

# EFEECTO DE DIFERENTES AGRESIVOS QUIMICOS SOBRE LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL DE DIVERSAS RESINAS TERMOENDURECIBLES REFORZADAS

Angel Valea Pérez

M.<sup>a</sup> Luz González Arce

Juan Alfredo Escauriaza Fernández †

*Angel Valea Pérez y M.<sup>a</sup> Luz González Arce son profesores titulares de Química General y Ampliación de Química en la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Bilbao de la Universidad del País Vasco.*

## RESUMEN

Es evidente que durante los últimos años hemos asistido a una progresiva y creciente sustitución de los materiales clásicos, tales como acero, aleaciones, aluminio, madera, etc., por materiales plásticos, reforzados o no, particularmente termoendurecibles, gracias a sus excelentes características.

En el presente trabajo, y como complemento a otros anteriores (12, 14), se ha tratado de evaluar la aplicabilidad de algunos de los termoendurecibles, anteriormente citados, en el campo de la contención y conducción de disoluciones de productos químicos agresivos mediante la determinación y el análisis de la variación dimensional de dichos materiales después de un prolongado acondicionamiento en los citados medios. Se estudian resinas termoendurecibles de la familia de los poliésteres insaturados (ortoftálica, isoftálica, tereftálica y bisfenólica) y del tipo exposídico modificado, epoxi-acrítica y fenólica. Entre los medios agresivos investigados se encuentran disoluciones ácidas (pH=3,0), alcalinas (pH=8,3), salinas (NaCl) así como agua destilada-desionizada.

## INTRODUCCION

Durante estos últimos años, particularmente en la última década, hemos asistido a una progresiva y creciente sustitución de los materiales clásicos,<sup>(1-4)</sup> acero, aluminio, aleaciones no férricas, madera, etc., por materiales plásticos, reforzados o no, como consecuencia de unas excelentes prestaciones mecánicas unido a un bajo costo de fabricación, una alta durabilidad y una gran libertad de diseño.<sup>(5-7)</sup>

Entre las familias de materiales plásticos más ampliamente utilizadas y desarrolladas, merece destacar la de los poliésteres insaturados,<sup>(8-9)</sup> por sus excelentes prestaciones y pequeña variación dimensional y mecánica, frente a agentes físicos externos; la familia de las resinas epoxídicas<sup>(10)</sup> y epoxi-acríticas por sus buenas cualidades mecánicas para ciertos usos especiales y las resinas fenólicas<sup>(11)</sup> clásicamente consagradas ya en el campo de los termoendurecibles.

Es bien cierto que el campo de los termoestables es mucho más amplio, sin embargo de estas familias nos hemos ocupado ya en otros trabajos anteriores<sup>(12-14)</sup> estudiando su comportamiento frente a diversos agentes físicos y agresiones, en ensayos acelerados, con el fin de establecer criterios válidos de comportamiento que puedan servir como índice para la selección y aplicación de estos materiales en el campo del aislamiento térmico<sup>(15-16)</sup> y en fabricados de alta tecnología como la industria del automóvil, transportes, aeroespacial<sup>(10)</sup> etc.

No podemos, sin embargo, olvidar una importante aplicación de estos materiales cual es el campo de la contención de materiales (recipientes, depósitos, embalaje rígido, etc.) y sistemas de circulación o conductos donde gracias a la proverbial libertad de diseño, su pequeño peso y su escasa corrosión, puede y de hecho tienen un excelente futuro.<sup>(17)</sup>

Es un sentir ampliamente reconocido que para estos próximos años continuará la tendencia de los esfuerzos de investigación y desarrollo hacia la modificación de los materiales plásticos que en la actualidad ya conocemos. Esto exige una investigación amplia e intensa para determinar los comportamientos ante acondicionamientos cada vez más severos, sobre los transformados para determinar tanto las condiciones de utilización de los materiales, como la calidad misma del material, así como para resolver los problemas de superiores exigencias por modificación de los productos actuales.

