

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



**ESTUDIO DEL CURADO DE RESINAS
LIGNONOVOLACAS:
PROPIEDADES TERMO-DINÁMICAS DE LOS
PRODUCTOS CURADOS**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR**

Juan Manuel Pérez Rodríguez

Bajo la dirección de los Doctores:

Francisco Rodríguez Somolinos
M^a Virginia Alonso Rubio

Madrid, 2005

ISBN: 84-669-2843-X

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



ESTUDIO DEL CURADO DE RESINAS LIGNO-
NOVOLACAS. PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS DE
LOS PRODUCTOS CURADOS.

MEMORIA
que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta

JUAN MANUEL PÉREZ RODRÍGUEZ

Madrid, 2005

D. Francisco Rodríguez Somolinos y D^a. María Virginia Alonso Rubio, Catedrático de Universidad y Profesora Ayudante respectivamente del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid,

CERTIFICAN: que el presente Trabajo de Investigación titulado “Estudio del curado de resinas ligno-novolacas. Propiedades termo-mecánicas de los productos curados” constituye la memoria que presenta Juan Manuel Pérez Rodríguez, y que ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química bajo su dirección.

Para que conste a todos los efectos oportunos, se firma la presente en Madrid, a 9 de Mayo de 2005.

Francisco Rodríguez Somolinos

M^a Virginia Alonso Rubio

Interesado: Juan Manuel Pérez Rodríguez

El presente Trabajo de Investigación ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Francisco Rodríguez Somolinos y de la Profesora Ayudante Dra. D^a. M^a Virginia Alonso Rubio a quienes quiero agradece tanto su enseñanza como su apoyo y estímulo constante.

Agradecimientos

Me gustaría comenzar estas líneas agradeciendo a mis directores, D^a. Virginia Alonso y D. Francisco Rodríguez, la oportunidad que se me ha brindado para realizar esta tesis, que me ha permitido completar mi formación. He formado parte de un grupo de investigación, en el que se integran asimismo los profesores D^a. Mercedes Oliet y D. Julián García, a quienes desde aquí quiero expresar mi gratitud.

La investigación desarrollada se ha enmarcado dentro del proyecto PPQ2001-1999, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia, de ahí mi agradecimiento al mismo.

También quiero expresar mi gratitud a Bakelite Ibérica, S.A., en especial a D. José María Echeverría, a D^a Pilar Pedrosa y a D. Gonzalo Astarloa por su incondicional colaboración y ayuda, y a BASF Curtex empresa que, a través de D^a Ana Barcala y D. Juan Muro, nos ha prestado todo su apoyo.

Una parte del trabajo experimental de esta investigación no habría concluido de manera satisfactoria si no llega a ser por la colaboración de D^a. Nerea Cuadra y D^a. Elena Llorente, a quienes quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

Tampoco quisiera olvidarme de todos los que de una manera u otra me han ayudado. Por ello mi más sincero agradecimiento a todos mis compañeros de laboratorio con los que tanto tiempo he compartido, a saber: Adela, José Luis, Rubén, Sergio, Ana, Luismi, Cristina, Juan Carlos, Rafis, Antonio, Santiago, y todos aquellos que leyendo esto no se vean reflejados.

Mi familia se merece algo más que unas líneas, pero como no hay otra manera de demostrar cuanto han hecho por mí desde siempre, me acojo a la fórmula estipulada aquí y les doy mi agradecimiento más profundo.

No quiero cerrar esta página sin nombrar a la gente que me ha ayudado tanto, ya que no es de recibo el citar a quien no se lo merece como no citar a quien ha estado desde el primer momento a mi lado. Por ello, no quiero acabar sin dar las gracias a toda la gente del norte, del grupo de investigación del profesor Mondragón, que tanto me enseñaron sobre el complejo mundo de los polímeros durante mi corta estancia con ellos, y que me acogieron como uno más, en especial a Álvaro y a Cristina.

Por último, querría agradecer el apoyo incondicional de todos mis amigos, que siempre han estado ahí cuando los he necesitado.

A mi familia

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1. Objetivos..... | 6 |
| 1.2. Resumen..... | 7 |
| 2. RESINAS LIGNO-FENÓLICAS TIPO NOVOLACA..... | 10 |
| 2.1. Resinas novolacas convencionales..... | 12 |
| 2.1.1. Materias primas..... | 15 |
| 2.1.1.1. Fenol..... | 15 |
| 2.1.1.2. Formaldehído..... | 18 |
| 2.1.1.3. Ácido oxálico..... | 20 |
| 2.1.1.4. Hexametilentetramina (HMTA)..... | 20 |
| 2.1.2. Formulación..... | 22 |
| 2.1.3. Aplicaciones..... | 24 |
| 2.1.3.1. Fieltros textiles (“ <i>Textile Felts</i> ”)..... | 27 |
| 2.1.3.2. Otras aplicaciones..... | 31 |
| 2.2. Lignina..... | 34 |
| 2.2.1. Tipos y características..... | 38 |
| 2.2.2. Lignosulfonatos..... | 40 |
| 2.2.3. Posibilidades de aprovechamiento..... | 46 |
| 2.2.3.1. Copolímero de resinas fenólicas..... | 47 |
| 2.2.3.2. Otras aplicaciones..... | 48 |
| 2.2.4. Selección de la lignina más adecuada como copolímero de resinas ligno-fenol-formaldehído..... | 51 |
| 2.2.5. Modificación estructural..... | 54 |
| 2.2.5.1. Hidroximetilación..... | 55 |

| | | | |
|------|----------|---|------------|
| | 2.2.5.2. | Fenolación..... | 57 |
| | 2.2.5.3. | Desmetilación..... | 59 |
| | 2.2.5.4. | Fraccionamiento..... | 59 |
| | 2.2.5.5. | Selección..... | 61 |
| 2.3. | | Formulación de resinas ligno-novolacas..... | 62 |
| 2.4. | | Curado de novolacas en general..... | 66 |
| | 2.4.1. | Reacciones..... | 67 |
| | 2.4.1.1. | Novolacas..... | 68 |
| | 2.4.1.2. | Ligno-novolacas..... | 76 |
| | 2.4.2. | Análisis térmico del proceso..... | 76 |
| | 2.4.3. | Cinética del proceso..... | 81 |
| | 2.4.3.1. | Método isoterma | 81 |
| | 2.4.3.2. | Métodos dinámicos | 82 |
| 2.5. | | Diagramas de Transformación-Tiempo-Temperatura (TTT) de las novolacas..... | 95 |
| | 2.5.1. | Descripción del proceso..... | 95 |
| | 2.5.2. | Gelificación..... | 98 |
| | 2.5.3. | Vitrificación..... | 106 |
| | 2.5.4. | Otros parámetros..... | 116 |
| | 2.5.5. | Correspondencia T_g - α . Ecuación de DiBenedetto..... | 117 |
| 2.6. | | Curvas Máster de las novolacas..... | 119 |
| | 2.6.1. | Descripción del proceso..... | 120 |
| | 2.6.2. | Principio de superposición de temperatura-tiempo..... | 127 |
| | 2.6.3. | Ecuación de Williams-Landel-Ferry..... | 128 |
| | 2.6.4. | Ecuación de Arrhenius..... | 131 |
| | 2.6.5. | Diagrama de Cole-Cole modificado..... | 131 |
| | 2.6.6. | El nomograma de frecuencia reducida..... | 134 |
| 2.7. | | Degradación térmica de las novolacas..... | 136 |
| | 2.7.1. | Descripción del proceso..... | 136 |
| | 2.7.2. | Mecanismos de la pirólisis..... | 138 |
| | 2.7.3. | Cinética de la pirólisis..... | 146 |
| 3. | | CURADO DE NOVOLACAS. RESULTADOS EXPERIMENTALES..... | 150 |
| 3.1. | | Formulación de ligno-novolacas..... | 152 |
| | 3.1.1. | Planteamiento experimental..... | 152 |
| | 3.1.2. | Instalación experimental..... | 153 |
| | 3.1.3. | Procedimiento operativo..... | 156 |
| | 3.1.3.1. | Hidroximetilación..... | 156 |
| | 3.1.3.2. | Síntesis de resinas ligno-novolacas..... | 157 |
| | 3.1.4. | Técnicas analíticas..... | 158 |
| | 3.1.4.1. | Determinación de formaldehído libre..... | 159 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 3.1.4.2. | Determinación de fenol libre..... | 160 |
| 3.1.4.3. | Punto de gota y de reblandecimiento..... | 161 |
| 3.1.4.4. | Determinación del contenido de agua libre..... | 162 |
| 3.1.4.5. | Longitud de colada..... | 163 |
| 3.1.4.6. | Estructura molecular..... | 163 |
| 3.1.5. | Reactivos empleados..... | 168 |
| 3.1.6. | Caracterización de ligno-novolacas (LN) y lignosulfonatos (LS)..... | 169 |
| 3.1.6.1. | Formaldehído libre (LN y LS)..... | 170 |
| 3.1.6.2. | Fenol libre (LN)..... | 170 |
| 3.1.6.3. | Punto de gota y de reblandecimiento (LN)..... | 172 |
| 3.1.6.4. | Contenido de agua libre (LN)..... | 172 |
| 3.1.6.5. | Longitud de colada (LN)..... | 173 |
| 3.1.6.6. | Estructura molecular (LN y LS)..... | 174 |
| 3.2. | Cinética del Curado de ligno-novolacas por DSC | 181 |
| 3.2.1. | Planteamiento de la experimentación..... | 182 |
| 3.2.2. | Procedimiento operativo y técnicas analíticas..... | 183 |
| 3.2.2.1. | Calorimetría de barrido diferencial (DSC)..... | 184 |
| 3.2.2.2. | Análisis termomecánico (TMA)..... | 186 |
| 3.2.3. | Resultados experimentales..... | 189 |
| 3.2.3.1. | Métodos dinámicos..... | 194 |
| 3.2.3.2. | Comprobación del principio de isoconversión..... | 204 |
| 3.2.3.3. | Modelos de isoconversión..... | 207 |
| 3.2.4. | Discusión de resultados..... | 214 |
| 3.3. | Diagramas de Transformación-Tiempo-Temperatura por DSC- TMA | 217 |
| 3.3.1. | Planteamiento de la experimentación..... | 217 |
| 3.3.2. | Procedimiento operativo y técnica analítica..... | 219 |
| 3.3.3. | Gelificación..... | 220 |
| 3.3.4. | Vitrificación..... | 222 |
| 3.3.5. | Determinación de T_{gel} | 225 |
| 3.3.6. | Determinación de T_{go} y $T_{g\infty}$ | 226 |
| 3.3.7. | Elaboración e interpretación del diagrama TTT..... | 227 |
| 3.4. | Propiedades mecánicas de las novolacas curadas. Curvas máster | 233 |
| 3.4.1. | Planteamiento de la experimentación..... | 233 |
| 3.4.2. | Procedimiento operativo y técnica analítica..... | 234 |
| 3.4.3. | Resultados experimentales..... | 237 |
| 3.4.3.1. | Diagramas de Cole-Cole modificados..... | 246 |
| 3.4.3.2. | Elaboración e interpretación de las curvas máster..... | 249 |
| 3.4.3.3. | Elaboración e interpretación de los nomogramas de frecuencia reducida..... | 254 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3.5. | Degradación térmica de las novolacas curadas..... | 258 |
| 3.5.1. | Planteamiento de la experimentación..... | 258 |
| 3.5.2. | Procedimiento operativo y técnica analítica..... | 258 |
| 3.5.3. | Estabilidad térmica de resinas ligno-fenol- formaldehído..... | 264 |
| 3.5.4. | Cinética de la degradación térmica de resinas novolacas y ligno-novolacas..... | 269 |
| 3.5.4.1. | Modelo de Borchardt-Daniels..... | 270 |
| 3.5.4.2. | Modelo de Coats-Redfern..... | 272 |
| 3.5.4.3. | Modelo de Van Krevelen..... | 277 |
| 3.5.4.4. | Modelo de Ozawa..... | 282 |
| 3.5.4.5. | Modelo de Kissinger..... | 283 |
| 3.5.4.6. | Discusión de resultados..... | 284 |
| 4. | CONCLUSIONES..... | 287 |
| 5. | NOMENCLATURA..... | 294 |
| 6. | BIBLIOGRAFÍA..... | 301 |
| | ANEXO I..... | 328 |

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Las resinas fenol-formaldehído constituyen un tipo de polímero sintético termoestable con una amplia variedad de aplicaciones. Estas aplicaciones van desde la fabricación de filtros textiles para la industria del automóvil, pasando por su empleo como adhesivos en los tableros aglomerados y contrachapados, hasta los compuestos de moldeo. Las resinas fenólicas se presentan en estado líquido o sólido, dependiendo de la vía de síntesis empleada y de la aplicación a la que vayan destinadas. Según los últimos datos publicados el consumo mundial de resinas fenólicas alcanzó en 2001 los 2,9 millones de toneladas métricas (Greiner, 2002).

Las resinas sintetizadas en medio básico, denominadas “resoles”, poseen una relación molar fenol/formaldehído inferior a la unidad y pueden ser comercializadas en estado líquido o sólido. Las resinas “novolacas” son sintetizadas en medio ácido y con una relación molar fenol/formaldehído superior a la unidad. Estas resinas se presentan únicamente en estado sólido y necesitan la adición de un agente endurecedor para llevar a cabo su curado. La reacción de curado es muy importante pues define las propiedades finales que tendrá el polímero sintetizado. Por tanto, si se quiere sintetizar este polímero

para una aplicación dada resulta fundamental el conocimiento de los parámetros cinéticos del proceso que se desarrolla durante su curado.

La fabricación del prepolímero de la resina representa un coste muy importante, pues sus materias primas son derivados del petróleo, por lo que su precio está sujeto a la cotización del crudo. La producción de resinas de fenol-formaldehído supone un 30 % del consumo mundial de fenol, que se cifra en 8,25 millones de toneladas métricas en el año 2004 (Graff, 2005). Por ello surge la necesidad de buscar nuevas materias primas alternativas que pueden sustituir al fenol.

Existen cerca de cuarenta compañías productoras de fenol a nivel mundial, entre las que destacan Shell, Mobile y Enichem. Estas empresas poseen alrededor de cien plantas productoras de fenol, cuyas capacidades de producción varían entre 16.000 y 200.000 Tm/año. Tras el fuerte aumento que ha experimentado la demanda de fenol en 1999 y la mayor parte del año 2000, el mercado ha sufrido una fuerte recesión en los siguientes años, llegándose a interrumpir la producción de fenol en numerosas plantas. En los Estados Unidos, el consumo de fenol disminuyó en un 8,4 % entre 2000 y 2001. Pero la tendencia ha cambiado, se espera que en los próximos cinco años haya un aumento de la demanda de entre un 4 y un 6 % anual (Graff, 2005). En el caso del mercado español, el único fabricante de fenol es Ertisa (Grupo Cepsa), cuya producción actual es de 350.000 Tm/año. Esta cifra que duplica su producción de hace unos pocos años, ha podido satisfacer las necesidades de la fábrica de policarbonatos de General Electric sita en Cartagena. Con esto se deduce que la producción de fenol está bastante comprometida, lo que se traduce en una fuerte tasa de importación y en una clara tendencia al alza del precio de este producto.

En este sentido, una posible solución al problema que supone el coste de las resinas fenólicas es la sustitución parcial del fenol por un compuesto que tenga una estructura molecular similar y que no provoque un cambio significativo en las propiedades finales del producto. Por esta vía, la lignina es un material muy adecuado al efecto debido a la similitud estructural existente entre este polímero natural y las resinas fenólicas (Forss y Fuhrmann, 1979; Northey, 1992). Por otro lado, la lignina es el

principal subproducto de los procesos de obtención de pastas celulósicas químicas y representa una materia prima relativamente abundante y barata.

El desarrollo de una nueva aplicación para la lignina diversificaría su mercado y rebajaría sus costes de producción al revalorizarse como subproducto principal. Resumiendo, se podría dar un doble beneficio: por una parte, de índole económico y, por otra, de carácter logístico, de disponibilidad.

La elección del tipo de lignina se ha basado en su precio y disponibilidad. Teniendo en cuenta que de los procesos en los que se obtiene lignina los organosolv no acaban de implantarse y que el Kraft emplea este subproducto como combustible en la caldera de recuperación de los reactivos, los lignosulfonatos serían los únicos disponibles en grandes cantidades y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de incorporarlos parcialmente como sustitutos del fenol en la síntesis de las resinas fenol-formaldehído.

Las resinas novolacas se sintetizan en dos etapas, una primera, en la que se forma el prepolímero, y una segunda, que compete al curado de la resina final. Esta última reacción es la que determina cómo será la resina, es decir, qué propiedades tendrá durante su aplicación. Por ello se ha considerado más interesante abordar el estudio de esta última etapa, por otra parte, menos conocida.

El estudio en su conjunto comprende tres tipos de resinas, una novolaca con incorporación de lignosulfonato amónico de coníferas modificado por hidroximetilación, una novolaca con incorporación del lignosulfonato tal cual, sin modificar, y una comercial o de referencia, que no lleva proporción alguna de lignosulfonato. Además se prepararon dos muestras por resina ensayada, con el 9 y con el 15 % en peso de hexametilentetramina (HMTA), el agente endurecedor necesario para que el prepolímero cure.

La investigación del curado de las resinas novolacas comienza por la determinación por DSC de sus parámetros cinéticos, energía de activación y factor pre-exponencial. Esta parte ha implicado el empleo, con mejores o peores resultados, de

bastantes modelos cinéticos al efecto, lo que ha dado lugar a una discusión muy enriquecedora. Aun así, la información obtenida en este caso se limita a la cinética de la reacción de curado de las resinas, es decir, no explica qué fenómenos experimenta el material durante este proceso, cuestión que sí se aborda en la siguiente parte de la investigación.

Se trata en esta ocasión de conocer los estados por los que pasa la resina durante su curado. Para ello, se ha recurrido a la determinación de los diagramas de Transformación-Tiempo-Temperatura de cada resina objeto de curado, cuya elaboración requiere previamente conocer la evolución del grado de conversión de la resina con el tiempo, aspecto que se establece en el estudio cinético. Estos diagramas, como su nombre indica, definen el estado de la resina (gelificación y vitrificación, fundamentalmente) en función del grado de curado, del tiempo y de la temperatura de operación.

Una vez se dispone de un mayor conocimiento del proceso de curado de las resinas, el siguiente paso consiste en establecer su comportamiento viscoelástico a través de la aplicación del análisis dinámico-mecánico (DMA). Esta técnica informa sobre los módulos de almacenamiento y de pérdidas de las resinas ya curadas, lo que es importante para entender la evolución de su posible comportamiento con el tiempo y la temperatura durante su aplicación final.

La parte experimental finaliza con el estudio de la estabilidad térmica de las resinas por análisis termogravimétrico (TGA). Su pirólisis, cuya cinética también se ha establecido, permite conocer hasta que punto una resina soporta unas determinadas temperaturas sin degradarse significativamente.

Como conclusión de esta investigación se puede apuntar que la resina comercial es mejor, en todos los aspectos, que las ligno-novolacas. Esta afirmación se podría haber aventurado sin necesidad de llevar a cabo una experimentación. En este trabajo se pretende abaratar un bien de consumo sin que ello afecte excesivamente a su calidad. En este sentido, la ligno-novolaca dopada con lignosulfonato sin modificar, pero con un 15% de HMTA, es la resina que más se acerca al comportamiento del material de

referencia, cuya concentración de HMTA, eso sí, es del 9 %. Esta ligno-novolaca presenta una buena cinética de curado, pareja a la de la resina comercial y un tiempo de gelificación también muy similar al del polímero de referencia. Por otra parte, su comportamiento viscoelástico es el más próximo al de la resina comercial. Por todo ello, a falta del obligado estudio de costes, se puede afirmar que este tipo de novolaca, con una cierta proporción de HMTA, sí puede ser objeto, desde un punto de vista técnico, de una aplicación aceptable, la cual, obviamente, implica su curado simultáneo.

1.1. OBJETIVOS

En este trabajo se han formulado varias resinas novolacas con incorporación de lignosulfonato amónico de coníferas, modificado por hidroximetilación o no, en sustitución parcial de fenol. Las ligno-novolacas deben cumplir las especificaciones que impone su empleo como componente de los fieltros textiles que llevan los automóviles, quizás la principal aplicación de este tipo de resinas fenólicas.

Una vez obtenidas estas resinas, se aborda el estudio de su cinética de la reacción de curado comparando los resultados con los alcanzados con una resina novolaca comercial, la de referencia. Esta parte del estudio se ha llevado a cabo mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC). El conocimiento de los parámetros cinéticos permite elaborar los diagramas de Transformación-Tiempo-Temperatura (TTT). Esos diagramas, que completan el estudio del curado de las resinas, informan sobre los fenómenos implicados en el proceso de curado, como son la gelificación y la vitrificación. El conocimiento del estado que alcanza la resina durante su curado es fundamental para prever la bondad de su aplicación.

Tras el conocimiento del proceso de curado de las resinas, se procede a la caracterización del comportamiento viscoelástico de estos polímeros ya curados en condiciones semejantes a las que se emplean industrialmente. La aplicación de fieltros textiles no requiere que las resinas sean especialmente rígidas o elásticas, si bien, si se dispone de información acerca de su comportamiento al estar sometida a una fuerza con una frecuencia y a una cierta temperatura, se podrá determinar qué aditivos y cargas

serán necesarios para preparar su formulación final. El estudio de su comportamiento viscoelástico se ha realizado mediante análisis dinámico-mecánico (DMA), que proporciona los módulos de almacenamiento y de pérdidas de las resinas para la frecuencia con que se aplica una fuerza al material y para una temperatura dada. A partir de estos datos ya se pueden elaborar los diagramas de Cole-Cole modificados, que informan si se puede aplicar el factor de desplazamiento vertical para construir la curva máster, la cual, a su vez, relaciona el valor de los módulos con el tiempo. El último paso del estudio de la viscoelasticidad de las resinas consiste en la elaboración del llamado nomograma de frecuencia reducida, que permite conocer el valor del módulo de almacenamiento en cualquier condición de frecuencia y temperatura.

Con objeto de completar el estudio del comportamiento de la resina, pero desde el punto de vista de su resistencia a la temperatura, se ha procedido a determinar su estabilidad térmica mediante un proceso de pirólisis. Al igual que con el curado, en esta parte se han obtenido los parámetros cinéticos de dicho proceso, que permiten conocer cómo evolucionan las resinas cuando son sometidas a procesos de calentamiento. A tal efecto se ha empleado la técnica de análisis termogravimétrico (TGA), que es la más adecuada para medir cambios de peso en función de la temperatura aplicada. La importancia de la degradación térmica de estas resinas radica en que, aun no siendo empleadas para soportar temperaturas muy elevadas, conviene que no experimenten cambios significativos hasta una cierta temperatura.

1.2. RESUMEN

La sustitución parcial del fenol en las resinas fenólicas es una de las posibles vías para soslayar la repercusión de su coste sobre el precio final del producto. La lignina es un compuesto cuya estructura química es muy similar a la de las resinas fenólicas, lo que en principio ofrece buenas expectativas como sustituto del fenol. En un trabajo anterior se confirmaron estas expectativas (Alonso, 2002), si bien su alcance se limitó a la etapa de síntesis. Es decir, se obtuvo una ligno-resina tipo resol con unas especificaciones de calidad aceptables, en línea con las de una resina comercial.

En esta ocasión, se ha comprobado este mismo hecho, pero con una ligno-resina novolaca. Además, se ha ampliado el estudio de su viabilidad a la fase de su curado, que es la que a la postre determina si una resina es apta o no para una aplicación dada. El curado de la ligno-resina constituye, por tanto, el eje en torno al cual gira este trabajo. El derivado lignínico ensayado, un lignosulfonato amónico de coníferas, se ha seleccionado atendiendo al trabajo anterior. La aplicación prevista para la resina, que demanda una serie de especificaciones, es como constituyente de los fieltros textiles que se emplean en los automóviles. Todo estudio del curado se ha referido a una resina patrón, comercial.

La parte experimental, obviamente, comienza con la síntesis y caracterización de las resinas que luego van a ser objeto de curado. Se trata de dos ligno-resinas, según el lignosulfonato se incorpore a la mezcla tal cual o modificado por hidroximetilación. Además, se probaron en ambos casos dos proporciones de agente de curado (HMTA), el 9 y el 15 % en peso. En total, se han ensayado cuatro resinas ligno-novolacas y dos comerciales, tantas como proporciones de HMTA empleadas.

Una vez se dispone de las resinas, se pasa al estudio de su curado. La primera parte del mismo se centra en la determinación de la cinética de esta reacción por calorimetría de barrido diferencial (DSC). Los datos obtenidos se ajustan a diferentes modelos cinéticos, isotermos, dinámicos y de isoconversión. La aplicación de dichos modelos ha permitido establecer los parámetros de las cinéticas del curado de las distintas resinas ensayadas.

Concluida esta parte, se procede a desarrollar la experimentación conducente a la elaboración de los diagramas TTT (Transformación-Tiempo-Temperatura) del curado de todas las resinas sintetizadas. Para ello, se necesitan los datos cinéticos previamente determinados, así como el tiempo que tarda cada resina en alcanzar su gelificación, aspecto que se establece por TMA (Análisis Termo-Mecánico). Los ensayos por TMA permiten conocer, asimismo, si durante el curado de las resinas se cumple, como es el caso, el fenómeno de isoconversión. Como quiera que este paso es previo a la posible aplicación de los modelos cinéticos de isoconversión, esta parte también se llevó a cabo con ocasión del estudio cinético de las resinas.

La experimentación complementaria para establecer los diagramas TTT, desarrollada por DSC, consistió en relacionar las temperaturas de transición vítrea de las resinas (paso de estado vítreo a gomoso) con el grado de curado alcanzado en cada caso. Estos diagramas son útiles para verificar el estado de la resina a lo largo de su curado, es decir, informan sobre la gelificación y vitrificación de la misma, cuestión que puede condicionar su aplicabilidad.

La siguiente etapa de la investigación se centra en la determinación del comportamiento viscoelástico de las resinas curadas. Este estudio, desarrollado con ayuda del análisis dinámico-mecánicos (DMA), permite conocer los valores de los módulos de almacenamiento y de pérdidas de las resinas en función de la frecuencia con que se aplica una fuerza a las mismas a una temperatura dada. La extrapolación de estos datos conduce a la elaboración del nomograma de frecuencia reducida, el cual es muy útil para seguir la evolución de los módulos de las resinas para cualquier frecuencia y/o temperatura. En este trabajo, sólo se ha establecido el nomograma relativo al módulo de almacenamiento.

La parte experimental del trabajo culmina con un estudio sobre la viabilidad de las resinas cuando se someten a la acción del calor. La pirólisis de los materiales ensayados, que se ha llevado a cabo por termogravimetría (TGA), permite identificar las reacciones a través de las cuales transcurre. Los datos obtenidos han permitido establecer la estabilidad térmica de las resinas, así como las cinéticas de las reacciones de degradación que tienen lugar durante el proceso.

Los resultados del estudio del curado de las resinas ligno-novolacas son alentadores. Aunque su comportamiento durante el proceso no llega a igualar al de la resina comercial con el 9 % de HMTA, proporción habitual en el sector, su aplicación a la fabricación de fieltros textiles no se puede descartar. Hay alguna ligno-resina de las ensayadas, como la NL30 con el 15 % de HMTA, que proporciona unos resultados en general aceptables.

2. RESINAS LIGNO-FENÓLICAS TIPO NOVOLACA

2. RESINAS LIGNO-FENÓLICAS TIPO NOVOLACA

En el capítulo presente, se expone la parte teórica del trabajo. Se describen las materias primas involucradas en la síntesis de las resinas fenólicas, con especial hincapié en la lignina como sustituto del fenol. Tras describir las diferentes formas de obtención de la lignina, se detallan los mecanismos de reacción de las resinas novolacas y de las ligno-novolacas, es decir, las que llevan lignina incorporada en su estructura. Tras la exposición de la síntesis de estos polímeros, se explica el proceso de curado mediante la aplicación de diversos métodos cinéticos. Para completar ese estudio cinético, se muestran los diagramas de Transformación-Tiempo-Temperatura (TTT), como herramienta para conocer mejor el curado de estos polímeros termoestables.

Una vez descritos la formulación y el curado, se procede a mostrar las propiedades de las resinas novolacas curadas. Para ello, se describen las curvas máster (TTS), que muestran la evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo. Esta parte del estudio de las resinas, una vez curadas, se completa con la estabilidad térmica realizada mediante la pirólisis de las resinas novolacas y ligno-novolacas. Se describen

los mecanismos por los que transcurren las reacciones de degradación, además de mostrarse los métodos cinéticos con los que posteriormente se abordará su estudio, de manera similar a la llevada a cabo con la cinética del curado de las resinas novolacas y ligno-novolacas.

2.1. RESINAS NOVOLACAS CONVENCIONALES

Los polímeros se pueden clasificar atendiendo a su origen, morfología, comportamiento térmico, grado de reticulación, mecanismos de polimerización, composición de los monómeros, isomería estructural de las cadenas o por la aplicación a la que se les destina. De entre todas estas posibilidades la clasificación más empleada es según su grado de reticulación, es decir, a tenor del entrecruzamiento entre sus cadenas poliméricas. Los polímeros termoplásticos están formados por cadenas independientes que tienen poco o ningún grado de reticulación, se disuelven en disolventes y funden fácilmente. Los elastómeros están formados por cadenas ligeramente ligadas entre ellas, característica que les da propiedades elásticas. El tercer grupo incluye a los polímeros termoestables, que presentan un entrecruzamiento total entre sus cadenas, lo que se conoce como “curado”. Este tipo de polímeros es conocido en la industria como “resinas”.

La primera resina sintética fenólica fue producida por von Baeyer en 1872. La reacción consistía en la policondensación de fenol con aldehídos. Blumer, en 1902, fue el primero en proponer la reacción de condensación de resinas tipo fenol para la producción de “novolacas” (resinas fenol-formaldehído ácidas) a nivel industrial. Dicha resina sirvió como sustituto del “*shellac*”, polímero natural de origen animal.

Baekeland fabricó su primer plástico termoestable a escala industrial en 1910. Llevó a cabo la policondensación del fenol y formaldehído en varias etapas para producir una resina termoestable dirigida a la producción de plásticos y a la sustitución de resinas de origen natural, las cuales se empleaban a gran escala para barnices. Behrends, en 1910, realizó la policondensación de fenol, formaldehído y “rosín” (polímero natural de origen vegetal) para la fabricación de las resinas fenólicas.

Entre los años 1928 y 1931 las resinas fenólicas básicas (“resoles”) ganan una mayor importancia debido a la obtención de barnices mediante el tratamiento de las mismas con ácidos grasos. Un problema que presentaban era su incompatibilidad con las materias primas del barniz, lo que se resolvió utilizando alquifenoles o mediante la eterificación de los grupos hidroximetilo con alcoholes monohidratados.

La principal área de aplicación hasta los años 30 del siglo pasado de estos barnices y de las resinas fenólicas termoestables fue su empleo como aislante eléctrico. A partir de entonces creció el mercado de estos polímeros. Autores como von Euler, Hultsch, Megson y Ziegler, entre otros, estudiaron el mecanismo de reacción de las resinas fenólicas con el fin de desarrollar nuevas áreas de aplicación.

Desde su introducción en 1910, las resinas fenólicas han jugado un papel vital en los sectores de la construcción, del automóvil, eléctrico, etc. La industria de las resinas fenólicas ha seguido en continuo desarrollo hasta nuestros días. En la Tabla 2.1 se han recopilado los acontecimientos más relevantes relacionados con los polímeros termoestables desde su aparición hasta la actualidad.

Tabla 2.1. Cronología de los polímeros termoestables.

| AÑO | ACONTECIMIENTO |
|-----------|---|
| 1872 | Adolph von Baeyer realiza el primer experimento para la producción de fenol-formaldehído condensado. |
| 1902 | Primera resina sintética desarrollada, llamada “Laccain”, sustituta del “shellac”. |
| 1907 | L.H. Baekeland patenta la vía “calor y presión” en el curado de resinas fenólicas. |
| 1910 | Se funda en Berlín la Compañía Bakelite. Fabricación de componentes de moldeo termoestables y de resinas a nivel industrial. |
| 1910 | L. Berend desarrolla la primera resina sintética de pinturas solubles en aceite. |
| 1922 | Primera patente para la producción de resinas urea-formaldehído solubles en disolventes orgánicos (BASF). |
| 1928 | H. Hönel inventa las resinas fenólicas de aceite. |
| 1934 | Desarrollo de resinas epoxi por Pierre Castan. |
| 1935 | Desarrollo de resinas melanina-formaldehído. |
| 1936 | C. Ellis descubre el curado de poliéster insaturado en presencia de poliestireno. |
| 1937 | Se comienzan a emplear resinas fenólicas y eterificadas para pinturas. |
| 1937 | Empleo de productos de poliadición basados en diisocianato y polioles. |
| 1948 | Primera patente para la producción de resinas termoestables solubles en agua por H. Hönel. |
| 1960 | Introducción de resinas furano en la industria de la fundición. |
| 1962 | Introducción en el mercado de las resinas fenólicas resistentes al agua. |
| 1964 | Desarrollo de componentes de moldeo por inyección. |
| 1970-1975 | Resinas furano y fenólicas para la producción de materiales resistentes al calor en la industria aeroespacial (USA). |
| 1982 | Resinas fenólicas ligadas a componentes FRP (polímeros reforzadores de fibra, plástico) en la ingeniería del automóvil y aeronáutica. |
| 1990 | Uso de resina epoxi-fenólica para “composites” en la industria del transporte. |
| 1993 | Empleo de taninos modificados en resinas para la producción de compuestos de madera. |
| 1994 | Introducción de las resinas epoxi insolubles para laminas eléctricas. |
| 1995 | Introducción de resinas fenólicas para la producción de FRP por extrusión |

Fte: Gardziella *et al.*, 2000.

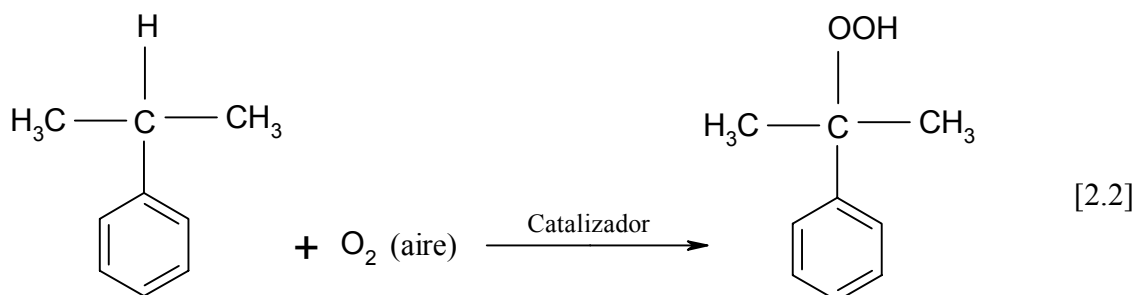
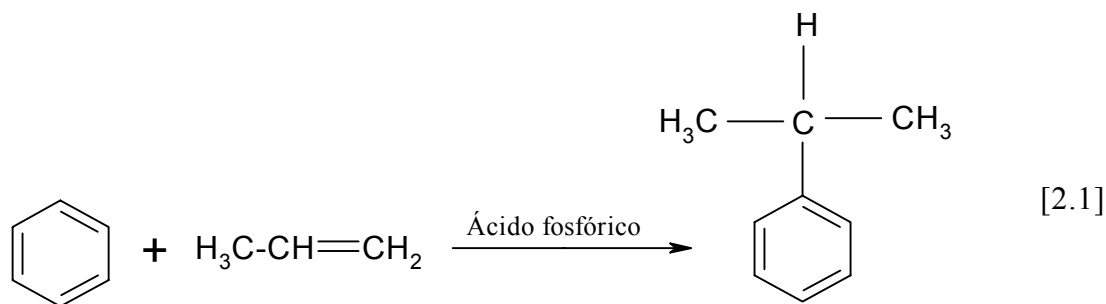
2.1.1. Materias primas

Las resinas fenólicas son producidas por la reacción entre compuestos con carácter fenólico y aldehídos junto con un catalizador. Los representantes más importantes de estos compuestos son el fenol y el formaldehído. El catalizador introducido para la síntesis de novolacas es un ácido fuerte, no contaminante, el ácido oxálico. Además, para la realización del curado de las novolacas es necesario la adición de un agente al efecto, normalmente la hexametilentetramina (HMTA). A continuación se van a describir las propiedades y los procesos de obtención de los principales constituyentes de las resinas fenólicas.

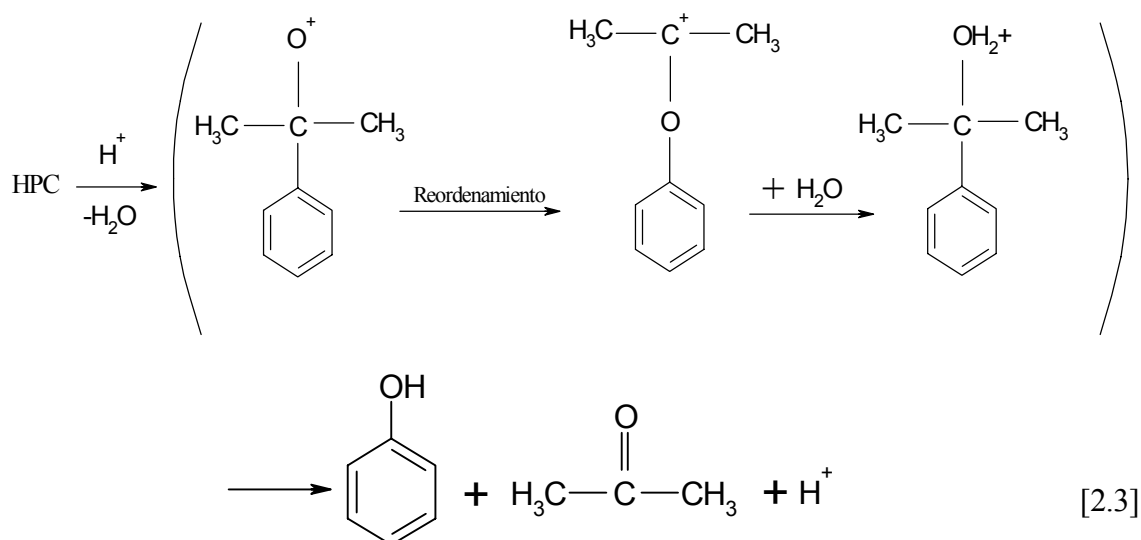
2.1.1.1. Fenol

El fenol pertenece a la familia de los compuestos aromáticos con un grupo hidroxilo unido directamente al anillo aromático. Difiere de los alcoholes porque tiene un comportamiento de ácido débil y se disuelve bien en hidróxido sódico, aunque es insoluble en disoluciones de carbonato sódico. A temperatura ambiente este compuesto es un sólido incoloro, pero si se expone al aire desarrolla un color rosáceo, especialmente cuando contiene trazas de hierro y cobre.

El proceso sintético más importante en la producción de fenol se basa en la oxidación del cumeno o isopropilbenceno (proceso Hock), el cual se obtiene a partir de la reacción de alquilación del benceno con propileno en presencia de ácido fosfórico como catalizador [2.1]. Seguidamente, el cumeno, en fase líquida, se oxida con una corriente de aire para formar el hidroperóxido de cumeno (HPC), de acuerdo con el mecanismo que se presenta en la ecuación [2.2]:



Finalmente, el HPC se descompone, de forma rápida en medio ácido y a elevada temperatura, dando fenol y acetona, según el siguiente esquema, propuesto por Seubold y Vaughan en 1953:



En el proceso comercial, el cumeno es oxidado con aire a hidroperóxido de cumeno (con un 95 % de rendimiento), siendo luego concentrado. La posterior rotura del enlace que liga el grupo alquilo con el anillo aromático, la cual se da en presencia de un catalizador ácido, conduce a fenol y acetona. El catalizador es eliminado y la mezcla de reacción fraccionada. Los subproductos de la oxidación son acetofenona y dimetil

bencil alcohol. Este último es deshidratado para dar a α -metilestireno, el cual debe ser hidrogenado a cumeno. De este modo se cierra el ciclo de regeneración del reactivo. La acetona y el fenol se purifican por destilación. Un diagrama de este proceso comercial se muestra en la Figura 2.1.

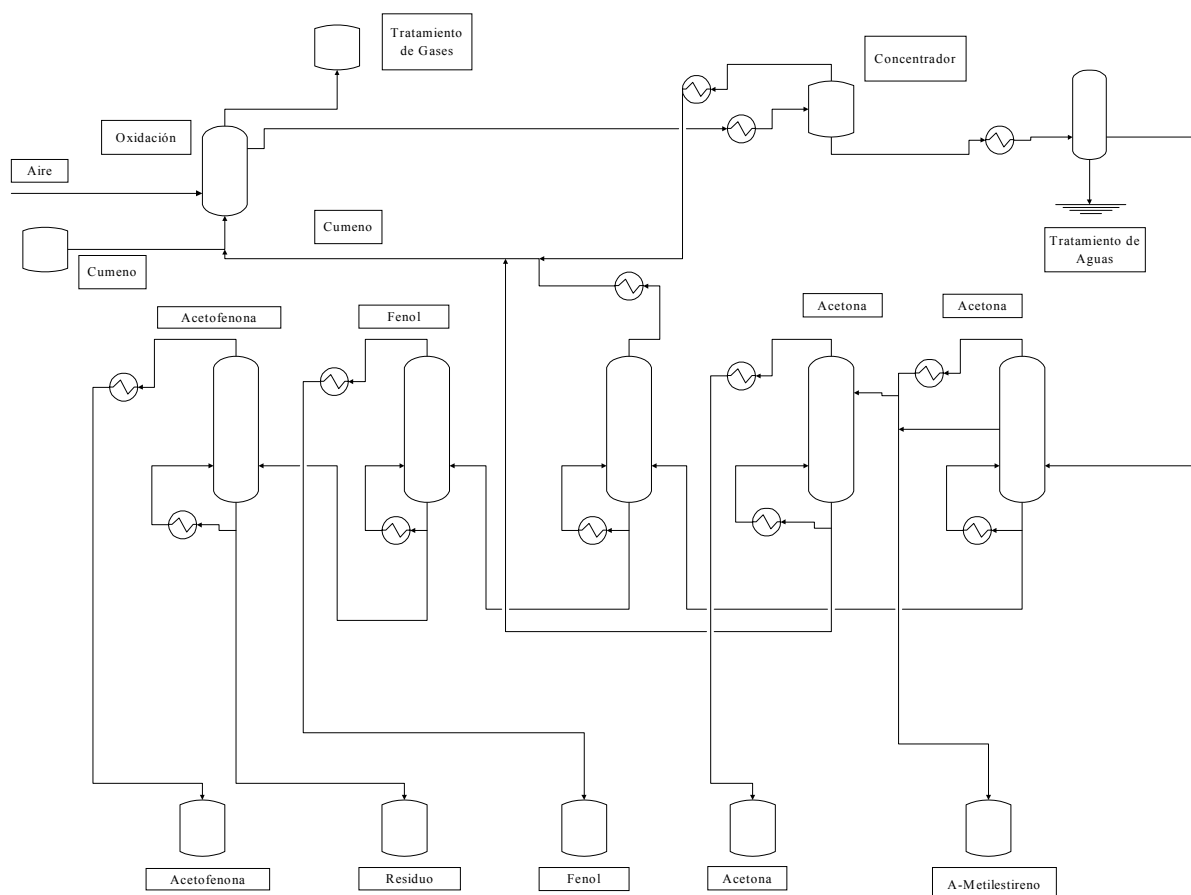
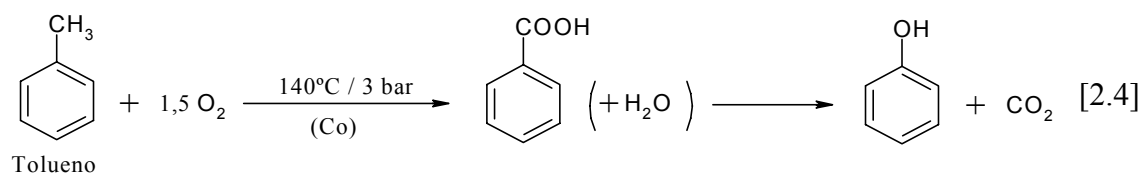


Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso Hock.

Otro proceso para la obtención de fenol con menor producción a nivel mundial es la oxidación de tolueno. Se obtiene alrededor de un 4 % del total, frente al método anteriormente comentado, que produce más del 95 %. El 1 % restante obedece al fenol de origen carboquímico, sobre el que se volverá más adelante.

El proceso de oxidación de tolueno, desarrollado por Dow Chemical, consta de dos etapas. En la primera, el tolueno se oxida en fase líquida en presencia de un catalizador de cobalto, obteniéndose ácido benzoico y varios subproductos. En la

siguiente etapa, el ácido benzoico se descarboxila en presencia de aire y de un catalizador de cobre para producir fenol, tal y como se muestra en la siguiente ecuación:



Aunque la producción mayoritaria del fenol provenga de la industria del petróleo, en momentos de escasa oferta o de precios elevados se puede llegar a obtener a partir del carbón. La primera fuente carboquímica del fenol es el producto de cabeza de la destilación del alquitrán de hulla procedente de la coquización del carbón. Esta corriente tiene hasta un 25 % en peso de fenol, el cual se extrae con hidróxido sódico. La purificación final se lleva a cabo por extracción con diisopropil éter. La otra posible fuente carboquímica de fenol es la gasificación del carbón en lecho fijo (proceso Lurgi), que proporciona entre 3 y 10 kg de este compuesto por tonelada de carbón procesado. El aislamiento y purificación del fenol del corte en que se encuentra es similar al ya descrito.

2.1.1.2. Formaldehído

El formaldehído es el único compuesto carbonilo que se emplea para la síntesis de resinas fenólicas. Hay ciertas resinas especiales que se formulan con otros aldehídos, como por ejemplo acetaldehído, furfural, glioxal, pero que no tienen tanto interés a nivel comercial. El formaldehído es un líquido incoloro que se presenta en fase acuosa estabilizado con metanol formando hemiformales. En fase gaseosa tiene un olor característico y es altamente irritante.

El proceso de obtención del formaldehído consiste en la deshidrogenación del metanol en presencia de un catalizador de óxido de hierro/molibdeno o de plata. La reacción parte de una mezcla de metanol y de aire, que actúa como oxidante en presencia del catalizador. El efluente del reactor pasa por una columna de absorción donde el formaldehído y otros condensables se recuperan. A continuación, el

formaldehído se purifica, eliminando el metanol sin reaccionar. En los tanques de almacenamiento se adicionan inhibidores para retardar la formación de paraformaldehído.

El proceso BASF de obtención del formaldehído se basa en la deshidrogenación del metanol en presencia de un catalizador de plata que opera en el intervalo de temperaturas comprendido entre 330 y 450 °C. La conversión del proceso es de aproximadamente un 90 %. El producto que se obtiene contiene un 55 % en peso de formaldehído y menos de un 1,5 % en peso de metanol.

El otro proceso de obtención de formaldehído es el Formox, que se lleva a cabo con una mezcla de óxido de hierro y óxido de molibdeno como catalizador, que es el más empleado en la industria actualmente. En la Figura 2.2 se muestra un diagrama de flujo de dicho proceso, que opera a una temperatura comprendida entre 250 y 400 °C y con un rendimiento del 99 %. El producto final tiene un 55 % en peso de formaldehído y menos del 1 % en peso en metanol.

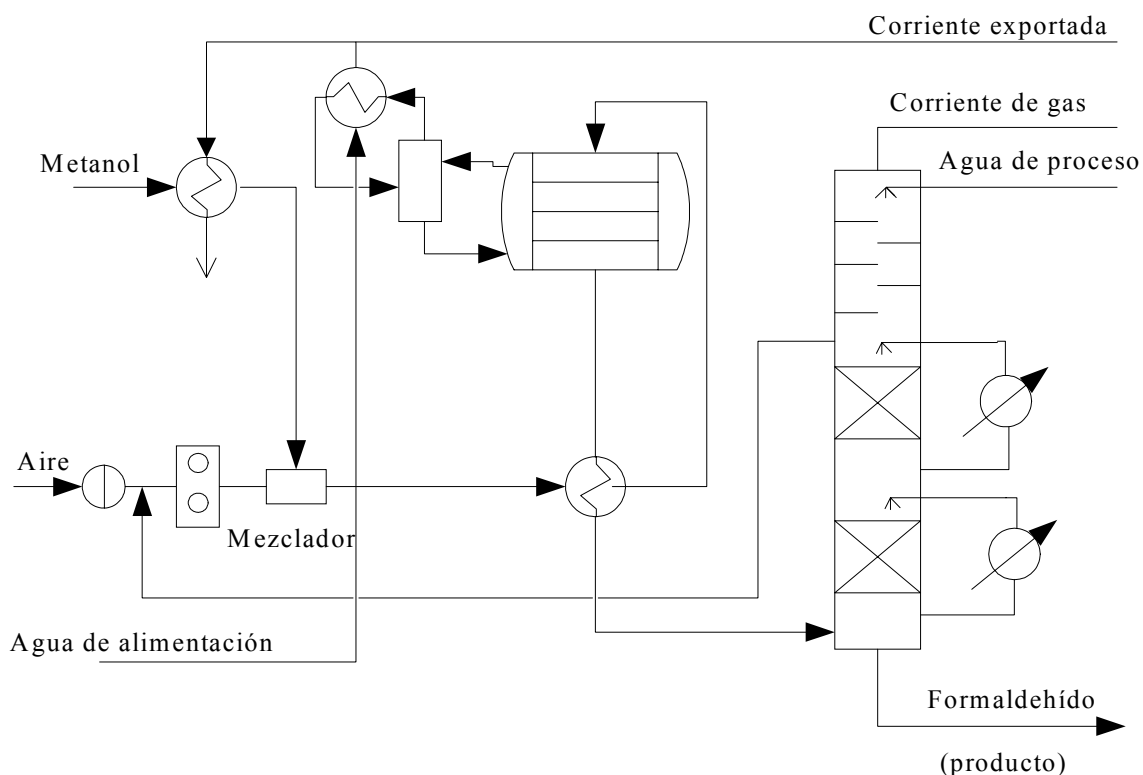


Figura 2.2. Diagrama del proceso Formox (Gardziella *et al.*, 2000).

Actualmente, se siguen investigando nuevos métodos para la obtención de formaldehído. Cabe destacar el proceso de oxidación directa del metano con aire a 450°C y 10-20 bar de presión en presencia de fosfato de aluminio como catalizador.

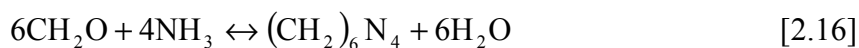
2.1.1.3. Ácido oxálico

El ácido oxálico o ácido etanodioico, HOOC-COOH, es el ácido dicarboxílico más simple. Es soluble en agua y actúa como un ácido fuerte. De este ácido no existe la forma anhidra en la naturaleza y está disponible comercialmente como un sólido dihidratado. La reactividad del ácido oxálico se manifiesta en la formación de sales y ésteres típicos de los ácidos dicarboxílicos. Mediante un calentamiento rápido, este ácido se descompone en ácido fórmico, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua.

El ácido oxálico es empleado en una variedad de industrias, tales como la textil, tratamientos superficiales de metales, producción de cobalto y separación y purificación de ciertos compuestos. Fue sintetizado por primera vez en 1776 por Sceelee a través de la oxidación del azúcar con ácido nítrico. Posteriormente, Wöhler (1824) lo sintetizó mediante la hidrólisis del cianógeno. De entre los procesos industriales más empleados para la producción de ácido oxálico están: la oxidación de carbohidratos y su síntesis a partir de etilenglicol, propileno, dialquinoxalato y formiato de sodio (Kirk-Othmer, 1996).

2.1.1.4. Hexametilentetramina

La hexametilentetramina (HMTA) es el compuesto más empleado en el curado de resinas novolacas y se forma a partir de formaldehído y amoníaco, de acuerdo con la siguiente ecuación:



En la estructura química de la hexametilentetramina los átomos de nitrógeno están rígidamente sujetos por el sistema de anillo complejo en una configuración piramidal.

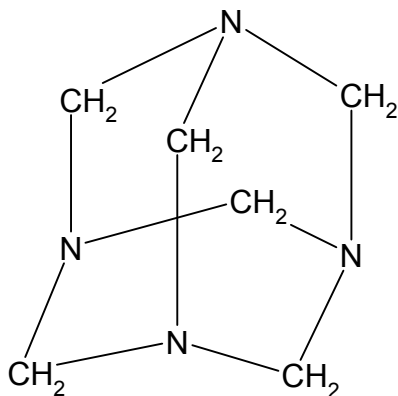


Figura 2.3. Estructura química de la hexametilentetramina.

La HMTA cristaliza en dodecaedros rómbicos. Se carboniza a partir de los 280°C. Calentando a presión atmosférica se sublima, produciéndose una ligera descomposición del mismo.

La HMTA es soluble en agua pero menos soluble en metanol o etanol. En disoluciones acuosas, la HMTA es fácilmente hidrolizable a compuestos aminometilados y puede ser empleado como catalizador en la síntesis de resinas resol en vez del amoníaco. Además, en este estado muestra una débil acción alcalina con un pH comprendido en el intervalo que va de 7 a 10. En forma de polvo, la HMTA es propensa a explosiones.

Las soluciones de HMTA son relativamente estables, con poca hidrólisis en presencia de un ácido. Su reacción primaria con los ácidos conduce a la formación de sales como $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$, $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ y $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, poco estables y que no se aíslan con facilidad. Forma compuestos de adición con el cloro, el bromo, el yodo y con varias sales metálicas.

Industrialmente la HMTA es empleada como aporte de formaldehído en el curado de resinas fenólicas y como agente endurecedor e insolubilizante de las proteínas. Se ha

empleado también en la fabricación del explosivo ciclonita. En medicina se usa como antiséptico urinario (Kirk-Othmer, 1996).

2.1.2. Formulación

La formulación de resinas fenólicas está influida por varios factores, como son la relación molar fenol/formaldehído, la naturaleza del catalizador (ácido, básico, sales metálicas o enzimas) y las condiciones de operación (temperatura y tiempo de reacción). A continuación, se describe la formulación de las resinas fenólicas tipo novolaca.

Las resinas novolacas se obtienen por condensación del formaldehído con exceso de fenol en medio ácido. En la primera etapa de reacción se protona el metilenglicol (formaldehído hidratado) para formar el ión hidroximetilencarbonio, que actúa como agente hidroxiaquilante reaccionando con el fenol en posiciones *orto* y *para*. Se produce un intermedio de transición –ión carbonio–, que se transforma en una mezcla de isómeros del dihidroxifenilmetano del tipo: *o-p'*, *p-p'* y *p-p'*, como se muestra en la Figura 2.4.

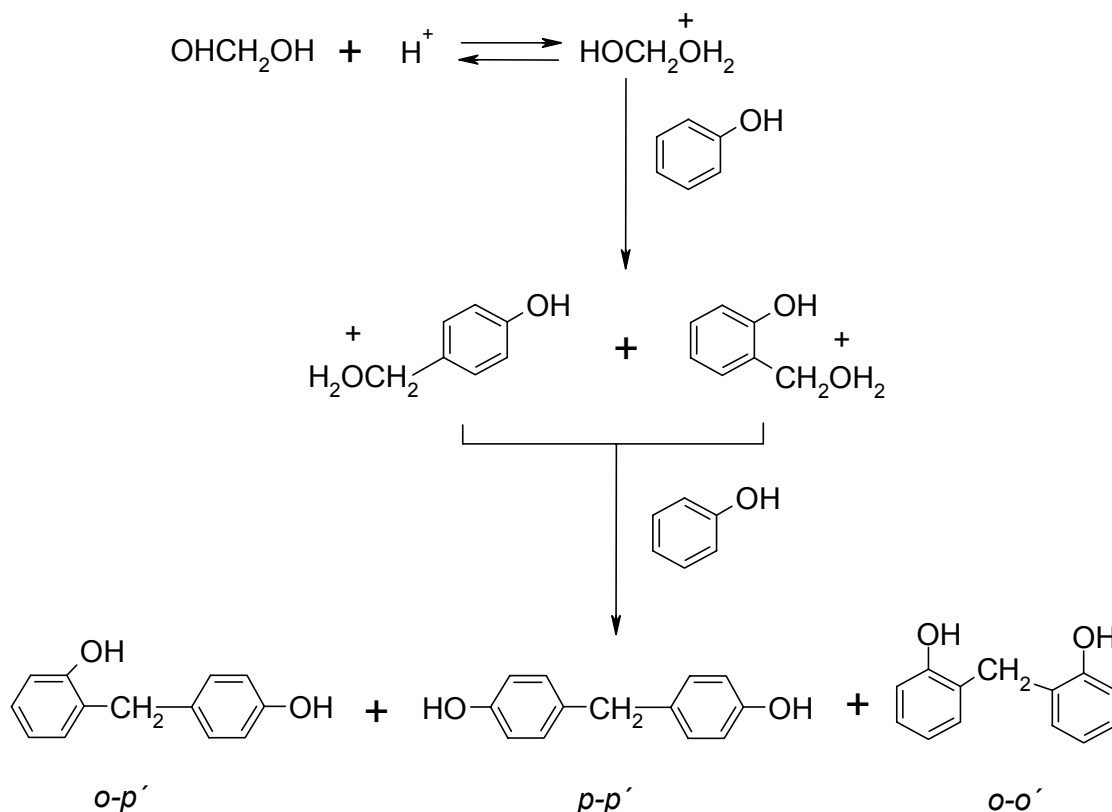


Figura 2.4. Mecanismo de formación del prepolímero de una novolaca.

En la siguiente etapa se adiciona un agente de curado (HMTA) para que el prepolímero policondense y forme una resina termoestable. Las resinas novolacas convencionales se caracterizan por ser sintetizadas en medio ácido y con una relación molar fenol-formaldehído comprendida en el intervalo 1:0,70-1:0,85. Los catalizadores más empleados en la actualidad son el ácido oxálico, el ácido sulfúrico y el ácido p-toluensulfónico. Históricamente se empleaba el ácido clorhídrico debido a su bajo coste, pero generaba compuestos intermedios cancerígenos como el 1,1-diclorometil-éter.

Un factor de importancia en las resinas novolacas es su contenido final de agua, que tiene una gran influencia sobre su plasticidad. Así, por ejemplo, la modificación en sólo un 1 % del contenido de agua en una resina con un peso molecular medio entre 450 y 700 Daltons puede reducir su temperatura de fusión en unos 3–4 °C (Knop y Pilato, 1985).

Otras resinas novolacas son las formuladas con una alta proporción de enlaces *o-o'* en el intervalo de pH 4-6 y con la adición de sales metálicas divalentes tales como el

Zn, Mg, Cd, Pb, Cu, Co y Ni, preferiblemente en forma de acetatos. El intermedio quelato (formado por la quelación del fenol y el formaldehído a través de un carboxilato de ese metal) es transformado en *o*-metilolfenol. Estas resinas se caracterizan fundamentalmente por tener una alta velocidad de curado con hexametilentetramina y un interesante comportamiento reológico con vistas a sus aplicaciones finales. Ambas características proporcionan una gran versatilidad en cuanto a sus aplicaciones, entre la que cabe destacar, como ejemplo, su empleo como material de cohesión de la sílice que se utiliza en el moldeo de metales fundidos.

Finalmente, las resinas novolacas “híbridas” se formulan en dos etapas. En la primera se emplean pH bajos (intervalo de pH de 5-6) y se adiciona el fenol y el formaldehído en presencia de un catalizador constituido por una sal de Mn, Mg, Cd o Co. En la segunda, en la que se eliminan los volátiles (agua y fenol), se obtiene una resina sólida híbrida, intermedia entre una novolaca convencional y una resina con una alta proporción de enlaces *orto* (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Relación de isómeros en las resinas novolacas.

| | <i>o-o'</i> (%) | <i>p-p'</i> (%) | <i>o-p'</i> (%) |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Novolaca convencional | 10 | 45 | 45 |
| Híbrida | 33 | 25 | 42 |
| Predominio de enlaces <i>-orto</i> | 60-67 | - | 33-40 |

Fte: Gardziella *et al.*, 2000.

2.1.3. Aplicaciones

El campo de aplicación de las resinas fenólicas (resoles y novolacas) es muy amplio y diverso (Tabla 2.3). De entre los polímeros termoestables, que representan un 18-20 % de la producción mundial de plásticos (Gardziella *et al.*, 2000), las resinas fenólicas suponen un 22 %, siendo las segundas en producción, sólo superadas por las resinas urea-formaldehído, tal y como se muestra en la Figura 2.5.

Tabla 2.3. Principales aplicaciones de resinas novolacas y resoles.

| Ejemplo de aplicaciones | |
|-----------------------------------|--|
| NOVOLACAS | |
| Resinas sólidas (compactadas) | Neumáticos y producción de compuestos de moldeo |
| Disoluciones de novolacas | Materiales refractarios y aplicaciones de impregnación |
| Dispersiones acuosas de novolacas | Recubrimientos |
| Resinas en polvo con HMTA | Revestimientos de frenos, ruedas de molienda |
| RESOLES | |
| Resoles sólidas | Compuestos de moldeo |
| Disoluciones de resoles | Barnices protectores interiores |
| Disoluciones acuosas de resoles | Materiales abrasivos, refractarios |

Fte: Gardziella *et al.*, 2000.

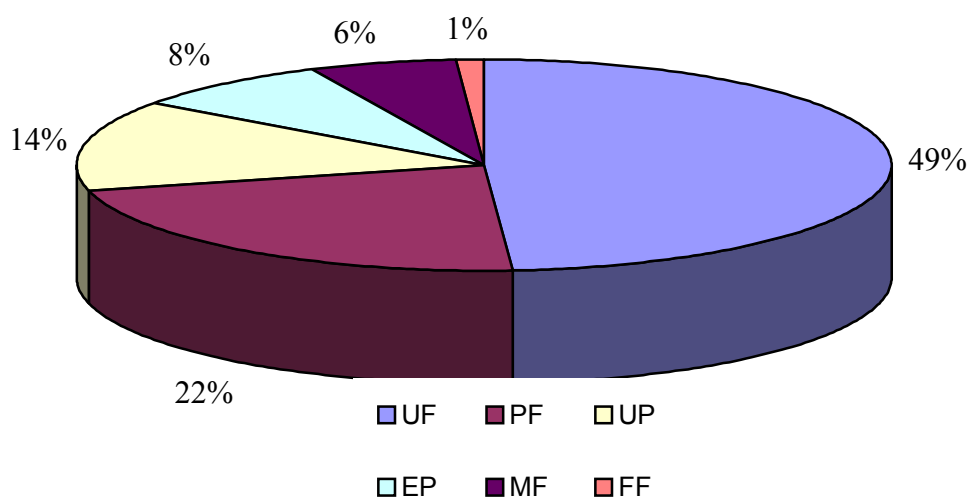


Figura 2.5. Distribución en porcentaje de la producción mundial de resinas termoestables (Gardziella *et al.*, 2000). UF: Resinas Urea-Formaldehído; PF: Resinas Fenol-Formaldehído; UP: Resinas Insaturadas de Poliéster; EP: Resinas Epoxi; MF: Resinas de Melamina; FF: Resinas de Furano.

En la Tabla 2.4 se muestra una serie de aplicaciones de las resinas novolacas y resoles y sus correspondientes consumos. Se ponen de manifiesto diferencias significativas entre los mercados de Europa y de Estados Unidos. En el caso de este último, el volumen de resinas fenólicas empleadas en los sectores de la madera y de

aislamiento suponen alrededor de un 72-75 %. En el caso de Alemania, situación que se hace extensible al resto de Europa, sólo se emplea un volumen de un 45-47 % en esos mismos sectores.

Tabla 2.4. Distribución del consumo de resinas fenólicas por aplicaciones.

| Aplicación | Consumo (%) | | Resina en el material (%) | Tipo de resina principal |
|----------------------------|-------------|----------|---------------------------|--|
| | EE.UU. | Alemania | | |
| Materiales de madera | 55 | 27 | 10 | Resol acuosa |
| Materiales aislantes | 17,5 | 19 | 2-3 | Resol acuosa alcalina |
| Fibras Inorgánicas | | | 30 | Novolaca en polvo |
| Fibras Orgánicas | | | | |
| Compuestos de moldeo | 6 | 12 | 40 | Novolaca sólida o resol |
| Láminas | 6 | 10 | 30-50 | Resol (acuosa y en disolución) |
| Pinturas, adhesivos | 2,5 | 7 | 50 | Resol y Novolaca en disolución |
| Fundición y refractarios | 4,5 | 10 | 2 | Novolacas sólidas, resol acuosas, novolaca/HMTA en polvo |
| Abrasivos | 1,5 | 3 | 12 | Novolaca/HMTA en polvo modificada o no y Resol acuosa |
| Recubrimientos de fricción | 2 | 4 | 10 | Novolaca/HMTA en polvo modificada o no y Resol acuosa |
| Miscelánea | 5 | 8 | 5-50 | Todo tipo de resinas |

Fte: Gardziella *et al.*, 2000.

Como se puede observar en la Tabla 2.4, las resinas fenólicas exhiben un amplio campo de aplicaciones, que vienen a complementar las ya recogidas en la Tabla 2.3. Aplicaciones tan variadas como los compuestos de moldeo para láminas decorativas, laminas constituidas por fibras textiles y/o de papel, láminas eléctricas y láminas especiales para aviación están agrupadas bajo el título de “Láminas”. Los materiales inorgánicos tales como la lana mineral, que son empleados para aislamiento térmico y acústico en edificios, los materiales de aislamiento orgánicos y compuestos de moldeo para los vehículos a motor, tales como los felpudos textiles y espumas de aislamiento,

son consideradas como “Materiales aislantes”. Las aplicaciones misceláneas incluyen componentes de construcción químicamente resistentes a ácidos, plásticos con fibras reforzadas (“*composites*”), espumas florales, materiales de carbón y grafito, etc. En otras áreas también se ha realizado esta simplificación (Gardziella *et al.*, 2000).

2.1.3.1. Fielros Textiles (“*Textile Felts*”)

Durante muchas décadas, la industria textil se ha esforzado en reciclar los desperdicios (recortes y fibras) de una manera económica y medioambientalmente aceptable. Muchos materiales textiles han sido reprocesados utilizando métodos para incorporarlos a los plásticos reforzados con fibras.

Los fieltros textiles se utilizan como aislantes térmicos y acústicos en numerosas aplicaciones en el sector del automóvil y como relleno y material de aislamiento en la construcción. Las fibras empleadas en tales aplicaciones son productos reciclados de la industria textil. Estos materiales compiten con los termoplásticos o espumas de poliuretano en algunos casos, al igual que las resinas fenólicas lo hacen con los plásticos fundidos o fibras fundidas. Pero en el caso de las resinas fenólicas, éstas sobresalen del resto de productos por sus atractivas propiedades como aislante acústico, bajo peso y facilidad para ser combinadas con otros materiales.

Una resina de fieltro textil se puede considerar como un plástico con fibra reforzada con un alto nivel en fibras (60-75 % en peso). Son como *composites* de tres fases (material fibroso, resina fenólica curada y aire), que son producidos con unas densidades de 50-1.000 kg/m³ y unos espesores de 5-30 mm (Gardziella *et al.*, 2000).

Debido a razones económicas, los materiales fibrosos derivados de los tratamientos de desmenuzamiento, como los recortes (“*trimmings*”) y fibras de la industria textil, son los más empleados en el proceso de obtención de los fieltros textiles. El algodón es la fibra mejor situada para la producción de fieltros textiles, debido a su estructura, que proporciona un elevado nivel de absorción de ruido en productos acabados de baja densidad o elevada resistencia a la flexión en el caso de

densidades altas. Los enlazantes fundidos deben exhibir excelentes propiedades humedecedoras y de impregnación, así como una buena adhesión. Los restos producidos en la industria textil pueden contener una cierta fracción de fibras de poliéster, que aplicadas a los fieltros les confiere mejores propiedades. Sin embargo, la presencia de lana, poliamida y fibras acrílicas en estos compuestos disminuye el efecto tan beneficioso que se mostraba en el caso de las fibras de poliéster. Los adhesivos empleados son resinas fenólicas en polvo que funden y curan por aplicación de calor, facilitando la unión de las fibras en las intersecciones, tal y como se muestra en la Figura 2.6.

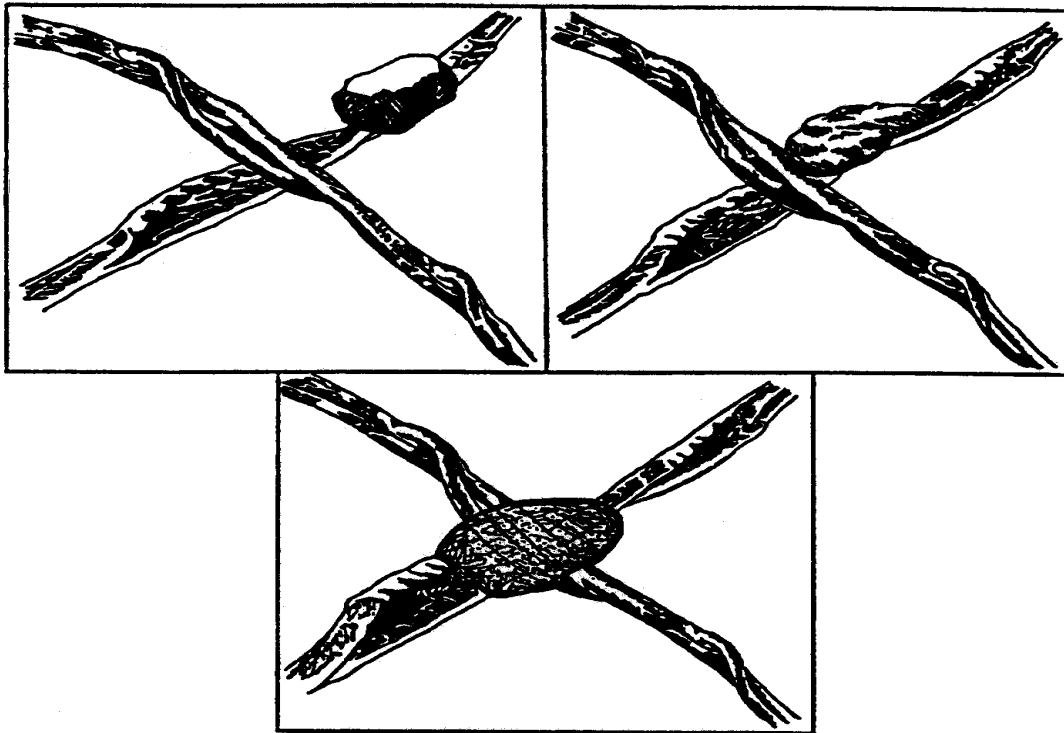


Figura 2.6. Formación del punto de unión entre dos fibras por una resina fenólica (Gardziella *et al.*, 2000).

Tabla 2.5. Tipos de resinas novolacas en polvo para la fabricación de fieltros textiles.

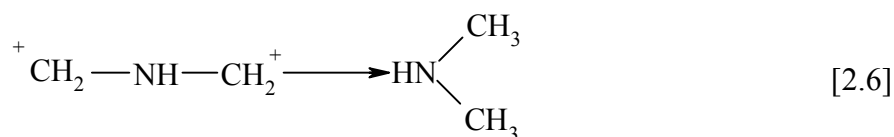
| Propiedades | A | B | C | D | E | F |
|----------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------|----------------------------------|---------------|--------------------------|
| | Convencional ^a | Fenol libre reducido | HMTA libre reducido | Curado acelerado catalíticamente | Libre de HMTA | Con lignina ^b |
| Punto de fusión (°C) | 85±8 | 90±10 | 90±10 | 90±10 | 100±5 | 95±5 |
| Longitud de colada (mm) | 40-50 | 30-40 | 40-30 | 30-40 | 45-60 | 25-35 |
| Tiempo de gelificación "B" | 100-150 | 100-150 | 60-100 | 30-60 | 50-100 | 120-180 |
| Porcentaje de fenol libre | 1-4 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,9 | <0,1 |
| Porcentaje de hexa libre | 9-11 | 8-10 | 5-7 | 5-7 | - | 4-5 |

Fte: Gardziella *et al.*, 2000.

^a Resina convencional con elevado contenido en fenol.

^b Resina preparada mediante condensación con lignina.

Las resinas tipo A resultan buenas en la producción de compuestos de moldeo. Sin embargo, los productos obtenidos contienen altos niveles de HMTA y de fenol (> 1 %) y desarrollan un olor indeseado causado por la presencia de sustancias como la dimetilamina, la cual se debe a una reacción secundaria durante el curado de la resina:



Este desagradable olor está potenciado por la presencia de amoníaco libre y compuestos fenólicos volátiles. En el caso de los compuestos que contienen algodón, los componentes volátiles son absorbidos por las fibras y este olor puede ser parcialmente eliminado. Si la resina está completamente curada o contiene HMTA sin reaccionar, también produce mal olor (resina tipo B). Una reducción del contenido de HMTA a valores inferiores al 6 % (resinas tipo C) representa un paso importante en la

disminución de olores, pero estos adhesivos tienen menor rigidez si el tiempo y la temperatura de curado no se modifican con respecto a los valores que se emplean en las resinas normales. También se emplean aceleradores para reducir el tiempo de curado de la resina y así incrementar su productividad (resinas tipo D). El mal olor se puede reducir al mínimo sustituyendo la HMTA por grupos metilol y/o resinas epoxi, lo que incrementa considerablemente el precio de estas resinas, de tipo E.

La producción de los fieltros textiles se lleva a cabo en varias etapas, tal y como se muestra en la Figura 2.7. Tras una disgregación de las fibras textiles se mezclan con la resina fenólica mediante inyección de aire. La etapa de formación depende de la aplicación final a la que vaya destinada. En el caso de cubiertas (como son la bandeja de atrás de los automóviles, los recubrimientos dentro del habitáculo, etc.), éstas se introducen en un túnel de aire caliente para curar la resina con las fibras, obteniéndose fieltros con densidades de $50-150 \text{ kg/m}^3$. En cambio, en los fieltros textiles destinados principalmente a la absorción de sonido, el material se precura en un túnel de curado a bajas temperaturas, para luego terminar el proceso por moldeado de la pieza a presión y temperatura elevadas, obteniéndose fieltros de densidades en torno a 150 kg/m^3 .

