

70

25 Jan



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**"ESTUDIO SOBRE EL EFECTO DE ADITIVOS  
TERMOPLASTICOS EN EL CURADO DE  
RESINAS POLIESTER INSATURADAS"**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

**MARIO MENDEZ CRUZ**

México, D. F.

1994

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO**

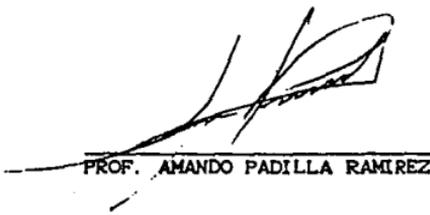


**EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA**

<b>PRESIDENTE:</b>	<b>PROF. FERNANDO MALANCO COVARRUBIAS</b>
<b>VOCAL:</b>	<b>PROF. JOAQUIN PALACIOS ALQUICIRA</b>
<b>SECRETARIO:</b>	<b>PROF. AMANDO PADILLA RAMIREZ</b>
<b>1ER. SUPLENTE:</b>	<b>PROF. LEONARDO RIOS GUERRERO</b>
<b>2DO. SUPLENTE:</b>	<b>PROF. OCTAVIO MANERO BRITO</b>

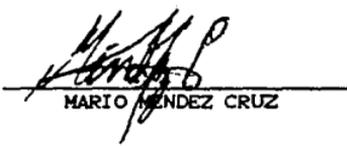
**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**      **INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
EN MATERIALES DE LA U.N.A.M.  
(CIUDAD UNIVERSITARIA)**

**ASESOR DEL TEMA:**



\_\_\_\_\_  
**PROF. AMANDO PADILLA RAMIREZ**

**SUSTENTANTE:**



\_\_\_\_\_  
**MARIO MENDEZ CRUZ**

## DEDICATORIA

A mi madre, la Sra. SARA CRUZ HERRERA, por todo su cariño, sacrificio y apoyo para que yo llegara hasta donde llegué, le dedico especialmente este trabajo.

A mis hermanos SARA TERESA, ADOLFO, CAROLINA Y JUAN CARLOS MENDEZ CRUZ, por su cariño y confianza en mí.

A mi sobrinito MIGUEL ANGEL BOBADILLA MENDEZ, por ser ese pequeño rayo de luz que trajo la alegría a nuestras vidas.

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi gratitud a las siguientes personas, cuya valiosa ayuda hizo posible la realización de este trabajo:

Al Q. I. Joel Garza Guerra, por su amplia ayuda para conseguir las materias primas requeridas.

Al Ing. Alfredo Maciel C., quien se encargó de las pruebas mecánicas en la máquina Instron.

Al Ing. Ernesto Sánchez, por facilitar el uso de la prensa hidráulica.

Al M. en C. José Guzmán Mendoza, quien se encargó de tomar las fotografías en el microscopio electrónico de barrido, y al Sr. Eduardo Caballero Rodríguez, por el revelado de las mismas.

A la Dra. Mirna Estrada Y., quien muy gentilmente dio las facilidades para la realización de los experimentos.

Al Ing. Juan Manuel García León y al Ing. Raymundo Suárez Vivas, por llevar a cabo las pruebas de cromatografía.

Al Ing. Antonio Sánchez, por sus valiosísimas observaciones.

Al personal del taller del Instituto de Investigaciones en Materiales, por toda la ayuda prestada.

# INDICE

	PAG
1. INTRODUCCION .....	1
1.1. ANTECEDENTES .....	1
1.2. OBJETIVOS .....	2
2. CONCEPTOS BASICOS .....	3
2.1. RESINAS POLIESTER. DEFINICION Y COMPOSICION .....	3
2.2. ENCOGIMIENTO DE LAS RESINAS POLIESTER .....	8
2.3. ADITIVOS LPA .....	9
2.4. MECANISMOS DE CONTROL DEL ENCOGIMIENTO .....	12
2.4.1. EBULLICION DEL MONOMERO .....	12
2.4.2. RELAJACION DE ESFUERZOS A TRAVES DE FRACTURAS POR TENSION .....	13
2.4.3. EXPANSION TERMOPLASTICA .....	13
2.4.4. POLARIDAD DEL TERMOPLASTICO .....	15
2.4.5. PRECIPITACION DEL TERMOPLASTICO .....	18
2.5. METODOS DE MEDICION DEL ENCOGIMIENTO .....	20
2.5.1. DILATOMETROS LINEALES .....	20
2.5.2. DILATOMETROS VOLUMETRICOS .....	22
2.5.3. ESTANDARES DE LA ASTM .....	22
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	25
3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL .....	25
3.2. MATERIALES EMPLEADOS .....	25
3.3. ENSAYOS .....	27
4. RESULTADOS Y DISCUSION .....	29
4.1 DISPOSITIVOS DISEÑADOS .....	29
4.1.1. DILATOMETRO DE CAPILAR MODIFICADO .....	29

4.1.2. TECNICAS BASADAS EN LA PICNOMETRIA .....	29
4.1.3. METODO DIRECTO .....	33
4.1.4. DILATOMETRO DE PISTON .....	33
4.2. METODO PARA LA EVALUACION DE LOS DISPOSITIVOS .....	35
4.3. EVALUACION DE LOS DISPOSITIVOS .....	36
4.4. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN EL ENCOGIMIENTO DE LAS RESINAS POLIESTER INSATURADAS .....	41
4.4.1. EFECTO DEL PESO MOLECULAR DEL ADITIVO .....	42
4.4.2. EFECTO DEL TIPO DE ADITIVO .....	42
4.4.3. EFECTO DEL EMPLEO DE UN ADITIVO SOLIDO .....	42
4.4.4. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LA SOLUCION DEL DEL ADITIVO .....	48
4.5 INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN LAS PROPIEDADES CINETICAS DE LAS RESINAS POLIESTER INSATURADAS .....	48
4.5.1. EFECTO EN EL TIEMPO DE GELADO .....	48
4.5.2. EFECTO EN EL PICO EXOTERMICO .....	51
4.5.3. EFECTO EN EL TIEMPO DE CURADO .....	57
4.6. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DE LAS RESINAS POLIESTER INSATURADAS .....	61
4.7. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN LAS PROPIEDADES MECANICAS DE LAS RESINAS POLIESTER INSATURADAS .....	65
4.7.1. EFECTO EN LAS PROPIEDADES DE FLEXION .....	71
4.7.2. EFECTO EN LAS PROPIEDADES DE TENSION .....	73
4.7.3. EFECTO EN LA RESISTENCIA AL IMPACTO .....	74
4.7.4. EFECTO EN LA DUREZA BARCOL .....	75
4.8. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN LA ESTRUCTURA MICROSCOPICA DE LAS RESINAS POLIESTER INSATURADAS ....	77

5. CONCLUSIONES .....	84
6. APENDICES .....	91
6.1. APENDICE I: DETERMINACION DEL INDICE TIXOTROPICO .....	91
6.2. APENDICE II: DETERMINACION DEL TIEMPO DE GELADO, TIEMPO DE CURADO Y PICO EXOTERMICO .....	92
6.3. APENDICE III: ENSAYOS MECANICOS .....	93
6.3.1. PRUEBA DE FLEXION .....	93
6.3.2. PRUEBA DE TENSION .....	96
6.3.3. PRUEBA DE IMPACTO .....	98
6.3.4. MEDICION DE LA DUREZA BARCOL .....	100
7. REFERENCIAS .....	101

## 1. INTRODUCCION

### 1.1. ANTECEDENTES

Las resinas poliéster insaturadas (reforzadas por lo general con fibra de vidrio) son materiales de gran versatilidad, ampliamente usados en diferentes rubros comerciales tales como la industria de la construcción y la automotriz gracias a sus buenas propiedades mecánicas y su bajo costo. Sin embargo presenta la desventaja de sufrir encogimiento como resultado del curado de la misma. Esto trae como consecuencia que se provoquen deformaciones, que en términos prácticos se traducen en torsión o plegamiento de la pieza y la aparición del dibujo de la fibra de vidrio en la superficie (fotografía de la fibra). Este último factor es el causante de que se empleen ciertos recubrimientos para dar un acabado a la pieza, encareciendo así el proceso de fabricación.

La necesidad de que la pieza tenga una buena presentación se debe a requerimientos comerciales como: "lo que usted ve es lo usted compra", o dicho en otras palabras, el cliente adquiere un producto principalmente por su apariencia y no tanto por otros aspectos importantes del producto, como por ejemplo las propiedades mecánicas [1].

Se han propuesto diversas soluciones para el problema de apariencia, pero la que ha dado mejores resultados es el empleo de aditivos termoplásticos en la preparación de las resinas.

Con los aditivos termoplásticos se han logrado obtener resinas de bajo o cero encogimiento con lo que se tienen piezas cuyas superficies son muy tersas, eliminando así la necesidad de usar recubrimientos para acabado y además acortando el tiempo de fabricación de la pieza al omitir este paso.

## 1.2. OBJETIVOS

Este trabajo pretende cuantificar los efectos de la adición de termoplásticos a resinas poliéster insaturadas, especialmente en el encogimiento, aunque también se contempla determinar el efecto en las propiedades mecánicas, reológicas y cinéticas. La cuantificación de estas propiedades se realiza en comparación con una resina de bajo encogimiento existente en el mercado que sirvió como contratipo. Como parte fundamental se plantea desarrollar técnicas y dispositivos sencillos para la medición de los cambios de volumen de las resinas poliéster durante el curado.

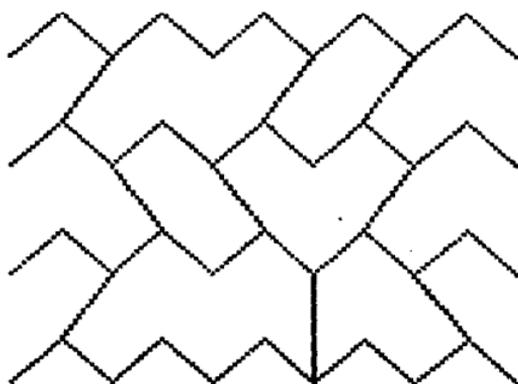
## 2. CONCEPTOS BASICOS

### 2.1. RESINAS POLIESTER. DEFINICION Y COMPOSICION

Las resinas poliéster insaturadas son mezclas de un polímero poliéster insaturado (por lo general sólido) disuelto en un monómero de vinilo, dando como resultado un fluido viscoso; la relación de polímero-monómero varía grandemente, dependiendo del uso aunque es usual el valor de 55% en peso de sólidos. (Es común manejar la concentración de polímero en términos de porcentaje de sólidos). Esta mezcla se hace reaccionar usando un endurecedor que favorece el entrecruzamiento entre el polímero y el monómero; se obtiene al final un sólido cuya estructura microscópica es reticulada como se muestra en la Figura 1. Esta estructura confiere al material rigidez, aunque pueden obtenerse poliésteres con cierta elasticidad dependiendo de los reactivos usados [2]. El proceso de entrecruzamiento de las resinas poliéster también se conoce como curado.

El polímero poliéster se obtiene de la reacción de esterificación de diácidos carboxílicos insaturados y saturados (o sus anhídridos) con dioles; de hecho se emplean a menudo diácidos carboxílicos aromáticos (por ejemplo el ácido ortoftálico) porque producen estructuras más rígidas. Esta reacción se detiene con un inhibidor para obtener polímeros de cierto peso molecular, el cual va a depender del uso que se le vaya a dar a la resina, y posteriormente se mezcla con el monómero de vinilo. Para curar la resina se utiliza un iniciador (un peróxido catalizador), el cual va a favorecer el entrecruzamiento y para llevar a cabo la reacción más rápidamente se utiliza un acelerante [2-4].

Los materiales comúnmente usados para sintetizar las resinas



*Fig. 1* Esquema de la estructura microscópica de un polímero reticulado.

poliéster insaturadas son los siguientes:

a) Anhídridos y ácidos dibásicos insaturados: estos son los componentes que aportan la insaturación que tendrá el poliéster y en donde se llevará a cabo el entrecruzamiento con el monómero de vinilo. Los más usados son el ácido fumárico y el anhídrido maléico.

b) Anhídridos y ácidos dibásicos aromáticos: como se mencionó antes, estos componentes son los que darán la rigidez al poliéster. Las resinas poliéster se clasifican precisamente por el diácido

aromático que tienen, ya que aportan propiedades distintas a los materiales finales. De ejemplos de los anhídridos tenemos al ortoftálico y al tetracloroftálico, y de los diácidos aromáticos tenemos los ácidos ortoftálico, isoftálico y tereftálico.

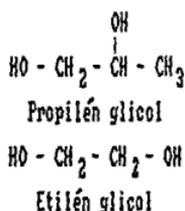
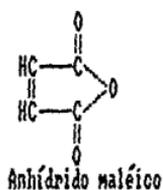
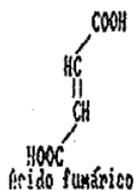
c) Glicoles: son los puentes de unión entre la insaturación y los componentes que dan rigidez. Como ejemplos tenemos al propilén glicol, etilén glicol, dietilén glicol y neopentil glicol.

d) Monómeros de vinilo: Son los componentes que tienen disuelto al poliéster y con el que se entrecruzarán para dar el sólido reticulado. Los más empleados son el estireno, el vinil tolueno y el metil metacrilato.

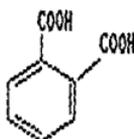
e) Iniciadores: Conocidos también como endurecedores, son compuestos aportadores de radicales libres que inician el entrecruzamiento en las resinas poliéster insaturadas. Los más usados son el peróxido de metil etil cetona, el peróxido de acetil acetona y el peróxido de benzoilo.

f) Aceleradores: Son jabones metálicos, por lo general de cobalto, que ayudan al iniciador en la formación de radicales libres para que el curado se lleve a cabo más rápido. De ejemplos tenemos a los octanoatos, isononanoatos y naftenatos de cobalto [2,4].

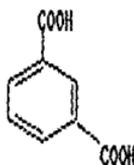
La Figura 2 muestra las fórmulas de algunos de las materias primas mencionadas. Una reacción típica de esterificación y la de entrecruzamiento se muestran en la Figura 3 [2,3].



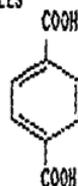
ANHIDRIDOS Y ACIDOS INSATURADOS



Ácido ortoftálico



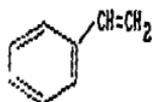
Ácido isoftálico



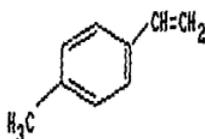
Ácido tereftálico

GLICOLAS

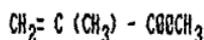
DIACIDOS AROMATICOS



Estireno

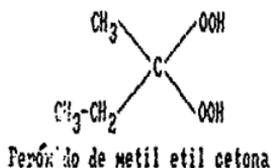


Vinil tolueno

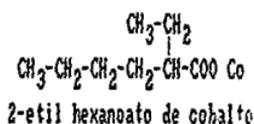


Metil metacrilato

AGENTES DE ENLACE

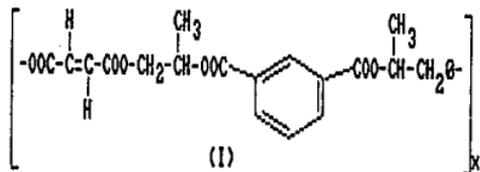
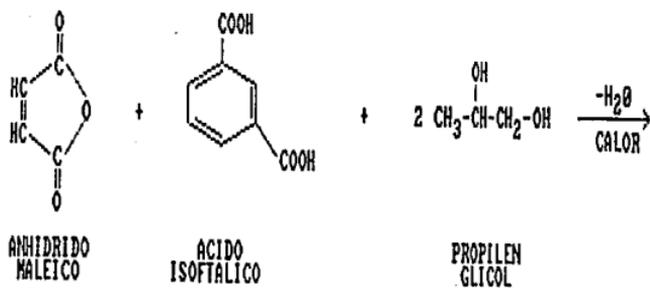


INICIADOR

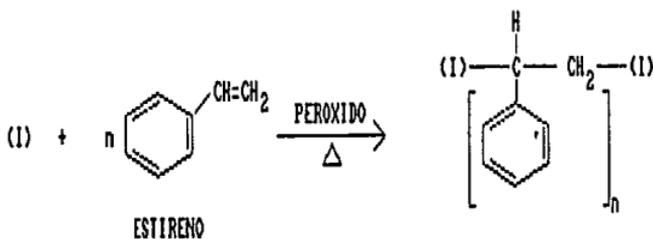


ACELERADOR

Fig. 2 Materias primas más utilizadas.



a) Poliesterificación.



b) Entrecruzamiento (curado).

Fig. 3 Reacciones de síntesis y entrecruzamiento del poliéster.

El cambio de estado de la resina poliéster insaturada por el curado (centrecruzamiento) produce un efecto de encogimiento que varía según el tipo de resina, pero a grandes rasgos se reporta que la contracción de volumen es del orden del 6 al 8% en las resinas ortoftálicas y del 5 al 7% en las resinas isoftálicas [1]; dentro de estos rangos se encuentra la resina tereftálica.

## 2.2. ENCOGIMIENTO DE LAS RESINAS POLIESTER

El encogimiento trae consigo diversos problemas, como la formación de esfuerzos internos que provocan que la pieza terminada sufra una torsión o plegamiento, aparición de las marcas de la fibra de vidrio en la superficie de la pieza y falta de estabilidad dimensional [3,5-6].

Se han buscado diversas soluciones para el encogimiento, tales como el empleo de grandes cantidades de cargas, cambio en la estructura de la resina y la polimerización parcial de la resina antes del moldeo. Sin embargo, por una variedad de razones, estas técnicas fueron incapaces de resolver el problema [3].

Otra solución al problema es el empleo de resinas formuladas con aditivos termoplásticos, las cuales pueden reducir y hasta eliminar el encogimiento de las resinas poliéster insaturadas. A estos aditivos se les conoce como LPA (low profile aditives = aditivos de bajo perfil) [3,6].

El término "Low Profile" (Bajo perfil) proviene de pruebas realizadas inicialmente con un analizador de superficies Bendix (aparato que sirve para medir o registrar irregularidades o asperezas superficiales [7]), donde se observó, en el caso de las piezas de

poliéster que no contienen LPA, una superficie rugosa como se muestra en la Figura 4, mientras que en una pieza que contenga un LPA, la superficie es prácticamente lisa (ver Figura 5), incluso más que la de un acero grado automotriz (Figura 6); es decir, posee un bajo perfil (3).

El uso de LPA puede dar piezas de poliéster cuya superficie sea más lisa, eliminando el uso de recubrimientos (conocidos como "Gel-coat") que dan el acabado requerido comercialmente a las piezas.

### 2.3. ADITIVOS LPA

Se han encontrado que diversos termoplásticos tales como el poliestireno (PS), el poli(metil metacrilato) (PMMA), copolímeros de acetato de vinilo-cloruro de vinilo, policaprolactonas, polietileno, poli(acetato de vinilo) (PVAc), entre otros, funcionan como controladores del encogimiento y tersura de la superficie, es decir, son LPA (3,6).

Algunos autores han diferenciado a los Low Profile Aditives o LPA (Aditivos de bajo perfil) de los Low Shrink Aditives o LSA (Aditivos de bajo encogimiento), donde la diferencia radica en que los LPA controlan el encogimiento y dan a las piezas terminadas una superficie tersa, o sea, da un bajo perfil; mientras que los LSA solamente controlan el encogimiento. Incluso los LPA controlan mejor el encogimiento que los LSA en los procesos de SMC (Sheet Molding Compound = Compuesto de Moldeo en Hoja) y BMC (Bulk Molding Compound = Compuesto de Moldeo en Bulto; ambos procesos son de termocompresión, es decir, se llevan a cabo a altas temperaturas y presiones). Entre los ejemplos de LPA quedarían el Poli(acetato de vinilo), el Poliuretano y el Poli(metil metacrilato); de LSA tenemos de ejemplo el polietileno de baja densidad y

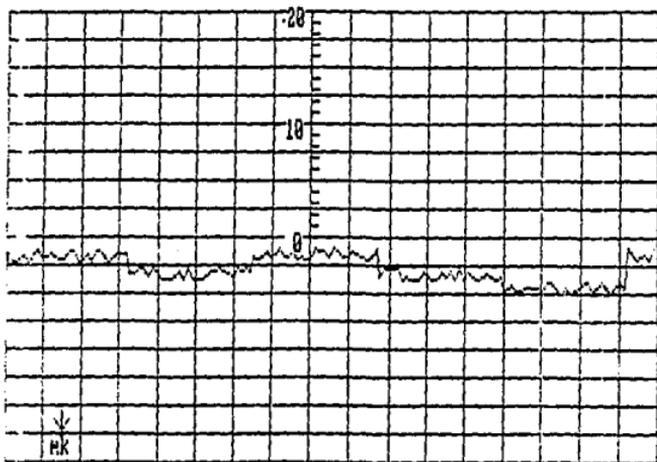


Fig. 4 Perfil de la superficie de una pieza sin LPA.