Es precisamente en el campo de los agresivos químicos donde hemos situado el objetivo del presente trabajo, tratando de investigar el efecto que diferentes agresivos químicos, ácidos, bases, sales y agua, pueden ejercer sobre la estabilidad dimensional de las resinas

termoendurecibles objeto de estudio.

Recordemos que una de las soluciones más ampliamente utilizadas en el diseño de conducciones y recipientes contenedores ha sido el revestimiento interior y exterior de termoestable reforzado con fibra de vidrio, para chimeneas, gaseoductos, tuberías y depósitos metálicos, con el fin de aunar la rigidez del hierro con la resistencia a la corrosión del material plástico.

En unos trabajos anteriores,<sup>(12)</sup> nos ocupamos sectorialmente de la acción del agua en ebullición sobre los materiales plásticos termoestables reforzados, dentro de un programa de investigación de acciones físicas externas. En el presente trabajo nos ocuparemos de los agentes químicos propiamente dichos. Elegimos específicamente condiciones agresivas de ambientes ácidos y básicos que pudieran corresponder al campo alimentario dado que algunos de los termoestables investigados se encuentran homologados para tal finalidad y en ella se vienen aplicando. Para que los resultados sean realistas hemos tomado en consideración el carácter eventualmente temporero de tales aplicaciones, por lo que hemos exigido y estudiado prolongados acondicionamientos de las resinas en dichos ambientes.

Esperamos que los resultados puedan servir como útiles indicadores sobre la idoneidad de este tipo de materiales en los campos citados de la conducción y almacenamiento de productos así como en otras aplicaciones en las que se requiera una buena estabilidad dimensional en fabricados sometidos a ambientes químicos agresivos.

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se han estudiado resinas termoendurecibles de la familia de los poliésteres insaturados del tipo: ortoftálica, isoftálica, tereftálica y bisfenólica; resinas que incluyen, como puede comprobarse, algunas de las homologadas para su empleo en la industria alimentaria.

Además de los poliésteres se incluyen otras resinas del tipo epoxídico modificado, epoxi-acrílica y fenólica.

Los laminados fueron preparados siguiendo la norma ASTM C-581, con espesores de 3 mm. Como material de refuerzo se empleó invariablemente mat de vidrio (tipo C) de 50 g/m.<sup>2</sup> Para aproximarnos a formulaciones reales empleamos en todos los casos una relación nominal en fibra de refuerzo de 30/70 en F.V. sobre resina, resultando que el análisis realizado sobre las probetas de poliéster reforzado dieron un valor medio de 26,2% en F.V. con una desviación de 1,3 en los análisis realizados, mientras que las de tipo epoxídico y fenólico dieron un valor medio de 25,3% en F.V., con una desviación de 1,5 en los análisis realizados.

Las resinas se polimerizaron catalizadas por un sistema formado por peróxido de metiletilcetona #X-8 Quimidisa; al 1,6%w sobre resina, y octoato de cobalto #Y-3 Quimidisa al 6,0% (en proporción 0,4%w sobre resina base). El moldeo de dichos poliésteres se realizó por la técnica convencional del moldeo a 20 ± 1°C, como indica ASTM C-581.

La resina epoxídica se polimerizó empleando endurecedor N, N'-dimetilfenilamina (DMA) Quimidisa, mientras que la resina fenólica se empleó endurecedor Hexametilentetraamina #Dow-Chemical Co., al 7%w sobre resina. El éster epoxiacrílico se catalizó como los poliésteres anteriores, con Peróxido de metiletilcetona (MEK) al 1,6% sobre resina y empleando también octoato de cobalto como catalizador, al 6,0% (en proporción 0,4%w sobre la resina base). El moldeo se realizó también por la técnica convencional de acuerdo con la norma ASTM citada.