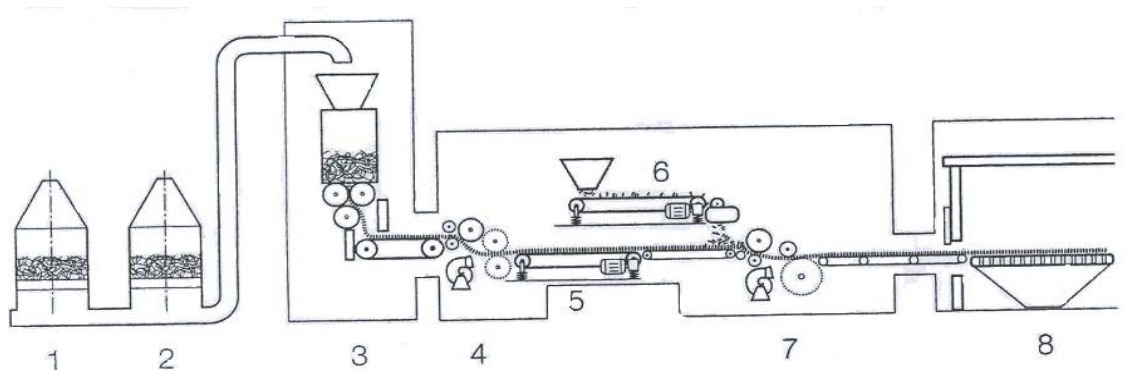
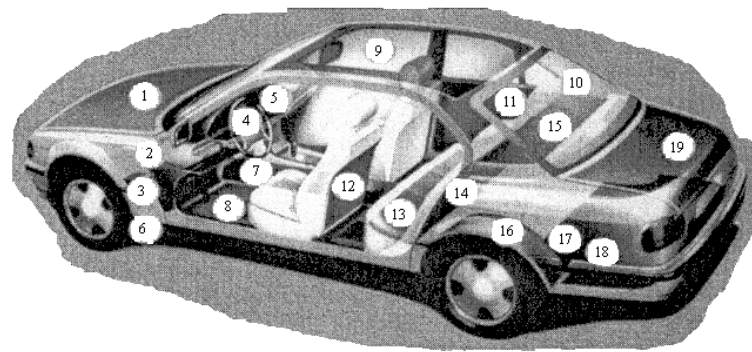


Figura 2.7. Esquema de producción de un fieltro textil. 1, 2 Mezcladores de Fibras. 3 Alimentador de fibras. 4 Formador de lámina aerodinámica. 5 Cinturón de pesada. 6 Alimentador de resina fenólica con cinturón de pesada. 7 Formador aerodinámico de lámina (fibra y resina fenólica). 8 Horno de formación de fieltro textil.

Los fieltros textiles con base de resinas fenólicas han de tener unas densidades de $50-1.000 \text{ kg/m}^3$ y gramajes de $500-3.000 \text{ g/m}^2$. Cuando las densidades están en el intervalo $50-150 \text{ kg/m}^3$, los fieltros poseen buenas propiedades de absorción del sonido.

Además, las ventajas de las resinas fenólicas son su versatilidad para combinarse con materiales decorativos, su excepcional resistencia a astillarse bajo cualquier condición climática, su alta resistencia a la flexión y su resistencia superficial. En la Figura 2.8 se muestran las diferentes posibilidades de aplicación de los fieltros textiles y de los compuestos de moldeo en el ámbito de los automóviles.



- | | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 1 Capó | 11 Recubrimiento de la puerta |
| 2 Salpicadero | 12 Respaldo del asiento delantero |
| 3 Pared lateral del motor | 13 Asiento trasero |
| 4 Panel de instrumentos | 14 Respaldo del asiento trasero |
| 5 Toberas de aire caliente | 15 Bandeja trasera |
| 6 Pared inferior del motor | 16 Guardabarros interior y exterior |
| 7 Tunel | 17 Tubo de escape |
| 8 Suelo | 18 Maletero |
| 9 Techo | 19 Puerta del maletero |
| 10 Pilares | |

Figura 2.8. Posibilidades de aplicación de las resinas fenólicas para fieltros textiles en un automóvil.

2.1.3.2. Otras aplicaciones

Tal y como se ha comentado anteriormente, las resinas fenólicas se pueden emplear para multitud de aplicaciones. A continuación, se procede a mostrar un pequeño resumen de las principales aplicaciones de las resinas novolacas atendiendo al tipo de enlace que muestran tras su curado (Gardziella *et al.*, 2000).

- Enlace permanente: este tipo de enlace se caracteriza por ser estable y resistente a influencias externas, así como por mantener las propiedades mecánicas del mismo durante largos periodos de tiempo. Son resistentes al ataque químico.
 - Compuestos de moldeo: son aquellas resinas que curan completamente durante el proceso en el que se les da su forma final, es decir, durante la compresión, la transferencia o la inyección. Para obtener un compuesto de alto peso molecular, altamente entrecruzado, se necesitan fibras y agentes reforzadores. Estos productos son insolubles y no funden. Dependiendo del tipo de agentes reforzadores, así como de los aditivos y del proceso de curado, los compuestos de moldeo se destinan a una aplicación u otra. Si se les añade rellenos minerales se destinan a compuestos de resistencia térmica. Las fibras orgánicas son rellenos dirigidos a reforzar su resistencia al impacto, mientras que la incorporación de mica potencia sus aplicaciones eléctricas.
 - “Composites” avanzados: son productos de fibras reforzadas, es decir, son el resultado de combinar una fibra de vidrio con una matriz de resina fenólica. Se emplean para la construcción, equipos resistentes a la corrosión, aparatos eléctricos y productos para la aviación.

- Enlace temporal: se da en el revestimiento de materiales sometidos a una utilización abrasiva o destructiva, que requieren asimismo una alta resistencia térmica durante el mayor periodo de tiempo posible.
 - Fundición: las resinas se utilizan para cohesionar el material de molde necesario para dar la forma a metales fundidos como el hierro, aluminio, bronce, magnesio, proceso que se lleva a cabo a altas temperaturas. Las resinas fenólicas pueden ser permanentes, es decir, que se pueden reutilizar, o en el caso del moldeo del acero, desechables.
 - Abrasivos: materiales para producir la abrasión, que varían desde la temperatura a la que se emplean hasta el tipo de material a aplicar.
 - Recubrimientos para fricción: aquí se incluyen las pastillas de frenos y los discos de embragues de automóviles. Son resinas que no modifican

su estabilidad dimensional durante su empleo a altas temperaturas, las cuales se dan por el rozamiento.

- Enlace complementario: son las resinas fenólicas que se emplean combinadas con otras resinas, como las epoxi o diferentes tipos de elastómeros, en recubrimientos, adhesivos y mezclas gomosas. En estas aplicaciones las resinas fenólicas actúan como resinas complementarias, proporcionando propiedades específicas como son la resistencia química, la estabilidad frente a las inclemencias climatológicas y adhesión a los metales.
 - Recubrimientos y protección de superficies: ofrecen alta resistencia química una vez curadas y son reactivas con otras resinas, como las epoxi, los furanos y la melamina.
 - Como aditivo en la industria de los elastómeros: pueden actuar como agentes de vulcanización o como agentes reforzadores.
 - Para la industria de los adhesivos: actúan como adhesivos entre metales o entre elastómeros y metales.

- Enlace Intermedio y formador de enlaces de carbono: se relacionan con la producción de compuestos de moldeo que son transformados en otra clase de productos. El objetivo se centra en tratar la resina por pirólisis para obtener un vidrio de carbón con resistencia química y térmica (refractario).

- Enlace químicamente reactivo: permite la transformación de las resinas fenólicas en compuestos con otros grupos funcionales. Es el caso de los compuestos gomosos o de los antioxidantes para productos alimentarios que contengan grasas y aceites.

2.2. LIGNINA

La lignina es una macromolécula fenólica y ramificada que forma parte de los materiales lignocelulósicos, como es el caso de la madera, las plantas anuales o los residuos agrícolas. Como componente estructural de las plantas, la lignina es uno de los productos renovables más abundantes en la naturaleza. En relación a su estructura y composición química, es el polímero natural más complejo. Generalmente, la lignina se considera como un polímero amorfo tridimensional, dispuesto al azar, compuesto por unidades fenil-propano, aunque hay una porción que se puede considerar formada por estructuras bidimensionales ordenadas. Cabe señalar que las ligninas procedentes de especies maderables distintas presentan diferencias entre sí, aun cuando su estructura y composición respondan siempre a un esqueleto de unidades fenil-propano. Un problema importante del estudio de la lignina deriva de la práctica imposibilidad, hasta el momento, de extraerla de la madera sin alterar su estructura; incluso empleando el mismo procedimiento resulta difícil aislar muestras idénticas (García *et al.*, 1984).

La lignina se forma en los vegetales por polimerización deshidrogenativa de tres monómeros fenil-propánicos denominados alcohol *p*-cumárico (3-(4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol), alcohol coniferílico (3-(3-metoxi-4-hidroxifenol)-2-propen-1-ol) y alcohol sinapílico (3-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol).

Dentro del esquema general de la lignina se han encontrado diferencias estructurales sustanciales entre las de maderas de coníferas (blandas) y las de especies frondosas (duras). Las primeras contienen preferentemente unidades con esqueleto de guayacilpropano, siendo el monómero precursor el alcohol coniferílico. En cuanto a las segundas, contienen junto a las unidades de guayacilpropano otras de siringilpropano, en proporciones que varían desde 4:1 hasta 1:2, siendo en este caso los monómeros básicos los alcoholes coniferílico y sinapílico. Otra diferencia destacable es la mayor proporción de unidades con esqueleto de *p*-hidroxifenilpropano en las ligninas procedentes de frondosas. En ambos casos, las cadenas propánicas contienen, además de grupos alcohol, funciones aldehído y cetona en menores proporciones (García *et al.*, 1984). En la Figura 2.9 se representan las unidades y monómeros básicos de la lignina.

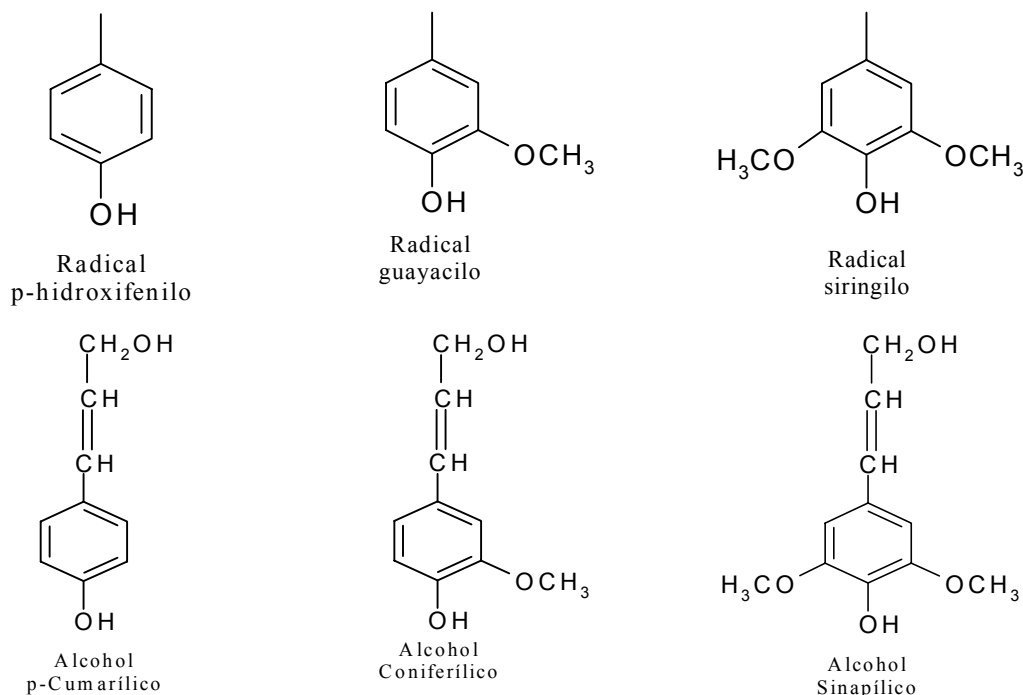


Figura 2.9. Unidades y monómeros básicos de la lignina (García *et al.*, 1984)

La variación de la composición de la lignina es mucho mayor en las frondosas que en las coníferas. El contenido de grupos metoxilo en ligninas de especies frondosas varía entre 1,20 y 1,52 por unidad de fenil-propano (C_9). Las ligninas de especies herbáceas presentan menor contenido de unidades siringilpropano, lo que indica que el porcentaje de grupos metoxilos por unidad C_9 también es menor. Además de la especie vegetal, la composición de la lignina depende de otros factores como son su edad y su localización en la pared celular.

Atendiendo a las moléculas básicas predominantes en su estructura, las ligninas se pueden clasificar en guayacil-ligninas, guayacil-siringil-ligninas, 4-hidroxifenil-guayacil-siringil-ligninas y 4-hidroxifenil-guayacil-ligninas. La mayoría de las ligninas procedentes de madera pertenecen al tipo guayacilo-siringilo con trazas de unidades de hidroxifenilo. El contenido en unidades siringilo suele encontrarse en torno al 70 % en peso (Sarkanen y Ludwig, 1971). El peso molecular de las ligninas aumenta con la relación de unidades guayacilo/siringilo (Lange *et al.*, 1983). Como se comentó anteriormente, los elementos estructurales predominantes de la lignina de frondosas son las unidades siringilo y guayacilo, mientras que en la de coníferas prevalece el guayacilo (Ahvazi y Argyropoulos, 1997). Lau y Ramli (1992) demostraron que la

lignina de las maderas más resistentes y duraderas (frondosas) tiene menor contenido de grupos guayacilo que la de las blandas y menos resistentes (coníferas).

La unión entre las unidades básicas se realiza prioritariamente a través de enlaces éter, alquil-arílicos y en menor proporción de enlaces carbono-carbono y alquil-arilo, siendo mucho menos abundantes las uniones alquil-alquílicas y aril-arílicas (García *et al.*, 1984). La lignificación supone numerosas reacciones de acoplamiento, que dan lugar a estructuras muy ramificadas.

Con respecto a la ordenación de las unidades estructurales en la macromolécula de lignina, la mayoría de los investigadores viene sosteniendo la idea de una distribución al azar; tal es el caso de la estructura propuesta por Adler (1977) para una lignina tipo de maderas de coníferas, que se reproduce en la Figura 2.10. Sin embargo, otros autores concluyeron que se trata de un polímero ordenado constituido por unidades estructurales idénticas, que se repiten (Forss *et al.*, 1966).

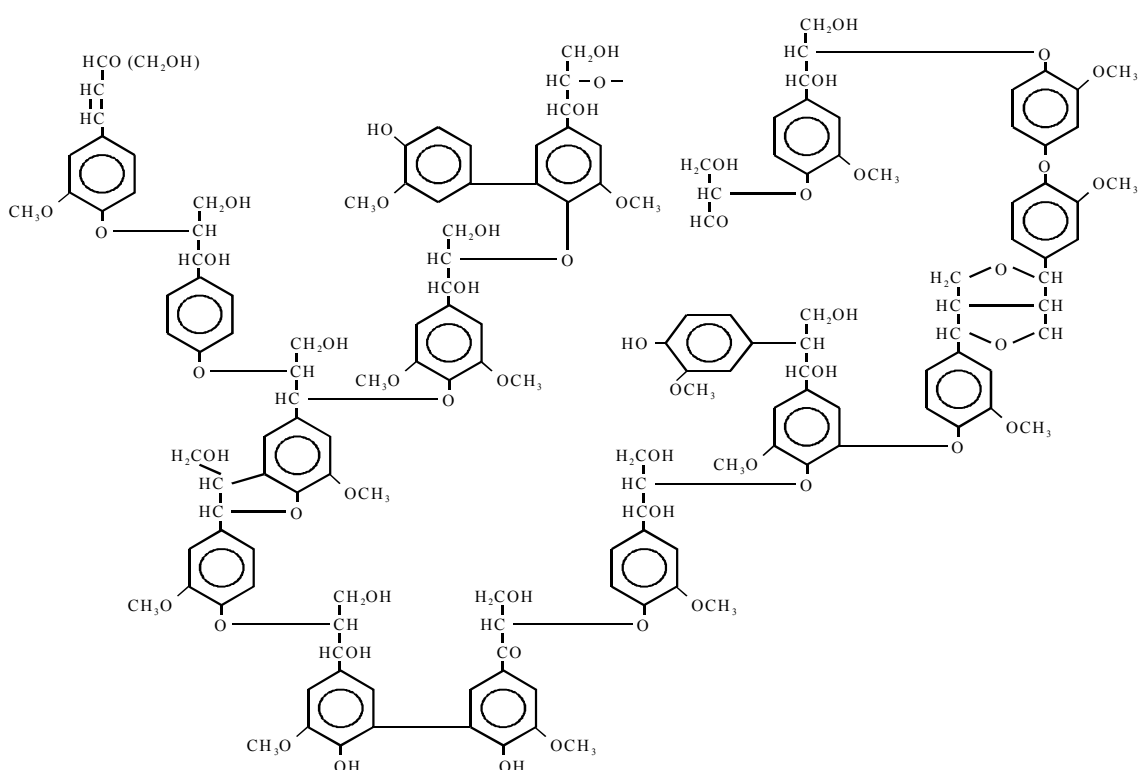


Figura 2.10. Estructura de la lignina tipo de coníferas propuesta por Adler (1977).

Debido a la imposibilidad de aislar la lignina de la madera sin degradarla, no es posible conocer con exactitud su peso molecular, aunque se estima que puede variar entre 1.000 y 20.000 Da. Las ligninas presentan color oscuro y son fácilmente oxidadas debido a su alto contenido de compuestos aromáticos fenólicos. Son relativamente estables en medios ácidos minerales acuosos y solubles en bases acuosas y bisulfito caliente.

Además de los enlaces entre monómeros, también existe un amplio espectro de grupos funcionales en la lignina, que influyen igualmente sobre su carácter y propiedades:

- Grupos hidroxilo alifáticos. La lignina tiene un contenido de grupos hidroxilo alifáticos superior en general a 1,1 mol/C₉ (Chen, 1992).
- Grupos hidroxilo fenólicos. La lignina presenta un contenido de grupos hidroxilo fenólicos de entre 0,2 y 0,4 mol/C₉ (Adler y Ellmer, 1948). Este grupo funcional tiene gran importancia por su influencia sobre las propiedades físicas y químicas de la lignina (Adler, 1977).
- Grupos etilénicos. En las ligninas están presentes pequeñas cantidades de grupos etilénicos, principalmente como componentes del cinamaldehído libre y grupos finales derivados del alcohol cinámico (Lay y Sarkanen, 1971). También se ha informado acerca de la presencia de grupos etilénicos conjugados con grupos carbonilo (Harkin, 1966).
- Grupos carbonilo. Fue Klason quien en 1922 postuló por primera vez la presencia de grupos carbonilo en la lignina, en particular de grupos carbonilo conjugados. Los primeros en confirmarlo fueron Adler y Ellmer (1948). El contenido de α -carboxilo, e incluso de β -carbonilo, se origina por la formación de enlaces homolíticos éter α - y β -arilo durante el procesado y manipulación de la lignina.

- Grupos carboxilo. Se han detectado, aunque en cantidades muy pequeñas, en lignina natural de madera molida (Ekman y Lindberg, 1960). Cuando esta lignina se somete a tratamientos biológicos o químicos, como la cocción y el blanqueo, se identifican cantidades significativas de este grupo funcional. Este efecto es particularmente pronunciado en tratamientos oxidativos, donde la rotura de anillos fenólicos de lignina da lugar a unidades con grupos carboxilo. La medida de estos grupos permite obtener información sobre el grado en que se ha degradado la lignina por tratamientos biológicos o químicos, así como acerca de su solubilidad.
- Otros grupos funcionales. Son los grupos metoxilo, cuyo contenido es mayor en maderas duras frente a plantas herbáceas, y los grupos sulfonatos, característicos únicamente de los lignosulfonatos.

2.2.1. Tipos y características

La principal fuente industrial de lignina proviene de los procesos químicos de fabricación de pastas celulósicas. En la actualidad, la materia prima predominante es la madera, ya sea ésta de coníferas o de frondosas. La producción de pastas para papel o de celulosa comienza con el descortezamiento y astillado de la madera, para proseguir con un tratamiento de la misma destinado a solubilizar su lignina, liberándose así las fibras celulósicas. En los denominados procesos químicos, la separación del constituyente fibroso de la madera, la celulosa, del agente cementante, la lignina, se lleva a cabo mediante la acción de reactivos diversos, ácidos o básicos, en digestores que operan a presión y temperatura. En estas condiciones, la mayor parte de la lignina se solubiliza, con lo que las fibras se despegan entre sí y se liberan en forma de suspensión. La lignina extraída de la madera queda disuelta en las lejías negras resultantes del proceso de cocción. Las maderas frondosas se deslignifican con mayor facilidad que las coníferas porque tienen menor contenido de lignina (Ahvazi y Argyropoulos, 1997).

Existen diferentes métodos químicos de obtención de pastas de celulosa. Las ligninas aisladas a partir de los distintos procedimientos de cocción presentan diferencias muy acusadas entre sí en cuanto a su estructura, propiedades físicas y químicas y posibilidades de aplicación. La Tabla 2.6 muestra un resumen de las características químicas más importantes de tres tipos de ligninas, obtenidos a través de otros tantos procesos.

Tabla 2.6. Propiedades químicas de tres tipos de lignina.

| | Lignina Kraft | Lignina Organosolv | Lignosulfonatos |
|---|--|---|------------------------------|
| <i>Composición elemental</i> | | | |
| <i>C (%)</i> | 66,0 | 63,0 | 53,0 |
| <i>H (%)</i> | 5,8 | 5,5 | 5,4 |
| <i>S (%)</i> | 1,6 | - | 6,5 |
| <i>Grupos funcionales</i> | | | |
| <i>OH-fenólico (%)</i> | 4,0 | 4,8 | 1,9 |
| <i>OH-alifático (%)</i> | 9,5 | 5,0 | 7,5 |
| <i>HSO₃ (%)</i> | - | - | 16,0 |
| <i>HS (%)</i> | 3,3 | - | - |
| <i>OCH₃ (%)</i> | 14,0 | 19,0 | 12,5 |
| <i>Solubilidad</i> | Medio básico/ Disolventes orgánicos | Disolventes orgánicos | Agua en general |
| <i>Masa Molecular (Da)</i> | 2.000 (M _N)* | 700 (M _N) | 400-150.000 |
| <i>Enlace predominante entre unidades</i> | Enlaces C-C (tipo poliestireno) con cadenas laterales y anillos aromáticos y dialquil-éteres | Enlaces C-C entre cadenas laterales y anillos aromáticos y diaril-éteres | Aril-alkil Éteres (β-O-4) |

Fte: Glasser, 1981.

*M_N se refiere al peso molecular predominante, no al peso molecular medio.

A continuación, se incide en la descripción de los lignosulfonatos, ya que se trata de la materia prima que se va a emplear como sustituto parcial del fenol en la formulación

de las resinas novolacas. La selección del mismo frente a otros posibles derivados lignínicos se discute más adelante, en el epígrafe 2.2.4.

2.2.2. Lignosulfonatos

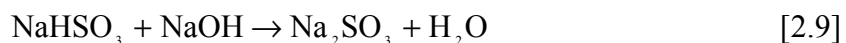
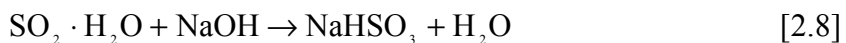
Los lignosulfonatos se obtienen como subproducto en el proceso de fabricación de pasta de papel al sulfito. Este método se caracteriza por una elevada flexibilidad, ya que el pH del medio de cocción puede ajustarse en todo el intervalo de valores mediante la modificación de las proporciones entre los reactivos. De esta forma, admite la producción de pastas de diferentes tipos y calidades para una gran gama de aplicaciones.

En un principio, el término “proceso al sulfito” se refería únicamente al proceso al bisulfito de calcio al ser éste el ión metálico mayoritario empleado en la lejía, la cual se preparaba a partir de dolomita. La insolubilidad de su sulfato y de su sulfito (que aparece por descomposición del bisulfito) ha hecho que en algunos casos el calcio se sustituya por magnesio, sodio o amonio, que al no precisar valores de pH tan bajos, permiten el tratamiento de maderas resinosas. Así, actualmente el proceso al sulfito se subdivide en los siguientes tipos de cocciones:

- Ácido al bisulfito.
- Bisulfito.
- Neutro al sulfito.
- Alcalino al sulfito.
- Multietapa al sulfito.
- Sulfito catalizado con antraquinona.

En el proceso al sulfito se utiliza una mezcla de ácido sulfuroso e ión bisulfito para degradar y solubilizar la lignina. Además, el mecanismo de ataque químico elimina la lignina en forma de sales de ácido lignosulfónico, permaneciendo la estructura molecular casi intacta. El medio de cocción consiste en una disolución acuosa de dióxido de azufre con cantidades variables de una de las bases anteriormente

mencionadas. En el caso de añadir como base hidróxido sódico, se forma, en primer lugar, el bisulfito y, posteriormente, el sulfito:



Suelen emplearse temperaturas de 120-135 °C y tiempos superiores a las 4 h. Este proceso puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de pH, determinado por la cantidad de base añadida. “Sulfito ácido” indica una cocción con un exceso de ácido sulfuroso libre (pH 1-2), mientras que las cocciones al bisulfito se realizan bajo condiciones menos ácidas (pH 3-5). Las disoluciones empleadas para la digestión contienen un 1 % en peso de SO₂ combinado y un 4-6 % en peso de SO₂ libre. En la Figura 2.11 se representa un diagrama de bloques del proceso al sulfito.

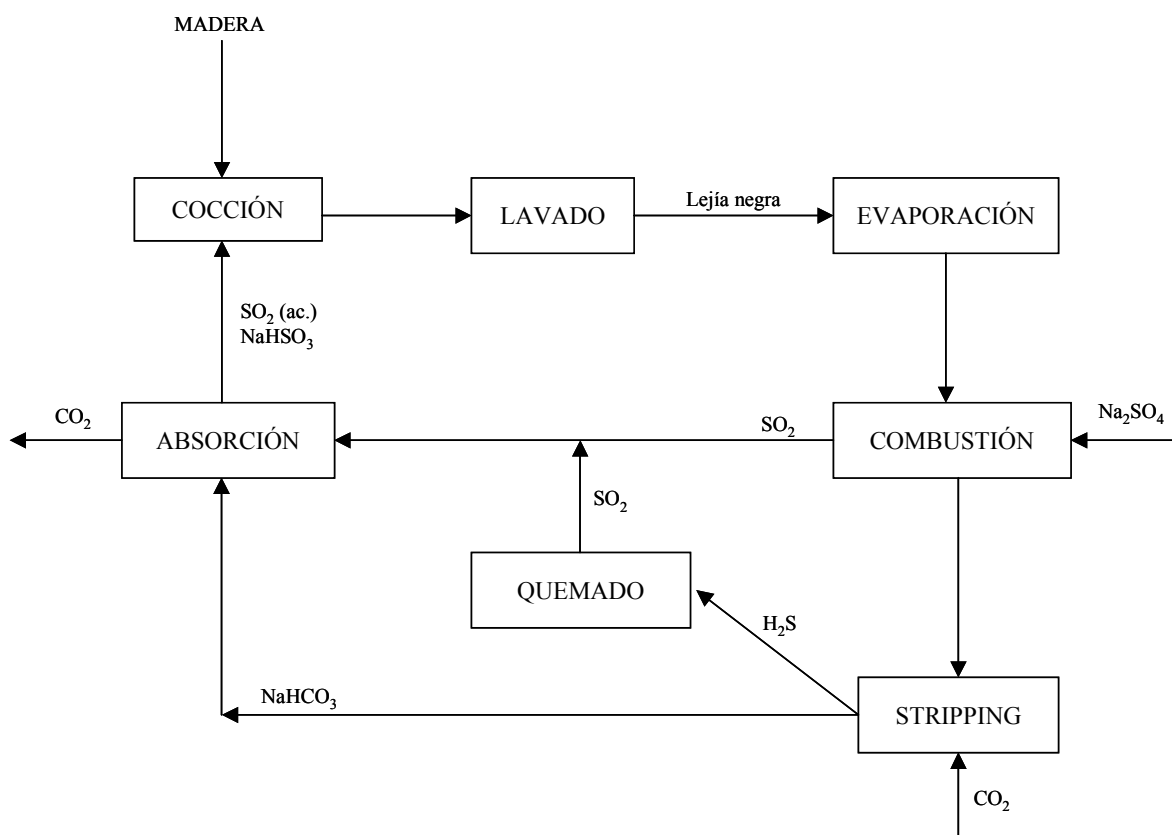


Figura 2.11. Diagrama de bloques del proceso al sulfito (Sjöström, 1981).

La utilización de otras bases más solubles que la de calcio, como la de magnesio, sodio o amonio, permite operar en condiciones menos ácidas y que el ataque pueda extenderse a especies de madera que no son aptas para el proceso clásico al bisulfito ácido de calcio. Estos procedimientos de cocción más recientes producen además pastas de alto rendimiento y con mejores propiedades. No obstante, el gasto de reactivos es superior al tratarse de bases más caras que la de calcio, por lo que se han tenido que desarrollar sistemas más eficaces para recuperarlos, al tiempo que se limita así la contaminación asociada a esta industria. En la Tabla 2.7 se recogen las características, condiciones de operación y aplicaciones más importantes de las diferentes variantes del proceso al sulfito.

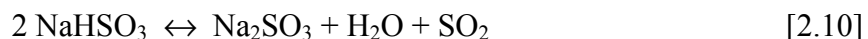
Además de las ventajas que supone la flexibilidad de operación de este proceso, presenta otras no menos importantes como son la buena aptitud de las pastas hacia el blanqueo. Entre los inconvenientes más destacados cabe mencionar que está limitado a la utilización de ciertas materias primas: por ejemplo, el empleo de coníferas no es aconsejable para la operación en medio ácido y los rendimientos en pasta son bajos cuando se utiliza madera de frondosas. Además, las propiedades mecánicas de la pasta obtenida son sensiblemente inferiores a las de la pasta al sulfato en la mayoría de los casos. Este proceso, en su conjunto, llega a ser más contaminante que el proceso Kraft.

Tabla 2.7. Procesos de cocción al sulfito.

| PROCESO | pH | BASE EMPLEADA | AGENTE ACTIVO | T (°C) | t (min) | Rendimiento R _{pasta} (%) | APLICACIONES |
|-----------------------|--------|--|---|---------|---------|------------------------------------|--|
| Bisulfito ácido | 1-2 | Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ | SO ₂ -H ₂ O, H ⁺ , HSO ₃ ⁻ | 125-143 | 180-143 | 40-50 | Pasta para disolver, papel seda, papel para impresión. |
| Bisulfito | 3-5 | Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ | HSO ₃ ⁻ , H ⁺ | 150-170 | 60-180 | 50-65 | Papel para impresión |
| Sulfito neutro | 5-7 | Na ⁺ , NH ₄ ⁺ | HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ | 160-180 | 25-180 | 75-90 | Cartón corrugado. |
| Sulfito alcalino | 9-13,5 | Na ⁺ | SO ₃ ²⁻ , OH ⁻ | 160-180 | 180-300 | 45-60 | Pasta tipo Kraft. |
| Sulfito-AQ | 9-13 | Na ⁺ | SO ₃ ²⁻ , OH ⁻ , AHQ ⁻ | 170-175 | 150-240 | 55-65 | Pasta tipo Kraft. |
| Sulfito en dos etapas | | | | | | | |
| "Stora" | | | | | | | |
| 1ª etapa | 6-8 | Na ⁺ | HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ | 135-145 | 126-360 | 50-60 | Papel resistente a la grasa. |
| 2ª etapa | 1-2 | | SO ₂ -H ₂ O, H ⁺ , HSO ₃ ⁻ | 125-140 | 120-240 | | |
| "Sivola" | | | | | | | |
| 1ª etapa | 3-4 | Na ⁺ | HSO ₃ , H ⁺ | 140-150 | | 35-45 | Pasta para disolver. |
| 2ª etapa | 7-10 | | SO ₃ ²⁻ | 160-180 | 60-80 | | |

Fte: Lin y Lin, 1990.

La deslignificación en los procesos al sulfito se produce en cierta medida por la rotura de enlaces, pero principalmente se dan reacciones de sulfonación que solubilizan la molécula de lignina (Northey, 1992). La sulfonación tiene lugar en los alcoholes bencílicos, en los éteres bencil-arílicos y en los éteres bencil-alquílicos unidos a la cadena lateral de las unidades fenil-propánicas. La lignina se solubiliza cuando el grado de sulfonación llega a ser de un grupo sulfónico por cada dos grupos metoxilo. La acción solubilizante se debe al SO₂ utilizable, que es tanto el que se encuentra en estado libre como el combinado, pero entendiendo que éste se libera por sucesivos desplazamientos del equilibrio. Por ejemplo, en el caso de utilizar la base de sodio (Vian, 1996):



Por tanto, el grado de sulfonación y de rotura de enlaces depende en gran parte del pH de la lejía de cocción. En el método al sulfito ácido tienen lugar, además, reacciones de condensación que originan nuevos enlaces carbono-carbono.

Bajo condiciones ácidas, los enlaces glicosídicos de los polisacáridos se rompen fácilmente, lo que provoca una extensa degradación de la hemicelulosa. En condiciones bisulfíticas y neutras sulfíticas se producen menos divisiones, lo que da lugar a fragmentos de polisacáridos en disolución de cadena más larga. La rotura de enlaces glicosídicos en la celulosa también ocurre pero con menor extensión.

Generalmente, en el método al sulfito es necesario utilizar maderas con bajo contenido de extractos para evitar las reacciones de entrecruzamiento, que son perjudiciales al retardar la deslignificación. Los extractos solubles en agua se liberan en los primeros momentos del proceso y pueden experimentar reacciones posteriores tales como la deshidrogenación y la sulfonación. Los compuestos ácidos insolubles, como son las resinas ácidas, los ácidos grasos y sus ésteres, ceras, esteroides y alcoholes grasos, se polimerizan parcialmente y se depositan sobre las fibras de la pasta.

La lejía negra obtenida en la fabricación de pasta al bisulfito presenta una alta concentración de solutos, entre los que predominan los de naturaleza lignínica, así como hexosas, pentosas, ácidos orgánicos y otras materias orgánicas complejas. Los primeros, que constituyen normalmente más del 50 % en peso de la materia disuelta, se encuentran en forma de lignosulfonatos del catión de la base empleada (García *et al.*, 1984). En la Tabla 2.8 se presentan las composiciones típicas de lejías negras del proceso al sulfito partiendo de maderas blandas y duras. Aunque las impurezas presentes en los lignosulfonatos y en las ligninas Kraft representan una pequeña fracción del total de la mezcla, su presencia puede influir en la eficacia de sus aplicaciones, así como afectar a las propiedades del producto final (Northey, 1992).

Tabla 2.8. Composición de las lejías negras del proceso al sulfito.

| COMPONENTES | COMPOSICIÓN (% en peso) | |
|------------------------------|-------------------------|---------------|
| | Maderas Blandas | Maderas Duras |
| Lignosulfonato | 55 | 42 |
| Hexosas | 14 | 5 |
| Pentosas | 6 | 20 |
| Carbohidratos no celulósicos | 8 | 11 |
| Ácidos acético y fórmico | 4 | 9 |
| Resina y extractos | 2 | 1 |
| Ceniza | 10 | 10 |

Fte: Lin y Lin, 1990.

La composición y las propiedades físicas de los lignosulfonatos dependen no sólo del tipo de madera empleada y de las condiciones de cocción, sino también de los procedimientos sulfíticos seguidos. La lejía negra obtenida puede ser sometida a una destilación por arrastre con vapor, a procesos de concentración, fermentación, ultrafiltración, intercambio iónico, así como a varias reacciones de modificación.

El carácter tensoactivo de los lignosulfonatos, que forman espumas, su acidez y su elevada DQO son las principales causas por las que la recuperación de las lejías procedentes del proceso al sulfito es hoy en día obligada.

El primer paso en la purificación de los líquidos sulfíticos residuales consiste en una destilación por arrastre con vapor para eliminar el dióxido de azufre. Este proceso también elimina una porción de compuestos volátiles existentes en la lejía, como son el metanol, el ácido acético, el ácido fórmico y el furfural. Normalmente, el siguiente paso es la concentración de la lejía en una etapa de evaporación para aumentar su contenido en sólidos. Casi todos los materiales volátiles restantes se eliminan en este proceso. En las lejías obtenidas en los procesos al bisulfito y al sulfito neutro, la etapa de evaporación elimina la mayor parte de volátiles pero el dióxido de azufre permanece en forma de bisulfito o sulfito de sodio, magnesio o amonio. Cuando el material lignínico se seca y pulveriza se consigue una eliminación adicional de volátiles (Northey, 1992).

Frecuentemente es conveniente eliminar los azúcares de los lignosulfonatos mediante fermentación o ultrafiltración. Mediante esta última técnica también se consiguen eliminar otros compuestos de bajo peso molecular como son los ácidos de azúcares y los extractos. Sin embargo, el empleo de dicha operación aumenta de manera importante el coste del producto final.

El cambio de catión de los lignosulfonatos de sodio, de magnesio o de amonio se lleva a cabo a través de resinas de intercambio catiónico. En el caso de los lignosulfonatos de calcio se consigue mediante la adición del sulfato o carbonato soluble del catión preferido, seguido de la eliminación de la sal insoluble de calcio resultante (Northey, 1992).

Las reacciones de modificación de los lignosulfonatos a menudo son necesarias para mejorar o aumentar las propiedades requeridas en las aplicaciones finales. También pueden servir para eliminar impurezas. Otras reacciones para modificar los lignosulfonatos son la oxidación, la sulfonación, la condensación, la sulfometilación, la desmetilación, la alcoxilación, la fenolación y la hidroximetilación. Esta última es la empleada en el presente trabajo para aumentar la reactividad del lignosulfonato empleado hacia el formaldehído en la formulación de resinas ligno-fenol-formaldehído. Todas estas operaciones pueden aumentar de forma sustancial el coste del producto lignínico.

2.2.3. Posibilidades de aprovechamiento

Las aplicaciones de la lignina constituyen un campo de investigación que ha experimentado un espectacular avance en los últimos años. Sus posibilidades de aprovechamiento están basadas en su capacidad química para desempeñar funciones como aglomerante, dispersante, emulsionante, secuestrante y estabilizador de emulsiones (Rodríguez *et al.*, 1990). Además, la lignina se utiliza para otras aplicaciones específicas. La eficacia de los materiales lignínicos en sus aplicaciones se mejora disminuyendo la presencia de impurezas tales como azúcares, ácidos y extractos (Northey, 1992).

La importancia del aprovechamiento de la lignina viene dada por motivos económicos y medioambientales. Las lejías negras de los procesos de obtención de pastas químicas, a partir de las cuales se va a aislar la lignina como subproducto, presentan una elevada carga contaminante (González *et al.*, 1989):

- Son efluentes con un alto caudal.
- Presentan un color muy oscuro, aun cuando los derivados lignínicos se encuentra diluidos, lo que impide el paso de luz solar, con el consiguiente perjuicio para la flora acuática.
- Tienden a formar espumas debido a la presencia de derivados lignínicos, que se comportan como surfactantes no biodegradables.
- Poseen una elevada DBO₅, lo que da lugar a una disminución de la concentración de oxígeno disuelto en el agua, que a su vez origina la desaparición de la fauna existente en el cauce receptor del vertido y la limitación de su capacidad de autodepuración.
- Dan lugar a un desagradable e intenso olor, causado principalmente por la desorción de compuestos de azufre.

A continuación se describen las aplicaciones más relevantes de la lignina, con especial hincapié en su empleo como copolímero de las resinas estudiadas en este trabajo.

2.2.3.1. Copolímero de resinas fenólicas

La lignina puede utilizarse como copolímero en la elaboración de materiales compuestos o “composites” y como agente de refuerzo de cauchos de estireno-butadieno. Asimismo, se ha propuesto su empleo en la fabricación de poliésteres, poliimidas, poliamidas y espumas de poliuretano, para lo que se han estudiado los productos de reacción de ligninas hidrolizadas, ligninas Kraft y lignosulfonatos con óxido de propileno.

El campo más novedoso para la utilización de la lignina corresponde a la producción de fenoplastos en general. La lignina puede actuar como copolímero en

resinas fenol-formaldehído (PF) y urea-formaldehído (UF) debido a su similitud estructural con dichas resinas. En la Figura 2.12 se muestra las estructuras básicas de la lignina y la resina PF (Forss y Fuhrmann, 1979). La principal aplicación de estas resinas se centra en la industria de tableros aglomerados y contrachapados. No obstante, también se utilizan como aislantes térmicos y acústicos, aislantes eléctricos y como materiales de fricción. En la industria automovilística, las resinas novolacas son las más empleadas debido a las propiedades que confieren a los aislamientos y revestimientos utilizados.

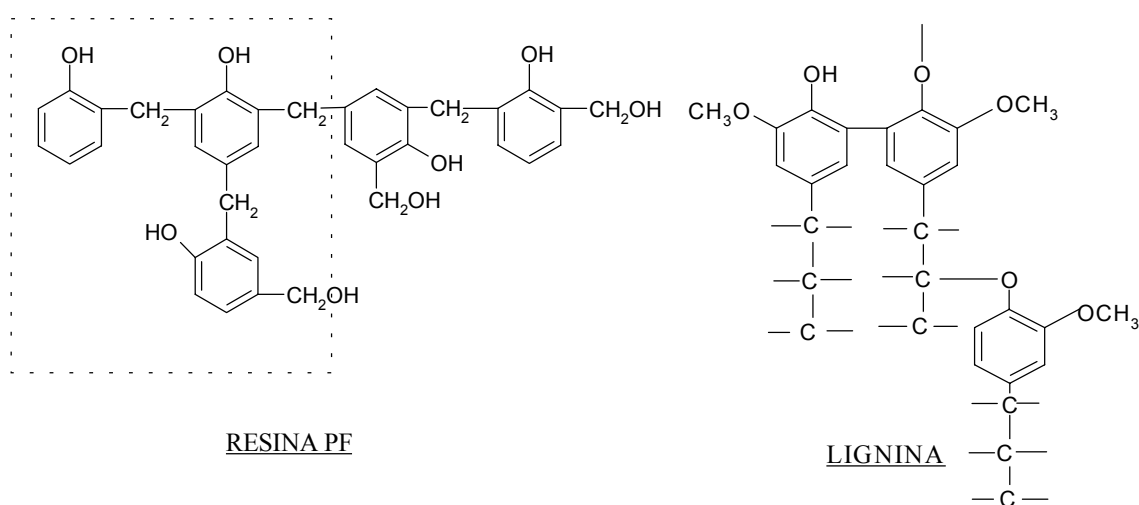


Figura 2.12. Estructuras de la resina PF y de la lignina (Forss y Fuhmann, 1979)

2.2.3.2. Otras aplicaciones

- Aglomerante.

La lignina, una vez humedecida, presenta una textura pegajosa, lo que permite su utilización como aglomerante de partículas. Merced a esta propiedad, las lejías negras del proceso al bisulfito se han utilizado para fijar el polvo en obras civiles. En esta línea, ha ido adquiriendo importancia la utilización de dichas lejías en la preparación de piensos granulados, donde además aportan el valor nutritivo derivado de su contenido en hidratos de carbono y otras sustancias de interés en ese campo. Se ha propuesto, también, el empleo de las lejías negras en la peletización de finos de minerales piríticos.

En la industria papelera las ligninas tienen aplicaciones en la formulación de colas y aditivos para cartones y papeles de embalar (García *et al.*, 1984).

- Dispersante.

Las ligninas de interés por sus propiedades dispersantes se emplean en la fabricación de neumáticos, en la industria cerámica, en la preparación de colorantes y pesticidas y en el control de la acumulación de depósitos en circuitos de agua (Belgacem *et al.*, 2003).

Su empleo como aditivo en la industria del cemento permite rebajar sensiblemente la cantidad de agua de amasado, lo que se traduce en una mayor y más rápida resistencia mecánica del producto fraguado que, además, resulta menos permeable. Esta aplicación supone como el 90 % de su mercado. Es sin duda la más importante. Las ligninas empleadas como aditivos de lodos lubricantes para perforaciones petrolíferas mejoran las propiedades reológicas de los mismos y protegen los taladros. Los lignosulfonatos de hierro y cromo parecen especialmente indicados en este caso (García *et al.*, 1984).

- Emulsionante.

La lignina puede utilizarse como agente emulsionante y como estabilizador de emulsiones (Northey, 1992). Esta propiedad presenta especial interés en su aplicación para la estabilización de emulsiones asfálticas.

- Surfactante.

Se ha estudiado su empleo, ligado a su carácter tensoactivo, en la fabricación de detergentes y agentes de flotación para el tratamiento de minerales y aguas (García *et al.*, 1984).

- Secuestrante.

La gran cantidad de grupos funcionales de la lignina permite su empleo en la fabricación de resinas de intercambio iónico, en la inmovilización de micronutrientes de suelos agrícolas (agente complejante), como agentes floculantes y como aditivo de detergentes.

- Fertilizante.

La naturaleza orgánica de la lignina permite obtener, después de una primera etapa de oxidación, material húmico. Éste puede ser transformado posteriormente, por amoniación, en un fertilizante húmico nitrogenado o bien, combinado con un fertilizante comercial, en un fertilizante mixto, con un aporte al suelo de materia húmica y nitrógeno.

- Reforzador y antioxidante.

La lignina puede sustituir al negro de humo como reforzador en la fabricación de cauchos, al tiempo que ejerce una acción antioxidante (Pouteau *et al.*, 2003).

- Combustible.

La lignina puede ser utilizada como combustible, bien directamente, con un poder calorífico similar al del carbón, bien tras una pirólisis o una hidrogenación, que proporcionan una mezcla de hidrocarburos de mayor poder calorífico. Su gasificación está en una fase todavía menos desarrollada.

- Obtención de compuestos químicos de bajo peso molecular.

El empleo de lignina como materia prima en la síntesis de monómeros químicos resulta de particular interés en la fabricación de vainillina, sulfuro de dimetilo y compuestos fenólicos (García *et al.*, 1984).

El sulfuro de dimetilo y el metilmercaptano se pueden obtener tratando las lejías negras Kraft con azufre en exceso, a temperaturas de 200-250 °C. El primero de ellos tiene aplicaciones como agente de metilación en la industria agroquímica para preparar diversos derivados fenólicos. Por otra parte, puede oxidarse a dimetilsulfóxido mediante el empleo de dióxido de nitrógeno. Este producto es utilizado fundamentalmente como disolvente en la producción de fibras sintéticas y además posee aplicaciones en la industria farmacéutica y en la fabricación de polímeros.

Finalmente, otra de las vías de utilización de la lignina es su conversión en combustibles líquidos y otros compuestos de interés mediante hidro craqueo catalítico, que consiste en romper térmicamente los enlaces del polímero.

2.2.4. Selección de la lignina más adecuada como copolímero de resinas ligno-fenol-formaldehído

En la bibliografía se puede encontrar un gran número de ensayos con ligninas procedentes de diversos vegetales superiores, los cuales arrojan resultados muy similares. La aplicación de las resinas resoles se centra por lo general en tableros aglomerados y contrachapados y la lignina estudiada procede de distintos procesos papeleros. En cambio, la aplicación principal de las resinas novolacas es su empleo como “composites” o compuestos de moldeo, estando el campo de los fieltros textiles todavía sin abordar. En último término, la elección de la lignina está basada en su precio y disponibilidad. Si tenemos en cuenta que los procesos organosolv no acaban de implantarse y que el proceso Kraft emplea dicha lignina como combustible en el proceso de recuperación de reactivos, los lignosulfonatos (procedentes del método al bisulfito) son los únicos disponibles en gran cantidad y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de sustituir parte del fenol de las resinas fenol-formaldehído. Dentro de éstos, los lignosulfonatos amónicos se han presentado como los más adecuados por las siguientes razones:

- Parece establecido que las propiedades de resinas fabricadas con lignosulfonatos amónicos son mejores que las de calcio y sodio (Calvé *et al.*, 1988).
- Autores como Peng (1994) han comprobado que los lignosulfonatos amónicos poseen un mayor número de protones aromáticos frente a la sal sódica, lo que les confiere una mejor predisposición hacia la hidroximetilación.
- Los lignosulfonatos amónicos son más solubles en disolventes orgánicos que sus homólogos de calcio, sodio y magnesio (Allan *et al.*, 1989).
- El ión amonio sirve como intermedio de reacción en la primera etapa de la reacción de curado, con lo que el hecho de que estos lignosulfonatos aporten este ión favorece la reacción de curado (Zhang *et al.*, 1997; Gardziella *et al.*, 2000).

Otros autores abogan, sin embargo, por los lignosulfonatos cálcicos, fundamentalmente por cuestiones de precio, ya que es en esta forma en la que suelen obtenerse directamente del efluente de la fabricación de pastas al bisulfito (Lewis y Lantzy, 1989). También se encuentra un buen número de trabajos en relación al empleo de lignosulfonatos sódicos (Ahmad y Akhtar, 1992; Barry *et al.*, 1993; Peng *et al.*, 1993). En este caso, al igual que con los lignosulfonatos amónicos, se ha intercambiado el catión original, normalmente el calcio, por el deseado.

En investigaciones anteriores, se ha comprobado que el lignosulfonato que mejor se adapta como copolímero de las resinas fenólicas tipo resol es el amónico de coníferas (Alonso, 2002). El citado estudio partió de seis muestras de lignosulfonatos de Ca, Na y NH₄, tanto procedentes de coníferas (en polvo) como de frondosas (en disolución al 50% en peso). Todos estos lignosulfonatos se encuentran disponibles comercialmente. En España, el principal suministrador de los mismos es BASF Curtex, que representa a Borregard LignoTech, primer proveedor mundial de derivados lignínicos. BASF Curtex, como se detalla más adelante, está plenamente implicada –e interesada- en el proyecto que sustenta esta Tesis Doctoral. Su papel se centra en el suministro de los lignosulfonatos de partida y en el asesoramiento de su caracterización y posibles aplicaciones.

Así pues, en este trabajo se ha optado por partir de un lignosulfonato que ha mostrado sus buenas cualidades como copolímero de resinas fenólicas, pero de tipo resol. Los detalles del estudio previo apuntan a que sus propiedades también pueden ser útiles para la formulación de ligno-resinas fenólicas tipo novolacas.

A continuación, se pasa a describir el proceso al que se someten a escala industrial las muestras empleadas. Los lignosulfonatos procedentes de los efluentes de la fabricación de pastas al bisulfito pasan primero por una etapa de evaporación hasta alcanzar una concentración de en torno al 50 % en peso. En la Figura 2.13 se muestra el diagrama de bloques del proceso seguido por LignoTech Ibérica en su planta de Torrelavega, Cantabria, radicada en las instalaciones de Sniace. El lignosulfonato cálcico de partida es el denominado “Borrebond 55S”. Dicho lignosulfonato tiene un alto contenido en carbohidratos e impurezas, de modo que en primer lugar se centrifuga

para su empleo de forma directa o se trata con hidróxido sódico a 90 °C para pasar los carbohidratos a ácidos carboxílicos. Transcurrida dicha etapa se obtiene el “Borresperse CA I 50” con un bajo contenido en carbohidratos. Finalmente, se puede emplear el producto tal cual o someterlo a un intercambio iónico por adición del sulfato del catión que se pretende incorporar. El calcio se separa como sulfato al ser muy insoluble en ese medio. El único metal que no se puede retirar es el magnesio, derivado del uso de dolomita en el proceso de pasteo, ya que su sulfato es bastante soluble. La consistencia en polvo de estos lignosulfonatos, que facilita su análisis y manejo en general, obedece a su secado por atomización (“spray drying”).

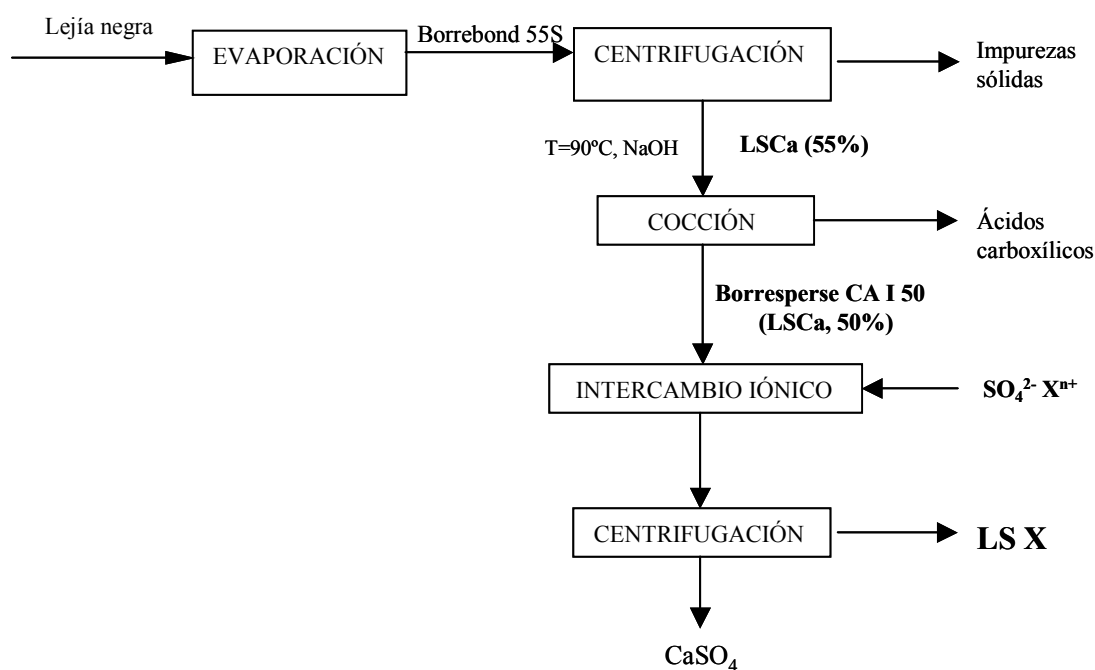


Figura 2.13. Acondicionamiento de los lignosulfonatos procedentes de una lejía negra del proceso al bisulfito.

2.2.5. Modificación estructural

Se puede sintetizar una amplia diversidad de polímeros a partir de la lignina. Las vías de reacción más importantes son las mostradas en la Figura 2.14.

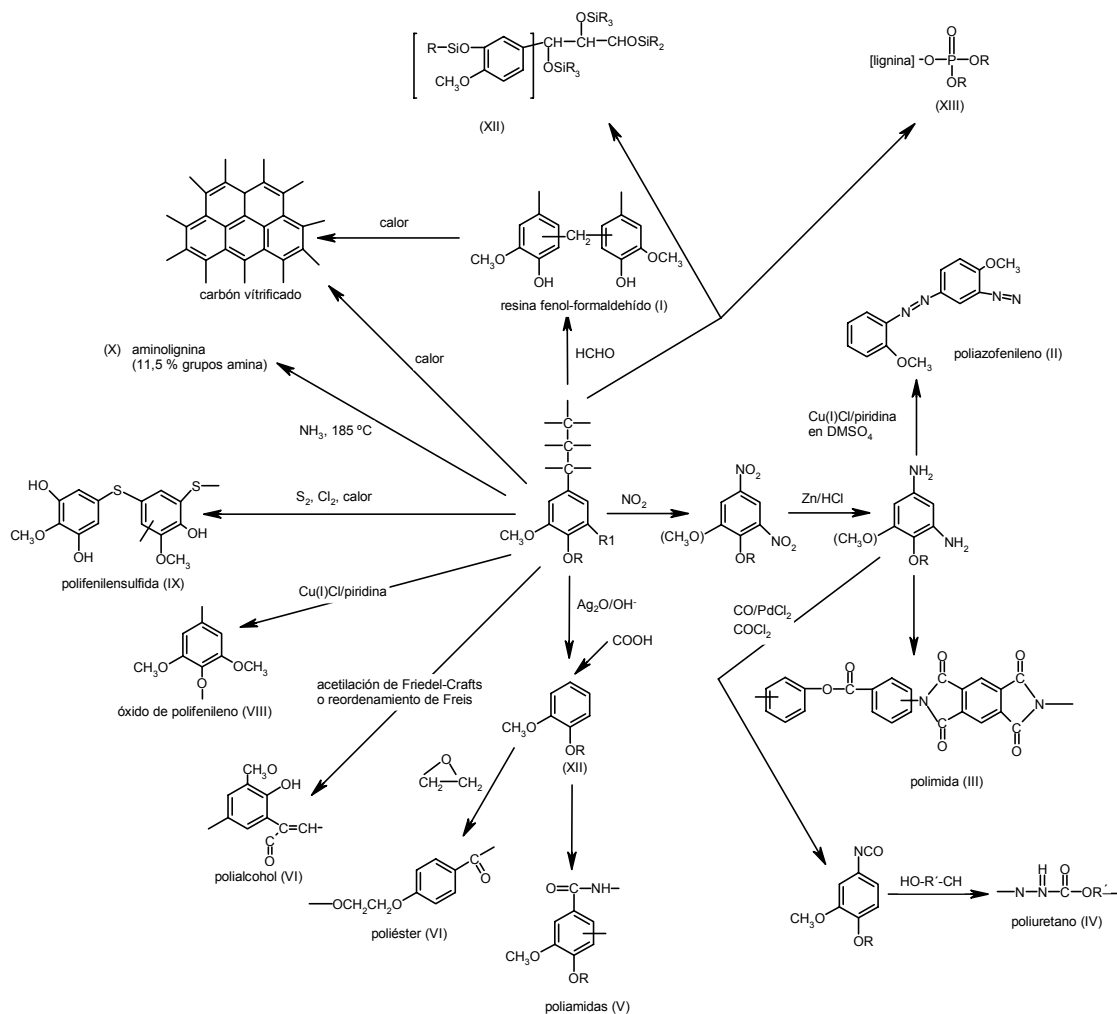


Figura 2.14. Esquema general de diversas formas de modificación de la lignina y de sus productos de degradación de bajo peso molecular.

En las primeras investigaciones en las que se utilizó lignina como copolímero de las resinas fenol-formaldehído su incorporación era directa, es decir, sin ningún tipo de modificación (Falkebag, 1975; Keslerek, 1995; Dos Santos, 1996; Dos Santos, 1999). Trabajos posteriores han intentado mejorar las propiedades de las resinas, mediante la incorporación de la lignina previa modificación físico-química de la misma (Dolenko y Clarke, 1978; Forss y Fuhmann, 1979; Alonso, 2002). Hoy en día, todos los estudios al respecto abarcan las dos posibilidades, la incorporación directa de la lignina o la modificación de la misma para aumentar su baja reactividad hacia el formaldehído. La modificación de la lignina se puede abordar de distintas formas, siendo las más empleadas la hidroximetilación, fenolación, desmetilación y fraccionamiento.

2.2.5.1. Hidroximetilación

Mediante el proceso de hidroximetilación se introducen grupos hidroximetilo (CH_2OH) en el anillo aromático de la molécula de lignina por reacción de ésta con formaldehído (Dolenko y Clarke, 1978). Con ello se consigue aumentar su reactividad, ya que dichos grupos son los precursores de los enlaces metilénicos y dimetil-éter a través de los cuales se lleva a cabo el entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí.

La reacción de hidroximetilación de la lignina con formaldehído se lleva a cabo en medio básico a temperaturas moderadas (40-60 °C). En las condiciones indicadas anteriormente, las unidades de fenil-propano pueden reaccionar con compuestos electrófilos como el formaldehído según tres formas diferentes (Van der Klashorst *et al.*, 1985; Wooten *et al.*, 1988):

- Reacción de Canizarro

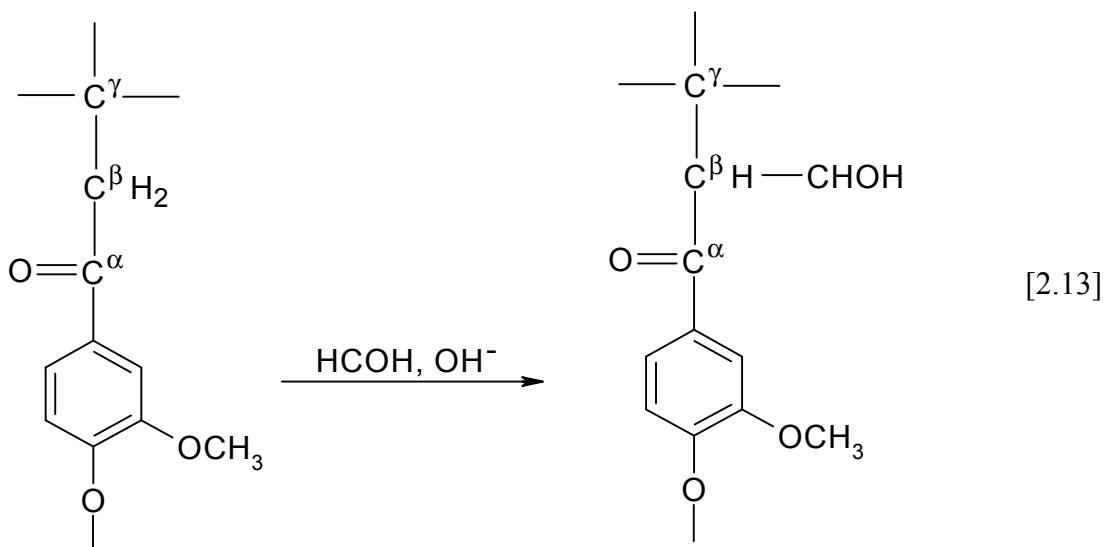
En medio básico y a alta temperatura, el formaldehído reacciona consigo mismo dando ácido fórmico, o la sal correspondiente, y metanol, según las siguientes reacciones:



En condiciones severas, estas reacciones pueden continuar hasta que se agoten el formaldehído libre y los OH^- disponibles.

- Reacción de Tollens

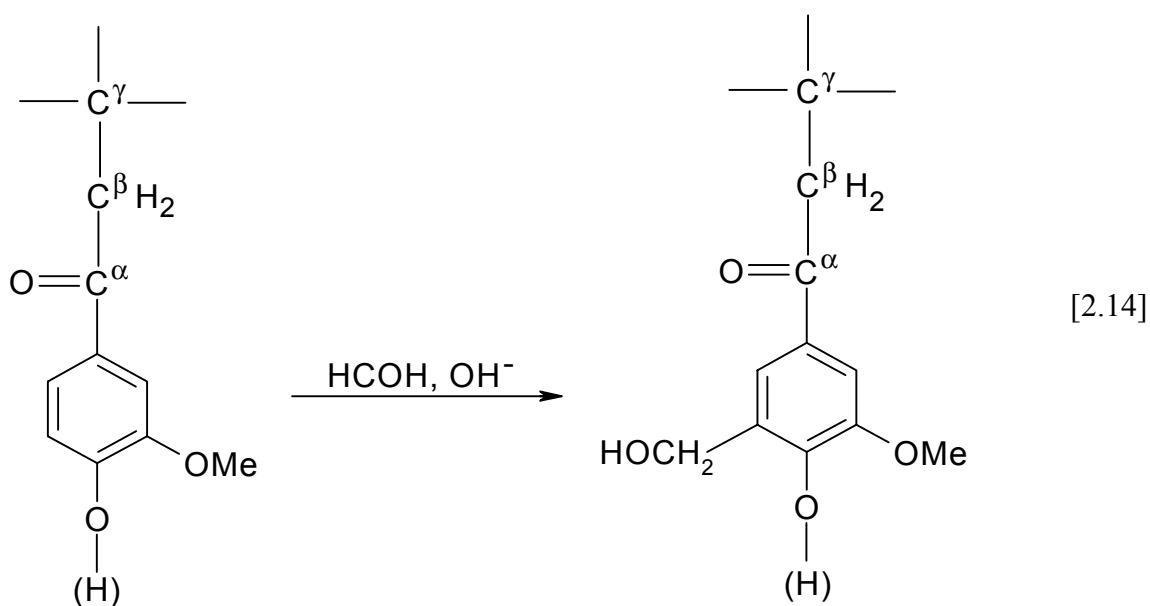
Mediante esta reacción, los grupos hidroximetilo se introducen en la cadena lateral en la posición vecina de los grupos carbonilo o de los dobles enlaces.



Este grupo hidroximetilo no toma parte en la reacción de formación de la resina. Marton *et al.* (1966) observaron que trabajando con lignina Kraft, esta reacción secundaria se da en menos de un 10 % respecto a la reacción deseada, que es la que se describe a continuación:

- Reacción de Lederer-Manasse

A través de esta reacción el formaldehído se incorpora a la lignina en las posiciones activas libres del anillo aromático, esto es, posición *orto* respecto al grupo hidroxilo del anillo aromático. Se trata de una reacción exotérmica.



Esta última reacción es la deseada: permite incorporar los grupos hidroximetilo en los anillos aromáticos de la lignina, aumentando la reactividad de su molécula. Las dos primeras reacciones son indeseadas, puesto que no favorecen la condensación de la resina fenólica. Por tanto, habrá que minimizar la extensión con la que se producen ambas reacciones, favoreciéndose así la reacción de Lederer-Manasse.

Los grupos hidroximetilo existentes en el anillo aromático condensan formando puentes metilénicos. La reacción de condensación es endotérmica y puede producirse con protones activos o con grupos hidroximetilo de otros anillos aromáticos. Se ha observado que la primera posibilidad es mucho más lenta que la condensación de dos grupos hidroximetilo fenólicos (Peng, 1994). Por ello, la lignina, una vez hidroximetilada, presenta mayor reactividad hacia la condensación y la subsiguiente formación de puentes metilénicos, con lo que se favorece el entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí (Alonso *et al.*, 2001).

2.2.5.2. Fenolación

La reacción de fenolación se lleva a cabo en medio ácido a alta temperatura. La incorporación del fenol se produce a través del grupo hidroxilo del carbono α de la cadena propánica de la lignina, como paso previo a la formación del aducto, tal y como se muestra en la Figura 2.15 (Kraztl *et al.*, 1962; El-Saied, *et al.*, 1984; Nada *et al.*, 1987; Ysbrandy *et al.*, 1992a; Vázquez *et al.*, 1997; Alonso *et al.*, 2005).

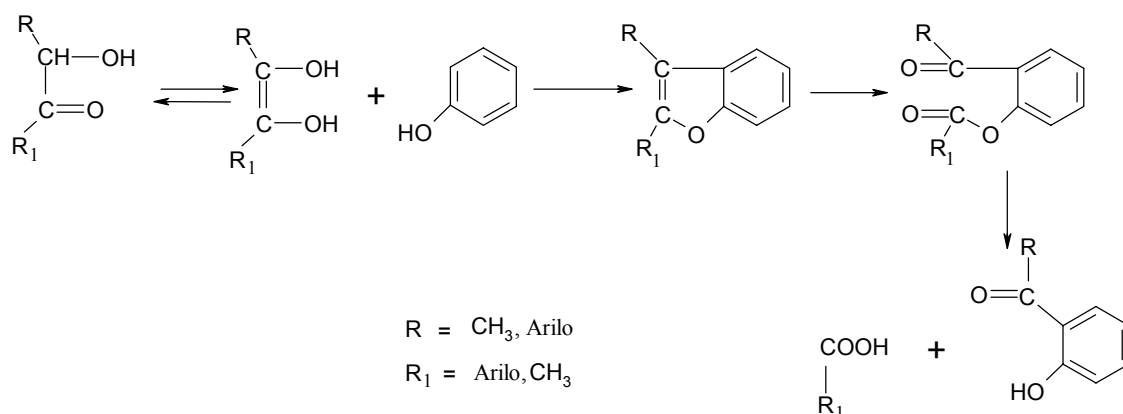


Figura 2.15. Reacción de fenolación. Formación del aducto.

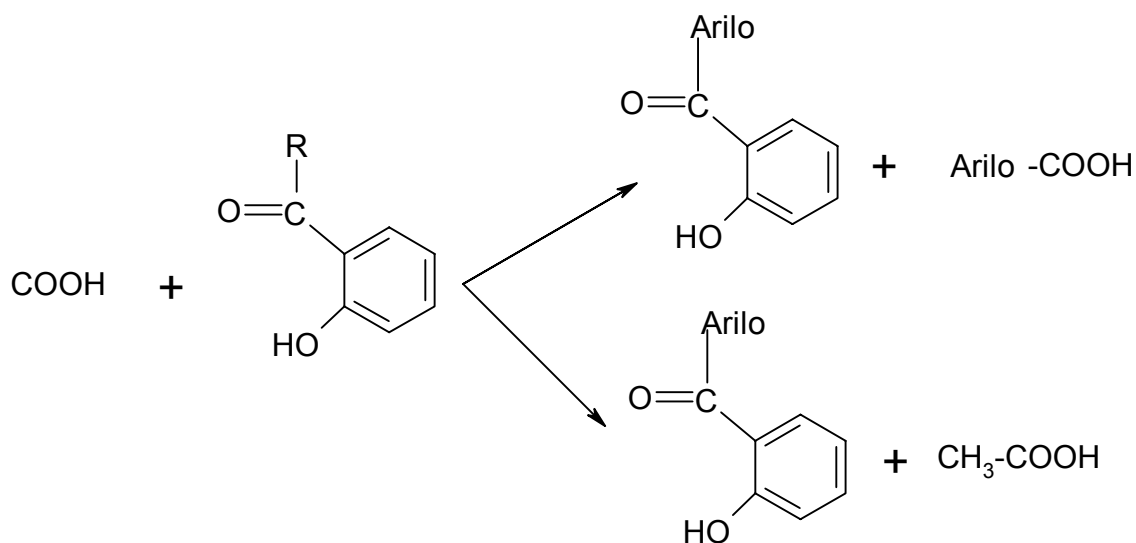


Figura 2.16. Reacción de fenolación. Evolución del aducto.

La reacción entre el fenol y la lignina, tomando siempre como modelo de la misma una unidad C_9 , pasa pues por la formación de un aducto, intermedio, que se fragmenta. La evolución del aducto depende, tal como se expone en la Figura 2.16, de la naturaleza de los radicales R y R_1 , que pueden ser grupos CH_3 o arilos. En el primer caso ($R = CH_3$) se producen dos moléculas de carácter aromático con sendos grupos hidroxilo fenólicos en sus respectivos anillos. En el segundo caso ($R = \text{arilo}$) se obtiene una molécula con dos anillos aromáticos, ambos con un grupo hidroxilo fenólico. Así pues, la fenolación permite aumentar la reactividad de la lignina original hacia el formaldehído. Nótese que la presencia de un grupo hidroxilo fenólico en un anillo aromático supone la creación de dos posiciones reactivas (*orto* y *para* respecto al referido grupo) con vistas a la incorporación del formaldehído durante la posterior formulación de la resina fenólica. La fenolación de la lignina puede tener una limitación, esto es, su condensación consigo misma (Lindberg *et al.*, 1989).

Por tanto, la fenolación implica una reducción del peso molecular de las estructuras lignínicas, lo que mejora, por compatibilidad de tamaños entre la lignina modificada y el prepolímero, las características finales de la resina, según propone Calvé *et al.* (1988 y 1991). Esta mejora es especialmente importante en el caso de los lignosulfonatos, ya que estas especies tienen en general mayor peso molecular que el resto de materiales lignínicos.

Por otra parte, en las condiciones en que se lleva a cabo la reacción, los carbohidratos, cuya concentración es del orden del 10-30 % en peso, reaccionan también con el fenol (Dubois *et al.*, 1956; Mudde, 1980; Allan *et al.*, 1989). Es decir, se pueden utilizar leñas negras a pesar de que tengan azúcares en disolución en cantidades importantes. Finalmente, se ha comprobado que en las condiciones en las que transcurre la fenolación se produce, además, una desmetilación de la lignina, con el consiguiente aumento de grupos hidroxilo fenólicos disponibles (Nada *et al.*, 1987).

2.2.5.3. Desmetilación

La desmetilación es un método de modificación estructural de la lignina que consiste en provocar la rotura de sus grupos metoxilo en medio ácido, generándose nuevos grupos hidroxilo fenólicos en su molécula. Se consigue potenciar así su reactividad frente al formaldehído, pues éste se puede incorporar al anillo aromático en posiciones *orto* y *para* respecto al grupo hidroxilo fenólico.

Este proceso se ha ensayado muy poco al tratarse de un método poco viable a escala industrial por el elevado coste de los reactivos a emplear: dicromato potásico (Hayashi *et al.*, 1967), peryodato sódico (Marton y Adler, 1963), ácido clorhídrico (Gupta y Sehgal, 1978), cloruros (Enkvist *et al.*, 1962) y etanolamina (Wallis, 1976).

2.2.5.4. Fraccionamiento

El fraccionamiento es un proceso mediante el cual se obtienen “cortes” de lignina de diferentes intervalos de peso molecular. De esta forma se puede seleccionar aquella fracción de lignina de peso molecular más adecuado para su empleo en la preparación de resinas, al tiempo que se consigue aumentar la homogeneidad estructural de la misma, al menos en cuanto al tamaño molecular. En definitiva, se pueden mejorar las propiedades de la lignina para su incorporación en las resinas ligno-fenol-formaldehído.

La preparación de lignina con una distribución de pesos moleculares definida se puede llevar a cabo mediante los siguientes procesos: ultrafiltración, extracción selectiva con disolventes y precipitación diferencial.

El campo de aplicación de la ultrafiltración se ha incrementado por el desarrollo de membranas capaces de soportar relativas altas temperaturas y disoluciones extremadamente ácidas o alcalinas. En el caso de lignina Kraft, Olivares *et al.* (1988) proponen destinar la fracción de alto peso molecular separada de la lejía negra a la formulación de resinas mientras que la de bajo peso molecular se aprovecha para la recuperación de sales y como combustible. Forss y Furhmann (1979) también defienden la ventaja del empleo de fracciones de lignina de alto peso molecular, aisladas por ultrafiltración, en las resinas fenólicas.

Pranda *et al.* (1991) caracterizaron y estudiaron el comportamiento de las fracciones de lignina Kraft procedente de maderas blandas obtenidas por extracción sólido-líquido empleando como disolvente diclorometano o acetato de etilo. Los extractos obtenidos presentan menor contenido de grupos metoxilo y mayores contenidos de azufre, grupos hidroxilo fenólicos y estructuras reactivas hacia el formaldehído. Las fracciones de mayor peso molecular, aunque tienen menor número de posiciones reactivas, actúan como dispersantes activos. Debido a estos aspectos, concluyeron que las fracciones de menor peso molecular presentan peor comportamiento en la formulación de las resinas ligno-fenol-formaldehído.

Lange *et al.* (1983) demostraron que las fracciones de alto peso molecular de ligninas organosolv obtenidas por extracción con disolventes forman adhesivos ligno-fenol-formaldehído con mayor grado de entrecruzamiento y menores tiempos de gelificación. Sin embargo, también hay estudios en los que las fracciones de menor peso molecular de las ligninas organosolv son encontradas más apropiadas para formular las resinas ligno-fenol-formaldehído (Pranda *et al.*, 1991).

En resumen, está comprobado que los cortes de lignina Kraft por encima de un determinado peso molecular (> 10.000 Da) ofrecen mejores resultados que los obtenidos con la misma lignina sin fraccionar (Olivares *et al.*, 1988; Pranda *et al.*,

1991). Por su parte, los cortes de lignosulfonatos de bajo peso molecular ofrecen mejores resultados que los de elevado peso molecular (Calvé *et al.*, 1991).

El proceso de separación de la lignina de las lejías negras por precipitación ácida es, junto con la ultrafiltración, el método más empleado. Esta operación aprovecha la poca solubilidad que tiene la lignina en medio ácido. Para ello, utiliza una corriente de CO₂, la cual permite rebajar el pH hasta 8 ó 9. En estas condiciones, los rendimientos obtenidos son bajos, alrededor del 60 al 80 % (Alen *et al.*, 1979; Venter y Van der Klashorst, 1987; Loufti *et al.*, 1991). Además, en la etapa posterior de filtración se producen dificultades en su tratamiento debido a la formación de coloides, de tal forma que, para subsanar este problema, se recurrió a la utilización de ácidos fuertes, obteniéndose unos rendimientos superiores al 95 % (Alen *et al.*, 1979; Kim *et al.*, 1987). Para mejorar aún más el proceso, éste se realizó en dos etapas, en la primera se acidifica el medio de reacción con CO₂ hasta pH 9, mientras que en la segunda etapa se emplea ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 2-4. De este modo, el rendimiento de la precipitación es bastante superior.

Como epílogo, conviene reseñar que el fraccionamiento ofrece serias limitaciones. Resulta difícil aislar lignina de un determinado intervalo de pesos moleculares. Además, el corte no es limpio; siempre quedarán unas “colas” no deseadas, que se corresponderán con los extremos de la función de distribución de peso molecular aislada (Woerner y McCarthy, 1984 y 1986). Por otra parte, el sobre coste debido al fraccionamiento de la lignina restringe su aplicación a escala industrial.