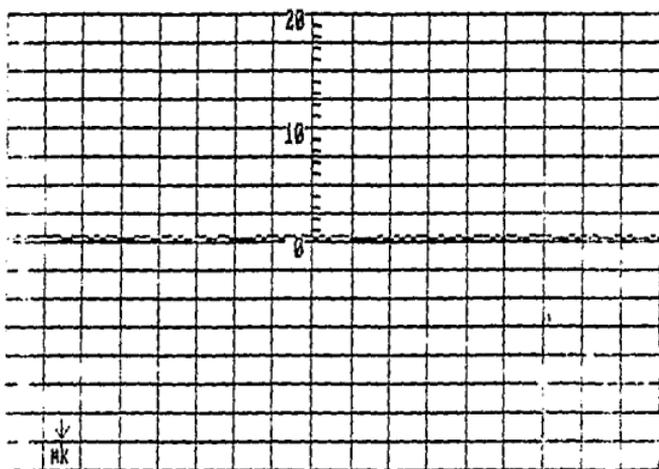
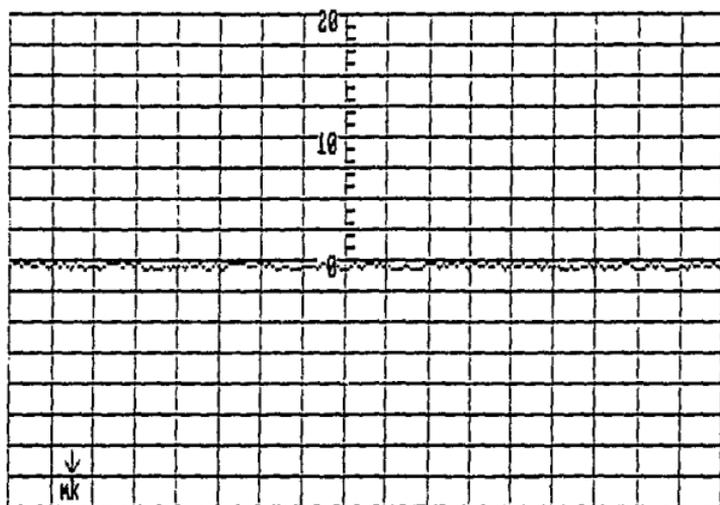


Fig. 5 Perfil de la superficie de una pieza con LPA.



$\frac{1}{10} \cdot 25 \mu$   $\updownarrow$   
 in Fig. 6 Perfil de la superficie de un acero grado automotriz.

al poliestireno [8]. De hecho, se acepta que piezas de SMC y BMC que tienen encogimientos lineales de 0.0005 a 0.003 pulgadas por pulgada (relacionando la medida del moldeo frío y la pieza fría) son de bajo encogimiento y los que tienen desde un encogimiento lineal de 0.0005 pulgadas por pulgada hasta una expansión lineal de 0.0005 pulgadas por pulgada se consideran de bajo perfil [2].

#### 2.4. MECANISMOS DE CONTROL DEL ENCOGIMIENTO

Se han propuesto varios mecanismos para explicar el control del encogimiento en las resinas poliéster; en general se cree que dicho comportamiento podría estar determinado por la combinación de varios factores [3,5]. Los mecanismos que se han propuesto son los siguientes:

- a) Ebullición del monómero.
- b) Relajación de esfuerzos a través de fracturas por tensión.
- c) Expansión termoplástica.
- d) Polaridad del termoplástico.
- e) Precipitación del termoplástico.

##### 2.4.1. EBULLICION DEL MONOMERO

Se ha observado que en algunos sistemas de bajo encogimiento tienen una estructura microscópica ópticamente heterogénea donde distintos dominios termoplásticos están dispersos en una matriz termofija curada. Hay una hipótesis propuesta en la que se sugiere que durante el curado, el estireno que no ha alcanzado a reaccionar y que se encuentra en los glóbulos de termoplástico, ebulle creando una presión interna, la cual compensa al encogimiento formando huecos, los cuales pueden ser vistos en

la zonas termoplásticas (3,5).

#### 2.4.2. RELAJACION DE ESFUERZOS A TRAVES DE FRACTURAS POR TENSION

Una variante de la hipótesis anterior es la que propone que primeramente el monómero de estireno líquido que aún no reacciona se expande térmicamente mientras ocurre el entrecruzamiento entre el estireno y el poliéster, compensado así el encogimiento, pero conforme avanza la reacción, la cantidad de estireno va disminuyendo; después, debido al encogimiento que prosigue, se desarrolla un esfuerzo, principalmente en la interfase matriz termofija-dominio termoplástico, que aumenta hasta el punto en que el agrietamiento por tensión se propaga a través de la débil fase termoplástica, relajando esfuerzos, formando huecos y compensando el encogimiento; se ha sugerido que además el exceso de estireno inicial puede dar por resultado en una homopolimerización dentro de los dominios termoplásticos, provocando la formación de huecos y la consiguiente compensación del encogimiento [3].

#### 2.4.3. EXPANSION TERMOPLASTICA

Otros investigadores sugieren que el comportamiento de bajo perfil está influenciado por propiedades tales como la polaridad, la temperatura de transición vítrea y el coeficiente de expansión térmica de los aditivos. Por ejemplo, como se aprecia en la Figura 7, el acetato de polivinilo (PVAc) tiene un volumen específico mayor que el poli(metil metacrilato) (PMMA); se sabe que el PVAc controla mejor el encogimiento que el PMMA, lo cual implicaría que las diferencias en la capacidad del termoplástico de expandirse con la aplicación de calor es importante para

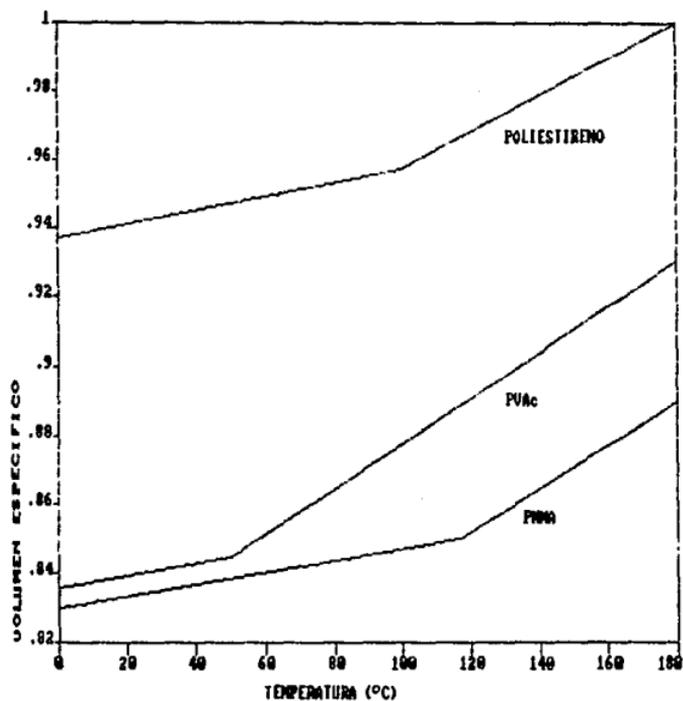


Fig. 7 Gráfica de volumen específico vs. temperatura para tres termoplásticos (3).

su capacidad de controlar el encogimiento. Pero también se observa en la misma figura que el poliestireno (PS) posee un volumen específico mucho mayor que el PVAc, siendo éste mejor controlador del encogimiento que el PS, lo cual quiere decir que no sólo participa en este mecanismo el coeficiente de expansión térmica, sino que existe otro factor que influye de una manera importante [3].

#### 2.4.4. POLARIDAD DEL TERMOPLASTICO

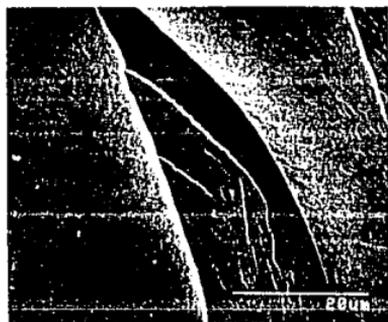
Al observar al microscopio electrónico muestras de resina poliéster con poliestireno (Figura 8b), se advierte que en la matriz termofija hay zonas aisladas que contienen poliestireno. Al parecer, éste se separa del resto de la mezcla formando dos fases; esta incapacidad de mezclarse homogéneamente se debe a la diferencia de polaridades de ambas especies, como se puede ver en la Tabla 1. Por otro lado, el PVAc forma mezclas muy estables con las resinas poliéster antes de iniciar la reacción de entrecruzamiento, pero una vez que ha curado, se observa al microscopio una estructura granular como la mostrada en la Figura 8 que algunos investigadores interpretan como una tendencia a separarse en dos fases de la mezcla reaccionante [9], pues en la misma Tabla 1 se puede ver un cambio en la polaridad del poliéster que lo va haciendo incompatible con el PVAc conforme avanza el curado debido a la presencia de los monómeros de vinilo (estireno) que se van adicionando a la cadena de poliéster; podemos asociar entonces el comportamiento de bajo perfil con la polaridad del aditivo, y en consecuencia llegamos a la conclusión de que un LPA debe ser incompatible químicamente con la resina poliéster, ya sea antes o durante el curado.

La polaridad del aditivo puede dar como resultado una estructura microscópica dada; de hecho, hay tres tipos de estructuras reportadas, que son: 1) una estructura homogénea en forma de hojuela (estructura "like-flake"); 2) dominios discretos dispersos en una estructura en forma de hojuela; y 3) una estructura co-continua.

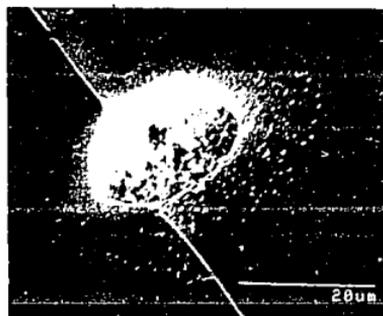
En el caso de que no estuviese presente algún LPA en la resina poliéster, la estructura microscópica sería en forma de hojuela (Figura 8a); si un aditivo relativamente no polar está presente, como el poliestireno, se formaría una estructura de dominios dispersos en una estructura como hojuela (Figura 8b), por la rápida separación de fases antes del curado; la presencia de un aditivo polar como el PVAc o el poliuretano (PU) formará la estructura co-continua (Figura 8c), cuyo mecanismo no se conocía bien hasta hace poco, y el cual se discutirá más adelante. El PMMA es un caso especial, ya que la estructura que forma es una mezcla de la de dominios dispersos y la co-continua (Figura 8d), pues su polaridad está entre las correspondientes del PS y el PVAc [8].

COMPUESTO	MOMENTO DIPOLAR
Resina poliéster antes de la polimerización	2.0-2.5
Resina poliéster después de la polimerización	0.8
Poli (acetato de vinilo)	1.8
Poli (metil metacrilato)	1.3
Poliestireno	0.3

Tabla 1.- Momentos dipolares de resina poliéster y de varios aditivos [3].



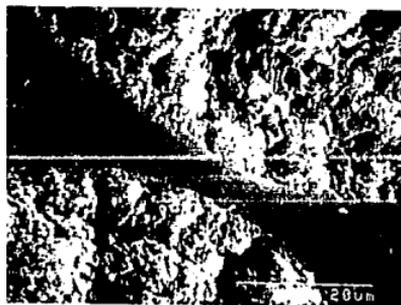
(a)



(b)



(c)



(d)

*Fig. 8 Fotografías tomadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) de muestras curadas de resinas poliéster con distintos LPA: (a) sin LPA, (b) Poliestireno, (c) PVAc, (d) PMMA [6].*

La estructura microscópica formada es un indicio del grado de control del encogimiento de los LPA; los distintos aditivos pueden ordenarse de acuerdo a su capacidad de controlar el encogimiento de la siguiente manera:

control del encogimiento			
Resina poliéster pura (1)	<	Poliétileno, Poliestireno (2)	<
		PMMA (2) + (3)	<
			PVAc, Poliuretano (3)

siendo:

(1): Estructura como hojuela.

(2): Dominios dispersos en una estructura como hojuela.

(2) + (3): Mezcla de las estructuras de dominios dispersos y co-continua.

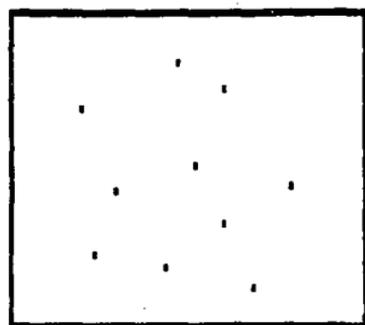
(3): Estructura co-continua.

Un LPA que tenga una estructura tipo 3 controlará mejor el encogimiento que cualquiera de las otras estructuras [8].

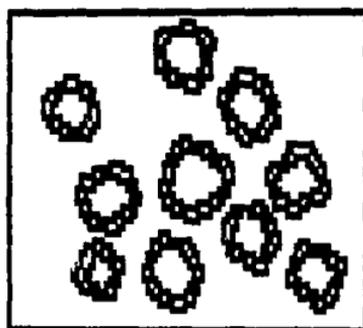
#### 2.4.5. PRECIPITACION DEL TERMOPLASTICO

Recientemente, se ha propuesto un mecanismo para explicar el comportamiento de bajo perfil del poli(acetato de vinilo) (PVAc) en los productos a base de SMC (aunque es probable que sea el mismo mecanismo para otros tipos de procesamientos de las resinas poliéster, siempre y cuando usen PVAc como LPA).

En la Figura 9 se representa de una manera esquemática el mecanismo propuesto. Cuando inicia la reacción, el poliéster comienza a entrecruzar con el estireno, formando nódulos que van creciendo (Figura 9a); estos nódulos son de forma esférica debido a que hay reacción tanto inter como intramolecular. Conforme los nódulos crecen, van arrastrando y acumulando el PVAc en su superficie, formando una capa de termoplástico (Figura 9b); como la precipitación no es uniforme, el nódulo sigue aumentando su peso,



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 9 Representación esquemática del mecanismo de precipitación de termoplástico: (a) comienzo de la reacción, (b) formación de los nódulos, (c) formación de los puentes de poliéster, (d) crecimiento de los puentes y de la capa de termoplástico.

pero esta vez formando una especie de puentes hechos de poliéster que se interconectan con otros nódulos (Figura 9c), hasta que finalmente también los puentes quedan cubiertos con una capa de PVAc (Figura 9d).

Este mecanismo explica la estructura microscópica del poliéster con LPA ya curado, la cual es de una apariencia semejante a la de las "palomitas de maíz" (like-popcorn); esta estructura es la responsable del comportamiento de Bajo Perfil (Low Profile), pues al irse interconectando los nódulos, se forman huecos en toda la estructura que contrarrestan el encogimiento [8,10]. Este modelo también explica la disminución de las propiedades mecánicas de las piezas de poliéster con PVAc, pues los "puentes" de poliéster son frágiles y pueden romperse fácilmente [10].

## 2.8. METODOS DE MEDICION DEL ENCOGIMIENTO

Para la medición del encogimiento de las resinas poliéster, generalmente se emplean distintos tipos de dilatómetros, los cuales se pueden clasificar en dos grandes tipos: dilatómetros lineales y dilatómetros volumétricos. Así mismo existen normas de la ASTM para la medición del encogimiento de plásticos moldeados y vaciados de resinas.

### 2.8.1. DILATOMETROS LINEALES

Estos dispositivos miden los cambios de volumen en una sola dirección, es decir, cambios dimensionales lineales (Figura 10). Su uso se reduce a sólidos rígidos. En el caso de los polímeros, su uso se restringe a un estado semicristalino o vítreo. Estos dispositivos cuentan con un control de temperatura; se emplean para determinar coeficientes de expansión de plásticos.

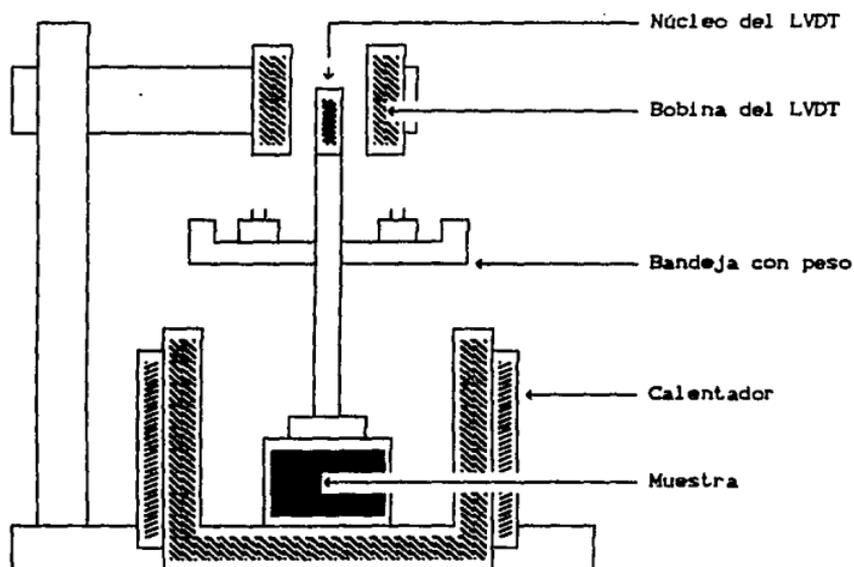


Fig. 10 Esquema de un dilatómetro lineal. LVDT = *linear variable differential transducers* (transductor diferencial lineal variable).

### 2.5.2. DILATOMETROS VOLUMETRICOS

Estos dispositivos se emplean para medir la expansión térmica tanto de fluidos como de sólidos semirígidos y rígidos. Existen varios tipos de dilatómetros volumétricos, que se mencionan a continuación:

a) Dilatómetro simple de mercurio. En este aparato, se confina al fluido de estudio en un recipiente que está conectado a una cámara con mercurio como se puede apreciar en la Figura 11; los cambios de volumen se miden por un desplazamiento lineal que se da en un capilar por el que entra el mercurio.

b) Aparato del tipo cilindro-pistón. En este caso el principio de funcionamiento es muy sencillo; la muestra se coloca en un cilindro y se encierra con un pistón, el cual está ejerciendo una presión a la muestra; el cambio de volumen se determina por cambios de altura del pistón (Figura 12). Un dilatómetro que funciona con este principio fue construido para llevar a cabo las pruebas que se mencionan en el siguiente capítulo.

c) Dilatómetro tipo fuelle: este aparato es semejante al anterior con la diferencia de que en vez de pistón hay un fuelle flexible [11].

### 2.5.3. ESTANDARES DE LA ASTM

Existen varias normas que establecen las condiciones o los dispositivos para la medición de cambios de volumen de polímeros. En la norma ASTM D 696 [12] se describe un dispositivo semejante al dilatómetro

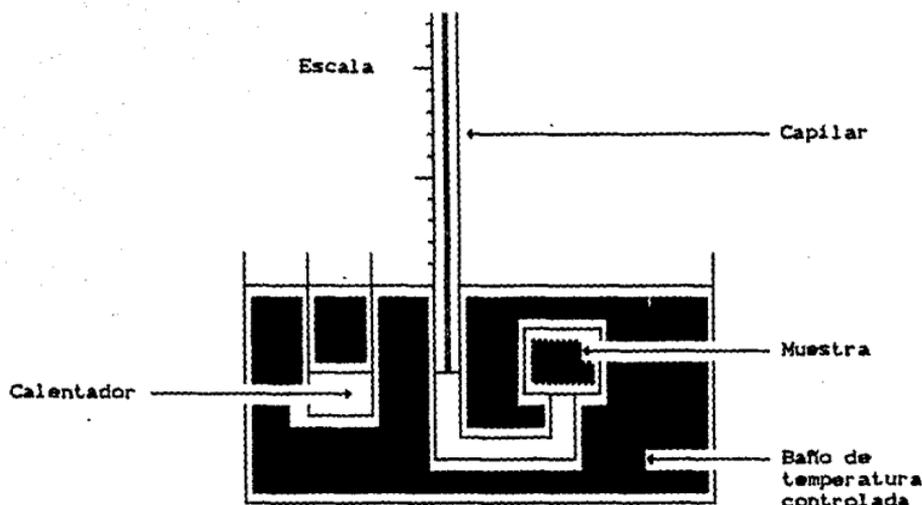


Fig. 11 Esquema de un dilatómetro simple de mercurio.

de pistón, pero sirve solamente para la determinación del coeficiente de expansión térmica lineal de plásticos pues la presión que ejerce no es para mantener a la resina con el mismo diámetro si se quisiera utilizar el dispositivo para medir encogimiento. La norma D 955 [13] establece la prueba para la medición del encogimiento lineal de plásticos moldeados a partir de las dimensiones del molde y de la pieza obtenida; esta prueba se restringe a los procesos de moldeo por compresión, inyección y transferencia.