Los laminados poliéster, una vez fabricados, no se les sometió a proceso alguno de post-curado, sino únicamente a envejecimiento. El laminado fenólico se sometió a un post-curado de 16 horas a 70 ± 1°C y posteriormente al envejecimiento común que seguidamente citamos.

Todos los materiales plásticos reforzados se les sometió a proceso de envejecimiento durante 40 días en una cámara a 25 ± 1°C, con una humedad relativa de 55 ± 5%, a fin de permitir desarrollar la post-polimerización suplementaria que posibilite alcanzar la máxima potencialidad del material asegurando la fiabilidad, reproducibilidad y repetitividad de los resultados<sup>(17-19)</sup>, tal como hemos tenido ocasión nosotros mismos de comprobar.

Los laminados después de la polimerización (y eventualmente post-curado) y envejecimiento, se les sometió a una agresión química por inmersión de las probetas en disoluciones acuosas de:

- 1.- Carbonato-Bicarbonato sódico de pH=8,3.
- 2.- Citrato-Acido Clorhídrico de pH=3,0.
- 3.- Cloruro sódico, conteniendo NaCl a una concentración de 8,50 gr/l.
- 4.- Agua destilada y desionizada de >10M

En todos los casos los reactivos eran de calidad R.A., en orden a eliminar posibles interferencias, aún cuando no es excesivamente crítico.

La investigación contempla tiempos variables de inmersión que cubren un período hasta de 250 días (aprox. ocho meses y medio), tiempo máximo de una campaña.

Después del acondicionamiento de las probetas en estos ambientes se les ha medido la variación dimensional empleando para ello el procedimiento que es habitual en los materiales laminados. El procedimiento, como es conocido, consiste en marcar mediante cuatro

puntos los vértices de un cuadrado medidos con la precisión de 10 .

Como es usual en este tipo de ensayo, los resultados de la variación dimensional los hemos reflejado en forma de porcentaje de variación respecto al valor inicial, antes del acondicionamiento por inmersión en los diferentes agresivos químicos, hallando el valor medio en ambas direcciones.

Cada resultado reflejado es representativo del valor medio obtenido en las determinaciones de 5 probetas, encontrándose, en todos los casos, la repetitividad y reproductibilidad por encima de 2%.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se resumen los resultados encontrados para la variación porcentual dimensional de las resinas investigadas sometidas, por inmersión, a la acción de agua destilada y desionizada de >10M durante períodos de tiempo variables que se indican.

Análogamente en la tabla 2 se recoge el porcentaje de variación dimensional de las resinas estudiadas sometidas, por inmersión, a la acción de la disolución acuosa de NaCl, durante los períodos de tiempo variables que se citan.

En la tabla 3 se recoge asimismo la variación dimensional media en las resinas reforzadas investigadas sometidas, por inmersión, a la acción de la disolución acuosa ácida de pH=3,0 durante los períodos de tiempo que se indican en la propia tabla 3.

En la tabla 4, se refleja de modo análogo, el porcentaje de variación dimensional de las resinas estudiadas sumergidas en una disolución básica con un pH=8,30 durante los períodos variables de tiempo que se citan.

De la observación de los valores puede deducirse que todas las resinas investigadas resisten bien los agresivos químicos objeto de ensayo, como lo evidencia el hecho de que en todos los casos las variaciones dimensionales han resultado ser inferiores al 1,0%, resultado que se encuentra en concordancia con las referencias bibliográficas.<sup>(13)</sup>

En segundo lugar deseáramos destacar el hecho de que no hemos encontrado una ley que permitiese, en general, predecir la cuantía de la variación dimensional producida por un determinado agresivo químico de un modo sencillo. Es decir, si bien en todos los casos se produce un hinchamiento del estratificado reforzado, la cuantía del mismo aparece como específica de cada uno de los laminados investigados.