2.2.5.5. Selección

A tenor de lo anteriormente expuesto, la hidroximetilación y la fenolación son los procesos que mayor interés han despertado entre los investigadores con vistas a la síntesis de una resina ligno-fenol-formaldehído, sobre todo el primero de ellos (Wooten *et al.*, 1988; Cook y Sellers, 1989; Jin *et al.*, 1990; Klasnja y Kopitovic, 1992; Peng *et al.*, 1993; Sellers, 1993; Oh *et al.*, 1994; Sellers *et al.*, 1994a y 1994b; Olivares *et al.*, 1995; Piccolo *et al.*, 1997). La fenolación ha sido menos estudiada debido al alto coste

que supone el empleo a escala industrial de un reactor que trabaje a presión (El-Saied *et al.*, 1984; Ysbrandy *et al.*, 1992a y b; Alonso *et al.*, 2005). La hidroximetilación no requiere elevadas inversiones y además no produce un fraccionamiento de la lignina para elevar su reactividad (como ocurre con la fenolación) sino que el aumento de ésta obedece sólo a la incorporación de grupos hidroximetilos en los anillos aromáticos de la molécula objeto de modificación.

Esta vía de modificación es ideal si la lignina se va a destinar a preparar resinas resol, cuya formulación se lleva a cabo a pH básico, al igual que la hidroximetilación. Si la resina que se pretende preparar es una novolaca, como es el caso, se ha de tener en cuenta que antes de añadir la disolución de la lignina modificada a la mezcla de reacción hay que acidular la misma, toda vez que la formulación en este caso se desarrolla a pH ácido.

2.3. FORMULACIÓN DE RESINAS LIGNO-NOVOLACAS

La síntesis de resinas novolacas con incorporación de lignina se basa en los mismos procedimientos operativos que los utilizados con las novolacas convencionales. El primer paso consiste en una condensación entre los fragmentos de lignina y el fenol presente con el formaldehído. En la segunda etapa, se destila a vacío de forma controlada para eliminar el fenol libre por cuestiones de especificaciones. En la formulación de resinas novolacas es necesario la adición de un aditivo o agente de curado para la obtención de un material rígido con un elevado grado de entrecruzamiento entre sus cadenas poliméricas.

Al igual que las resinas novolacas, las ligno-novolacas requieren un aporte adicional de formaldehído, además de calor, para llevar a cabo la reacción de curado. Esta reacción se realiza en un intervalo de temperaturas similar al de las resinas novolacas comerciales y el suplemento de formaldehído para esta etapa se introduce a través de la HMTA.

Las resinas novolacas, a diferencia de las resoles, pueden incorporar como sustituto del fenol no sólo lignina (Kharade y Kale, 1998; Santos y Curvelo, 2001) sino una gran diversidad de materiales naturales. Cabe mencionar las lejías negras procedentes de la cocción de diferentes vegetales, que además de lignina presentan una fracción considerable de carbohidratos (Oprea *et al.*, 1988; Nada *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2000), la madera en forma de harina (Maldas y Shiraishi, 1997; Alma y Shiraishi, 1998) e incluso corteza de madera (Alma *et al.*, 1996).

El mecanismo de reacción conducente a la formación de las resinas ligno-novolacas es similar al empleado en la formulación de resinas convencionales, sin lignina. En la Figura 2.17 se puede apreciar la protonación del metilenglicol y su adición desde las posiciones libres al anillo aromático de la lignina. En medio ácido también puede ocurrir la participación de la cadena lateral y de las posiciones *orto* (o *meta*-hidroxilo) debido a los efectos orientadores de los grupos metoxilo, que en este medio son similares a los del grupo hidroxilo no disociado (Keslerek, 1995; Dos Santos, 1996; Dos Santos, 1999).

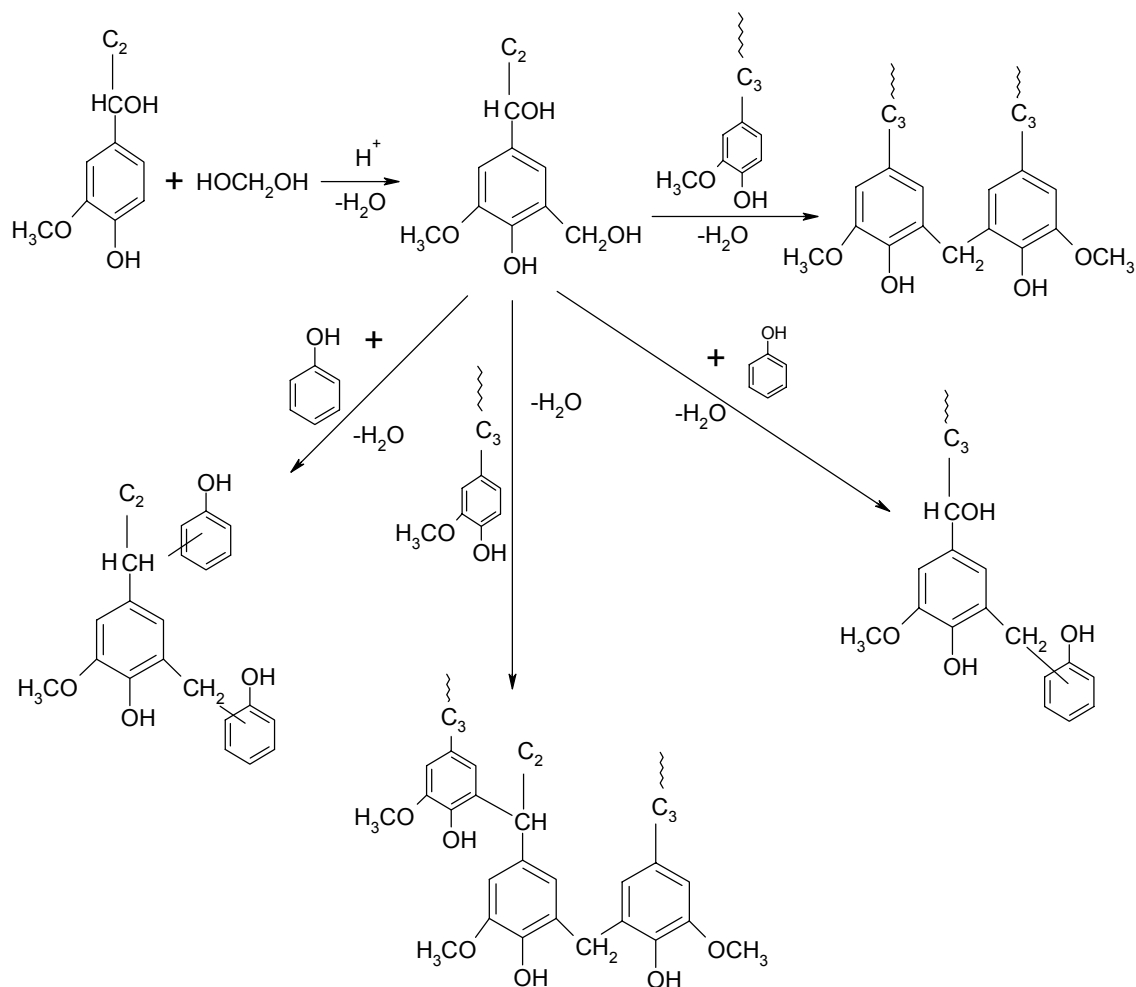


Figura 2.17. Reacción de la lignina con el fenol y el formaldehído en medio ácido.

En el caso particular de los lignosulfonatos, que son los empleados en este trabajo, el mecanismo es muy similar al presentado en la Figura 2.17, pero en este caso el carbono α de la cadena lateral de las unidades fenil-propánicas está ocupado por el grupo sulfonato. Tampoco se puede descartar que los lignosulfonatos reaccionen consigo mismo o con el fenol adicionándose al carbono β de la cadena lateral. En la Figura 2.18 se muestra el mecanismo propuesto para la reacción del lignosulfonato con el fenol y el formaldehído en medio ácido (Dos Santos, 1996).

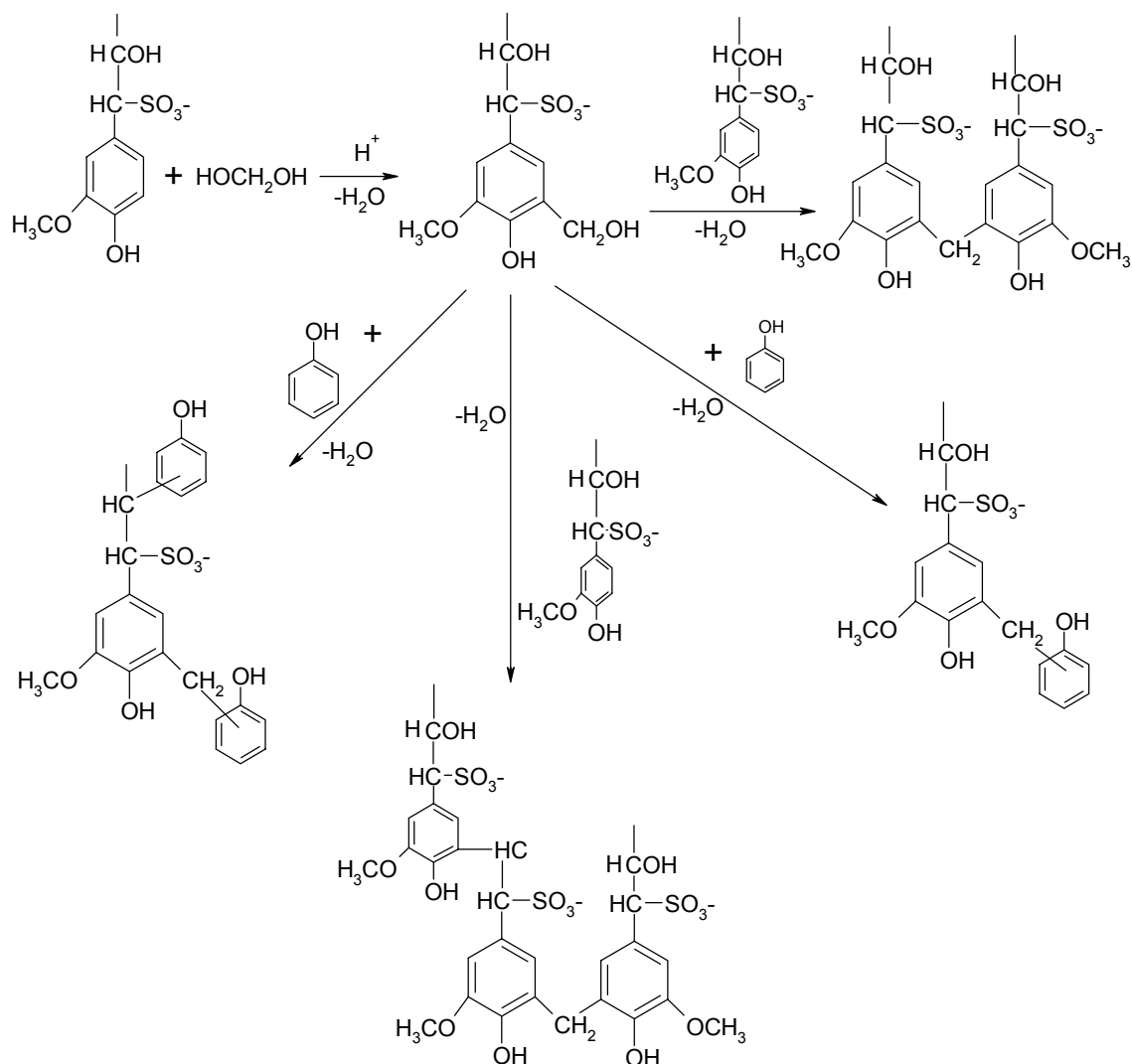


Figura 2.18. Reacción del lignosulfonato con el formaldehído y el fenol en medio ácido.

En el caso de incorporar lignina hidroximetilada en vez del lignosulfonato tal cual, el mecanismo de reacción es similar al presentado en la Figura 2.18, con la salvedad de que ahora la lignina no reacciona con el formaldehído primeramente, pues ya tiene ocupados las posiciones *meta* del anillo aromático. Aunque ambos mecanismos puedan parecer similares, el hecho de que la lignina hidroximetilada ya posea los grupos metileno, implica que el fenol reaccionará con éstos. Si la lignina se añade sin modificación previa, se ha de tener en consideración que la hidroximetilación, necesaria para que aquélla sea reactiva, compite con la formación de enlaces metilénicos entre anillos fenólicos.

2.4. CURADO DE NOVOLACAS EN GENERAL

El curado de las resinas termoestables consiste en el aumento del tamaño de sus polímeros a través de procesos de alargamiento, ramificación y entrecruzamiento de las cadenas hidrocarbonadas para formar una red tridimensional de elevado peso molecular.

El curado es un proceso complejo que tiene lugar en varias etapas, como muestra la Figura 2.19. Al someter al prepolímero formulado (etapa a) a la acción del calor, sus cadenas, que son más o menos lineales (monómeros), empiezan a crecer y ramificarse hasta alcanzar la etapa b, momento previo al punto de gel o gelificación. Si continúa la reacción, aumenta rápidamente el peso molecular del compuesto mediante la condensación de cadenas entre sí (etapa c). Finalmente, se obtiene el polímero termoestable completamente desarrollado, formado por el entrecruzamiento total de sus cadenas (etapa d).

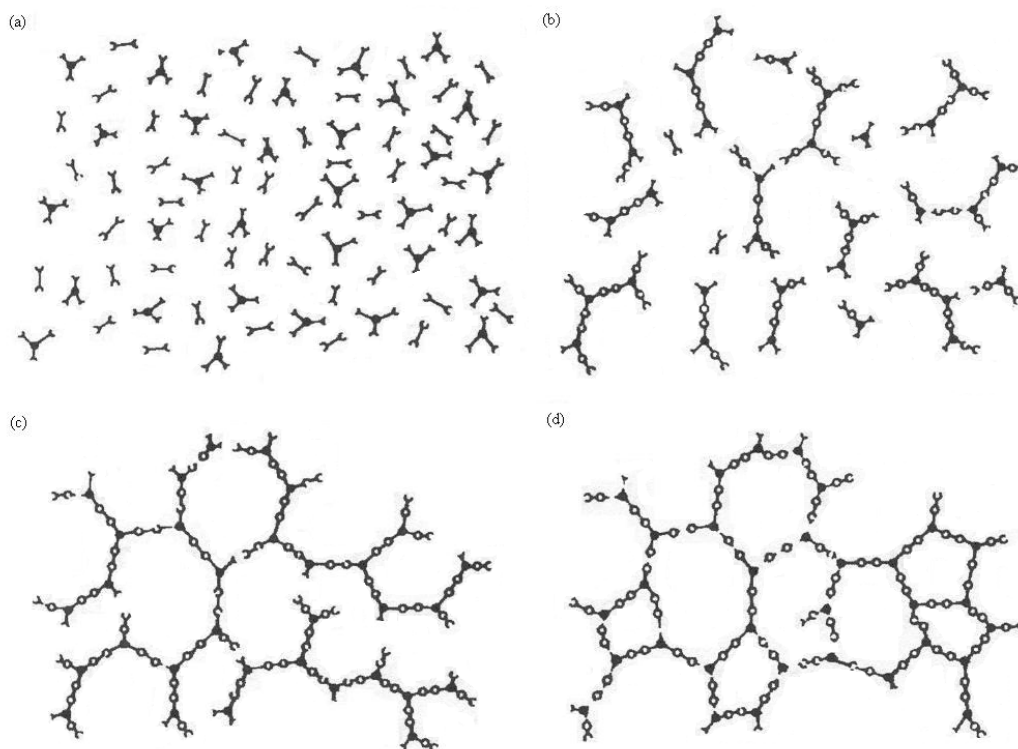


Figura 2.19. Representación de las distintas etapas del curado.

Todo ello se traduce en cambios entálpicos, estructurales y de rigidez del material. Esta reacción, el curado, determina la bondad de una resina, sintetizada en unas condiciones dadas, con vistas a su aplicación final (Provdor, 1989).

El curado de las resinas fenólicas es una de las etapas más importantes en el desarrollo de las propiedades de las resinas fenólicas. Por ello, es necesario caracterizar dicho proceso conforme avanza la reacción. Para ello, se dispone de técnicas tales como el análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC), que aporta información acerca de los cambios entálpicos de la reacción de curado (Barton, 1973; Šebenik *et al.*, 1974; Kay y Westwood, 1975; Kazayawoko *et al.*, 1992a y b; Barry *et al.*, 1993; Matuana *et al.*, 1993; Monserrat *et al.*, 1995a; Cadenato *et al.*, 1997; Park *et al.*, 1999; Alonso *et al.*, 2004); el análisis dinámico mecánico o DMA (Myers *et al.*, 1991; Follensbee *et al.*, 1993); el análisis termo-mecánico o TMA (Waage *et al.*, 1991) y las medidas reológicas (Peng y Riedl, 1994). Estas últimas técnicas se utilizan para determinar los cambios en la rigidez que experimenta el material en función del tiempo (t), la temperatura (T) y el grado de conversión o transformación que experimenta la resina durante el proceso (α).

En el presente capítulo se detallan las reacciones que tienen lugar en el curado de resinas novolacas y ligno-novolacas, así como las técnicas de análisis térmico empleadas para el estudio de dicha reacción. También se desarrollan los diferentes modelos que se han empleado para determinar los parámetros cinéticos del curado.

2.4.1. Reacciones

Las reacciones en las que se ve envuelta una resina fenólica durante su etapa de curado son diferentes para resoles y novolacas. Mientras que las resinas resoles pueden curar solamente con la aplicación de calor, las novolacas necesitan además el aporte de formaldehído a través del agente de curado, pues este prepolímero es sintetizado en defecto de aldehído.

El curado de las resinas novolacas conduce a un sólido no soluble ni fusible, al igual que ocurre con las resinas resoles curadas. La resina novolaca es un prepolímero

termoplástico que mediante esta reacción se transforma en un polímero termoestable. Los agentes de curado habitualmente más empleados son la hexametilentetramina (HMTA) y el paraformaldehído. Otro tipo de resinas novolacas menos comunes emplean resoles sólidas, bismetilo de cresol, bisoxazolina o bisbenzoxacina.

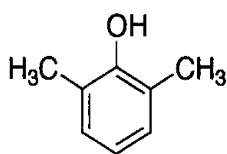
A continuación se procede a desarrollar las reacciones propias del curado de resinas fenólicas tipo novolacas y ligno-novolacas.

2.4.1.1. Novolacas

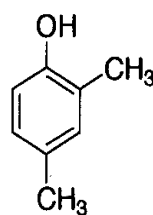
El curado de la novolaca en polvo mezclada con HMTA da lugar a una primera etapa de fusión durante su calentamiento. A continuación, el prepolímero adquiere un aspecto elástico y según se incrementa su módulo de almacenamiento, aumenta su densidad de entrecruzamiento y rigidez. El curado de la resina implica la descomposición térmica del HMTA en amoníaco, que se libera, y formaldehído, que reacciona con la novolaca contribuyendo a potenciar su entrecruzamiento (Sojka *et al.*, 1981; Gardziella *et al.*, 2000).

Para el entendimiento de las reacciones de curado de las novolacas se proponen tres tipos de unidades monoméricas presentes.

1. Anillos fenólicos *orto-orto* (2,6-xilenol) u *orto-para* (2,4-xilenol):

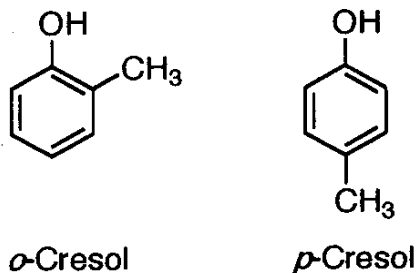


2,6

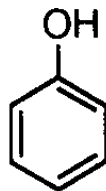


2,4

2. Grupos terminales fenólico como el *o*-cresol o el *p*-cresol:



3. Presencia de fenol libre:



Así, los *o*- y *p*-cresoles y los 2,4- y 2,6-xilenoles han sido considerados como compuestos modelo. Las reacciones individuales de la HMTA con estos compuestos muestran que el sitio *orto* no ocupado forma una benzoacina. Las benzoacinas están constituidas por 2,4-xilenol, *o*- y *p*-cresol y fenol, mientras que el 2,6-xilenol da lugar a las bencilaminas. Los compuestos monoméricos estudiados muestran que el primer punto de “ataque” de la HMTA a la novolaca con sitios libres *orto* favorece la formación de benzoazinas mientras que los sitios libres *para* favorecen la presencia de bencilamina. Los tres monómeros forman similares benzoacinas. Cuando dos posiciones *orto* distintas están presentes como *o,p'*-bisfenol F, el ataque tiene lugar en la posición “b”, tal y como se muestra en la Figura 2.20:

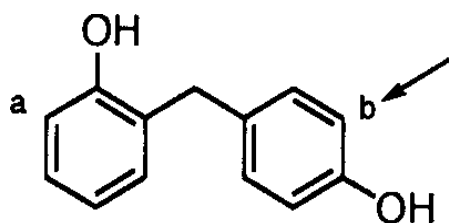


Figura 2.20. Posición en la que se produce el ataque de la hexametilentetramina en un bisfenol F.

La reacción de curado de la novolaca con la hexametilentetramina se lleva a cabo con relaciones másicas resina/agente de curado de 80/20, 88/12 y 94/6. La resina novolaca con el 0,15 % de fenol libre posee ocho unidades fenólicas y consta de 25 % *o,o'*; 53 % *o,p'*; y 22 % *p,p'* puentes metilenos. Los sitios reactivos sin sustituir fueron principalmente *orto* u *orto:para* en relación 88:12 (Zhang *et al.*, 1998a-e). Tras estos estudios, la reacción de curado se propone en dos etapas, como se muestra en la Figura 2.21:

1. Formación de intermedios iniciales tales como las benzoacinas y bencilaminas, dependiendo de la cantidad relativa de posiciones libres *orto* y *para* que tengan.

2. Descomposición, oxidación y/o más reacciones de esos intermedios iniciales en puentes metileno entre anillos fenólicos junto con varias aminas, amidas/imidas, iminas, metil fenol, benzaldehídos y otras trazas de materiales.

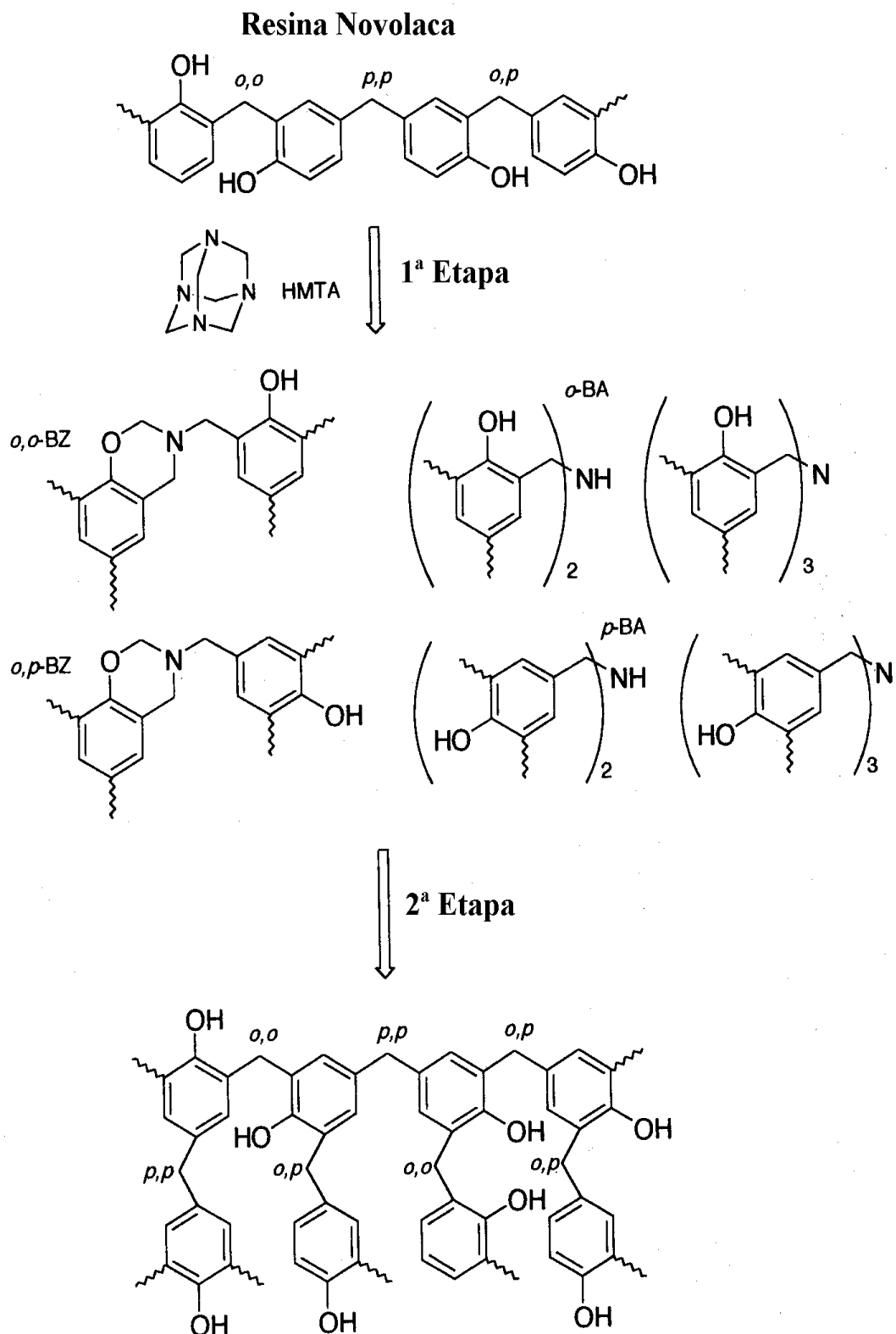


Figura 2.21. Secuencia de las reacciones de curado de una novolaca con hexametilentetramina.

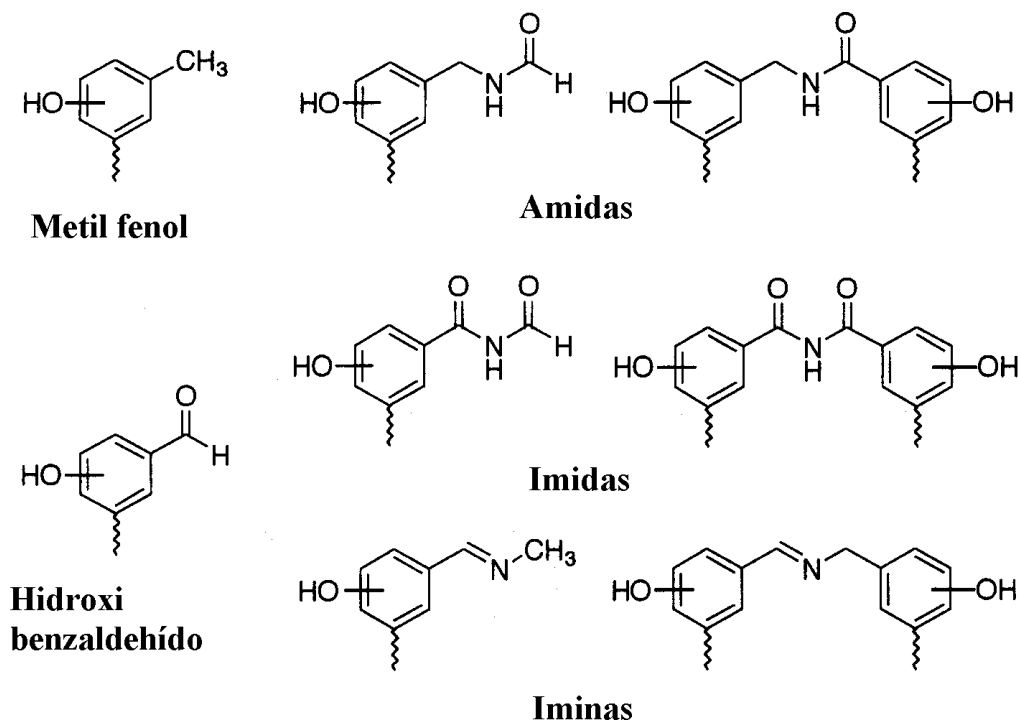


Figura 2.22. Compuestos intermedios de la reacción de curado de una resina novolaca.

Además de la generación de intermedios de benzoacinas y bencilaminas, también se forman triazinas, diaminas y estructuras tipo éter durante la etapa inicial del curado de la novolaca. Generalmente, cada metileno proveniente de la HMTA se unirá a dos posiciones vacantes (*orto* o *para*), facilitando el entrecruzamiento, si se asume que los metilenos son sólo los responsables de formar estos entrecruzamientos. Tres metilenos de cada hexametilentetramina se combinan con dos posiciones libres para formar benzoacina. Otros intermedios de reacción como las bencilaminas, productos de descomposición u oxidación, se combinan en una posición de la resina con sólo un metileno de la HMTA. Estos intermedios (benzoacina y bencilamina) pueden reaccionar con sitios libres de la resina antes o después de su descomposición.

Una vez formado el intermedio inicial de la reacción, muchos sitios reactivos permanecen y reaccionan con intermedios para formar más puentes metileno, necesarios para potenciar el entrecruzamiento de las cadenas. La desaparición de la mayoría de los intermedios iniciales de reacción y la formación de un gran número de puentes metilénicos ocurre a bajas temperaturas, dándose estos últimos en mayor medida según aumenta el porcentaje de HMTA añadido.

El pH de la mezcla novolaca/HMTA es importante. Las novolacas son moderadamente ácidas mientras que la HMTA es básica. El empleo de bajos contenidos de hexametilentetramina favorece un pH menor y una alta reactividad del sistema hacia la formación de los intermedios iniciales de la reacción de curado. Un bajo pH es beneficioso para la descomposición y la generación de más reacciones de los intermedios iniciales.

Asimismo, se han de tener en cuenta las estructuras isoméricas de los puentes metilénicos. La cantidad de enlaces *para,para*-metileno aumenta en mayor medida que los enlaces *o,p* y *o,o* al elevar la temperatura de curado. El aumento de enlaces *para,para*-metileno respecto al de los *o,p* u *o,o* se favorece con la temperatura. Esto sugiere que el puente *para* es menos estable y que se descompone fácilmente o reacciona para dar otros enlaces metileno. La estabilidad de los intermedios *orto* es atribuida a las interacciones intramoleculares del enlace hidrógeno. Todos los intermedios *orto* forman anillos de seis enlaces a través de las uniones de los hidrógenos intramoleculares y estabilizan esos intermedios, tal y como se muestra en la Figura 2.23.

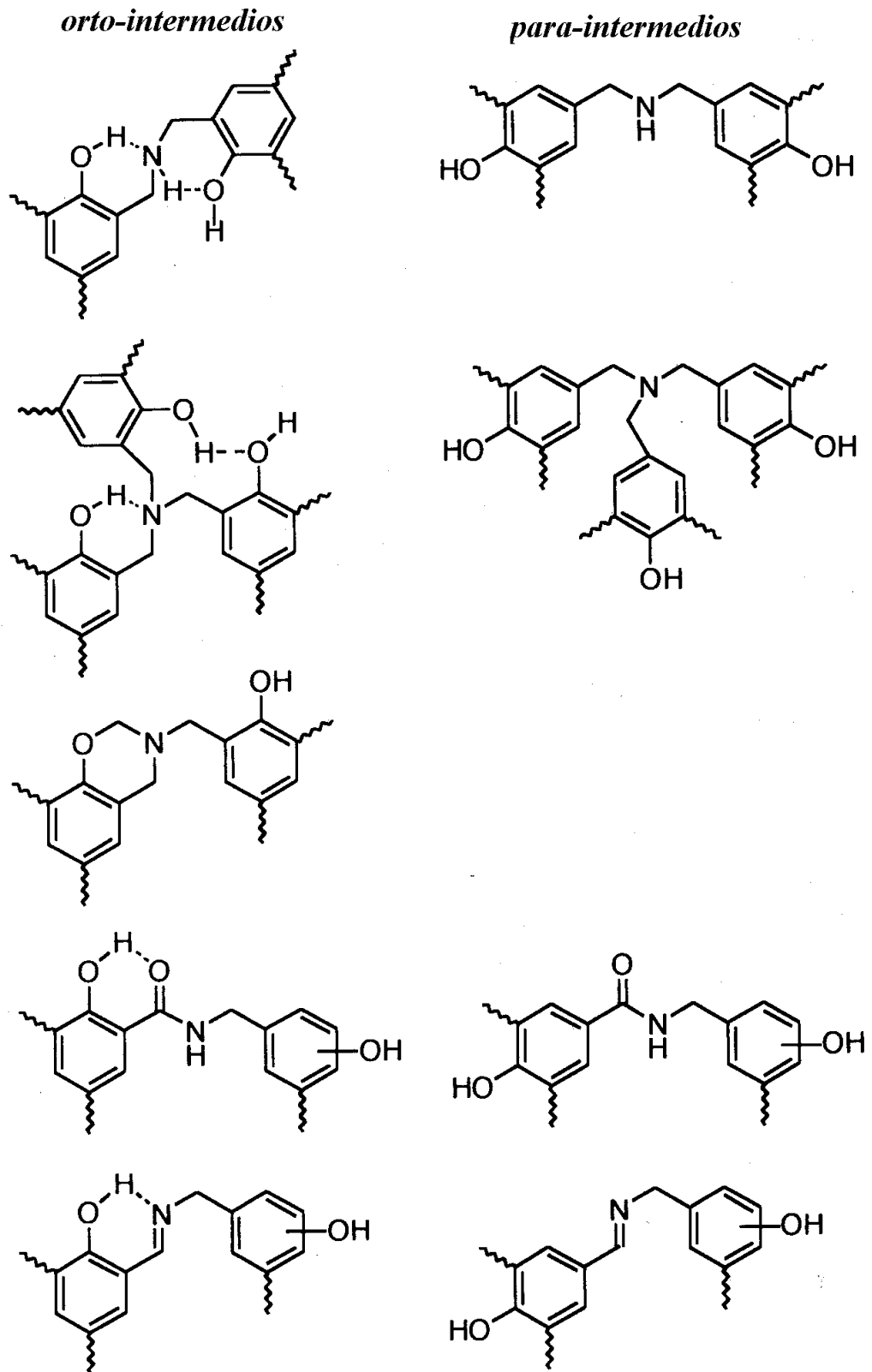


Figura 2.23. Comparación de los intermedios de reacción *orto* y *para* en el curado de las resinas novolacas.

Como se comprueba en la Figura 2.23, los puentes *para* de estos intermedios de reacción no pueden formar ese anillo de seis enlaces a través de puentes intramoleculares de hidrógeno. Se ha comprobado que la estructura final de las novolacas es controlada por la cantidad de hexametilentetramina inicial introducida y por la relación de sitios libres *orto/para* iniciales. Para obtener una red tridimensional con estructuras de nitrógeno más estables se necesita una relativa gran cantidad de HMTA, así como una elevada cantidad de sitios *orto* libres. La Tabla 2.9 muestra un resumen de estos efectos teniendo en cuenta la cantidad de HMTA inicial introducida. Se puede observar que para una resina comercial la adición de una gran cantidad de HMTA produce una disminución de la velocidad de reacción y de la temperatura necesaria para llevar a cabo su curado, pero en cambio se obtiene un material con una menor densidad de entrecruzamiento.

Tabla 2.9. Resumen del papel de la HMTA en el curado de las resinas novolacas.

| Resina /HMTA | T de reacción | Cantidad de hexa | pH | Relación de CH ₂ a sitios libres | Velocidad de reacción | Sitios activos remanentes | Destino del intermedio de reacción | Estructuras remanentes de nitrógeno | Densidad de entrecruzamiento |
|--------------|---------------|------------------|----------|---|-----------------------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 94/6 | Baja | Baja | Muy bajo | 4,4:1 | Rápida | Muchos | Seguir reaccionando | Pocas | Baja |
| 80/20 | Alta | Alta | Bajo | 1:1 | Lenta | Ninguno | Permanece a 205 °C | Muchas | Alta |

Fte: Gardziella *et al.*, 2000.

Aunque la HMTA es el agente más empleado en el curado de las novolacas, existe la posibilidad de realizar el proceso sin aportar HMTA mediante el uso en su lugar de derivados hidroximetilados del fenol, bisoxaolinas, bisbenzozinas o resoles sólidos. En el caso de estas últimas, el tiempo de curado es superior al empleado con la HMTA (Gardziella *et al.*, 2000).

2.4.1.2. Ligno-novolacas

El curado de las resinas ligno-novolacas es más complicado de abordar que el de las convencionales, debido a la complejidad estructural de la lignina, que como se ha comentado anteriormente depende de muchos factores (tipo de madera, proceso de obtención de pasta celulósica, edad de la fuente celulósica que se emplea, etc.). Además, tal y como se ha explicado en el apartado anterior, el curado de resinas novolacas es un proceso ya de por sí de elevada complejidad a la hora de proponer mecanismos de reacción, con lo que si se parte de una molécula de todavía mayor complejidad, como es la lignina, esta tarea se vuelve cuando menos harto difícil.

Aun así, no parece muy desencaminado el suponer que las reacciones de curado de las resinas ligno-novolacas son muy similares a las explicadas con anterioridad, con la consabida salvedad de que el prepolímero inicial es más complejo que el de partida de las novolacas convencionales.

2.4.2. Análisis térmico del proceso

Las técnicas de análisis térmico están siendo ampliamente utilizadas en la actualidad para caracterizar materiales poliméricos. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio, con la temperatura, de una propiedad físico-mecánica del material. En la Tabla 2.10 se recogen las técnicas de análisis térmico más importantes, indicándose la propiedad que se mide en cada caso (Llorente y Horta, 1991). En este trabajo se han empleado todas las técnicas enumeradas excepto la relajación dieléctrica (DETA).

Tabla 2.10. Técnicas de análisis térmico.

| Técnica | Abreviatura | Propiedad |
|-------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| Análisis Térmico Diferencial | DTA | Temperatura |
| Calorimetría de Barrido Diferencial | DSC | Entalpía |
| Análisis Termomecánico | TMA | Elongación |
| Análisis Dinámico Mecánico | DMA | Viscoelasticidad |
| Análisis Termogravimétrico | TGA | Masa |
| Relajación Dieléctrica | DETA | Constante dieléctrica |

En el caso del curado de los polímeros termoestables las dos técnicas más utilizadas son el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría de barrido diferencial (DSC). Estas dos técnicas miden de diferente forma los cambios de energía que experimenta la muestra con la temperatura, pues todas las variaciones químicas o físicas están asociadas a un cambio entálpico del polímero.

El DTA mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia sometidos al mismo programa de temperatura. El DTA es una técnica solamente cualitativa, pues, como no se conoce la variación de la conductividad térmica de la muestra durante la transición, no puede establecerse una proporcionalidad entre las diferencias de temperatura de la muestra y del material de referencia (ΔT) y la variación de energía consiguiente (entalpía). En cambio, el DSC es una técnica más interesante porque cuantifica la energía asociada a una transición. Esta técnica se basa en la medida directa del flujo de calor que tiene lugar en la muestra y en el material de referencia. Ambas muestras (blanco y muestra problema) se encuentran en un único horno, aunque la medida de sus respectivas temperaturas es independiente (Figura 2.24).

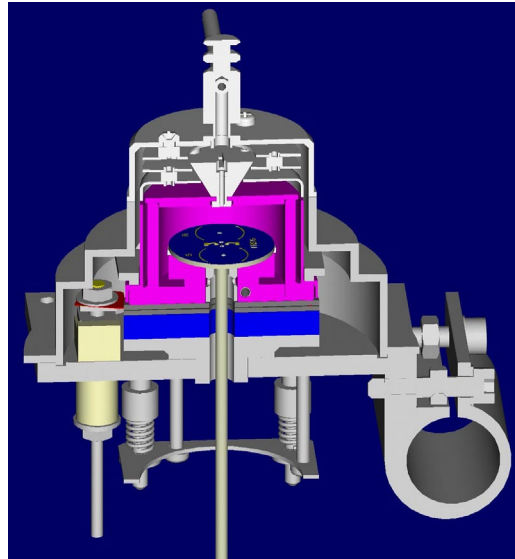


Figura 2.24. Representación esquemática del horno del DSC empleado.

En la Figura 2.25 se muestra el termograma de un material que experimenta una transición energética. Antes de la transición ΔT deber ser cero, puesto que ambos materiales se calientan con la misma velocidad (región A). Al sufrir la muestra una transición energética (por ejemplo, una fusión), su temperatura permanecerá constante hasta que el proceso se complete, ya que la energía que recibe se emplea en dicha transición. Como la temperatura de referencia sigue aumentando, se produce una diferencia de temperatura (ΔT) entre ambos crisoles (región B). Al finalizar la transición, las dos temperaturas vuelven a igualarse y de nuevo ΔT es igual a cero (región C).

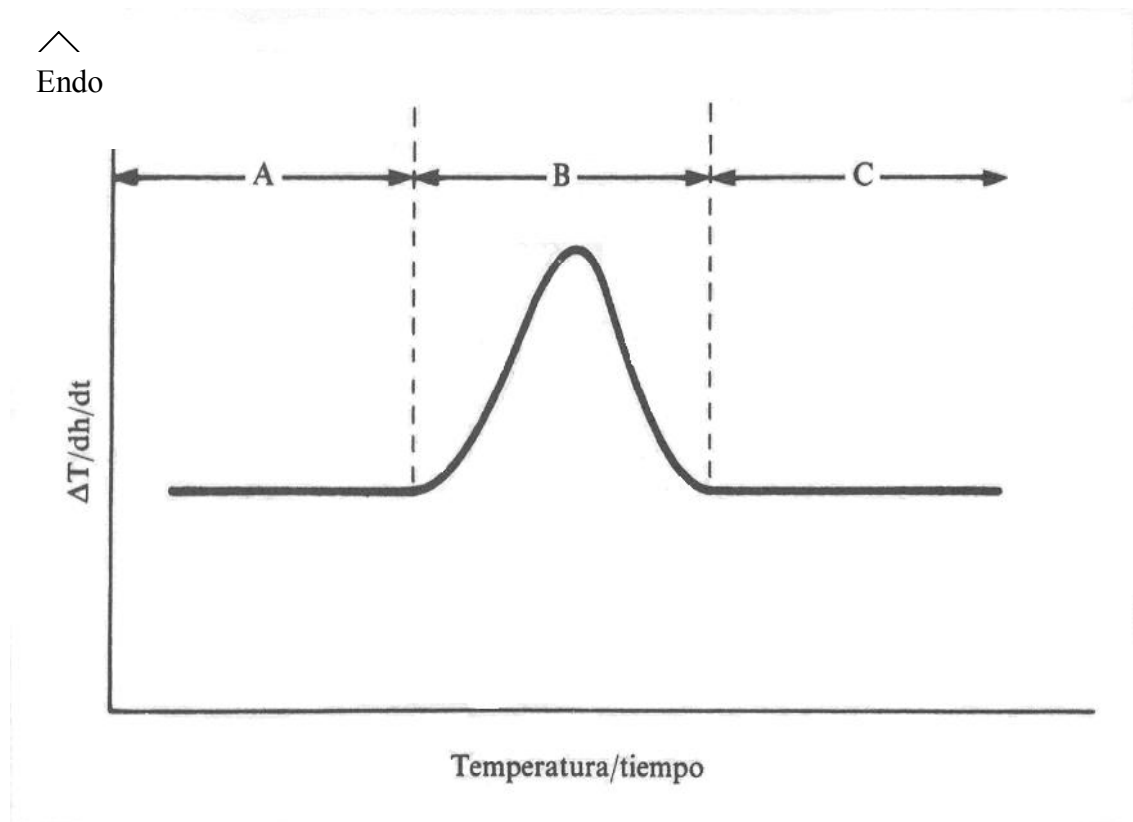


Figura 2.25. Termograma típico de un material que sufre una transición energética (Llorente y Horta, 1991).

El análisis termomecánico (TMA) se basa en el estudio de los cambios dimensionales que experimenta un material dado dentro de una atmósfera controlada en función del tiempo, la temperatura y la fuerza a la que es sometida. En la Figura 2.26 se representa de manera esquemática el equipo.

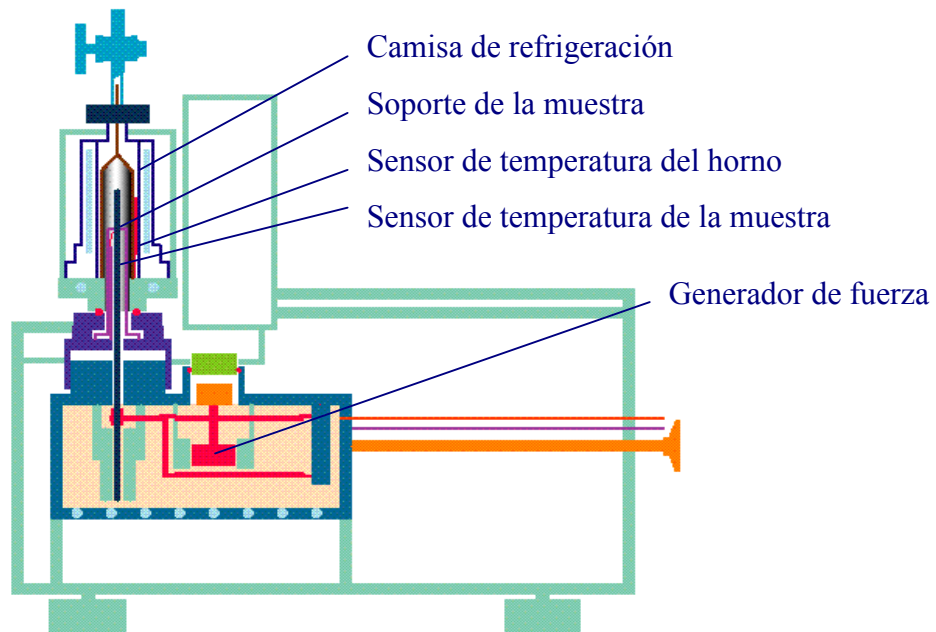


Figura 2.26. Esquema de la sección de un TMA.

Pueden realizarse diferentes tipos de medida según la geometría y el diseño de la sonda que se utilice. En la Figura 2.27 se muestran diferentes accesorios al efecto. El diseño A se utiliza para medidas de expansión del material y, por ende, de su coeficiente de dilatación lineal. La sonda B se emplea para medir la fuerza de compresión que soporta el material. El sistema de mordazas C permite realizar medidas de tensión. La sonda D es útil para medidas de flexión y el accesorio E permite la medida del coeficiente de dilatación cúbica de la muestra.

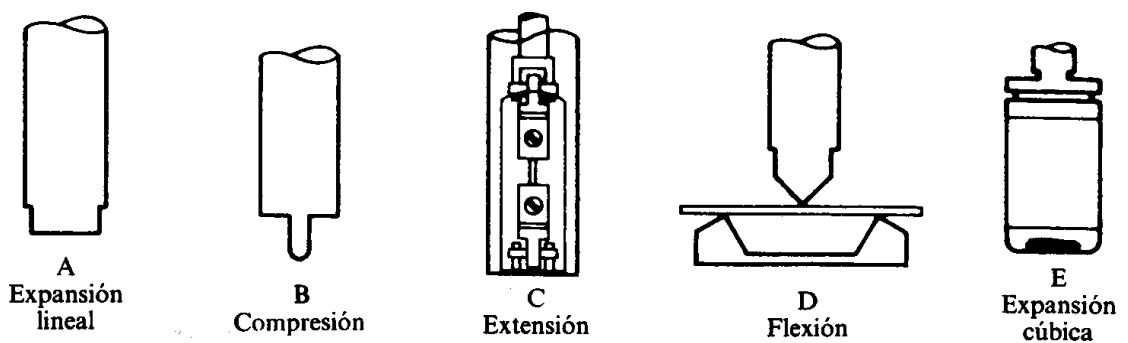


Figura 2.27. Accesorios para medir propiedades termomecánicas por TMA (Llorente y Horta, 1991).

2.4.3. Cinética del proceso

Para la determinación de la cinética del curado de las resinas existen diferentes metodologías. Una de las herramientas más empleadas al efecto es la calorimetría de barrido diferencial (DSC), pero también se pueden aplicar otras técnicas menos corrientes como son el análisis termomecánico (TMA) o el análisis dinámico-mecánico (DMA).

A continuación se procede a explicar los diferentes métodos para obtener los parámetros cinéticos por DSC. En este trabajo se ha optado por clasificar los métodos en función del tipo de ensayo desarrollado, a temperatura constante (isotermo) o a velocidad de calentamiento constante (dinámico).

2.4.3.1. Método Isotermo

Este método relaciona el tiempo de curado a temperatura constante con la velocidad de reacción. Los métodos isotermos están recomendados para el modelado y la caracterización cinética del curado de polímeros en general. A la mayoría de los polímeros termoestables se les puede aplicar cinéticas de orden n y autocatalíticas pero en algunos casos los datos no se ajustan a estos modelos y hay que emplear otros menos comunes. La velocidad de reacción se puede expresar como:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad [2.15]$$

donde r es la velocidad de reacción, α representa el grado de curado y k la constante de velocidad. Dependiendo del valor de la función $f(\alpha)$ podemos tener las reacciones de orden n y autocatalíticas antes mencionadas.

Para aplicar el método isotermo se necesita conocer dos parámetros fundamentales, do/dt y α , que se obtienen del termograma. La velocidad de reacción (r)

para un tiempo dado se calcula dividiendo la altura de pico para ese tiempo t (dH/dt) por el calor total de reacción, ΔH_0 .

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{(dH/dt)}{\Delta H_0} \right) \quad [2.16]$$

El grado de curado (α) se determina como el cociente entre el valor de la entalpía de reacción a tiempo t , $(\Delta H_p)_t$, y el calor total de reacción.

$$\alpha = \left(\frac{(\Delta H_p)_t}{\Delta H_0} \right) \quad [2.17]$$

2.4.3.2. Métodos dinámicos

Existen multitud de métodos dinámicos (con rampa de calentamiento) para determinar los parámetros cinéticos del curado de polímeros termoestables. A continuación se procede a exponer detalladamente varios de estos métodos, comenzando por el de Belichmeier, que es uno de los más simples, siguiendo con los de Ozawa, Kissinger y con los de isoconversión de Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose y Friedman.

Método de Belichmeier:

El método de Belichmeier *et al.* (1998) obtiene una energía de activación aproximada sin grandes manipulaciones matemáticas (ecuación [2.18]). Se basa en el hecho de que las curvas $\alpha(t)$ de reacciones homogéneas son casi independientes del orden de reacción para valores pequeños de α :

$$Ea \approx \frac{RT^2}{\alpha} \cdot \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{RT^2}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} \quad [2.18]$$

$$Ea \approx R \ln \left[2 \cdot \frac{\bar{T}^2}{\Delta T_d} \right] \quad [2.19]$$

donde \bar{T}^2 es la temperatura media dentro de la cual la velocidad de conversión se duplica y ΔT_d es el intervalo de temperaturas comprendidas entre T_1 y T_2 , cuyo valor medio es \bar{T} , tal y como se muestra en la Figura 2.29.

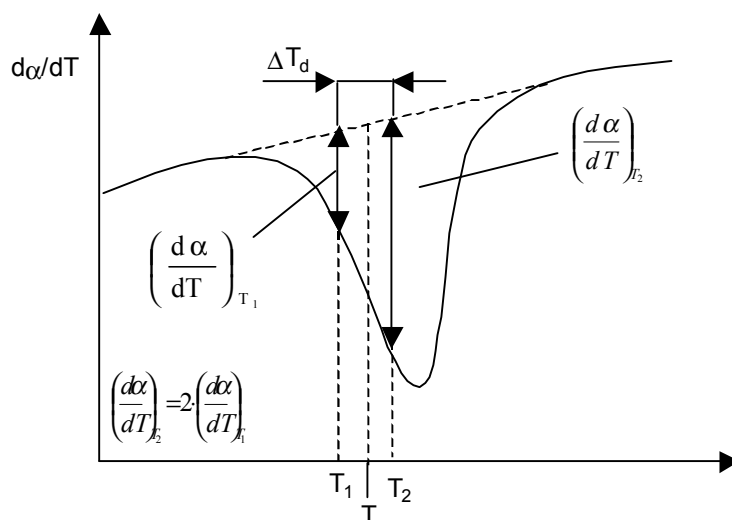


Figura 2.29. Parámetros necesarios para estimar la energía de activación según el método de Duswalt.

Este método no es de los más empleados, debido a que no especifica el intervalo de temperaturas en el que se ha de medir la velocidad de reacción. Así, se puede obtener una gran cantidad de posibles intervalos, con lo que resultan muchos valores de energías de activación, que no son coincidentes entre sí.

Métodos de múltiples velocidades de calentamiento sin grado de curado constante

Estos métodos emplean varias velocidades de calentamiento (al menos tres distintas) para el cálculo de los parámetros cinéticos. Partiendo de la ecuación [2.15], si se sustituye el valor de $k(T)$ por la ecuación de Arrhenius, se obtiene que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot e^{(-E\alpha/R.T)} \cdot f(\alpha) \quad [2.20]$$

La evolución del grado de curado con el tiempo se puede analizar como el producto de la variación del mismo respecto a la temperatura por la velocidad de calentamiento. De ese modo, la velocidad de reacción se puede escribir como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \quad [2.21]$$

La sustitución de la velocidad de calentamiento (dT/dt) por β da lugar a la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \cdot \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \quad [2.22]$$

Combinando las ecuaciones [2.21] y [2.22] se obtiene la expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \cdot \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = f(\alpha) \cdot k_0 \cdot e^{-E\alpha/R.T} \quad [2.23]$$

Reagrupando los términos de la ecuación [2.23] e integrando desde una temperatura inicial T_0 , correspondiente al grado de conversión α_0 , hasta la temperatura del pico exotérmico T_p , donde $\alpha = \alpha_p$, se llega a:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_p} e^{-E\alpha/R.T} \cdot dT \approx \frac{k_0 \cdot Ea}{\beta \cdot R} \cdot p(x) \quad [2.24]$$

siendo $p(x) = \int_{\infty}^0 \frac{e^{-x}}{x^2} dx$. Esta integral, que se conoce como integral de Arrhenius. Esta

función no tiene una solución directa, sino que se resuelve mediante otros métodos matemáticos. Así, se puede resolver mediante aproximaciones de la integral, que simplifican el cálculo de los parámetros cinéticos, entre las cuales están las siguientes:

- aproximación de Schlömilch (1874):

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x \cdot (1+x)} = \left(1 - \frac{1}{(x+2)} + \frac{2}{(x+2) \cdot (x+3)} - \frac{3}{(x+2) \cdot (x+3) \cdot (x+4)} + \dots \right) \quad [2.25]$$

- aproximación de Doyle (1965):

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x \cdot (x+2)}; \quad x > 20 \quad [2.26]$$

$$\log [p(Ea / RT)] = -2,315 - 0,4567 \cdot \left[\frac{Ea}{R \cdot T_p} \right] \quad [2.27]$$

- aproximación de Lyon (1997):

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x \cdot (1+x)} \cdot \left(1 + \frac{2}{(x+2)} - \frac{8}{(x+2)^2 \cdot x} + O \cdot (x^{-4}) + \dots \right) \quad [2.28]$$

- aproximación de Coats-Redfern (1964):

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \cdot \left(1 - \frac{2}{x} \right) \quad [2.29]$$

- aproximación de Murray-White (1955):

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \quad [2.30]$$

- aproximación de Senum-Yang (1977):

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \cdot h(x) \quad [2.31]$$

donde:

$$h(x) = \frac{x^4 + 18 \cdot x^3 + 86 \cdot x^2 + 96 \cdot x}{x^4 + 20 \cdot x^3 + 120 \cdot x^2 + 240 \cdot x + 120} \quad [2.32]$$

En función de la aproximación que se elija para el cálculo de la integral de Arrhenius se llega a uno u otro método cinético.

Así, si se parte de la aproximación de Doyle (ecuación [2.27]) se llega al método de Ozawa (1965 y 1970), que relaciona la energía de activación con la velocidad de calentamiento (β) y con la temperatura del pico exotérmico (T_p). La expresión desarrollada por este autor relaciona la energía de activación con la velocidad de calentamiento sin necesidad de conocer la función $f(\alpha)$, que describe un proceso tan complejo como es el curado de este tipo de polímeros.

En el curado de resinas termoestables, la extensión de la reacción, exotérmica, es constante e independiente de la velocidad de calentamiento (Horowitz y Metzger, 1963; Prime, 1973; Peyser y Bascom, 1974). Combinando las ecuaciones [2.24] y [2.27] se llega a la siguiente expresión:

$$\log \beta = \log \left[p \left(\frac{Ea}{R} \cdot T \right) \right] + \log \left(k_0 \cdot \frac{Ea}{R} \right) - \log g(\alpha) \quad [2.33]$$

donde $g(\alpha)$, el término constante, se define como:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \quad [2.34]$$

Sustituyendo la ecuación [2.27] en la expresión [2.33] se obtiene que:

$$\log \beta = -2,315 - 0,4567 \cdot \left(\frac{Ea}{R} \cdot T_p \right) + \log \left(k_0 \cdot \frac{Ea}{R} \right) - \log g(\alpha) \quad [2.35]$$

Representado el $\log \beta$ frente a $1/T_p$ se puede determinar la energía de activación. Este método de múltiples velocidades de calentamiento es apropiado para caracterizar el curado de las resinas con bajas energías de activación, inestables térmicamente y que experimentan múltiples reacciones exotérmicas.

Para la determinación del factor pre-exponencial se reagrupan los términos de la expresión [2.35] según se muestra a continuación:

$$\beta = \left[k_0 \cdot \frac{Ea}{R} \cdot g(\alpha) \right] \cdot p \left(\frac{Ea}{R \cdot T} \right) \quad [2.36]$$

Esta ecuación tiene un primer factor, $k_0 \cdot Ea/R \cdot g(\alpha)$, que es lineal, y un segundo factor, función p , que no es lineal. La constante pre-exponencial se calcula a partir del primer factor conociendo $g(\alpha)$:

$$k_0 = (\text{primer término}) \cdot [R \cdot g(\alpha)/Ea] \quad [2.37]$$

Si se desarrolla la aproximación de Murray-White (ecuación [2.30]) se llega al método de Kissinger (1957). Este autor considera que $g(\alpha)$, que toma un valor de $n \cdot (1 - \alpha_p)^{n-1}$, es próximo a la unidad e independiente de la velocidad de calentamiento, obteniendo la siguiente ecuación:

$$- \ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \frac{Ea}{R \cdot T_p} - \ln \left(\frac{k_0 \cdot R}{Ea} \right) \quad [2.38]$$

Representando $-\ln (\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ se puede calcular la energía de activación (pendiente) y el factor pre-exponencial (ordenada en el origen). Así pues, con estos datos y aplicando la ecuación de Arrhenius se puede establecer el valor de la constante cinética (k).

El factor pre-exponencial se puede despejar de la ecuación [2.38], quedando así su expresión:

$$k_0 = \frac{\beta \cdot Ea \cdot e^{Ea/R \cdot T_p}}{R \cdot T_p^2} \quad [2.39]$$

Si el curado de la resina transcurre a través de reacciones autocatalizadas, Kissinger propone una nueva expresión para el factor pre-exponencial, a saber:

$$k_0 \cong \frac{\beta \cdot Ea \cdot e^{Ea/R \cdot T_p}}{R \cdot T_p^2 \cdot [2\alpha_p + 2B\alpha_p - 3\alpha_p^2 - B]} \quad [2.40]$$

siendo B el parámetro estequiométrico del componente que autocataliza la reacción. Agrupando los términos de la ecuación [2.40] y tomando logaritmos se obtiene una expresión similar a la ecuación [2.38]:

$$- \text{Ln} \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \frac{Ea}{R \cdot T_p} - \text{Ln} \left(\frac{k_0 \cdot R \cdot [2\alpha_p + 2B\alpha_p - 3\alpha_p^2 - B]}{Ea} \right) \quad [2.41]$$

De nuevo, la aplicación de una regresión lineal a la ecuación [2.41] permite obtener la energía de activación y el factor pre-exponencial.

Duswalt (1974) considera que este método presenta ventajas frente a otros por su simplicidad, aplicabilidad a muchos tipos de reacciones y baja sensibilidad frente a los efectos de los disolventes, de la inestabilidad de la línea base y de las reacciones secundarias. Existen algunos sistemas que muestran un buen comportamiento según estos modelos, como son los poliésteres insaturados (Maas, 1978; Martín y Salla, 1992; Salla y Ramis, 1994 y 1996; Zetterlund y Jonson, 1996; Rosu *et al.*, 2001), los copolímeros epoxi-poliámida (Prime y Sacher, 1972) y las resinas resol (King *et al.*, 1974; Kenny *et al.*, 1995).

Si se desarrolla la aproximación de Coats-Redfern (ecuación [2.29]), se llega al método de Coats-Redfern, con la suposición de que $\text{Ln} (1-2 \cdot R \cdot T / Ea)$ tiende a cero, dando lugar a la siguiente ecuación:

$$\text{Ln} \frac{g(\alpha)}{T^2} = \text{Ln} \frac{k_0 \cdot R}{\beta \cdot Ea} - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad [2.42]$$

Las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ que se emplean para el cálculo de los parámetros cinéticos son las que se muestran en la Tabla 2.11 (Criado *et al.*, 1990; Málek y Criado, 1991; Chen *et al.*, 1993a y b; Gao y Dollimore, 1993; Vyazovkin y Linert, 1995; Opfermann, 2000; Vyazovkin *et al.*, 2001; Pielichowski *et al.*, 2000). La diferencia de este método con los anteriores es que se necesita la suposición de que los datos cinéticos se ajustan a una de las funciones $g(\alpha)$ enumeradas en la citada tabla.

Tabla 2.11. Expresiones propuestas para las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$.

| Nombre del Mecanismo | Símbolo | $f(\alpha)$ | $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha$ |
|---|---------|---|---|
| Nucleación y crecimiento. Ecuación de Avrami 1 | A_2 | $2 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-Ln(1 - \alpha)]^{1/2}$ | $[-Ln(1 - \alpha)]^{1/2}$ |
| Nucleación y crecimiento bidimensional. Ecuación de Avrami 2 | A_3 | $3 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-Ln(1 - \alpha)]^{2/3}$ | $[-Ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ |
| Nucleación y crecimiento tridimensional. Ecuación de Avrami 3 | A_4 | $4 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-Ln(1 - \alpha)]^{3/4}$ | $[-Ln(1 - \alpha)]^{1/4}$ |
| Movimiento unidimensional | R_1 | 1 | α |
| Contracción del área | R_2 | $(1 - \alpha)^{1/2}$ | $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$ |
| Contracción del volumen | R_3 | $(1 - \alpha)^{2/3}$ | $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ |
| Difusión unidimensional | D_1 | $1/2\alpha$ | α^2 |
| Difusión bidimensional | D_2 | $1/[-Ln(1 - \alpha)]$ | $(1 - \alpha) \cdot Ln(1 - \alpha) + \alpha$ |
| Difusión tridimensional. Ecuación de Jander | D_3 | $\frac{3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}}{2 \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]}$ | $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ |
| Difusión tridimensional. Ecuación de Ginsting- Bronshtein | D_4 | $\frac{3}{2 \cdot [(1 - \alpha)^{1/3} - 1]}$ | $\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1 - \alpha)^{2/3}$ |
| Nucleación con un único núcleo en cada partícula | F_1 | $(1 - \alpha)$ | $-Ln(1 - \alpha)$ |
| Nucleación con dos núcleos en cada partícula | F_2 | $(1 - \alpha)^2$ | $\frac{1}{(1 - \alpha)}$ |
| Nucleación con tres núcleos en cada partícula | F_3 | $(1 - \alpha)^3$ | $\frac{1}{(1 - \alpha)^2}$ |

Las tres propuestas de Avrami sobre nucleación y crecimiento responden de forma general a la siguiente expresión, conocida como ecuación de Avrami-Erofeev:

$$f(\alpha) = n \cdot (1 - \alpha) \cdot [-Ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \quad [2.43]$$

Métodos de múltiples velocidades de calentamiento con grado de curado constante o análisis cinético de isoconversión.

Los métodos de isoconversión son un subcaso del método anterior. Se basan en el hecho de que a igual conversión se obtienen los mismos valores para $f(\alpha)$ y para la integral de su inversa, $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$. Combinando, pues, las ecuaciones [2.20] y [2.21] y, teniendo en cuenta la expresión de Arrhenius, se llega a una nueva expresión:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{k_0}{\beta} \right) \cdot e^{(-Ea/RT)} \cdot dT \quad [2.44]$$

Esta ecuación se emplea con medidas a velocidad de calentamiento constante. Sustituyendo en la ecuación [2.44] la expresión de Doyle modificada al efecto, a saber:

$$\ln \left[p \left(\frac{Ea}{R \cdot T} \right) \right] = -5,3305 + 1,052 \cdot \left(\frac{Ea}{R \cdot T_\alpha} \right) \quad [2.45]$$

donde T_α corresponde a tantas temperaturas como grados de curado, es posible determinar la energía de activación del proceso térmico siguiendo la evolución del calor de reacción a diferentes velocidades de calentamiento (Ozawa, 1965; Flynn y Wall, 1966).

El modelo presentado por Flynn-Wall-Ozawa parte de las ecuaciones [2.44] y [2.45], las cuales se pueden combinar entre sí, dando lugar, previa transformación logarítmica, a la siguiente expresión:

$$\log \beta = \log \left(\frac{k_0 \cdot Ea}{g(\alpha) \cdot R} \right) - 2,315 - 0,4567 \cdot \frac{Ea}{R \cdot T_\alpha} \quad [2.46]$$

La expresión [2.46], que se puede aplicar con diferentes grados de conversión, se expresa como sigue:

$$\log \beta = A' - 0,4567 \cdot \frac{Ea}{R \cdot T_{\alpha}} \quad [2.47]$$

$$\text{donde } A' = \left[\log \left(\frac{k_0 \cdot Ea}{g(\alpha) \cdot R} \right) - 2,315 \right].$$

A partir del valor de A' y de la energía de activación se puede determinar la constante A , que es igual a $\ln [g(\alpha)/k_0]$ y función únicamente del grado de curado (Ramis y Salla, 1997).

Después del método propuesto por Flynn-Wall-Ozawa, Akahira y Sunose (1971) plantearon otro modelo, también de isoconversión, conocido con el nombre de Kissinger-Akahira-Sunose. Dicho modelo relaciona el logaritmo neperiano del cociente entre la velocidad de calentamiento y la inversa de la temperatura al cuadrado con la inversa de la temperatura, tal como se puede apreciar seguidamente:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{\alpha}^2} \right) = \ln \left(\frac{R \cdot k_0}{Ea \cdot g(\alpha)} \right) - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T_{\alpha}} \quad [2.48]$$

El conocimiento de la evolución de la energía de activación con el grado de conversión da una idea de la complejidad del proceso. Además, la forma del gráfico permite identificar si la reacción es competitiva, consecutiva, reversible o controlada por la difusión de reactivos o de productos (Vyazovkin y Wight, 1999).

Además de los modelos de isoconversión expuestos, Friedman (1965) propuso otro modelo que tiene el mismo fundamento que el empleado por Ozawa, es decir, se basa en relacionar el grado de curado con la inversa de la temperatura. Como en el método de Ozawa, se precisa conocer las temperaturas, por cada barrido de DSC, para un grado de curado dado. Además, el método de Friedman, y aquí está la diferencia respecto al modelo de Ozawa, requiere conocer las velocidades de reacción en función de las temperaturas y las velocidades de calentamiento para ese mismo grado de curado, tal y como se pone de manifiesto en la ecuación [2.49].

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln f(\alpha) + \ln k_0 - \frac{Ea}{R \cdot T_\alpha} \quad [2.49]$$

La representación de $\ln (d\alpha/dt)$ frente a $1/T_\alpha$ para diferentes grados de curado permite determinar el valor de la pendiente ($-Ea/R$), es decir, la energía de activación del proceso de curado de la resina. El procedimiento permite, asimismo, predecir el tiempo, la temperatura y el grado de curado sin conocer la función $f(\alpha)$, lo que supone una ventaja frente al modelo de Coats-Redfern. Además, este método se puede emplear para estudiar los cambios de la energía de activación atendiendo a la temperatura y al grado de curado (Barton, 1974a y b; Flynn, 1978a y b; Ramis y Salla, 1995; Sellers y Miller, 1997; Pielichowski *et al.*, 2000; Zvetkov, 2001).

Actualmente, los modelos cinéticos que se consideran más exactos son aquellos que se basan en el principio de isoconversión, como son el de Friedman, el de Kissinger-Akahira-Sunose y el de Ozawa, éste último conocido como de Ozawa-Flynn-Wall (Ozawa, 2000). El motivo para ello es que en los otros métodos sólo se obtienen valores medios de los parámetros cinéticos, que no reflejan los cambios en el mecanismo del curado con la temperatura ni la extensión de la conversión, como ocurre con los modelos de isoconversión (Vyazovkin y Wight, 1999). Además, estos métodos de isoconversión permiten el cálculo de la energía de activación y del factor pre-exponencial al mismo tiempo y dan información acerca de la complejidad del proceso cinético (Vyazovkin y Lesnikovich, 1992).

Además de los modelos aquí desarrollados existen otros igualmente empleados para el curado de polímeros termoestables, que por sus características o por los resultados a que dan lugar en este caso, incoherentes, no se han desarrollado en este trabajo. Entre estos modelos destacan los siguientes: Freeman-Carroll (1958), Li-Tang (1997), DAEM (“*Distributed Activation Energy Model*”) (Miura, 1995), NPK (“*Non-Parametric Kinetics*”) (Serra *et al.*, 1998a y b; Sempere *et al.*, 2002).

2.5. DIAGRAMA DE TRANSFORMACIÓN-TIEMPO-TEMPERATURA (TTT) DE LAS NOVOLACAS

El diagrama de transformación-tiempo-temperatura (TTT), también llamado diagrama de estado, es la herramienta más empleada para el análisis y estudio del proceso de curado de un polímero termoestable. Para su elaboración, es necesario conocer los fenómenos que tienen lugar durante el proceso de curado: la gelificación a distintas temperaturas, la vitrificación y la temperatura de transición vítrea (T_g) en función del tiempo y de la temperatura.

En el presente apartado se describe un diagrama TTT, con la información que aporta, así como las teorías de la gelificación y de la vitrificación de los polímeros termoestables, fenómenos inherentes a su proceso de curado.

2.5.1. Descripción del proceso

El curado isoterma de resinas termoestables está caracterizado por la gelificación y la vitrificación, tal y como se explica más adelante. El diagrama Transformación-Tiempo-Temperatura (Enns y Gillham, 1983; Gillham, 1986) es un gráfico que indica los tiempos necesarios para alcanzar la gelificación y la vitrificación de los polímeros durante su curado en función de la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso. Es una herramienta que permite comparar el comportamiento de distintas resinas durante el curado. Conceptualmente, el diagrama de estado agrupa los fenómenos que acontecen durante el curado de un polímero termoestable.

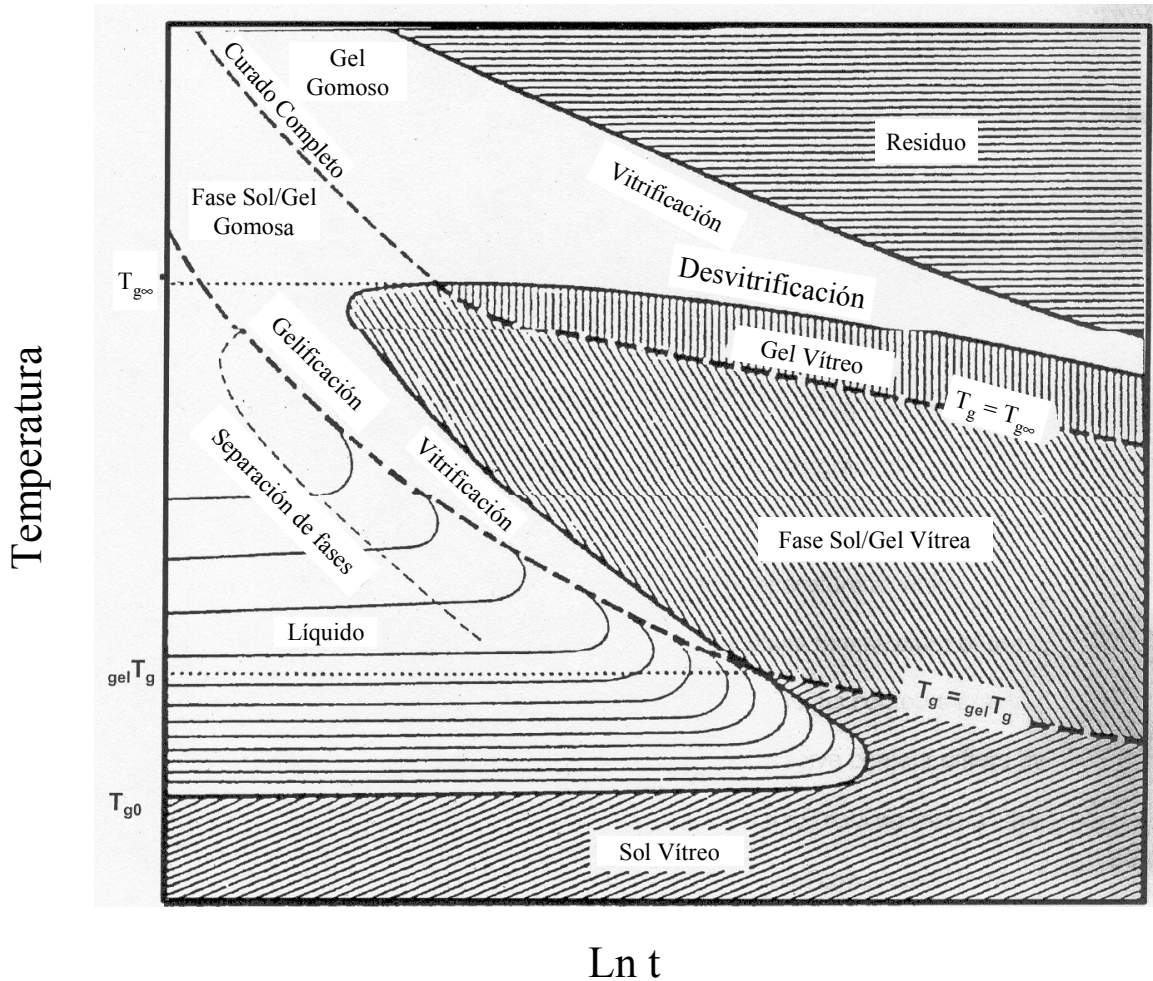


Figura 2.30. Ejemplo de un diagrama de Transformación-Tiempo-Temperatura de un polímero termoestable (Gillham, 1986).

En la Figura 2.30 se muestra un diagrama TTT tipo. En él se puede observar sus posibles parámetros. Se señalan en el eje de abscisas las temperaturas críticas T_{g0} , $T_{g = T_{g_{gel}}}$ y $T_{g = T_{g_{\infty}}}$, que posteriormente se explicarán con detalle. Además aparecen varios estados por los que puede pasar el material, líquido, estado gomoso, sol/gel, gel gomoso (elastómero), gel vítreo y gel vítreo totalmente curado. Se observa que la línea correspondiente a $T_g = T_{g_{\infty}}$ divide la región de gel vítreo en dos partes: sol/gel vítreo y gel vítreo totalmente curado. La separación de fases, en los casos que acontezca, ocurre antes que la gelificación. Los sucesivos contornos isoviscosos muestran la región líquida. La degradación del polímero objeto de estudio se alcanza a tiempos largos y temperaturas elevadas. Esta zona, que no se suele incluir en los diagramas TTT,

también tiene su importancia. Por ello, se ha optado por estudiarla en un apartado propio, ajeno al ámbito de las transformaciones TTT.