Por otro lado, la norma D 2566 [14] establece el procedimiento para medir el encogimiento lineal durante el curado de resinas de vaciado.

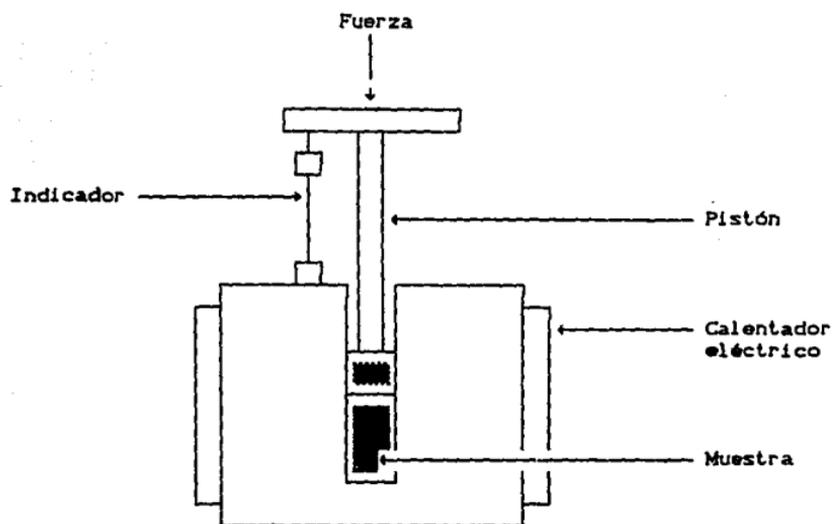


Fig. 12 Esquema de un dilatómetro tipo pistón.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

El desarrollo de la parte experimental de este trabajo, de acuerdo a los objetivos planteados, se divide en dos etapas:

a) Primera etapa : Esta se enfoca a definir métodos de medición del cambio de volumen en las resinas poliéster insaturadas; para ello se probaron distintos métodos, todos ellos sencillos, que pudiesen medir el cambio de volumen de la muestra con cierta exactitud con la cual cuantificar el encogimiento. También se buscó en la bibliografía dispositivos diseñados expresamente para la determinación del encogimiento en resinas poliéster insaturadas, los cuales resultaron ser de construcción muy compleja [5,15,16].

Los métodos y dispositivos que se emplearon fueron los siguientes:

- Dilatómetro de capilar modificado.
- Técnicas basadas en la picnometría.
- Método directo.
- Dilatómetro de pistón.

b) Segunda etapa: Consiste en evaluar el efecto de algunos aditivos en las propiedades de las resinas, tales como tiempo de gelado y de curado, pico exotérmico, y propiedades mecánicas, además del encogimiento.

#### 3.2. MATERIALES EMPLEADOS

Las materias primas usadas en este trabajo fueron las siguientes:

a) Resinas poliéster:

- De bajo encogimiento como testigo.
- Tereftálica.
- Ortoftálica de alta reactividad.
- Ortoftálica.

Hay que aclarar que se usaron otras resinas para visualizar la disminución de propiedades mecánicas por la adición de LPA; junto con la resina ortoftálica de alta reactividad, estas resinas fueron:

- Isoftálicas A y B (de dos fabricantes distintos).
- Ortoftálicas A y B (de dos fabricantes distintos).

En la Tabla 2 se resumen algunas de las propiedades de las resinas empleadas.

b) Aditivos termoplásticos:

- Poli(acetato de vinilo) (PVAc) de los siguientes pesos moleculares promedio en peso: 22 000, 110 000 y 260 000.
- Poli(metil metacrilato) (PMMA).

PROPIEDADES DE LAS RESINAS POLIESTER DETERMINADAS POR GPC

RESINA	M <sub>n</sub>	M <sub>v</sub>	DISPERSIDAD
Ortoftálica de baja reactividad	7,289	15,908	2.06
Ortoftálica de alta reactividad	3,558	11,355	3.48
Tereftálica	4,624	21,926	4.74

M<sub>n</sub> : Peso molecular promedio numérico.

M<sub>v</sub> : Peso molecular promedio en peso.

Tabla 2 Pesos moleculares promedio numérico y en peso de las resinas poliéster determinados por GPC.

- Polietileno de baja densidad en polvo.

Todos los aditivos, salvo el polietileno, fueron disueltos en estireno en distintas concentraciones, aunque la que más se usó fue la de 40% en peso de sólidos.

c) Catalizadores y acelerantes:

- Peróxido de metil etil cetona, el cual viene en solución al 50% en ftalato de metilo.
- Todas las resinas están preaceleradas con naftenato de cobalto.

### 3.3. ENSAYOS

Los ensayos realizados se pueden dividir de acuerdo al tipo de propiedad de interés en cuatro grandes grupos, que son:

- a) Ensayos en encogimiento.
- b) Ensayos reológicos.
- c) Ensayos cinéticos.
- d) Ensayos mecánicos.

a) Ensayos en encogimiento: Es la determinación del encogimiento de las resinas poliéster con y sin aditivos; las pruebas se dividieron dependiendo de los distintos efectos de los aditivos en las resinas poliéster de la siguiente manera:

- 1) Efecto del peso molecular del aditivo. Se usó la resina ortoftálica de alta reactividad y el PVAc en sus tres pesos moleculares.

2) Efecto del tipo de aditivo. Esta prueba es complemento de la prueba anterior, pues se usó también la resina ortoftálica de alta reactividad, además de los aditivos PMMA y una mezcla de PVAc-PMMA.

3) Comparación entre un aditivo sólido y otro disuelto en estireno. Aquí se utilizó la resina ortoftálica de baja reactividad, el polietileno y una solución de PVAc de bajo peso molecular en estireno al 40% en peso.

4) Efecto de la concentración del aditivo. La resina que se empleó fue la tereftálica, y el aditivo usado fue el PVAc de bajo peso molecular, el cual se preparó a distintas concentraciones.

b) Ensayos reológicos: Determinación de viscosidad e Índice Tixotrópico 25°C utilizando un viscosímetro Brookfield; en el Apéndice I se resume la técnica para determinar este parámetro.

c) Ensayos cinéticos: Comprenden la determinación del tiempo de gelado y tiempo de curado así como el pico exotérmico; las técnicas se detallan en el Apéndice II.

d) Ensayos mecánicos: Se evalúan propiedades mecánicas a la flexión (módulo y resistencia), a la tensión (módulo y resistencia), y la resistencia al impacto de acuerdo a los estándares de la ASTM, así como la medición de la dureza Barcol. En el apéndice III se detallan los métodos en cuestión. Las muestras que se hicieron para estas pruebas fueron con o sin refuerzo de fibra de vidrio

## 4. RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1. DISPOSITIVOS DISEÑADOS

De acuerdo al plan experimental se diseñaron los métodos y dispositivos para cuantificar el encogimiento de las resinas, mismos que se detallan a continuación, así como la evaluación que se llevó a cabo para seleccionar el dispositivo a emplear.

#### 4.1.1. DILATOMETRO DE CAPILAR MODIFICADO

Se usó un dispositivo como el que se muestra en la Figura 13. Este método consiste en agregar una cantidad de resina previamente catalizada de tal manera que llene el dispositivo hasta aproximadamente la mitad de la altura del tubo de vidrio. Las variaciones de volumen se determinan a través del nivel en el tubo de vidrio.

#### 4.1.2. TECNICAS BASADAS EN LA PIGNOMETRIA

Se sigue la siguiente metodología:

- a) La resina a utilizar en esta prueba se le adiciona el iniciador e inmediatamente se determina su densidad usando un picnómetro.
- b) Se pesa el total de resina que se va a usar en el molde. Este puede ser como el que se muestra en la Figura 14).
- c) Con los datos anteriores, se obtiene el volumen inicial empleando la siguiente relación:

$$V_i = (M_L - M_v) / \rho$$

donde:

$V_i$  : volumen inicial

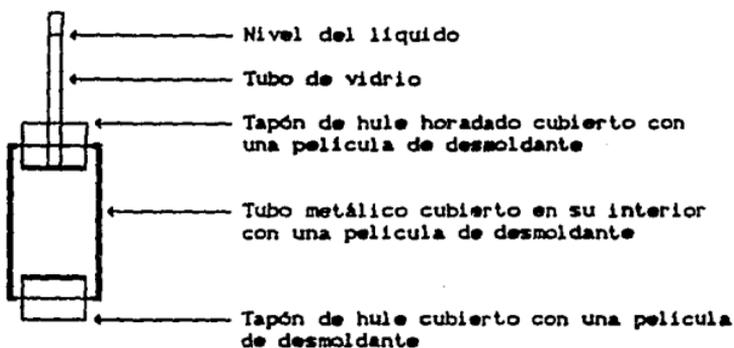


Fig. 13 Esquema del dilatómetro de capilar modificado.

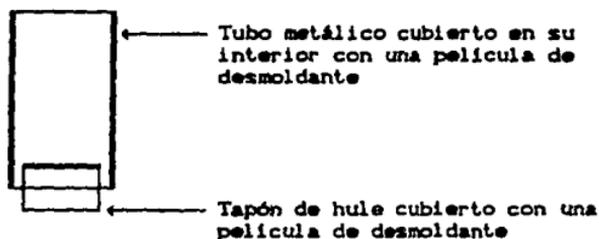


Fig. 14 Molde para preparar muestras para determinaciones basadas en la picnometría.

$M_L$  : peso del molde con resina

$M_v$  : peso del molde sin resina

$\rho$  : densidad de la resina al inicio de la reacción

d) Una vez curada la resina, se saca la pieza y se determina su volumen final. Para hacer este paso, existen dos opciones:

1) Medir la pieza. Aquí se tiene la dificultad de que el molde a usar no es perfectamente simétrico, y además, la pieza tiene una concavidad superior que no permite una medición exacta (esta concavidad es el menisco que forma la resina).

2) Usar el dispositivo que se muestra en la Figura 15, el cual está basado en picnometría.

La metodología a seguir es:

i) Pesar la pieza de poliéster.

ii) Llenar el recipiente con agua hasta una marca determinada en la pipeta graduada y pesar el dispositivo.

iii) Quitar un poco de agua del dispositivo sin quitar el tapón, e introducir por el tubo de cobre la pieza de poliéster.

iv) Adicionar agua hasta la marca hecha en la pipeta graduada y pesar de nuevo el dispositivo.

v) Suponiendo la densidad del agua igual a 1 g/c.c., podemos calcular el volumen de la pieza de la siguiente manera:

$$V_p = M_b - M_A + M_p$$

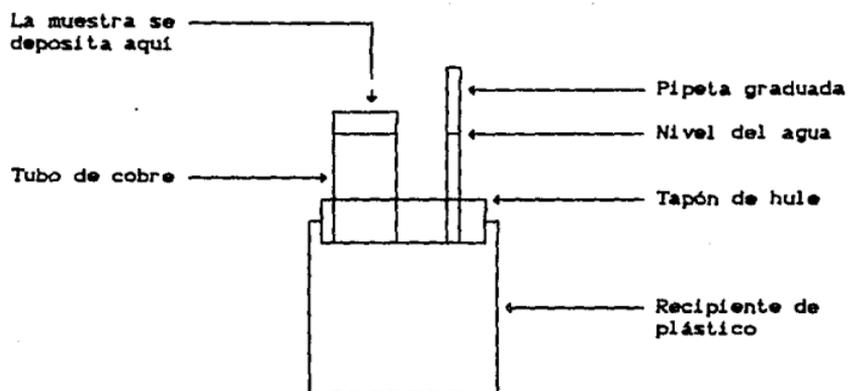


Fig. 15 Esquema del dispositivo para determinar el encogimiento por picnometría.

donde:

$V_f$  : volumen final de la pieza de poliéster.

$M_0$  : masa del dispositivo con agua.

$M_A$  : masa del dispositivo con agua y con la pieza.

$M_p$  : masa de la pieza.

#### 4.1.3. METODO DIRECTO

Un método alternativo consistió en usar como molde tubos de vidrio en los cuales se vacía la resina; midiendo la altura que alcanza el nivel de resina y midiendo el diámetro interno del tubo, se conoce el volumen inicial. Una vez que cura el poliéster, se rompe el tubo y se mide la pieza resultante. Las fórmulas que se aplican son las siguientes:

$$V_i = (\pi/4) * d_i^2 * h_i$$

$$V_f = (\pi/4) * d_f^2 * h_f$$

$$\%C = (V_i - V_f) * 100/V_i$$

donde:

$V_i$ : volumen inicial de la resina

$d_i$ : diámetro interno del tubo de vidrio

$h_i$ : altura alcanzada por el nivel de la resina

$V_f$ : volumen final de la pieza de poliéster

$d_f$ : diámetro de la pieza

$h_f$ : altura final de la pieza

$\%C$ : porcentaje de encogimiento

#### 4.1.4. DILATOMETRO DE PISTON

Un dispositivo basado en los dilatómetros de pistón como el que se muestra en la Figura 10 se construyó usando materiales sencillos. Para determinar el encogimiento, sólo se mide la altura inicial ( $h_i$ ) y la diferencia de alturas inicial y final ( $\Delta h = h_i - h_f$ ), usando la siguiente fórmula:

$$\% C = \Delta h * 100 / h_i$$

donde  $\% C$  es el porcentaje de encogimiento. La deducción de la fórmula es la siguiente:

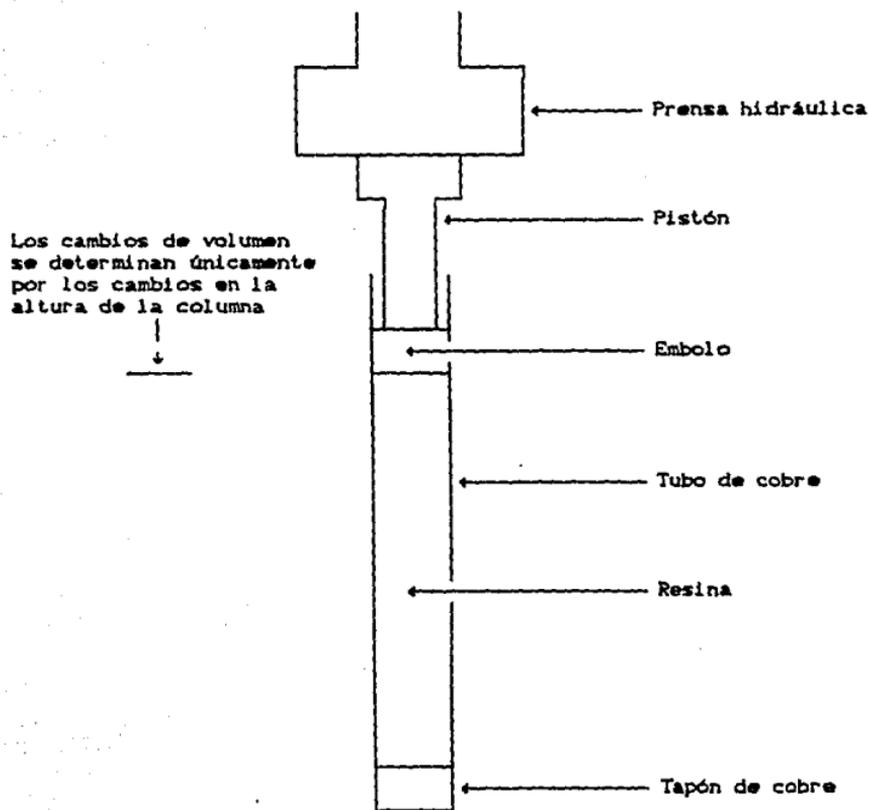


Fig. 16 Esquema del dilatómetro de pistón.

$$V_i = (\pi/4) * d^2 * h_i$$

$$V_f = (\pi/4) * d^2 * h_f$$

$$\Delta h = h_i - h_f$$

$$\% C = (V_i - V_f) * 100 / V_f$$

$$= ((\pi/4) * d^2 * h_i - (\pi/4) * d^2 * h_f) * 100 / ((\pi/4) * d^2 * h_i)$$

$$= (\pi/4) * d^2 * (h_i - h_f) * 100 / ((\pi/4) * d^2 * h_i)$$

$$\% C = \Delta h * 100 / h_i$$

Nótese que se ha supuesto que no hay encogimiento radial, es decir, que los diámetros inicial y final serán los mismos, y que el encogimiento sólo será longitudinal. Esto es cierto debido a que la prensa hidráulica ejerce siempre una carga de 250 kg aproximadamente que mantiene a la resina con el mismo diámetro.

#### 4.2. METODO PARA LA EVALUACION DE LOS DISPOSITIVOS

Los diseños descritos se evalúan para determinar cuál es el que se va a emplear para hacer las mediciones definitivas. Para ello, se sigue el criterio de la variabilidad, que indica qué tan distintas son dos mediciones hechas con el mismo dispositivo y bajo las mismas condiciones. La variabilidad se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$V = | M_i - \bar{M} | * 100 / \bar{M}$$

donde:

V : variabilidad.

$\bar{M}$  : promedio de las dos mediciones.

$M_i$  : cualquiera de las dos mediciones.

Entre más cercano esté al cero el valor de la variabilidad, más confiable será el dispositivo; además, se puede obtener una variabilidad promedio llevando a cabo distintos experimentos, o por lo menos tener el rango de valores de variabilidad que tiene el dispositivo evaluado.

Este modelo es aplicable sólo a pares de experimentos pues el término de valor absoluto es igual independientemente de cuál de las dos mediciones que se tomó. Para más de dos experimentos esto ya no es aplicable.

#### 4.3. EVALUACION DE LOS DISPOSITIVOS

Los dispositivos presentados se evaluaron por medio de la variabilidad para determinar cuál sería el método definitivo en las pruebas posteriores; no se emplearon en todos los casos las mismas resinas y los mismos aditivos ya que la disponibilidad de las materias primas no permitieron que en todos los casos fuese así, pues hubiese sido conveniente que los dispositivos fuesen evaluados bajo las mismas condiciones; no obstante estas limitaciones, las variabilidades obtenidas dan una idea de qué tan confiables son los distintos dilatómetros desarrollados. Se incluyen además las ventajas y desventajas de cada uno de ellos para ayudar en la selección del método.

a) Dilatómetro de capilar modificado: En la Tabla 3 se registran dos mediciones hechas pues el dispositivo presentó varios problemas que hicieron que se descartara casi inmediatamente.

Este dispositivo tiene la principal ventaja de ser pequeño para un manejo fácil; sin embargo, presenta la desventaja de que se acumula el vapor de estireno dentro de él, provocando que el nivel no baje y así

RESINA	% DE PVAc ADICIONADO	ENCOGIMIENTO MEDIDO		VARIABILIDAD C%
		PRUEBA 1 C%	PRUEBA 2 C%	
Isoftálica	0	1.5	8.5	70.00
Ortoftálica	0	5.2	8.0	21.21
PROMEDIO				45.81

Tabla 3 . Variabilidad determinada en el dilatómetro de capilar modificado.

RESINA	% DE PVAc ADICIONADO	ENCOGIMIENTO MEDIDO		VARIABILIDAD C%
		PRUEBA 1 C%	PRUEBA 2 C%	
Ortoftálica	0	7.9	8.8	8.97
	3	4.7	6.7	17.54
	7	8.1	7.4	9.83
	11	6.8	4.7	16.81
Tereftálica	0	11.8	8.8	14.43
	3	4.5	9.2	34.31
	7	8.8	7.8	4.88
	11	9.7	8.0	9.80
Isoftálica	0	9.7	7.7	11.49
	3	8.8	7.7	5.82
	7	8.4	8.2	1.20
	11	6.4	7.9	10.49
PROMEDIO				12.07

Tabla 4 Variabilidades determinadas en el método basado en la picnometría.

registrando una lectura errónea. Al intentar aplicar presión, el tubo de vidrio se rompe, imposibilitando hacer una determinación ; por estos motivos descartamos este método.

b) Métodos basados en la picnometría: La principal ventaja de este método es su sencillez; pero aunque los valores de variabilidad son menores que en el caso anterior (Tabla 4), aún siguen siendo altos.

c) Método directo: Esta forma es muy sencilla de llevarse a cabo, e incluso la variabilidad es menor que en el método picnométrico (ver Tabla 5). Hay que hacer notar que este método tiene el mismo principio que las normas ASTM para medir el encogimiento lineal, así como los métodos que en algunas empresas evalúan el encogimiento longitudinal; sin embargo, no toman en cuenta que el encogimiento en una pieza no es uniforme. En la Figura 17 se muestra el aspecto de dos láminas vistas a contraluz, en donde se pueden apreciar zonas de mayor encogimiento que en otras; este hecho no se debe ignorar pues el encogimiento tiende a ser mayor por la parte más delgada de la pieza; es decir, si se trata de una lámina, el encogimiento será mayor por el espesor que por el largo o el ancho [1].

Esto también se aplica a piezas en forma cilíndrica, como las que se hicieron por este método; aquí el encogimiento es mayor por la parte radial y no es uniforme, siendo esto una gran limitación del método.