Analizando de forma cualitativa la cuantía del hinchamiento se observa que exceptuando un caso (resina poliéster isoftálica en diso-

lución acuosa y en disolución acuosa de NaCl) en todos los demás parece que la variación dimensional se produjese por el agua presente en la disolución y por la propia "agresividad" del ácido, base o sal presente en la disolución, como dos contribuciones. A esta conclusión hemos llegado observando, para cada resina, cuándo comienza a detectarse la variación dimensional y el incremento temporal de la misma, frente a los resultados que se obtienen por la inmersión en agua destilada-desionizada (que se refleja en la tabla 1). Esto bien pudiera estar relacionado con una reacción hidrolítica de la resina.

También merece destacarse la pequeña variación dimensional que ocurre a largos períodos de tiempo, como puede constatarse en los 70 días comprendidos entre 180 y 250 días de inmersión. A la vista de los resultados parecería lógico pensar en una forma de estabilización dimensional que el propio material adquiere durante su período de acondicionamiento.

En cuanto a la bondad de las resinas investigadas frente a los diferentes agresivos químicos debemos hacer resaltar el excelente comportamiento de las resinas epoxi-acrítica y bisfenólica frente a todos los medios utilizados, lo cual se encuentra, como hemos mencionado, en perfecta concordancia con otros autores.<sup>(11, 13, 17)</sup>

Por el contrario debemos anotar que las variaciones dimensionales más elevadas corresponden a las resinas acondicionadas en medio básico. Más concretamente las resinas poliéster ortoftálica en isoftálica en medio básico y la resina fenólica en medio tanto ácido como básico, demuestran una mayor variación dimensional que el resto de las resinas investigadas, las cuales se mantienen dentro de límites excelentes que las califican como materiales perfectamente válidos para su utilización en la fabricación de piezas, conducciones, depósitos o embalajes rígidos que deban permanecer (o contener) durante prolongados períodos de tiempo en contacto con disoluciones de estos productos químicos agresivos.

Si conjugamos estos resultados con los que demostramos en trabajos precedentes acerca de la estabilidad térmica y frente a cambios bruscos de temperatura<sup>(12, 14)</sup> tendremos descritos unos excelentes materiales de bajo costo para multitud de fabricaciones, que mantienen inalteradas sus propiedades dimensionales y mecánicas en un amplio campo de condicionamientos.

## CONCLUSIONES

Durante los últimos años hemos asistido a una creciente sustitución de los materiales clásicos, acero, aluminio, aleaciones no férricas, madera, etc., por materiales plásticos, reforzados o no, como

consecuencia de unas excelentes prestaciones mecánicas unidas a un bajo costo, una elevada durabilidad y una gran libertad de diseño.

Entre las familias de materiales plásticos termoendurecibles más ampliamente utilizados y desarrolladas merece destacarse las de las resinas epoxídicas y epoxi-acríticas, las resinas fenólicas y las de los poliésteres insaturados por sus excelentes características mecánicas y dimensionales y su bajo costo.

En el presente trabajo se ha tratado de evaluar la aplicabilidad de los termoendurecibles anteriormente citados en el campo de la contención de materiales (recipientes, depósitos, embalaje rígido etc.) y sistemas de circulación o conductos, bajo el punto de vista de la resistencia a los agresivos químicos, midiendo la variación dimensional producida por los mismos, complementando así otros aspectos, de los cuales nos encargamos en trabajos anteriores.<sup>(12, 14)</sup>

La conclusión general que puede extraerse del estudio es que todas las resinas investigadas resisten bien los agresivos químicos objeto de ensayo, como lo evidencia el hecho de que la variación dimensional fue inferior al 1%, pudiendo asimismo constatar que las resinas investigadas resisten los agresivos objetos de estudio hasta 45 días con un hinchamiento inferior al 0,1%.