Para la realización de un diagrama TTT se pueden emplear diversas técnicas de análisis térmico. Lo más habitual es usar la calorimetría de barrido diferencial, DSC, (Wisnarakit y Gillham, 1990; Simon y Gillham, 1992 y 1994; Núñez *et al.*, 2004), pero también se puede utilizar el análisis termo-mecánico, TMA, (Pizzi *et al.*, 1999).

En el caso del empleo del DSC como única herramienta para la elaboración de un diagrama TTT, la gelificación no puede ser obtenida directamente, sino que se ha de recurrir a referencias bibliográficas, como son las citas anteriores, o a la expresión de Flory en sus diversas formas, tal y como se presenta en las ecuaciones [2.50], [2.51], [2.53], [2.54] y [2.56]. De lo contrario, no se puede obtener el grado de curado y el tiempo al que acontece la gelificación.

Existe la posibilidad de combinar varias técnicas de análisis térmico para la obtención de un diagrama TTT, sin la necesidad de recurrir a ecuaciones, como es el caso del empleo de las técnicas de DSC y DMA (Núñez *et al.*, 1997, Barral *et al.*, 1999; Núñez *et al.*, 2001; Pinoit y Prud'homme, 2002; Teil *et al.*, 2004) o DSC junto con TMA (Cadenato *et al.*, 1997) o TBA (Kim *et al.*, 1993).

A continuación se procede a describir las técnicas empleadas para la elaboración de un diagrama TTT. Se ha optado por el uso conjunto de dos técnicas, el DSC y el TMA. El empleo del DSC como técnica para la obtención de la cinética del curado de las resinas ligno-novolacas fue explicado en el epígrafe 2.4.2. Además, mediante esta técnica se puede obtener la transición vítrea de las muestras parcialmente curadas. La transición vítrea es una relajación, y como se expone más adelante, se detecta por DSC como un cambio de entalpía de la resina en función de la temperatura. Con sólo el DSC se pueden obtener todos los parámetros necesarios para el diagrama TTT, excepto la gelificación, para el que se necesita una técnica sensible a cambios físicos, ya que este fenómeno no se puede detectar por cambios de capacidad calorífica de la resina durante su proceso de curado.

Para determinar la gelificación se ha empleado la técnica de TMA, que también se detalló en el apartado anterior. Esta técnica es sensible a cambios físicos, como el producido en la gelificación. Para la medida de la gelificación también se puede emplear el análisis dinámico-mecánico (DMA). La elección del TMA en perjuicio del DMA se debe a la forma de operar. En los ensayos realizados para la determinación de este parámetro sólo se necesita trabajar a una única frecuencia constante, por lo que el TMA es útil, a pesar de que el DMA ofrezca la posibilidad de realizar ensayos a diferentes frecuencias. Por otro lado, el DMA necesita una mayor cantidad de muestra para realizar el mismo ensayo, además de requerir más tiempo.

2.5.2. Gelificación

Durante el proceso de curado de un material polimérico termoestable la gelificación es el punto crítico a partir del cual el polímero deja de fluir, ya que se pasa de un líquido viscoso a un gel elástico. Se define el punto de gelificación de un sistema como el instante en el que su peso molecular diverge hacia el infinito (Winter, 1987). El polímero en el punto de gelificación (“*gel point*”) está en un estado crítico (Winter y Mours, 1997). Esta transformación es irreversible y ocurre a una conversión específica y a un tiempo determinado. Además, la muestra es soluble en ciertos disolventes orgánicos; el comienzo de la gelificación marca la separación del sistema en dos fases: un gel insoluble en los disolventes habituales y un sólido aún soluble.

Una vez alcanzado el punto de gel, el procesado de la resina es más difícil ya que la fracción gel aumenta a expensas de la fracción sol y la mezcla se transforma en un material elástico de viscosidad infinita. La gelificación no inhibe el proceso de curado, pues la velocidad de reacción permanece invariable y no puede ser detectada por técnicas analíticas que sean sólo sensibles a la reacción química, tales como el DSC. Superado el punto de gel, la reacción discurre hacia la formación de una red infinita con un aumento sustancial de la densidad de entrecruzamiento de la resina, de su temperatura de transición vítrea y de la consolidación de sus propiedades finales.

A continuación se procede a explicar las teorías más importantes sobre la gelificación (Winter y Mours, 1997):

Teorías de ramificación (“*Branching Theories*”)

Estas teorías fueron desarrolladas por Flory (1941) y Stockmayer (1943). Se basan en que los polímeros termoestables están formados por diferentes tipos de moléculas multifuncionales unidas por enlaces covalentes para dar una estructura de red. Estas teorías suponen que una de las moléculas multifuncionales lleva al menos tres grupos funcionales, mientras que la otra puede tener sólo dos grupos funcionales. La extensión de la reacción, α , se define como la probabilidad de que cualquier grupo funcional pueda condensar. Para el cálculo de la extensión crítica de la reacción, α_c , en la cual el peso molecular diverge hacia el infinito, se emplean aproximaciones combinatorias. Esta teoría parte de varias simplificaciones, que no son siempre válidas en sistemas reales, a saber:

i) La reactividad de todos los grupos funcionales del mismo tipo es igual e independiente de la que puedan tener otros grupos funcionales de distinta naturaleza.

ii) Las reacciones intermoleculares entre grupos funcionales de un mismo grupo de moléculas (formación “*loop*”) están permitidas.

iii) Los entrecruzamientos están formados aleatoriamente entre cualquier par de grupos funcionales que puedan formar un enlace por condensación entre sí.

iv) Los monómeros se consideran moléculas discretas, no hay efectos de hidratación y no se tiene en cuenta el volumen que puedan ocupar.

Todas las teorías de ramificación tienen los mismos parámetros y obtienen expresiones simples para el cálculo de α_c , dependientes de la geometría de la red. Hay dos casos especiales:

1- Homopolimerización de moléculas de similar funcionalidad

$$\alpha_c = \frac{1}{\bar{f}_2 - 1} \quad [2.50]$$

donde \bar{f}_2 es el número medio de “sitios de entrecruzamiento” a lo largo de la cadena. Esta misma relación es la encontrada para el final del enlace de moléculas de baja funcionalidad ($f = 3$ ó 4) y para la vulcanización de grandes cadenas. La segunda media de sitios de entrecruzamiento a través de la cadena, \bar{f}_2 , está definida como:

$$\bar{f}_2 = \frac{\sum_f f^2 \cdot n_f}{\sum_f f \cdot n_f} \quad [2.51]$$

donde n_f es el número de moléculas de funcionalidad f .

2- Entrecruzamiento de moléculas A_f de funcionalidad f con moléculas B_g de funcionalidad g , las cuales están mezcladas en una relación molar r , definida como:

$$r = \frac{\sum_f f \cdot n_{A_f}}{\sum_g g \cdot n_{B_g}} \quad [2.52]$$

$$\alpha_{A,c} = \frac{1}{\sqrt{r \cdot (\bar{f}_2 - 1) \cdot (\bar{g}_2 - 1)}} \quad [2.53]$$

donde $\alpha_{A,c}$ es la extensión crítica de reacción de moléculas A, \bar{g}_2 es el número medio de entrecruzamientos a lo largo de la cadena del polímero, teniendo en cuenta que $\alpha_B = r \cdot \alpha_A$. La relación estequiométrica de una muestra debe ser elegida entre un valor bajo de r_1 y el valor crítico r_u , que se calculan como:

$$r_1 = \frac{1}{(\bar{f}_2 - 1) \cdot (\bar{g}_2 - 1)} \quad [2.54]$$

$$r_u = \frac{1}{r_1} \quad [2.55]$$

De otra manera la reacción de curado de la resina acaba antes de alcanzar el punto de gelificación, considerando las especies A_f y B_g totalmente reaccionadas.

Según Flory (1992), la gelificación ocurre a una determinada conversión, α_{gel} , que varía dependiendo del sistema en cuestión, pero que se sitúa en torno al 30-70 % de conversión (Wisanrakkit y Gillham, 1990; Simon y Gillham, 1992; Simon y Gillham, 1994; Núñez *et al.*, 2004). En general, α_{gel} se puede calcular según la ecuación [2.56]:

$$\alpha_{gel} = \frac{1}{\sqrt{\prod_{i=1} (f_i - 1)}} \quad [2.56]$$

donde f_i es una constante correspondiente a la funcionalidad de cada grupo presente en el polímero termoestable objeto de estudio.

Teoría de la percolación (“Percolation Theory”)

La teoría de la percolación describe el crecimiento aleatorio de los grupos moleculares durante el curado de un polímero termoestable situado en una malla de dimensiones d . Esta teoría da una mejor descripción de la gelificación que los métodos estadísticos clásicos, los cuales son equivalentes a la percolación en una reja tipo Bethe, tal y como se muestra en la Figura 2.31(a), en las que la movilidad y la accesibilidad de los grupos son más que limitadas. Pero esto implica la inmovilidad de todos los grupos de moléculas, lo que no es correcto debido a la difusión traslacional.

En la percolación aleatoria del enlace, que se emplea ampliamente para describir la gelificación, los monómeros ocupan sitios de una reja periódica (Figura 2.31(b)). Las

reacciones intramoleculares están permitidas a través de los enlaces que están situados aleatoriamente. La red se forma a partir de los enlaces entre los sitios más cercanos entre sí.

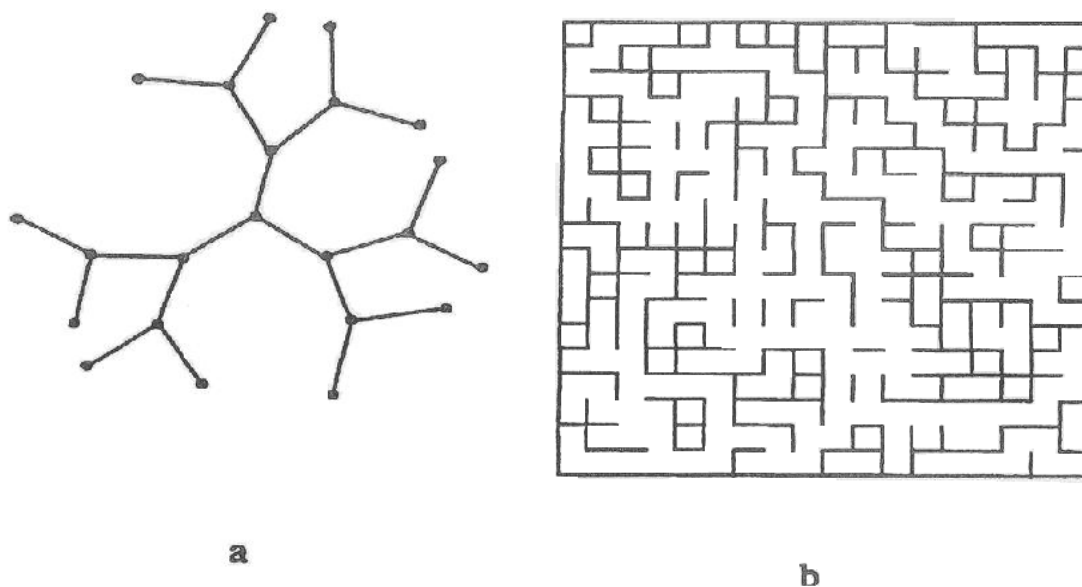


Figura 2.31. Estructuras (a) de reja tipo Bethe con una funcionalidad de 3 y (b) de reja cuadrada bidimensional.

En general, la teoría de la percolación es una de las principales herramientas para analizar el desorden medio. Se ha empleado para estudiar las redes eléctricas y las transiciones de fase.

Escalado cerca de la transición liquido-sólido (“Scaling Near the Liquid-Solid-Transition (LST)”)

Las teorías expuestas anteriormente sólo escalan relaciones para las moléculas (tamaño de grupos, distribución de tamaños) y propiedades (como el módulo de equilibrio) cerca del punto de gelificación. Pero los valores del exponente crítico y de las relaciones entre diferentes puntos críticos son distintos cuando el polímero está en una región cercana al punto crítico.

Esta teoría del escalado es común al resto de teorías que describen los componentes de materiales cerca del punto crítico, es decir, se afirma que el

comportamiento del material cercano al punto de gelificación es análogo al de un fluido próximo a su punto crítico.

Para ese gel crítico, el peso molecular M_w , el tamaño típico de bloque R_{char} y la fracción de gel f_{gel} son proporcionales a $|\alpha - \alpha_c|$, al igual que la inversa de la derivada de la presión osmótica con respecto a la concentración $(\partial\pi/\partial c)^{-1}$, la amplitud de correlación ξ y las fluctuaciones de concentración Δc , respectivamente, son proporcionales a $T - T_c$ cuando el fluido está próximo a su punto crítico. Las siguientes relaciones escalares para esas propiedades son:

$$M_w \propto |\alpha - \alpha_c|^{-\gamma} \quad \alpha < \alpha_c \quad [2.57]$$

$$R_{char} \propto |\alpha - \alpha_c|^{-\nu} \quad \alpha < \alpha_c \quad [2.58]$$

$$f_{gel} \propto |\alpha - \alpha_c|^\beta \quad \alpha < \alpha_c \quad [2.59]$$

donde γ es el exponente crítico del peso molecular, ν el exponente crítico para un tamaño típico de bloque y β el exponente del escalado para la fracción gel.

La masa de todos los bloques $N(M)$ en el punto de gelificación está relacionada con el peso molecular de esos bloques de la forma:

$$N(M) \propto M^{-\tau} \quad \alpha = \alpha_c \quad [2.60]$$

donde τ es el exponente crítico para una distribución de masa de un bloque del polímero.

Para describir la distribución de masa $N(M)$ en las proximidades del punto de gelificación se introduce una función $f(M/M_{max})$:

$$N(M) \propto M^{-\tau} f\left(\frac{M}{M_{max}}\right) \quad \text{con} \quad M_{max} \propto |\alpha - \alpha_c|^{-1/\sigma} \quad [2.61]$$

donde M es la masa de un bloque de polímero y σ es el exponente crítico para el máximo peso molecular.

La teoría de percolación predice que los valores de los exponente críticos son $\gamma = 1,76$, $\nu = 0,89$, $\beta = 0,39$, $\tau = 0,22$ y $\sigma = 0,46$ (Stauffer, 1985). La teoría de Flory-Stockmayer también predice este comportamiento en el escalado cerca del punto de gelificación, con exponentes $\gamma = 1$, $\nu = 0,5$, $\beta = 1$, $\tau = 2,5$ y $\sigma = 0,5$ (Stauffer, 1985).

Esta teoría falla al aplicarla a polímeros de bajo peso molecular, pero como para el caso de polímeros vulcanizados (de alto peso molecular) sólo existe la percolación en un pequeño régimen cercano al punto de gelificación, la teoría del escalado se aplica con mejores resultados.

Estructura fractal como gel crítico (“Fractal Structure as Critical Gel”)

Se basa en el comportamiento fractal de un polímero en el punto de gelificación o gel crítico. Expresa las diferentes relaciones entre el exponente crítico n y la dimensión fractal d_f . La dimensión fractal d_f de bloque del polímero está definida por:

$$R \propto M^{1/d_f} \quad [2.62]$$

donde R es el radio de giro. Suponiendo que d_f se puede escalar, ésta se puede relacionar con el exponente crítico según la siguiente expresión:

$$d_f = d - \frac{\beta}{\nu} \quad [2.63]$$

donde d es la dimensión espacial y β es el exponente escalar para una fracción de gel. Para un enlace percolado en una red tridimensional d_f toma un valor de 2,5. Para el caso de la teoría de Flory-Stockmayer de una reja tipo Bethe d_f adopta un valor de 4. Esto supone una discrepancia, pues los valores mayores de 3 (dimensiones de la muestra) se traducen en un aumento exponencial de la densidad del bloque.

La noción de topología (“The Notion of Topology”)

Se considera que la gelificación no puede ser descrita en los términos puramente geométricos de la teoría de la percolación, por lo que se desarrolló esta teoría de la noción de topología basada en argumentos mecánico-estadísticos. La teoría establece que el sistema de entrecruzamiento no debe ser únicamente descrito por la posición de dichos entrecruzamientos, como se hace en la teoría de la percolación. Se supone que la condición para la transición líquido-sólido es topológicamente más compleja que un grado suficiente de conectividad, en contraste con la teoría de la percolación, que no tiene en cuenta la contribución de los nudos.

La transición al estado sólido pasa por un aumento de la densidad de entrecruzamiento hasta más allá de la densidad crítica, proceso que se enmarca dentro de las transiciones de segundo orden. Esta teoría se aparta de la tendencia general al respecto, ya que las transiciones líquido-sólido son de primer orden.

La teoría cinética: ecuación de Smoluchowski (“Kinetic Theory: Smoluchowski Equation”)

Todas las teorías anteriores tienen la ventaja de proporcionar información estructural sobre el material durante la transición líquido-sólido. En cambio, esta teoría se basa en la ecuación de coagulación de Smoluchowski, que describe el tiempo de evolución de la distribución del tamaño del bloque del polímero:

$$\frac{dN(k)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} N(i)N(j) - N(k) \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} N(j) \quad [2.64]$$

donde $N(k)$ denota el número del bloque de tamaño k y K_{ij} es la parte de la reacción que da la probabilidad de que un bloque de tamaño i reaccione con uno de tamaño j . El primer sumatorio es el correspondiente a la coalescencia de los bloques de tamaño i y $(k-i)$ para dar un bloque de tamaño k , mientras que el segundo sumatorio es el de las pérdidas de los bloques de tamaño k debido a las colisiones binarias con otros bloques.

La ecuación de Smoluchowski permite describir y distinguir entre sistemas gelificables y no gelificables. En los sistemas gelificados, el bloque principal diverge cuando el tiempo, t , se aproxima al punto de gelificación, t_{gel} . En los sistemas no gelificados, el bloque principal sigue incrementándose con el tiempo. Aunque la ecuación fue originariamente desarrollada para coagulaciones irreversibles, se puede aplicar fácilmente a coagulaciones reversibles adicionando la parte de la fragmentación F_{ij} para describir el proceso de fragmentación unimolecular, que da la ecuación [2.65]:

$$\frac{dN(k)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \{K_{ij}N(i)N(j) - F_{ij}N(k)\} - \sum_{j=1}^{\infty} \{K_{kj}N(k)N(j) - F_{kj}N(k+j)\} \quad [2.65]$$

donde F_{ij} describe la probabilidad que tiene un polímero $(i + j)$ de romper y formar un monómero i y otro j . La dificultad radica en determinar la forma de la función de la reacción de los trozos de fragmentación, K_{ij} y F_{ij} . En los procesos de gelificación normalmente sólo la K_{ij} es considerada.

De todas las teorías presentadas en este trabajo, la más empleada para establecer la conversión a la que se da la gelificación (α_{gel}) es la de Flory-Stockmayer por su sencillez con respecto a las otras, tanto de cálculos como de comprensión.

2.5.3. Vitrificación

Se define como la transformación de un líquido viscoso o gel elástico en un cristal o en un estado vítreo (Enns y Gillham, 1983; Gillham, 1986; Cadenato *et al.*, 1997; Barral *et al.*, 1999; Núñez *et al.*, 2001; Pinoit y Prud'homme, 2002; Teil *et al.*, 2004). La vitrificación comienza a ocurrir cuando la temperatura de transición vítrea del material que está desarrollándose durante el curado alcanza la temperatura de curado, T_c . Al contrario que la gelificación, en donde no se interrumpe la reacción de curado, la vitrificación sí que disminuye considerablemente la velocidad de curado, cuyo control pasa a ser ejercido por la difusión. En una resina no se producirá la vitrificación si se puede realizar su curado a una temperatura superior a la $T_{g\infty}$. Además, la vitrificación es

una transición reversible, pues a temperaturas superiores a las de la vitrificación, el polímero se desvitrifica y el curado continúa, pero controlado por la etapa de reacción.

Aunque se suelen emplear indistintamente, se ha de distinguir entre transición y relajación, puesto que la primera concierne al cambio de estado inducido por una variación de temperatura o presión, y la segunda se refiere al tiempo requerido para responder a una oscilación de la temperatura o de la presión, a la vez que implica alguna medida del movimiento molecular, especialmente cerca de la condición de transición (Sperling, 1992).

La vitrificación es una transición de segundo orden, es decir, no produce discontinuidad en el diagrama de volumen-temperatura. Las transiciones vítreas se distinguen por producir un cambio en la pendiente de la gráfica de volumen, entalpía, conversión, módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas o capacidad calorífica frente a la temperatura. Para medir las transiciones de segundo orden se emplean métodos térmicos, como son el DTA, DSC, DMA, TMA, TBA, DETA, pero no el análisis termogravimétrico (TGA), pues el proceso no supone un cambio en el peso de la muestra en dicha transición. Existen transiciones de primer orden, como son la fusión y la ebullición, que se distinguen por una discontinuidad en el diagrama volumen-temperatura.

Además de la transición vítrea, llamada Transición α , en el caso de que en el polímero existan otras transiciones de segundo orden se las denomina β , γ , etc., en orden decreciente de temperatura. Si hubiera una transición por encima de la T_g (transición vítrea o α) se la designa como T_{ll} , que es la transición líquido-líquido, solamente observada en polímeros amorfos (Menard, 1999)

Para poder explicar la transición vítrea a un nivel molecular se ha de recurrir a diversas teorías. Existen tres tipos de teorías sobre la transición vítrea: la del volumen libre, la cinética y la termodinámica. Aunque son teorías que a simple vista parecen diferentes, realmente son descripciones de tres aspectos de un mismo fenómeno y bien podrían unirse satisfactoriamente en una sola (Sperling, 1992).

Teoría del volumen libre

Desarrollada primeramente por Eyring (1936), esta teoría expone que el movimiento molecular dentro del polímero depende de la presencia de agujeros o lugares donde haya vacantes o huecos. Cuando una molécula de las que componen el polímero se desplaza hacia un hueco (Figura 2.32), se genera un espacio vacante, que se corresponde con el lugar dónde se situaba esa molécula antes de su movimiento.

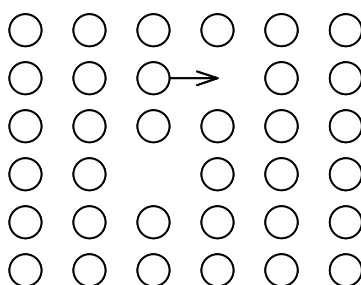


Figura 2.32. Enrejado semicristalino en el que se aprecian vacantes o huecos. Los círculos representan moléculas, las flechas movimientos moleculares.

Aunque la Figura 2.32 sugiere moléculas pequeñas, se puede construir un modelo similar para el movimiento de las cadenas del polímero. La principal diferencia es que los huecos han de ser de mayor volumen y que éstos tengan una continuidad entre si, de tal forma que se pueda dar un movimiento de serpiente. El movimiento molecular no se puede dar, en suma, sin la presencia de espacios vacantes contiguos.

Para cuantificar los volúmenes libres que propone esta teoría se han desarrollado diversas metodologías, que se pasan a comentar.

a) T_g como un estado de iso-volumen libre

Fue desarrollado por Fox y Flory en 1950. Estos autores proponen que para un peso molecular infinito el volumen específico libre, v_f , puede ser expresado, para temperaturas superiores a la T_g , como se expone seguidamente:

$$v_f = K + (\alpha_R + \alpha_G) \cdot T \quad [2.66]$$

donde K es el volumen libre a una temperatura de 0 K y α_R y α_G representan los coeficientes de expansión cúbicos del material en el estado gomoso y estado vítreo, respectivamente. Por debajo de T_g las relaciones volumen-temperatura específico se mantienen en todos los poliestirenos estudiados, independientemente de su peso molecular. Del estudio concluyeron que: a) por debajo de T_g la reorganización conformacional local de los segmentos del polímero es independiente del peso molecular y de la temperatura y b) la temperatura de transición vítrea es un estado de iso-volumen libre.

Simha y Boyer (1962) postularon que el volumen libre a $T = T_g$ debería definirse como se recoge en la ecuación [2.67]. En la Figura 2.33 se explica el significado de las variables de la ecuación.

$$v - (v_{0,R} + \alpha_G \cdot T_g) = v_f \quad [2.67]$$

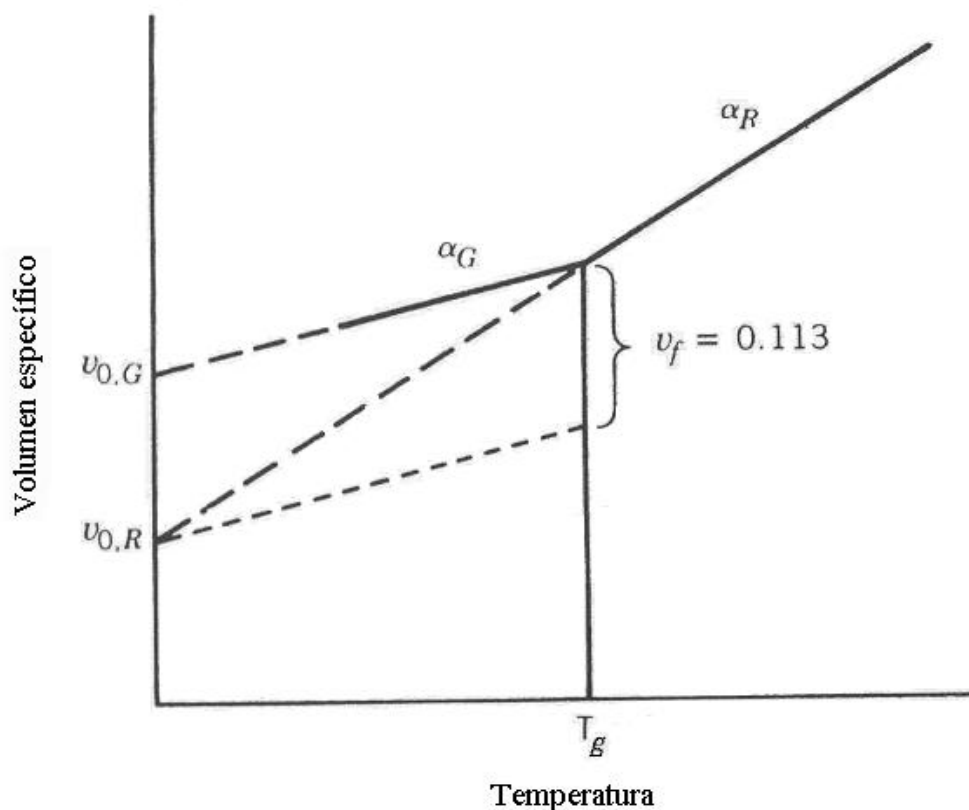


Figura 2.33. Diagrama del volumen libre calculado por Simha y Boyer para la temperatura de transición vítrea.

De la figura también se deduce que:

$$v = v_{0,R} + \alpha_R \cdot T_g \quad [2.68]$$

que sustituido en la ecuación [2.67], conduce a:

$$(\alpha_R - \alpha_G) \cdot T_g = K_1 \quad [2.69]$$

v es el volumen específico y $v_{0,G}$ y $v_{0,R}$ son los volúmenes extrapolados a 0 K usando α_G y α_R como los respectivos coeficientes de expansión. Basados en datos experimentales de distintos tipos de polímeros, el volumen libre (v_f) a la temperatura de transición vítrea es constante (K_1) e igual a 0,113 (Simha y Boyer, 1962).

Así pues, se puede considerar que el volumen libre a la temperatura de transición vítrea es constante e igual a 11,3 % del total. El empleo de α_G en la ecuación [2.69] obedece a que la expansión del estado vítreo ocurre a un volumen libre casi constante: así, el producto $\alpha_G T$ es proporcional al volumen ocupado. El empleo del producto $\alpha_R T_g$ lleva a una solución menos exacta pero más simple:

$$\alpha_R \cdot T_g = K_2 = 0,164 \quad [2.70]$$

Los valores de K_1 y K_2 dan un criterio para la transición vítrea, especialmente con nuevos polímeros o cuando el valor no es conocido. Este enrejado se incrementa en sistemas con transiciones múltiples, como es el caso de los polímeros semicristalinos.

b) Ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF)

Se considera que la relación entre la viscosidad del polímero fundido y el volumen libre es del tipo de la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF). Aparece el volumen libre en la T_g como una constante. Una consecuencia de esta ecuación es la necesidad de disponer de suficiente volumen libre para permitir la rotación de las cadenas de segmentos, es decir, las moléculas vecinas no pueden representar un impedimento estérico para esas rotaciones.

La ecuación de WLF responde a la siguiente expresión:

$$\ln a_T = -\frac{(B/f_0) \cdot (T - T_0)}{f_0/\alpha_f + (T - T_0)} \quad [2.71]$$

donde a_T es el factor de desplazamiento, B es una constante, f_0 es el volumen fraccional libre en la T_g , α_f es el coeficiente de expansión del volumen libre, T es la temperatura en la que se emplea la ecuación y T_0 es la temperatura de referencia sobre la que se elabora la curva máster. Esta ecuación es apropiada para el intervalo $T_g - (T_g + 100)$.

La teoría cinética de la transición vítrea

La teoría del volumen libre de la transición vítrea, desarrollada anteriormente, está afectada por la introducción del concepto de volumen libre como un requerimiento para coordinar el movimiento molecular. En cambio, la teoría cinética de la transición vítrea considera la respuesta de las moléculas y de la resina frente a la temperatura.

a) Estados de energía y capacidad calorífica

La teoría cinética de la transición vítrea establece una diferencia de energía molar entre los dos estados considerados, el inicial y el final, que se designa como ϵ_h , tal y como se puede apreciar en la Figura 2.34. Se observa, asimismo, que a medida que transcurre la reacción disminuyen la energía potencial y el volumen de los huecos, quedando un volumen final v_0 .

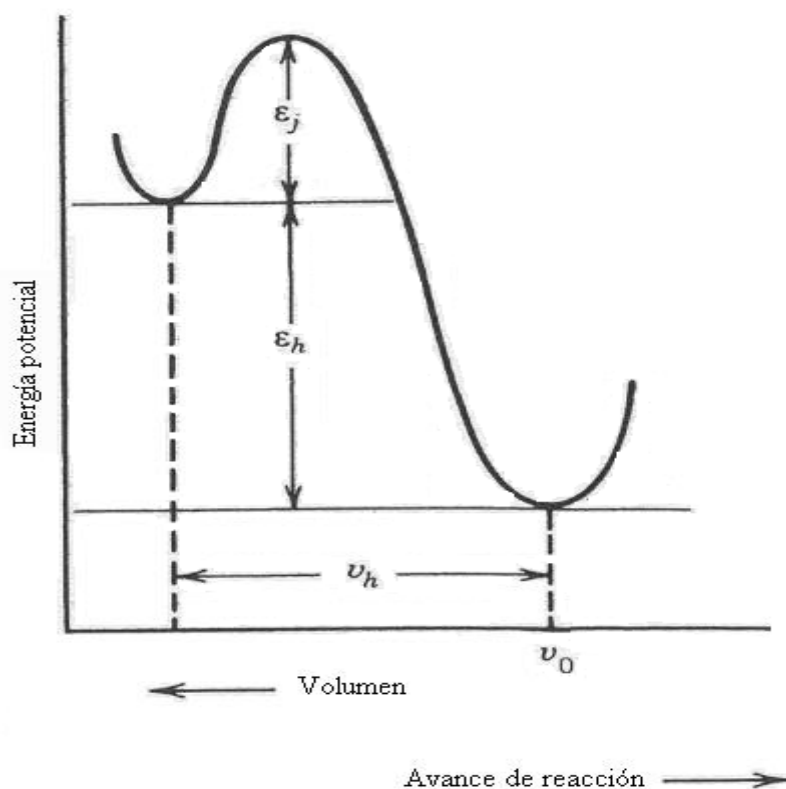


Figura 2.34. Cinética del movimiento con alteración de huecos, donde v_h es el volumen molar de un hueco, ϵ_h es el exceso de energía molar sobre una situación de no-hueco y ϵ_j es la energía de activación necesaria para que desaparezca un hueco.

b) Tiempo de relajación y contenido de huecos

La teoría de los huecos en la materia fue aplicada por Eyring (1936) al estudio de la transición vítrea. En esta teoría se supone que los tamaños moleculares de los huecos poseen parecido a la materia en la que se inscriben; así, se puede hablar de “volumen molar” de un hueco, v_h , y de ϵ_h , que representa el exceso molar de energía sobre una situación de no-hueco como se muestra en al Figura 2.34.

Cuando un hueco es eliminado, se crea una deformación elástica, la cual se propaga a toda la superficie con la velocidad de una onda elástica. La energía asociada a este proceso se equipara a la consiguiente disminución de volumen de líquido en la red. Se dice que el material está en estado vítreo si el número de huecos y sus posiciones en

la red permanecen constantes, es decir, las moléculas no son capaces de moverse desde su posición inicial hacia un posible hueco.

c) Energía de activación aparente del proceso

Fue deducida por Kovacs (1958) y se aplica a relajaciones moleculares cerca de T_g . Su ecuación es la siguiente:

$$Ea^* = 2,303 \cdot R \cdot \left[\frac{d \log a_T}{d(1/T)} \right] = -R \cdot T^2 \left[\frac{d \log a_T}{dT} \right] \quad [2.72]$$

donde Ea^* es la energía de activación aparente, R es la constante de los gases, a_T es la constante presentada en la ecuación de WLF [2.71] y T es la temperatura del sistema.

Teoría termodinámica de la T_g

Todos los polímeros no cristalinos muestran lo que parece ser una transición de segundo orden en el sentido de Ehrenfest, es decir, las derivadas del volumen y la entropía con respecto a la temperatura y a la presión manifiestan discontinuidades al representarlas frente a esas mismas variables, aunque el volumen y la entropía no presenten ninguna discontinuidad. Anteriormente se comentó que la transición vítrea es primariamente un fenómeno cinético porque a) la temperatura de la transición puede ser cambiada modificando la escala del tiempo del experimento: rampas de temperatura más lentas provocan medidas de T_g inferiores, y b) los tiempos de relajación cerca de la transición se aproximan a la escala de tiempos del experimento.

a) Teoría de Gibbs-DiMarzio

Esta teoría termodinámica establece que, aunque las transiciones vítreas observadas son intrínsecamente un fenómeno cinético, las verdaderas transiciones pueden alcanzar las propiedades de un equilibrio. A tiempos infinitos, cuando el material alcanza el equilibrio, se predice que hay una transición de segundo orden verdadera. El proceso de transición es muy rápido. En tiempos cortos ya se llega a una fase vítrea con una entropía ligeramente superior a la que pueda tener la resina

completamente vitrificada, una vez ésta ha alcanzado un estado de equilibrio, supuestamente bastante más ordenado.

El problema principal de la teoría de Gibbs-DiMarzio (1958) es encontrar la función partición configuracional Q , a partir de la cual se calcula la “entropía configuracional”. De una manera similar a la teoría cinética descrita anteriormente, se supone una rotación de la cadena del polímero por la diferencia de dos estados energéticos: ϵ_1 y ϵ_2 . El primero se asocia a una posible orientación y el segundo a todas las orientaciones restantes.

La aplicación de la función de la partición supone un estado de equilibrio, a saber:

$$Q = \sum_{f, n_x, n_0} W(f_1 n_x \dots, f_i n_x \dots, n_0) \times \exp \left[- \frac{E(f_1 n_x \dots, f_i n_x \dots, n_0)}{kT} \right] \quad [2.73]$$

donde $f_i n_x$ es un número de moléculas empaçadas con una conformación i y W es el número total de caminos que n_x (x grado de polimerización) moléculas toman antes de empaquetarse en “ $(x n_x + n_0)$ ” sitios de cuasienrejado, siendo n_0 el número de agujeros. W se puede establecer a partir de la ecuación de Flory para n_x cadenas de polímeros y n_0 moléculas solventes. Gibbs y DiMarzio emplearon en sus cálculos esta última ecuación.

Una vez que Q es establecida por la expresión [2.73], la termodinámica estadística permite calcular la entropía según la siguiente ecuación:

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, n} + k \ln Q \quad [2.74]$$

b) Efecto de la densidad de entrecruzamiento sobre la T_g

El criterio de una temperatura de transición de segundo orden consiste en que la dependencia con la temperatura de la entropía conformacional, S_c , llega a ser cero. Si S_0 es la entropía conformacional para el sistema sin entrecruzar y S_R es el cambio en la entropía conformacional debido a la adición de los entrecruzamientos,

$$S_c = S_0 + \Delta S_R = 0 \quad [2.75]$$

Como el entrecruzamiento disminuye el valor de la entropía conformacional, cualitativamente se puede concluir que la temperatura de transición se incrementa. La relación final se escribe como:

$$\frac{T(\chi') - T(0)}{T(0)} = \frac{KM \chi' / \gamma}{1 - KM \chi' / \gamma} \quad [2.76]$$

donde χ' es el número de entrecruzamientos por gramo, M es el peso molecular y γ es el número de enlaces flexibles por cadena del polímero. El valor de K se ha de obtener experimentalmente y parece ser independiente del polímero, tal y como se muestra en la Tabla 2.12.

Tabla 2.12. Constantes para el cálculo del efecto del entrecruzamiento en la T_g .

| Polímero | γ | M/ γ | K x 10 ²³ |
|-------------------------|----------|-------------|----------------------|
| Goma natural | 3 | 22,7 | 1,30 |
| Poliestireno | 2 | 52 | 1,20 |
| Poli(metil metacrilato) | 4 | 25 | 1,38 |

Aunque puede parecer que las teorías presentadas sobre la transición vítrea están muy alejadas de la realidad, es necesario reparar en determinados aspectos, que resultan interesantes:

- La teoría del volumen libre introduce ese concepto en la forma de los tamaños de los segmentos como un requerimiento para que se dé el movimiento molecular coordinado. Proporciona relaciones entre los coeficientes de expansión por debajo y por encima de la T_g .

- La teoría cinética define la T_g como la temperatura a la cual el tiempo de relajación de los movimientos moleculares en las cadenas principales de los polímeros

es del mismo orden de magnitud que el tiempo del experimento. También facilita información cuantitativa sobre los calores específicos por debajo y por encima de la T_g .

- La teoría termodinámica introduce la noción de equilibrio en la transición vítrea, si el experimento se realiza a velocidades muy lentas.

2.5.4. Otros parámetros

Además de los parámetros anteriormente expuestos, que son los más importantes para caracterizar el curado de un polímero termoestable, existen otros, mostrados en la Figura 2.30, que igualmente deben ser tenidos en cuenta (Prime, 1997):

- T_{g0} : es la temperatura de la resina sin curar. Todavía no hay reacción química y por lo tanto es la temperatura a la que se puede almacenar el material polimérico.
- ${}_{gel}T_g$: es la temperatura a la cual la muestra gelifica y vitrifica al mismo tiempo.
- $T_{g\infty}$: es la temperatura mínima a la que se desarrolla la última conversión, es decir, la temperatura mínima requerida para alcanzar un curado completo.

Entre T_{g0} y ${}_{gel}T_g$ la resina reaccionará hasta que la temperatura de transición vítrea tome el valor de la temperatura de curado, momento en que aquélla comenzará a vitrificar y la reacción pasará a estar controlada por la etapa de la difusión hasta completarse el fenómeno (Prime, 1973).

Entre ${}_{gel}T_g$ y $T_{g\infty}$ la gelificación precede a la vitrificación y la goma entrecruzada forma y crece hasta que la temperatura de transición vítrea coincida con la temperatura de curado y la reacción llegue a pararse. Por encima de $T_{g\infty}$, la resina termoestable permanece en el estado gomoso hasta después de la gelificación, a menos que haya otra reacción, tal como un entrecruzamiento oxidativo o una escisión de sus cadenas.

Según Prime (1973), el curado de las resinas termoestables pasa por tres condiciones o estados:

- Estado A: referido a la resina sin curar.

- Estado B: es la resina parcialmente reaccionada y normalmente vitrificada, con el punto de gelificación ya superado, que sólo requiere más calor para curar.

- Estado C: es el correspondiente a la resina totalmente curada.

Para llegar al estado B, la resina requiere que se produzca antes la vitrificación que la gelificación, y así se puede mantener la temperatura de reacción por debajo de la $T_{g, gel}$. Este estado B es el más deseable porque proporciona sistemas fáciles de manejar y procesar. Si se quiere completar el curado, es necesario evitar que se produzca la vitrificación durante el proceso, es decir, se precisa curar el polímero a temperaturas mayores a la $T_{g, \infty}$.

2.5.5. Correspondencia T_g - α . Ecuación de DiBenedetto

Para obtener el tiempo de vitrificación a partir de T_g y de la conversión se necesita conocer la relación existente entre las mismas. Numerosos estudios (Adabbo y Williams, 1982; Enns y Gillham, 1983; Pascault y Williams, 1990; Simon y Gillham, 1994; Cadenato *et al.*, 1997; Núñez *et al.*, 1997; Pizzi *et al.*, 1999; Simon *et al.*, 2000; Teil *et al.*, 2004) muestran que la T_g y la conversión (α) son independientes de la temperatura de curado (T_c). Esto significa que los materiales curados a diferentes temperaturas no presentan diferencias apreciables en cuanto a su estructura molecular o, por el contrario, si las presentan, no producen efectos dignos de mención sobre la T_g .

La existencia de esta independencia de la T_g con respecto a la temperatura de curado T_c hace que la T_g se puede emplear como una medida fiable de la conversión. Esto supone un avance muy importante desde un punto de vista práctico, ya que T_g se puede medir más fácilmente y con una exactitud mayor que la conversión,

especialmente si ésta es elevada, cuando la calorimetría de barrido diferencial puede no indicar cambio alguno.

Para describir esta relación se propone una ecuación empírica, cual es la de DiBenedetto (Pascault y Williams, 1990; Núñez *et al.*, 1997; Pizzi *et al.*, 1999; Simon *et al.*, 2000; Núñez *et al.*, 2001; Núñez *et al.*, 2004; Teil *et al.*, 2004), mostrada a continuación:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \cdot \alpha}{1 - (1 - \lambda) \cdot \alpha} \quad [2.77]$$

donde λ es un parámetro que depende de la estructura y que toma valores entre 0 y 1.

Pascault y Williams (1990) demostraron que λ , teóricamente, es igual a $\Delta C_{p\infty}/\Delta C_{p0}$, siendo $\Delta C_{p\infty}$ y ΔC_{p0} las capacidades caloríficas del material en la región de la transición vítrea de la mezcla de monómeros y de la muestra totalmente curada, respectivamente. La ecuación [2.77], para darle un sentido físico al entrecruzamiento, puede reescribirse como sigue (Adabbo y Williams, 1982; Enns y Gillham, 1983; Cadenato *et al.*, 1997; Ramis y Salla, 1997):

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{(\epsilon_\alpha/\epsilon_m - F_\alpha/F_m) \cdot \alpha_v}{1 - (1 - F_\alpha/F_m) \cdot \alpha_v} \quad [2.78]$$

donde α_v es la fracción molar de monómero que se entrecruza en la vitrificación, $\epsilon_\alpha/\epsilon_m$ es la relación de energías latentes del nodo de entrecruzamiento y sin cruzar, respectivamente, y F_α/F_m es el cociente entre segmentos móviles. La relación de enrejado es una medida de la movilidad de los segmentos entre los entrecruzamientos y, además, es una función de la distancia entre los entrecruzamientos y, por lo tanto, de la $T_{g\infty}$. La relación $(\epsilon_\alpha/\epsilon_m)/(F_\alpha/F_m)$ puede ser determinada a partir de la medida de la mínima y máxima temperatura de transición vítrea entre $\alpha = 0$ y $\alpha = 1$ y $T_g = T_{g0}$ y $T_g = T_{g\infty}$, respectivamente. Además:

$$\frac{\epsilon_{\alpha}/\epsilon_m}{F_{\alpha}/F_m} = \frac{T_{g\infty}}{T_{g0}} \quad [2.79]$$

De las dos ecuaciones presentadas, [2.77] y [2.78], la más empleada es la primera puesto que la información que aporta la segunda no es necesaria para obtener el diagrama TTT del proceso de curado de un determinado polímero.

2.6. CURVAS MÁSTER DE LAS NOVOLACAS

Los polímeros en general se describen como materiales viscoelásticos, término que refleja la habilidad que poseen para mostrar respuestas viscosas y elásticas. Se ha comprobado que dependiendo de la escala de temperatura y tiempo de la medida estos materiales pueden exhibir propiedades de líquidos viscosos, gomas elásticas o vidrios. Como consecuencia de esto, los datos obtenidos de los experimentos han de estar referidos a un amplio intervalo de frecuencias y temperaturas. De lo contrario, es difícil describir ese comportamiento viscoelástico del sistema polimérico. Una de las aproximaciones experimentales que se emplea incluye evaluaciones isotermas mediante diversas técnicas para cubrir ese amplio intervalo de frecuencias. Otra de las aproximaciones informa sobre los cambios de temperatura durante el experimento. De esta forma se detectan los procesos de relajación de interés dentro de la escala de tiempo (Sperling, 1992).

En el presente apartado se describe el principio superposición de tiempo-temperatura, su aplicación a las curvas máster, así como los parámetros que son necesarios para su elaboración. Además, se incluyen otros gráficos, de ayuda para la comprensión del comportamiento de los materiales cuando son sometidos a esfuerzos durante largos periodos de tiempo.

2.6.1. Descripción del proceso

Antes de pasar a describir una curva máster o diagrama de superposición-tiempo-temperatura (TTS), es necesario definir las variables que se emplean para su obtención.

La ley de Hook supone que un cuerpo sometido a un esfuerzo es perfectamente elástico:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad [2.80]$$

donde σ es la tensión a la que se somete al material, ε es la deformación que este material experimenta como respuesta a la tensión recibida y E es una constante propia del material, que se conoce como módulo de Young y que mide la rigidez del mismo. El módulo de Young es directamente proporcional a la resistencia del material sometido a una tensión dada.

La tensión, σ , se define como la fuerza por unidad de área y la deformación, ε , es la relación entre la variación de la longitud producida por la tensión y la longitud inicial de la muestra objeto de estudio.

La muestra puede estar sometida a elongaciones, compresiones o fuerzas de cizalla. En este último caso, la relación entre la tensión de cizalla f y la deformación producida, s, proporciona el módulo de cizalla, G:

$$G = \frac{f}{s} \quad [2.81]$$

Los módulos son iguales entre sí, con la salvedad de que la tensión aplicada a la muestra sea de cizalla, compresión, flexión o tensión. Los módulos se relacionan entre sí mediante la siguiente ecuación:

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \nu)} \quad [2.82]$$

donde ν es el módulo de Poisson, que se define como la relación entre la deformación lateral y la longitudinal al someter a una probeta de muestra a una carga axial.

El análisis dinámico mecánico (DMA) consiste en la imposición de una pequeña deformación cíclica continuada a la muestra objeto de estudio. Debido al carácter viscoelástico de los materiales poliméricos, si la frecuencia de la tensión que produce la deformación del material es muy alta o la temperatura es baja, las cadenas moleculares del polímero no tienen tiempo suficiente para relajarse. En este momento se crea una diferencia de fases entre la tensión (σ) aplicada al material y la deformación (ϵ) que se produce en el mismo. Esta técnica permite medir esta diferencia de fase. Las medidas se hacen en función de la temperatura a una frecuencia de deformación fija o en función de la frecuencia, manteniendo la temperatura constante. Con esta técnica se pueden detectar los cambios que se producen, a nivel molecular, en los estados de movimiento. Estos cambios no son posibles de detectar por otras técnicas de análisis térmico (Menard, 1999).

En la Figura 2.35 se muestran los diferentes accesorios que se necesitan para proporcionar a la muestra distintos tipos de deformación. El más simple es el péndulo de torsión (c), pero actualmente los más empleados son el accesorio de cizalla (d) y el de flexión de tres puntos (a).

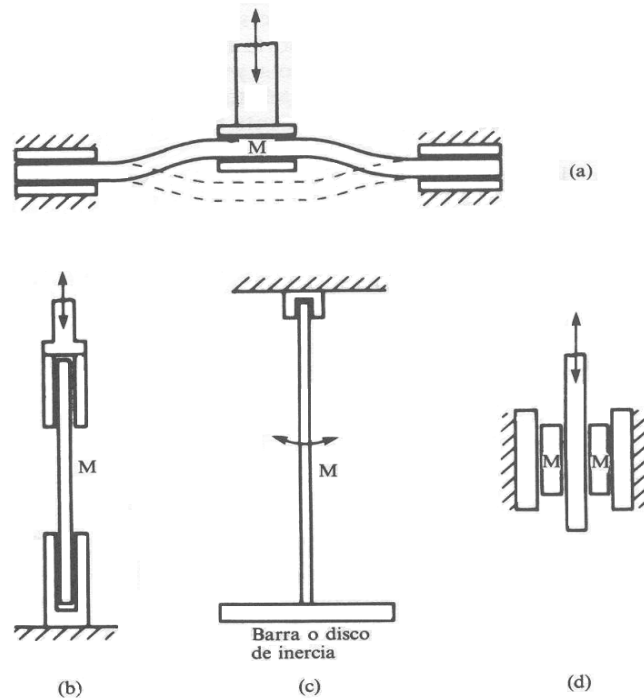


Figura 2.35. Accesorios de un DMA: a) flexión; b) tensión; c) torsión; d) cizalla (Llorente y Horta, 1991).

En este tipo de ensayos se aplica a la muestra una tensión oscilatoria, casi siempre sinusoidal, por tanto, cuando un cuerpo viscoelástico es sometido a este tipo de tensión, la deformación que se produce también oscilará de forma sinusoidal, aunque no estará en fase (como corresponde a un material elástico) ni en oposición de fase (en el caso de un líquido viscoso) con la tensión. Así pues, la deformación estará desplazada un ángulo $\delta < 90^\circ$.

De manera que al someter al material polimérico a una excitación periódica de amplitud σ_0 y frecuencia angular ω , que produce una deformación periódica ε , de amplitud ε_0 , se origina un desfase δ , tal y como se describe seguidamente:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot e^{i(\omega t)} \quad [2.83]$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \quad [2.84]$$

donde t es el tiempo e i el número imaginario.

Ese ángulo de desfase o pérdida dependerá del intervalo de frecuencias y de la tensión impuesta al material. Esto puede entenderse como un proceso de amortiguamiento que, en la zona de transición, mide la imperfección de la elasticidad, es decir, el amortiguamiento reduce la respuesta instantánea de un material. Parece evidente que una parte de la energía que se pone en juego se almacena en forma de energía potencial elástica y que otra parte se disipa en forma de calor.

Se dice que el comportamiento viscoelástico es lineal cuando tanto la deformación como la velocidad de deformación son infinitesimales y las relaciones temporales tensión-deformación se pueden definir mediante ecuaciones lineales. En ese caso, la razón tensión/deformación es sólo función del tiempo. Mientras que el comportamiento viscoelástico sea lineal, la deformación será sinusoidal pero desfasada.

Si se aplica la teoría lineal de la viscoelasticidad, se puede decir que la relación tensión/deformación es una magnitud compleja que posee dos componentes, una en fase y la otra desfasada en 90° :

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = E^* = E' + iE'' \quad [2.85]$$

donde E^* es el módulo dinámico en notación compleja, E' es la componente de la razón entre la tensión y la deformación aplicada en fase y E'' es la componente desfasada 90° de dicha razón. Ambas componentes llevan asociadas significados físicos específicos, ya que E' se relaciona con la energía mecánica almacenada por ciclo de muestra cuando ésta es sometida a una deformación, y por eso se le llama Módulo de Almacenamiento; se trata de una respuesta elástica y corresponde a una energía totalmente recuperable. La otra componente, E'' , es la respuesta viscosa y recibe el nombre de Módulo de Pérdida; está relacionada con la energía disipada por ciclo en forma de calor cuando se deforma la muestra.

El amortiguamiento, que es el parámetro que evalúa la razón entre el módulo de pérdidas y el de almacenamiento por ciclo en el material, se define como la tangente del ángulo de desfase o factor de pérdidas, $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad [2.86]$$

El pico de amortiguamiento se asocia con la pérdida parcial de la estructura polimérica; por tanto, pueden moverse grupos pequeños y segmentos de cadena. Esto ocurre a bajas frecuencias en las proximidades de la T_g . Cualquier deformación mecánica macroscópica que experimente un polímero conlleva reajustes moleculares internos complicados. En un polímero, cuando se está por debajo de la transición vítrea, se puede decir que el amortiguamiento es pequeño: casi toda la energía almacenada en la deformación del material se recupera rápidamente cuando se elimina la tensión. E^* es aproximadamente igual a E' porque E'' es muy pequeño frente al módulo de almacenamiento (E'). De este modo, la $\tan \delta$ será menor que 1, con valores alrededor de 10^{-2} .

En una curva dinamomecánica se puede ver cómo evoluciona el estado de un polímero durante un experimento dinámico. Estas curvas son como “huellas dactilares” porque mediante ellas se puede conocer con qué material se está trabajando. Los métodos dinámicos proporcionan más información que un simple experimento de relajación de tensión, ya que cubren intervalos de temperatura y frecuencia mucho más amplios. Los resultados de estos ensayos son muy sensibles a la estructura molecular de los polímeros.

El interés industrial en torno al análisis dinamomecánico se centra en el conocimiento de la temperatura de transición vítrea (T_g) del material y de su comportamiento a largo plazo. Esto es lógico, pues se trata del parámetro más importante para la determinación indirecta de tiempos de vida media, degradaciones químicas, etc. Sin embargo, la naturaleza exacta de la transición vítrea es todavía discutible, tal y como se ha mostrado en el apartado anterior. El carácter dinámico de

este proceso parece estar bien establecido, aunque queda muy lejos de considerarse completamente explicado (Fraga, 2001).

Con independencia de que la transición vítrea sea un tema de debate, la importancia práctica del conocimiento de la T_g no puede ser discutida. Para determinar la T_g y otros parámetros, tales como E' y E'' , el sistema utilizado en esta parte del trabajo ha sido un analizador dinámico-mecánico, DMA, de la marca METTLER TOLEDO modelo DMA/SDTA861^e, que se muestra en la Figura 2.36.

Tal y como se muestra en la Figura 2.36, el equipo de DMA consta de un horno, donde se introduce la muestra y el accesorio a emplear. El equipo posee un sensor de desplazamiento y otro de fuerza, situados encima de la muestra. Además dispone de dos termopares, uno sito en el accesorio y el otro en la muestra. La medida de desplazamiento está basada en el LVDT (transformador diferencial de voltaje lineal), que mide los cambios que se producen en las dimensiones de la muestra.



Figura 2.36. Equipo de análisis dinámico mecánico DMA/SDTA861^e de METTLER TOLEDO con el accesorio de flexión de tres puntos.

En la Figura 2.37 se muestra el accesorio de cizalla empleado en el equipo. Consta de dos partes fijas (laterales) y una móvil (central), entre las cuales se sitúan las dos muestras objeto de estudio.

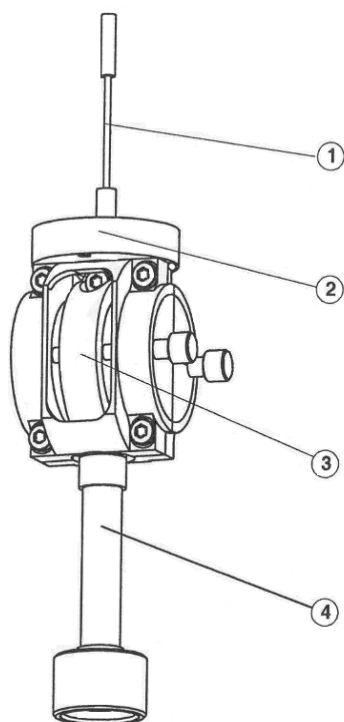


Figura 2.37. Accesorio de cizalla del equipo de DMA/SDTA861^e de METTLER TOLEDO. 1. Sensor de desplazamiento. 2. Sistema de sujeción de muestra fijo. 3. Sistema de sujeción de muestra móvil. 4. Eje motriz.

La demostración clásica de la naturaleza viscoelástica de los polímeros está basada en una serie de medidas de los módulos en función del tiempo. Se ha desarrollado el principio de superposición, que demuestra la equivalencia del tiempo y la temperatura atendiendo a la viscoelasticidad del polímero. La aplicación de este principio a una serie de curvas isothermas posibilita la construcción de la curva máster, que describe el espectro de viscoelasticidad completo para un polímero o sistema polimérico dado.

2.6.2. Principio de superposición tiempo-temperatura

El principio de superposición tiempo-temperatura de los materiales viscoelásticos se basa en que el tiempo y la temperatura son equivalentes. Es decir, los datos a una temperatura pueden ser utilizados como datos a otra temperatura, solamente desplazando el origen de tiempo de las curvas (Tobolsky, 1960). Así, es equivalente el valor del módulo a temperaturas elevadas que a frecuencias bajas, y viceversa, a temperaturas bajas y frecuencias altas (Sperling, 1992).

La curva máster se construye a partir de los datos obtenidos a diferentes temperaturas pero referidos a una única temperatura, la de referencia. De este modo, a partir de unos pocos ensayos, cortos, se pueden establecer módulos del material ensayado en un amplio intervalo de tiempos, como se muestra en la Figura 2.38. El factor de desplazamiento, que se obtiene de las curvas determinadas a diferentes temperaturas, depende de la temperatura de referencia elegida. Su aplicación a la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF) está restringida al intervalo de temperaturas de transición vítrea $T_g - (T_g + 100)$.

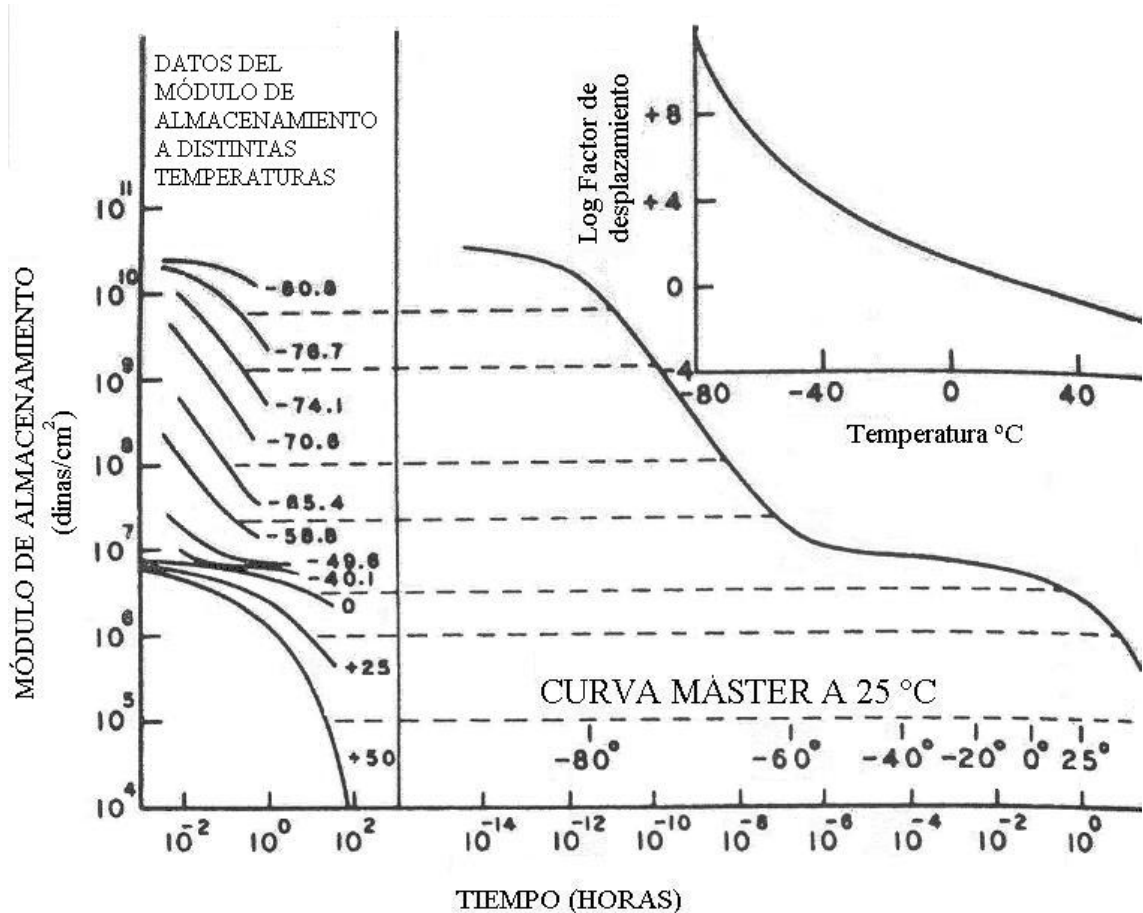


Figura 2.38. Curva máster del poliisobutileno (Sperling, 1992).

El diagrama TTS o curva máster tiene sentido si se considera que (Williams *et al.*, 1955; Nickerson *et al.*, 2004b):

- Hay una relación directa entre el tiempo y la temperatura.
- La estructura del polímero a un nivel molecular o físico se supone que permanece constante en todo el intervalo de temperaturas ensayado.
- El mismo valor del factor de desplazamiento (a_T) es válido para todas las funciones viscoelásticas.

2.6.3. Ecuación de Williams-Landel-Ferry

Como ya se ha visto, la ecuación de Williams-Landel-Ferry (1955) se emplea para relacionar el logaritmo de los factores de desplazamiento de las desviaciones de la

temperatura con respecto a la temperatura de referencia. Esta ecuación relaciona los módulos de almacenamiento o de pérdidas obtenidos a una temperatura dada (T) con la temperatura de referencia elegida (T_r), según la siguiente ecuación:

$$\log a_T = \frac{G'}{G'_r} \cdot \frac{T_r \cdot \rho_r}{T \cdot \rho} = \frac{-C_1 \cdot (T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad [2.87]$$

donde C_1 (adimensional) y C_2 (K) son constantes, que toman los valores de 17,4 y 51,6, respectivamente, en el caso de polímeros amorfos cuando la temperatura de referencia elegida, T_r , coincide con la temperatura de transición vítrea, T_g . Mijovic y Lee (1989) defienden que C_1 y C_2 no son constantes y sí función de la temperatura según una ecuación de tipo Arrhenius. La T_r de la ecuación [2.87] es la temperatura de referencia sobre la que se superponen el resto de curvas en el diagrama TTS. El valor de a_T se puede definir como el número de unidades de frecuencias (inversas del tiempo) trasladadas en un termograma isoterma (Kwan *et al.*, 2003). Esta ecuación, se insiste, sólo se emplea para el intervalo de temperaturas [$T_g - (T_g + 100^\circ)$] (Mijovic y Lee, 1989; Dean *et al.*, 1998; Nam y Seferis, 1999; Simon y Ploehn, 1999; Nickerson *et al.*, 2004a).

Una vez conocido C_2 , se puede calcular la temperatura de Vogel, T_v , como $T_v = T_r - C_2$, siendo T_r la temperatura de referencia elegida para la curva máster. Es decir, T_v es aquella temperatura, que introducida en la ecuación [2.87], permite obtener un $\log a_T$ igual a infinito. Su importancia radica en que el valor obtenido es unos 50° por debajo de la temperatura de transición vítrea (Ferry, 1980; Tsoga *et al.*, 1999; Nickerson *et al.*, 2004b). La denominación de Temperatura de Vogel responde a la analogía que presenta con la temperatura del mismo nombre que relaciona el valor de la viscosidad de un fluido con la temperatura (Ferry, 1980).

Con este modelo se puede obtener una energía de activación aparente (E_a^*), según la siguiente ecuación (Williams *et al.*, 1955; Dean *et al.*, 1998; Polacco *et al.*, 2003; Nickerson *et al.*, 2004a):

$$Ea^* = \frac{2,303 \cdot R \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot T^2}{(C_2 + T - T_r)^2} \quad [2.88]$$

donde R es la constante de los gases y C_1 y C_2 son las constantes anteriormente descritas. Esta energía de activación describe la energía asociada al mecanismo de relajación en los entrecruzamientos o puntos de unión dentro del material. Si se representa $(T-T_r)/\log a_T$ frente a $(T-T_r)$, de acuerdo con la ecuación [2.87], se obtiene una ordenada en el origen igual a $-C_2/C_1$ y una pendiente que se corresponde con $-1/C_1$. De este modo, se pueden establecer los valores de C_1 y C_2 .

Los desplazamientos horizontales sobre el eje de frecuencias compensan un cambio en la escala de tiempo de un proceso inducido por cambios en la temperatura. El empleo de factores de desplazamiento vertical puede ser debido a que un cambio de módulo de un polímero termoestable coexiste con un cambio en la temperatura, o que la expansión térmica disminuye la cantidad de material por unidad de volumen (Kwan *et al.*, 2003).

Además de esta ecuación, se puede aplicar el modelo de “cruce de tubos” (“Tube-Junction”), que permite describir la transición vítrea viscoelástica también como el espectro de las relajaciones moleculares en el estado vítreo. Se trata de una buena herramienta para examinar las curvas TTS porque predice el comportamiento viscoelástico del material en función de la temperatura y la frecuencia del módulo con un experimento. Este modelo trata la cadena del polímero como si estuviera forzada. El movimiento aleatorio de la cadena permite a la muestra su confinamiento en el tubo, al margen de la conformación que adopte en su interior (Simon y Ploehn, 1999). Sin embargo, dicho modelo, debido a su complejidad, no es muy empleado, razón por la cual se ha optado por obtener la curva máster mediante los procedimientos más habituales.

2.6.4. Ecuación de Arrhenius

La ecuación de Arrhenius describe la dependencia de la energía de activación (E_a) con la temperatura por debajo de T_g o por encima de $(T_g + 100^\circ)$ (Nam y Seferis, 1999; Simon y Ploehn, 1999; Macaúbas y Demarquette, 2002; Nickerson *et al.*, 2004a y b):

$$\log a_T = \frac{2,303 \cdot E_a}{R \cdot (T - T_r)} \quad [2.100]$$

donde E_a es la energía asociada a la transición de la relajación (J/mol), R es la constante universal de los gases (8,314 J/molK) y T_r (K) es la temperatura de referencia del diagrama TTS. Esta energía de activación puede ser identificada como la altura de la barrera energética que debe ser sobrepasada durante la transición. De acuerdo con el principio de superposición de tiempo-temperatura, una energía de activación positiva normalmente representa una disminución del módulo de almacenamiento al aumentar la temperatura, y viceversa (Nam y Seferis, 1999).

La ecuación modificada de Arrhenius se emplea también para describir el comportamiento viscoelástico asociado a las relajaciones β y γ de un material dado y para conocer la T_g de polímeros cristalinos, que no es el caso de este trabajo. También se puede emplear para obtener la energía asociada a la transición vítrea de cualquier tipo de polímero.

2.6.5. Diagrama de Cole-Cole modificado

El análisis de este diagrama suprime el efecto de la temperatura sobre los módulos de almacenamiento y pérdidas, al representarlos uno frente al otro, tal y como aparece en la Figura 2.39. A diferencia del diagrama TTS, el diagrama de Cole-Cole modificado no necesita ninguna manipulación de los datos para poder superponerlos (Han y Kim, 1993; Macaúbas y Demarquette, 2002; Nickerson *et al.*, 2004a y b).

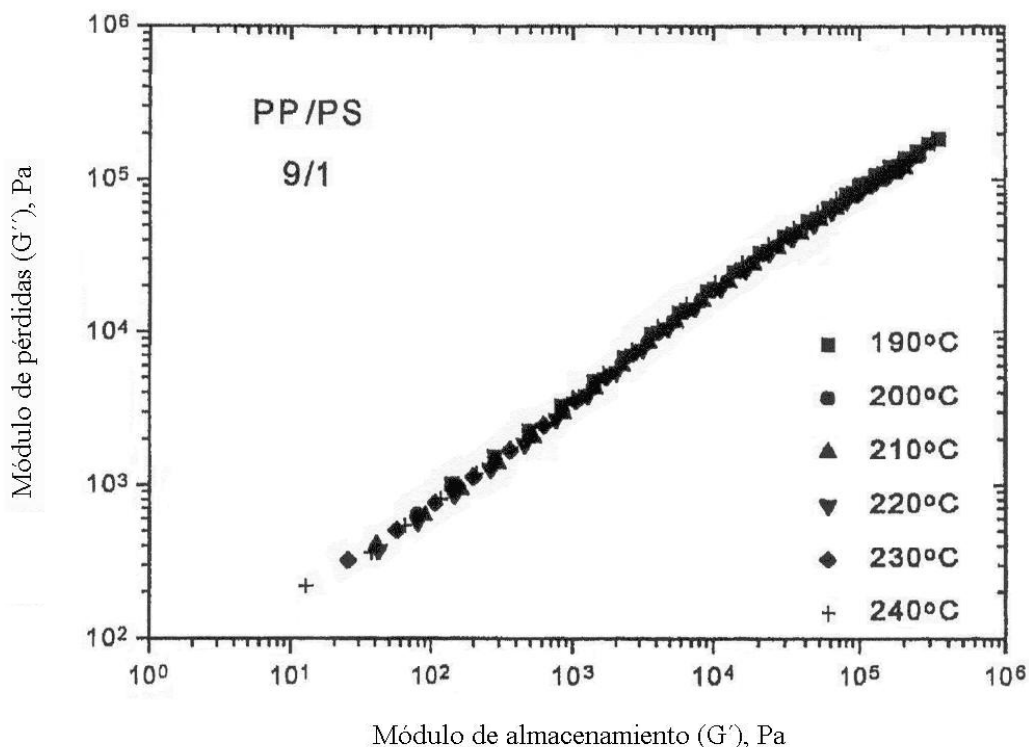


Figura 2.39. Diagrama de Cole-Cole modificado de una mezcla de poliestireno (PS) y polipropileno (PP) (Macaúbas y Demarquette, 2002).

El diagrama de Cole-Cole modificado se emplea para discernir si el factor de desplazamiento vertical es necesario para construir la curva TTS. En el caso en el que el diagrama de Cole-Cole modificado muestre que los módulos son independientes de la temperatura, no es necesario el empleo de un factor de desplazamiento vertical de las curvas obtenidas a diferentes frecuencias y temperaturas para elaborar la curva máster (Macaúbas y Demarquette, 2002).

El diagrama de Cole-Cole representa los componentes imaginarios y reales del módulo complejo en ejes lineales. En cambio, en el diagrama de Cole-Cole modificado la representación se realiza en escala logarítmica, siendo este último el más empleado.

La forma del diagrama de Cole-Cole modificado proporciona información sobre la polidispersidad del material, es decir, una línea recta sugiere que el material es completamente amorfo, mientras que un punto de inflexión indica que existe microheterogeneidad (Han y Kim, 1993; Nickerson *et al.*, 2004a). En la bibliografía hay

varias ecuaciones que ajustan los datos del diagrama de Cole-Cole modificado a diversas expresiones (Han y Kim, 1993):

-Modelo de Rouse (1953) para polímeros lineales, flexibles y sin entrecruzamiento:

$$\log G' = 2 \cdot \log G'' + \log(5 \cdot M/4 \cdot \rho \cdot R \cdot T) \quad [2.90]$$

donde M es el peso molecular, ρ es la densidad, R es la constante de los gases y T es la temperatura.

-Modelo para polímeros polidispersos:

$$\log G' = 2 \cdot \log G'' + \log(6/5 \cdot G_N^0) + 3,4 \cdot \log(M_z/M_w) \quad [2.91]$$

donde G_N^0 es el módulo en la meseta elastomérica y M_z/M_w es la polidispersividad de pesos moleculares del polímero.

-Modelo para polímeros entrecruzados flexibles:

$$\log G' = x \cdot \log G'' + (1-x) \cdot \log(8 \cdot G_N^0/\pi^2) \quad [2.92]$$

donde el valor de x, que indica la pendiente del $\log G'$ vs. $\log G''$, está comprendido entre 1 y 2. Las ventajas de este diagrama son que (Han y Kim, 1993):

- No requiere manipular datos.
- Para homopolímeros entrecruzados proporciona una correlación de G' con G'' independiente del peso molecular.
- En polímeros compuestos y sistemas poliméricos en multifase facilita una relación entre G' y G'' , independientemente de que haya superado o no su T_g .

El hecho de que el diagrama de Cole-Cole modificado muestre la independencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas con respecto a la temperatura no garantiza que la curva máster pueda ser desarrollada para el polímero termoestable objeto de estudio (Han y Kim, 1993).

2.6.6. El nomograma de frecuencia reducida

Hay otras curvas máster que emplean la frecuencia como variable en lugar del tiempo. El más común es el nomograma de frecuencia reducida, el cual se aplica a frecuencias reducidas, claro está, y temperaturas simultáneamente. Se basa en la representación de los módulos de almacenamiento y de pérdidas (o la $\tan \delta$) frente a la frecuencia reducida, haciendo uso del factor de desplazamiento de las variables reducidas, a_T . La frecuencia reducida se define como ωa_{T_i} , donde ω es la frecuencia y a_{T_i} es el valor de a_T a la temperatura T_i . Luego se construye una escala auxiliar de frecuencias en la ordenada del lado derecho de la gráfica, como aparece en la Figura 2.40.

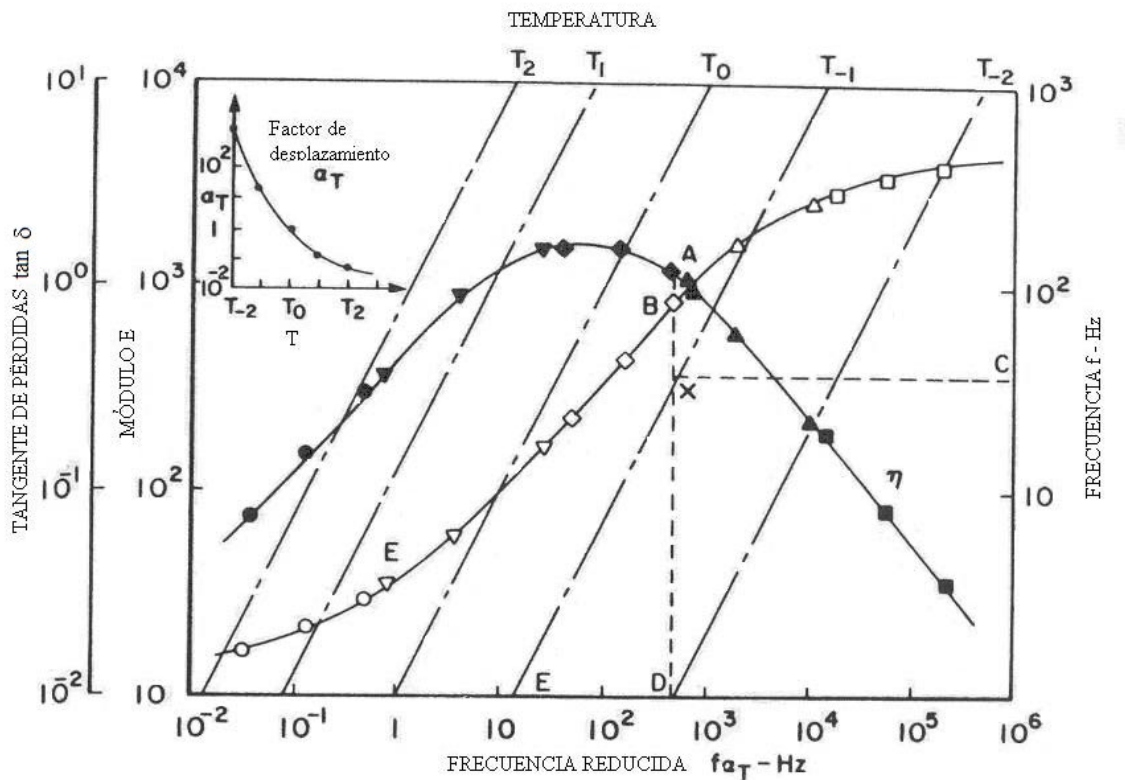


Figura 2.40. Nomograma de frecuencia reducida (Sperling, 1992).