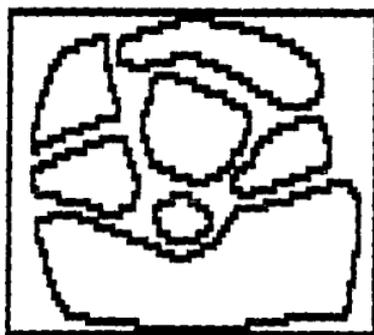
d) Dilatómetro de pistón: este dispositivo da la menor variabilidad, como se puede ver en la Tabla 6, pero tiene la desventaja de que no se puede ir siguiendo el encogimiento con respecto al tiempo; de hecho, hay autores que proponen a la dilatometría como un método alternativo para ir siguiendo el avance de la reacción de curado de las resinas poliéster

RESINA	% DE PVAc ADICIONADO	ENCOGIMIENTO MEDIDO		VARIABILIDAD C%
		PRUEBA 1 C%	PRUEBA 2 C%	
Ortoftálica	0	7.7	8.0	1.91
	3	8.9	8.1	8.15
	7	5.3	8.5	23.19
	11	4.9	8.0	10.09
Tereftálica	0	8.2	8.9	4.09
	3	10.7	7.8	15.68
	7	8.0	8.7	4.19
	11	8.6	6.7	12.41
Isoftálica	0	8.1	8.5	2.41
	3	9.0	8.8	1.12
	7	9.3	8.5	4.49
	11	5.9	6.8	0.85
PROMEDIO				7.22

Tabla 5 Variabilidades determinadas en el método directo.

RESINA	% DE PVAc ADICIONADO	ENCOGIMIENTO MEDIDO		VARIABILIDAD C%
		PRUEBA 1 C%	PRUEBA 2 C%	
Ortoftálica de alta reactividad	0	7.9	7.2	4.64
	20	2.6	2.8	1.96
Ortoftálica	10	3.9	4.0	1.27
	15	5.5	5.4	0.92
	20	4.0	4.0	0.00
PROMEDIO				1.76

Tabla 6 Variabilidades determinadas en el dilatómetro de pistón.



*Fig. 17 Vista a contraluz de las superficies de dos láminas de poliéster en donde se aprecia una serie de zonas irregulares, que al tacto se revelan como "mesetas" y "valles", debido a que el encogimiento no fue uniforme.*

insaturadas (8). Sin embargo, para propósitos de este trabajo, el dilatómetro de pistón es útil porque el parámetro que más interesa determinar es el encogimiento final.

En conclusión, el método del dilatómetro de pistón es el más confiable para determinar el encogimiento de las resinas poliéster. En la Tabla 7 se presenta un resumen de las variabilidades promedio obtenidas para cada tipo de dilatómetro.

#### 4.4. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN EL ENCOGIMIENTO DE LAS RESINAS POLIESTER INSATURADAS

Una vez establecido el dilatómetro a emplear, se procedió a efectuar la medición de la disminución de volumen en distintas resinas con sus aditivos. Para empezar, la resina contratipo fue probada, obteniéndose un valor de encogimiento de 3.7%. Las pruebas se dividieron según el efecto que se analiza.

DISPOSITIVO O TECNICA	VARIABILIDAD PROMEDIO (%)
Dilatómetro de capilar modificado	45.61
Método basado en la picnometría	12.07
Método directo	7.22
Dilatómetro de pistón	1.76

Tabla 7 Resumen de las variabilidades obtenidas en los dispositivos y técnicas de determinación del encogimiento.

#### 4.4.1. EFECTO DEL PESO MOLECULAR DEL ADITIVO

Se utilizó en esta prueba la resina ortoftálica de alta reactividad y el PVAc en sus tres pesos moleculares, estando en solución al 40% en estireno. Se pretende con esta prueba cuantificar el efecto del peso molecular del aditivo en el encogimiento. En la Figura 18 se muestra la gráfica de % de encogimiento vs. % de aditivo; el peso molecular parece que sí afecta a la capacidad del PVAc de controlar el encogimiento, pues a mayor peso molecular, mayor control, lográndose valores para un 20% de aditivo, de 2.5, 2.0 y 1.8% de disminución del volumen usando PVAc de bajo, medio y alto peso molecular, respectivamente.

#### 4.4.2. EFECTO DEL TIPO DE ADITIVO

Se pretende con esta prueba comparar el efecto de aditivos distintos al PVAc en el encogimiento de la resina ortoftálica de alta reactividad; en la Figura 19 se muestra el comportamiento de esta resina con PMMA y con una mezcla 50%-50% de PVAc y PMMA donde se observa que la mezcla de los termoplásticos funciona mejor que el PMMA solo, pero es menor el control que en el caso del PVAc solo, puesto que los valores mínimos de encogimiento alcanzados fueron de 4% usando PMMA y de 3% empleando la mezcla 50-50% de PVAc-PMMA.

#### 4.4.3. EFECTO DEL EMPLEO DE UN ADITIVO SOLIDO

Aquí se compara el efecto de un aditivo en solución (PVAc de bajo peso molecular al 40%) con uno sólido (polietileno de baja densidad) en el encogimiento de la resina ortoftálica de baja reactividad; en la Figura 20 se aprecia que ambos aditivos controlan mejor cuando

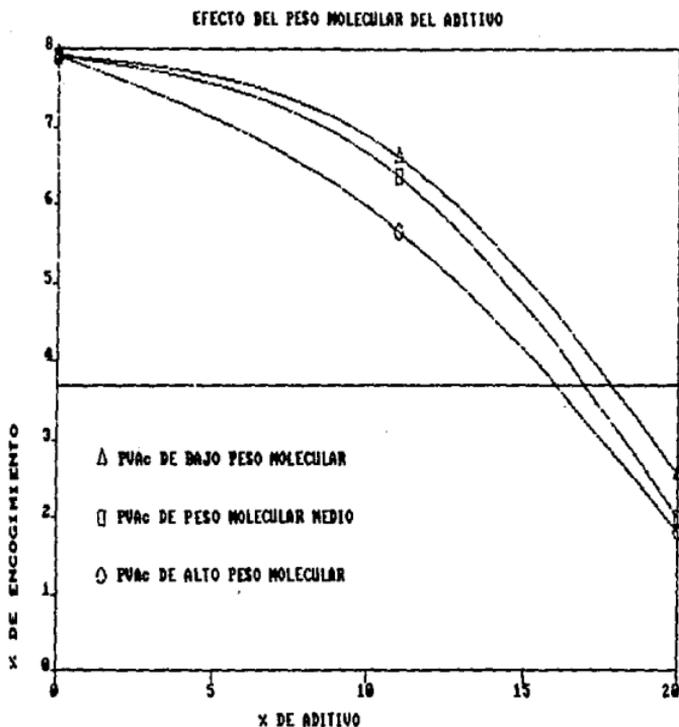


Fig. 18 Gráfica de % de encogimiento vs. % de aditivo en una resina ortoftálica de alta reactividad donde los aditivos empleados fueron PVAc de bajo, medio y alto peso molecular. La línea horizontal indica el valor de encogimiento medido en la resina contratipo.

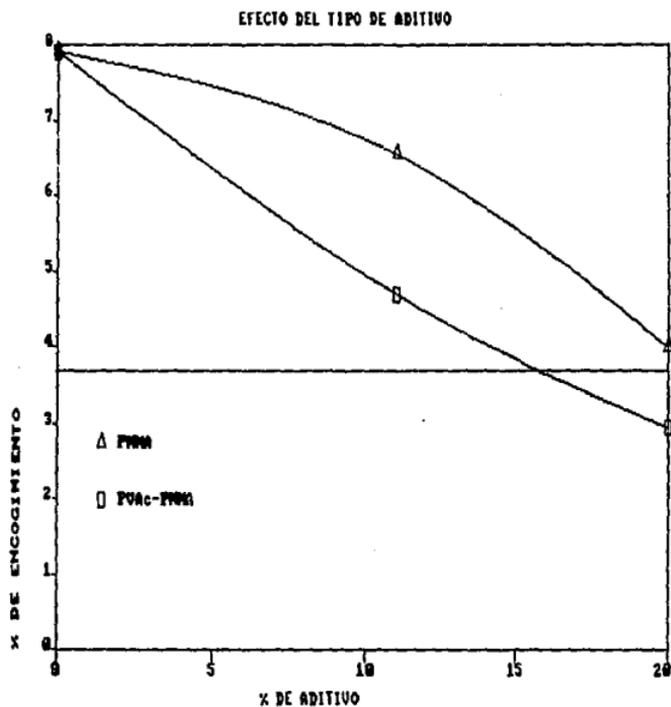
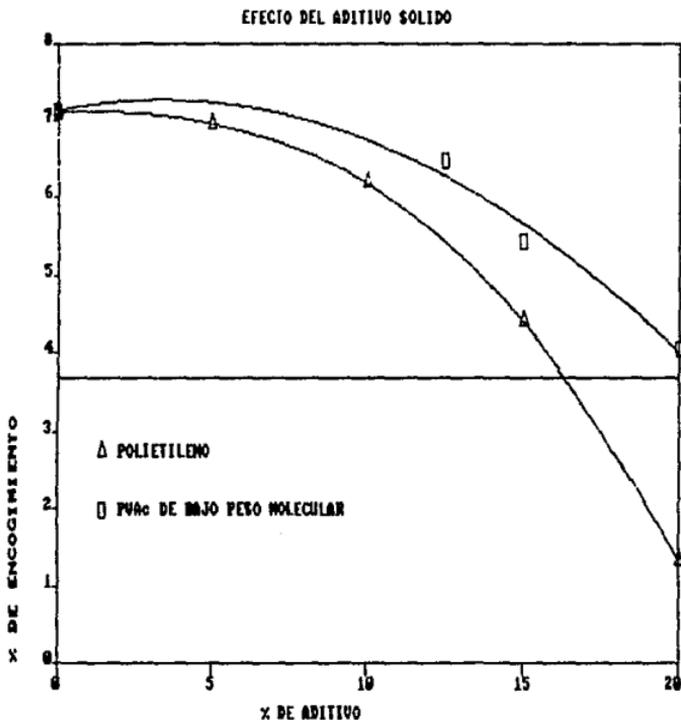


Fig. 19 Gráfica de % de encogimiento vs. % de aditivo en una resina ortoftálica de alta reactividad donde los aditivos empleados fueron PHMA y la mezcla PVAc-PHMA.



*Fig. 20 Gráfica de % de encogimiento vs. % de aditivo en una resina ortoftálica de baja reactividad donde los aditivos empleados fueron polietileno de baja densidad y PVAc de bajo peso molecular.*

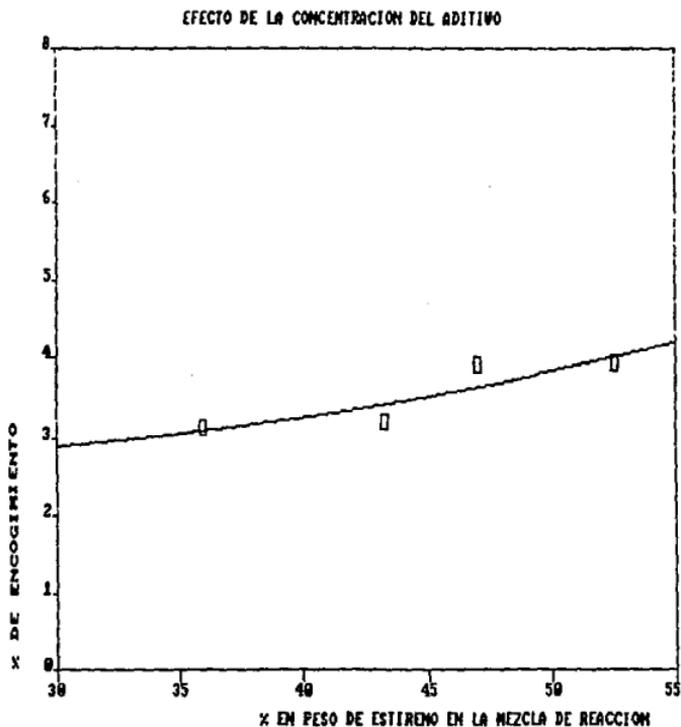
representan más del 10% del peso total de la mezcla, siendo el polietileno quien logra un mejor control, llegando hasta un valor mínimo de encogimiento de 1.3% , contra un mínimo logrado de 4% de encogimiento con el PVAc; en la literatura se reporta al PVAc como el mejor controlador del encogimiento [3,6], pero también se menciona que el exceso de estireno puede tener un efecto contrario [1], como lo ponen de manifiesto los resultados aquí presentados.

#### 4.4.4. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LA SOLUCION DEL ADITIVO

La resina que se empleó fue la tereftálica, y el aditivo usado fue el PVAc de bajo peso molecular, el cual se preparó a distintas concentraciones, para determinar la influencia del estireno en el encogimiento de esta resina; la Figura 21 muestra una tendencia a aumentar del encogimiento conforme aumenta la cantidad total de estireno en la mezcla de reacción, pero sin ser muy grandes los cambios que se observan: de un encogimiento de 3.1% cuando hay un 35% de estireno aumenta a sólo el 3.9% al estar presente un 81% de estireno.

#### 4.5. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN LAS PROPIEDADES CINÉTICAS DE LAS RESINAS POLIESTER INSATURADAS

Como se mencionó anteriormente, las propiedades cinéticas evaluadas fueron el tiempo de gelado, pico exotérmico y el tiempo de curado. La cantidad de iniciador empleado fue de 1.5% en peso para todos los casos, por lo que todas estas propiedades están referidas a esta cantidad de iniciador.



*Fig. 21 Gráfica de % de encogimiento vs. cantidad de estireno presente en una mezcla de resina tereftálica con una solución de PVAc de bajo peso molecular. En todos los casos, el PVAc representó el 20% del peso total de la mezcla de reacción.*

#### 4.5.1. EFECTO EN EL TIEMPO DE GELADO

Los ensayos cinéticos se dividieron igualmente que las pruebas de encogimiento de acuerdo al tipo de efecto que se quiere estudiar. En cuanto a la resina contratipo, se puede considerar una resina de alta reactividad, pues tiene un tiempo de gelado muy corto: 1 minuto con 30 segundos; este no es el comportamiento normal de una resina de bajo encogimiento, pues está reportado en la literatura que los LPA aumentan los tiempos de gelado y curado [5,6,17].

a) Efecto del peso molecular: En la Figura 22 se observa un aumento generalizado del tiempo de gelado, siendo el PVAc de bajo y alto peso molecular quienes más retrasan el gelado (hasta 10 minutos y medio).

b) Efecto del tipo de aditivo: por otra parte, la mezcla de PVAc-PMMA no tienen una influencia tan marcada en esta propiedad, pues el tiempo de gelado máximo alcanzado es de casi 6 minutos, contra los 3 minutos 50 segundos de la resina sola. El PMMA y el PVAc de peso molecular medio dan resultados similares a un 20% en peso, quedando a medio camino entre los otros PVAc y la mezcla de termoplásticos (Figura 22).

c) Efecto del empleo de un aditivo sólido: Curiosamente, los dos aditivos probados mostraron una tendencia a disminuir el tiempo de gelado, siendo el PVAc quien más influyó, llegando a 13 min. 20 seg. cuando se adiciona un 15% contra un mínimo alcanzado de 16 minutos por el polietileno si es adicionado un 15%; en contraste, la resina sin LPA tiene un tiempo de gelado de 19 minutos 20 segundos (Figura 23).

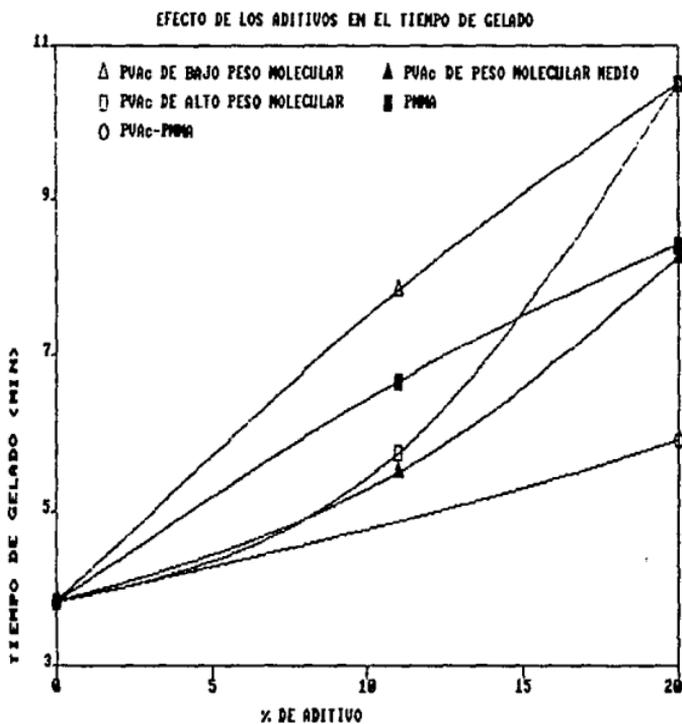


Fig. 22 Gráfica de tiempo de gelado vs. % de aditivo en una resina ortoftálica de alta reactividad.

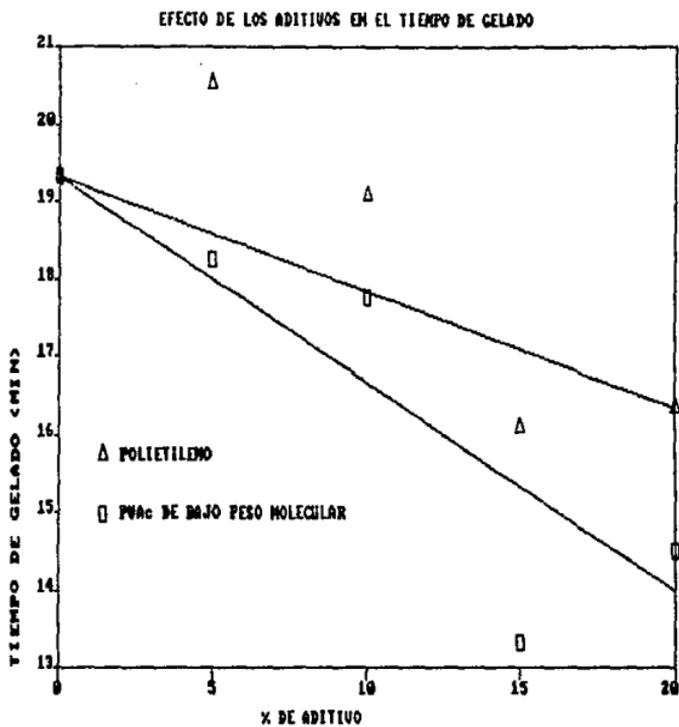


Fig. 23 Gráfica de tiempo de gelado vs. % de aditivo en una resina ortoftálica de baja reactividad.

d) Efecto de la concentración del aditivo: La Figura 24 muestra el aumento en el tiempo de gelado al aumentar la concentración del aditivo, siendo la cantidad de éste constante; cuando el aditivo está en solución, la resina tarda en gelar alrededor de 22 minutos, contra poco más de 16 minutos para la resina sin aditivo, pero al emplear PVAc sólido, el tiempo de gelado llega a casi los 30 minutos, es decir, un aumento del 100%. Estos datos sugieren que un exceso de estireno favorece el gelado, pero que la presencia del LPA tiene un efecto contrario o compensatorio.

#### 4.5.2. EFECTO EN EL PICO EXOTERMICO

Es bien sabido que el pico exotérmico disminuye al aumentar la cantidad de LPA presente en la resina [6,17], porque el aditivo no participa en la reacción, por lo que no genera calor y en cambio sí lo absorbe. En las pruebas realizadas el comportamiento en general fue como se esperaba, llegando a temperaturas del orden de 170 °C con un 20% de aditivo; la resina contratipo es una excepción, pues aunque contiene un aditivo LPA, alcanza una temperatura de exotermia de 211 °C, siendo la más alta registrada en este trabajo, lo cual se debe tal vez al efecto de acelerantes.