Particularizando más, puede mencionarse que no hemos encontrado una ley general que permita predecir la cuantía de la variación dimensional producida por un determinado agresivo pareciendo que el hinchamiento producido sobre el estratificado es específico de cada uno de los laminados investigados. Bajo el punto de vista cuantitativo, exceptuando quizá el caso de la resina poliéster isoftálica en disolución acuosa ácida y en disolución acuosa NaCl, parece que la variación dimensional se produciría como consecuencia de dos contribuciones, una la del agua presente en la disolución y otra por la propia agresividad del agresivo químico. Esto puede estar relacionado probablemente con una reacción hidrolítica de la resina.

El comportamiento temporal de las resinas frente a los agresivos químicos parece indicar una estabilización dimensional temporal que el propio material adquiere una vez que ha pasado cierto tiempo en contacto con el agresivo (en nuestro caso se evidencia claramente a partir del tercer mes de acondicionamiento).

En cuanto a la ya anotada bondad de las resinas investigadas frente a los agresivos químicos, merece destacarse el excelente comportamiento de las resinas epoxi-acrítica y bisfenólica, siendo las variaciones dimensionales más elevadas las correspondientes a las resinas en medios básicos y concretamente las resinas poliéster ortoftálica, así como la resina fenólica en medio tanto ácido como básico.

No obstante, los resultados obtenidos en cuanto a resistencia a los agresivos químicos conjuntando con los resultados reflejados en trabajos precedentes sobre estabilidad térmica y frente a cambios

bruscos de temperatura, nos permiten calificar favorablemente estos materiales para su utilización en la fabricación de piezas, conducciones, depósitos o embalajes rígidos que deben permanecer en contacto con disoluciones químicas agresivas durante prolongados espacios de tiempo.

## BIBLIOGRAFIA

1.- COREY, E. R.: Development of Markets for New Materials. Cambridge Mass. Harvard University Graduate School of Business Administration, 1959.

2.- HAYLIN, M.: Chemical and Engineering News, 1 February 1971.

3.- HOOBKAMP, O. A.: Kunststoffe, 60, 1091, December 1970.

4.- PETERSEN, C. R.; DALUUGE, M.: Ashland Chem. Co. "What Furniture Manufacturers Should Know About Unsaturated Polyesters" SPE Journal Vol. 26. Nov. 1980.

5.- HUNTINGTON, R. L.: cons. Van Buren, O. Personal Communication.

6.- MALINSON, J. H.: Chemical Plant Design with reinforced Plastic. Mc. Graw Hill (1969).

7.- MOHR, J. G.: Ed. Oleesky, S. S. et al SPI. Handbook of Technology and Engineering of Reinforced Plastic. Van Nostrand Reinhold Publ. 2ª Ed. Chap. II. 1 (1973).

8.- SPE Journal, Vol 26. Entire Issue devoted to "Plastic in Furniture" Nov. 1970.

9.- SPE National Technical Conference "Plastic in Furniture" St. Louis, 10, Nov. 1970.

10.- MOHR, J. G.: Ed. Oleesky, S. S. et al *Ibíd*, pág. 246 y Chap VIII.

11.- "Atlas" Resins. Technical Publ. Atlas Chemical Co. Wilmington. Delaware.

12.- VALEA, A.; GONZALEZ, M.L.; ESCAURIAZA, J.A.: "Variación de las propiedades Mecánicas y Dimensionales en las resinas Poliéster por la acción del agua en ebullición". Pendiente de publicación.

13.- MOHR, J. G.: Ed. Oleesky, S. S. et al *Ibíd* pág. 292.

14.- VALEA, A.; ESCAURIAZA, J. A.; GONZALEZ, M. L.: "Estudio del comportamiento de materiales poliésteres reforzados frente a las bajas temperaturas". Trabajo privado no publicado.

15.- MODIGLIANI, L.: SPI 25th RP/C Proceedings, 1970, section 8-L.

16.- Modern Plastics Encyclopedia, 1970-71.



17.- MOHR, J.G.: Ed. Oleesky, S. S. et al. Ibíd pág. 291, 292. Chap. V. 5. (Casting, Potting and Encapsulation).