Como normalmente la frecuencia reducida es representada con los valores incrementando hacia la derecha, las curvas de los módulos son opuestas a las representadas en las gráficas con el tiempo en el eje de ordenadas, como es la curva máster. Mientras que la relajación del polímero se estudia empleando el tiempo como variable, en los experimentos dinámicos se usa la frecuencia. Con este tipo de diagramas se puede conocer el valor de los módulos de almacenamiento y de pérdidas de un determinado material, a una temperatura distinta a la de referencia empleada en la curva máster. Este nomograma supone una generalización de las curvas TTS (Sperling, 1992; He *et al.*, 1999; Walter *et al.*, 2000; Trinkle y Friedrich, 2001; Macaúbas y Demarquette, 2002; Kwan *et al.*, 2003; Nickerson *et al.*, 2004a y b).

2.7. DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LAS NOVOLACAS

La degradación de los polímeros es un aspecto importante de la caracterización de un polímero termoestable. El conocimiento del comportamiento de una resina cuando se la somete a temperaturas elevadas es de gran ayuda de cara a sus aplicaciones, tales como materiales resistentes al fuego (Puglia *et al.*, 2001) y obtención de carbón activo (Román-Martínez *et al.*, 1996), entre otras.

Al exponer a un polímero termoestable a altas temperaturas, las reacciones de descomposición tienen lugar, a unas temperaturas u otras, dependiendo de la atmósfera en la que esté la muestra. La reacción de degradación de una resina fenólica por acción de la temperatura en ausencia de oxígeno forma una estructura carbonosa o carbón polimérico, que sirve como material refractario si se mezcla con dolomita o magnesio (Gardziella *et al.*, 2000).

Los parámetros cinéticos que se obtienen en la degradación térmica de las novolacas y ligno-novolacas son de gran interés para el estudio del comportamiento de estos materiales. En el presente apartado se describe la pirólisis de las resinas fenólicas, así como los mecanismos propuestos para explicar los termogramas correspondientes. Además, se detallan los modelos cinéticos que se emplean para la determinación de los parámetros cinéticos de la pirólisis de las resinas ligno-novolacas.

2.7.1. Descripción del proceso

Al someter a una novolaca o a una ligno-novolaca a un proceso de pirólisis a una determinada temperatura, el tiempo durante el que haya sido previamente curada no parece influir sobre la composición de los compuestos pirolizados, puesto que este proceso de curado se completa antes del comienzo de la reacción de degradación. En cambio, el modo en el que se ha realizado el curado (atmósfera en la que se ha llevado a cabo, si se ha completado la reacción o por el contrario si el polímero ha vitrificado) sí que influyen sobre los mecanismos por los que transcurre la degradación, pero no así sobre el residuo final de la operación. Por otro lado, al aumentar la temperatura a la que

se produce la pirólisis, sí se favorece la presencia de productos de baja volatilidad (Sobera y Hetper, 2003).

El hecho de que los productos pirolizados presenten xantenos y metil derivados es característico de la pirólisis de resinas fenólicas que han sido sometidas a un proceso de curado (Sobera y Hetper, 2003). Si las novolacas se curan con poca cantidad de agente de curado, aparte del xanteno y de los metil derivados, se forma el isómero bis(hidroxifenil)metano, que proviene de la pirólisis de la fracción de resina sin curar. Esto puede indicar la presencia de cadenas lineales en la novolaca (Sobera y Hetper, 2003).

El equipo empleado para el estudio de la pirólisis es un analizador termogravimétrico TGA/SDTA851^e de la marca METTLER TOLEDO. Consta de un horno donde se sitúa la muestra y una balanza termostatazada, como se muestra en la Figura 2.41.

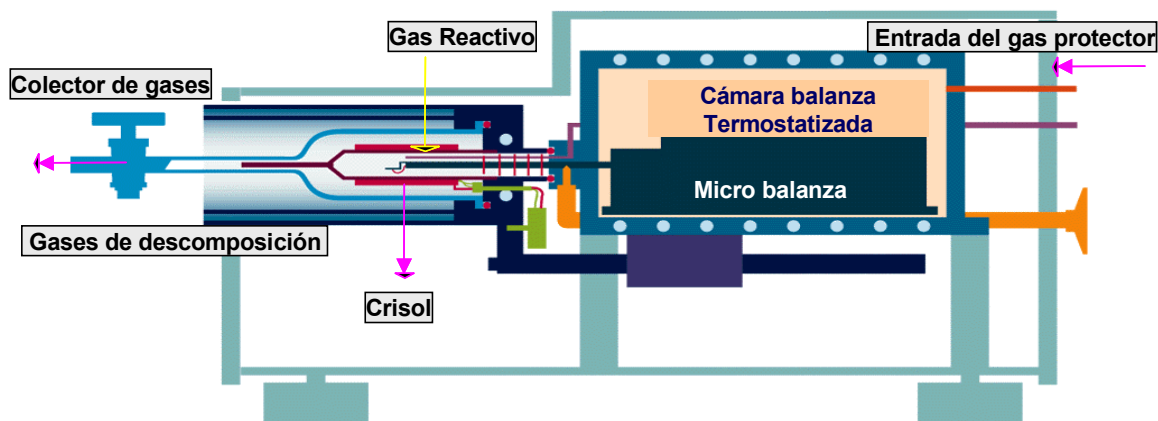


Figura 2.41. Esquema de la sección del TGA utilizado.

La curva experimental que se obtiene mediante TGA se denomina termograma. En el análisis se puede operar de dos formas diferentes, una de ellas “dinámica”, mediante un programa controlado de temperatura a velocidad de calentamiento constante, y la otra “isoterma”. En ambos casos, el correspondiente termograma registra la pérdida de masa (w) a cada temperatura o tiempo. En la Figura 2.42(a) se muestra, a

modo de ejemplo, un termograma, el cual presenta varias zonas, correspondientes a las diferentes reacciones que experimenta la resina fenólica durante su pirólisis. Cada descenso brusco de la masa de muestra se corresponde con un pico, que se obtiene al derivar la curva que proporciona el equipo en ese punto (Figura 2.42(b)).

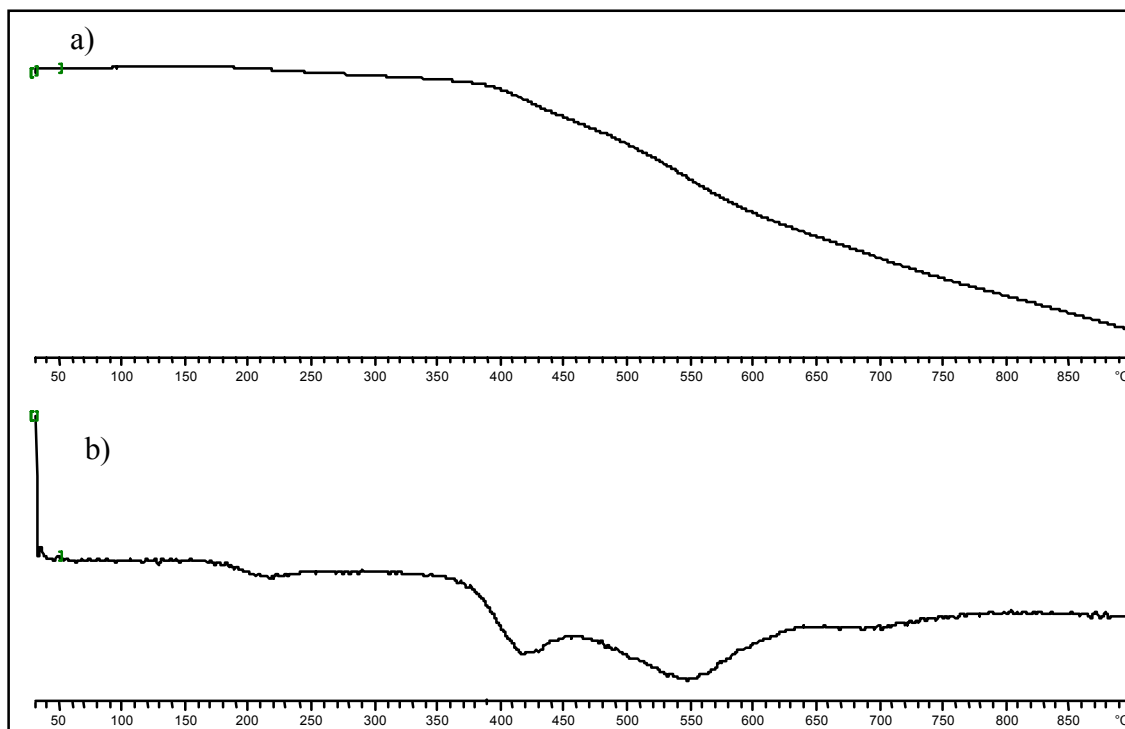


Figura 2.42. Termograma de una resina comercial curada con un 9 % de HMTA. (a) Pérdida de masa frente a la temperatura y (b) derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura.

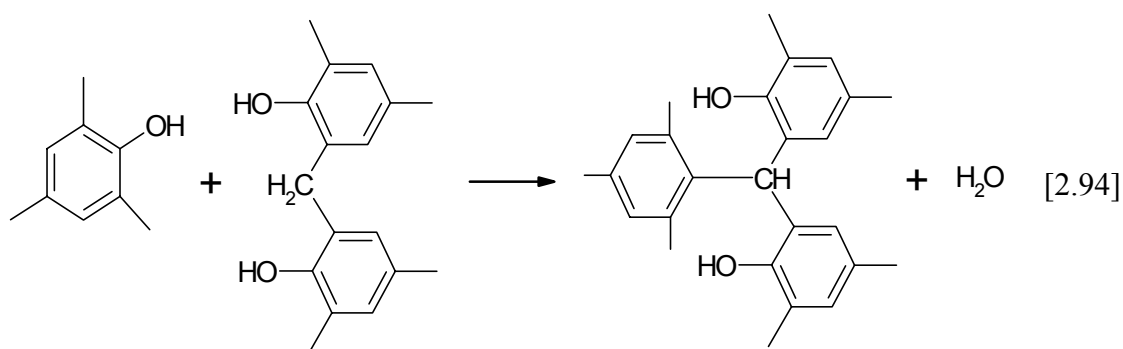
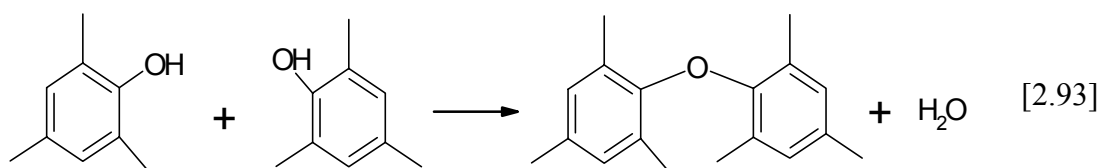
2.7.2. Mecanismos de la pirólisis

Existen en la bibliografía muchos mecanismos para explicar la pirólisis de las resinas fenólicas (Jackson y Conley, 1964; Trick y Saliba, 1995; Rao *et al.*, 1997). Así, están los mecanismos de Ōuchi y Jackson, que abogan por una reacción de oxidación durante la pirólisis de la resina, o el de Parker, que dice que el agua se elimina al final de la reacción. A continuación, se explican algunos de ellos.

Mecanismos de degradación en dos o tres etapas

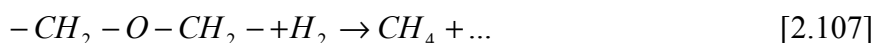
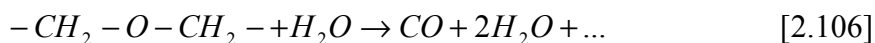
El mecanismo propuesto consta de tres etapas (Ōuchi y Honda, 1959; Ōuchi, 1966; Yamashita y Ōuchi, 1981):

a) Sobre 300 °C se descompone el HMTA, el oxígeno pasa a formar parte de los xantenos o de los difenil óxidos. A temperaturas menores de 340 °C la reacción de eliminación del agua es la predominante, debido al avance del curado, que se traduce en la condensación entre los hidroxilos de los grupos fenólicos con la obtención de difenil éter. A temperaturas mayores de 340 °C el agua que se elimina procede de la condensación entre grupos hidroxilo y metileno y entre dos grupos hidroxilo (Yamashita y Ōuchi, 1981). La reacción entre dos grupos fenólicos da lugar a un enlace éter, mientras que la condensación entre un grupo fenil-hidroxilo y un grupo fenil-metilénico conduce a un triaril sustituido, tal y como se muestra en las siguientes reacciones:



b) Sobre 400 °C los entrecruzamientos debidos al curado de la resina se rompen, obteniéndose CH₄, H₂ y CO. Como se considera que el anillo aromático es muy poco proclive a descomponerse térmicamente, se considera que el metano se forma a partir de los grupos metileno que no participan en la reacción de degradación y que el CO

proviene de la descomposición de enlaces éter producidos por la reacción de eliminación del agua. Así mismo, aparecen grupos metilo, que confirman la rotura de puentes metileno. En torno a esta temperatura se forma el enlace éter alifático, que se descompone a 500 °C. El hecho de que no cese la eliminación del agua significa que se sigue produciendo xanteno y enlaces éter. Estas estructuras desaparecen a 500 °C. El éter dimetílico ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) se descompone a 400 °C. Se sugiere, por una parte, que los grupos metileno reaccionan con el agua para formar CO y, por otra, que se descomponen en CH_4 , tal y como se muestra en las reacciones [2.95] y [2.96] (Yamashita y Ōuchi, 1981). Otra fracción permanece como carbón.



c) Los átomos de hidrógeno se eliminan de la estructura de los anillos, aumentando la aromatización de la misma. Esto permite la polinucleación de los anillos, lo que da lugar al residuo carbonoso. Dicho residuo viene a contener un átomo de oxígeno por cada catorce átomos de carbono.

Como mecanismo general de la degradación, Yamashita y Ōuchi (1981) propusieron el siguiente esquema:

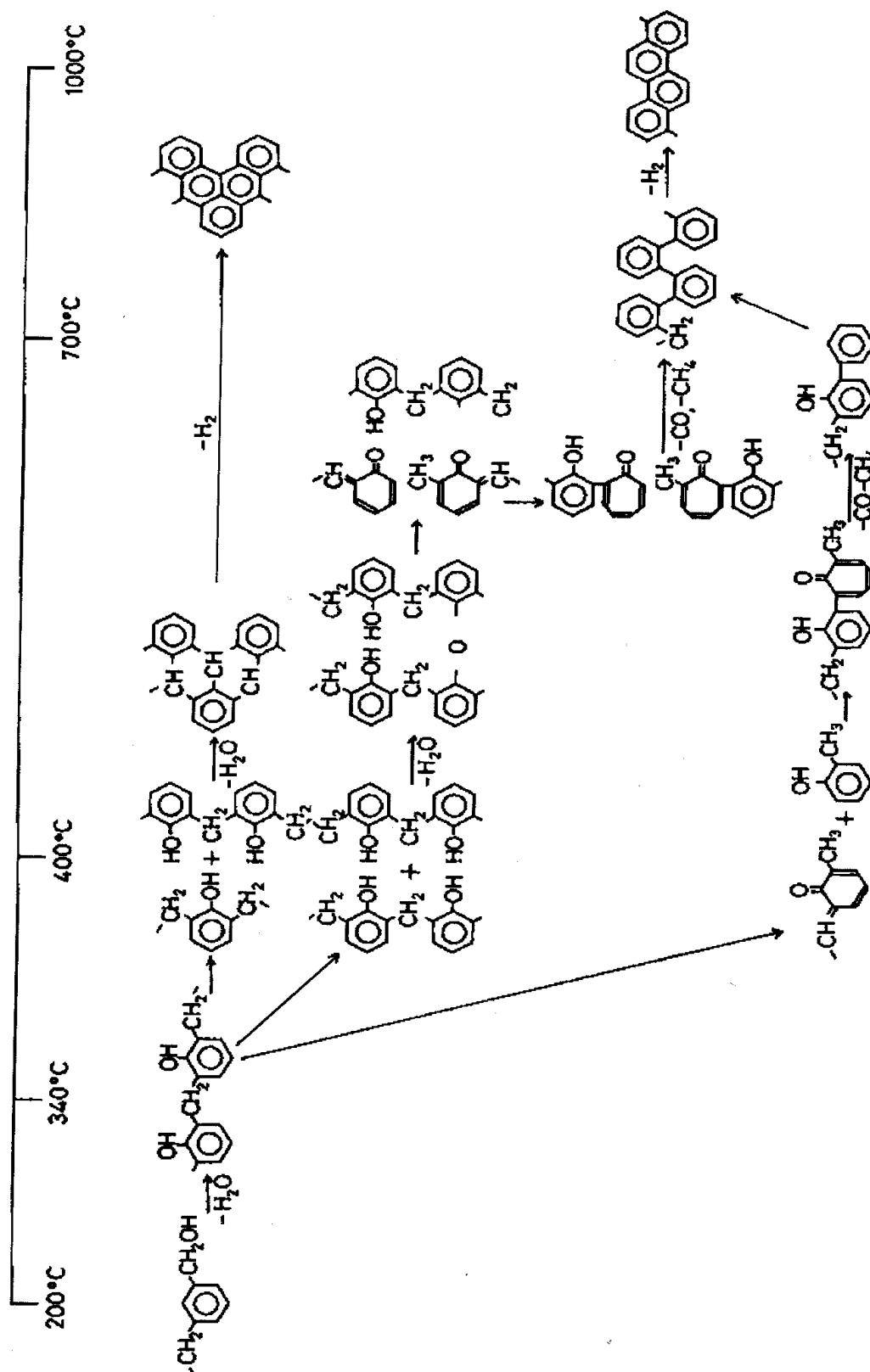


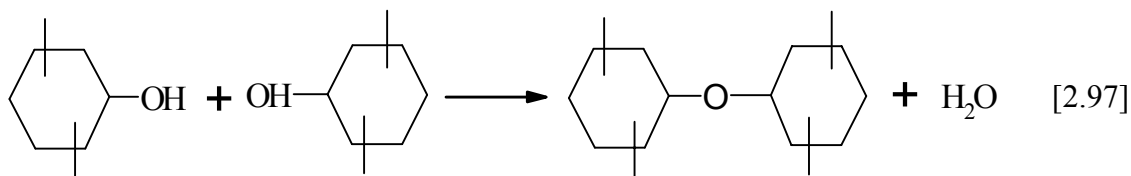
Figura 2.43. Esquema general de la degradación térmica de una resina fenólica.

De igual forma, Trick y Saliba (1995) propusieron otro mecanismo en tres etapas:

- 300-550 °C: se desprende agua, fenol, cresol y en menor proporción CO₂.
- 400-800 °C: se desprende hidrógeno, metano, CO y agua y menor cantidad de CO₂ y CH₃-CH₃.
- 560-900 °C: se desprende mayoritariamente agua, pequeñas cantidades de CO y trazas de CO₂.

En cambio, Morterra y Low (1985) propusieron dos etapas principales para explicar la degradación térmica de las resinas fenólicas. Estas son:

a) Hasta una temperatura de unos 350 °C no existen muchos cambios en la resina. Se pierde el 20 % de la masa en forma de agua y componentes orgánicos volátiles, además de los oligómeros presentes, según la siguiente reacción:



b) Hasta unos 500 °C no existe un cambio en la estructura de la resina, pero a temperaturas superiores comienzan sus modificaciones más drásticas. Los espectros de los residuos producidos a 560 °C o temperaturas superiores por descomposición de hidrocarburos alifáticos son indistinguibles de los provenientes de la degradación de compuestos constituidos únicamente por átomos de C, H y O. A bajas temperaturas (560 °C), el CH₂ y puentes CH residuales evitan la formación de difenil y trifenil metano mediante la condensación en grandes moléculas poliaromáticas. Los puentes de oxígeno del enlace éter aril-aril no interfieren apenas con la condensación y pueden, o entrar en el sistema polinuclear siendo transformados en anillos pirano o furano, o permanecer como puentes de oxígeno. A temperaturas superiores a 700 °C se eliminan completamente el oxígeno y el hidrógeno.

Coincidiendo en el número de etapas, pero discrepando en el intervalo de temperatura a la cual acontecen, Rao *et al.* (1997) propusieron las siguientes fases:

- A temperaturas de 350-470 °C tiene lugar la rotura de enlaces según:
 $ArCH_2OCH_2Ar \rightarrow ArCH_2AR + CH_2O$, siendo éste un proceso de baja energía.
- A temperaturas en el intervalo 460-620 °C se produce la pérdida de peso debida a la fracción de metileno y agua que dejan un residuo grafitico. Esta reacción tiene menos pérdida de peso que la primera etapa.

Mecanismo de autooxidación

En este caso, la pirólisis ocurre como una oxidación-degradación aun en ausencia de aire u oxígeno. Este mecanismo de autooxidación fue propuesto primeramente por Jackson y Conley (1964). Sostienen que la oxidación proviene de los productos de descomposición que proporcionan una fuente de oxígeno. La reacción de oxidación propuesta da lugar a un entrecruzamiento de grupos carbonilo. Sin embargo, afirman que no se forma el enlace éter que propone Ōuchi (1966). Además, aseguran que el hidrógeno no llega a ser adecuado para formar H₂ gas.

La pirólisis de resinas fenólicas tiene tres fases de cambio estructural a diferentes temperaturas, que son (Křístková *et al.*, 2004):

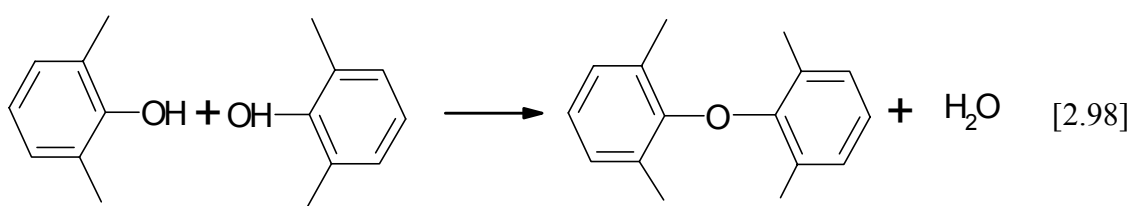
- Temperaturas inferiores a 450 °C: el material formado tiene estructura tipo difenil éter, con núcleos bencénicos enlazados por puentes metilenos. Hasta los 340 °C no pierde peso. Esto puede ser porque durante la oxidación se forman nuevas estructuras, que son estables hasta alcanzar una temperatura en la que se colapsan.
- Temperaturas entre 450 y 700 °C: los núcleos bencénicos se combinan directamente con otros grupos, como el bisfenil, mediante la rotura de los puentes metilénicos y puentes éter. Principalmente en el intervalo de

temperaturas de 500-560 °C se colapsa la red tridimensional formada durante el curado de la resina fenólica. En este momento se produce la mayor pérdida de peso, por reacciones de craqueo, hidratación y deshidrogenación. A 500 °C los grupos carbonilo son detectados durante los procesos de degradación, aunque ésta sea en atmósfera inerte, llegándose a la conclusión de que se autooxidan los puentes metilénicos. Entre 500 y 800 °C la desaparición de los entrecruzamientos lleva a la formación de bloques de anillos aromáticos.

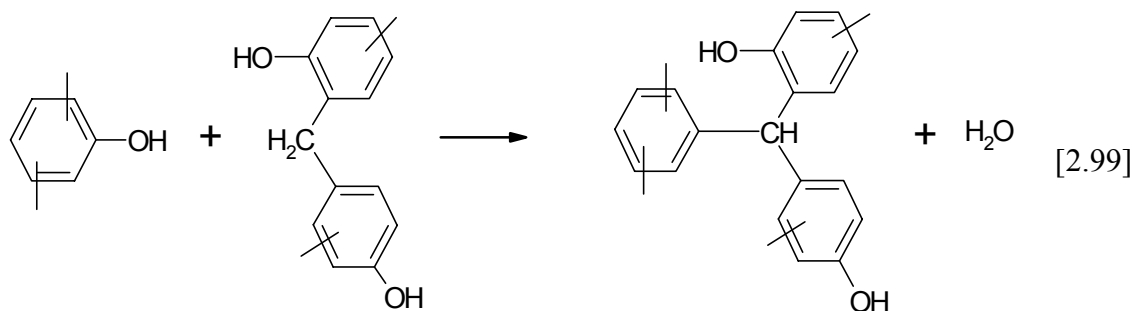
- Temperaturas de 700-1.000 °C: los átomos remanentes de hidrógeno del anillo bencénico se eliminan como H₂. Al mismo tiempo, el tamaño de los esqueletos aromáticos aumenta repentinamente por su reordenamiento e interacción entre sí. Aquí casi no se produce pérdida de peso. La carbonización (formación de coque) se completa a unos 900 °C.

Según sostienen Costa *et al.* (1997) existe una degradación en atmósfera inerte de las resinas mediante oxidación conforme a las siguientes reacciones:

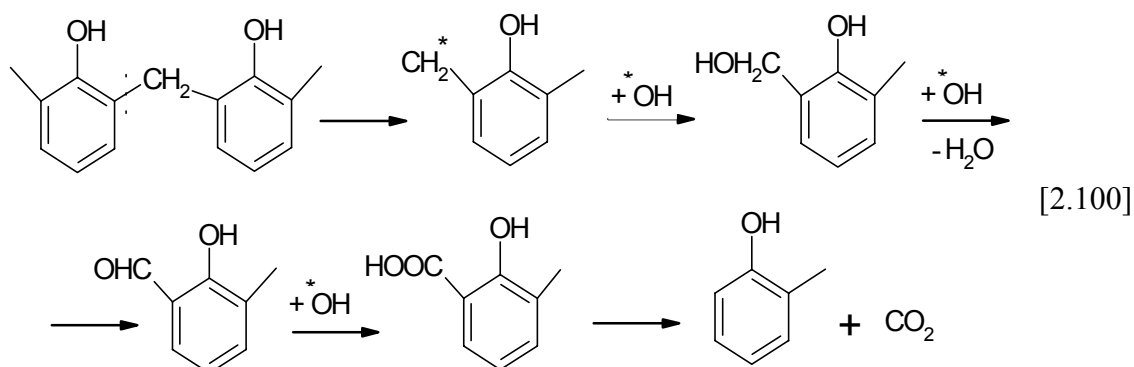
- A temperaturas superiores a los 350 °C se elimina el agua, como consecuencia de la condensación de los hidroxilos de los grupos fenólicos, lo que da lugar a los correspondientes enlaces difenil éter.



- La reacción siguiente también elimina agua y se produce en el intervalo de temperaturas que va de los 300 a los 500 °C:



- A 500 °C se detectan los grupos carbonilo, aunque sea como entidades inertes, y se concluye que tienen lugar los procesos de auto-oxidación de los puentes metilénicos. La descomposición de la resina produce radicales OH, los cuales propician la formación de grupos terminales oxidados, como son los aldehídos y ácidos carboxílicos, que evolucionan hacia CO₂, pues no hay evidencia de grupos carbonilo estables en su estructura.



- Entre 500 y 600 °C, la red tridimensional del polímero es estable, temperatura ésta última a partir de la cual se inician las reacciones de formación de poliaromáticos.

Mecanismo de entrecruzamiento térmico

Propuesto por Parker y muy bien descrito por Trick y Saliba (1995), este mecanismo incluye la formación de un entrecruzamiento intermedio, con la eliminación de los anillos aromáticos del exterior de la red. El mecanismo también predice la evolución del fenol y cresol y que no se elimina el agua hasta el final de la pirólisis de la resina.

Los mecanismos propuestos para explicar la pirólisis de las resinas fenólicas son muy distintos. A continuación se comentan las principales diferencias entre los mismos. Los mecanismos de Ōuchi y de Jackson son muy completos pero contradictorios entre sí en cuanto a cómo se elimina el agua al principio de la reacción. El mecanismo propuesto por Parker es el único que sostiene que el agua se elimina al final de la reacción. El mecanismo sugerido por Ōuchi indica que la unión de difenil-éter se debe a la eliminación del agua, mientras que el mecanismo de autoxidación de Jackson predice la formación de uniones carbonilo. El mecanismo propuesto por Ōuchi plantea que el hidrógeno se elimina al final de la pirólisis y en cambio el de Jackson aboga por que ese hidrógeno se mantiene. El mecanismo de Parker predice la evolución del fenol y cresol al principio de la reacción de pirólisis, mientras que Ōuchi y Jackson sostienen que en ese momento estos compuestos son estables (Trick y Saliba, 1995).

En cuanto a la producción de residuo, ésta es mayor cuanto menor sea la cantidad de enlaces frágiles existentes en la resina de partida. Principalmente se pierden enlaces $-OCH_2-$, $-CH_2-$ y H_2O (Rao *et al.*, 1997). La resina será tanto más estable cuanto mayor sea la cantidad de residuo producido (Costa *et al.*, 1997). La resina es tanto menos estable a bajas temperaturas cuanto mayor sea su entrecruzamiento. A altas temperaturas, la pirólisis de la resina deja mayor cantidad de residuo.

Aunque los productos de la pirólisis pueden ser iguales, las rutas de degradación son distintas según la resina esté curada o poco curada (Costa *et al.*, 1997). La energía de activación de la reacción de degradación de la resina fenólica de partida aumenta con su grado de entrecruzamiento (Rao *et al.*, 1997).

2.7.3. Cinética de la pirólisis

La descomposición es uno de los fenómenos que tienen lugar cuando una muestra de resina se somete a un proceso de calentamiento. Para poder determinar los parámetros cinéticos que caracterizan este cambio, se ha de definir previamente la conversión, a saber:

$$\alpha = \frac{w_i - w}{w_i - w_f} \quad [2.101]$$

donde w_i y w_f son, respectivamente, la masa inicial y final de la muestra para un tiempo dado.

Los cambios de masa de la muestra pueden evaluarse en función de la temperatura (método dinámico) o en función del tiempo a temperatura constante (método isoterma). En los métodos dinámicos la temperatura aumenta, generalmente de forma lineal, de acuerdo con un programa de calentamiento preestablecido.

La información cinética se obtiene a partir de un experimento dinámico. Dado que la conversión se ha definido en función de la pérdida de masa de la resina, se puede concluir que el análisis termogravimétrico, en cualquiera de sus dos modalidades (dinámico o isoterma), relaciona la conversión con la temperatura o el tiempo, y por tanto, se podría aplicar a estos datos un modelo cinético para describir la degradación térmica del material.

Toda cinética emplea la ecuación básica de la velocidad de reacción, [2.15]. El cambio de masa es función de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Los modelos empleados para la obtención de los parámetros cinéticos han sido el de Borchardt-Daniels (1956), que se detalla a continuación, y los modelos dinámicos de Ozawa y Kissinger, ecuaciones [2.35] y [2.38], respectivamente, teniendo en cuenta que T_p es ahora la temperatura a la que tiene lugar la velocidad máxima de degradación de la resina.

Otro método también probado ha sido el de Coats-Redfern, ecuación [2.42], sustituyendo $g(\alpha)$ por los valores de la Tabla 2.11, tal y como se explica en el epígrafe 2.4.3.2. Además de los modelos anteriormente explicados, también se ha ensayado otra propuesta para estudiar la degradación térmica de las resinas novolacas, cual es el método de Van Krevelen.

De todos los modelos expuestos, sólo faltan por explicar el de Borchardt-Daniels y este último, el de Van Krevelen, cuestión que se aborda seguidamente. El resto de modelos ya se han descrito con ocasión de la exposición de la teoría de la cinética del curado de las novolacas (epígrafe 2.4.3).

Método de Borchardt-Daniels:

El método de Borchardt-Daniels (1956) se aplica a los datos cinéticos del curado obtenidos a partir del DSC y DTA. Este método emplea una única velocidad de calentamiento para analizar la cinética del curado. Supone que la reacción es de orden n , de tal modo que en la ecuación [2.15], se sustituye $f(\alpha)$ por $(1 - \alpha)^n$ y se toman logaritmos; así se llega a la siguiente expresión

$$\text{Ln}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \text{Ln} k + n \cdot \text{Ln}(1 - \alpha) \quad [2.102]$$

Al considerar en la expresión [2.102] la constante de velocidad k según la ecuación de Arrhenius se obtiene que:

$$\text{Ln}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \text{Ln} k_0 - \frac{Ea}{RT} + n \cdot \text{Ln}(1 - \alpha) \quad [2.103]$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, Ea es la energía de activación (kJ/mol), R es la constante de los gases (J/molK) y T es la temperatura de la muestra (K).

A pesar de ser un método muy atractivo por la abundante información que se obtiene con sólo un experimento de temperatura programada, los resultados no son consistentes cuando se pretende predecir el transcurso de la reacción en unos intervalos amplios de tiempo y temperatura (Prime y Sacher, 1972; Prime, 1973).

Modelo de Van Krevelen

Este modelo fue empleado por primera vez para la pirólisis del carbón (Van Krevelen *et al.*, 1951). Se basa en la ecuación [2.23], de la que se puede deducir esta otra:

$$e^{-Ea/R \cdot T_p} = \left(e^{-T_p/T} \right)^{R/T_p} = \left(b \cdot \frac{T}{T_p} \right)^{Ea/R \cdot T_p} \quad [2.104]$$

donde $b = 0,368$, en el intervalo $0,9 T_p < T < 1,1 T_p$.

Sustituyendo la ecuación [2.104] en la [2.23], queda que:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \cdot \left(\frac{b}{T_p} \right)^{Ea/R \cdot T_p} \cdot T^{Ea/R \cdot T_p} \cdot dT \quad [2.105]$$

Tomando integrales se obtiene que:

$$\text{Ln } g(\alpha) = \text{Ln } B + \left(\frac{Ea}{R \cdot T_p} + 1 \right) \cdot \text{Ln } T \quad [2.106]$$

donde

$$\text{Ln } B = \text{Ln} \left[\frac{k_0}{\beta} \cdot \left(\frac{b}{T_p} \right)^{Ea/R \cdot T_p} \cdot \frac{1}{\left(\frac{Ea}{R \cdot T_p} + 1 \right)} \right] \quad [2.107]$$

Al representar $\text{Ln } g(\alpha)$ vs. $\text{Ln } T$ se obtiene la energía de activación. También se podría resolver esta integral mediante la expresión de Schlömilch [2.25], con la que se obtendría un resultado más exacto.

3. CURADO DE NOVOLACAS. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3. CURADO DE NOVOLACAS. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Se sigue el mismo esquema que en el capítulo anterior. En primer lugar, se describen los pasos desarrollados para llevarse a cabo la síntesis y caracterización de las resinas ligno-novolacas. Luego, se pasa a estudiar el curado de las resinas, haciendo hincapié en su cinética y en la elaboración de los diagramas de Transformación-Tiempo-Temperatura (TTT). El trabajo continúa con la exposición de cómo evolucionan las propiedades mecánicas de las resinas curadas con el tiempo (curvas máster). El estudio se completa con la determinación de la estabilidad térmica de las resinas curadas, que se ha llevado a cabo por termogravimetría, y de la cinética del proceso.

3.1. FORMULACIÓN DE LIGNO-NOVOLACAS

La formulación de las resinas ligno-novolacas tiene por objeto disponer de un polímero termoestable con propiedades similares a las novolacas comerciales. Esta primera parte de la experimentación se centra en la obtención de dos resinas con sustitución parcial de fenol por lignina. Dichas resinas han de cumplir todas las especificaciones necesarias para su aplicación en la elaboración de fieltros textiles.

3.1.1. Planteamiento experimental

Uno de los pasos previos del presente trabajo es la sustitución parcial del fenol por un compuesto que no varíe significativamente las propiedades finales del polímero termoestable. Para ello, se optó por la síntesis de una resina fenólica similar a la comercial con la incorporación directa de la lignina en forma de lignosulfonato. Esta es la alternativa más barata para sustituir parte del fenol por una lignina en la formulación de resinas novolacas.

Esta sustitución se realiza desde el inicio de la síntesis del prepolímero (Matuana *et al.*, 1993). Además, como ya se ha comentado, el lignosulfonato no es especialmente reactivo hacia el formaldehído. Para favorecer su reactividad, se ha ensayado también un lignosulfonato modificado por hidroximetilación.

La sustitución del fenol por lignosulfonato, ya sea modificado previamente por hidroximetilación o no, fue en ambos casos de un 30 % en peso, valor que se encuentra dentro del intervalo de sustitución más comúnmente empleado en bibliografía (El-Saied *et al.*, 1984; Graham *et al.*, 1989; Ysbrandy *et al.*, 1992a; Keslerek, 1995; Dos Santos, 1996; Kharade y Kale, 1998; Dos Santos, 1999; Nada *et al.*, 1999). Por otro lado, en ensayos previos se observó que el grado de sustitución propuesto, bastante atractivo desde el punto de vista económico, supone una disminución del consumo de formaldehído durante la síntesis de la resina, con lo que la ventaja es doble. En la Tabla 3.1 se muestra la nomenclatura empleada para las tres resinas con las que se ha realizado este trabajo.

Tabla 3.1. Nomenclatura de las resinas fenólicas tipo novolaca empleadas.

| Tipo de resina | Nomenclatura |
|---|---------------------|
| Resina comercial proporcionada por Bakelite Ibérica, S.A. | Bak |
| Resina con sustitución del 30 % en peso del fenol por lignosulfonato amónico de coníferas. | NL30 |
| Resina con sustitución del 30 % en peso del fenol por lignosulfonato amónico de coníferas modificado por hidroximetilación. | NLH30 |

Estas tres resinas se han caracterizado para comprobar que cumplen especificaciones exigidas para su aplicación final. Por otra parte, el estudio de sus estructuras moleculares permite verificar las posibles diferencias existentes entre las mismas. Por último, se ha recurrido a la caracterización del lignosulfonato tal cual, sin modificar, que permite luego identificar su presencia en la resina formulada.

3.1.2. Instalación experimental

Las síntesis de los prepolímeros de ambos tipos de ligno-resinas se ha llevado a cabo en la instalación que se explica seguidamente. Este proceso se realiza en tres etapas, adición, condensación y destilación. Previa a esta síntesis, se requiere, lógicamente, el empleo de una instalación adicional para realizar la modificación estructural del lignosulfonato.

Para efectuar la modificación química del lignosulfonato por hidroximetilación se ha empleado la instalación que se muestra en la Figura 3.1. Consta de un reactor de vidrio con agitación magnética, dotado de una camisa por cuyo interior circula agua procedente de un baño termostático. Esto permite operar a una temperatura dada y eliminar, cuando es el caso, el calor de reacción. La tapa del reactor presenta tres bocas esmeriladas a las que se conecta un condensador de reflujo, un termómetro de inmersión de cero desplazado y un embudo para la adición del formaldehído.

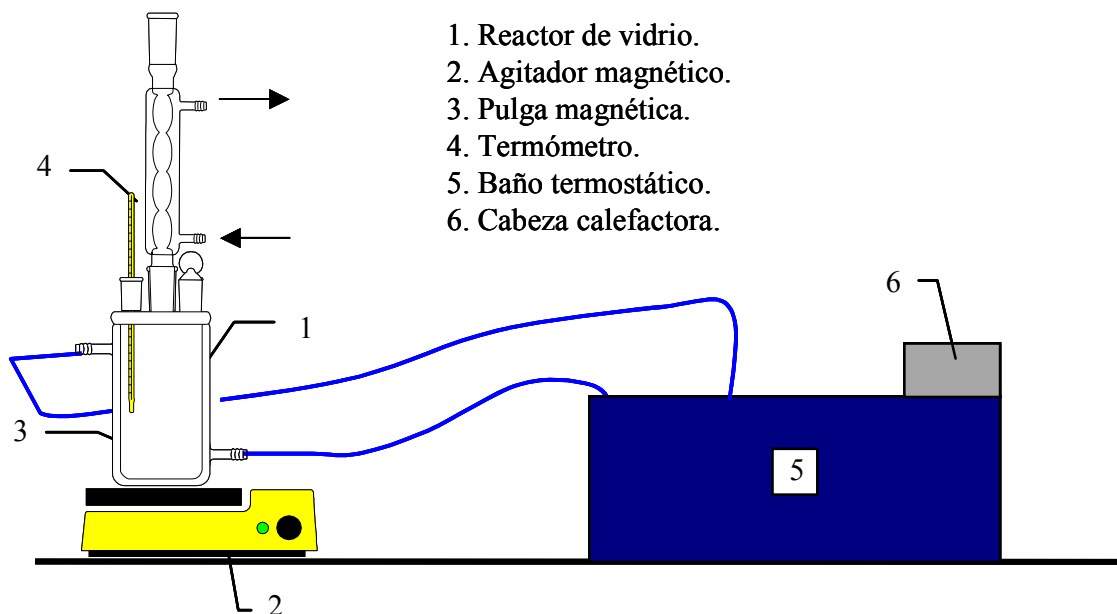


Figura 3.1. Esquema del reactor de hidroximetilación de los lignosulfonatos.

La Figura 3.2 muestra la instalación empleada para sintetizar el prepolímero de las resinas. El matraz de reacción está dotado de tres bocas esmeriladas, una de ellas doble, donde se alojan un refrigerante de reflujo, un sistema de agitación, un termómetro de cero desplazado y un embudo para añadir el formaldehído. Todo el conjunto se sitúa sobre una manta calefactora con control de temperatura. Superada la etapa de adición de formaldehído, se pasa a la de condensación del prepolímero, caracterizada por una duración de 90 min y en la que se mantiene la agitación y la calefacción.

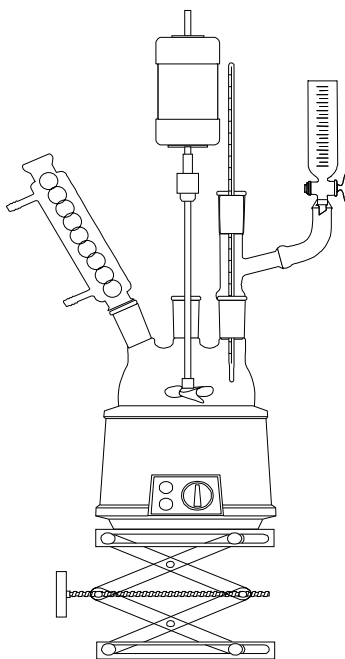


Figura 3.2. Esquema de la instalación empleada para la síntesis de las resinas novolacas. Etapas de adición del formaldehído y condensación del polímero.

La etapa de destilación se realiza primero a presión atmosférica y luego a vacío, siendo el equipo empleado el representado en la Figura 3.3. Como se puede observar con respecto a la Figura 3.2, en esta etapa se retira el reflujo, que se sustituye por un tapón de vidrio, y se cambia el embudo graduado de adición del formaldehído por el sistema de destilación propiamente dicho. Para la destilación a vacío se utiliza un sistema constituido por una bomba de aceite, un refrigerante, un controlador de vacío, una válvula y una botella Wölf. El controlador mide el vacío dentro de la trampa y según su valor actúa sobre la válvula. La posición normal de la electroválvula es abierta y sólo se cierra en caso de sobrepasarse el punto de consigna preestablecido para el vacío.

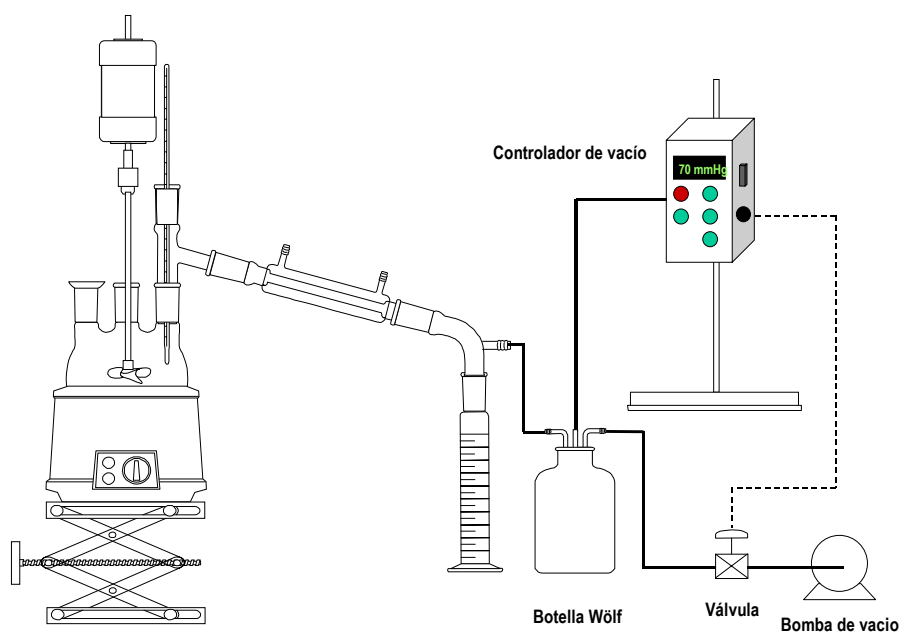


Figura 3.3. Esquema de la instalación empleada para la síntesis de las resinas novolacas. Etapa de destilación del agua y fenol.

3.1.3. Procedimiento operativo

A continuación, se muestra el procedimiento seguido para la preparación de la lignina hidroximetilada, detallando las diferentes etapas, tanto en lo referente a la reacción como en el acondicionamiento de los reactivos. Seguidamente se explica el procedimiento empleado para la síntesis de las resinas ligno-novolacas.

3.1.3.1. Hidroximetilación

Previa a la reacción de hidroximetilación, se procede a la solubilización de la cantidad de lignosulfonato amónico en polvo necesaria para la formulación de la resina en 420 mL de una disolución de hidróxido sódico al 8 % en peso. El lignosulfonato se añade al reactor paulatinamente, donde previamente se ha introducido la disolución alcalina.

Una vez que todo el lignosulfonato se ha disuelto, se tapa el reactor y se coloca el tapón de vidrio, el termómetro y el refrigerante, quedando la instalación como se muestra en la Figura 3.1. Se inicia a continuación la recirculación del agua del baño termostático a través de la camisa del reactor, con objeto de calentar la mezcla hasta 80°C, temperatura a la cual se mantiene durante 75 min (Alonso *et al.*, 2001). Transcurrido este tiempo, se procede a disminuir la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 50 °C para así añadir el formaldehído. El tiempo total y temperatura de esta reacción se fijó en 180 min y 45 °C, respectivamente (Alonso *et al.*, 2001). En la Figura 3.4 se muestran los pasos de la operación.

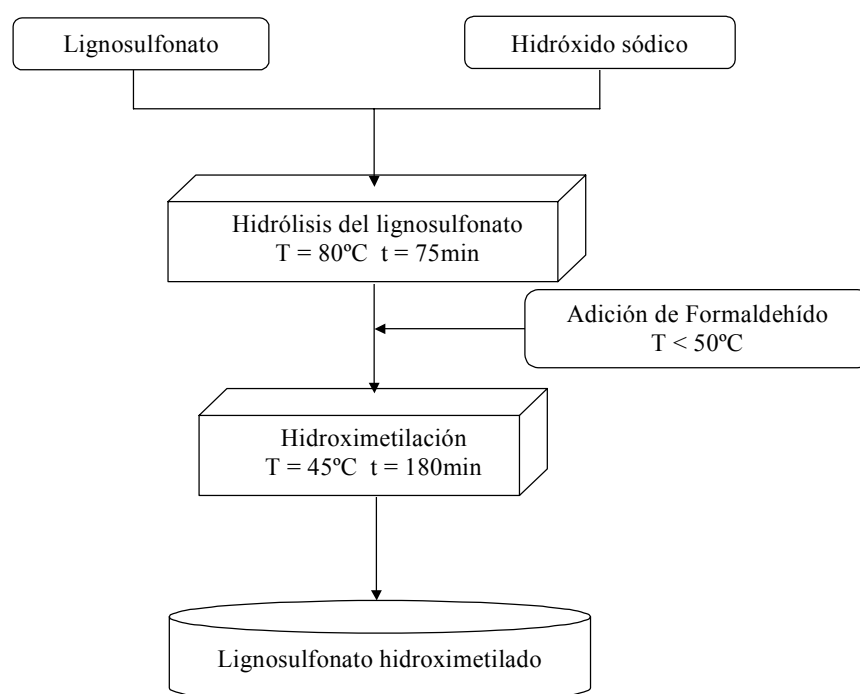


Figura 3.4. Esquema del procedimiento operativo de la hidroximetilación del lignosulfonato.

3.1.3.2. Síntesis de resinas ligno-novolacas

La síntesis de ligno-novolacas empieza con la introducción del fenol en el reactor, el cual pasa a calentarse. Una vez superados los 40 °C, que es su temperatura de fusión, se comienza a introducir el lignosulfonato sin modificar de forma pausada para favorecer su mezcla con el fenol. En el caso de que el lignosulfonato esté hidroximetilado, al estar éste en disolución no tiene los citados problemas de mezcla.

Tras asegurarse de que existe una mezcla adecuada entre el fenol y la lignina, se procede a la incorporación del catalizador, en este caso ácido oxálico al 0,5 % en peso respecto al fenol, mientras el sistema continúa calentándose.

La mezcla se lleva a una temperatura de 100 °C. En este momento se comienza la adición del formaldehído de forma continua durante 90 min procurando mantener constante la temperatura, pues la reacción es muy exotérmica. Tras la etapa de adición se pasa a realizar la condensación manteniendo el sistema de la Figura 3.2 a reflujo otros 90 min.

Una vez acabada la etapa de condensación, se comienza a destilar el agua de la resina a presión atmosférica. Una vez que se deja de obtener agua de forma continua en la destilación atmosférica, se conecta la línea de vacío, como se muestra en la Figura 3.3. Este vacío se mantiene durante otros 120 min con el objeto de arrastrar una mayor cantidad de agua y fenol. Una vez que se ha eliminado el agua y el fenol casi por completo, se toma una muestra de la resina para analizar el punto de gota y las cantidades de fenol y agua libre. En el caso de que no se cumplan las especificaciones marcadas por la aplicación, se procede a la etapa de lavado. En esta etapa se introduce agua desionizada para arrastrar el fenol no destilado. Esta operación se ha de repetir tantas veces como sea necesario hasta que la resina cumpla dichas especificaciones. Los contenidos finales de agua y fenol en la resina no deben superar el 0,3 y el 0,2 % en peso, respectivamente.

Una vez que la resina cumple las especificaciones, se vuelca en caliente sobre una bandeja para que se enfríe. Cuando ha alcanzado la temperatura ambiente, la ligno-novolaca presenta el aspecto de un sólido duro que se conserva trozeado en una cámara frigorífica a 4 °C.

3.1.4. Técnicas analíticas

En las resinas ligno-novolacas se ha determinado el formaldehído libre (retrovaloración), fenol libre (cromatografía de gases), agua libre (valoración de Kart-

Fischer), longitud de colada, el punto de gota, estructura molecular por espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear de protón (^1H) y carbono (^{13}C). Las dos últimas técnicas, así como la valoración del formaldehído libre, se han aplicado, al lignosulfonato utilizado.

3.1.4.1. Determinación de formaldehído libre

La determinación del formaldehído libre se ha llevado a cabo con el lignosulfonato hidroximetilado para ver su conversión en la reacción y establecer por diferencia la cantidad restante a adicionar del mismo en la síntesis de las resinas. También se realiza al final de la síntesis de la resina para comprobar si ésta se encuentra dentro de los límites requeridos por su aplicación.

La cantidad de formaldehído libre se calculó siguiendo el método de la hidroxilamina hidrocloreto con valoración al punto de equivalencia (normas DIN16 916-02 Sección 6.15 e ISO 9397). Para ello se empleó un titrador METTLER TOLEDO DL-50.

El procedimiento experimental es el siguiente: se pesan entre 0,4 y 0,6 g de muestra, la cual se disuelve en 20 mL de agua desionizada y 40 mL de isopropanol. A continuación se ajusta el pH de la mezcla, primero a un valor comprendido entre 2 y 3 con ácido clorhídrico y, posteriormente, a pH 3,5 con una disolución de hidróxido sódico 0,1 N. Posteriormente, se añaden 10 mL de una disolución de hidroxilamina hidrocloreto al 10 % en peso y se deja agitando la mezcla durante 10 min. Dicha adición conduce a la siguiente reacción:



La valoración por retroceso del ácido clorhídrico formado en esta reacción con NaOH 0,1 N hasta pH 3,5 proporciona una medida de la cantidad de formaldehído libre existente en la muestra. El porcentaje en peso de formaldehído libre viene dado por la ecuación:

$$F(\%) = \frac{3 \cdot N \cdot V}{m} \cdot 100 \quad [3.2]$$

donde N representa la normalidad de la disolución de NaOH empleada en la valoración, V la cantidad de NaOH (mL) consumida en la valoración y m la cantidad de muestra (g) analizada.

3.1.4.2. Determinación de fenol libre

La determinación de fenol libre se realiza por cromatografía de gases según la norma ISO 8974 (equivalente a la DIN 16916-02-L2). El equipo empleado es un cromatógrafo de gases VARIAN STAR 3400 con un detector de ionización de llama. La columna capilar responde al modelo HP-INNOWAX de 50 m de longitud y 0,2 mm de diámetro interno, con un relleno de polietilenglicol entrecruzado.

Para realizar el calibrado se relacionan las áreas (A_p) correspondientes a las diferentes concentraciones de fenol (C_p), así como el área del patrón interno utilizado (A_{pi}), que en este caso es el *p*-cresol, con su concentración (C_{pi}). Se obtiene así la recta de calibrado que se muestra, que tiene un coeficiente de correlación de 0,999.

$$\frac{A_p}{A_{pi}} = 1,0109 \cdot \frac{C_p}{C_{pi}} \quad [3.3]$$

donde las áreas se expresan en unidades de integración y las concentraciones en g/L.

La corriente de gas portador (helio) se encarga de barrer la columna capilar arrastrando la muestra inyectada. El equipo precisa un calentamiento previo antes de procesar la muestra. Una vez alcanzada la temperatura adecuada en el equipo, se inyecta la muestra (1 g de resina disuelta en metanol en presencia del patrón interno). Las condiciones de operación fueron:

Caudales

- Helio: 30 mL/min
- Hidrógeno: 30 mL/min
- Aire: 300 mL/min

Rampa de temperatura

- $T_i = 100\text{ °C}$ durante 2 min.
- Rampa: 20 °C/min de 100 a 200 °C .
- $T_f = 200\text{ °C}$ durante 10 min.

Temperatura en el inyector: 200 °C

Temperatura en el detector: 250 °C

3.1.4.3. Punto de gota y de reblandecimiento

La determinación de los puntos de gota y de reblandecimiento de las ligno-resinas se realizó en un equipo de la marca METTLER TOLEDO FP-900, con la célula de medida FP83.

Los datos que se obtienen son las temperaturas a las cuales una resina situada en una cápsula fluye por efecto de la temperatura para cortar un haz de luz. Dependiendo de la abertura de la cápsula se determina el punto de gota o de reblandecimiento, tal y como aparece en la Figura 3.5.

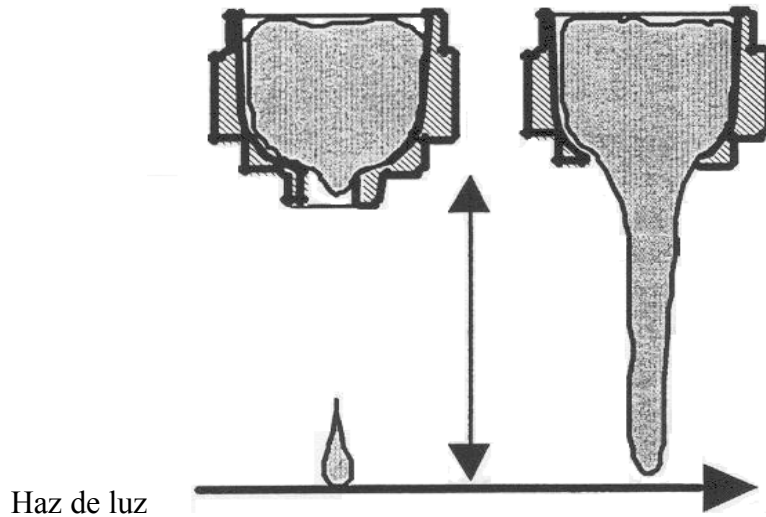


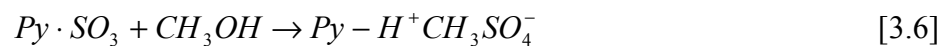
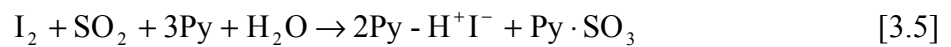
Figura 3.5. Cápsulas de punto de gota (izquierda) y punto de reblandecimiento (derecha).

3.1.4.4. Determinación del contenido de agua libre

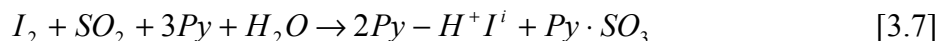
La determinación del contenido de agua libre en una resina ligno-novolaca se realiza mediante una valoración Karl-Fischer (norma DIN 51 777,1 y DIN 53 715). Al ser una valoración de agua en compuestos orgánicos, se basa en la reacción de Bunsen (1853):



Karl-Fischer (1935) propuso la utilización de un medio no acuoso y un exceso de dióxido de azufre para determinar el contenido de agua. El metanol demostró ser el disolvente más adecuado para este análisis. Para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la derecha hay que neutralizar los ácidos que se forman (HI y H₂SO₄) y para ello se empleó piridina (Py). Smith *et al.* (1939) formularon la reacción anterior en dos pasos:



Según estos autores el metanol no actúa sólo como disolvente sino que toma parte activa en la reacción. En un medio alcohólico la estequiometría de la reacción entre el yodo y el agua es 1:1. En cambio, en un medio no alcohólico el yodo y el agua reaccionan en proporción 1:2, como se puede ver en las ecuaciones [3.7] y [3.8]:



El equipo empleado es un valorador DL31 de la marca METTLER TOLEDO, siendo el reactivo utilizado uno formado por yodo y metanol; el disolvente está constituido por azufre, imidazol y metanol.

3.1.4.5. Longitud de colada

La longitud de colada de la resina ligno-novolaca se obtuvo según la norma ISO 8619 (equivalente a la DIN 16 916-02-A). En un plato se sitúan dos pastillas de una mezcla de ligno-resina con HMTA como agente de curado al 11 % en peso. Se introducen en un horno a 125 °C durante 3 min, para posteriormente inclinarlo 60° sobre la horizontal y dejarlo otros 15 min. Tras este tiempo se mide la distancia en mm recorrida por ambas muestras. El valor final se calcula como la media de las distancias recorridas por las dos muestras objeto de ensayo.

3.1.4.6. Estructura molecular

La estructura molecular del lignosulfonato, así como de las resinas y ligno-resinas, se ha estudiado mediante la espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y por resonancia magnética nuclear de protón (1H) y de carbono (^{13}C). La caracterización estructural del lignosulfonato hidroximetilado se llevó a cabo, en los mismos términos que aquí se plantean, en un trabajo previo (Alonso, 2002).

El equipo empleado para el ensayo de FTIR es un espectrómetro Mattson, modelo Satellite 5000. El procesamiento de datos se efectuó con la ayuda del programa WinFIRST. El equipo se configuró con una resolución de 4 cm^{-1} , una ganancia igual a la unidad y un total de 32 barridos, en la región espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} . Se prepararon pastillas de 7 mm de diámetro, a partir de una mezcla molida de 300 mg de bromuro potásico y 5 mg de la muestra a analizar. En primer lugar se realizó un espectro sin pastilla (blanco), para a continuación efectuar el de la muestra. El espectro final se obtiene por diferencia de los dos anteriores.

La Tabla 3.2 presenta la asignación de las bandas más características de los espectros FTIR de la lignina a través de la técnica de espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (El-Saied *et al.*, 1984; Faix, 1986; Faix *et al.*, 1994; Lawther y Sun, 1996; Costa *et al.*, 1997; Ramis y Salla, 1997; Nada *et al.*, 1998; Rodrigues *et al.*, 1998; Carotenuto y Nicolais, 1999; Sun *et al.*, 2001).

Tabla 3.2. Bandas más características asignadas a la lignina en sus espectros de FTIR.

| Nº de onda (cm ⁻¹) | Origen de la banda |
|--------------------------------|---|
| 3.270-3.430 | Grupos OH de la lignina |
| 2.930-2.940 | Estiramiento CH del metil o grupo metileno |
| 2.900 | Estiramiento del enlace -CH ₂ - |
| 2.850-2.860 | Vibraciones del OCH ₃ |
| 2.840 | Estiramiento simétrico del CH ₂ alifático |
| 1.610-1.690 | Vibración del esqueleto aromático |
| 1.600 | Estiramiento del anillo aromático |
| 1.500 | Vibración del esqueleto aromático de la lignina |
| 1.475 | Sustituciones 1, 2, 4 en el anillo aromático |
| 1.464 | Deformación C-H |
| 1.430 | Flexión del enlace -CH ₂ - |
| 1.325-1.330 | Enlaces resorcinol y del anillo siringilo compartido con estiramientos CO |
| 1.100 | Deformación en plano de CH aromático en las posiciones 1, 2, 4 |
| 1.035 | Vibraciones de OH primarios |
| 877 | Tetra u otras sustituciones más altas |
| 816 | Deformación en el anillo fuera de plano en las posiciones 1, 2, 4 |
| 754 | Deformación en el anillo fuera de plano en las posiciones 1, 2, 6 |
| 750 | Aromáticos C-H, probablemente 1, 2 disustituidos |
| 655 | Vibración del grupo sulfónico, C-S |

En cuanto a la resonancia magnética nuclear los ensayos de ¹H se realizaron en un espectrómetro BRUKER AC 200 con inyector automático y los de ¹³C en un AMX-500 de la misma marca. Para la integración y tratamiento de los espectros se empleó el programa WINNMR. La muestra (resina o lignosulfonato) se preparó en una disolución al 10-15 % en peso en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO₄-d₆), a la que se añade tetrametilsilano (TMS), reactivo que se emplea como patrón interno de referencia en una concentración del 1 % en volumen. El equipo BRUKER AC 200 se configuró con una frecuencia de 200 MHz, una anchura de pulso de 7,2 μs, una anchura de barrido de 4.000 Hz, un total de 16 barridos y una temperatura de 297 K. En el caso del ¹³C, el equipo se configuró con una frecuencia de 500 MHz, una anchura de pulso de 90°, con 6 s/pulso y un tiempo de recuperación (“*delay*”) de 24 s, para una temperatura de 323 K y un total de 26.000 barridos.

Tabla 3.3. Asignación de los picos más comunes de los espectros de ^1H RMN de las resinas fenólicas (Lundquist y Stenn, 1989; Faix *et al.*, 1994).

| Desplazamiento químico δ (ppm) | Origen de la banda |
|---|--|
| 6,5-7,5 | Protones aromáticos |
| 6,0 | Hidrógeno α en el enlace β -O-4 |
| 5,5 | Hidrógeno α en el enlace β -5 |
| 5,53 | Presencia de enlace eterificado y fenólicos de tipo β -5 |
| 5,48 | Presencia de enlace eterificado y fenólicos de tipo β -5 |
| 4,65 | Hidrógeno β en el enlace β -O-4 |
| 4,5-4,6 | Protones metilén de grupos hidroximetilo del anillo aromático |
| 4,2-4,9-5,0 | H_γ en el enlace β -O-4 |
| 3,5-4,0 | Enlace OCH_3 |
| 2,25-2,5 | Enlace O-COOH aromático |
| 1,8-2,2 | Enlace O-COOH alifático. Protones metilo o metileno adyacentes a dobles enlaces o grupos carbonilo |
| 1,2-1,5 | Grupo metileno adyacente a doble enlace o grupo carboxilo |
| 0,9 | Grupo metilo |

Tabla 3.4. Asignación de los picos más característicos de los espectros de ^{13}C RMN de las resinas fenólicas (Keslerek, 1995; Dos Santos, 1996; Sun *et al.*, 2001).

| Desplazamiento químico δ (ppm) | Origen de la banda |
|--|--|
| 172-174 | C=O de ácidos y éteres alifáticos |
| 168 | C=O de ácidos hidroxicinámicos |
| 166,5 | C=O de éster de ácido <i>p</i> -cumárico |
| 160 | C4 de ácido <i>p</i> -cumárico (*) |
| 157 | C1 del fenol |
| 154-155 | C1 del fenol con CH ₂ en posición <i>orto</i> y/o <i>para</i> (*) |
| 153 | C1 del fenol con CH ₂ en posición <i>orto</i> (*) |
| 140-150 | Picos correspondientes a unidades siringilo y guayacilo |
| 138,4 | C5 en unidades siringilo (**) |
| 130 | C3 del fenol con CH ₂ en <i>orto/para</i> (*) |
| 82,8 | C _{α} /C _{β} en α -O-4/ β -O-4 (**) |
| 72,8 | C _{α} en guayacilo β -O-4 (**) |
| 70,0-71,5 | C _{α} en guayacilo β -O-4 (**)/C _{γ} en β - β (**) |
| 67,7 | C _{γ} en β -O-4 (**) |
| 61,8 | C _{γ} en alcohol cinámico (**) |
| 60,9 | C _{γ} en β -O-4 en siringilo y guayacilo (**) |
| 59,7 | C _{γ} en β -O-4 en siringilo y guayacilo (**) |
| 56,0 | OCH ₃ aromático en guayacilo/siringilo (**) |
| 40 | Dimetilsulfóxido deuterado |
| 35 | CH ₂ metilénico en <i>orto/para</i> (*) |
| 30 | CH ₂ metilénico en <i>orto/para</i> (*) |
| 29 | CH ₂ /CH ₃ saturados (*) |
| 27 | CH ₂ /CH ₃ saturados (*) |

(*) posición relativa al grupo hidroxilo del fenol.

(**) posición relativa a la cadena alifática de la molécula de lignina.

En la Figura 3.6 se muestra un esquema de la molécula de fenol con la nomenclatura empleada en la Tabla 3.4 para la asignación de los distintos carbonos.

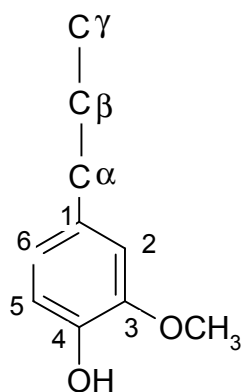


Figura 3.6. Esquema de molécula empleada para la asignación de carbonos en el análisis por RMN.

3.1.5. Reactivos empleados

Los reactivos químicos empleados en la experimentación se recogen en la Tabla 3.5 junto con su marca, calidad y riqueza.

Tabla 3.5. Reactivos empleados en la experimentación.

| REACTIVO | MARCA | CALIDAD | RIQUEZA MINIMA (%) |
|---------------------------------|----------------|------------|--------------------|
| Ácido clorhídrico | Panreac | puro | 35,0 |
| Ácido oxálico | Scharlab | síntesis | 99,5 |
| Bromuro potásico | Scharlab | IR | >99,9 |
| Dimetilsulfóxido-d ₆ | Merck | RMN | 99,8 |
| Fenol | Scharlab | síntesis | 99,5 |
| Formaldehído | Scharlab | análisis | 37,0 |
| Hidróxido sódico | Panreac | análisis | 98,0 |
| Hidroxilamina hidrocloreuro | Scharlab | síntesis | 98,0 |
| HMTA | - | industrial | - |
| Hydranal para Kart-Fischer | Riedel-de Haën | - | 100 |
| Metanol para cromatografía | Merck | análisis | 99,8 |
| Metanol seco | Riedel-de Haën | purísimo | > 99,99 |
| <i>p</i> -cresol | Fluka | purísimo | 99,0 |
| Potasio di-hidrógeno fosfato | Panreac | análisis | 98,0 |
| Potasio hidrógeno ftalato | Panreac | análisis | 99,8 |
| 2-propanol | Scharlab | síntesis | 99,0 |
| Tetrametilsilano | Merck | RMN | 99,0 |

3.1.6. Caracterización de ligno-novolacas (LN) y lignosulfonatos (LS)

Los resultados que se exponen corresponden a los análisis realizados al lignosulfonato amónico, a las dos resinas ligno-novolacas una vez formuladas (NL30 y NLH30) y a la resina comercial (Bak). En los lignosulfonatos se ha determinado su estructura molecular y, si éste es hidroximetilado, también el formaldehído libre. Las resinas ligno-novolacas se han visto sometidos a todos los ensayos aquí presentados.

3.1.6.1. Formaldehído libre (LN y LS)

El formaldehído libre indica la conversión de la reacción de hidroximetilación de los lignosulfonatos y en el caso de las ligno-novolacas es uno de sus parámetros de control.

En la lignina hidroximetilada el formaldehído libre se mide una vez se completa la reacción, siendo su valor de 0,24 mg/mL. En el caso de las resinas formuladas, el formaldehído libre determinado se muestra en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Contenido de formaldehído libre de las resinas novolacas y ligno-novolacas.

| | Bak | NL30 | NLH30 |
|---------------------------------|------------|-------------|--------------|
| Formaldehído libre (% p) | < 0,3 | 0,19 | 0,02 |

Se comprueba que el formaldehído libre que contienen las ligno-novolacas cumple en todos los casos con las especificaciones dadas para la resina comercial. El contenido de formaldehído de la resina con lignosulfonato hidroximetilado es muy bajo. Esto es debido a que el formaldehído se añade casi en su totalidad en la reacción de hidroximetilación del lignosulfonato con lo que su disponibilidad para la formulación de la resina es muy escasa.

3.1.6.2. Fenol libre (LN)

El análisis del fenol libre que tienen las resinas fenólicas es otra de las variables importantes a la hora de establecer la viabilidad de su aplicación, pues dependiendo de su destino final la legislación vigente marca unos límites para este índice. Atendiendo a la aplicación prevista, las resinas no han de tener más de un 0,2 % en peso de fenol libre.

En la Figura 3.7 se muestra un cromatograma típico de una resina fenólica. En él se ve que el primer pico corresponde al metanol, empleado como disolvente. El

siguiente pico corresponde al fenol libre que lleva la resina y el último es el del patrón interno, *p*-cresol en este caso.

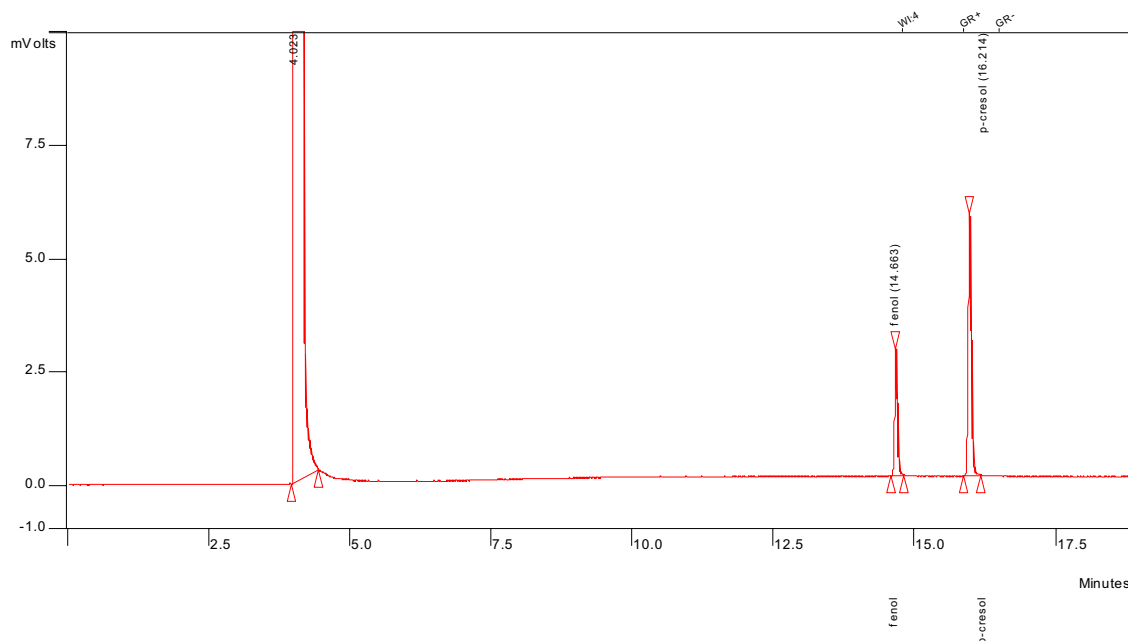


Figura 3.7. Cromatograma de la resina fenólica comercial.

Tabla 3.7. Contenido de fenol libre de las resinas comercial y ligno-novolacas.

| | Bak | NL30 | NLH30 |
|------------------------|------------|-------------|--------------|
| Fenol libre (%) | < 0,20 | 0,14 | 0,19 |

Los valores obtenidos están por debajo del límite que es necesario alcanzar si las resinas se destinan a fieltros textiles. La resina con lignosulfonato hidroximetilado (NLH30) tiene mayor cantidad de fenol libre que la NL30. En ese caso, el lavado es menos eficaz, el fenol no es tan sencillo de arrastrar.

3.1.6.3. Punto de gota y de reblandecimiento (LN)

Uno de los análisis más empleados en la caracterización de resinas novolacas son los puntos de gota y reblandecimiento. Con ellos se puede determinar la fluidez de la resina antes de añadirle el agente de curado.

Tabla 3.8. Puntos de gota y reblandecimiento de las resinas ligno-novolacas y comercial.

| | Bak | NL30 | NLH30 |
|---------------------------------------|------------|-------------|--------------|
| Punto de gota (°C) | 120-130 | 128 | 129 |
| Punto de reblandecimiento (°C) | 115-125 | 119 | 118 |

En la Tabla 3.8 se comprueba que los puntos de gota y de reblandecimiento de las dos resinas ligno-novolacas están en los intervalos de la resina comercial. Además se ve que en todas las resinas el punto de reblandecimiento es menor que el punto de gota. Esto se explica por el propio ensayo, ya que la cápsula del punto de reblandecimiento tiene una abertura mayor que la de gota, por lo que en el primer caso la resina tiene más facilidad para fluir. Es decir, fluye a menor temperatura. Además, mientras que en la resina comercial la diferencia entre las temperaturas medias de ambos ensayos es de 5°C, en las ligno-novolacas esta diferencia es mayor (de unos 10 °C). Las resinas con incorporación de lignosulfonato tienen mayores pesos moleculares y viscosidades, por lo que les resulta más difícil circular a través de un orificio pequeño, como es el del ensayo del punto de gota, cuya temperatura es la que amplía la diferencia de puntos respecto a la de la resina comercial. En la industria de las resinas fenólicas tipo novolacas, el análisis que más se emplea como referencia para su caracterización es el del punto de reblandecimiento.

3.1.6.4. Contenido de agua libre (LN)

La determinación del contenido de agua en una resina novolaca es importante debido a que, como se ha explicado anteriormente, durante su curado, que se lleva a cabo a más de 100 °C, el agua pasa a vapor, pudiendo dejar una estructura porosa, de

menor resistencia mecánica. Por otra parte, se ha de reparar en que el curado de la resina es por condensación, es decir, se produce agua. Así pues, conviene partir de una resina con el menor contenido posible de agua.

Tabla 3.9. Contenido de agua de las resinas ligno-novolacas y novolaca comercial.

| | Bak | NL30 | NLH30 |
|------------------------------|------------|-------------|--------------|
| Contenido en agua (%) | < 0,40 | 0,23 | 0,38 |

Tal y como se puede observar en la Tabla 3.9, las resinas cumplen la especificación de contenido de agua de la resina comercial para el contenido de agua. La resina con lignina hidroximetilada tiene más agua. Esto obedece a que en su formulación se parte de una mayor cantidad de agua, con lo que, además de necesitarse más tiempo para su destilación, su contenido final siempre será superior.