En la Figura 25 se observa que el peso molecular del PVAc es determinante en la disminución del pico exotérmico de la resina ortoftálica de alta reactividad cuando la cantidad de aditivo es pequeña, siendo a mayor peso molecular menor temperatura y viceversa, siguiendo además una trayectoria distinta en cada caso; pero al aumentar la cantidad de LPA, tienden a convergir hacia los 165 °C. En el caso del PMMA y la mezcla PVAc-PMMA, el comportamiento es muy semejante, de tipo

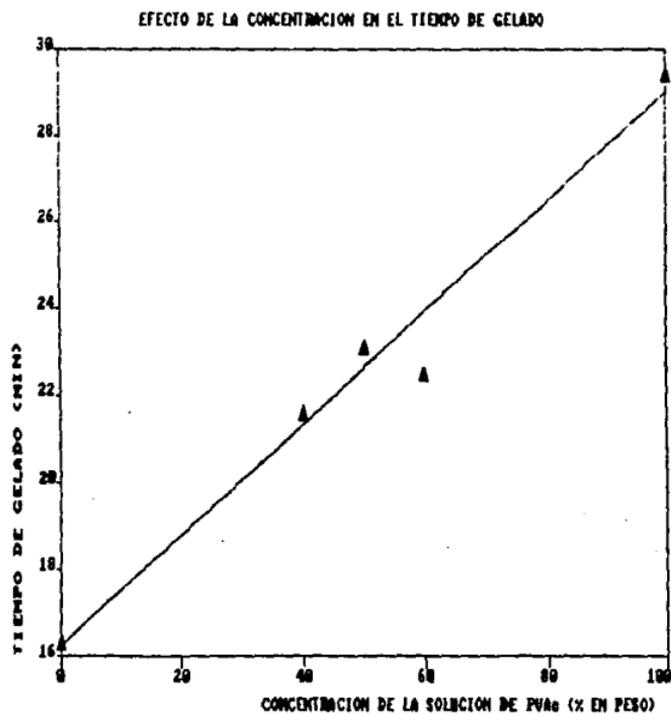
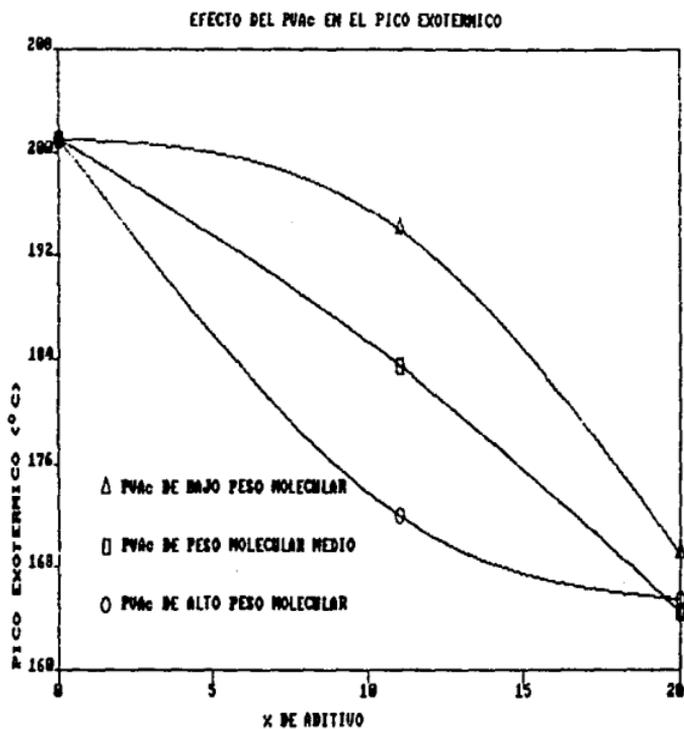


Fig. 24 Gráfica de tiempo de gelado vs. % de aditivo en una resina tereftálica.



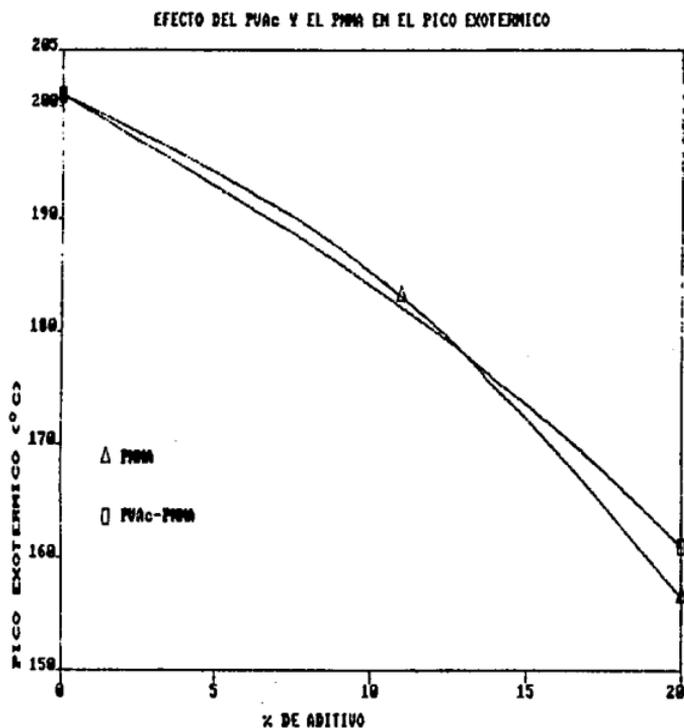
*Fig. 25 Relación entre el pico exotérmico y la cantidad de aditivo en una resina ortoftálica de alta reactividad, donde el aditivo es PVAc de bajo, medio y alto peso molecular.*

casi lineal, aunque en el caso del PMMA es ligeramente mayor el control de la exotermia (156 °C) que cuando se adiciona la mezcla de termoplásticos (161 °C); de hecho son menores los pico exotérmicos que los alcanzados con PVAc (Figura 26). Lo anterior puede atribuirse al hecho que el PMMA tiene una capacidad calorífica mayor que el PVAc; en la Tabla 8 se muestran las capacidades caloríficas de estos aditivos reportadas en la literatura [18].

Un comportamiento ligeramente distinto se presenta en la resina ortoftálica de baja reactividad, pues la solución de PVAc provoca que los picos exotérmicos desciendan de una manera gradual (Figura 27); esto se debe a que este LPA contiene un exceso de estireno, el cual sí participa en la reacción y por lo tanto sí libera calor. En cambio, el polietileno tiene una disminución más marcada y más lineal en el pico exotérmico, llegando a un mínimo de 123 °C; esta es una exotermia relativamente baja (la resina sin LPA tiene un pico exotérmico de 168 °C), lo cual se explica por el efecto combinado de la capacidad calorífica del

POLIMERO	CAPACIDAD CALORIFICA Cp CkJ/kg K
Poli(acetato de vinilo)	1.465
Poli(metil metacrilato)	2.380
Polietileno de baja densidad	1.916

Tabla 8 Capacidades caloríficas de algunos aditivos termoplásticos.



*Fig. 26 Relación entre el pico exotérmico y la cantidad de aditivo en una resina ortoftálica de alta reactividad, donde los aditivos son PMMA y la mezcla PVAc-PMMA.*

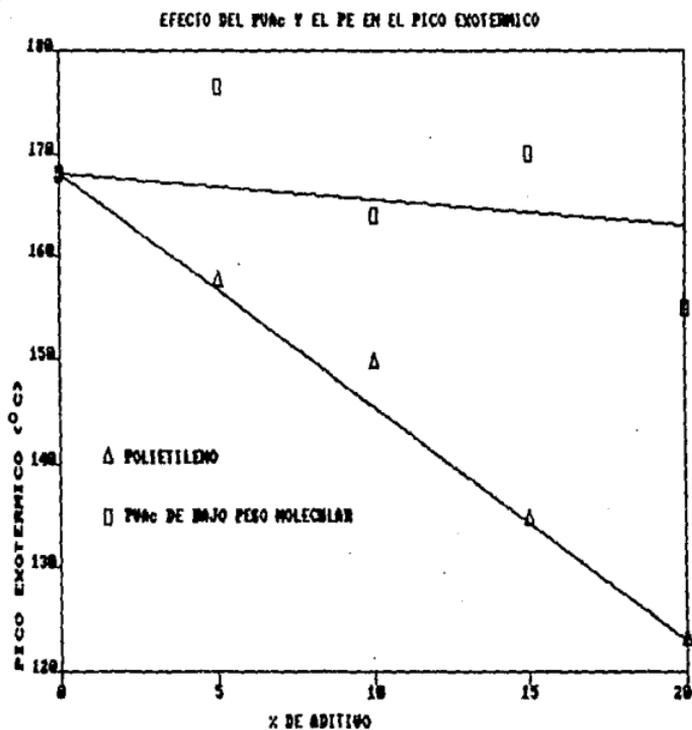


Fig. 27 Gráfica de pico exotérmico vs. % de aditivo en una resina orioftálica de baja reactividad.

polietileno y la menor cantidad de estireno en la resina preparada.

Con la resina tereftálica, el pico exotérmico disminuye conforme aumenta la concentración de la solución de PVAc, pues la cantidad de estireno total en el sistema reaccionante disminuye, hasta alcanzar un valor mínimo de temperatura de 148 °C cuando la concentración del aditivo es la máxima (ver la Figura 28).

#### 4.5.3. EFECTO EN EL TIEMPO DE CURADO

Análogamente al tiempo de gelado, el tiempo de curado también es aumentado por la presencia de los LPA, aunque se dé lo contrario con la resina contratipo, ya que su tiempo de curado es muy corto (4 minutos); seguramente esta resina contine una mayor cantidad de acelerante o tener una mezcla de acelerantes que permiten contrarrestar el efecto retardante del aditivo en la reacción [2,4]. En la Figura 29 se observa que el tiempo de curado de la resina ortoftálica de alta reactividad aumenta en forma lineal excepto para el PVAc de medio y alto peso molecular, cuyo efecto es más bien en forma exponencial, llegando a triplicar el tiempo de reacción.

La resina ortoftálica de baja reactividad presenta una tendencia a aumentar el tiempo de reacción (Figura 30), siendo bastante marcada la diferencia entre ambos aditivos cuando llegan a un 20% en peso: el PVAc provoca que el tiempo de curado sea de 38 minutos contra 31 minutos alcanzados con el polietileno.

El tiempo de curado de la resina tereftálica aumenta conforme

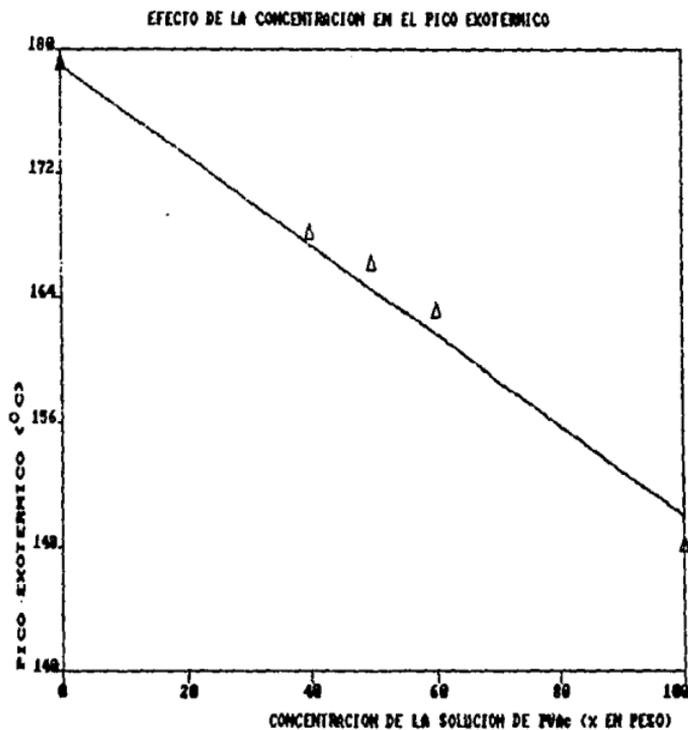


Fig. 28 Relación entre el pico exotérmico de una resina tereftálica y la concentración del aditivo. En todos los casos salvo en 0% la cantidad de PVAc agregado fue de 20% en peso.

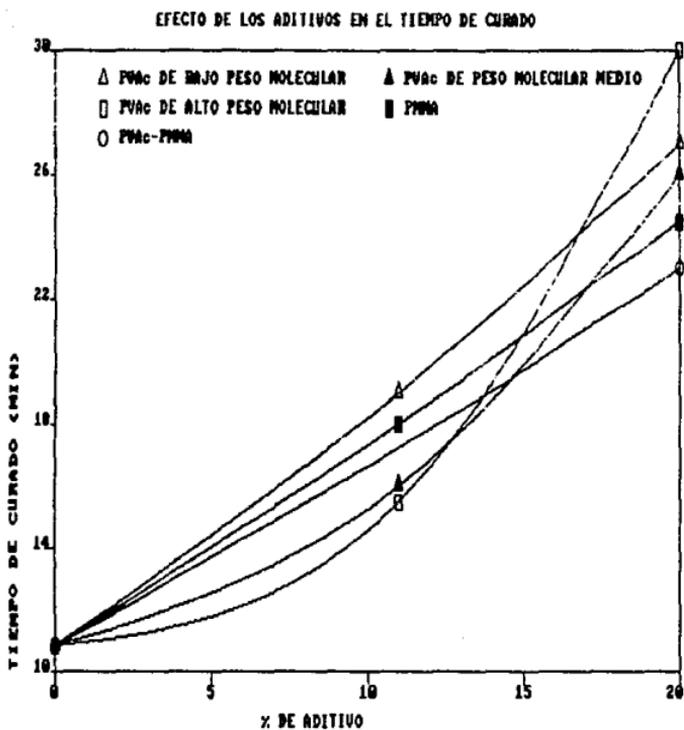


Fig. 29 Gráfica de tiempo de curado vs. % de aditivo en una resina ortoftálica de alta reactividad.

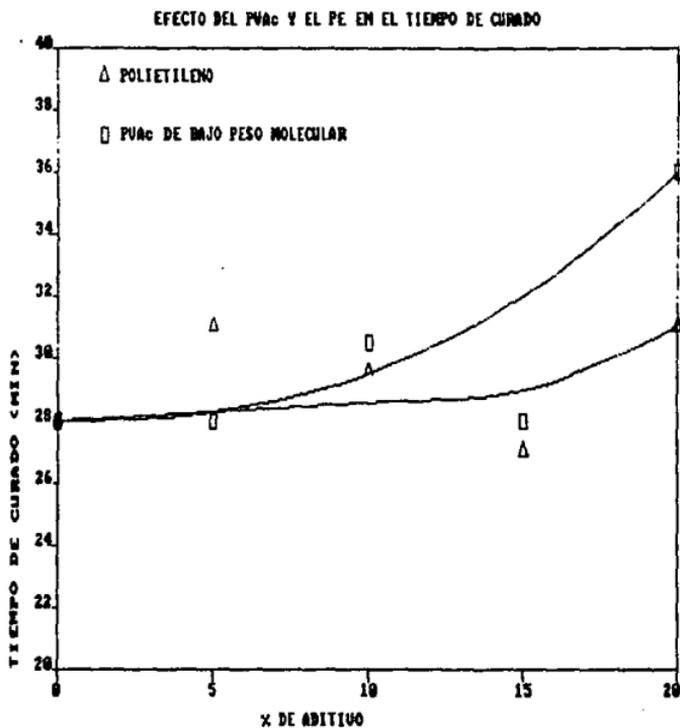


Fig. 30 Relación entre el tiempo de curado y la cantidad de aditivo en una resina ortoftálica de baja reactividad.

aumenta la concentración del aditivo alcanzando un máximo de 44 minutos cuando el aditivo es sólido (concentración de PVAc del 100%); el comportamiento de la resina se muestra en la Figura 31.

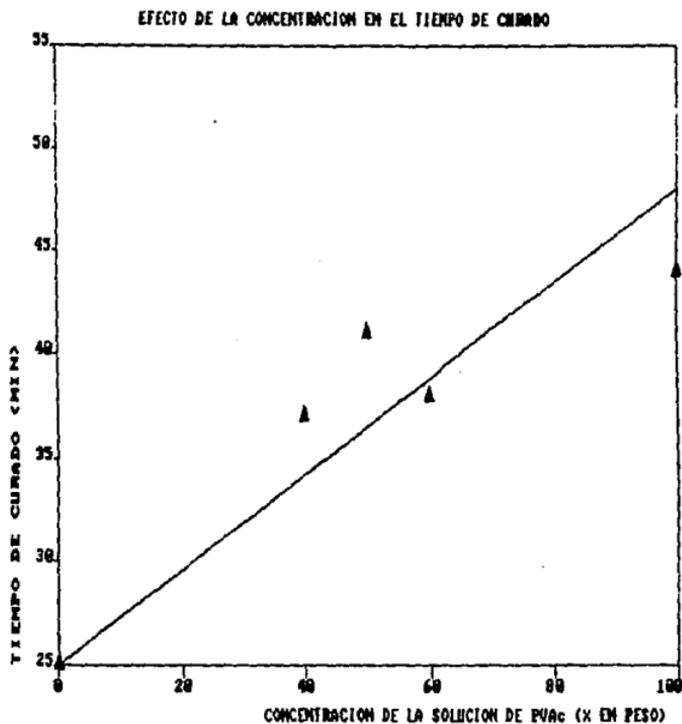
#### 4.6. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DE LAS RESINAS POLIESTER INSATURADAS

En la resina contratipo se llevó a cabo la determinación de la viscosidad y el índice tixotrópico, siendo los valores obtenidos de 494 cp y 1.13, respectivamente.

a) Efecto del peso molecular del aditivo: Como es de esperarse, el peso molecular del aditivo afecta directamente la viscosidad: en la Figura 32 se observa que el PVAc de alto peso molecular la aumenta de una manera exponencial (llegando a 4700 cp, contra 240 cp de la resina sin aditivo), a diferencia del aditivo de bajo peso molecular, ya que éste tiende a disminuir la viscosidad (140 cp).

b) Efecto del tipo de aditivo: El PMMA tiene un comportamiento similar al del PVAc de alto peso molecular, pero sin llegar a valores altos (1500 cp como máximo), mientras que la mezcla PVAc-PMMA se comporta linealmente alcanzando valores no muy altos (848 cp) (Figura 33).

En lo que se refiere al índice tixotrópico, todos los termoplásticos agregados a la resina ortoftálica de alta reactividad salvo la mezcla de PVAc-PMMA, no aumentan el índice más allá de 1.5, e incluso el PVAc de bajo peso molecular lo mantiene constante (1.14, de hecho es igual al de la resina contratipo). La mezcla de termoplásticos alcanza el valor más alto (2.1) cuando se adiciona el 20%: es probable que la mezcla de los



*Fig. 31 Relación entre el tiempo de curado de una resina tereftálica y la concentración del aditivo; en todos los casos salvo en 0% la cantidad de PVAc agregada fue de 20% en peso.*

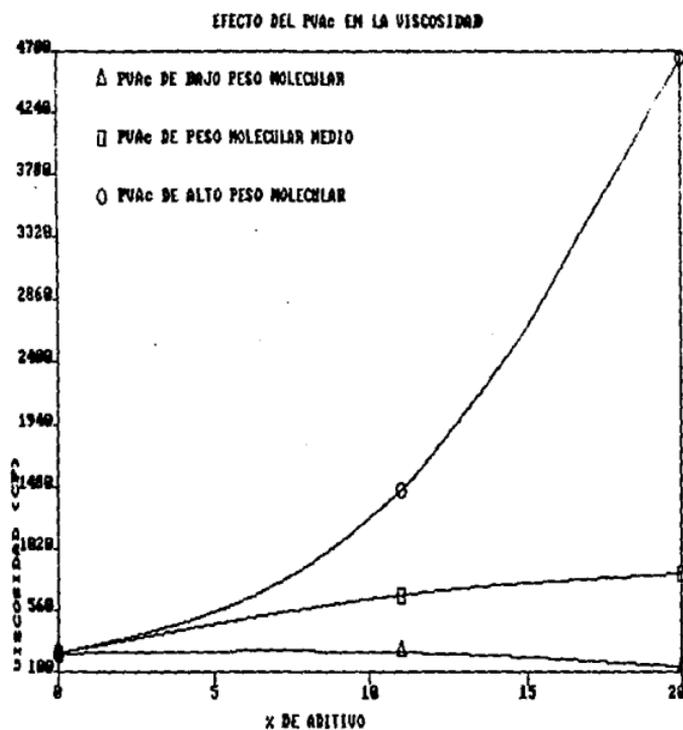


Fig. 32 Gráfica de viscosidad vs. % de aditivo en la resina ortoftálica de alta reactividad usando como aditivos al PVAc en sus distintos pesos moleculares.

