reutilización de estos materiales para fabricar otros productos.

Así pues, seguiremos viendo el uso de los materiales termofijos en diversas aplicaciones industriales, su capacidad de producir materiales compuestos de gran resistencia es difícilmente igualada por los materiales termoplásticos

VI. REFERENCIAS

- ¹ Trotignon J.-P., **Matières Plastiques**, Pag. 5, Editions Nathan, Francia, 1996.
- ² Goodman Sydney H., **Handbook of Thermoset Plastics**, Pag.1, Noyes Publications, E.U.A., 1986.
- ³ Goodman Sydney H., **Handbook of Thermoset Plastics**, Pag. 4 - 14, Noyes Publications, E.U.A., 1986.
- ⁴ Charrier Jean Michel, **Polymeric Materials and Processing**, Pag. 167, Hanser Publishers, E.U.A., 1991.
- ⁵ Instituto Mexicano del Plástico Industrial, **Enciclopedia del Plástico**, Tomo 2, Pag. 348, IMPI, México, 2000.
- ⁶ Goodman Sydney H., **Handbook of Thermoset Plastics**, Pag. 59, Noyes Publications, E.U.A., 1986.
- ⁷ Charrier Jean Michel, **Polymeric Materials and Processing**, Pag. 497, Hanser Publishers, E.U.A., 1991.
- ⁸ N Mendoza Patlan, **Influence du vieillissement hydrothermique sur la morphologie et la mobilité Moléculaire de deux types de SMC**, 2000
- ⁹ H. T. Kau y L. A. Petrusa, **Dimensional stability and property gradients in thick sheet molding compounds (SMC) sections**, Polymer Engineering And Science, Julio 1990.
- ¹⁰ L.F. Marker y B. Ford, Modern Plastics, 54, 64, 1977

- ¹¹ J. U. Otaigbe, **Dynamic mechanical response of a thermoplastic sheet molding compound-glass fiber composite**, Polymer Engineering and Science, 1991
- ¹² G.M. Allen, **Infrared photoacoustic and dynamic mechanical spectroscopy of sheet-molded compounds**, Journal of Applied Polymer Science, 1992.
- ¹³ R. Blanc, **Injection molding of unsaturated polyester compounds**, Polymer Engineering and Science, 1992.
- ¹⁴ Chen, JS; Yu, TL; **Microgelation of unsaturated polyester resins by static and dynamic light scattering**. Journal Of Applied Polymer Science, 1998.
- ¹⁴ T. Sakai, **The application of reactive processing to stampable sheet of toughness improved unsaturated polyester**, Polymer Engineering and Science, 1993.
- ¹⁵ R. Blancon, **Durability of sheet molding compounds: influence of hydrothermal aging on morphology and molecular mobility at microscopic scale**, Polymer Engineering and Science, 1997.
- ¹⁶ Boylan, S; Castro, JM, **Effect of reinforcement type and length on physical properties, surface quality and cycle time for sheet moulding compounds (SMC) compression molded parts**, Journal of applied polymer science, 2003.
- ¹⁷ Li, L; Cao, X; Lee, LJ; **Effect of dual-initiator on low temperature curing of unsaturated polyester resins**, Polymer, 2004.
- ¹⁸ Skrifvars, M; Niemela, P; Koskinen, R; Hormi, O; **Process cure monitoring of unsaturated polyester resins, vinyl ester resins, and gel coats by Raman spectroscopy**, Journal Of Applied Polymer Science, 2004

- ¹⁹ Ganan, P; Mondragon, I, **Fique fiber-reinforced polyester composites: Effects of fiber surface treatments on mechanical behavior**, Journal of materials science, Mayo, 2004
- ²⁰ Behzad, T; Sain, M; **Cure study of an acrylic resin to develop natural fiber composites**, Journal Of Applied Polymer Science, 2004
- ²¹ Bledzki, AK; Gassan, J; **Composites reinforced with cellulose based fibres; Progress In Polymer Science**, 1999.
- ²² Boyard, N; Vayer, M; Sinturel, C; Erre, R; Delaunay, D; **Modeling PVTX diagrams: Application to various blends based on unsaturated polyester - Influence of thermoplastic additive, fillers, and reinforcements**; Journal Of Applied Polymer Science, 2004
- ²³ Pages, P; Carrasco, F; Lacorte, T; Colom, X; Canavate, J, Study of the reinforcing elastomer morphology in polymer composites. **Application to unsaturated polyester reinforced with butadiene-acrylonitrile copolymer particles**, Afinidad, 2003
- ²⁴ Chiu, HT; Jeng, RE; Chung, JS; **Thermal cure behavior of unsaturated polyester/phenol blends**, Journal Of Applied Polymer Science, 2004.
- ²⁵ de Marco, I, **Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis**, Journal Of Chemical Technology And Biotechnology, 2002.
- ²⁶ Torres, A; de Marco, I; **Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained**; Fuel, 2000.
- ²⁷ Li, W; Lee, LJ, **Shrinkage control of low-profile unsaturated polyester resins cured at low temperature**, Polymer, 1998

²⁸ Zhang, M; Singh, RP; **Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by Al₂O₃ nanoparticles**, Materials Letters, 2004