3.1.6.5. Longitud de colada (LN)

Este es un ensayo que se realiza habitualmente para controlar la calidad de las resinas novolacas sintetizadas. Al igual que el resto de parámetros anteriores, esta variable marca la aplicabilidad de la resina formulada. En la Tabla 3.10 se muestran los resultados de las longitudes de colada de las resinas estudiadas.

Tabla 3.10. Longitud de colada de las resinas novolaca y ligno-novolacas.

| | Bak | NL30 | NLH30 |
|--------------------------------|------------|-------------|--------------|
| Longitud de colada (mm) | 25-40 | 27 | 26 |

Se comprueba que las ligno-novolacas tienen una longitud de colada dentro del intervalo de la resina comercial, aunque próximo a su límite inferior. Esta menor longitud de colada puede ser debida a la mayor reticulación de las resinas ligno-novolacas, que hace que su viscosidad en estado fundido sea mayor que la correspondiente a la comercial.

3.1.6.6. Estructura molecular (LN y LS)

En este apartado se discuten los espectros de FTIR y de ^1H y ^{13}C RMN del lignosulfonato y de las resinas. Se trata de establecer las diferencias y similitudes estructurales entre las distintas resinas y los cambios que se han producido en el lignosulfonato de partida.

En la Figura 3.8 se muestra el espectro de FTIR correspondiente al lignosulfonato amónico empleado en la formulación de las resinas ligno-novolacas. A continuación se explican sus bandas más características. La banda de 1.600 cm^{-1} es la empleada como referencia en relación con la variación de la intensidad del resto de bandas del espectro. A elevados número de onda (3.420 cm^{-1}), las bandas son debidas a los grupos OH^- de la lignina. La banda de 1.500 cm^{-1} , que obedece a las vibraciones del esqueleto aromático, presenta una mayor importancia que el resto de bandas, pues cuanto mayor sea su intensidad más facilidad tendrá el formaldehído para incorporarse al anillo aromático (Alonso, 2002). La banda característica del lignosulfonato es la de 655 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del grupo sulfónico, C-S.

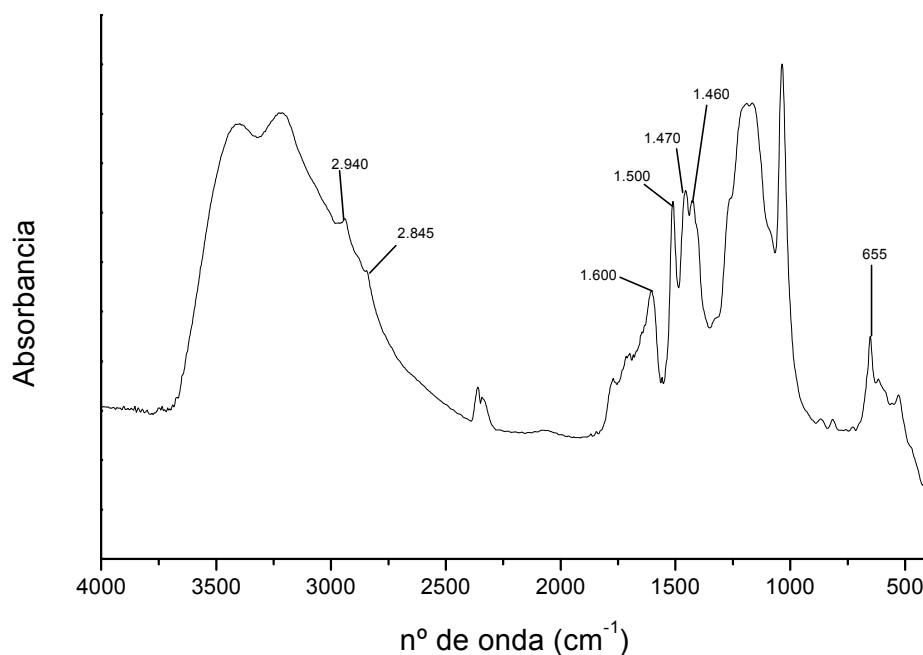


Figura 3.8. Espectro de FTIR del lignosulfonato amónico.

En la Figura 3.9 se han recogido los espectros de FTIR de la resina novolaca y de las dos ligno-novolacas. La zona de $1.692\text{-}1.701\text{ cm}^{-1}$, que sólo se observa en los espectros de las dos ligno-novolacas, es la correspondiente a estiramientos del enlace $\text{C}=\text{O}$ (Faix *et al.*, 1994; Nada *et al.*, 1998). El hecho de que la banda correspondiente a $1.470\text{-}1.460\text{ cm}^{-1}$ (C-H asimétricas de los grupos metil y metileno) no sea muy pronunciada indica que la molécula de lignina ha incorporado un grupo hidroximetilo (Nada *et al.*, 1998; Alonso *et al.*, 2001). Además, esta banda se solapa con la de 1.430 cm^{-1} (puente metilénico), que es característica de las resinas novolacas (El-Saied *et al.*, 1984; Costa *et al.*, 1997). Las bandas de 819 cm^{-1} corresponden a la deformación fuera de plano por enlaces 1, 2 y 4 del anillo aromático; la banda de 754 cm^{-1} está relacionada con los enlaces 1, 2 y 6 de dicho anillo. El hecho de que estas dos bandas sean muy parecidas en el caso de la resina comercial es debido a la gran similitud de las sustituciones en los anillos fenólicos. En cambio, en las ligno-novolacas predominan los enlaces 1, 2 y 6, lo que se explica por el impedimento estérico de los anillos de la lignina (Šebenik *et al.*, 1974; Costa *et al.*, 1997; Křístkova *et al.*, 2004).

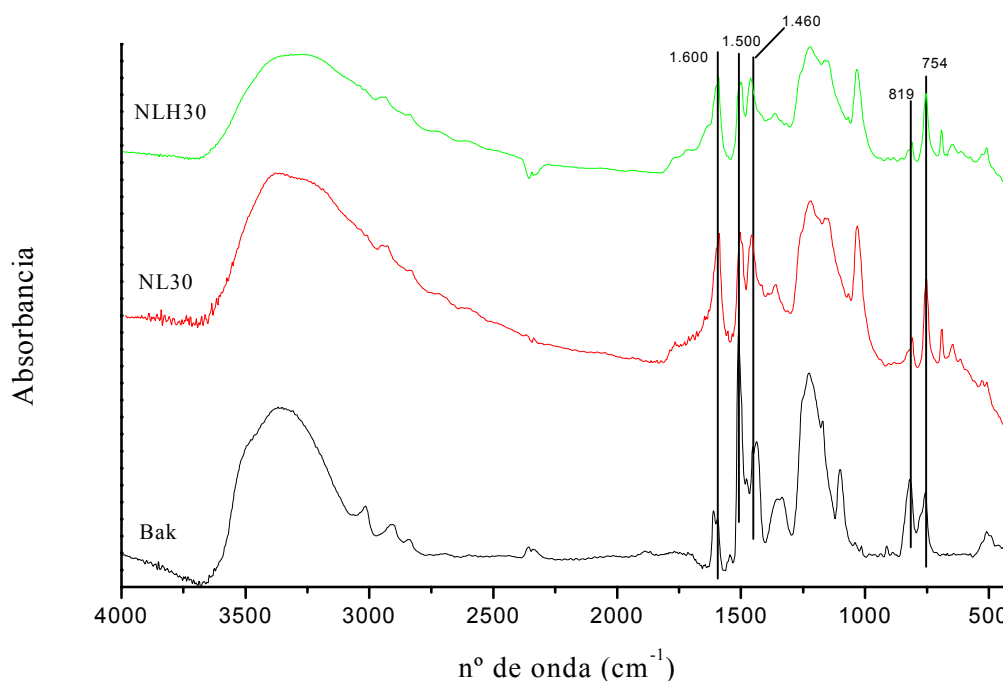


Figura 3.9. Espectros de FTIR de la novolaca comercial y de las ligno-novolacas.

En la Figura 3.10 se muestra el espectro de RMN de protón correspondiente al lignosulfonato amónico. El disolvente empleado es el DMSO_4d_6 , cuya señal aparece a 2,5 ppm.

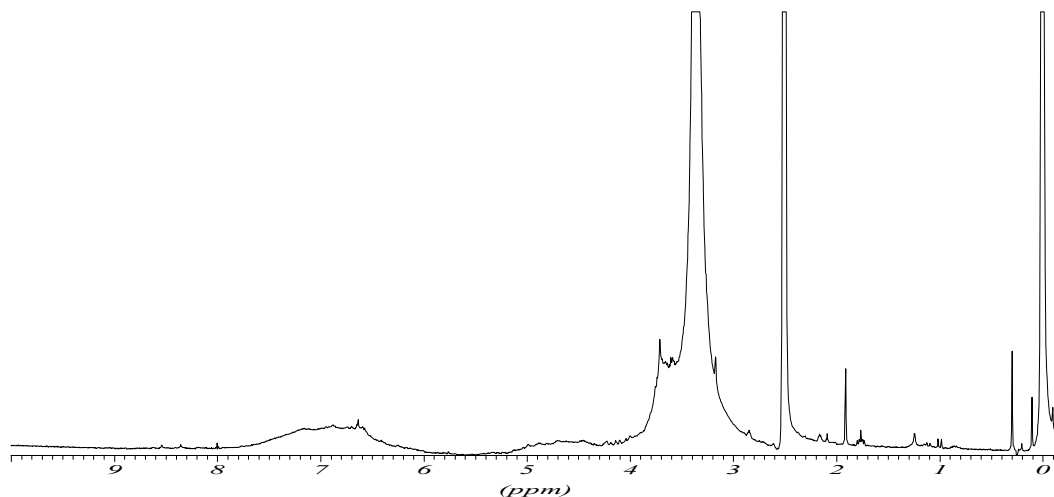


Figura 3.10. Espectro de ^1H RMN del lignosulfonato amónico.

El espectro de ^1H RMN del lignosulfonato evidencia dos zonas claras (Figura 3.10), la correspondiente a los protones aromáticos (6,5-7,5 ppm), cuya mayor intensidad indica que la unión del formaldehído con el anillo aromático está favorecida, y la de 3,5-4 ppm, que pone de manifiesto la presencia de grupos metoxilo, típicos de la lignina (Lundquist y Stern, 1989; Faix *et al.*, 1994; Alonso, 2002).

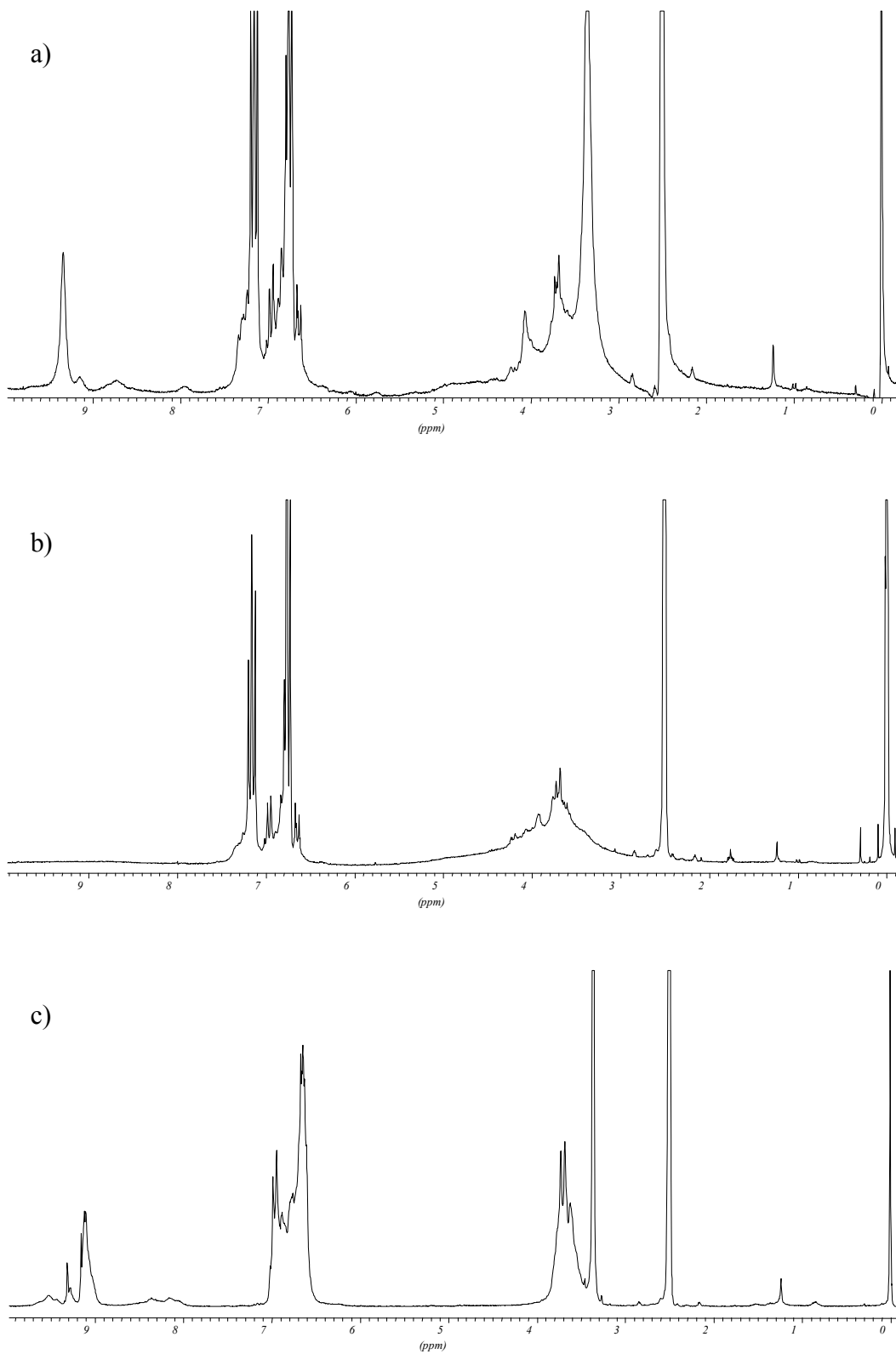


Figura 3.11. Espectros de ^1H RMN de la ligno-novolaca sin hidroximetilar (a), con hidroximetilación previa (b) y de la resina comercial (c).

Los espectros de las resinas que se recogen en la Figura 3.11 muestran unas diferencias importantes entre sí a pesar de haber sido sintetizadas en igualdad de condiciones. Así, la zona de desplazamiento químico de 9 ppm y superiores corresponden a sustituciones en el anillo aromático de tipo CHO. El hecho de que estos desplazamientos no aparezcan en la resina con lignina hidroximetilada indica un mayor grado de sustitución del anillo aromático, lo que supone un impedimento estérico más acusado para que ese grupo funcional se incorporase al mismo. La disminución de la señal de protones en los grupos hidroximetilo procedentes de la lignina (4,5-4,6 ppm) indica la desprotonación de este último para formar el enlace metilénico con el fenol. La mayor definición de las señales correspondientes a los protones aromáticos (6,5-7,5 ppm) de las resinas indica la presencia de anillos con más posiciones libres, sin sustituir. La ausencia de señales en el intervalo que va de 7,0 a 8,0 ppm en la resina comercial pone de manifiesto que el anillo no está prácticamente sustituido, ya que estas señales corresponden a los protones aromáticos. Así pues, las dos ligno-novolacas sí que presentan un elevado grado de sustitución, lo que en principio favorecería sus posteriores reacciones de curado. Las señales a 3,80-3,90 ppm sólo aparecen definidas en la resina NLH30, que indican la presencia del grupo OCH_2CHOH , que juega el papel de enlace. Esto podría favorecer un entrecruzamiento mayor en este tipo de resina durante su curado.

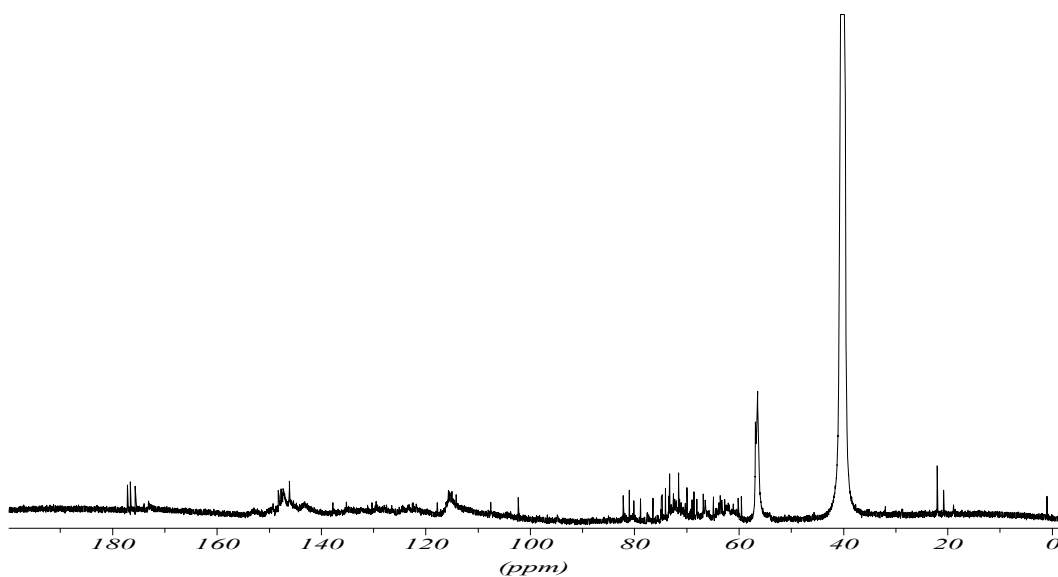


Figura 3.12. Espectro de RMN del ^{13}C del lignosulfonato amónico.

Con la resonancia de protón no se puede profundizar mucho en la discusión de los espectros debido al solapamiento de las señales. Con la RMN de carbono se distingue un mayor número de grupos funcionales. En el caso de las resinas fenólicas con sustitución de fenol por lignina esta profusión de señales se debe en gran parte a la presencia del sustituyente. Así, ya el espectro de la Figura 3.12 da una idea de la complejidad de la molécula de lignosulfonato antes de su incorporación a la resina. En esa figura se distinguen varias zonas. La primera zona empezando por la izquierda es la correspondiente a los ácidos carboxílicos alifáticos (170-180 ppm). La zona característica de las ligninas es la de 140-150 ppm, que se corresponde con los carbonos de los anillos aromáticos siringilo y guayacilo. La última zona, de 60 a 80 ppm, es también característica de la molécula de lignina, pero en este caso las señales son los correspondientes a los carbonos α , β y γ del enlace β -O-4.

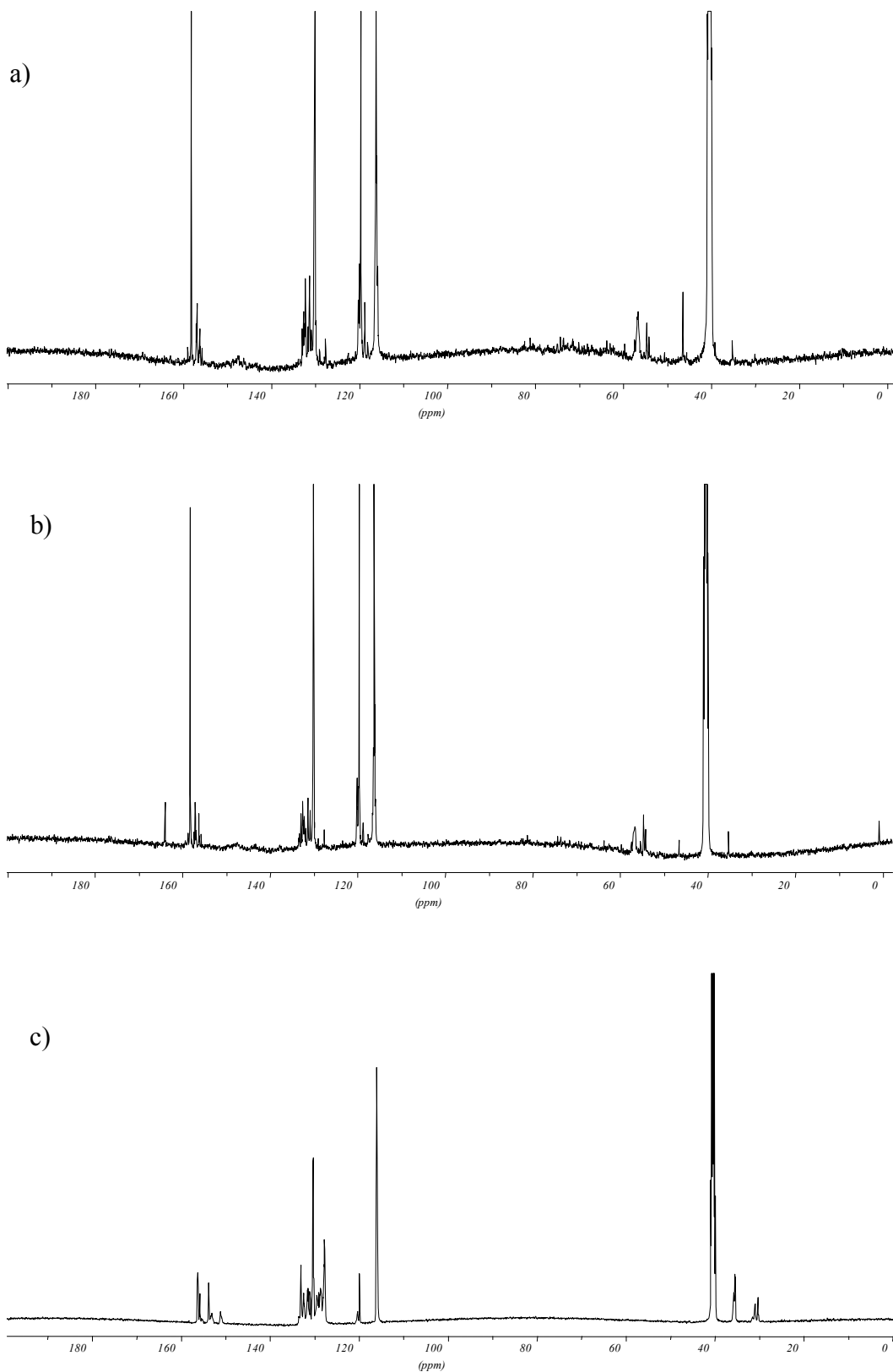


Figura 3.13. Espectros de ^{13}C RMN de la ligno-novolaca sin hidroximetilar (a), con hidroximetilación previa (b) y de la resina comercial (c).

En la Figura 3.13 la zona característica de las estructuras lignínicas queda solapada por la de 150 ppm, propia de las resinas fenólicas tipo novolaca y que obedece al carbono del anillo aromático del OH fenólico sustituido en su posición *orto* por un CH₂. Lo mismo sucede con la zona de 130 ppm, también propia de las novolacas, cuya señal corresponde a los carbonos C3 y C5 del anillo fenólico sustituido en su posición *orto* por un enlace CH₂ (Holopainen *et al.*, 1997; Dos Santos, 1999). Esta señal, en las resinas ligno-novolacas, está enmascarado por las estructuras provenientes del lignosulfonato incorporado a la formulación de estos polímeros. La zona de 60-80 ppm (carbonos α , β y γ de los enlaces β -O-4) sólo se presenta en los espectros de las resinas con lignina sustituida. Evidentemente, su presencia obedece a las estructuras lignínicas de las resinas. La zona de 35 ppm, característica de las resinas fenólicas, se debe al CH₂ en posición *orto* con respecto al carbono del grupo hidroximetilo del anillo fenólico (Holopainen *et al.*, 1997).

3.2. CINÉTICA DEL CURADO DE LIGNO-NOVOLACAS POR DSC

En este apartado se estudia la cinética del curado de resinas ligno-novolacas formuladas y comerciales. Los modelos cinéticos del curado de este tipo de resinas son de carácter fenomenológico. No se pueden emplear modelos mecanísticos en este estudio debido a la complejidad de la reacción, tal y como cabría esperar a tenor de la estructura molecular de los prepolímeros. El interés de estudiar la cinética del proceso radica en la posibilidad de analizar los cambios entálpicos y de cuantificar sus diferencias, en el caso de que existan, según la resina ensayada. Para dicho estudio, que parte de las dos resinas anteriormente formuladas junto con la comercial, se ha utilizado la técnica de DSC. Los datos obtenidos en condiciones dinámicas (variación de la temperatura con el tiempo) se procesan a través de la aplicación de distintos modelos cinéticos.

3.2.1. Planteamiento de la experimentación

En primer lugar se probaron los modelos fenomenológicos de Belichmeier, Ozawa, Kissinger y Coats-Redfern, así como tres métodos de isoconversión (Flynn-Wall-Ozawa, Friedman y Kissinger-Akahira-Sunose). Todos estos métodos son de naturaleza dinámica, término que hace referencia a cómo se han obtenido los datos calorimétricos que se van a emplear. Antes de pasar al análisis térmico por calorimetría de barrido diferencial (DSC) se realizó un estudio en TMA para determinar la cantidad óptima de HMTA (agente de curado) que se necesita añadir a las resinas fenólicas y ligno-fenólicas en función del tiempo que tardan en alcanzar el punto de gelificación a temperatura constante. La fuerza aplicada sobre las muestras fue, en todos los casos, de 0,05 N. Se ensayaron dos temperaturas; 160 y 180 °C, y seis concentraciones de HMTA; 7, 9, 11, 13, 15 y 17 % respecto al peso de resina sin aditivar.

El curado por DSC de las tres resinas ensayadas, tanto con el 9 como con el 15 % de HMTA (dosis establecidas como óptimas según el estudio por TMA, como luego se verá), se llevó a cabo desde los 30 hasta los 250 °C. Las velocidades de calentamiento fueron: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 y 20 °C/min. Es decir, en total 9 experimentos por resina y dosis de agente de curado. A los resultados obtenidos por el método de isoconversión de Flynn-Wall-Ozawa se les somete a un tratamiento matemático para transformar los datos dinámicos en isoterms, práctica necesaria para determinar el diagrama TTT de las resinas, cuestión que se desarrolla en el epígrafe 3.3.

El principio de isoconversión implica que en el momento en que la resina se gelifica durante su curado (tiempo de gelificación) el grado de conversión o de curado obtenido es siempre el mismo, independientemente de la temperatura empleada en el experimento. El interés de la isoconversión radica en que, si efectivamente se confirma esta propiedad en las resinas ensayadas, se pueden aplicar también los modelos cinéticos basados en dicha propiedad. Así pues, se requiere una comprobación al efecto, que se ha dado en llamar validación. La validación de la isoconversión en las resinas estudiadas se realizó a través del curado de las mismas mediante la técnica de TMA. En este caso el DSC es también necesario para establecer el grado de curado que alcanza la resina en los tiempos de gelificación obtenidos por TMA para las diferentes

temperaturas ensayadas. En la Tabla 3.11 se recogen las condiciones de operación empleadas en el TMA y en el DSC para comprobar si se cumple el principio de isoconversión durante el curado de las resinas ensayadas.

Tabla 3.11. Condiciones de operación del estudio de la validación de la isoconversión de las resinas NL30, NLH30 y Bak con un 9 y un 15 % de HMTA.

| TMA | | | DSC | |
|--------|---------|------------|------------------|--------|
| T (°C) | t (min) | Fuerza (N) | β (°C/min) | T (°C) |
| 140 | 30 | 0,05 | 10 | 30-250 |
| 150 | 30 | 0,05 | 10 | 30-250 |
| 160 | 30 | 0,05 | 10 | 30-250 |
| 170 | 30 | 0,05 | 10 | 30-250 |
| 180 | 30 | 0,05 | 10 | 30-250 |

3.2.2. Procedimiento operativo y técnicas analíticas

Para el estudio del curado se prepararon dos resinas ligno-fenólicas (con lignosulfonato tal cual y modificado) siguiendo el procedimiento descrito en el epígrafe 3.1. En el segundo caso, antes de formular el prepolímero es evidente que se ha de hidroxilar el lignosulfonato amónico de madera de confiera. A continuación, se sintetiza el prepolímero, que para poder curarse se mezcla con hexametilentetramina (HMTA) en las proporciones determinadas según el estudio realizado por TMA. Una vez mezclados la resina ya formulada y el agente de curado, se determinaron los parámetros del proceso de curado, a saber:

- Calor total del curado.
- Calores parciales en función de la temperatura.
- Grado de curado.
- Temperatura del pico exotérmico.
- Tiempo de gelificación.

Para ello se emplearon dos técnicas de análisis térmico: la calorimetría de barrido diferencial (DSC) y el análisis termomecánico (TMA).

3.2.2.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

El fundamento del DSC se basa en la medida de la diferencia de flujo de calor de un crisol vacío, llamado de referencia, y un crisol con la muestra objeto de estudio, como ya se adelantó. El calorímetro de barrido diferencial utilizado en esta investigación es el modelo DSC821^e de la marca METTLER TOLEDO. Con este equipo se determinaron los calores parciales, el calor total del curado y la conversión de curado de las seis resinas. El procesado de los termogramas para obtener los datos de tiempo, temperatura, calores de reacción parciales y calor total de las muestras se realizó mediante el programa informático STAR^e. La balanza utilizada para la pesada de las muestras también es de la marca METTLER TOLEDO, modelo AG245, cuya precisión es de 10^{-5} g.

El DSC se emplea para obtener los valores de temperatura y de calor de fusión asociados a distintas transiciones. El sistema debe estar calibrado para asegurar que los datos obtenidos sean fiables. Los tres parámetros necesarios para la calibración del equipo son el valor del “tau lag”, la temperatura y el flujo de calor (señal de DSC). Estos valores se pueden determinar con un único calibrado con indio y zinc. En la Figura 3.14 se muestra el termograma de dicho calibrado.

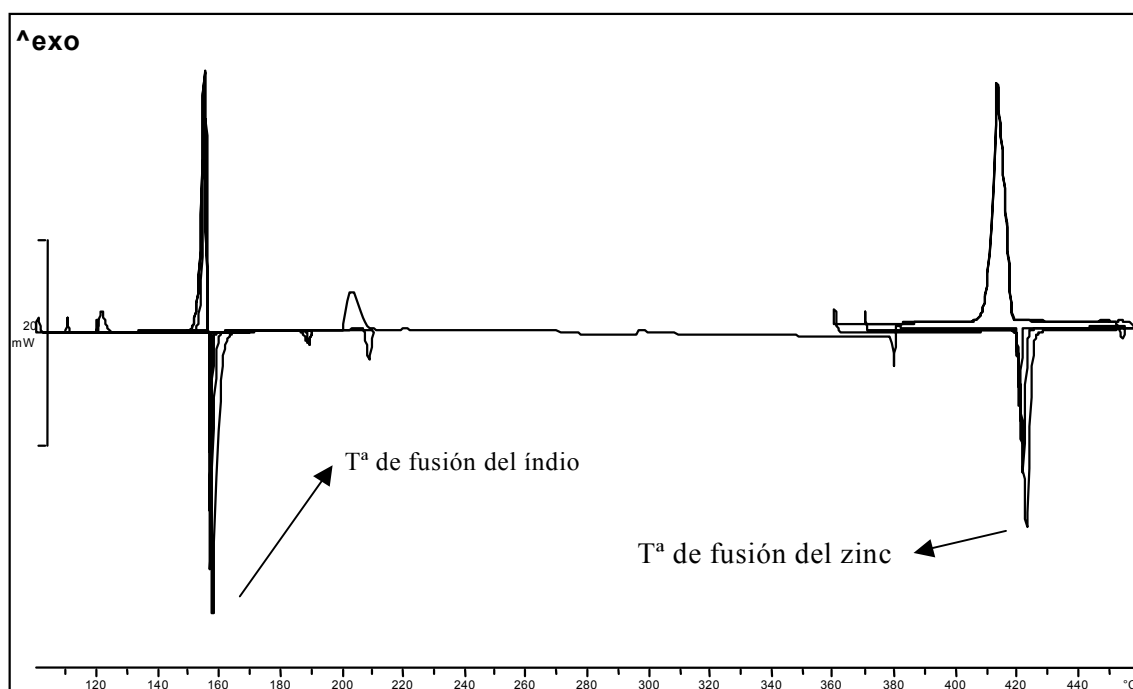


Figura 3.14 Calibrado del DSC con indio y zinc a unas velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20 °C/min.

- Calibración de “tau-lag”. Asegura la medida de una misma temperatura de fusión de la sustancia, independientemente de la velocidad de calentamiento empleada. La determinación de este valor se efectúa a partir de la medida de las temperaturas de fusión del indio y del zinc a las siguientes velocidades de calentamiento: 5, 10 y 20°C/min.

- Calibración de la temperatura. Se funden indio y zinc, sustancias patrón, y se comparan las temperaturas de fusión determinadas con sus valores teóricos. Con estos datos, el programa informático del equipo ya es capaz de autocalibrarse en todo el intervalo de operación a través de una función cuadrática dependiente de la temperatura.

- Calibración del flujo de calor. En este caso, al igual que en las calibraciones anteriores, se funden las dos sustancias patrón –indio y zinc– y se comparan sus calores de fusión experimentales con sus valores teóricos. Es imprescindible para esta calibración introducir el peso de la muestra con objeto de referir los calores de fusión a la unidad de masa.

Para el análisis de las muestras se pesan de 4 a 6 mg de muestra con una precisión de 10^{-5} g. Seguidamente, con el empleo de una prensa manual de la marca METTLER TOLEDO, modelo ME-00119410, se realiza el encapsulado o cierre del crisol de media presión. A continuación, se prepara otro crisol vacío para utilizarlo como referencia. Finalmente, ambos crisoles se introducen en el horno.

Las condiciones de operación empleadas para el estudio cinético del curado de las resinas ligno-novolacas y comercial por métodos dinámicos fueron:

- Crisol de media presión de 120 μ L.
- Intervalo de temperatura del barrido: 30-250 °C.
- Velocidad de calentamiento (β): 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 y 20 °C/min.
- Línea base: modalidad “spline”.

3.2.2.2. Análisis termomecánico (TMA)

Esta técnica se basa en el estudio de los cambios dimensionales que experimentan las muestras en función del tiempo, temperatura y fuerza a la que se someten dentro de una atmósfera controlada. El equipo empleado es el modelo TMA/SDTA840 de la marca METTLER TOLEDO. El procesado de datos se efectuó también mediante el programa STAR^e.

Para el óptimo funcionamiento del equipo éste se ha de calibrar del mismo modo que el DSC. En la Figura 3.15 se recoge el termograma del calibrado de la temperatura del horno.

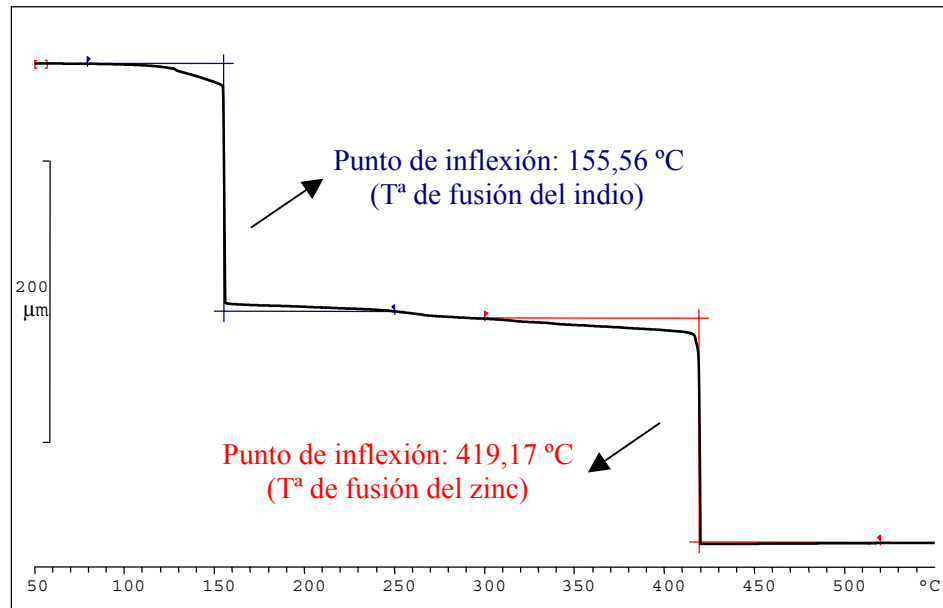


Figura 3.15. Calibrado de la temperatura del horno del TMA con indio y zinc.

- Calibrado de fuerza. Este tipo de calibración se debe realizar cada vez que se cambia de sonda o cuando se quieren efectuar medidas muy pequeñas de fuerza. La calibración de fuerza se lleva a cabo con una pesa de 51,0 g (precisión de $\pm 0,1$ g).
- Calibrado de longitud. La calibración de longitud se basa en la medida de diferentes piezas estándar. Dichas piezas tienen un espesor de 1, 1,7 y 2 mm, con una tolerancia de $\pm 0,0004$ mm.

Para llevar a cabo el análisis por TMA se deposita una cierta cantidad de muestra entre dos discos de sílice, los cuales a su vez se asientan sobre un soporte alineado con respecto a la sonda empleada (Figura 3.16). Previamente, se configura el equipo con las siguientes condiciones de operación:

- Crisol: discos de sílice de 5 mm de diámetro.
- Temperatura de los ensayos isoterms: 160 y 180 °C.
- Tiempo de calentamiento: 15 min.
- Sonda metálica de expansión.
- Fuerza ejercida por la sonda: 0,05 N.

- Inertización del horno: 50 mL N₂/min.
- Inertización del resto del equipo: 20 mL N₂/min.

Los ensayos previos para determinar la proporción óptima de agente de curado (HMTA) a añadir se realizaron mediante experimentos isoterms en las mismas condiciones anteriormente descritas, midiendo el tiempo que necesitan las resinas para que alcancen su punto de gelificación.

Una vez se gelifican por TMA las seis resinas estudiadas en diferentes condiciones de temperatura, se toman las muestras resultantes y se someten a un ensayo dinámico por DSC. A partir del calor residual determinado en cada caso y conociendo el calor total del curado de la muestra, que se determina también por DSC en un ensayo aparte en las mismas condiciones pero partiendo de la resina sin curar, se puede establecer por diferencia el grado de conversión alcanzado por el material para el tiempo de gelificación.

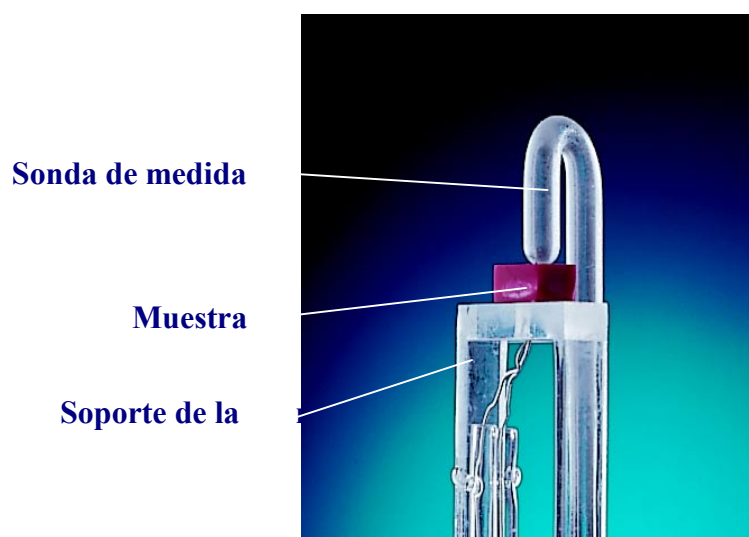


Figura 3.16. Esquema de la sonda de expansión utilizada en los ensayos de TMA.

3.2.3. Resultados experimentales

Los resultados de los ensayos para determinar la cantidad óptima de HMTA que se ha de añadir a la resina ligno-novolaca se muestran en las Figura 3.17. Se ensayaron las dos ligno-resinas con diferentes cantidades de HMTA (7-17 % en peso) y se establecieron los tiempos en los que se alcanza su gelificación, comparándolos con el tiempo que necesita la resina comercial cuando se cura con un 9 % en peso de HMTA, que es la de referencia. Se ensayaron dos temperaturas de curado en condiciones isotermas, 160 y 180 °C.

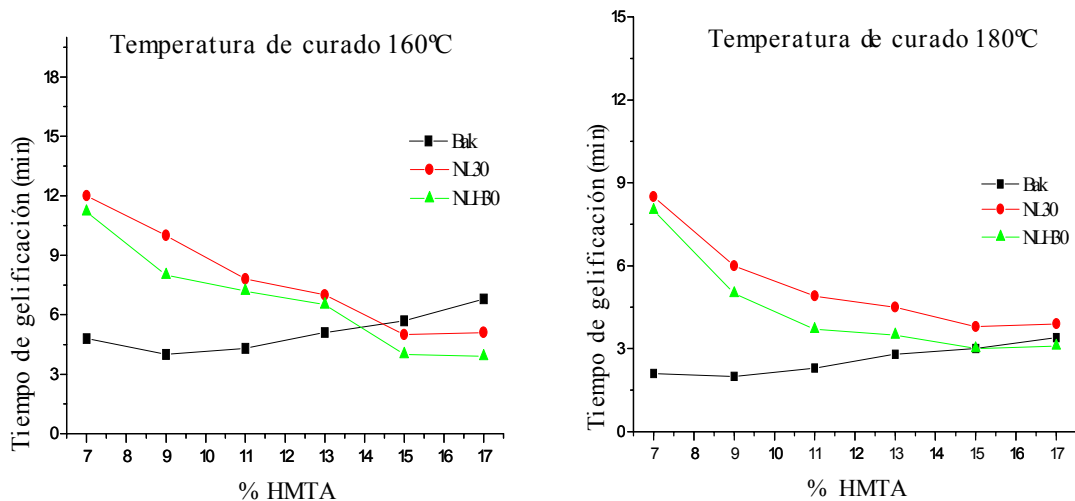


Figura 3.17. Variación de los tiempos de gelificación de las resinas ligno-novolacas en función de la cantidad de HMTA añadida a las mismas.

Como se aprecia en la Figura 3.17, al aumentar la cantidad de HMTA mezclada con la ligno-novolaca disminuye el tiempo que tarda en alcanzar su punto de gelificación. Por encima del 15 % de HMTA el tiempo de gelificación de las ligno-resinas permanece prácticamente constante y con un valor similar al de la resina comercial. Por el contrario, el tiempo de gelificación de la resina comercial aumenta con la cantidad de agente de curado añadida (Gardziella *et al.*, 2000). Al final se optó por dos porcentajes de HMTA, el 9 %, que es la dosis habitual en las resinas comerciales, y el 15 %, valor en el que confluyen los tiempos de gelificación de las tres resinas estudiadas. El intervalo 9-15 % de HMTA está en consonancia con los datos que se

pueden encontrar al respecto en la bibliografía (Chow y Steiner, 1979a y b; Keszler, 1995; Dos Santos, 1996; Dos Santos, 1999; Wolfrum y Ehrenstein, 1999).

En la Figura 3.18 se representan los termogramas de las resinas curadas a distintas velocidades de calentamiento. Todas las curvas están normalizadas con respecto a la masa de muestra pesada en cada ensayo.

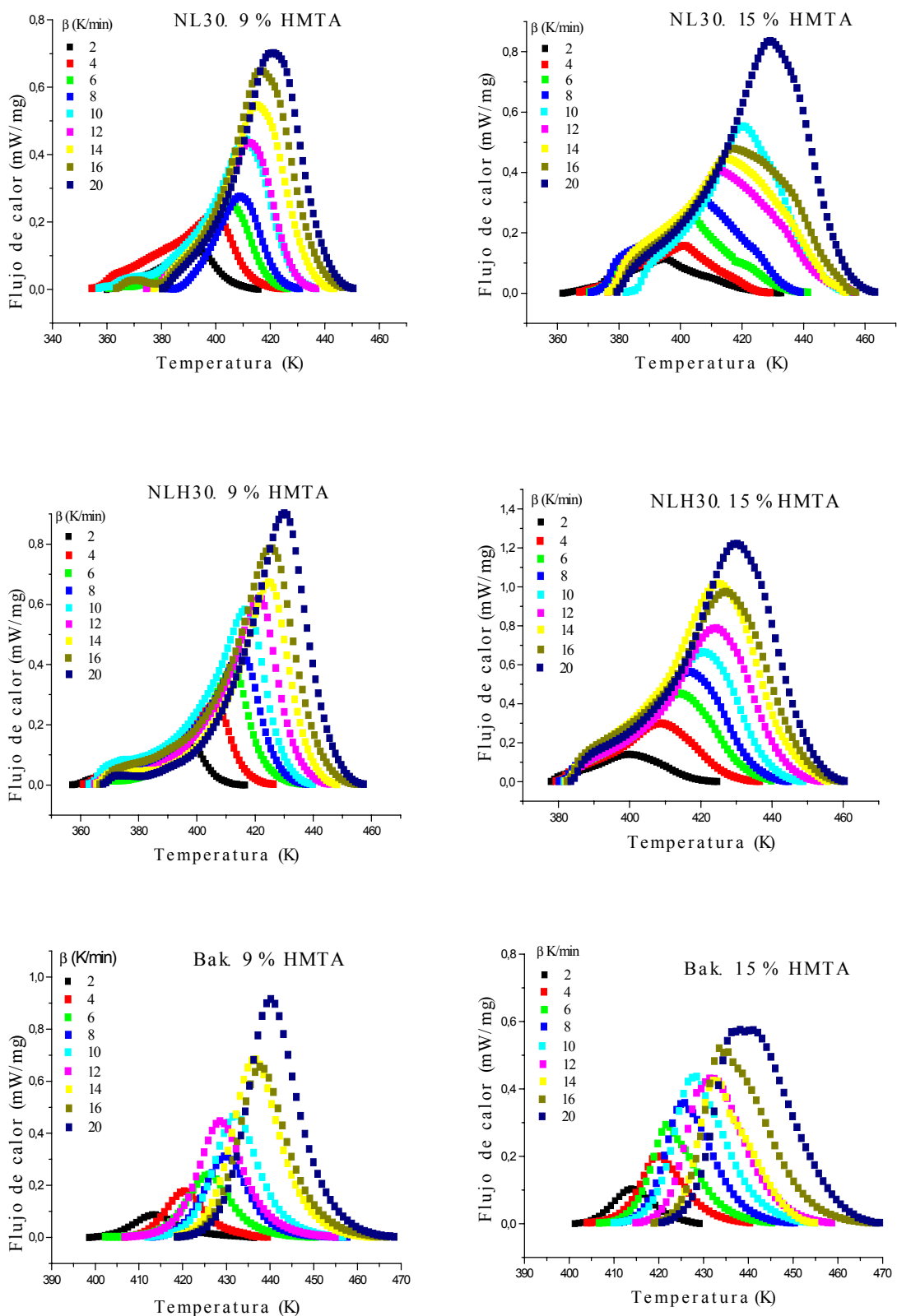


Figura 3.18. Termogramas por DSC del curado de las resinas ligno-novolacas y comerciales.

A partir de estos gráficos se pueden calcular los calores parciales y el calor total del curado de las resinas. Una vez se dispone de estos datos, el siguiente paso consiste en determinar el grado de curado en función de la temperatura mediante la ecuación

$$\alpha = \left(\frac{(\Delta H_p)_t}{\Delta H_0} \right). \text{ Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.19.}$$

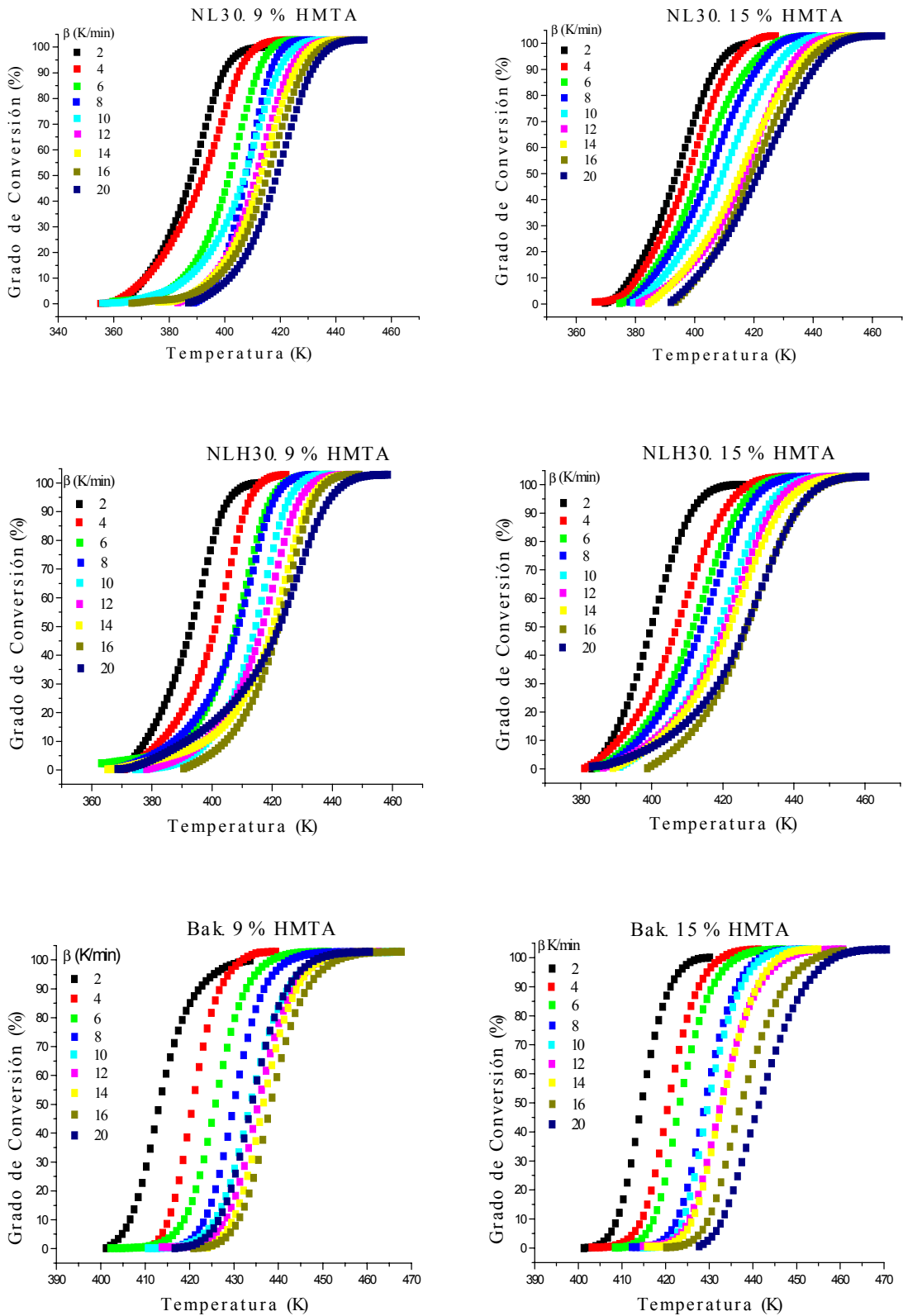


Figura 3.19. Grado de curado de las resinas ligno-novolacas y comerciales frente a la temperatura.

En la Figura 3.19 se observa que aunque las curvas tienen un aspecto similar, sus formas difieren, dependiendo del porcentaje de HMTA añadido a las resinas. Además, también se pueden apreciar diferencias entre las curvas de los dos tipos de resinas estudiadas, ligno-novolacas y novolacas comerciales.

En el apartado siguiente, se detallan los resultados obtenidos en el estudio del curado de resinas ligno-fenólicas y novolaca comercial aplicando diversos métodos dinámicos. Ya que se necesita aplicar el método de Flynn-Wall-Ozawa para transformar los datos dinámicos en isoterms con vistas a la elaboración del diagrama TTT de las diferentes resinas, se comprobó si estos datos isoterms se ajustan satisfactoriamente a alguna de las funciones $f(\alpha)$ que se recogen en la Tabla 2.13. Como en todos los casos los ajustes no fueron aceptables, se desechó esta vía para establecer la $f(\alpha)$ que mejor explica el mecanismo del proceso de curado. Al final, para conocer la $f(\alpha)$ que mejor describe el mecanismo de la reacción de curado se optó por aplicar las diferentes funciones (Tabla 2.13) al modelo dinámico de Coats-Redfern, cuyo desarrollo exige ineludiblemente el empleo de una $f(\alpha)$, al contrario que el resto de modelos.

Una vez se selecciona la $f(\alpha)$ más satisfactoria, ésta se sustituye en el modelo de isoconversión de Friedman con el fin de poder obtener, de la forma más sencilla, el factor pre-exponencial de la ecuación cinética del curado de las diferentes resinas, requisito necesario para verificar si se cumple el efecto de la compensación cinética, concepto que se aclarará más adelante.

3.2.3.1. Métodos dinámicos

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el cálculo de la cinética del curado de las resinas aplicando los modelos dinámicos (de velocidad de calentamiento constante). Se comienza por el modelo de Belichmeier, que es el más sencillo. Luego se exponen los resultados debidos a la aplicación de los modelos de Ozawa y Kissinger, que obtienen la energía de activación del curado sin necesidad de suponer un mecanismo para esta reacción, $f(\alpha)$. Por último, para conocer qué

mecanismo explica mejor los datos cinéticos del curado se emplea el modelo de Coats-Redfern.

a) *Método de Belichmeier*

El método de Belichmeier *et al.* (1998) sólo requiere conocer la temperatura a la cual se produce el 40 % de la velocidad máxima de reacción, tal y como se explicó en el epígrafe 2.4.3.2. En la Tabla 3.12 se muestran los valores de las energías de activación calculadas a partir de la ecuación [2.19]. Aunque se han ensayado nueve velocidades de calentamiento, sólo se indican las energías de activación obtenidas con una velocidad de calentamiento de 10 K/min, que es la rampa que se suele adoptar como referencia en el cálculo de la cinética por métodos dinámicos que únicamente precisan un experimento (Matuana *et al.*, 1993; Belichmeier *et al.*, 1998; Dos Santos, 1999; Park *et al.*, 1999; Bindu *et al.*, 2000; Kranjc *et al.*, 2000). La operación con más de una rampa de calefacción es obligada para aplicar otros métodos cinéticos a los datos experimentales, como luego se verá.

Tabla 3.12. Energías de activación del curado de resinas novolacas según el método de Belichmeier para una β de 10 K/min.

| Resina | % HMTA | Ea (kJ/mol) |
|--------|--------|-------------|
| NL30 | 9 | 102,9 |
| NL30 | 15 | 140,8 |
| NLH30 | 9 | 96,8 |
| NLH30 | 15 | 121,8 |
| Bak | 9 | 135,2 |
| Bak | 15 | 189,9 |

Como se puede apreciar en la Tabla 3.12, las energías de activación obtenidas difieren mucho en función de la resina objeto de curado. Los valores de las resinas comerciales son muy elevados con respecto a los correspondientes a las ligno-novolacas. En cambio, los resultados de las energías de activación de las ligno-novolacas son similares entre sí. Se observa que las energías de activación de las resinas curadas con un 15 % de HMTA son más altas que las obtenidas al curar con un 9 % de HMTA. Este hecho, que puede parecer contradictorio, ya que supone que la velocidad

de reacción disminuye conforme se aumenta la proporción de agente de curado, se explica debido a que cuanto mayor sea la dosis de HMTA, más entrecruzamiento se da durante el proceso, es decir, la reacción, en estas condiciones, transcurre con mayor dificultad (Gardziella *et al.*, 2000).

Aunque el método de Belichmeier es muy sencillo, sus resultados dependen de la forma de las curvas obtenidas a partir del DSC, con lo que éste está sujeto a los errores inherentes al ruido y a la línea base de los diferentes ensayos. Pero, a pesar de esto, este método, dentro de los que se pueden considerar sencillos, es el más adecuado para establecer, al menos, un orden de magnitud de la energía de activación del curado de las resinas ligno-novolacas.

b) Modelo de Ozawa

Como se ha visto, el modelo de Belichmeier sólo precisa un único ensayo para la obtención de la energía de activación del curado de las resinas. Sin embargo, para determinar las energías de activación del curado de las resinas a partir del modelo de Ozawa se ha de disponer forzosamente de tres o más termogramas por DSC a otras tantas velocidades de calentamiento, β (Ozawa, 1965 y 1970). En el presente estudio, cada resina ensayada ha sido sometida a nueve barridos con velocidades de calentamiento comprendidas entre 2 y 20 K/min. A partir de cada termograma (Figura 3.18) se determina la correspondiente temperatura de pico exotérmico (T_p). Una vez conocida esta temperatura, para establecer el valor de la energía de activación se aplica la expresión [2.35], que relaciona el $\log \beta$ con la inversa de T_p .

La Figura 3.20, en la que se representa el modelo de Ozawa para las resinas ligno-novolacas y comercial, permite determinar la energía de activación del curado de las mismas. En todos los casos, el coeficiente de correlación (R) es superior a 0,99, excepto en la resina comercial con un 15 % de HMTA, cuyo valor es ligeramente inferior.

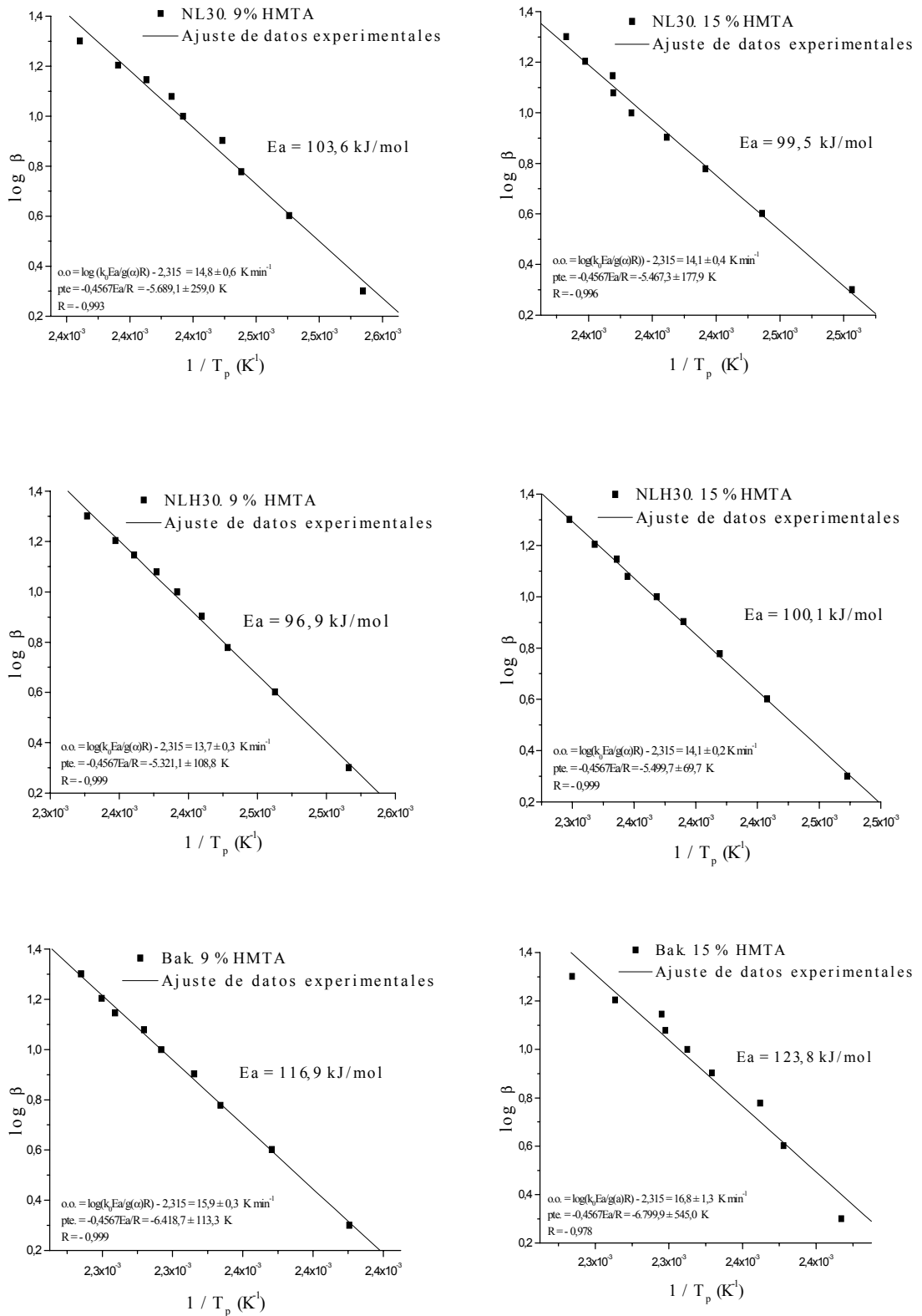


Figura 3.20. Determinación de la energía de activación del curado de las resinas ligno-novolacas y comerciales según el modelo de Ozawa.

Como se puede apreciar en la Figura 3.20, las energías de activación del curado de las resinas ligno-novolacas son ligeramente menores a las de las comerciales, lo que indica que las primeras son más reactivas, según este modelo cinético. Este hecho puede explicarse porque las resinas sustituidas tienen un mayor contenido de grupos funcionales, aportados por la lignina, que favorecen las reacciones de entrecruzamiento propias del proceso de curado. Por otro lado, la ligno-resina sin modificar y curada con HMTA al 9 % es menos reactiva que la modificada y curada con la misma cantidad de HMTA, comportamiento acorde con los tiempos de gelificación determinados. Las dos ligno-resinas curadas con HMTA al 15 % presentan el mismo valor de energía de activación (≈ 100 kJ/mol), intermedio entre el de la NL30 y el de la NLH30 con un 9 % de HMTA. Además, en todas las resinas, excepto la NL30, las energías de activación aumentan con la cantidad de agente de curado, lo que indica que una presencia mayor de HMTA no acelera el proceso de curado, sino todo lo contrario, como ya se apuntó en relación con la discusión de los resultados proporcionados por el método de Belichmeier.

c) *Modelo de Kissinger*

El modelo de Kissinger (1957) está igualmente basado en la utilización de múltiples velocidades de calentamiento y la temperatura del pico exotérmico de cada termograma. En este caso se relaciona la velocidad de calentamiento con la inversa de la temperatura del pico exotérmico a través de la expresión [2.38]. Al representar el $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$, se obtiene a partir de la pendiente de la recta la energía de activación del curado de las resinas, como se muestra en las Figura 3.21.

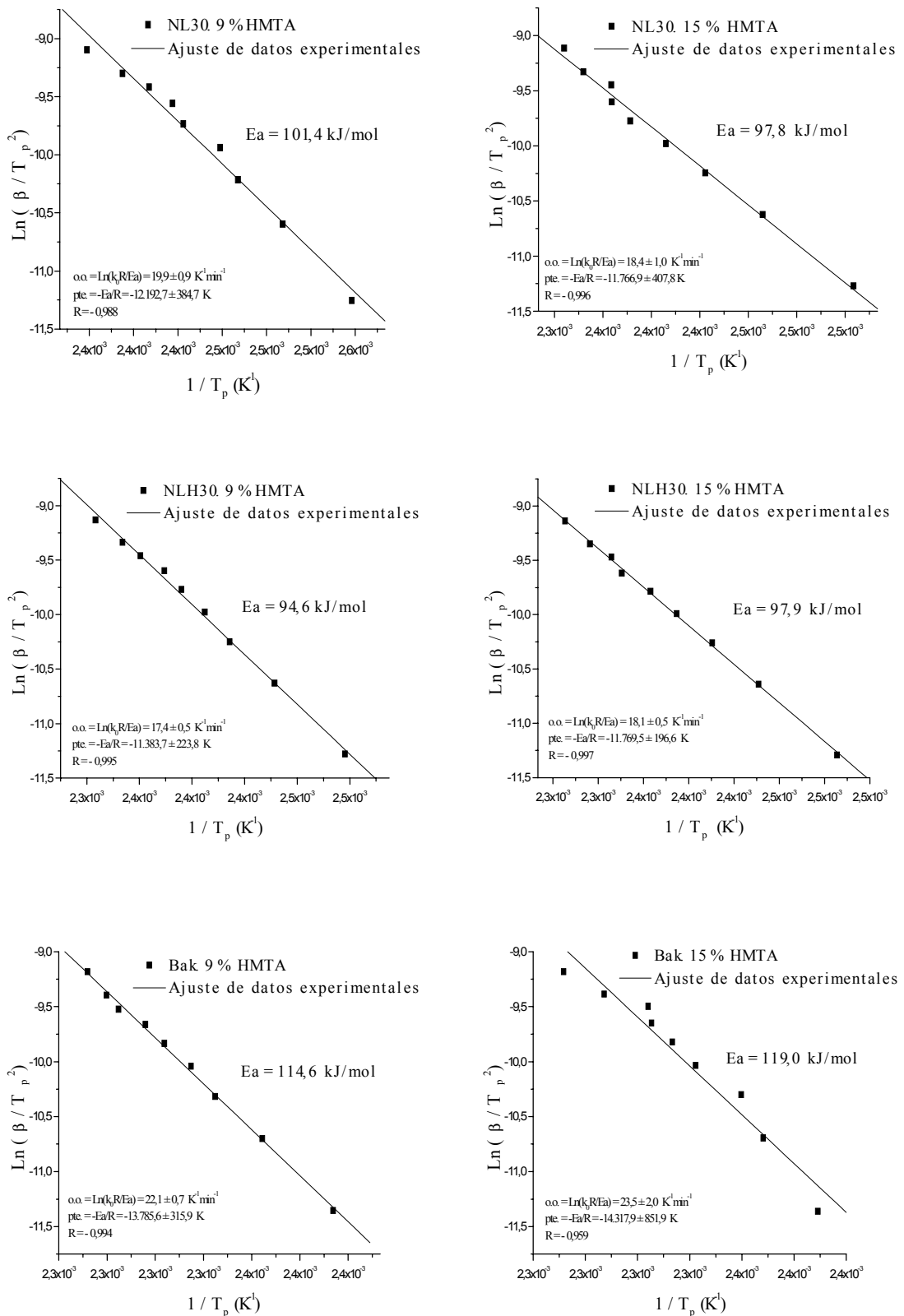


Figura 3.21. Determinación de la energía de activación del curado de las resinas ligno-novolacas y comerciales según el modelo de Kissinger.

De la Figura 3.21 se desprende que las energías de activación del curado de todas las resinas son menores que las obtenidas según el modelo de Ozawa, anteriormente aplicado. El ajuste de los datos al modelo es muy bueno excepto en los mismos casos ya señalados para el modelo de Ozawa. Asimismo, el curado de las resinas ligno-novolacas posee una energía de activación menor que el de las comerciales. Según este modelo, también se pone de manifiesto que las ligno-novolacas con lignina hidroximetilada y curadas con HMTA al 9 % son más reactivas que las que llevan la lignina incorporada directamente. Las resinas con lignina curadas con HMTA al 15 % presentan de nuevo una E_a intermedia en relación con la de las dos ligno-resinas curadas con HMTA al 9%. Además, como se ha señalado anteriormente, el aumento de la cantidad de agente de curado añadido no disminuye la energía de activación (a excepción de la resina NL30 con lignina incorporada sin modificación química previa), lo que viene a confirmar que el comportamiento que describen los modelos aplicados hasta el momento es muy parecido.

d) Modelo de Coats-Redfern

El modelo de Coats-Redfern (1964) es similar a los de Ozawa y Kissinger, con la salvedad de que en este caso para obtener la energía de activación del curado de las resinas se ha de emplear una función de la conversión $g(\alpha)$ que ajuste satisfactoriamente los datos experimentales al citado modelo, cuya ecuación es la [2.42]. Atendiendo a esta ecuación, si se representa el $\text{Ln}(g(\alpha)/T^2)$ frente a $1/T$, se puede obtener, a partir de la pendiente de la recta, la energía de activación de la reacción de curado de las diferentes resinas. Del valor de la ordenada en el origen se establece el factor pre-exponencial de la cinética del curado de las resinas.

Los datos de partida son los correspondientes a los alcanzados en los experimentos con una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min, valor que se emplea como referencia para comparar los resultados con los parámetros cinéticos obtenidos por otros autores (Chow y Steiner, 1979b; Matuana *et al.*, 1993; Galy *et al.*, 1996; Dos Santos, 1999; Park *et al.*, 1999; Bindu *et al.*, 2000; Kranjc *et al.*, 2000; Opfermann, 2000; Fraga, 2001; Marcilla *et al.*, 2001). En la Tabla 3.13, relativa a la aplicación del modelo de Coats-Redfern al curado de las resinas estudiadas, se muestran las energías de activación y los factores pre-exponenciales obtenidos según las

funciones de la conversión que se recogen en la Tabla 2.11, así como el coeficiente de correlación de los respectivos ajustes.

Tabla 3.13. Valores de la energía de activación y del factor pre-exponencial de la reacción de curado de resinas ligno-novolacas y comercial según el método de Coats-Redfern para los diferentes mecanismos de conversión $g(\alpha)$.

| $g(\alpha)$ | Parámetro | RESINA | | | | | |
|-------------|----------------------------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
| | | Bak | | NL30 | | NLH30 | |
| | | HMTA (%) | | HMTA (%) | | HMTA (%) | |
| | | 9 | 15 | 9 | 15 | 9 | 15 |
| A_2 | Ea (kJ/mol) | 133,6 | 130,2 | 91,8 | 54,4 | 58,9 | 71,9 |
| | k_0 (min ⁻¹) | 6,9E+15 | 2,2E+15 | 2,2E+11 | 2,5E+6 | 1,1E+7 | 3,7E+8 |
| | R | 0,936 | 0,900 | 0,981 | 0,962 | 0,959 | 0,900 |
| A_3 | Ea | 96,7 | 84,4 | 58,9 | 34,0 | 37,0 | 45,6 |
| | k_0 | 1,0E+10 | 6,7E+9 | 1,1E+7 | 4,3E+3 | 1,2E+5 | 1,3E+5 |
| | R | 0,952 | 0,888 | 0,980 | 0,957 | 0,954 | 0,922 |
| A_4 | Ea | 63,2 | 61,5 | 42,5 | 23,8 | 26,1 | 32,5 |
| | k_0 | 1,3E+7 | 8,9E+6 | 6,5E+4 | 1,6E+2 | 3,6E+2 | 2,3E+3 |
| | R | 0,929 | 0,882 | 0,978 | 0,950 | 0,948 | 0,914 |
| R_1 | Ea | 168,1 | 166,1 | 125,3 | 77,3 | 85,5 | 106,7 |
| | k_0 | 4,3E+19 | 3,1E+19 | 2,0E+15 | 1,3E+9 | 1,6E+10 | 4,9E+12 |
| | R | 0,812 | 0,752 | 0,905 | 0,966 | 0,894 | 0,839 |
| R_2 | Ea | 202,0 | 198,7 | 147,5 | 92,0 | 99,6 | 122,8 |
| | k_0 | 4,0E+23 | 2,1E+23 | 1,1E+18 | 7,0E+10 | 7,9E+11 | 3,8E+14 |
| | R | 0,864 | 0,812 | 0,941 | 0,926 | 0,963 | 0,883 |
| R_3 | Ea | 219,2 | 215,2 | 158,4 | 98,5 | 106,2 | 130,3 |
| | k_0 | 3,8E+25 | 1,7E+25 | 2,0E+19 | 3,8E+11 | 4,4E+12 | 2,6E+15 |
| | R | 0,887 | 0,838 | 0,956 | 0,941 | 0,943 | 0,928 |
| D_1 | Ea | 343,54 | 333,4 | 257,3 | 161,5 | 177,7 | 220,4 |
| | k_0 | 2,67E+40 | 1,4E+40 | 7,1E+31 | 4,5E+19 | 6,6E+21 | 4,8E+26 |
| | R | 0,818 | 0,759 | 0,909 | 0,890 | 0,901 | 0,847 |
| D_2 | Ea | 392,5 | 387,2 | 287,6 | 177,8 | 195,6 | 237,9 |
| | k_0 | 1,6E+46 | 6,6E+45 | 4,0E+35 | 3,9E+21 | 9,6E+23 | 5,6E+28 |
| | R | 0,849 | 0,794 | 0,931 | 0,913 | 0,921 | 0,870 |
| D_3 | Ea | 445,7 | 437,6 | 323,5 | 203,8 | 219,2 | 267,5 |
| | k_0 | 1,6E+52 | 3,1E+51 | 5,6E+39 | 3,1E+24 | 3,8E+26 | 1,1E+32 |
| | R | 0,890 | 0,842 | 0,958 | 0,944 | 0,946 | 0,905 |

| | | | | | | | |
|----------------------|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| D₄ | Ea | 398,5 | 392,3 | 293,8 | 185,8 | 201,0 | 246,9 |
| | k₀ | 2,1E+46 | 6,8E+45 | 6,2E+35 | 1,1E+22 | 1,2E+24 | 2,0E+29 |
| | R | 0,858 | 0,806 | 0,938 | 0,924 | 0,929 | 0,882 |
| F₁ | Ea | 274,5 | 267,6 | 190,3 | 115,5 | 124,5 | 150,7 |
| | k₀ | 1,0E+33 | 1,8E+32 | 1,2E+24 | 2,5E+14 | 4,5E+15 | 4,3E+18 |
| | R | 0,939 | 0,898 | 0,982 | 0,882 | 0,930 | 0,934 |
| F₂ | Ea | 358,4 | 333,5 | 209,4 | 113,9 | 119,3 | 141,7 |
| | k₀ | 2,2E+44 | 2,9E+41 | 5,1E+27 | 1,3E+15 | 1,2E+16 | 4,3E+18 |
| | R | 0,892 | 0,898 | 0,806 | 0,766 | 0,743 | 0,779 |
| F₃ | Ea | 724,1 | 674,2 | 425,6 | 234,8 | 245,2 | 290,3 |
| | k₀ | 3,1E+89 | 6,1E+83 | 2,7E+56 | 3,3E+31 | 2,4E+33 | 2,8E+38 |
| | R | 0,894 | 0,893 | 0,810 | 0,776 | 0,752 | 0,786 |

Del análisis de la Tabla 3.13 se desprende que los valores del ajuste en general son bajos para todas las $g(\alpha)$ ensayadas. Esto se explica debido a que se han ajustado todos los datos de conversión al modelo, sin excluir ninguno (Fraga, 2001). El hecho de no excluir ningún dato permite discernir cuál es el mecanismo de reacción que mejor describe el curado de cada resina; de lo contrario, los ajustes serían mucho mejores pero no reflejarían la complejidad de la reacción de curado de las novolacas. En general, las funciones de conversión basadas en los modelos de difusión unidimensional (D_1), bidimensional (D_2), ecuación de Jander (D_3), ecuación de Ginsting-Brounshtin (D_4), nucleación con dos núcleos en cada partícula (F_2) y con tres núcleos en cada partícula (F_3) son los que peor explican la cinética del curado de las seis resinas ensayadas. Además, las resinas comerciales desarrollan un curado cuya cinética se ajusta mejor a los modelos de movimiento unidimensional (R_1), de contracción del área (R_2) y del volumen (R_3) que la de las resinas ligno-novolacas.