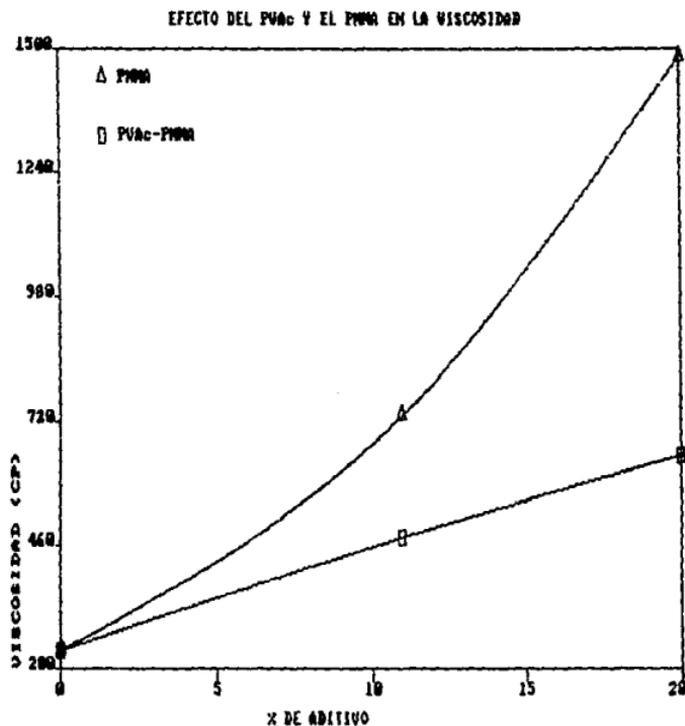


Fig. 33 Gráfica de viscosidad vs. % de aditivo en la resina ortoftálica de alta reactividad, donde los aditivos son PHMA y la mezcla PVAc-PHMA.

termoplásticos tenga que ver con este comportamiento (Figura 34).

c) Efecto del empleo de un aditivo sólido: Si bien el polietileno ha resultado ser un buen controlador del encogimiento y la exotermia, su viscosidad se convierte en un gran inconveniente; en la Figura 35 se observa un aumento exponencial de la viscosidad (alcanzando un máximo de casi 6000 cp, contra 553 cp de la resina sin aditivo) que contrasta enormemente con la disminución de la viscosidad por parte del PVAc (hasta 184 cp). El índice tixotrópico sigue un comportamiento semejante al de la viscosidad, pero a diferencia de ésta no alcanza valores altos (el máximo es de casi de 2) en contraste con la resina de alta reactividad cuando se adiciona la mezcla de PVAc-PMMA, en donde el índice tixotrópico máximo es de 2.11 con una viscosidad cuatro veces menor (Figura 36), debido al efecto de los puentes de hidrógeno entre el PVAc-PMMA y la resina.

d) Efecto de la concentración del aditivo: La concentración de la solución de PVAc necesariamente influye en la viscosidad de la resina: la solución al 40% disminuye la viscosidad de 510 a 324 cp, para después tener un aumento lineal hasta la correspondiente al 100% con 2740 cp (Figura 37). En el índice tixotrópico el comportamiento es distinto, pues siempre sube, aunque su valor no exceda de 1.9 (Figura 38).

#### 4.7. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN LAS PROPIEDADES MECANICAS DE LAS RESINAS POLIESTER INSATURADAS

Estas pruebas se realizaron en sólo algunas resinas donde una parte de estas pruebas se realizaron con muestras reforzadas con fibra de vidrio. Las muestras que se reforzaron con fibra de vidrio fueron las de

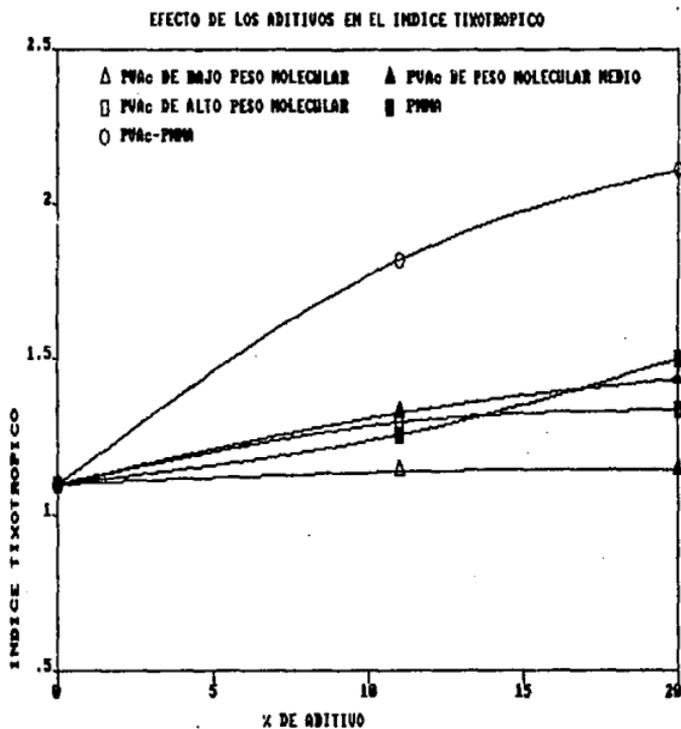


Fig. 34 Gráfica de índice tixotrópico vs. % de aditivo en la resina ortoftálica de alta reactividad.

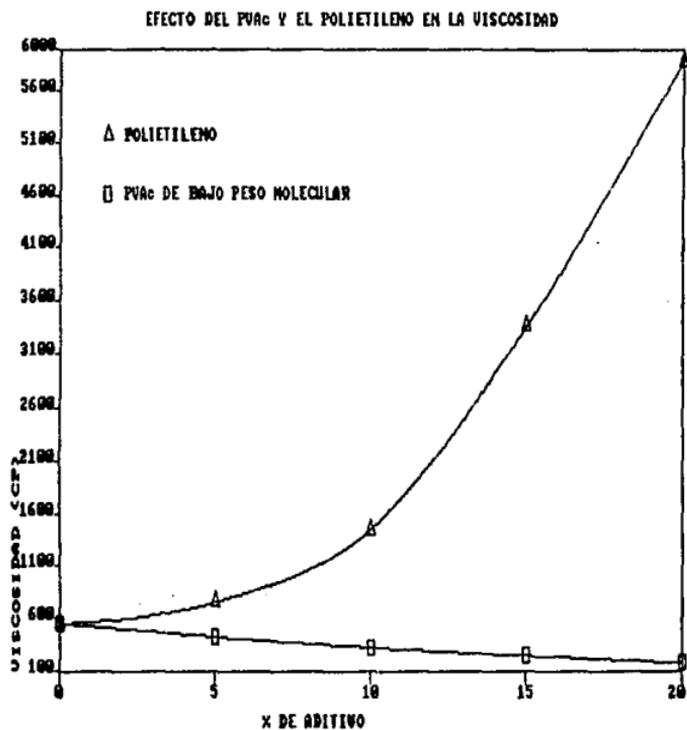


Fig. 35 Gráfica de viscosidad vs. % de aditivo en la resina ortoftálica de baja reactividad.

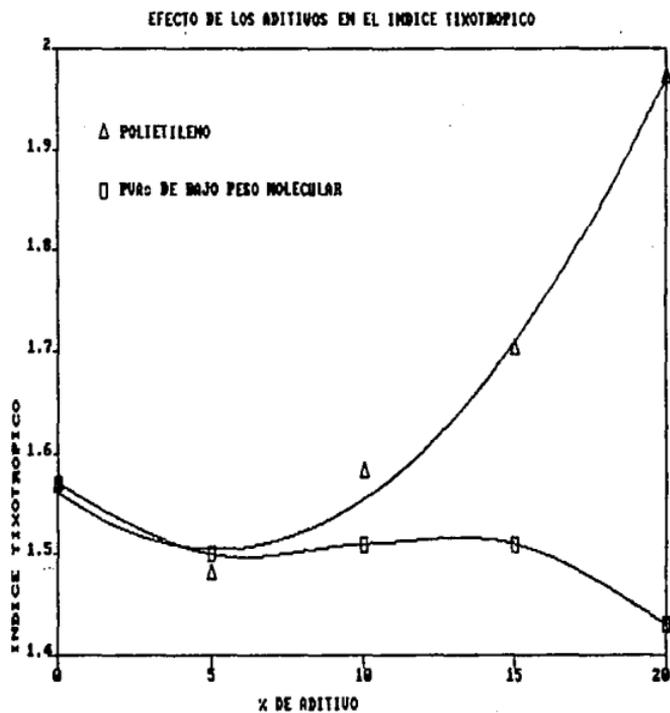
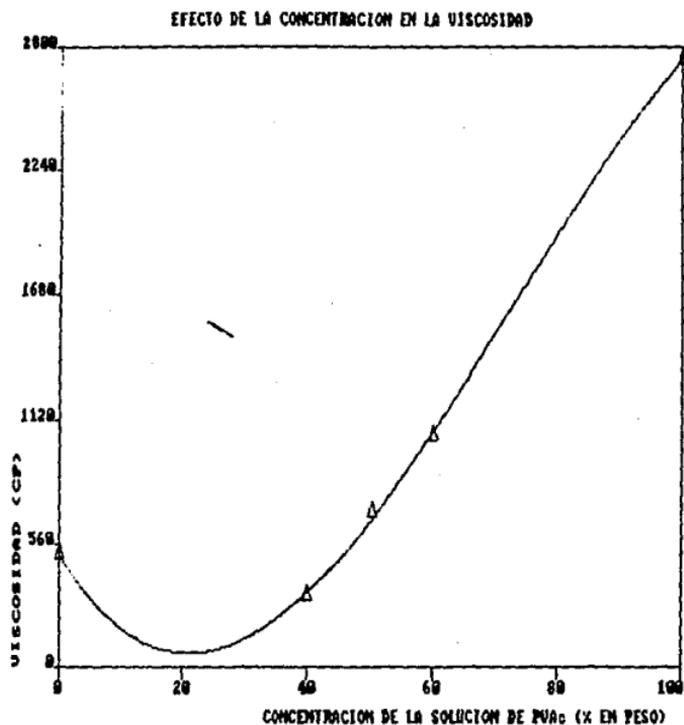


Fig. 36 Relación entre el índice tixotrópico y la cantidad de aditivo en la resina ortoftálica de baja reactividad.



*Fig. 37* Relación entre la viscosidad de la resina tereftálica y la concentración de la solución de PVAc. En todos los casos excepto en 0% la cantidad de PVAc fue constante e igual al 20% en peso.

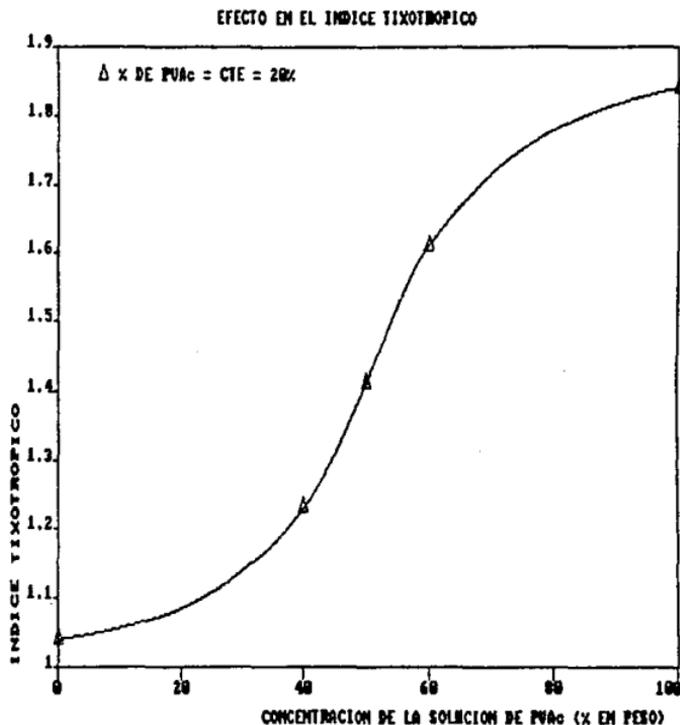


Fig. 38 Gráfica de índice tixotrópico de la resina tereftálica vs. concentración de la solución de PVAc. En todos los casos excepto en 0% la cantidad de PVAc fue constante e igual a 20% en peso.

la resina ortoftálica de alta reactividad con sus correspondientes formulaciones, así como las muestras de las resinas ortoftálicas e isoftálicas de distintos proveedores. El objeto de estas últimas pruebas es el obtener una evaluación preliminar del efecto del PVAc en las propiedades mecánicas de las resinas. En todos estos casos la fibra de vidrio representó el 35% del peso total del laminado. Las muestras sin fibra de vidrio fueron las de la resina ortoftálica de baja reactividad con sus correspondientes formulaciones.

A la resina contratipo sólo se le hizo la prueba de flexión, siendo la muestra proveniente de una laminado reforzado con fibra de vidrio; se obtuvo un valor de módulo de flexión de 543,629 psi y de resistencia a la flexión de 15,339 psi.

#### 4.7.1. EFECTO EN LAS PROPIEDADES DE FLEXION

a) Ensayos preliminares: En la tabla 9 se puede apreciar que la presencia del LPA al 7% en peso no disminuye mucho el módulo ni la resistencia a la flexión.

RESINA	MODULO DE FLEXION (PSI)			RESISTENCIA A LA FLEXION (PSI)		
	SIN ADITIVO	CON ADITIVO	% DE CAMBIO	SIN ADITIVO	CON ADITIVO	% DE CAMBIO
Ortoftálica A	645,549	678,891	+5.16	24,923	25,181	+1.04
Ortoftálica B	756,310	722,492	-4.47	26,780	27,091	+1.16
Isoftálica A	729,494	704,371	-3.44	30,373	29,266	-3.64
Isoftálica B	787,653	752,265	-4.49	28,114	26,079	-7.24
Ortoftálica de alta reactividad	883,555	885,316	+0.20	29,196	31,077	+6.44

Tabla 9 Resultados de las pruebas preliminares de flexión.

b) Resinas ortoftálicas de alta y baja reactividad: en la Tabla 10 se reportan los resultados obtenidos con los distintos aditivos empleados; las disminuciones tan bruscas de los módulos y resistencias a la flexión en la resina de baja reactividad se deben a que no fueron reforzadas con fibra de vidrio.

Es interesante ver que el PMMA aumenta las propiedades de flexión hasta casi un 30%, contrariamente a lo que sucede con el resto de los aditivos; la mezcla de termoplásticos a grandes rasgos mantiene a las propiedades de flexión sin grandes cambios.

MATERIAL	ADITIVO	% DE ADITIVO	MODULO DE FLEXION (PST)	% DE CAMBIO	RESISTENCIA A LA FLEXION (PST)	% DE CAMBIO
Ortoftálica de alta reactividad (con refuerzo de fibra de vidrio)	-	-	871,588	-	28,800	-
	PVAc de bajo P.M.	11	748,201	-14.38	25,573	-11.20
		20	729,410	-16.31	26,887	-8.84
	PVAc de PM medio	11	1,057,520	+21.34	36,168	+25.58
		20	891,891	-20.84	25,333	-12.04
	PVAc de alto P.M.	11	821,551	-5.74	29,862	+3.89
20		688,593	-21.00	25,309	-12.12	
PMMA	11	1,015,928	+18.58	34,848	+21.00	
	20	1,108,891	+27.00	37,130	+28.92	
PVAc-PMMA	11	907,021	+4.07	30,123	+4.59	
	20	808,058	-7.52	29,018	+0.75	
Ortoftálica de baja reactividad (vaciado)	-	-	316,782	-	11,086	-
	Polietileno de baja densidad	5	212,329	-32.87	6,001	-45.87
		10	207,147	-34.81	5,412	-51.18
		15	193,114	-39.04	5,085	-54.13
		20	178,913	-44.15	4,982	-55.06
	PVAc de bajo P.M.	5	188,289	-41.19	6,747	-39.14
10		168,609	-47.41	4,808	-58.45	
15		182,383	-51.90	4,362	-60.85	
20		134,761	-57.48	3,963	-64.25	

Tabla 10 Resultados de las pruebas de flexión.

#### 4.7.2. EFECTO EN LAS PROPIEDADES DE TENSION

a) Ensayos preliminares: Se observa en la Tabla 11 que las resinas ortoftálicas y la isoftálica B aumentan el módulo de tensión contrariamente a lo que sucede con el resto de las resinas, mientras que la resistencia a la flexión siempre disminuye salvo en el caso de la resina isoftálica B, la cual aumenta de una manera notable (un 22%); la resina de alta reactividad prácticamente no disminuye sus propiedades a la tensión.

b) Resinas ortoftálicas de alta y baja reactividad: en la Tabla 12 están reportados los resultados obtenidos con estas resinas; en todas los casos hay un descenso de las propiedades de tensión excepto con el PMMA, en donde más bien se mantiene sin grandes cambios el módulo, mientras que la resistencia aumenta su valor en un 20%.

TIPO DE RESINA	MODULO DE TENSION (PSI)			RESISTENCIA A LA TENSION (PSI)		
	SIN ADITIVO	CON ADITIVO	% DE CAMBIO	SIN ADITIVO	CON ADITIVO	% DE CAMBIO
Ortoftálica A	341,150	388,281	+13.82	13,987	13,289	-4.84
Ortoftálica B	361,945	401,593	+10.95	15,386	13,911	-9.59
Isoftálica A	405,434	380,971	-6.03	16,398	15,637	-4.64
Isoftálica B	483,760	490,833	+8.17	13,792	16,797	+21.79
Ortoftálica de alta reactividad	503,500	489,700	-2.74	16,830	16,693	-0.81

Tabla 11 Resultados de la pruebas preliminares de tensión.

#### 4.7.3. EFECTO EN LA RESISTENCIA AL IMPACTO

a) Ensayos preliminares: La resistencia al impacto se ve disminuida de diferente forma dependiendo de la resina: la ortoftálica B disminuye sólo un 2.6% contra un descenso del 23.7% de la resina isoftálica A, las cuales contrastan con el aumento en la resina ortoftálica A del 18% (Tabla 13); posiblemente el estireno de la solución de aditivo ayuda a mejorar la resistencia al impacto en esta resina.

RESINA	ADITIVO	% DE ADITIVO	MODULO DE TENSION (PSI)	% DE CAMBIO	RESISTENCIA A LA TENSION (PSI)	% DE CAMBIO
Ortoftálica de alta reactividad (con refuerzo de fibra de vidrio)	-	-	621,065	-	19,074	-
	PVAc de bajo P.M.	11	520,310	-18.22	17,987	- 5.70
		20	383,049	-41.54	13,477	-29.34
	PVAc de PM medio	11	518,874	-18.78	20,146	+5.82
		20	357,222	-42.48	15,770	-17.32
	PVAc de alto P.M.	11	512,984	-17.40	17,084	-10.43
		20	351,736	-43.37	14,785	-22.49
PMMA	11	621,500	+0.07	21,544	+12.98	
	20	658,535	+5.55	22,740	+19.22	
PVAc-PMMA	11	597,824	-3.74	18,755	-1.87	
	20	519,890	-18.29	18,126	-4.97	
Ortoftálica de baja reactividad	-	-	272,328	-	7,018	-
	Polietileno de baja densidad	5	225,895	-17.08	5,181	-26.45
		10	181,812	-33.24	3,580	-48.99
		15	126,429	-53.57	2,380	-66.37
		20	122,058	-55.18	1,874	-73.30
	PVAc de bajo P.M.	5	220,949	-18.87	4,850	-30.89
		10	102,874	-62.22	2,001	-71.49
15		162,828	-40.21	1,871	-73.34	
20		145,081	-46.72	2,191	-68.78	

Tabla 12 Resultados de las pruebas de tensión.

b) Resina ortoftálica de alta y baja reactividad: en la Tabla 14 se resumen los resultados obtenidos con estas resinas; la de baja reactividad siempre tiende a disminuir (la ausencia de un refuerzo de fibra de vidrio abate más a la resistencia al impacto), mientras que con la resina de alta reactividad la disminución no es tan brusca como en el caso anterior, dándose un aumento con el PVAc de peso molecular intermedio de hasta casi el 7% para luego disminuir hasta un 2%; el PMMA logra mantener un porcentaje bueno sólo si está en grandes cantidades, mientras que la mezcla de PVAc-PMMA tiene los valores más bajos.

#### 4.7.4. EFECTO EN LA DUREZA BARCOL

Los ensayos realizados se llevaron a cabo con las muestras de resina ortoftálica de alta reactividad reforzada con fibra de vidrio; los resultados se muestran en la tabla 13. Como es de esperarse, también en la dureza Barcol hay una disminución debida a los aditivos (el caso de

TIPO DE RESINA	RESISTENCIA AL IMPACTO (LB-FT/IN)		
	SIN ADITIVO	CON ADITIVO	% DE CAMBIO
Ortoftálica A	20.88	24.88	+18.22
Ortoftálica B	22.76	22.17	-2.80
Isoftálica A	23.37	17.83	-23.71
Isoftálica B	26.39	24.87	-5.77
Ortoftálica de alta reactividad	30.39	28.01	-17.73

Tabla 13 Resultados de las pruebas preliminares de impacto.

PVAc de peso molecular bajo dio el único valor alto), siendo el PMMA el que menos disminución presentó y contrariamente a los demás aditivos, esa disminución se va acercando a cero conforme aumenta la cantidad de aditivo.