18.- SCHEINER, L. L.: "Plastics Processing in Furniture" Plastic Technology. Sept. 1970.

19.- Hardener for Epoxy Systems-Ciba Tech. Service Notes TSN-99 y TSN-94.

TABLA 1.- % Variación dimensional provocada por la acción de agua destilada-desionizada (por 10M ) durante el tiempo que se cita sobre las resinas:

Tiempo de acondicionamiento (días)	Tereftálica	Bisfenólica	Isoftálica	Ortoftálica	Epoxy-Acrilica	Epoxidica Modific.	Fenólica
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	0,00	0,00	0,00	-0,10	-0,10	-0,10	0,00
45	-0,10	0,00	-0,10	-0,10	-0,10	-0,15	-0,10
60	-0,10	-0,10	-0,20	-0,20	-0,10	-0,20	-0,15
90	-0,15	-0,10	-0,25	-0,30	-0,15	-0,25	-0,20
180	-0,25	-0,15	-0,35	-0,45	-0,15	-0,35	-0,30
250	-0,25	-0,20	-0,35	-0,45	-0,15	-0,35	-0,30

TABLA 2.- % Variación dimensional producida por la acción de la disolución acuosa de NaCl durante el tiempo que se cita sobre las resinas:

Tiempo de acondicionamiento (días)	Tereftálica	Bisfenólica	Isoftálica	Ortoftálica	Epoxy-Acrilica	Epoxidica Modific.	Fenólica
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	0,00	0,00	0,00	-0,10	-0,10	-0,10	0,00
45	-0,10	0,00	-0,10	-0,20	-0,10	-0,10	-0,15
60	-0,15	-0,10	-0,10	-0,25	-0,10	-0,20	-0,20
90	-0,20	-0,10	-0,20	-0,30	-0,10	-0,25	-0,30
180	-0,25	-0,15	-0,25	-0,40	-0,10	-0,35	-0,40
250	-0,25	-0,20	-0,25	-0,45	-0,15	-0,35	-0,40

TABLA 3.- % Variación dimensional producida por la acción de una disolución ácida (pH = 3'0) durante el tiempo que se cita sobre las resinas:

Tiempo de acondicionamiento (días)	Tereftálica	Bisfenólica	Isoftálica	Ortoftálica	Epoxy-Acrilica	Epoxidica Modific.	Fenólica
0	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
10	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
20	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
30	0'00	0'00	0'00	-0'10	-0'10	0'00	0'00
45	-0'10	-0'10	-0'10	-0'20	-0'10	-0'10	-0'20
60	-0'15	-0'10	-0'20	-0'35	-0'15	-0'20	-0'40
90	-0'20	-0'15	-0'20	-0'45	-0'15	-0'30	-0'55
180	-0'25	-0'15	-0'25	-0'50	-0'15	-0'35	-0'70
250	-0'30	-0'20	-0'25	-0'60	-0'20	-0'40	-0'80

TABLA 4.- % Variación dimensional producida por la acción de disolución acuosa básica (pH = 8'30) durante el tiempo que se cita sobre las resinas:

Tiempo de acondicionamiento (días)	Tereftálica	Bisfenólica	Isoftálica	Ortoftálica	Epoxy-Acrilica	Epoxidica Modific.	Fenólica
0	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
10	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
20	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
30	-0'10	0'00	-0'15	-0'15	-0'10	-0'10	-0'15
45	-0'20	-0'15	-0'35	-0'45	-0'15	-0'20	-0'45
60	-0'30	-0'25	-0'50	-0'75	-0'20	-0'30	-0'65
90	-0'40	-0'30	-0'60	-0'85	-0'25	-0'45	-0'75
180	-0'55	-0'35	-0'70	-0'90	-0'30	-0'55	-0'90
250	-0'60	-0'35	-0'70	-0'90	-0'35	-0'60	-0'90