Las funciones de conversión, a pesar de los bajos ajustes, explican mejor el curado de las resinas comerciales que el de las ligno-novolacas. Dependiendo de la resina, la cinética de su curado se ajusta mejor a un mecanismo u otro, lo que evidencia las diferencias entre las mismas. Así, para la resina comercial curada con un 9 % de HMTA, la función que mejor describe su cinética de curado es la de nucleación y crecimiento bidimensional (A_3). En la resina comercial con un 15 % de HMTA el mecanismo más apropiado al respecto es el de nucleación y crecimiento (A_2). En la misma tabla se puede observar que el mecanismo de curado más indicado para la resina

ligno-novolaca NL30 con un 9 % de HMTA es el de nucleación y crecimiento (A_2). En cambio, el curado de la misma resina ligno-novolaca pero con un 15 % de HMTA se explica mejor a través del mecanismo de movimiento unidimensional (R_1). En las dos resinas con lignina hidroximetilada (NLH30) curadas con un 9 % es el mecanismo de contracción del área (R_2) el que mejor describe su cinética. La cinética del curado de la ligno-novolaca NLH30 con un 15 % de HMTA se adapta mejor al modelo de contracción del volumen (R_3). Además, se observa que el mecanismo de nucleación y crecimiento tridimensional (A_4), aun dando lugar a un buen ajuste de los datos, los valores de energía de activación que arroja son inferiores a los resultantes de la aplicación de los otros modelos cinéticos mostrados con anterioridad. En la Tabla 3.14 se recogen las energías de activación obtenidas según los mecanismos $g(\alpha)$ ensayados que mejor describen el proceso.

Tabla 3.14. Extracto de los datos de la Tabla 3.13 que se consideran más apropiados para describir el curado de las resinas ensayadas.

| Parámetro | RESINA | | | | | |
|----------------------------|----------|--------|----------|---------|----------|---------|
| | NL30 | | NLH30 | | Bak | |
| | HMTA (%) | | HMTA (%) | | HMTA (%) | |
| | 9 | 15 | 9 | 15 | 9 | 15 |
| $g(\alpha)$ | A_2 | R_1 | R_2 | R_3 | A_3 | A_2 |
| Ea (kJ/mol) | 91,8 | 77,3 | 99,6 | 130,3 | 96,7 | 130,2 |
| k_0 (min ⁻¹) | 2,2E+11 | 1,3E+9 | 7,9E+11 | 2,6E+15 | 1,0E+10 | 2,2E+15 |
| R | 0,981 | 0,966 | 0,963 | 0,928 | 0,952 | 0,900 |

El análisis de la Tabla 3.14 denota que las energías de activación siguen la misma tendencia que la observada en los modelos de Ozawa y Kissinger. La resina comercial con mayor cantidad de HMTA es la que presenta una energía de activación en su curado más elevada. Sin embargo, la resina que cura con menor energía de activación no es la NLH30 con el 9 % de HMTA, sino la NL30 con el 15 % de HMTA, como ocurre con los modelos anteriormente aplicados. Además, se observan las mismas tendencias, es decir, un aumento de la cantidad de agente de curado proporciona una mayor energía de activación de la cinética del curado de todas las resinas, excepto en el caso de la NL30. Es decir, sólo en esta resina un aumento de la cantidad de agente de curado parece

favorecer la cinética de la reacción de entrecruzamiento que se da durante el proceso. Los errores estándar del ajuste de los datos a este modelo se presentan en la Tabla I.1 del Anexo I.

3.2.3.2. Comprobación del principio de isoconversión

Otra alternativa para el estudio de la cinética del curado de las resinas es el empleo de métodos de isoconversión. Dichos métodos se basan en el hecho de que, independientemente de la temperatura de curado aplicada, el grado de conversión que alcanza la resina en el momento en el que gelifica (punto o tiempo de gelificación) es constante.

Estos métodos se han aplicado al curado de diversas resinas termoestables (Vyazovkin y Lesnikovich, 1992; Sbirrazzuoli *et al.*, 1997; Vyazovkin y Wight, 1999; Pielichowski *et al.*, 2000; Zvetkov, 2001; Salla *et al.*, 2002; Sbirrazzuoli y Vyazovkin, 2002; Vyazovkin, 2002; Starink, 2003), e incluso a resinas fenólicas tipo resol (Alonso, 2002), pero no se han llegado a emplear con resinas novolacas o ligno-novolacas. En este trabajo se pretende verificar si el curado de estas resinas puede ser estudiado por métodos cinéticos de isoconversión. Para ello, se ha de comprobar experimentalmente si las resinas cumplen la premisa de que gelifican durante su reacción de curado con el mismo grado de conversión, independientemente de la temperatura del proceso. Se comienza por determinar el tiempo de gelificación por TMA a diferentes temperaturas de curado, tal y como operaron Ramis y Salla (1997) con ciertas resinas epoxi. El calor residual, que varía con el tiempo de gelificación (determinado por TMA), así como el calor total del curado de las resinas, se establecieron por DSC. De este modo, ya se puede conocer el grado de conversión de las resinas, cociente entre el calor residual y el total del proceso.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que, aunque el tiempo en el que las resinas alcanzan la gelificación varía con la temperatura, tal y como se indicó al principio de este epígrafe, el grado de curado en el momento de la gelificación (α_{gel}) es independiente de la temperatura de curado (Figura 3.22). Es decir, se cumple el

principio de isoconversión: el grado de conversión que alcanzan las resinas en el momento de su gelificación es constante e independiente de la temperatura de operación.

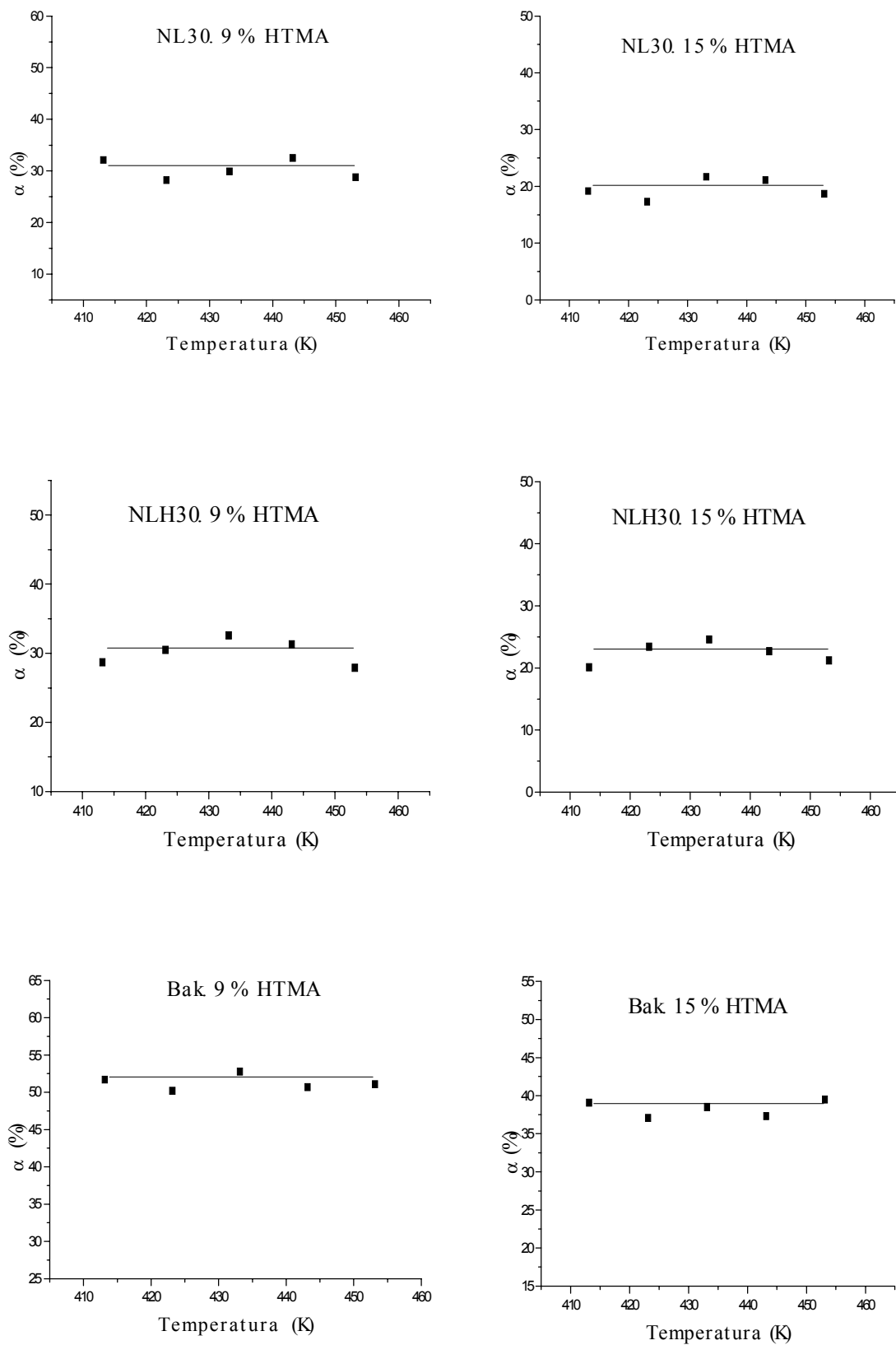


Figura 3.22. Grado de curado alcanzado por las resinas ligno-novolacas y novolacas en el momento de su gelificación frente a la temperatura.

Como se puede apreciar en la Figura 3.22, las conversiones en las que se alcanza la gelificación de las resinas son inferiores en el curado de las ligno-novolacas. Como quiera que la gelificación se define como el instante en el que la red tridimensional que forma el polímero termoestable diverge hacia el infinito, en las ligno-novolacas, al tener una distribución de pesos moleculares superior a las comerciales (Keslerek, 1995; Dos Santos, 1996), este momento ocurre a una conversión inferior. Además, se aprecia que las conversiones en las que se produce la gelificación para las resinas curadas con un 15% de HMTA es inferior a las obtenidas al curar aquellas con un 9 % de HMTA. Al aumentar la proporción de HMTA en la mezcla a curar se favorece el entrecruzamiento de las cadenas del polímero, por lo que las conversiones que alcanzan en este último momento en el que gelifica son menores (Gardziella *et al.*, 2000).

3.2.3.3. Modelos de isoconversión

Para la determinación de los parámetros cinéticos del curado de las resinas ligno-novolaca y comercial se proponen tres modelos basados en el principio de isoconversión. El primero de ellos, conocido como modelo de Flynn-Wall-Ozawa, relaciona la velocidad de calentamiento con la temperatura en función del grado de curado de las resinas. Este modelo es similar al de Kissinger-Akahira-Sunose, que también relaciona la velocidad de calentamiento con la temperatura para cada grado de conversión de la resina. En el caso del modelo de Friedman se relaciona la velocidad de reacción con la temperatura para un grado de curado dado. En estos tres modelos, basados en la isoconversión, se describe la dependencia de la energía de activación del proceso con el grado de curado de la resina.

a) Modelo de Flynn-Wall-Ozawa

En el método de isoconversión de Flynn-Wall-Ozawa, para cada grado de conversión, se correlaciona el logaritmo de la velocidad de calentamiento con la inversa de la temperatura para cada grado de conversión (ecuación [2.46]). Así pues, la aplicación del método pasa por conocer las temperaturas que proporciona un grado de curado dado (T_α) para cada velocidad de calentamiento ensayada.

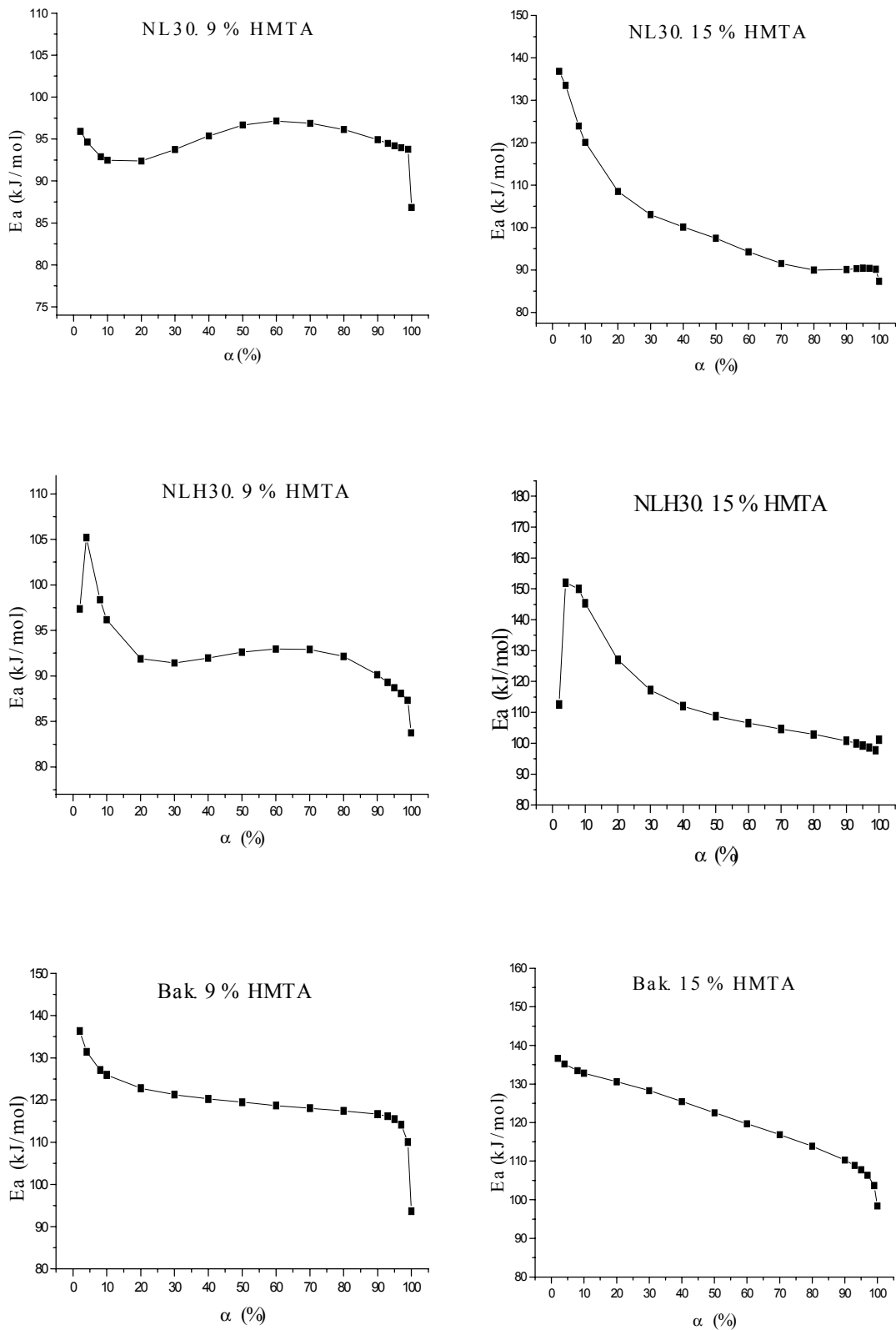


Figura 3.23. Evolución de la energía de activación con el grado de curado de las resinas ligno-novolacas y novolacas según el modelo de isoconversión de Flynn-Wall-Ozawa.

La evolución de la energía de activación con el grado de curado es similar en las dos ligno-resinas estudiadas (Figura 3.23), mientras que la comercial ofrece un comportamiento diferente. El hecho de que el curado de todas las resinas presenten a conversiones bajas una elevada energía de activación se debe a la formación de los intermedios de la reacción (benzoxacinas y bencilaminas). Una vez superada esa reacción intermedia, la energía necesaria será menor para conseguir el entrecruzamiento tridimensional. Además, esta reacción de curado, al tratarse de resinas que parten del estado sólido, necesita una energía adicional, al contrario que las resinas resoles, que al ser líquidas sus cadenas ya poseen una mayor movilidad (Alonso *et al.*, 2004). A elevadas conversiones, la energía de activación del curado disminuye más claramente en las resinas comerciales y en las ligno-resinas con menor contenido de HMTA, lo que parece indicar que estos modelos detectan que la reacción pasa a estar controlada por la etapa de difusión.

Si se compara el comportamiento de las dos ligno-resinas en función de sus contenidos de HMTA, se deduce que el agente de curado favorece la reacción, pues en las ligno-novolacas con HMTA al 15 % la energía de activación va disminuyendo conforme aumenta el grado de conversión. Esto no se aprecia en el caso de las ligno-resinas con HMTA al 9 %, en donde incluso se produce un incremento de la energía de activación que requiere el proceso (entre el 30 y el 60 % de su conversión), fenómeno todavía más acusado en la resina con lignina sin modificar. Esto parece indicar que cuesta más iniciar el proceso de curado con las resinas de menor contenido en HMTA. Respecto a la resina comercial, la proporción de agente de curado no parece influir sobre este aspecto.

En cuanto a los valores de energía de activación obtenidos, se aprecia que son mayores al inicio de la reacción en las ligno-resinas con mayor cantidad de agente de curado. Pero este hecho, que en principio se podría plantear como que se parte de unas resinas menos reactivas, deja de tener importancia si el grado de conversión se sitúa entre el 40 y el 50 %, donde el valor de la energía de activación del curado se iguala en los dos materiales. Las resinas comerciales no presentan este comportamiento, pues los valores de energía de activación del curado de ambas muestras son prácticamente iguales desde el inicio de la reacción. Además, se puede observar que las ligno-resinas

curadas con un 15 % de HMTA presentan un intervalo de valores de energías de activación similar al de las resinas comerciales pero más amplio que el de las curadas con el 9 % de HMTA.

b) *Modelo de Kissinger-Akahira-Sunose*

El modelo de Kissinger-Akahira-Sunose es muy parecido al de Flynn-Wall-Ozawa: su aplicación, que se basa en la ecuación [2.48], requiere conocer las temperaturas por barrido y grado de conversión.

Al igual que en el modelo anterior, en la Figura 3.24 se ha representado la dependencia de la energía de activación del curado de las resinas frente a su grado de conversión. Los resultados coinciden en algunos aspectos con los obtenidos a partir de la aplicación del modelo de Flynn-Wall-Ozawa. Así, se aprecia que la energía de activación de las ligno-resinas con mayor contenido de HMTA es siempre superior a la de la resina curada con menor cantidad de este agente. Sin embargo, en el caso de las resinas comerciales ese hecho no se aprecia. Además, las ligno-novolacas con menores contenidos de HMTA presentan energías de activación inferiores a las de las comerciales, lo que concuerda también con los resultados obtenidos aplicando el método de Flynn-Wall-Ozawa.

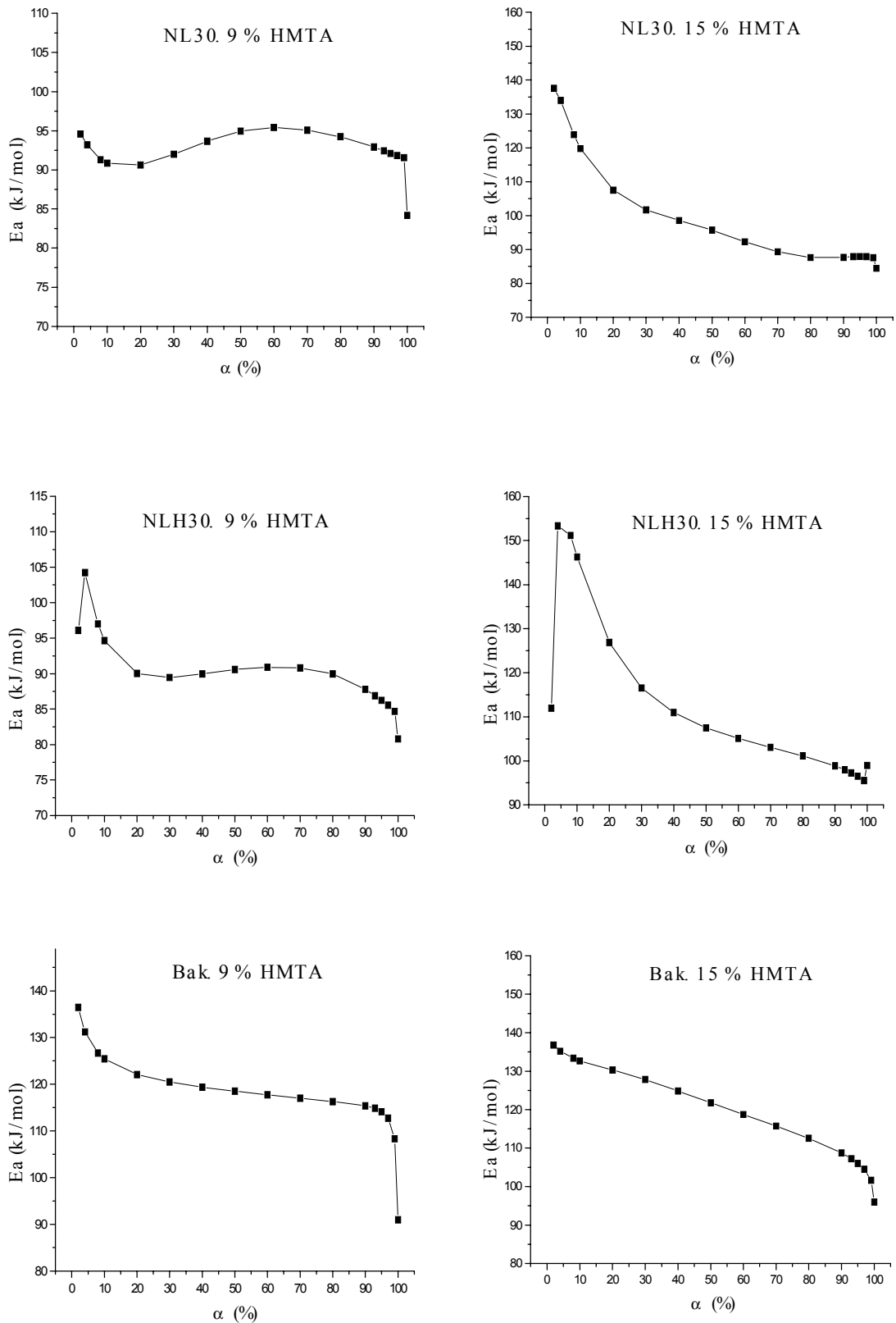


Figura 3.24. Energía de activación de las resinas ligno-novolacas y comerciales frente al grado de curado según el modelo de isoconversión de Kissinger-Akahira-Sunose.

c) *Modelo de Friedman*

Una vez que se dispone de las velocidades de reacción en función de las temperaturas para un mismo grado de curado se puede emplear el método de Friedman mediante la aplicación de la ecuación [2.49].

Las energías de activación del curado de las resinas al 15 % de HMTA son similares a las alcanzadas mediante los modelos anteriormente comentados. En las resinas con menor cantidad de HMTA, las energías de activación aumentan desde el inicio de la reacción (Figura 3.25), hecho que no se da en los resultados obtenidos a partir de la aplicación de los dos modelos anteriores.

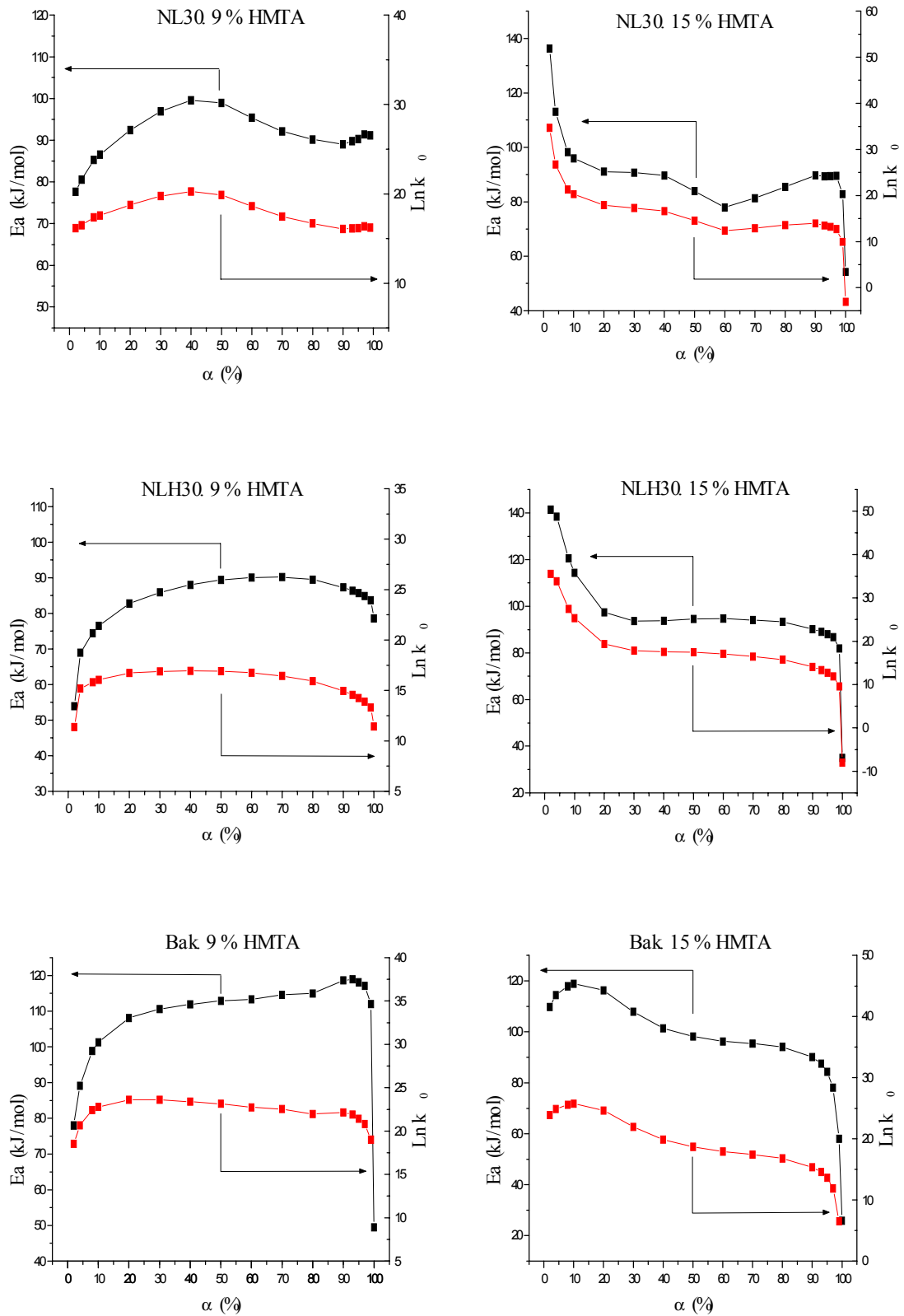


Figura 3.25. Parámetros cinéticos frente al grado de curado de las resinas ligno-novolacas y comerciales según el modelo de isoconversión de Friedman.

En las Figuras 3.25 se observa que los dos parámetros cinéticos obtenidos (E_a y $\ln k_0$) en el curado de las resinas estudiadas responden a la misma tendencia, independientemente de la cantidad de HMTA ensayada. La similitud encontrada se debe a que existe una relación lineal entre $\ln k_0$ y E_a , representada por la siguiente ecuación:

$$\ln k_0 = a \cdot E_a + b \quad [5.1]$$

donde a y b son constantes. Tal relación se conoce como “efecto de compensación cinética”, fenómeno observado durante el curado catalítico de sistemas epoxi-anhídrido con diferentes grados de conversión o en presencia de reactivos que actúan como diluyentes (Peng y Riedl, 1994; Monserrat *et al.*, 1995b; Monserrat *et al.*, 1996; Serra *et al.*, 1998a; Rosu *et al.*, 2002) y también en resinas fenólicas tipo resol (Alonso, 2002). Se denomina “efecto de compensación” debido a que si se produce una disminución de la velocidad de reacción como consecuencia de un incremento de su energía de activación, dicha circunstancia se contrarresta mediante un aumento del logaritmo neperiano del factor pre-exponencial (Vyazovkin y Linert, 1995; Vyazovkin y Wight, 1999; Pielichowski *et al.*, 2000; Kessler y White, 2002; Salla *et al.*, 2002; Ramis *et al.*, 2003).

3.2.4. Discusión de resultados

Es necesario aclarar, pues puede conducir a error, que el hecho de que una resina necesite menos tiempo a igual temperatura de curado para alcanzar el punto de gelificación no implica que su grado de conversión en ese instante sea mayor. Esto se puede comprobar con la resina comercial curada con el 15 % de HMTA, que a 160 °C tarda más tiempo en gelificarse que las resinas ligno-novolacas, teniendo más grado de conversión en ese momento. Tampoco el hecho de que la conversión alcanzada sea mayor en la gelificación no implica que la energía de activación del proceso sea menor. Como sostiene el efecto de compensación cinética, la energía de activación es directamente proporcional al factor pre-exponencial. En cualquier caso, para establecer la cinética del proceso se precisa conocer, además de la energía de activación del mismo, su factor pre-exponencial.

De los modelos de isoconversión ensayados sólo en el caso del de Friedman se ha calculado el valor del factor preexponencial, empleando las funciones de conversión $g(\alpha)$ que mejor se ajustan al modelo de Coats-Redfern (Tabla 3.14). Se trata de comprobar si se cumple el efecto de la compensación cinética. Por tanto, en el resto de modelos ya no se ha recurrido a sustituir una función de la conversión para ver si se cumple la teoría de la compensación cinética. Con el de Friedman, al ser el modelo más sencillo, ya es suficiente para verificar este extremo. Los modelos de Flynn-Wall-Ozawa y Kissinger-Akahira-Sunose, además de proporcionar directamente la energía de activación del curado de las resinas, muestran un comportamiento similar, ya que en ambos casos se parte del mismo valor de la temperatura de pico exotérmico determinada por DSC (Figura 3.18).

Por lo tanto, de los tres modelos estudiados de isoconversión el de Friedman es el que presenta un comportamiento diferente. Es el único que se basa en la velocidad de reacción y no en la velocidad de calentamiento, más sensible al ruido del equipo (Opfermann y Kaiserber, 1992).

Aunque en el presente trabajo no se ha medido el pH de la mezcla novolaca/HMTA, su valor es importante. Las novolacas son moderadamente ácidas mientras que la HMTA es básica. El empleo de bajos contenidos de hexametilentetramina da lugar a un pH menor, que favorece la alta reactividad del sistema hacia la formación de los intermedios iniciales de la reacción de curado de las resinas, lo que implica una energía de activación menor. Esto se cumple con todas las ligno-resinas, excepto con la resina NL30, cuyo descenso de pH no debe ser muy acusado. El hecho de que la cinética del curado de una ligno-resina tenga una menor energía de activación puede ser debido a la presencia de iones NH_4^+ , aportados por el lignosulfonato amónico, que favorecerían la reacción al actuar como intermedios de reacción (Gardziella *et al.*, 2000).

Los valores de energía de activación obtenidos en el presente trabajo son inferiores a los calculados por otros autores. Así, en el curado de novolacas parcialmente sustituidas con lignina Kraft, según el modelo de Borchardt y Daniels, da lugar a una energía de activación de 200 kJ/mol (Dos Santos, 1999). Estos valores tan

elevados se explican porque el modelo empleado tiende a sobreestimar la energía de activación y su finalidad primordial es la de dar un orden de magnitud de este parámetro. Este modelo tampoco es adecuado cuando la función $f(\alpha)$ no es de primer orden, como es el caso del curado de las resinas estudiadas (Duswalt, 1974). Con el mismo modelo, pero con resinas novolacas en las que los lignosulfonatos son incorporados durante el transcurso de la reacción de curado y no al principio de la síntesis como en el presente trabajo, se obtienen energías de activación del mismo orden que las aquí reflejadas (126 kJ/mol), pero inferiores a las alcanzadas en el curado de las comerciales (Matuana *et al.*, 1993). Ello parece confirmar que los lignosulfonatos reducen la energía de activación del curado de la resina, al ser ésta más reactiva. La comparación entre el trabajo bibliográfico y el caso objeto de estudio no puede ser directa. En la primera situación el lignosulfonato actúa más como relleno que como reactivo, papel éste último que sí es predominante en la presente experimentación.

Las energías de activación de la reacción de curado de polímeros termoestables, en general, son ligeramente inferiores a las de las novolacas y ligno-novolacas; dependiendo de la aplicación final de las resinas estos valores pueden variar. Así, para la industria de tableros, su valor oscila entre 80 y 90 kJ/mol (Krajnc *et al.*, 2000; Alonso *et al.*, 2004). En las resoles aceleradas por carbonatos dirigidas a la elaboración de composites su valor es de 80 kJ/mol (Park *et al.*, 1999) y en las matrices reforzadas con fibras de vidrio su valor se encuentra en torno a los 150 kJ/mol (Kenny *et al.*, 1995). Finalmente, los valores encontrados para las energías de activación del curado de resinas fenólicas con benzoxacina como precursor del proceso son de unos 110 kJ/mol (Ishida y Rodríguez, 1995).

Cuando se procede a mezclar resinas fenólicas novolacas con resinas epoxi se obtienen energías de activación del orden de 100 kJ/mol (Gualpa *et al.*, 1998). Salvo contadas excepciones, como la que se acaba de exponer, los polímeros termoestables suelen tener unas energías de activación durante su curado inferiores (del orden de los 40 kJ/mol). En sistemas más complejos de epoxi, como el diglicil éter de bisfenol A/4,4'-metilen dianilina con varias cantidades de fenil glicidil éter-acetamida, su valor es de 40 kJ/mol (Lee *et al.*, 2000), o un poco más elevado (60 kJ/mol) si la mezcla es de

epoxi-anhídrido y epoxi-amina (Sbirrazzuoli y Vyazovkin, 2002), pero del mismo orden cuando la mezcla de epoxy es con polipropileno (Montserrat y Cima, 1999).

3.3. DIAGRAMAS DE TRANSFORMACIÓN-TIEMPO-TEMPERATURA POR DSC-TMA

En este apartado se procede a la elaboración de los diagramas de Transformación-Tiempo-Temperatura (TTT) de las resinas ligno-novolacas y comerciales. Para ello, se comienza por el estudio de los dos fenómenos que acontecen durante el curado de este tipo de resinas, la gelificación y la vitrificación. Posteriormente, se muestran los resultados correspondientes a los parámetros que definirán los límites del diagrama TTT, como son la temperatura de transición vítrea de la resina sin curar, T_{g0} , y la temperatura de transición vítrea del polímero completamente curado, $T_{g\infty}$. Para completar el diagrama se muestra la temperatura a la cual la resina gelifica y vitrifica simultáneamente, $_{gel}T_g$. Todos estos parámetros, junto con la cinética del curado de las resinas, estudiada en el apartado anterior, sirven para definir el diagrama de Transformación-Tiempo-Temperatura (TTT) de cada una de las seis resinas estudiadas. Su utilidad es indudable: permite establecer el par tiempo-temperatura necesario para alcanzar un grado de curado dado de la resina y conocer el estado físico de ésta, es decir, si se encuentra gelificada y vitrificada, bien por separado o conjuntamente, o completamente curada.

3.3.1. Planteamiento de la experimentación

Para la obtención de un diagrama TTT es necesario conocer la cinética del proceso del curado del polímero termoestable. En este trabajo se ha optado por emplear la cinética obtenida a partir de la aplicación del modelo de isoconversión de Flynn-Wall-Ozawa, cuyos resultados son muy satisfactorios.

Además, se precisa otro parámetro, como es la temperatura de transición vítrea para cada grado de curado de la resina, que se obtiene a partir de ensayos isoterms a

determinados tiempos y temperaturas del proceso. Tras un enfriamiento de la muestra se procede a someterla a un segundo ensayo a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min, consiguiéndose así la temperatura de transición vítrea como una relajación, es decir, como una desviación endotérmica de la línea base. Por otra parte, el ensayo dinámico proporciona el calor residual de la fracción de resina sin curar. Así pues, si se dispone del calor total del curado de la resina, que se consigue con un simple ensayo dinámico pero partiendo del polímero virgen, sin curar, se puede obtener por diferencia el grado de curado alcanzado por la resina durante los diferentes ensayos isoterms, los primeros que se llevaron a cabo.

Tras obtener las temperaturas de transición vítrea para cada grado de curado, hay que comprobar si éstas son independientes de la temperatura del curado isoterms. Si se cumple este requisito, ya se puede proceder a ajustar los datos T_g - α a la ecuación de DiBenedetto [2.77], la cual proporciona el valor de λ . Conocido este parámetro y sustituyendo en la citada ecuación la conversión en la que se da la gelificación según el estudio de validación del principio de isoconversión, se puede establecer el valor de la temperatura para el que la resina vitrifica y gelifica simultáneamente ($_{gel}T_g$). Sustituyendo en esa misma ecuación las temperaturas comprendidas entre T_{g0} y $T_{g\infty}$ se puede determinar el grado de curado para el cual la resina vitrificaría a una temperatura dada, pero dentro del intervalo de temperaturas citado. Por otra parte, se requiere conocer el tiempo que tarda la resina en vitrificar a esa temperatura, para lo cual se recurre al estudio cinético del proceso mediante el método de Flynn-Wall-Ozawa. De este modo ya se pueden establecer los pares temperatura-tiempo necesarios para construir la curva de vitrificación.

Para completar el diagrama TTT sólo es necesario tener en cuenta las temperaturas de vitrificación de la resina sin curar, T_{g0} , y de curado completo, $T_{g\infty}$. Estas temperaturas se determinaron mediante dos experimentos dinámicos a 10 °C/min. El primero se realiza desde -20 hasta 250 °C, obteniéndose la T_{g0} , y el segundo, que se lleva a cabo desde 0 hasta 250 °C, permite establecer el valor de $T_{g\infty}$.

3.3.2. Procedimiento operativo y técnicas analíticas

Una vez obtenida la cinética del curado de las resinas, se realizaron los experimentos para determinar la T_g de cada resina para un grado de curado determinado. Estos experimentos se llevaron a cabo por calorimetría de barrido diferencial (DSC) en cápsulas de media presión de 120 μL y en las mismas condiciones que los ensayos del estudio cinético del curado de las resinas, ya consignadas (epígrafe 3.2.2.1).

Se ensayaron cuatro temperaturas de curado isoterma, 120, 140, 160 y 180 $^{\circ}\text{C}$, a diferentes tiempos, dependiendo de la cinética del proceso. En total se efectuaron 24 experimentos por resina estudiada.

En la Figura 3.26 se muestra el termograma del curado de la resina comercial Bak con un 9 % de HMTA a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Como se acaba de indicar, esta resina estuvo previamente sometida a un curado isoterma durante un determinado tiempo. Es decir, el ensayo representado en el termograma parte de una resina parcialmente curada por vía isoterma. Con esta pareja de ensayos consecutivos se determinan las temperaturas de transición vítreas en función del grado de curado alcanzado por la resina. De la Figura 3.26 se desprende que el fenómeno de la transición vítrea de la resina es endotérmico, en tanto que su curado es exotérmico.

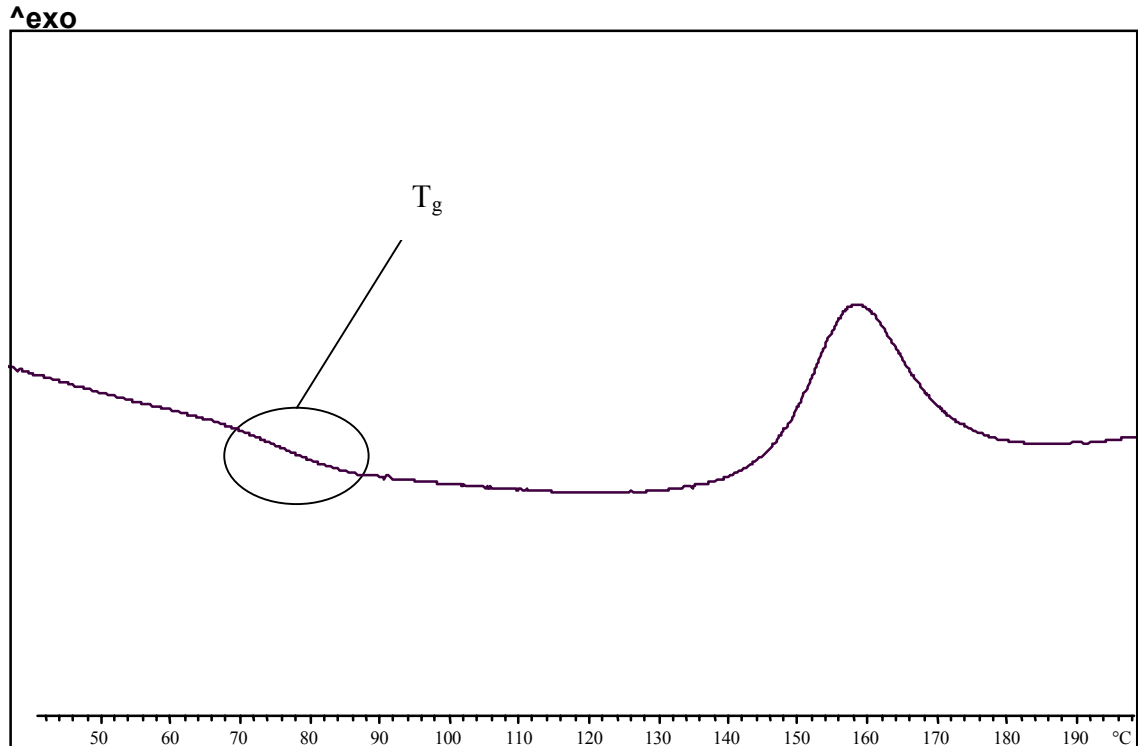


Figura 3.26. Termograma del curado por DSC de la resina Bak con un 9 % de HMTA a 10 °C/min tras haber sido sometida a otro curado isoterma previo a 140 °C durante 5 minutos.

3.3.3. Gelificación

La gelificación es una etapa muy importante dentro del curado de las resinas, ya que este estado marca el punto en el que el polímero adquiere un cierto peso molecular, suficiente para que una parte del mismo ya no sea soluble en disolventes orgánicos convencionales. En el apartado anterior, paralelamente a la comprobación de si se cumple el principio de isoconversión en el curado de las resinas, se determinaron, mediante los mismos ensayos, las conversiones en las que aquéllas gelifican. Estas conversiones son idénticas en cada una de las mezclas de resina y agente de curado, independientemente de la temperatura de curado a la que se obtengan, pero dependientes del tiempo. Es decir, se necesita tanto más tiempo de curado isoterma cuanto menor sea la temperatura del proceso, tal y como se vio en el apartado anterior.

En la Figura 3.22 se muestra que los valores de conversión en el momento en el que las resinas gelifican son independientes de la temperatura de curado. Dichos valores se recogen en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Grados de curado necesarios para alcanzar la gelificación de las resinas ligno-novolacas y comercial.

| RESINA | Grado de curado, α (%) | |
|--------|-------------------------------|-----------|
| | 9 % HMTA | 15 % HMTA |
| NL30 | 30,3 | 19,6 |
| NLH30 | 30,2 | 22,4 |
| Bak | 51,3 | 38,3 |

Como se puede observar en la Tabla 3.15, la resina comercial tiene un mayor grado de curado en el momento de la gelificación. Dicho de otra forma, en esta resina el momento en que se alcanza el inicio de una fracción no soluble ocurre cuando la reacción lleva más tiempo. Esto es debido a que el prepolímero de la resina comercial de partida es de menor peso molecular que el de las resinas con sustitución de fenol por lignina, con lo que necesita un mayor grado de entrecruzamiento para alcanzar el punto de gelificación. Además, se observa que las resinas curadas con mayor cantidad de HMTA (15 %) tienen un menor grado de curado en el momento de alcanzar la gelificación. Este hecho provoca un mayor entrecruzamiento de las cadenas de la resina, por lo que su gelificación se alcanza antes (Gardziella *et al.*, 2000). Aun así, los valores de las conversiones de gelificación de las ligno-novolacas son, por lo general, inferiores a los determinados en otras resinas, como la epoxi-amina, que presenta un α de 45-75 % (Enns y Gillham, 1983; Pascault y Williams, 1990; Wisanrakkit y Gillham, 1990; Simon y Gillham, 1994; Cadenato *et al.*, 1997, Núñez *et al.*, 1997; Núñez *et al.*, 2001), la epoxi, con un 30-60 % (Simon *et al.*, 2000; Núñez *et al.*, 2004), la epoxi-anhídrido, con un 34 % (Teil *et al.*, 2004) o el poliéster, con un 45 % (Ramis y Salla, 1997).

3.3.4. Vitrificación

El estudio de la vitrificación de las resinas durante su curado se basa en el empleo de la ecuación de DiBenedetto [2.77], que relaciona la T_g del sistema con la conversión, siempre y cuando esta última sea independiente de la temperatura a la que transcurre el proceso. En la Figura 3.27 se pone de manifiesto que a cada grado de curado de la resina le corresponde una temperatura de transición vítrea dada, independientemente de las condiciones de temperatura y tiempo en que se haya desarrollado el proceso. En las citadas figuras se puede observar que el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de DiBenedetto, aceptable en términos generales, es algo peor en el caso de las resinas ligno-novolacas (Núñez *et al.*, 1997; Simon *et al.*, 2000; Fraga, 2001; Núñez *et al.*, 2001; Núñez *et al.*, 2004).

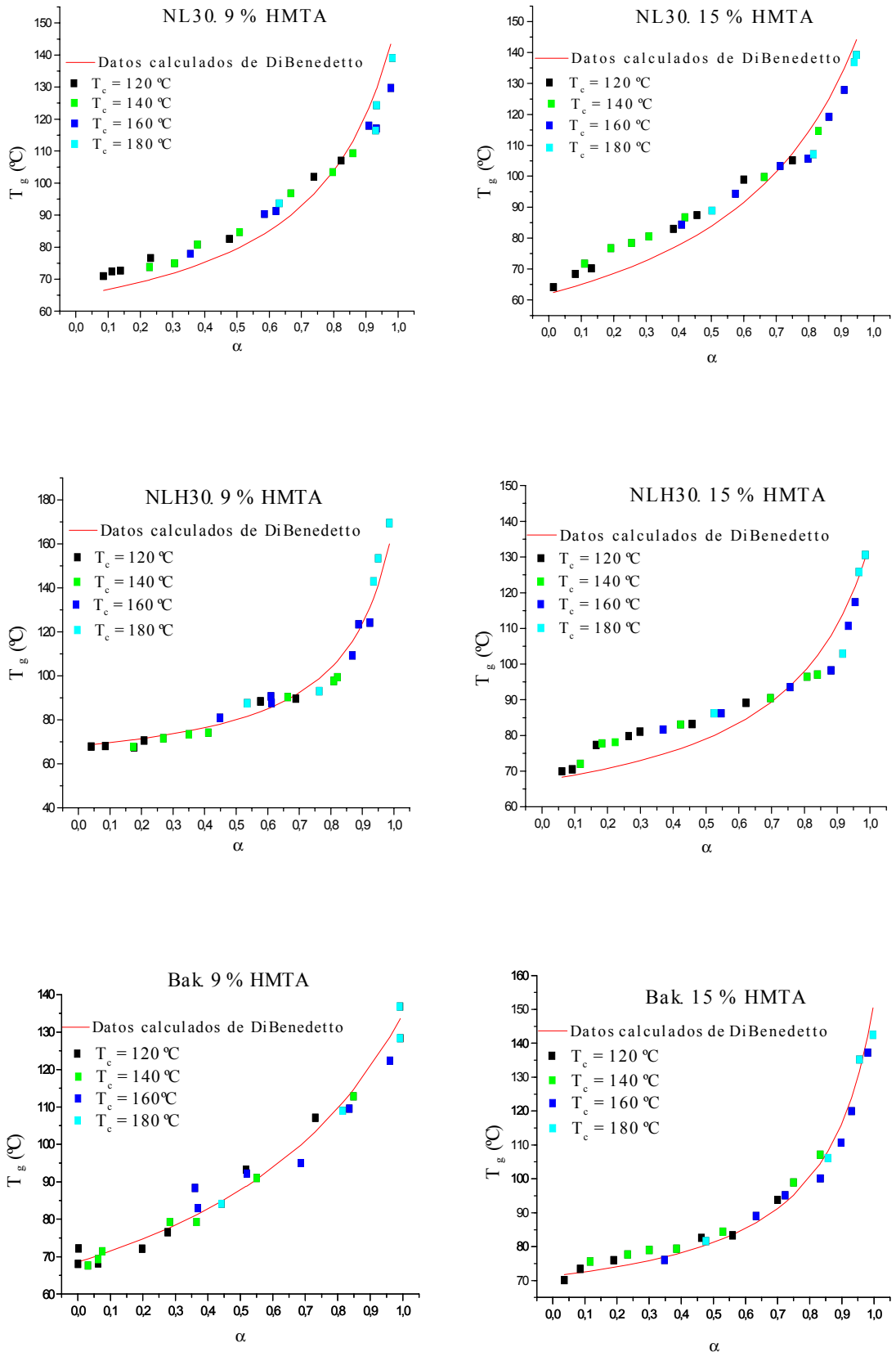


Figura 3.27. T_g frente al grado de curado de las resinas ligno-novolacas y comerciales.

Tabla 3.16. Constante λ del curado de las resinas ensayadas según la ecuación de DiBenedetto.

| Resina | λ^* | Chi ² |
|-----------------|---------------------|------------------|
| NL30. 9% HMTA | 0,1993 \pm 0,0194 | 44,69 |
| NL30. 15% HMTA | 0,2868 \pm 0,0215 | 38,16 |
| NLH30. 9% HMTA | 0,1316 \pm 0,0091 | 28,97 |
| NLH30. 15% HMTA | 0,2124 \pm 0,0265 | 34,96 |
| Bak. 9% HMTA | 0,4089 \pm 0,0279 | 11,41 |
| Bak. 15% HMTA | 0,1405 \pm 0,0078 | 11,02 |

*: \pm error estándar.

En la Tabla 3.16 se evidencian las diferencias existentes entre los valores de λ . Así, para la resina comercial con un 9 % de HMTA se obtiene una constante λ superior a la del resto de resinas. Por otro lado, el aumento de la cantidad de agente de curado en las resinas tiene dos efectos contrapuestos, en la comercial provoca un descenso del valor de λ mientras que en las ligno-novolacas se origina un aumento de dicho valor.

La constante λ se define como la relación de movilidad de los segmentos entre los nodos de entrecruzamiento de la red al final y al principio del proceso de curado (Pizzi *et al.*, 1999). Teniendo en cuenta la definición de λ , se podría decir que las resinas con lignosulfonato tienen una menor diferencia de movilidad de sus cadenas entre el principio y el final del curado. En cambio, en la resina comercial existe una mayor diferencia de movilidad entre sus cadenas, lo que puede deberse a que éstas tienen una naturaleza muy distinta según el polímero esté curado o no. Además, se observa que el aumento de la cantidad de agente de curado en las ligno-novolacas provoca que la diferencia entre la movilidad de sus cadenas sea mayor, lo que puede obedecer a la potenciación del entrecruzamiento. Los valores de λ que se muestran en la Tabla 3.16 se encuentran dentro del intervalo habitual, que va de 0,18 a 0,66 (Enss y Gillham, 1983; Pascault y Williams, 1990; Cadenato *et al.*, 1997; Núñez *et al.*, 1997; Ramis y Salla, 1997; Simon *et al.*, 2000; Núñez *et al.*, 2001; Núñez *et al.*, 2004; Teil *et al.*, 2004).

3.3.5. Determinación de $_{gel}T_g$

La temperatura a la cual una resina gelifica y vitrifica simultáneamente, $_{gel}T_g$, no se puede determinar directamente, sino a partir de los datos que se han obtenido en los ensayos de gelificación y de transición vítrea. Es necesario conocer la conversión a la que se produce la gelificación y, mediante la ecuación de DiBenedetto, establecer la temperatura a la que vitrificaría la resina en el curado isoterma hasta la citada conversión. En la Tabla 3.17 se muestran los valores de $_{gel}T_g$ del curado de las distintas resinas ensayadas.

Tabla 3.17. $_{gel}T_g$ del curado de las resinas estudiadas.

| Resinas | $_{gel}T_g$ (°C) |
|-----------------|------------------|
| NL30. 9% HMTA | 71,9 |
| NL30. 15% HMTA | 72,3 |
| NLH30. 9% HMTA | 73,7 |
| NLH30. 15% HMTA | 72,6 |
| Bak. 9% HMTA | 88,5 |
| Bak. 15% HMTA | 77,8 |

Como se puede apreciar en la Tabla 3.17, los valores de $_{gel}T_g$ del curado de las resinas novolacas son superiores a los de las resinas con incorporación de lignosulfonato. Este hecho es lógico, ya que la conversión a la que se produce la gelificación es inferior en el segundo caso. Se ha de reparar en que los valores de estas temperaturas están por debajo de las temperaturas de fusión de los diferentes polímeros. Las resinas son sólidas a esas temperaturas, pues su temperatura de inicio de fusión se encuentra unos 20-30 °C por debajo de su punto de gota. Por ello, en ningún caso se produciría la gelificación y vitrificación simultánea de las resinas durante el curado isoterma. Por otra parte, esta circunstancia impide confirmar experimentalmente el valor de las $_{gel}T_g$ del curado de las resinas estudiadas.

3.3.6. Determinación de T_{g0} y $T_{g\infty}$

Estas dos variables, T_{g0} y $T_{g\infty}$, son de especial importancia, pues la primera marca el límite de temperatura por debajo del cual se puede almacenar la resina y la segunda determina la temperatura mínima necesaria para poder curar completamente la resina sin que vitrifique. En la Tabla 3.18 se indican los valores de T_{g0} y de $T_{g\infty}$ de las seis resinas ensayadas.

Tabla 3.18. T_{g0} y $T_{g\infty}$ del curado de las resinas estudiadas.

| Resinas | T_{g0} (°C) | $T_{g\infty}$ (°C) |
|-----------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| NL30. 9% HMTA | 64,9 | 152,6 |
| NL30. 15% HMTA | 62,0 | 160,2 |
| NLH30. 9% HMTA | 68,2 | 170,0 |
| NLH30. 15% HMTA | 67,4 | 133,8 |
| Bak. 9% HMTA | 68,5 | 134,8 |
| Bak. 15% HMTA | 71,3 | 152,0 |

Del análisis de la Tabla 3.18 se pone de manifiesto, en todos los casos, que las temperaturas de transición vítrea para un grado de curado inicial T_{g0} son superiores a la temperatura ambiente. Esto indica que cualquiera de estas resinas puede almacenarse sin peligro de que empiece a curarse. Los valores de las T_{g0} de las seis resinas son muy similares, es decir, su comportamiento antes del curado es en principio parejo.

Además, todas las temperaturas de transición vítrea de las resinas completamente curadas, $T_{g\infty}$, son inferiores a las temperaturas que se aplican en la elaboración de fieltros textiles, que están en torno a los 180 °C. Desde este punto de vista, todas las resinas ligno-novolacas ensayadas son adecuadas para sustituir a la resina novolaca comercial (Keslerek, 1995; Dos Santos, 1996; Dos Santos, 1999). Por otra parte, se observa que $T_{g\infty}$ aumenta con la cantidad de agente de curado, excepto en la resina NLH30 con un 15 % de HMTA, cuyas T_{g0} y $T_{g\infty}$ son muy similares a las de la mezcla empleada comercialmente, que lleva un 9 % de HMTA. La resina que, en principio,

podría tener más problemas para la aplicación prevista es la NLH30 con un 9 % de HMTA, ya que presenta la $T_{g\infty}$ más elevada.

3.3.7. Interpretación y discusión del diagrama TTT

A continuación se muestran los diagramas TTT del curado de las diferentes resinas, en los que se representa la temperatura del proceso isoterma frente al logaritmo neperiano del tiempo de operación en función de las respectivas $_{gel}T_g$, T_{g0} y $T_{g\infty}$.

Estos diagramas, obtenidos por DSC y TMA, son los más empleados en el estudio del curado de polímeros termoestables. Si se quieren trazar los diagramas TTT con ayuda de otra u otras técnicas de análisis térmico, como son DMA, TBA, DETA, éstos serían diferentes. Dichos diagramas estarían en línea con los que aquí se recogen, pero los parámetros del proceso de curado serían distintos, sus valores dependerían de la técnica utilizada.

Los diagramas TTT que se muestran contienen los parámetros calculados en los apartados anteriores, a saber: las líneas de isoconversión, los tiempos en los que acontece la vitrificación, la temperatura a la que la resina gelifica y vitrifica a la vez ($_{gel}T_g$) y las temperaturas de transición vítrea del material sin curar (T_{g0}) y totalmente curado ($T_{g\infty}$).

En las Figuras 3.28-3.33 se representan los diagramas TTT de las resinas estudiadas. Mediante estos diagramas se puede conocer cómo transcurre el proceso de curado en cada resina con una determinada proporción de HMTA. También se puede apreciar una línea discontinua, correspondiente al grado de curado en el que gelifica la resina, que por lo general suele ser bajo.

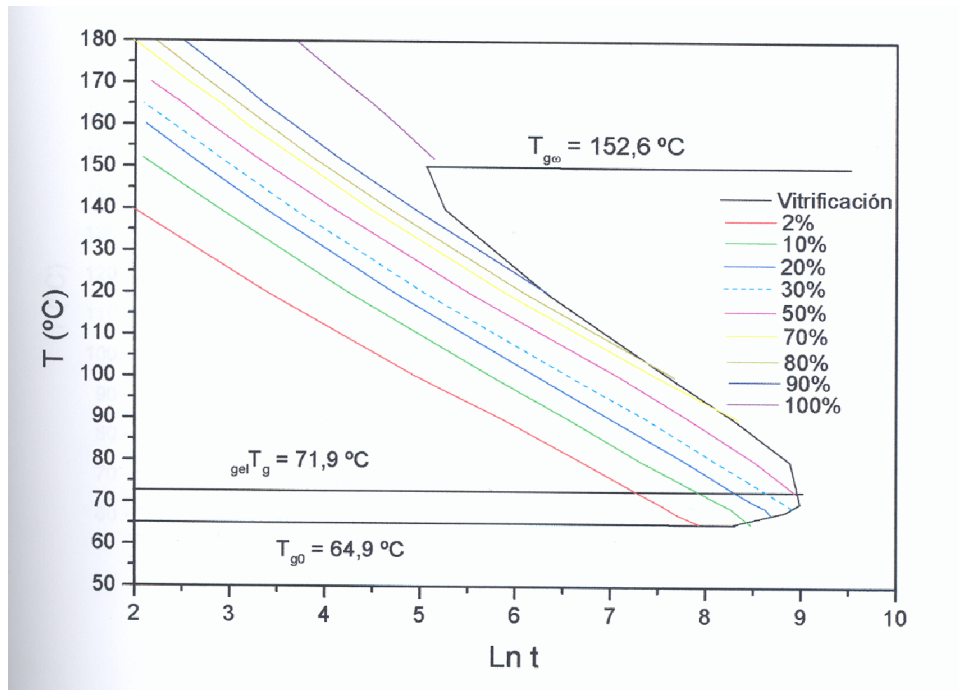


Figura 3.28. Diagrama TTT del curado de la resina ligno-novolaca NL30 con un 9 % de HMTA.

Como se puede apreciar en la Figura 3.28, sólo se han representado algunas de las curvas de isoconversión, debido a que de lo contrario se complicaría más el diagrama. En este primer diagrama ya se observa que el valor de la T_g^{gel} es muy cercano al de la temperatura T_{g0} , la cual, como se ha comentado antes, está por debajo de la temperatura de fusión de estas resinas. Esto ocurre también con el resto de diagramas TTT, donde, por otra parte, se puede corroborar que las líneas de isoconversión están por lo general bastante próximas entre sí.

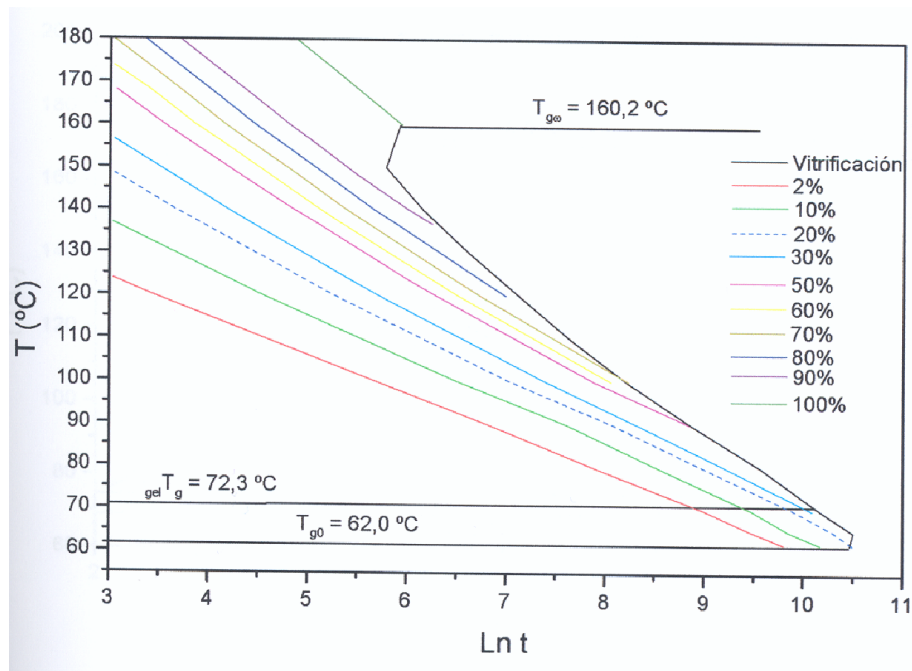


Figura 3.29. Diagrama TTT del curado de la resina ligno-novolaca NL30 con un 15 % de HMTA.

Como ya se ha comentado, la temperatura de curado que se emplea industrialmente en el procesado de las resinas como componente de los filtros textiles es de 180 °C. Todas estas curvas (Figura 3.28-3.33) tienen en común que esa temperatura de curado es superior a la de vitrificación, con lo que así se tiene la certeza de que el proceso no se detiene, es decir, no va a existir una fracción de resina que quede sin reaccionar. Las únicas resinas que necesitarían más tiempo para alcanzar el curado completo son la NL30 con el 15 % de HMTA y la NLH30 con el 9 % de HMTA.

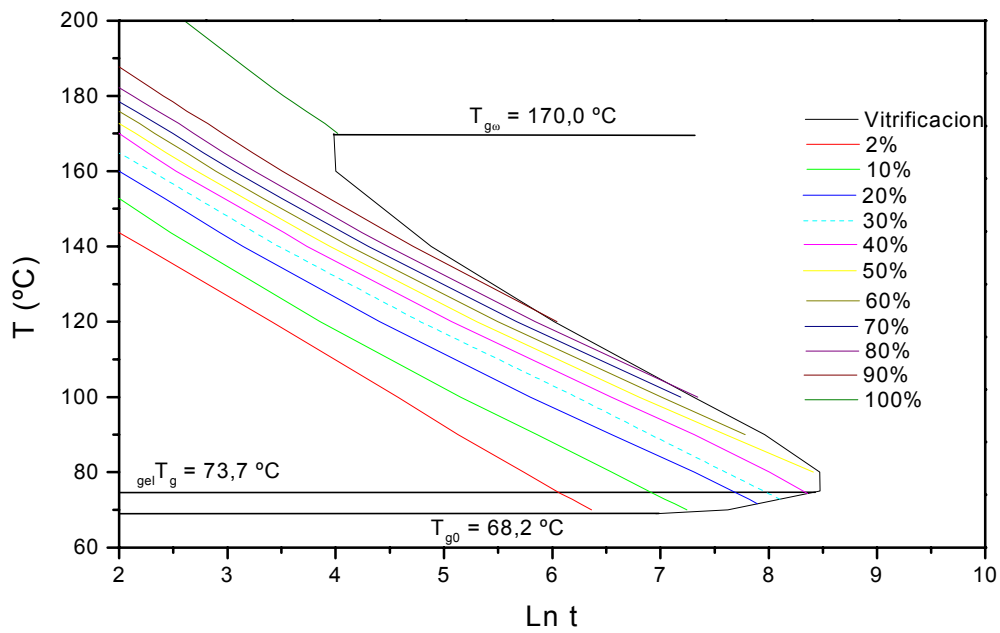


Figura 3.30. Diagrama TTT del curado de la resina ligno-novolaca NLH30 con un 9 % de HMTA.

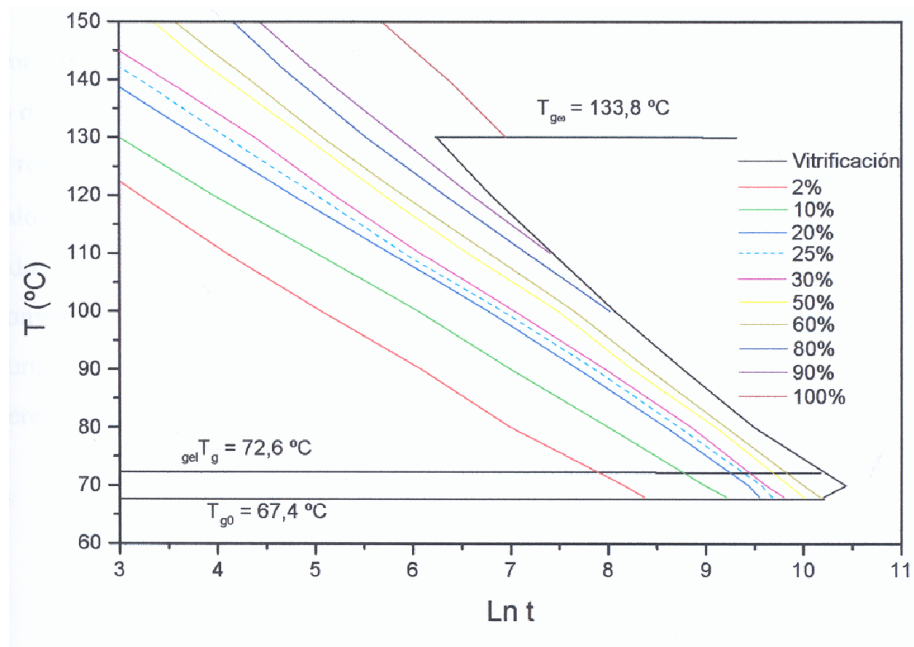


Figura 3.31. Diagrama TTT del curado de la resina ligno-novolaca NLH30 con un 15 % de HMTA.

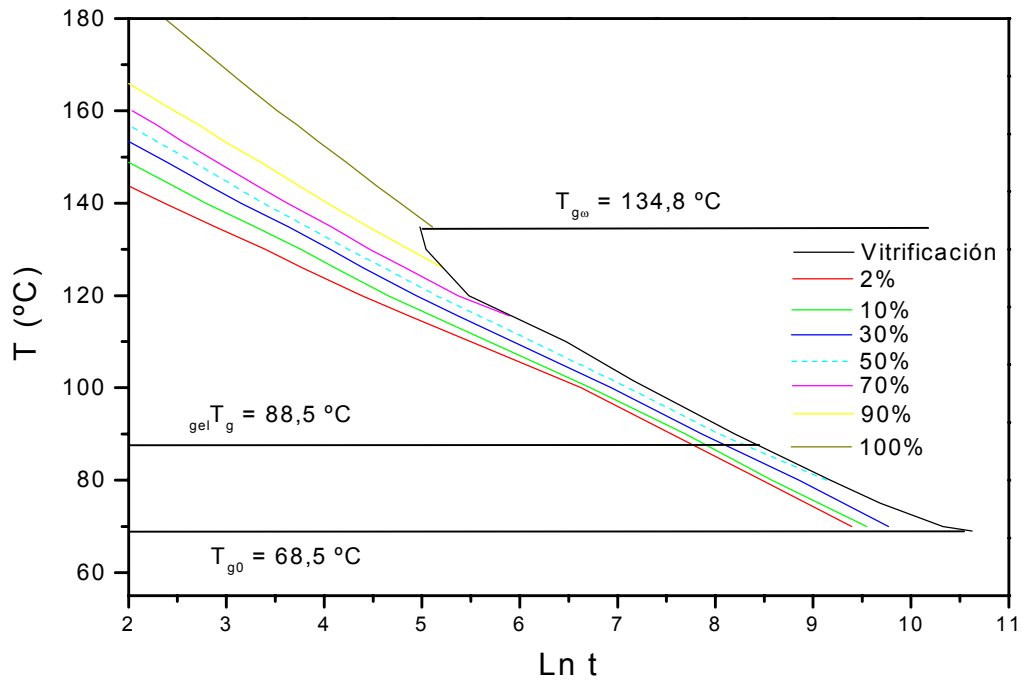


Figura 3.32. Diagrama TTT del curado de la resina novolaca Bak con un 9 % de HMTA.

La resina comercial Bak con el 9 % de agente de curado ofrece un diagrama TTT (Figura 3.41) en el que las temperaturas T_{g0} y $T_{g\infty}$ se aproximan más entre sí que en el caso de las resinas ligno-novolacas. Además, se observa que la vitrificación sólo ocurre si la resina se cura a bajas temperaturas, es decir, por debajo de $T_{g\infty}$. Como en este caso el valor de $T_{g\infty}$ es de tan sólo 134,8 °C, se puede afirmar por tanto que en el proceso de curado industrial no quedaría resina sin reaccionar. Por otro lado, las líneas de isoconversión están más juntas que en el diagrama TTT de las resinas ligno-novolacas (Figura 3.28-3.31). Esto quiere decir que una vez iniciado el curado de la resina comercial, éste transcurre más rápidamente.

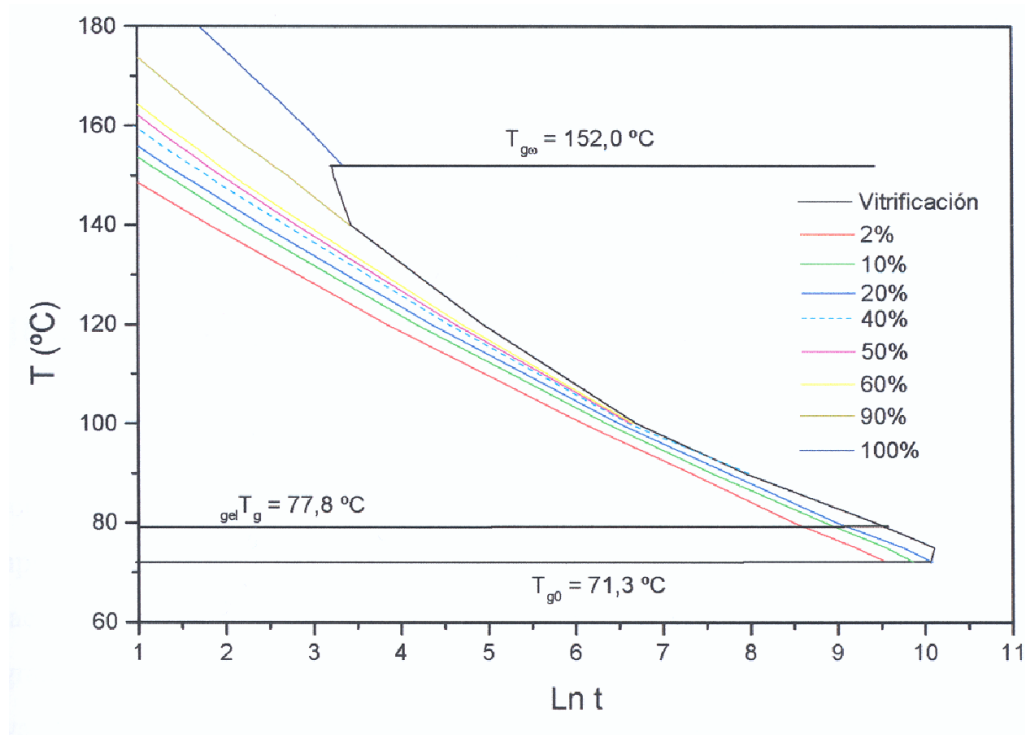


Figura 3.33. Diagrama TTT del curado de la resina novolaca Bak con un 15 % de HMTA.

En general, todos los diagramas del curado de las resinas ligno-novolacas tienen una forma parecida. Las curvas de isoconversión de conversiones superiores al 50 % están muy próximas entre sí. Las funciones de isoconversión por debajo de un α del 50%, así como la curva correspondiente al curado completo, están más separadas entre sí. En el caso del curado total se requiere, pues, más tiempo para culminarlo. Esto puede ser debido a que la determinación de los puntos correspondientes a la conversión total de la reacción entraña más dificultad, al margen del método cinético empleado. En esa zona de máxima conversión, el curado de la resina se lleva a cabo a unas temperaturas cercanas a las de su degradación térmica.

Los tiempos de los diagramas TTT del curado de las resinas ligno-novolacas son más elevados que los de las resinas comerciales. Como quiera que no existen datos bibliográficos de diagramas TTT de novolacas, se ha optado por compararlos con los de otros polímeros termoestables. Los tiempos de los diagramas TTT de las resoles son inferiores a los obtenidos en este trabajo para las novolacas (Pizzi *et al.*, 1999). Los

tiempos determinados para las novolacas son, sin embargo, similares a los obtenidos en el curado de resinas epoxi de diglicil éter de bisfenol A (Gillham y Benci, 1974; Nuñez *et al.*, 2001; Núñez *et al.*, 2004).

3.4. PROPIEDADES DE LAS NOVOLACAS CURADAS. CURVA MÁSTER

En este apartado se estudia el comportamiento viscoelástico de las resinas novolacas y ligno-novolacas formuladas según se ha detallado en el epígrafe 2.6. El comportamiento viscoelástico se analizará mediante las curvas de los módulos de almacenamiento y de pérdidas frente a la frecuencia y temperatura. Se desarrollan los diagramas de Cole-Cole (epígrafe 3.4.3.1), los cuales ayudan a la construcción de la curva máster (TTS) de cada una de las resinas estudiadas. El conocimiento de estos diagramas TTS es fundamental para elaborar el nomograma de frecuencia reducida de las resinas, cuyo interés radica en la simplicidad del gráfico para establecer la respuesta elástica del material cuando se le somete a una fuerza dada con distintas frecuencias y en determinadas condiciones de temperatura.

3.4.1. Planteamiento de la experimentación

Los ensayos para la obtención de las curvas máster han sido realizados con el accesorio de cizalla del analizador dinámico-mecánico (DMA). Tras la preparación de las probetas para el empleo de dicho accesorio, se procede al curado de las mismas en el DMA. Una vez curadas se someten a ensayos isotermos de frecuencia variable para obtener las respuestas elástica y viscosa de las resinas con la temperatura, necesarias para elaborar los diagramas de Cole-Cole modificados, las curvas máster y los nomogramas de frecuencia reducida.

Los diagramas de Cole-Cole modificados consisten en representaciones directas, sin tratamiento matemático, de los resultados de los módulos de almacenamiento y de

pérdidas de cada ensayo. Así, al tener el módulo de almacenamiento frente al de pérdidas en escala logarítmica se comprueba la posibilidad de emplear un factor de desplazamiento vertical en la elaboración de la curva máster.

Las curvas máster se obtienen desplazando horizontalmente sobre la escala de tiempos los módulos de almacenamiento obtenidos a cada temperatura. De esta forma, tras obtener el factor de desplazamiento horizontal, a_T , éste se puede ajustar a la ecuación de Arrhenius [2.89], para calcular el valor de la energía de activación aparente del proceso. En el caso de disponer de suficientes valores de a_T a diferentes temperaturas se pueden aplicar la ecuación de Williams-Landel-Ferry [2.88], siempre y cuando los valores de dichas temperaturas estén por encima de la temperatura de transición vítrea T_g .

A partir de la curva máster se establece la relación entre el módulo considerado, el de almacenamiento en este caso, y el tiempo para una temperatura dada, llamada de referencia. Esta relación también se puede determinar a través de la representación de la evolución del módulo con la inversa del tiempo, es decir, con la frecuencia. Normalmente, la frecuencia, representada en abcisas, se multiplica por el factor de desplazamiento. Este producto se conoce, como ya se ha apuntado, como frecuencia reducida. Si al diagrama $G'-(w \cdot a_T)$ se le incorpora una segunda ordenada, a la derecha del mismo, en la que figure la frecuencia, ya se puede determinar el valor del módulo de almacenamiento en función de la temperatura y de la frecuencia con que se aplica la fuerza a la muestra. Este tipo de representación se denomina “nomograma de frecuencia reducida”.