RESINA	TIPO DE ADITIVO	% DE ADITIVO	RESISTENCIA AL IMPACTO (LB-FT/IN)	% DE CAMBIO
Ortoftálica de alta reactividad reforzada con fibra de vidrio	sin aditivo	-	30.4	-
	PVAc de bajo P.M.	11	24.3	-20.07
		20	25.7	-15.46
	PVAc de P.M. medio	11	32.5	+8.01
		20	31.0	+1.97
	PVAc de alto P.M.	11	29.6	-2.63
20		28.7	-5.59	
PMMA	11	27.1	-10.86	
	20	32.0	+5.26	
PVAc-PMMA	11	22.6	-25.66	
	20	26.0	-14.47	
Ortoftálica de baja reactividad (vaciado)	sin aditivo	-	3.02	-
	polietileno de baja densidad	5	1.63	-46.03
		10	1.36	-54.97
		15	1.21	-59.93
		20	1.11	-63.24
	PVAc de bajo P.M.	5	3.97	+31.46
		10	1.45	-51.99
		15	1.57	-49.01
		20	1.21	-59.93

Tabla 14 Resultados de las pruebas de impacto (sin ranura).

#### 4.8. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN LA ESTRUCTURA MICROSCOPICA DE LAS RESINAS POLIESTER INSATURADAS

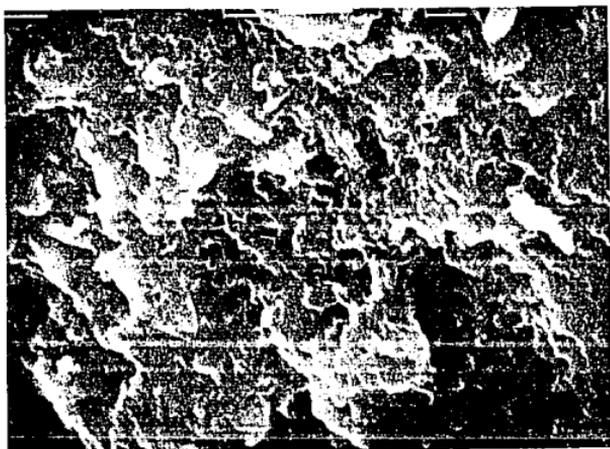
Como se mencionó en la sección 2.4.5. el tipo de aditivo influye en la estructura microscópica del poliéster curado, por lo cual, como parte de este trabajo, se realizó un breve estudio al respecto empleando un Microscopio Electrónico de Barrido.

a) Resina contratipo: La Figura 39a corresponde a la micrografía de una muestra de la resina contratipo (resina comercial de bajo encogimiento), en la que se aprecia una estructura granular, la cual es la esperada de una resina con PVAc (una estructura co-continua o "like popcorn"), cuyos nódulos son de 0.8  $\mu\text{m}$  de diámetro.

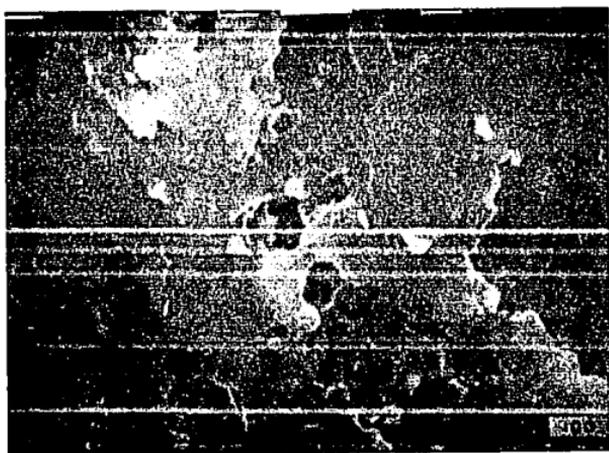
b) Resina con PVAc: En la Figura 39b se muestra la micrografía de resina poliéster ortoftálica de alta reactividad ya curada que contiene 20% de PVAc de bajo peso molecular. En contra de lo que se esperaba, esta

ADITIVO	% DE ADITIVO	DUREZA BARCOL PROMEDIO	% DE CAMBIO
sin aditivo	-	43.0	-
PVAc de bajo P.M.	11	45.0	+4.65
	20	39.7	-7.67
PVAc de P.M. medio	11	39.0	-9.30
	20	37.3	-13.25
PVAc de alto P.M.	11	41.3	-3.95
	20	33.6	-21.86
PMMA	11	39.7	-7.67
	20	41.9	-2.56
PVAc-PMMA	11	41.2	-4.19
	20	37.2	-13.49

Tabla 15 Efecto de los aditivos en la dureza Barcol.



(a) (3500X)



(b) (3500X)

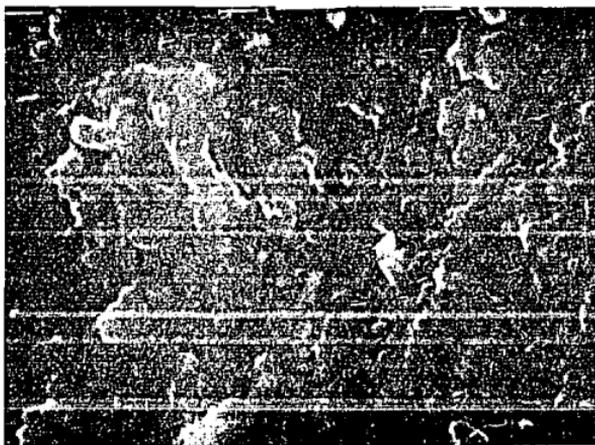
*Fig. 39 Micrografías tomadas en microscopio electrónico de barrido de muestras de poliésteres; (a) resina contratipo, (b) Resina ortoftálica de alta reactividad con 20% de PVAc de bajo peso molecular.*

estructura no es granular sino más bien es en forma de hojuelas ("like flake"), la cual no es característica del PVAc, sino de las resinas sin aditivo; posiblemente esta estructura se forma por el exceso de estireno en la mezcla reaccionante, llegando al punto de darse una homopolimerización del estireno después de la reacción de entrecruzamiento, de tal manera que los nódulos quedan cubiertos por una capa de poliestireno.

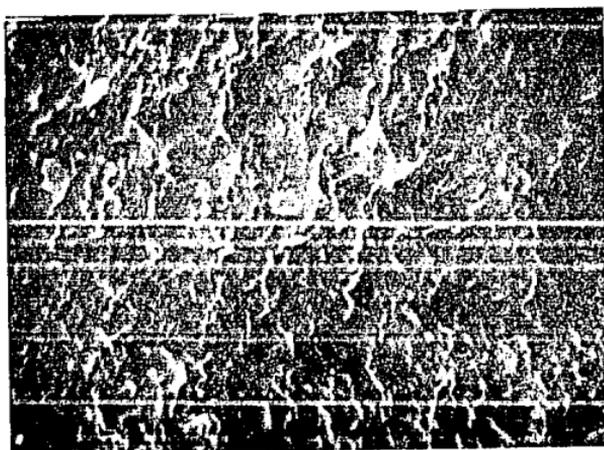
Las Figuras 40a y 40b corresponden a las micrografías de poliésteres con PVAc de medio y alto peso molecular, respectivamente. En ellas se aprecian las estructuras granulares ("like popcorn") que son características del PVAc, siendo distinta la manera en que se distribuyen: en la primera de ellas se observa una tendencia de los nódulos a agruparse en racimos de aproximadamente  $1.2 \mu\text{m}$  siendo el tamaño del nódulo de  $0.8 \mu\text{m}$ , mientras que en la otra micrografía se advierte que los nódulos no se agrupan sino que están repartidos uniformemente, con un tamaño de nódulo de  $0.8 \mu\text{m}$ .

#### c) Resina con PMMA y PVAc-PMMA:

En lo que respecta con el PMMA, se mencionó que su estructura microscópica es una mezcla entre aquella de dominios dispersos y la co-continua; la Figura 41a corresponde a la estructura microscópica de poliéster con PMMA a 500 aumentos, en donde se distinguen regiones esféricas de  $16 \mu\text{m}$  de diámetro y en apariencia de superficie lisa, las cuales probablemente se tratan de regiones ricas en PMMA, que se hallan dispersas en la fase rica en poliéster. Los huecos en la matriz albergan zonas ricas en PMMA, lo que indica que estas zonas no es tan fácil que se propague una fractura pues el PMMA confiere propiedades mecánicas mayores al poliéster o posiblemente no hay una buena adherencia

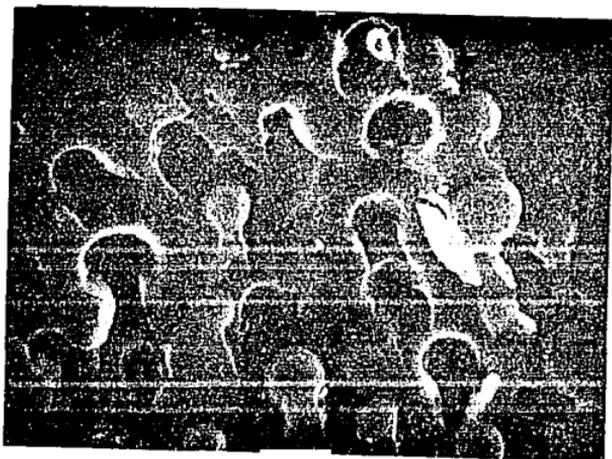


(a) (3500X)

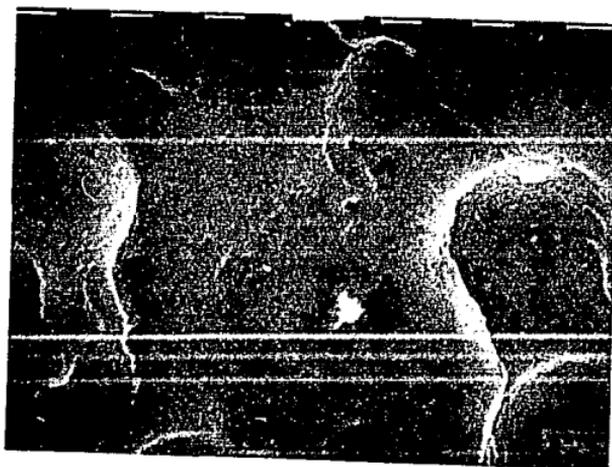


(b) (3500X)

Fig. 40 Micrografías de muestras curadas de la resina poliéster ortoftálica de alta reactividad con (a) 20% de PVAc de peso molecular medio y (b) 20% de PVAc de alto peso molecular.



(a) (500X)



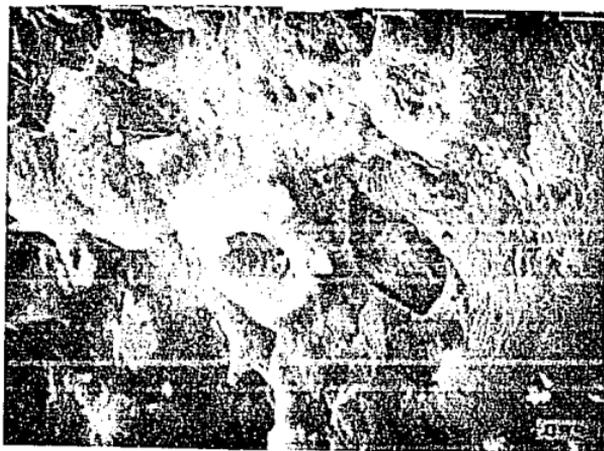
(b) (1500X)

*Fig. 41 Micrografias de muestras de poliéster con 20% de PMMA a dos aumentos distintos.*

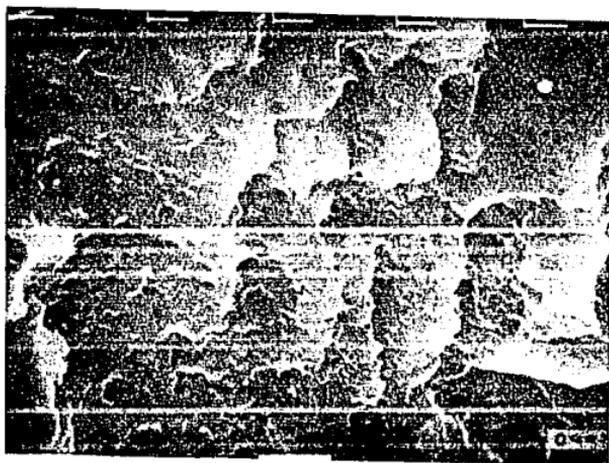
entre estas esferas y la matriz. A un mayor aumento (1500X), se distingue en la superficie de las esferas una serie de rugosidades que corresponden a cuerpos hemisféricos de de  $0.5 \mu\text{m}$  de diámetro (Figura 41b), confirmandose que la microestructura corresponde a una mezcla de la estructura co-continua con la de dominios dispersos.

El objetivo de utilizar una mezcla de los aditivos PVAc con PMMA es el de obtener una resina en la que se tenga un buen control del encogimiento (conferido por el PVAc) y en la que no decaigan las propiedades mecánicas (debido al PMMA). El fundamento sería en este caso de que la estructura debida al PVAc tiene muchos huecos, los cuales serían llenados por el PMMA, ya que éste tiende a separarse durante la reacción. Así, el encogimiento se ve disminuido y sin quedar la microestructura debilitada por los huecos. En la Figura 42a se observa la microestructura de la ortoftálica de alta reactividad que contiene 10% de una mezcla de PVAc-PMMA; toda la superficie de la muestra está cubierta de esferas de unos  $0.5 \mu\text{m}$  de diámetro las cuales corresponden a PVAc, pero hay una ausencia de los poros característicos de las estructuras co-continuas, porque hay material que los ocupa, el cual es el PMMA.

Al aumentar la cantidad de mezcla de PVAc-PMMA hasta un 20%, el panorama cambia, pues como se puede apreciar en la Figura 42b, la estructura es más bien de forma laminar o como hojuelas, las cuales están cubiertas de esferas de  $0.5 \mu\text{m}$  de diámetro; la mayoría de los huecos entre las esferas también quedaron ocupados por material rico en PMMA. Esto parece indicar que la cantidad de aditivo fue tal, que cuando la resina con el PVAc formaron la estructura granular, se agrupó en forma de racimos, y estos racimos quedaron envueltos en una capa de PMMA, dando lugar a las láminas.



(a) (1500X)



(b) (2000X)

Fig. 42 Micrografías de muestras de poliéster con mezcla de PVAc-PMMA; (a) a 10% y (b) a 20%.

## 5. CONCLUSIONES

En lo referente al dilatómetro, si bien el dispositivo funciona de una manera satisfactoria, tiene la desventaja de que cuando la temperatura ambiental es baja los resultados no son confiables, pues el tubo de cobre disipa rápidamente el calor y la reacción necesita una temperatura inicial aproximada de 25°C para llevarse a cabo de una manera adecuada, ya que la temperatura ambiente afecta el curso del curado de las resinas poliéster a nivel industrial (1), dando lugar a que el tiempo de curado puede ser mayor a lo previsto; esto afecta al desempeño del dilatómetro, porque el encogimiento es un indicio del grado de avance de la reacción (8), y si la reacción avanza muy lentamente, el encogimiento sería imperceptible, dando lugar a que se mida sólo una parte de la contracción de volumen total; es por esto que es conveniente de que el dispositivo tenga algún control de temperatura. En un trabajo futuro podría estudiarse la influencia de la temperatura inicial en el encogimiento tomando en cuenta las observaciones anteriores.

Este dispositivo puede ser bastante útil para laboratorios de control de calidad de empresas que trabajen con resinas poliéster, pues se puede determinar el grado de encogimiento de una resina dada de una manera sencilla y con cierta precisión para que de esta manera se pueda establecer la cantidad de LPA que se necesita adicionar a la resina antes de emplearla.

Un problema que se presenta en este tipo de investigación es el referente a la determinación del encogimiento de la resina poliéster cuando es reforzada con fibra de vidrio; se considera que la fibra de vidrio controla la disminución del volumen que experimenta la resina, pero no se sabe cuánto. Este parámetro es importante conocerlo si se

quiere utilizar un LPA, pues podría disminuir la cantidad de aditivo empleado para obtener buenos resultados.

Lo que se hace normalmente en estos casos es determinar el encogimiento lineal, a partir de las dimensiones del molde y la pieza obtenida, pero se sabe que la mayor parte del encogimiento se da en el espesor de la pieza [1]. Con un dilatómetro como el que se presentó en este trabajo no serviría agregar la fibra de vidrio como carga porque puede quedar aire atrapado el cual ocasiona lecturas erróneas; además, por lo general para obtener un laminado de poliéster con fibra de vidrio el procedimiento consiste en inundar una colchoneta de este material con la resina. Por este motivo, se podría desarrollar un dilatómetro que tomara en cuenta la presencia de la fibra de vidrio en forma de colchoneta basado en una combinación del proceso RTM y el dilatómetro de pistón. A grandes rasgos sería un molde en el cual se pueda poner una colchoneta de fibra de vidrio y el cual pueda sellar herméticamente; en la parte central habría un conducto por el cual se puede alimentar la resina, mientras que en las esquinas del molde habría orificios para permitir la salida del aire. El mismo conducto de alimentación serviría para ejercer presión a través de una prensa hidráulica como en el dilatómetro de pistón, pero el tratamiento matemático sería distinto porque la geometría del sistema es distinta. Este dispositivo podría contar con un control de temperatura, así como un sistema preciso para medir los cambios en la altura del pistón.

Por los resultados obtenidos, se puede afirmar que el buen desempeño de un aditivo LPA en el control del encogimiento está en función de varios factores, los cuales se mencionan a continuación:

- El tipo de resina: cada resina tiene una disminución de volumen característica y va responder de una manera determinada frente a un aditivo dado.

- El tipo de aditivo: como se menciona en la literatura [3,8], el PVAc es un mejor controlador del encogimiento que el PMMA; sin embargo, el polietileno resultó ser superior en este aspecto al PVAc, siendo el gran inconveniente de aquél la viscosidad tan alta que alcanza.

- El peso molecular del aditivo: en este trabajo se observó que a mayor peso molecular, hay un ligeramente mayor control del encogimiento, contrariamente a lo que se ha reportado en la literatura de una manera muy somera [16].

- La cantidad de aditivo: si bien unos aditivos son mejores controladores del encogimiento que otros, se observó en todos los casos que mejora el desempeño del aditivo LPA cuando la cantidad que se adiciona a la resina es mayor del 15%; este desempeño no varía en forma lineal con la cantidad de aditivo, sino más bien es exponencial.

- La concentración del aditivo: el desempeño de un aditivo mejora al aumentar su concentración, pues el estireno tiene un efecto negativo en el encogimiento; sin embargo, este efecto no es muy grande, pues sólo aumenta el encogimiento de un 3.1 a un 3.9% en una resina tereftálica cuando la cantidad de estireno total aumenta de un 33 a un 51%. No obstante, hay investigadores que proponen el uso de aditivos que se disuelven directamente en la resina poliéster [19].

- La temperatura al inicio de la reacción: si bien no se hicieron pruebas en este sentido, la influencia de la temperatura se hizo patente cuando se hicieron las pruebas variando la concentración del aditivo. En la literatura se menciona este detalle de una manera cualitativa [1], pero sería interesante para un trabajo posterior el estudio del efecto de

la temperatura en el encogimiento.

Sin embargo, hay que tomar en cuenta otras propiedades que confieren los LPA a las resinas, los cuales se mencionan a continuación:

-Viscosidad e índice tixotrópico: Los aditivos de alto peso molecular (PVAc, PMMA y polietileno) aumentan la viscosidad, lo cual no los hace aptos para procesos tales como el esparado y RTM, en donde se requieren resinas de baja viscosidad. Por lo tanto, es deseable que la mezcla resina-LPA tenga una viscosidad baja o por lo menos que no sea demasiado alta (500 cp aproximadamente); los aditivos que cumplen con este requisito son el PVAc de bajo y medio peso molecular y la mezcla de PVAc con PMMA. En cuanto al índice tixotrópico se ve aumentado ligeramente por los aditivos, salvo por el caso de la mezcla de PVAc con PMMA, en donde aumenta de una manera significativa con respecto a los demás LPA agregados a la resina de alta reactividad, lo que lo convierte en un buen aditivo para resinas de uso en procesos de esparado.

-Tiempo de gelado y de curado: en la literatura está reportado que los LPA tienden a aumentar estos parámetros [6], lo cual así sucedió en durante el desarrollo experimental, por lo que el LPA más conveniente es aquél que retarde menos al curado. El aditivo que produjo los menores tiempos de gelado y curado en la resina ortoftálica de alta reactividad fue la mezcla PVAc-PMMA, mientras que en la resina de baja reactividad el polietileno dio el menor tiempo de curado. La concentración de la solución del aditivo también repercute en el tiempo de curado, pues se observó en la resina tereftálica una tendencia de aumentar los tiempos de gelado y curado al aumentar la concentración de de la solución de PVAc.

-Pico exotérmico: también en la literatura se menciona la capacidad de los LPA de disminuir la exotermia durante el curado [6], pero además

se encontró en este trabajo que a mayor peso molecular del PVAc, menor exotermia. Otro aspecto que hay que resaltar es de que la exotermia también va a depender de la capacidad calorífica del aditivo; en este caso, el PMMA resulta ser un buen controlador de la exotermia, seguido por la mezcla de PVAc-PMMA. El polietileno también resultó ser buen controlador de la exotermia básicamente por no estar disuelto en estireno.

-Propiedades mecánicas: en la literatura también se reporta que los LPA tienden a disminuir las propiedades mecánicas de los poliésteres, como lo pusieron de manifiesto las pruebas preliminares que se hicieron; si bien el PVAc es uno de los LPA más empleados por su gran capacidad de control del encogimiento de las resinas poliéster, es considerado por algunos autores como un aditivo bastante malo por sus efectos negativos en las propiedades mecánicas de los poliésteres formulados con dicho aditivo [10]. Por otro lado, el PMMA resulta ser la excepción, pues contrariamente a lo que se podría esperar, aumentan las propiedades mecánicas de los poliésteres formulados con este aditivo; combinando el PMMA con el PVAc se obtiene un aditivo que mantiene las propiedades mecánicas sin grandes disminuciones.

En resumen, los distintos aditivos aquí empleados tienen ventajas y desventajas; el PVAc controla bien el encogimiento y puede dar una resina de baja viscosidad, pero las propiedades mecánicas se abaten considerablemente; en contraste, el PMMA las aumenta y disminuye la exotermia pero la viscosidad es muy alta y el control del encogimiento es inferior al del PVAc; el polietileno es muy buen controlador del encogimiento, pero provoca que la viscosidad alcance valores muy altos, mientras que las propiedades mecánicas disminuyen. La resina

contratipo también tiene sus inconvenientes; si bien se tiene un encogimiento de 3.7% y una viscosidad aceptable, sus propiedades a la flexión son las más bajas de todas las que se hicieron con muestras reforzadas con fibra de vidrio.

Por estas razones se pensó desarrollar la mezcla de PVAc-PMMA, para tener las ventajas de ambos aditivos y poder contrarrestar sus respectivas desventajas; los resultados obtenidos con esta mezcla indican que funciona bien, ya que casi no hay disminución en las propiedades mecánicas de la resina, y el control del encogimiento es superior al de la resina contratipo; además el índice tixotrópico es alto, lo que permite que la resina sea apta para procesos de esparado. Sin embargo sería precipitado decir que está listo este aditivo para implementarse a nivel industrial, porque sólo se probó la mezcla 50%-50%, donde la viscosidad de la mezcla resultante es todavía alta y el control del encogimiento se puede mejorar más; estos indicios apuntan hacia una proporción mayor de PVAc en esta mezcla de termoplásticos, además se debe buscar la cantidad necesaria de aditivo para tener un comportamiento de bajo perfil aceptable. Por otro lado, las micrografías de muestras de poliéster con poliestireno como LPA indican que hay una rápida separación de fases; es posible que mezclas de PVAc con poliestireno pudiesen mejorar las ventajas de la mezcla PVAc-PMMA.

La investigación referente a los LPA se encuentra en pleno auge, donde continuamente se desarrollan nuevos aditivos [19-23], orientados principalmente a los procesos de SMC y BMC, aunque no por ello dejen de haber avances en otros procesos. Tan sólo como continuación a este trabajo podría hacerse investigación en opciones tales como mezclas de PVAc-PMMA en donde se varíen las proporciones de ambos termoplásticos,

mezclas de PVAc-poliestireno, estudios del efecto combinado de los aditivos con cargas y retardantes a la flama, etc. Existen pues, diversas posibilidades para el desarrollo en nuestro país de una tecnología propia de resinas poliéster de bajo encogimiento.

## 6. APENDICES

### 6.1. APENDICE I: DETERMINACION DEL INDICE TIXOTROPICO

El índice tixotrópico (I. T.) es un factor adimensional relacionado con la viscosidad que nos indica qué tanto varía la viscosidad de un fluido al variar el esfuerzo de corte que se le aplica. De una manera indirecta se relaciona con la facilidad con que el fluido escurre en una superficie inclinada o vertical. La importancia de conocer este término en una resina poliéster radica en que hay procesos en los que las resinas son aplicadas por aspersión, donde los moldes están por lo general en posición vertical; una resina de bajo I. T. escurrirá antes de que alcance su tiempo de gelado, al grado de dejar a la fibra de vidrio descubierta.

Para el cálculo del I. T. se emplea un viscosímetro Brookfield Cel modelo que se utilizó en este trabajo fue RV con las siguientes velocidades: 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 50, y 100 RPM. Las viscosidades que se reportan a lo largo del presente trabajo son las medidas a 50 RPM.

Matemáticamente, el I. T. es la relación de las viscosidades medidas a una velocidad determinada y a 10 veces esa velocidad; en este caso se hizo a 5 y a 50 RPM. La fórmula sería:

$$I.T. = \mu_5 / \mu_{50}$$

donde:

I.T.: índice tixotrópico (adimensional)

$\mu_5$  : viscosidad medida en el viscosímetro Brookfield a 5 RPM [=] cp

$\mu_{50}$  : viscosidad medida en el viscosímetro Brookfield a 50 RPM

[=] cp

## 6.2. APENDICE II: DETERMINACION DE TIEMPO DE GELADO, CURADO Y PICO EXOTERMICO

La determinación de estos parámetros es muy importante, sobre todo los dos primeros, ya que van a determinar la velocidad del proceso en el que se va usar la resina poliéster y porque la adición de LPA puede afectarlos de una manera apreciable.

La técnica de determinación de tiempo de gelado, curado y pico exotérmico se hacen en una sola prueba basada en la norma ASTM D2471 [14]. La técnica es la siguiente:

- 1) Se pesan 100 grs. de resina o mezcla de resina con LPA.
- 2) La muestra se mantiene a una temperatura constante de 25°C.
- 3) Se agrega el catalizador y se empieza a tomar el tiempo, agitando constantemente.
- 4) Se determina el tiempo que tarda la mezcla de reacción en convertirse en un sólido con una consistencia semejante a la de la gelatina; en este punto es cuando llega al punto de gelado.
- 5) Inmediatamente después, se introduce un termómetro (previamente cubierto con una película de cera desmoldante) y se va vigilando la temperatura. Cuando la mezcla de reacción llega a la máxima temperatura, se dice que ha alcanzado el pico exotérmico, y el tiempo que tardó en llegar a este punto desde que inició la reacción es el tiempo de curado, pues consideramos que la resina ha alcanzado la mayor parte del avance de la reacción.

### 6.3. APENDICE III: ENSAYOS MECANICOS

Las pruebas mecánicas que se hicieron comprendieron las pruebas de flexión, tensión, impacto y dureza Barcol. Las dos primeras se hacen en un aparato de pruebas mecánicas marca Instron; la resistencia al impacto se hace en un dispositivo especial para pruebas de impacto de la marca Testing Machines Inc. tipo Izod, y la última se lleva a cabo con un impresor Barcol; cada una de las pruebas tiene un tratamiento matemático distinto, así como las dimensiones de las muestras también son distintas, a las cuales se les conoce como "probetas"; por esto, vamos a tratar por separado cada una de estas pruebas mecánicas.

#### 6.3.1. PRUEBA DE FLEXION

Las probetas son, de acuerdo a la norma ASTM D790 [13], de la forma y dimensiones que se indican en la Figura 43. Se colocan sobre dos apoyos que están separados 50 mm y la fuerza se aplica al centro de la pieza a una velocidad constante de 1.3 mm/min. De las gráficas se obtienen la carga máxima, así como los datos para el cálculo de la pendiente (Figura 44). Con esta información más las dimensiones de la probeta se hacen los siguientes cálculos:

a) Momento de inercia:

$$I = b \cdot h^3 / 12$$

donde:

I : momento de inercia [=] mm<sup>4</sup>

b : ancho de la muestra [=] mm

h : espesor de la muestra [=] mm

b) Pendiente:

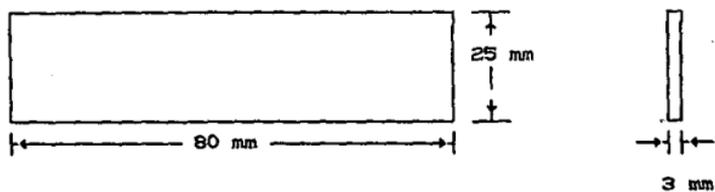


Fig. 43 Dimensiones de las probetas para las pruebas de flexión.

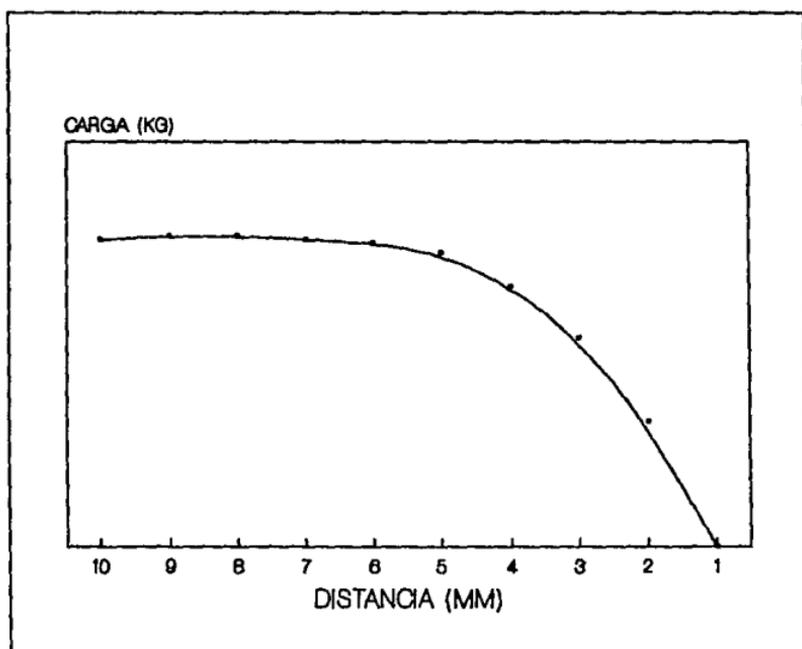


Fig. 44 Gráfica obtenida durante una prueba de flexión.

$$p = (c1 / x1) * (v. prueba / v. papel)$$

donde:

p : pendiente [=] Kg / mm<sup>2</sup>

c1: carga cualquiera medida a lo largo del tramo recto de la gráfica [=] Kg

x1: distancia al origen correspondiente a c1 [=] mm

v. prueba: velocidad de la prueba, que es de 1.3 mm / min

v. papel: velocidad del papel de la gráfica, que por lo general es de 50 mm / min

c) Módulo de flexión:

$$M. F. = 1421.057 * (p * L^3) / (48 * I)$$

donde:

M. F. : módulo de flexión [=] psi

p : pendiente [=] Kg / mm<sup>2</sup>

L : claro, que es la separación de los soportes en donde se coloca la probeta y que es de 50 mm

I : momento de inercia [=] mm<sup>4</sup>

d) Resistencia a la flexión:

$$R. F. = 1421.057 * (3 / 2) * CM * L / (b * h^2)$$

donde:

R. F. : resistencia a la flexión [=] psi

CM : carga máxima [=] Kg

L : claro = 50 mm

b : ancho de la muestra [=] mm

h : espesor de la muestra [=] mm

### 6.3.2. PRUEBA DE TENSION

Las pruebas de tensión se hicieron conforme a la norma ASTM D638 [13]; las medidas se muestran en la Figura 45. En las partes anchas de la probeta se sujetan a las mordazas y el equipo jala a éstas en sentidos opuestos, a una velocidad de 5 mm / min.

En la Figura 46 se muestra la forma de la gráfica obtenida de una prueba de tensión, de la cual se obtienen los datos para calcular la pendiente, así como la carga máxima; con esta información más las medidas de la probeta se hacen los siguientes cálculos:

a) Area transversal de la muestra:

$$A = b * h$$

donde:

A : área [=] mm<sup>2</sup>

b : ancho de la muestra [=] mm

h : espesor de la muestra [=] mm

b) Distancia corregida:

$$E_f = x_l * v. \text{ prueba} / v. \text{ papel}$$

donde:

E<sub>f</sub> : distancia corregida en la gráfica [=] mm

x<sub>l</sub> : distancia medida en la gráfica dentro del tramo recto [=] mm

v. prueba : velocidad de prueba, que es de 5 mm / min

v. papel: velocidad del papel, que por lo general es de 50 mm / min

c) Pendiente (Módulo de tensión):

$$M. T. = ((F_1 / A) / (E_f / l_0)) * 1421.057$$

donde:

M. T. : módulo de flexión [=] psi

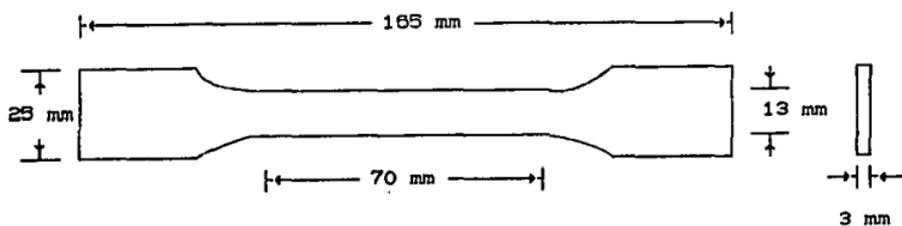


Fig. 45 Medidas de las probetas para las pruebas de tensión.

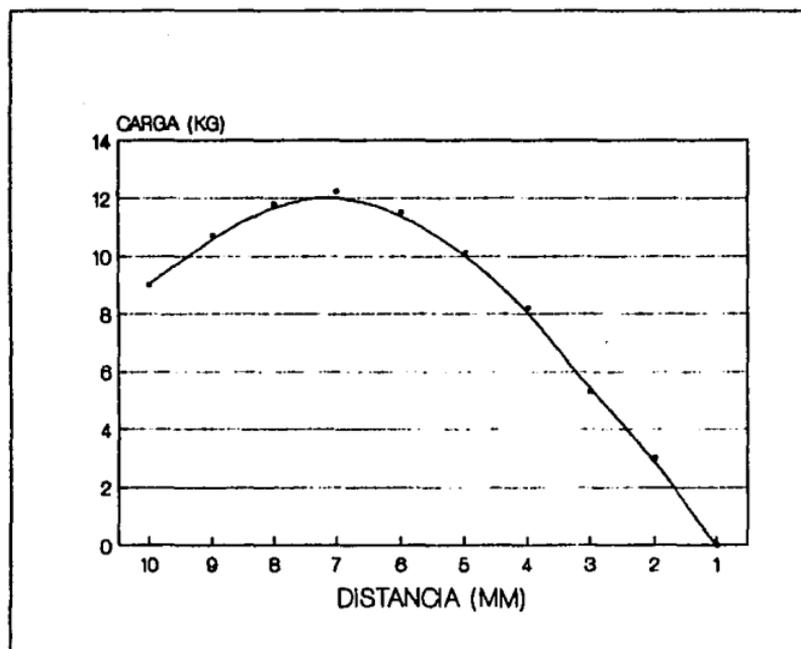


Fig. 46 Gráfica obtenida durante una prueba de tensión.

F1 : carga medida en el tramo recto de la gráfica [=] Kg

A : área transversal de la muestra [=] mm<sup>2</sup>

Ef : distancia corregida en la gráfica [=] mm

l<sub>o</sub> : longitud del tramo recto de la probeta [=] mm

d) Resistencia a la tensión:

$$\sigma = CM * 1421.057 / A$$

donde:

$\sigma$  : resistencia a la tensión [=] psi

CM : carga máxima [=] Kg

A : área transversal de la probeta [=] mm<sup>2</sup>

### 6.3.3. PRUEBA DE IMPACTO

La prueba se rige por la norma ASTM D256 [13], siendo la probeta como se indica en la Figura 47; la probeta se coloca en posición vertical, con la muesca de lado de donde está sujeto el péndulo. Este golpea la muestra y se mide la resistencia que opuso dicha muestra al impacto.

El cálculo que se hace es el siguiente:

$$R. I. = (lec * 25.4 / h) * (12.7 / b)$$

donde:

R. I. : resistencia al impacto [=] lb-ft / in

lec : lectura obtenida del aparato [=] lb-ft

h : espesor de la muestra [=] mm

b : ancho de la muestra [=] mm

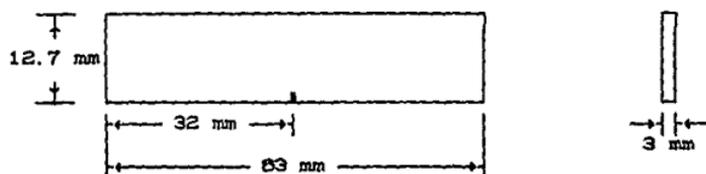


Fig. 47 Medidas de las probetas de impacto.

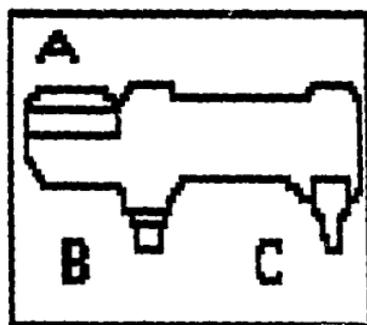


Fig. 48 Esquema de un impresor Barcol; (A) indicador, (B) punto, (C) pierna.

#### 6.3.4. DUREZA BARCOL

Esta prueba tiene por objeto el de dar una idea del grado de resistencia a la penetración por una aguja en una lámina de poliéster; la norma ASTM D2583 [14] establece las condiciones para llevar a cabo la prueba. Para ello se emplea un dispositivo conocido como impresor Barcol, el cual se muestra en la Figura 48; la pieza de poliéster debe ser plana y tener el tamaño suficiente para que apoye todo el aparato en ella. Para usar el dispositivo simplemente se aplica una fuerza suficiente para que la aguja penetre en la superficie de poliéster y se registra la lectura, que está en una escala arbitraria; esta prueba se repite 10 veces y se obtiene un promedio. Los valores que alcanzan las piezas de poliéster normalmente están entre 40 y 45.

## 7. REFERENCIAS

1. R. Lacovara, *Fabrication News*, p. 8 (Feb. de 1993).
2. *Políester Reforzado con Fibra de Vidrio y sus Aplicaciones*, E. Santos, H. Flores y J. Palacios, Eds., Sociedad Química de México, p. 35 (1981).
3. K. E. Atkins, *Polymer Blends*, Vol. 2, cap. 23, D.R. Paul y S. Newman, Eds., Academic Press, Nueva York, p. 391 (1978).
4. C. Sheppard y V. Kamath, *33rd Annual Conference, Composite Institute, SPI* (1978).
5. E. J. Bartkus, C. H. Kroekel, *Applied Polymer Symposium*, No. 13, John Wiley, Nueva York, p. 113 (1970).
6. C. P. Hsu, M. Kinkelaar, P. Hu y L. J. Lee, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, No. 20, p. 1450 (1991).
7. L. J. Collazo, *Encyclopedic Dictionary of Technical Terms, English-Spanish*, Vol. 2, McGraw-Hill, p. 1472 (1980).
8. K. E. Atkins y G. C. Rex, *48th Annual Conference, Composites Institute, SPI, Sesión 8-D* (1993).
9. C. B. Bucknall, P. Davies e I. K. Partridge, *Polymer*, Vol. 26, p. 109 (1985).
10. M. B. Chan-Park, F. J. McGarry, *48th Annual Conference, Composites Institute, SPI, Sesión 10-B* (1993).
11. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 5, John Wiley Interscience, p. 72 (1989).
12. *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 27, American Society for Testing and Materials, p. 258 (1988).
13. *Annual Book of ASTM Standards*, Sección 8.01, American Society for Testing and Materials, p. 58 (1993).

14. *Annual Book of ASTM Standards*, Sección B.02, American Society for Testing and Materials, p. 21 (1993).
15. S. V. Muzumdar, M. R. Kinkelaar y L. J. Lee, *48th Annual Conference, Composites Institute, SPI, Sesión 18-F (1993)*.
16. M. Kinkelaar y L. J. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 45, p. 37 (1992).
17. E. L. Rodriguez, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, No. 14, p. 1022 (1991).
18. *Polymer Handbook*, J. Brandrup y E. H. Immergut, Eds., John Wiley (1975).
19. K. Harada, Y. Odagawa, E. Iwami y K. Nomaguchi, *48th Annual Conference, Composites Institute, SPI, Sesión 17-A (1993)*.
20. K. K. Chang y T. A. Tufts, *48th Annual Conference, Composites Institute, SPI, Sesión 18-E (1993)*.
21. P. W. Vaccarella, P. R. Williams y J. Tsai, *48th Annual Conference, Composites Institute, SPI, Sesión 3-C (1993)*.
22. B. R. Colley, K. K. Chang y T. A. Tufts, *48th Annual Conference, Composites Institute, SPI, Sesión 18-D (1993)*.
23. D. G. Jeffs, *48th Annual Conference, Composites Institute, SPI, Sesión 18-C (1993)*.