3.4.2. Procedimiento operativo y técnica analítica

Los datos de la curva máster y del nomograma de frecuencia reducida provienen de las resinas curadas a 180 °C en el DMA. Se han elaborado, pues, tantas curvas y nomogramas como resinas estudiadas, esto es, seis en cada caso.

El procedimiento seguido parte de la muestra curada por DMA, ya fría, que se somete a una fuerza con una frecuencia descendiente en el intervalo 200 Hz–1 mHz. De este modo, el equipo proporciona sus datos directos: valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas frente a la frecuencia empleada y la temperatura (Figuras 3.33–3.37). A partir de los datos ya sí se puede establecer la curva máster de cada resina y, por extensión, su nomograma de frecuencia reducida.

-Análisis dinámico-mecánico (DMA).

El fundamento del DMA se basa en la medida del carácter viscoelástico de un material al someterlo a una pequeña deformación cíclica, como ya se adelantó. El analizador dinámico-mecánico empleado en esta investigación es el modelo DMA/SDTA861^e de la marca METTLER TOLEDO. Con este equipo se determinaron los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la tangente de δ de las seis resinas ensayadas. El procesado de los termogramas para obtener los datos anteriores de todas las muestras se realizó mediante el programa informático STAR^e. La balanza utilizada para la pesada de las muestras también es de la marca METTLER TOLEDO, modelo AG245, cuya precisión es de 10^{-5} g.

El DMA debe ser calibrado para asegurar que los datos obtenidos son fiables. Los dos tipos de calibrados necesarios para ajustar el equipo son:

- Calibrado de los cuatro ejes. Este tipo de calibrado se debe realizar cada vez que se conecta el equipo. Sirve para detectar si existe rozamiento del LVDT (Transformador Diferencial de Voltaje Lineal) con la vaina que lo envuelve, lo que podría falsear la medida, ya que este transformador ha de estar completamente libre dentro de la bobina. Además, el equipo calcula por sí mismo la distancia que recorre el LVDT sin muestra, longitud que luego fijará para los ensayos con muestra.

- Calibrado de desplazamiento. Se ha de realizar periódicamente. Calibra el cero de desplazamiento del LVDT, es decir, indica la cota en la que se debe situar este dispositivo.

Todos los ensayos se realizaron con una fuerza constante de 5 N. Ahora bien, este equipo, es capaz de respetar el desplazamiento máximo que se establece para la muestra: en este trabajo 10 μm . Para ello, el equipo aplica a la muestra la fuerza precisa para alcanzar esta deformación, la cual no tiene por que llegar a los 5 N, puede ser inferior.

Debido a que la mezcla está en forma de polvo, se necesita un molde para la formación de las pastillas. Este accesorio ha sido concebido por el doctorando. En la Figura 3.33 se muestra un esquema de dicho molde.

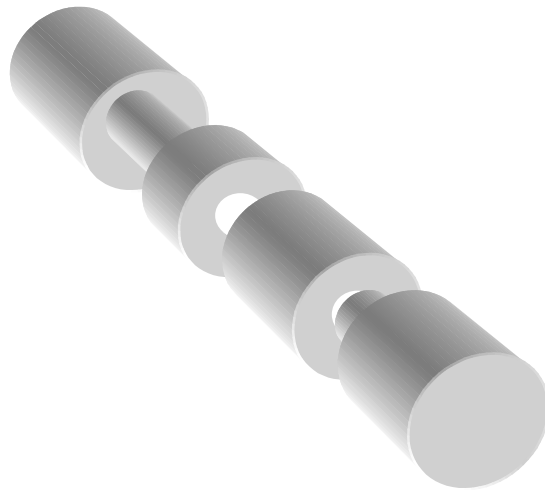


Figura 3.33. Molde para elaborar por presión las pastillas que luego se van a someter al ensayo de cizalla.

Una vez se dispone de las pastillas de muestra, se lleva a cabo el análisis por DMA. Se depositan las dos pastillas entre los tres discos del accesorio de cizalla, los cuales a su vez se asientan sobre un soporte fijo (“clamping”), tal y como se muestra en la Figura 2.37. Una vez realizado el curado por DMA de las resinas ligno-novolacas y comercial, se enfría la muestra y se procede a la realización del ensayo mecánico, también por DMA. Las condiciones experimentales que se han empleado han sido: 0 - 250 $^{\circ}\text{C}$ y un barrido de frecuencias entre 1 mHz y 200 Hz, con diez niveles de operación por ciclo logarítmico. En el caso de las resinas ligno-novolacas, la temperatura máxima del ensayo no ha superado los 200 $^{\circ}\text{C}$, ya que a temperaturas superiores los módulos de almacenamiento y de pérdidas obtenidos mostraban errores debido a la cercanía de esta temperatura con la de degradación. El intervalo de temperaturas horquilla la temperatura

de transición vítrea de cada resina, lo que tiene su importancia, ya que el valor del módulo de almacenamiento se ve muy afectado según se esté en una zona térmica u otra. Para la realización de las curvas máster se eligió como temperatura de referencia 40 °C. Esta es una temperatura que está dentro del intervalo normal de aplicación de las resinas fenólicas para fieltros textiles.

Una vez obtenidos estos gráficos (Figuras 3.34 a 3.41) se comprueba si existe la posibilidad de aplicar un factor de desplazamiento vertical para establecer la curva máster mediante los diagramas de Cole-Cole modificados (Figuras 3.42 y 3.43). Esta posibilidad, que sí se cumple con las muestras estudiadas, se ha desechado en este trabajo. Se prefiere efectuar el desplazamiento horizontal de los datos en lugar del vertical. La información obtenida por ambas vías sería redundante. Así pues, se ha optado por desplazar las curvas del módulo de almacenamiento obtenidas a alta temperatura a la zona de baja frecuencia y viceversa, es decir, los módulos de baja temperatura se desplazan hacia la zona de altas frecuencias, obteniéndose la curva máster. Finalmente, una vez se establece el valor de los a_T horizontales en función de la temperatura, se aplica la ecuación de Williams-Landel-Ferry [2.87] o la de Arrhenius modificada [2.89] según esta temperatura esté por encima o por debajo de T_g , respectivamente, tal y como se indicó en el epígrafe 2.6.2.

3.4.3. Resultados experimentales

Los resultados de los ensayos por DMA de las seis resinas ya curadas son los que se muestran en la Figura 3.44. Además de estos gráficos, con los mismos experimentos se puede establecer la variación de los módulos de almacenamiento y de pérdidas con la frecuencia para cada temperatura de ensayo. De esta forma, se puede observar cómo influye en el comportamiento del material la frecuencia con la que se aplica la fuerza al mismo y la temperatura del ensayo.

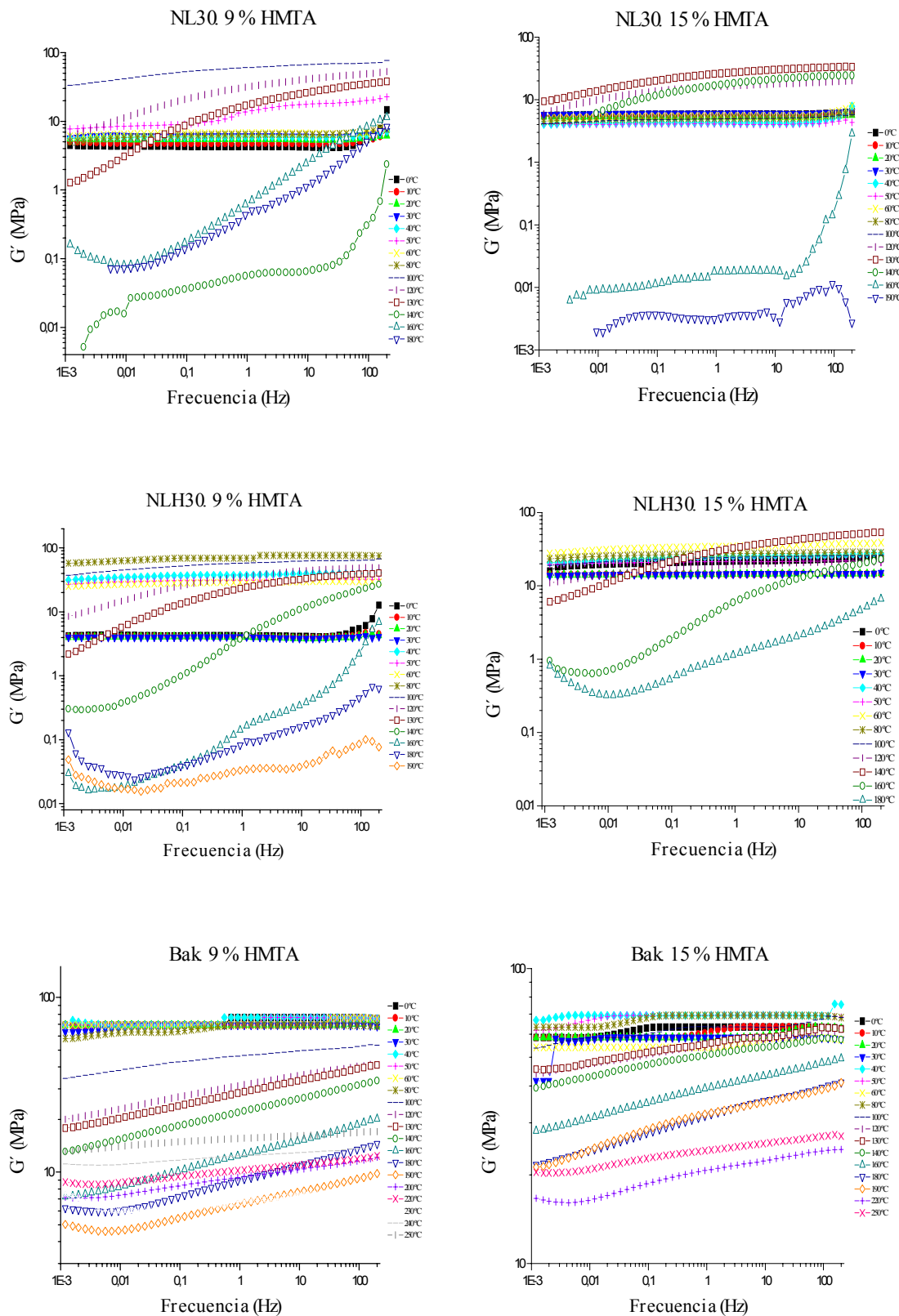


Figura 3.34. Módulo de almacenamiento de las resinas ligno-novolacas y novolacas frente a la frecuencia con que se les aplica una fuerza a distintas temperaturas.

En la Figura 3.34 se muestra la influencia de la temperatura sobre la respuesta elástica (módulo de almacenamiento) de las resinas ligno-novolacas y novolacas. Se puede observar que a temperaturas bajas, la frecuencia no parece tener mucha influencia sobre el módulo de almacenamiento de las seis novolacas estudiadas, siendo más apreciable este hecho en las ligno-novolacas. En cambio, para temperaturas próximas o superiores a la temperatura de transición vítrea se observa que el módulo de almacenamiento aumenta con la frecuencia (Nam y Seferis, 1999; Tsoga *et al.*, 1999; Walter *et al.*, 2000). En general, las resinas novolacas y sobre todo las comerciales, muestran a elevadas temperaturas módulos de almacenamiento inferiores a los correspondientes a bajas temperaturas. Sus valores están muy influidos por la frecuencia a la que han sido obtenidos (Bischoff *et al.*, 1952; Kaplan y Tshoegl, 1974; Simon y Ploehn, 1999). Los módulos de las ligno-resinas que se han obtenido a temperaturas cercanas a la de transición vítrea muestran un valor que no es siempre inferior al determinado con esa misma frecuencia pero a altas temperaturas. Esto puede ser debido a que a esas temperaturas las ligno-resinas experimentan unas interacciones que estabilizan la estructura de la red (Nickerson *et al.*, 2004a). Las resinas con incorporación de lignosulfonato hidroximetilado (NLH30) tienen mayores módulos que las NL30 para temperaturas bajas. En cuanto a la cantidad de HMTA, ésta no parece tener influencia sobre las resinas NL30, ya que muestran valores de su módulo muy próximos, al igual que ocurre con las resinas comerciales. En cambio, para las resinas NLH30, el aumento de la cantidad de agente de curado lleva consigo un módulo de almacenamiento mayor a bajas temperaturas. Las resinas comerciales curadas con un 9 y un 15 % de HMTA presentan unos módulos superiores a los de las resinas ligno-novolacas, lo que indica que estas resinas son sensiblemente mejores en cuanto a su respuesta elástica. Esta diferencia se hace tanto más patente cuanto mayor es la temperatura.

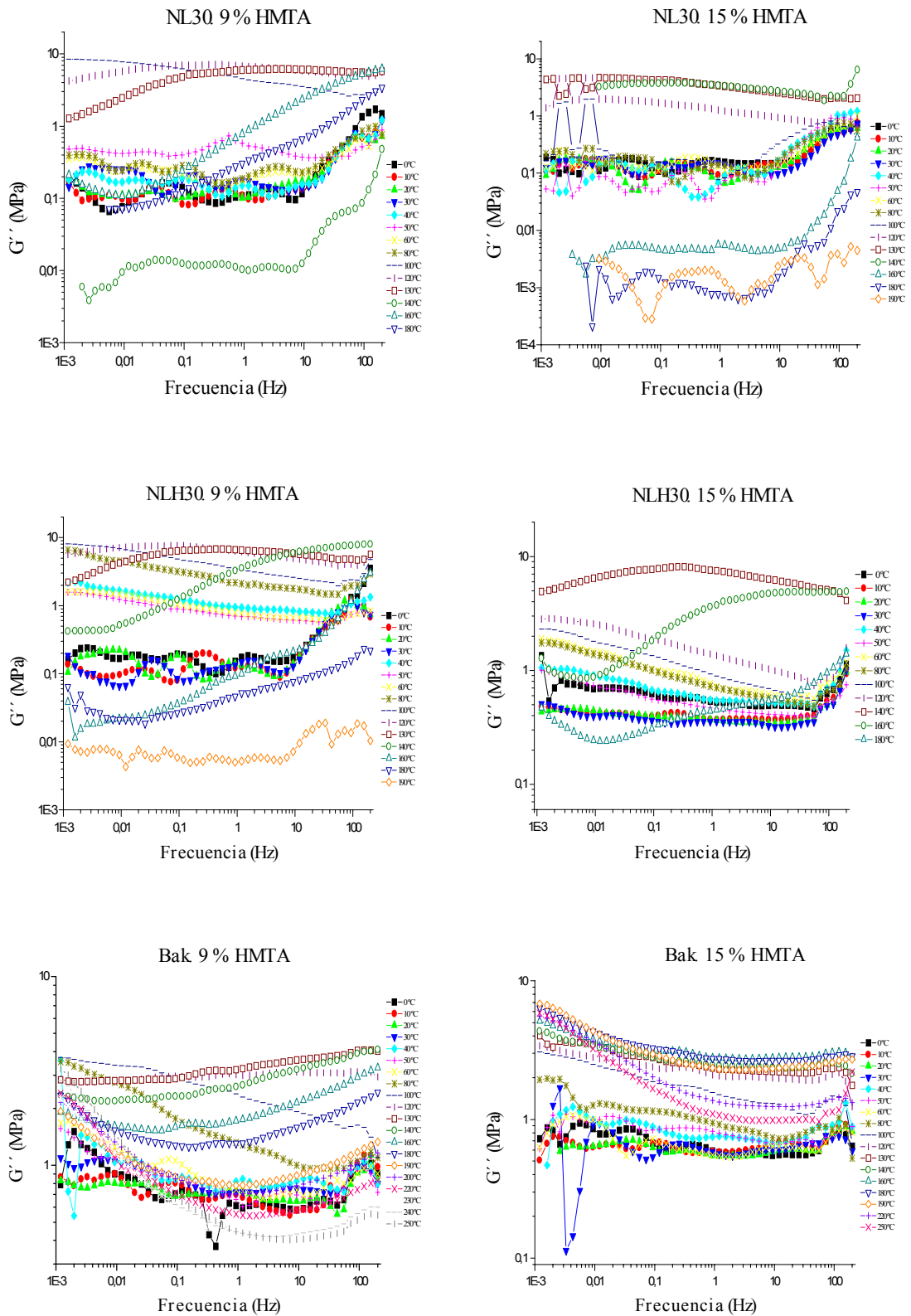


Figura 3.35. Módulo de pérdidas de las resinas ligno-novolacas y novolacas frente a la frecuencia con que se les aplica una fuerza a distintas temperaturas.

Tal y como se deduce de la Figura 3.35, el comportamiento viscoso (módulo de pérdidas) de las resinas novolacas y ligno-novolacas presenta la misma tendencia que la del módulo de almacenamiento. En todas las resinas ensayadas, exceptuando la comercial con un 15 % de HMTA, se observa que este módulo de pérdidas aumenta con la frecuencia (Baek y Han, 1995; Tsoga *et al.*, 1999; Kasapis y Sworn, 2000). En el caso de la resina Bak con el 15 % de HMTA se aprecia que su estructura ofrece un mayor grado de entrecruzamiento que la del resto de resinas. Este hecho puede ser la causa de que a altas frecuencias esta resina no disipe una mayor cantidad de energía (Gardziella *et al.*, 2000). Las resinas ligno-novolacas y novolacas poseen igual respuesta frente a la temperatura del ensayo. Al aumentar la temperatura, las resinas presentan un mayor módulo de pérdidas (Baek y Han, 1995; Nickerson *et al.*, 2004a). Además, se puede observar que cuando se opera con temperaturas cercanas a la de transición vítrea, la evolución del módulo de pérdidas es similar a la ya vista con el módulo de almacenamiento. En cuanto a la cantidad de HMTA, ésta no parece influir significativamente sobre las resinas ligno-novolacas NL30. Esta variable sí influye, aunque no de forma muy apreciable, sobre el módulo de pérdidas de las resinas NLH30, especialmente sobre la que contiene un 9 % de HMTA, cuyos módulos son muy altos a bajas temperaturas.

Al igual que ocurre con el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdidas de las resinas NLH30 (Figura 3.35) tiene valores ligeramente superiores a los de las resinas NL30, lo que indica que la primera de ellas presenta mayor capacidad para disipar la energía que se le transfiere. El intervalo de los módulos de pérdidas ofrecido por las resinas comerciales es más amplio que el que muestran las ligno-novolacas como consecuencia de la mayor influencia de la temperatura y de la frecuencia. Los módulos que se obtienen en las resinas comerciales son del mismo orden de magnitud, a bajas temperaturas, que el de los alcanzados para las resinas NLH30. En cambio, en estas resinas comerciales la temperatura muestra una influencia no tan acentuada como la reseñada en relación con las resinas ligno-novolacas.

En las Figuras 3.36 y 3.37 se muestra, respectivamente, la influencia de la temperatura sobre los módulos de almacenamiento y de pérdidas de las resinas estudiadas para un mismo intervalo de frecuencias.

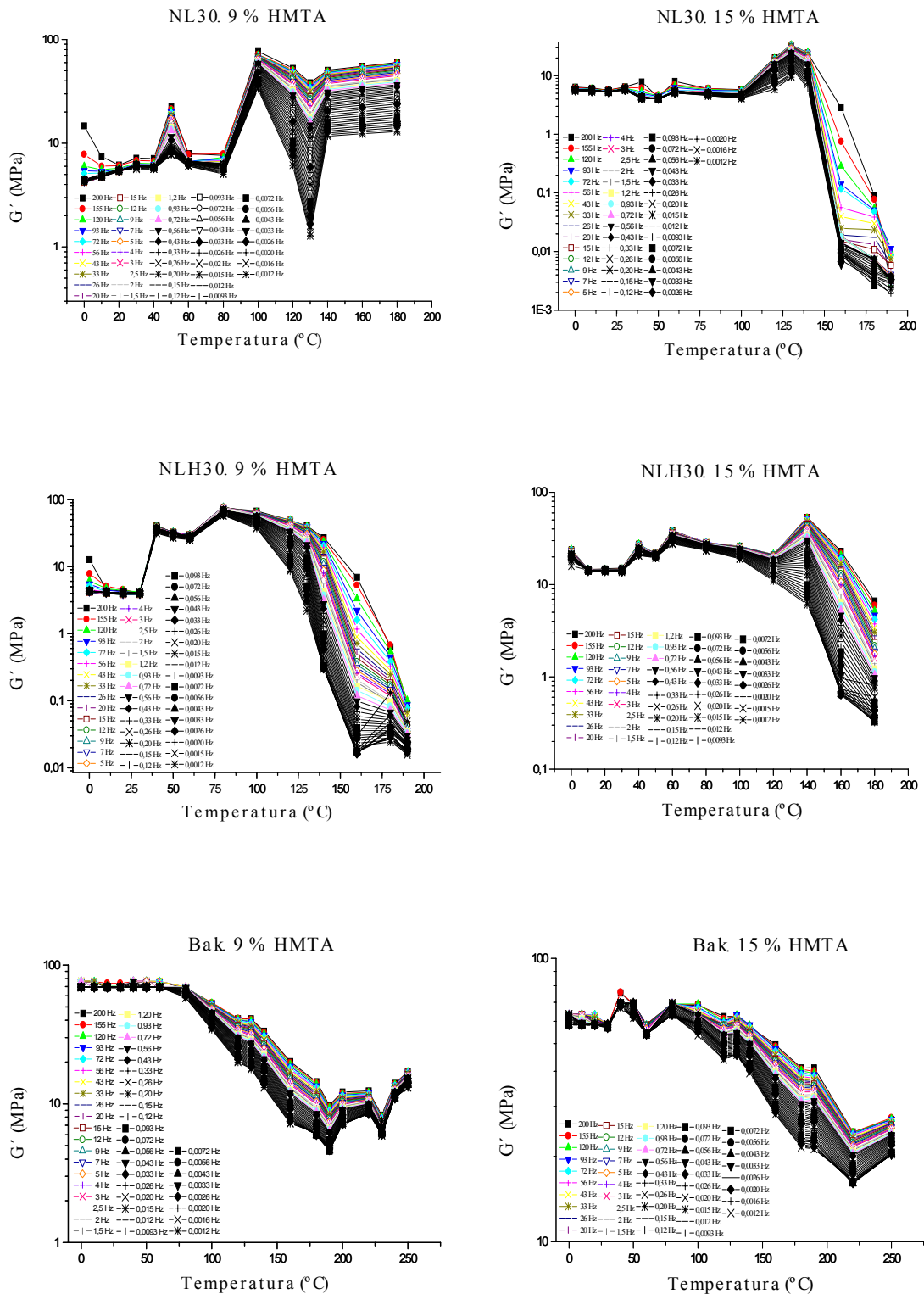


Figura 3.36. Módulo de almacenamiento de las resinas ligno-novolacas y novolacas frente a la temperatura del ensayo a distintas frecuencias con que se les aplica una fuerza.

Como se puede apreciar en la Figura 3.36, las frecuencias con que se aplica la fuerza a las resinas no parece tener influencia sobre el módulo de almacenamiento resultante, al menos a bajas temperaturas. La excepción viene dada por el valor del módulo de la resina NLH30 con el 9 % de HMTA, que varía a temperaturas inferiores a las de los otros polímeros ensayados. En la zona de temperaturas más elevadas, la frecuencia sí influye notablemente sobre el módulo de almacenamiento de las resinas, especialmente en el caso de las ligno-novolacas. Las resinas curadas con un 9 % de HMTA a temperaturas superiores a 100 °C muestran, en general, cierta influencia de la frecuencia sobre su módulo de almacenamiento. En el caso de las ligno-resinas con un 15% de HMTA es a partir de 120 °C cuando mejor se aprecia este hecho. La influencia de la frecuencia sobre el módulo es significativa cuando aquélla es elevada. En este caso, la resina presenta un módulo de almacenamiento considerable.

Como ya se ha comentado, los módulos observados a alta temperaturas en las resinas ligno-novolacas presentan unos valores elevados. Lo mismo sucede con la frecuencia, es decir, G' aumenta conforme lo hace ésta (Nam y Seferis, 1999; Simon y Ploehn, 1999; Ramis *et al.*, 2004). Además, las resinas novolacas poseen un módulo superior al de las ligno-novolacas en todas las frecuencias ensayadas, resultados concordantes con los representados en la Figura 3.34.

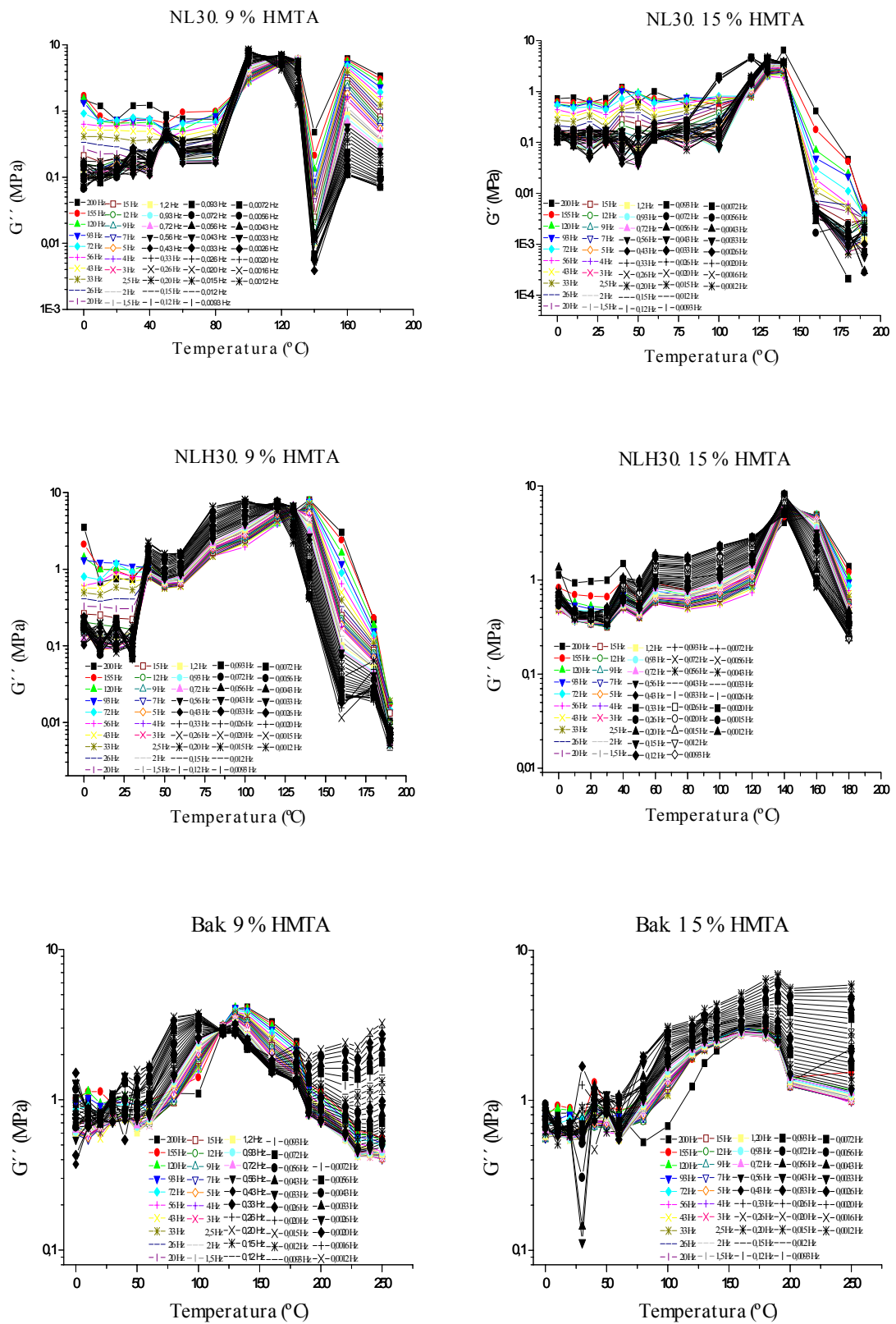


Figura 3.37. Módulo de pérdidas de las resinas ligno-novolacas y novolacas frente a la temperatura del ensayo a distintas frecuencias con que se les aplica una fuerza.

En la Figura 3.37 se muestra la respuesta viscosa (o módulo de pérdidas) de las resinas estudiadas. En las resinas ligno-novolacas, la frecuencia influye de manera acusada sobre el módulo tanto a bajas como a altas temperaturas, comportamiento que sólo se observa en el módulo de almacenamiento cuando la temperatura es alta (Figura 3.36). En las cuatro resinas ligno-novolacas ensayadas, el módulo de pérdidas de los materiales aumenta con la frecuencia (Nickerson *et al.*, 2004b). La resina NLH30 con un 15 % de HMTA presenta un comportamiento similar al descrito para el resto de resinas, aunque la influencia sobre su módulo es menor. En la Figura 3.37 se observa también que en la resina comercial con un 9 % de HMTA, la frecuencia tiene una influencia sobre su módulo de pérdidas similar a la que acontece con las resinas ligno-novolacas a bajas temperaturas. En cambio, un aumento de la frecuencia a altas temperaturas provoca un descenso del módulo de pérdidas de esta misma resina. En cuanto a la resina comercial con un 15 % de HMTA, la influencia de la frecuencia sólo es apreciable a altas temperaturas, tendencia que se repite con la resina Bak con un 9 % de HMTA.

Los módulos de pérdidas de las resinas estudiadas están en torno a 0,1-1 MPa, valores inferiores a sus módulos de almacenamiento en las mismas condiciones de temperatura y frecuencia (Nam y Seferis, 1999; Ramis *et al.*, 2004). Las resinas muestran un módulo de pérdidas máximo entre 100 y 130 °C. En general, los módulos de pérdidas se mantienen en el mismo intervalo de valores, lo que indica que en este aspecto las resinas son bastante similares.

En suma, el módulo de pérdidas de las resinas aumenta con la frecuencia a bajas temperaturas, efecto que no se da con el módulo de almacenamiento. La aplicación de las resinas como componentes de fieltros textiles, tal y como se comentó en el epígrafe 2.1.3.1, tiene como una de sus propiedades más importantes la absorción de sonido (Gardziella *et al.*, 2000). Este efecto se confirma si la resina presenta un elevado módulo de pérdidas (Sperling, 1980). Sin embargo, un valor demasiado elevado del módulo de pérdidas perjudica a las propiedades mecánicas del material. En este trabajo se ha comprobado que a bajas temperaturas el módulo de pérdidas aumenta con la frecuencia, manteniéndose constante el de almacenamiento. Según esto, las resinas ligno-novolacas tienen propiedades similares a las de las resinas comerciales.

3.4.3.1. Diagramas de Cole-Cole modificados

Los diagramas de Cole-Cole modificados representan el logaritmo del módulo de almacenamiento frente al logaritmo del módulo de pérdidas. Estos diagramas, que complementan la curva máster, tienen la ventaja sobre la misma de que no necesitan ningún tratamiento matemático. Si el diagrama muestra que la relación entre G' y G'' es independiente de la temperatura, este comportamiento garantiza que no se puede llegar a la curva máster a través de un desplazamiento vertical de los datos originales (Han y Kim, 1993). Los diagramas de Cole-Cole modificados son, por tanto, una herramienta muy útil para discernir si será necesaria la aplicación de un factor de desplazamiento vertical en la elaboración de la curva máster o TTS (Macaúbas y Demarquette, 2002). A continuación, en la Figura 3.38 se muestran los diagramas de Cole-Cole modificados para las distintas resinas ensayadas.

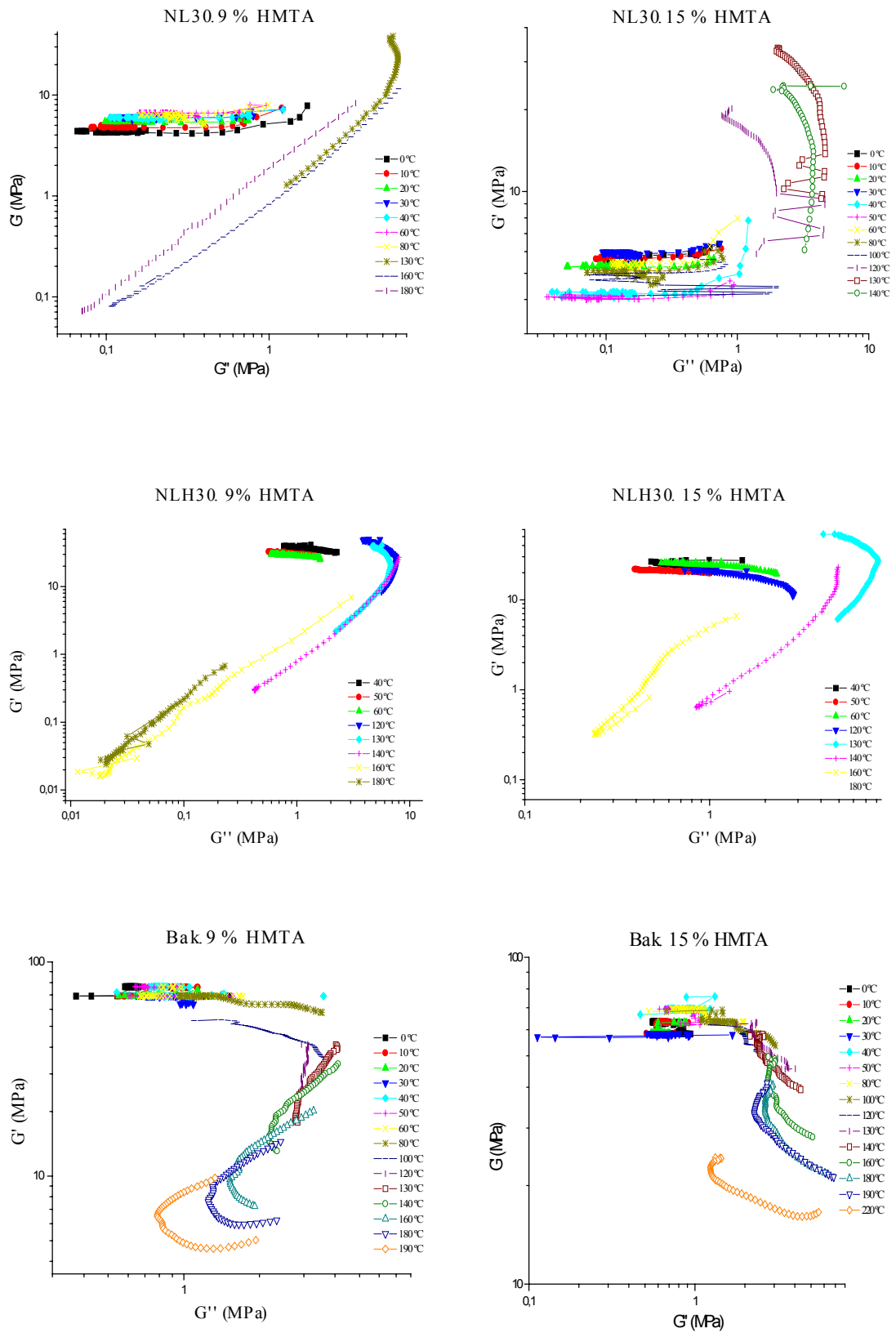


Figura 3.38. Diagramas de Cole-Cole modificados de las resinas ligno-novolacas y novolacas.

En la Figura 3.38 se ha representado el módulo de almacenamiento frente al de pérdidas de las resinas ligno-novolacas y comercial. En estos gráficos se observa la dependencia de estos módulos con la temperatura, con lo que puede aplicarse un factor de desplazamiento vertical para elaborar la curva máster (Macaúbas y Demarquette, 2002). Esto no implica que sea imprescindible la aplicación de ese factor de desplazamiento vertical, sino que se permite su empleo para la elaboración de la curva máster. De hecho, en este trabajo, como ya se ha indicado, se optó por construir las curvas máster mediante el desplazamiento horizontal de los módulos.

En las gráficas del diagrama de Cole-Cole modificado se puede comprobar que la variación del módulo de almacenamiento con el de pérdidas tiene dos regiones: en la primera, a bajas temperaturas, el módulo de almacenamiento se mantiene prácticamente constante a medida que aumenta el de pérdidas. En la segunda región, a altas temperaturas, se observa, sin embargo, que la componente viscosa aumenta conforme lo hace la componente elástica. El hecho de que no se dé una relación lineal entre los módulos de almacenamiento y de pérdidas a distintas temperaturas significa que la muestra no es completamente amorfa (Han y Kim, 1993; Nickerson *et al.*, 2004a). En el caso de la resina NL30 con el 15 % de HMTA, G' no tiene una variación pronunciada a bajas temperaturas, mientras que G'' aumenta. Esta misma resina a altas temperaturas posee un módulo de pérdidas más o menos constante, en tanto que G' aumenta.

En las resinas NLH30 ocurre lo mismo que con las resinas NL30, es decir, a bajas temperaturas no hay variación del módulo de almacenamiento a medida que se aumenta el módulo de pérdidas. A altas temperaturas estas resinas observan la misma tendencia que la de las resinas NL30. La resina NLH30 ofrece un comportamiento viscoelástico independiente de la proporción de HMTA que contenga, aunque con el 9 % de agente de curado sus respuestas a la fuerza aplicada son más significativa a altas temperaturas. La resina Bak con el 9 % de HMTA posee un comportamiento a altas temperaturas similar al del resto de resinas. De la Figura 3.38 se desprende que la distorsión más notable entre los diferentes comportamientos de las resinas estudiadas corresponde a la NL30 con el 15 % de HMTA, que presenta unos módulos de almacenamientos muy moderados a bajas temperaturas.

3.4.3.2. Elaboración e interpretación de las curvas máster

Una vez realizados los diagramas de Cole-Cole modificados para cada resina, se ha comprobado la posibilidad de aplicar un desplazamiento vertical para la elaboración de la curva máster. Previo a la representación de la curva máster, se muestran los diagramas del factor de desplazamiento a_T frente a la temperatura para las resinas ensayadas (Figura 3.39). El a_T se ha obtenido desplazando las curvas de los módulos de almacenamiento sobre el eje del tiempo (desplazamiento horizontal).

La Figura 3.39 muestra en todos los casos que el valor del factor de desplazamiento disminuye con la temperatura de operación (Kaplan y Tschoegl, 1974; Dean *et al.*, 1998; Nam y Seferis, 1999; Simon y Ploehn, 1999; Kasapis y Sworn, 2000; Polacco *et al.*, 2003). Las temperaturas se corresponden con las utilizadas para elaborar la curva máster. Se ha de hacer notar que no todas las temperaturas que aparecen en las curvas de comportamiento de los módulos de almacenamiento y de pérdidas frente a la frecuencia y temperatura se han empleado en la confección de la curva máster. El desplazamiento vertical, aunque permitido por el diagrama de Cole-Cole modificado, no se ha aplicado porque las curvas del módulo de almacenamiento venían a superponerse sobre otras correspondientes a sendas temperaturas. Es decir, el desplazamiento vertical no aporta nada adicional, sólo corrobora las formas de la curva máster. Por ello, como ya se ha dicho, se obvió este tipo de desplazamiento, el vertical, en favor del horizontal, cuya puesta en práctica es más sencilla y arroja los mismos resultados.

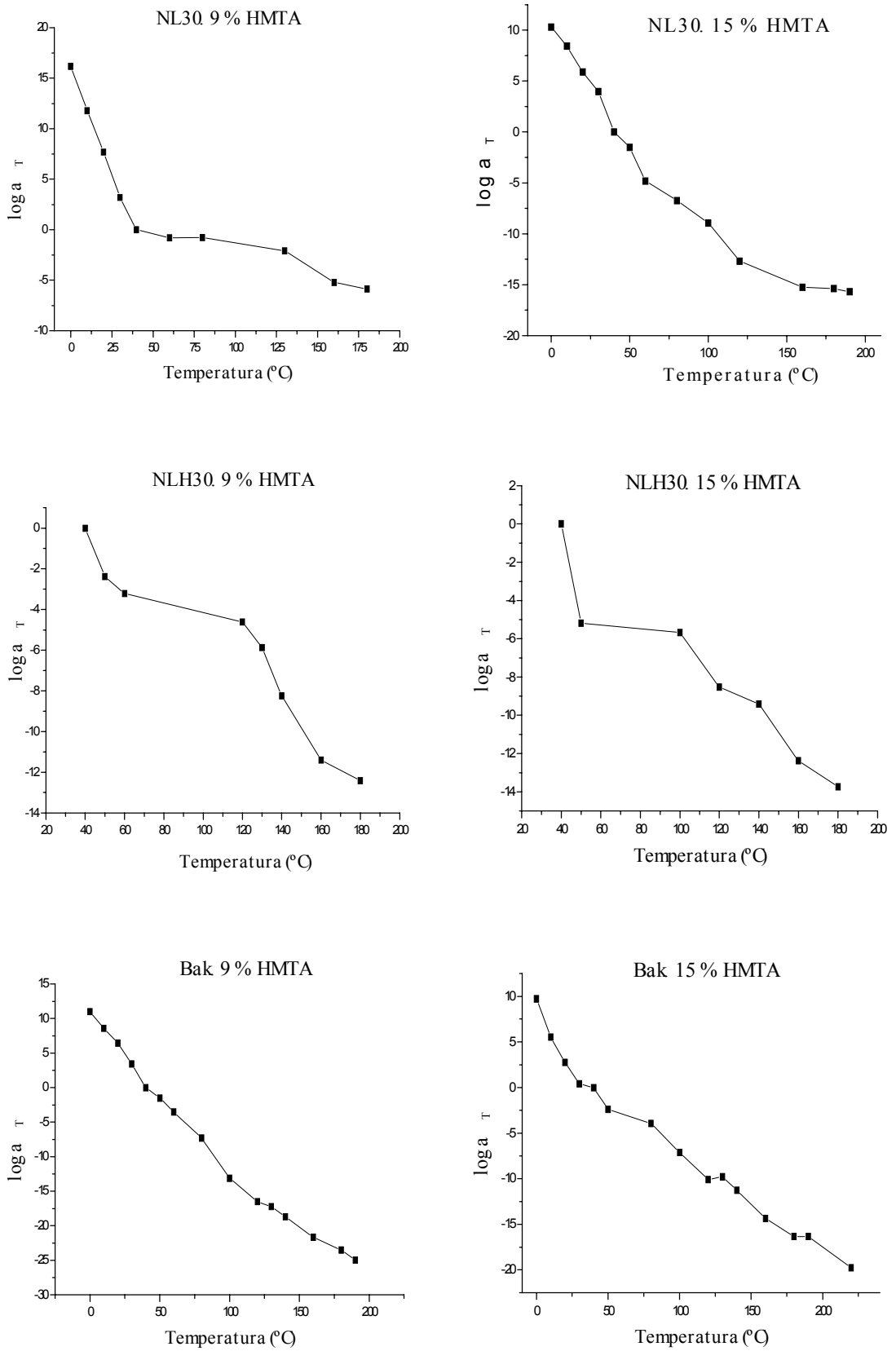


Figura 3.39. $\log a_T$ frente a la temperatura para las resinas comerciales.

En el epígrafe 2.6 se explicó la posibilidad de ajustar los datos de $\log a_T$ frente a la temperatura a dos ecuaciones, la de Williams-Landel-Ferry [2.98] y la de Arrhenius [2.100]. El ajuste de los datos a una u otra ecuación depende de la temperatura relacionada con el factor de desplazamiento. La mayoría de las temperaturas empleadas para elaborar la curva máster está por debajo de la temperatura de transición vítrea de la resina. Este conjunto de datos a_T - T se ha ajustado a la ecuación de Arrhenius. Solamente se pueden ajustar los datos de a_T a la ecuación de Williams-Landel-Ferry si sus temperaturas correspondientes superan el valor de la temperatura de transición vítrea. Aun así, no se dispone de un número suficiente de parejas de datos como para proceder al ajuste de los mismos a la citada ecuación. Esta carencia de datos obedece a que la T_g del sistema es muy elevada (140-150 °C). Al realizar ensayos por encima de esta temperatura, la resina experimenta un cambio estructural muy drástico, tal y como se ha comentado anteriormente, con lo que no se puede aplicar el principio de superposición tiempo-temperatura (TTS). Por otra parte, si no hay suficientes datos experimentales, el ajuste no es fiable.

En la Tabla 3.19 se muestran los valores de la energía de activación calculados aplicando la ecuación de Arrhenius [2.100] en el intervalo de temperaturas que va de 0°C a la temperatura de transición vítrea propia de cada resina.

La energía de activación asociada a los mecanismos de relajación que experimentan las resinas debidos a los entrecruzamientos o nudos del polímero, recogidas en la Tabla 3.19, son bastante elevadas (Nickerson *et al.*, 2004a). Como es lógico, la energía de activación obtenida según la expresión de Arrhenius es positiva, es decir, el módulo disminuye con el tiempo (Nam y Seferis, 1999). Así, la resina comercial con el 9 % de HMTA tiene la energía de activación más elevada, siendo las resinas NLH30 las que ofrecen un menor valor al respecto.

Tabla 3.19. Energías de activación de las curvas máster de cada resina aplicando la ecuación de Arrhenius.

| Resina | Ea (kJ/mol) | R |
|-----------------|--------------------|----------|
| NL30. 9% HMTA | 433,5 | 0,936 |
| NL30. 15% HMTA | 381,3 | 0,993 |
| NLH30. 9% HMTA | 225,5 | 0,944 |
| NLH30. 15% HMTA | 222,2 | 0,945 |
| Bak. 9% HMTA | 532,2 | 0,993 |
| Bak. 15% HMTA | 320,6 | 0,980 |

R: coeficiente de correlación.

En la bibliografía no se han encontrado estudios sobre el comportamiento viscoelástico de resinas fenólicas tipo novolacas. Sí los hay de “composites” de resina fenólica con fibra de carbono, siendo su energía de activación de 766,2 kJ/mol (Nam y Seferis, 1999). Las mezclas de polímeros de poliestireno y polipropileno presentan unas energías que van de 30 a 120 kJ/mol. Otros compuestos, como son los polisacáridos, muestran energías de activación comprendidas entre 80 y 120 kJ/mol. En el caso de las resinas epoxi su energía de activación es de 141 kJ/mol (Simon y Ploehn, 1999).

Mediante la aplicación de los factores de desplazamiento horizontal a los módulos de almacenamiento de cada una de las resinas que se han estudiado en este trabajo se generan las curvas máster. La temperatura de referencia para la obtención de estas curvas ha sido de 40 °C. Se ha elegido esta temperatura porque está dentro del intervalo en el que estas resinas se encuentran cuando se aplican a fieltros textiles para el sector del automóvil.

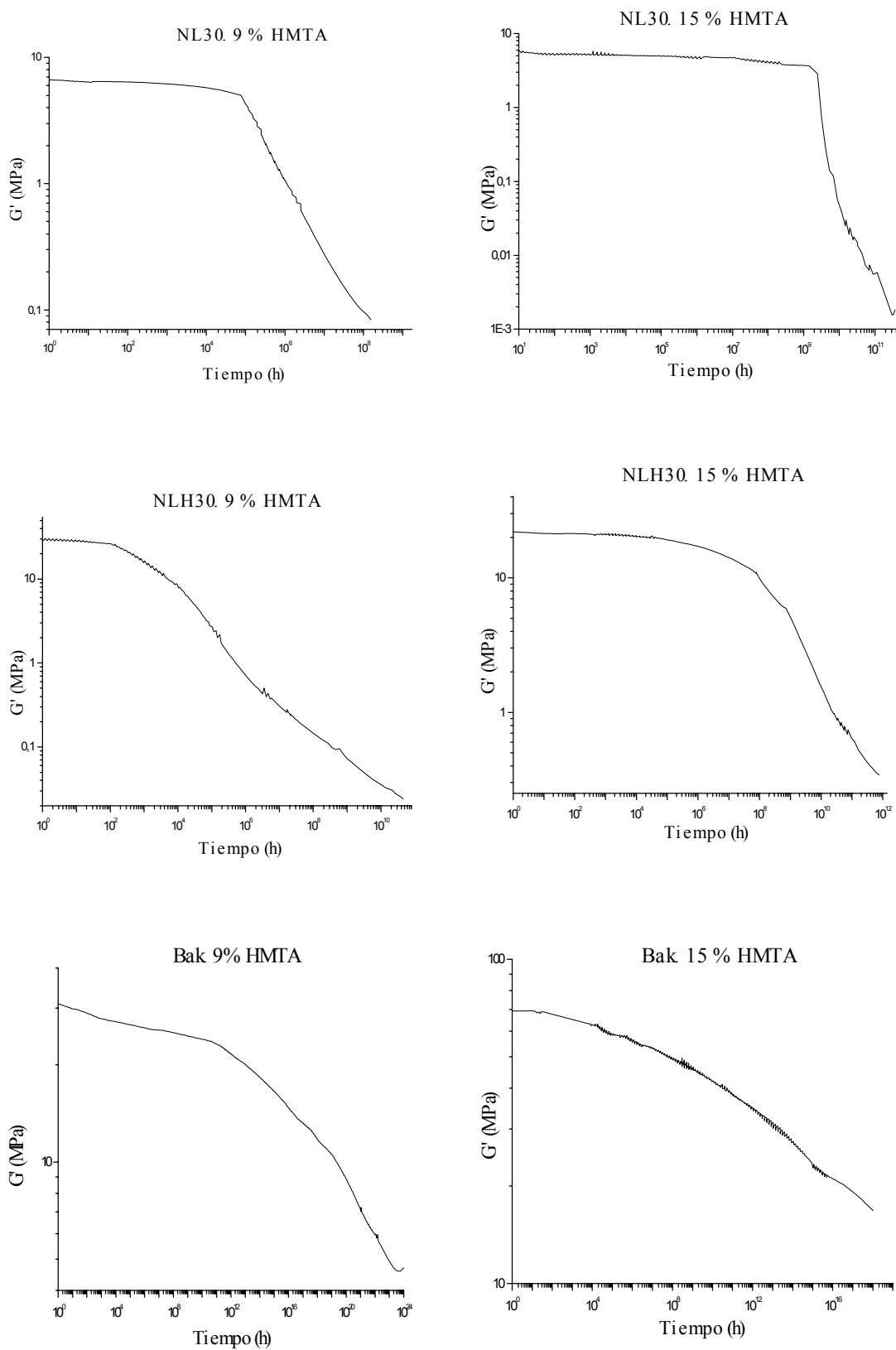


Figura 3.40. Curvas máster del módulo de almacenamiento de las resinas ligno-novolacas y novolacas para una temperatura de referencia de 40 °C.

Las curvas máster de las novolacas y ligno-novolacas que se muestran en la Figura 3.40 observan una tendencia similar. Es decir, el módulo de almacenamiento se mantiene constante hasta un cierto tiempo, diferente en cada caso, momento a partir de cual las resinas comienzan a perder sus propiedades elásticas. Esta disminución del módulo es más progresiva en las resinas NLH30 y Bak. El valor inicial del módulo de almacenamiento de las resinas NL30 es ligeramente inferior al de las NLH30, pero se mantiene durante más tiempo. Por contra, el valor del módulo de almacenamiento de las resinas NLH30 disminuye de forma más paulatina con respecto al de la NL30. Se puede comprobar, asimismo, que el aumento de la cantidad de agente de curado favorece que el módulo inicial de las resinas permanezca más tiempo constante al permitir esta circunstancia que las cadenas del polímero estén más entrecruzadas. Esto es, el material opone mayor resistencia a deformarse ante la aplicación de una fuerza determinada. Además, un aumento en la cantidad de agente de curado provoca que el módulo inicial de las resinas ligno-novolacas sea sensiblemente inferior al de las resinas curadas con el 9 % de HMTA.

La forma de las curvas de las resinas Bak es similar a la de las resinas ligno-novolacas. La resina comercial con el 9 % de HMTA presenta una disminución del módulo desde el origen de tiempos, primero gradualmente y luego más acentuadamente. La resina curada con el 15 % de HMTA tiene también desde el primer momento una paulatina pérdida del valor de su componente elástica en todo el periodo ensayado. Al contrario de lo que ocurría con las resinas ligno-novolacas, el aumento de la cantidad de agente de curado en las novolacas comerciales provoca un aumento del valor de su módulo de almacenamiento inicial.

3.4.3.3. Elaboración e interpretación de los nomogramas de frecuencia reducida

Las curvas máster que se han obtenido tienen la ventaja de mostrar el comportamiento del módulo de almacenamiento de las resinas en función del tiempo en que éstas están sometidas a una fuerza. Sin embargo, si se desea conocer la respuesta elástica del material a una temperatura distinta a la de referencia de la curva máster es

necesario obtener los nomogramas de frecuencia reducida (Jones, 1978; Sperling, 1992). Estos nomogramas se elaboran a partir de la curva máster.

A partir de la curva TTS a una temperatura de referencia fijada (40 °C) se representa el módulo frente a la frecuencia reducida ($a_T \cdot \omega$). Si a continuación se sitúa en el eje de ordenadas de la derecha el valor de las frecuencias con que se han obtenido los datos experimentales con los que se ha elaborado la curva máster, y en la parte superior de la gráfica las temperaturas a las que se han realizado los ensayos, se pueden obtener las líneas de pendiente positiva que se muestran en la Figura 3.41.

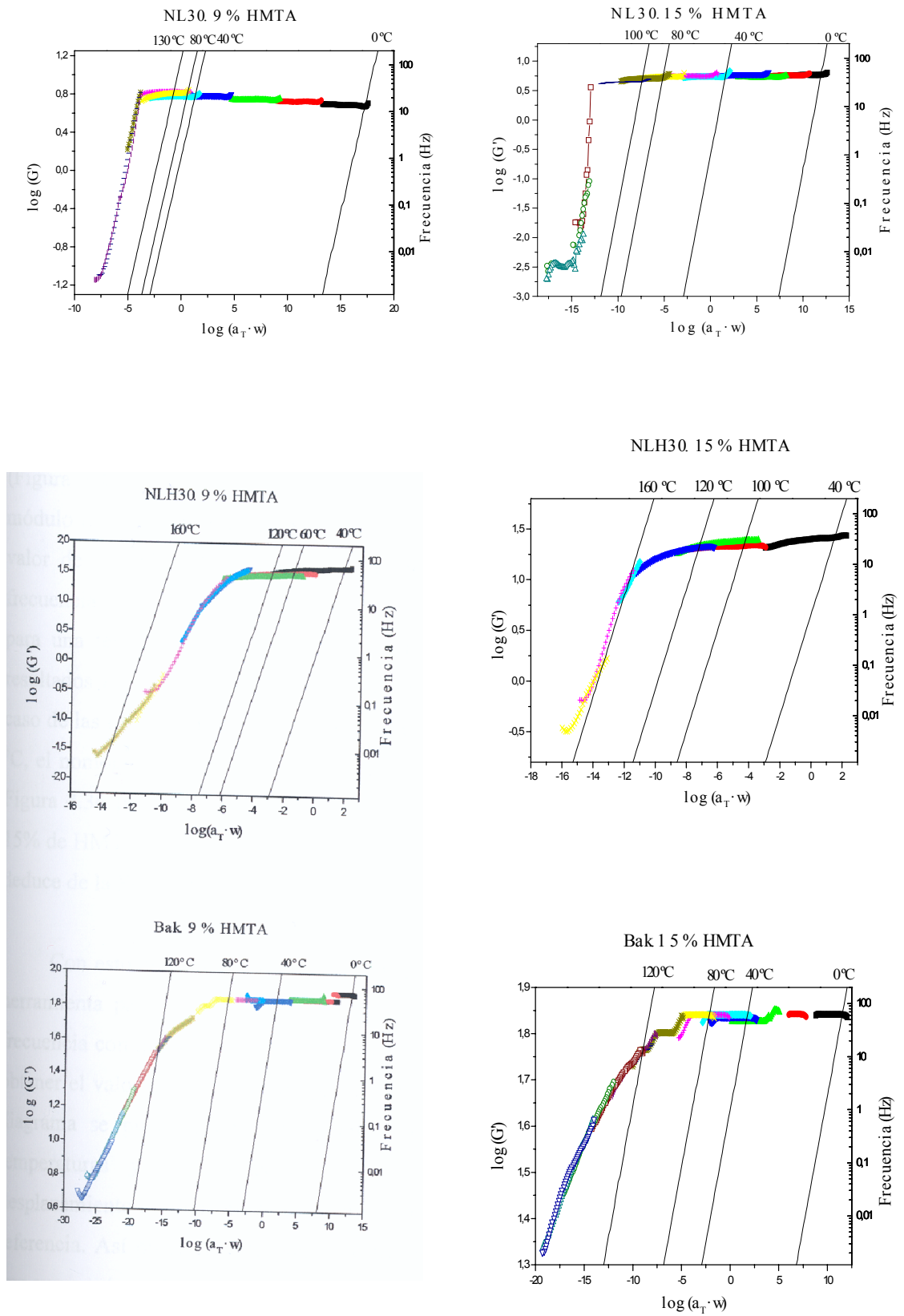


Figura 3.41. Nomogramas de frecuencia reducida del módulo de almacenamiento de las resinas ligno-novolacas y novolacas.

El manejo de las gráficas de la Figura 3.41 es sencillo. A partir de una temperatura y una frecuencia dadas se localiza el punto en la isoterma correspondiente. Este punto se desplaza verticalmente hasta alcanzar la función determinada por la relación entre el $\log G'$ y el $\log (a_T \cdot \omega)$. Una vez situadas las coordenadas del punto en esta función, ya sólo resta leer los valores del $\log G'$ en ordenadas y del $\log (a_T \cdot \omega)$ en abscisas. Así el valor de G' de la resina NL30 con el 9 % de HMTA a 80 °C y 1 Hz es de 6,1 MPa. Este dato se puede corroborar en la Figura 3.36, que relaciona el módulo de almacenamiento con la temperatura y la frecuencia. En el caso de la resina NL30 con el 9 % de HMTA, su módulo de almacenamiento, según esta Figura, asciende a 6,4 MPa, valor muy próximo al determinado a partir del nomograma de frecuencia reducida (Figura 3.41). En la resina NL30 con el 15% de HMTA a 10 Hz y 80 °C resulta un módulo de 5,6 MPa, muy próximo al deducido a partir de la Figura 3.36, que toma el valor de 5,1 MPa. Las resinas NLH30 presentan un módulo en el nomograma de frecuencia reducida de 31,6 MPa (9 % de HMTA) y de 20,0 MPa (15 % de HMTA) para una temperatura de 120 °C y una frecuencia de 1 Hz. En la Figura 3.36 los resultados equivalentes para dichas muestras son de 35,8 MPa y de 19,2 MPa. En el caso de las resinas comerciales para una frecuencia de 0,1 Hz y una temperatura de 120°C, el nomograma de la resina con el 9 % de HMTA da un módulo de 24,5 MPa y la Figura 3.36 proporciona un valor de 23,1 MPa. Si esta misma resina pasa a tener un 15% de HMTA, su módulo a partir del nomograma es de 47,8 MPa y de 43,2 MPa si se deduce de la Figura 3.36.

Con esto se comprueba que el nomograma de frecuencia reducida es una valiosa herramienta para el conocimiento del comportamiento del material en función de la frecuencia con que se aplica una fuerza al mismo y de la temperatura. Además, permite obtener el valor del factor de desplazamiento. Otra de sus ventajas es que con un solo diagrama se puede conocer la respuesta del material dentro de los intervalos de temperaturas y frecuencias estudiados. El hecho de disponer del factor de desplazamiento implica que se podrían elaborar curvas máster con otras temperaturas de referencia. Así pues, el nomograma de frecuencia reducida se puede considerar como una curva máster de carácter general, universal. Además, este diagrama compendia los valores del módulo de almacenamiento en función de la frecuencia y la temperatura de una manera más sencilla que la que se muestra en la Figura 3.36.

3.5. DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LAS NOVOLACAS CURADAS

Con objeto de completar el estudio del comportamiento de las resinas sintetizadas, en esta ocasión se describe la degradación térmica que experimentan estos polímeros una vez han sido curados. La degradación se ha llevado a cabo en ausencia de oxígeno, en un medio inerte. Así se ha podido seguir la estabilidad térmica de las resinas, además de proceder al estudio de la cinética de dicho proceso, que se ha desarrollado en los mismos términos que la cinética de su curado.

3.5.1. Planteamiento de la experimentación

Se comienza por comparar la estabilidad térmica de las resinas ligno-novolacas con la de las comerciales, tanto en términos de transformación del material como en su vertiente cinética. Al igual que en el estudio del curado de las resinas, en este apartado se analiza la influencia de la cantidad de HMTA incorporada a la mezcla, así como las posibles diferencias entre las resinas tratadas y los parámetros cinéticos inherentes a su procesado térmico.

3.5.2. Procedimiento operativo y técnica analítica

La temperatura elegida para realizar el curado de las resinas es la misma que se suele emplear en la síntesis industrial de los fieltros textiles, es decir, 180 °C. Esta temperatura supera en todos los casos el valor de las $T_{g\infty}$, tal y como se puede comprobar en el epígrafe 3.3.

Tras haber realizado el curado isoterma en el analizador termogravimétrico (TGA) a 180 °C, se retira el crisol con 10 mg de la mezcla curada y se sitúa en un desecador, con el fin de evitar que la muestra adquiera humedad del aire. Una vez que la termobalanza ha alcanzado la temperatura de inicio de los ensayos de pirólisis, 30 °C, se

introduce el crisol con la resina curada y se calienta hasta los 900 °C. El ensayo se repite a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 °C/min).

Las resinas objeto de estudio han sido la comercial o de referencia (Bak) y las dos ligno-fenólicas ya conocidas, la NL30 y la NLH30. En los tres casos se ensayaron las mezclas con un 9 y un 15 % de HMTA. Los modelos cinéticos aplicados a los datos del proceso de pirólisis han sido los siguientes:

- Borchardt y Daniels.
- Coats-Redfern.
- Van Krevelen.
- Ozawa
- Kissinger.

En el análisis de las resinas por TGA se puede operar de dos formas diferentes: dinámica, mediante un programa controlado de temperatura a velocidad de calentamiento constante, e isoterma. En ambos casos se registra la pérdida de peso (w) en función de la temperatura o del tiempo. En la Figura 3.42 se muestra un termograma típico con la curva primaria (a) y la derivada (b), en el que se distinguen tres zonas: la primera de ellas representa la pérdida del agua y las dos siguientes la descomposición de los componentes de la muestra. En la curva primaria (datos directos) se muestra el porcentaje correspondiente a la pérdida de masa en cada tramo. El primer tramo se inicia en T_1 y finaliza en T_2 mientras que el segundo tramo comienza en T_2 y termina en T_3 .

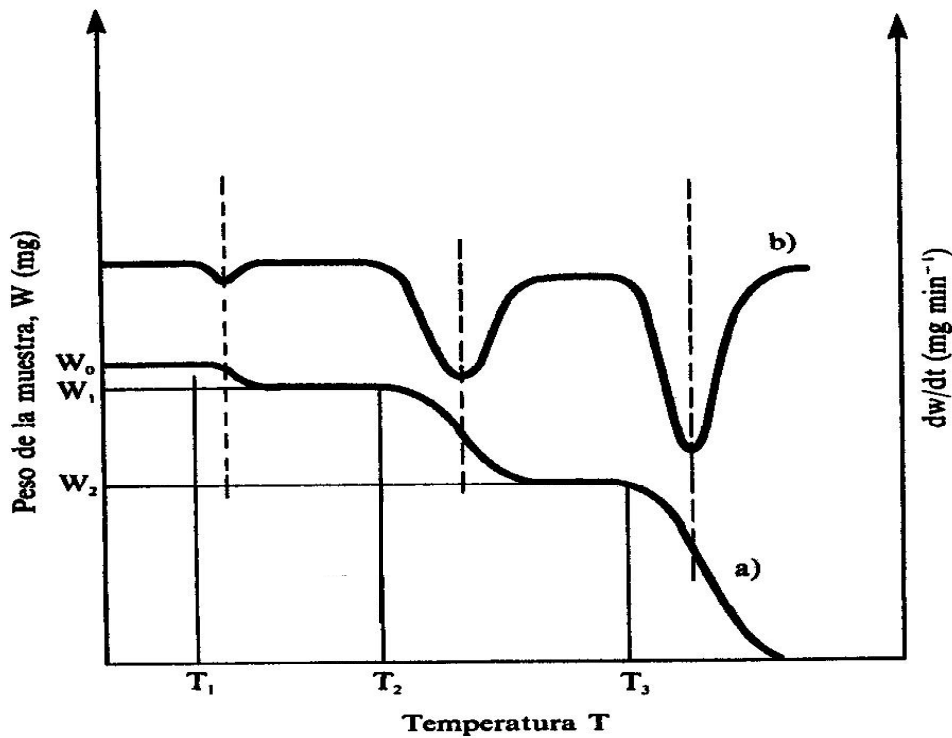


Figura 3.42. Termograma típico: (a) curva primaria o TGA y (b) curva derivada o DTG.

En la curva DTG o secundaria se muestran los puntos correspondientes a la temperatura de descomposición de los distintos compuestos del material. Dichas temperaturas, que se corresponden con los mínimos de cada uno de los valles observados, proviene de derivar la función primaria en sus puntos de inflexión.

Los factores que afectan a la precisión y exactitud de los resultados son la velocidad de calentamiento, la atmósfera de reacción y la masa de muestra (Fraga, 2001):

- Velocidad de calentamiento. Tiene gran influencia sobre la extensión de la descomposición de la muestra. Así, la diferencia entre la temperatura inicial (T_i) y la final (T_f) del proceso de descomposición aumenta cuando se disminuye la velocidad de calentamiento.
- Atmósfera de reacción. Los tipos de atmósfera que se pueden emplear son de naturaleza inerte, oxidante o, en algunos casos, mezcla de las dos. El empleo de

un gas inerte permite el arrastre de los productos gaseosos y evita la condensación de los vapores que se producen en la reacción de descomposición. Cuando se trata de una muestra multicomponente, el ensayo puede realizarse en atmósfera variable, es decir, inerte al principio y oxidante al final (Criado y Morales, 1978; Gómez y Gil, 1995).

- Masa de la muestra. Tiene influencia sobre tres aspectos. En primer lugar, la amplitud de los picos aumenta con el tamaño de la muestra, ya sean éstos exotérmicos o endotérmicos. El grado de difusión del gas de pirólisis a través de las partículas sólidas disminuye con el tamaño de la muestra. El tercer aspecto se centra en la existencia de gradientes térmicos, sobre todo si la muestra tiene una baja conductividad térmica.

Por otro lado, la diferencia entre la temperatura de la muestra y la que indica el horno del equipo depende de la geometría de aquélla, de su conductividad térmica, del tipo de horno, de la sensibilidad de los sensores de temperatura (Sarkanen y Ludwing, 1971).

La rampa de calentamiento más empleada para el análisis térmico de polímeros termoestables es la de 10 °C/min (Panova *et al.*, 1985; Manjula *et al.*, 1990; Costa *et al.*, 1997; Alma y Kelley, 2000; Reghunadhan *et al.*, 2001). En cuanto a la cantidad de resina pesada, ésta se eligió en función de su comportamiento durante la reacción de curado, junto con el criterio de la mejor resolución de los picos resultantes de derivar la curva inicial que proporciona el equipo. El intervalo de temperaturas de trabajo va desde la temperatura ambiente hasta los 900 °C, temperatura a la cual se da por finalizada el ensayo de degradación de la resina (Manjula *et al.*, 1990; Keslerek, 1995; Costa *et al.*, 1997; Alma y Kelley, 2000; Lin y Ma, 2000; Reghunadhan *et al.*, 2001; Morancho *et al.*, 2004). Algunos autores continúan por encima de los 900 °C, comprobando que solamente quedan cenizas (Henderson *et al.*, 1981; Panova *et al.*, 1985; Román-Martínez *et al.*, 1996). Para el estudio de la cinética del proceso se ha optado por operar con otras dos velocidades de calentamiento, las de 5 y 15 °C/min, necesarias para aplicar los modelos de Ozawa y Kissinger.

El analizador termogravimétrico utilizado en esta investigación corresponde al modelo TGA/SDTA851^e de la marca METTLER TOLEDO. Para la pesada de las muestras se utilizó una balanza de la misma marca (modelo AG245) con una precisión de 10^{-5} g. Para refrigerar el horno y termostatar la microbalanza se empleó un criostato de la marca NESLAB, modelo RTE-300. El procesado de los termogramas, necesario para obtener datos de tiempo, temperatura y masa de las muestras, se realizó mediante el programa informático STAR^e.

El sistema debe estar calibrado para asegurar que los datos obtenidos sean fiables. Los tres parámetros necesarios para la calibración del equipo son:

- Calibrado de “*tau-lag*”. Asegura la medida de una misma temperatura de fusión de la sustancia objeto de ensayo, independientemente de la velocidad de calentamiento empleada. La determinación de este valor se obtiene a partir de la medida de las temperaturas de fusión del indio y aluminio con las siguientes velocidades de calentamiento: 5, 10 y 20 °C min⁻¹.

- Calibrado de masa. La microbalanza se ajusta automáticamente cada vez que se enciende el equipo. Este proceso se realiza con dos pesas internas que incorpora el equipo. Permite calibrar el eje de coordenadas de la TGA/SDTA851^e utilizando un patrón de referencia de 100 mg.

- Calibrado de temperatura. Se funden el indio y el aluminio, sustancias patrón, y se comparan las temperaturas de fusión determinadas con sus valores teóricos. Con estos datos, el programa informático del equipo ya es capaz de autocalibrarse en todo el intervalo de operación a través de una función cuadrática dependiente de la temperatura.

Para estudiar la estabilidad térmica de las resinas y la cinética de su degradación se pesaron 10 mg de muestra con una precisión de 0,01 mg en un crisol de alúmina de 70 µL y se introdujeron en el horno, que opera en las siguientes condiciones:

- Intervalo de temperatura de barrido: 30-900 °C
- Velocidades de calentamiento: 5, 10, 15 °C min⁻¹
- Inertización del horno: 20 mL·min⁻¹ de N₂
- Inertización del resto del equipo: 50 mL·min⁻¹ de N₂

Los niveles de operación de estas variables se fijaron de acuerdo con los datos recabados en la bibliografía (Manjula *et al.*, 1990; Keslerek, 1995; Costa *et al.*, 1997; Rao *et al.*, 1997; Reghunadhan *et al.*, 2001). La cantidad de muestra empleada en los análisis se determinó a través de unos ensayos previos realizados con la resina de referencia. Se llevaron a cabo dos réplicas para cada una de las resinas empleadas. Así pues, se han realizado un total de 36 ensayos.

La determinación de la temperatura de descomposición se estableció a partir de la derivada de la función que proporciona el TGA (curva DTG). En esta curva derivada destacan unos picos, que corresponden a las transformaciones que experimentan los distintos compuestos del material, tal y como se muestra en la Figura 3.43, que se refiere a la resina comercial Bak con un 9 % de HMTA.

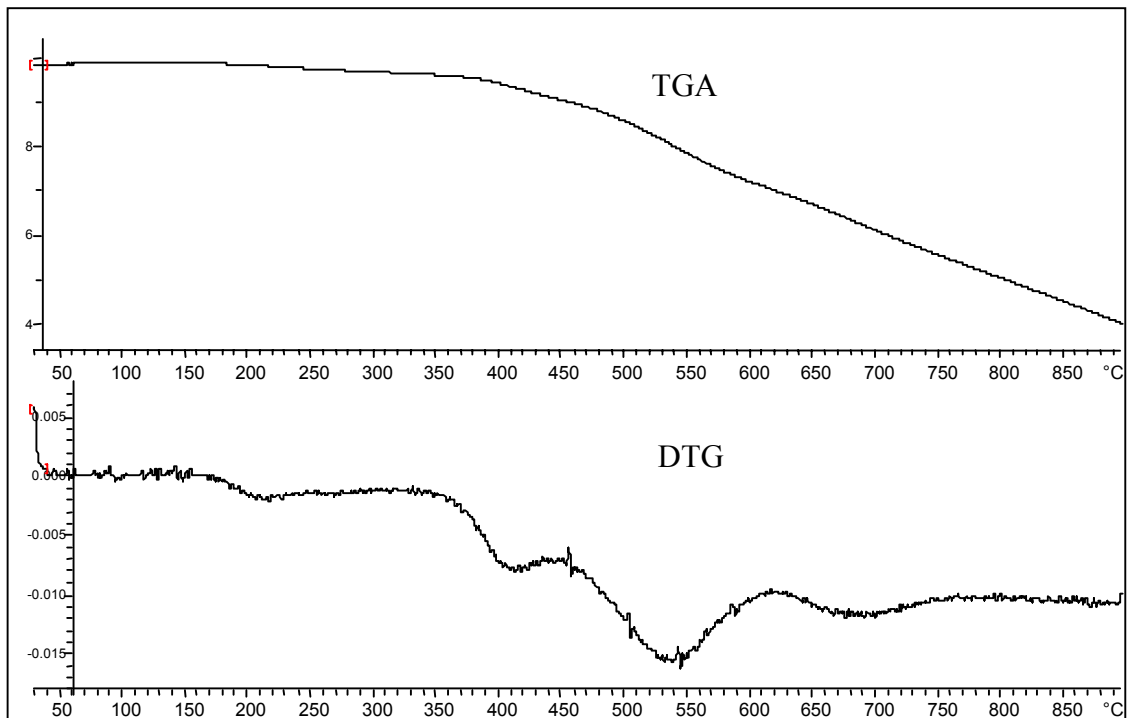


Figura 3.43. Termogramas TGA y DTG de la resina Bak con un 9 % de HMTA para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

3.5.3. Estabilidad térmica de resinas ligno-fenol-formaldehído

Para estudiar la estabilidad térmica de las resinas se ha partido de los datos de pérdida de peso a cuatro temperaturas. Así, se puede comprobar que cuanto más estable es una resina a una determinada temperatura, tanto menos pérdida de peso tendrá (Keslerek, 1995; Dos Santos, 1996; Costa *et al.*, 1997; Rao *et al.*, 1997; Alma y Kelley, 2000; Rodríguez *et al.*, 2001; Sobera y Hetper, 2003; Guan *et al.*, 2004; Křístková *et al.*, 2004). En la Tabla 3.20 se muestran los porcentajes de pérdida de peso acumulados durante la degradación de las resinas ensayadas en función de la temperatura (300, 500, 700 y 900 °C). Los experimentos se desarrollaron con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min (Manjula *et al.*, 1990; Keslerek, 1995; Dos Santos, 1996; Costa *et al.*, 1997; Dos Santos, 1999; Reghunadhan *et al.*, 2001; Guan *et al.*, 2004).

Tabla 3.20. Porcentaje de pérdida de peso en la degradación de resinas en función de la temperatura.

| Resina | % pérdida de peso | | | |
|-----------------|-------------------|--------|--------|--------|
| | 300 °C | 500 °C | 700 °C | 900 °C |
| NL30. 9% HMTA | 18,43 | 37,80 | 55,15 | 78,36 |
| NL30. 15% HMTA | 12,97 | 25,86 | 54,59 | 81,68 |
| NLH30. 9% HMTA | 14,65 | 35,50 | 58,45 | 86,16 |
| NLH30. 15% HMTA | 13,23 | 30,54 | 60,04 | 89,43 |
| Bak. 9% HMTA | 1,68 | 12,84 | 37,66 | 58,84 |
| Bak. 15% HMTA | 1,44 | 10,98 | 38,00 | 64,79 |

En la Tabla 3.20 se muestra que a baja temperatura (300 °C) las resinas con menor cantidad de HMTA pierden más peso que las que contienen mayor cantidad de agente de curado; esto puede obedecer a que el pH de las resinas con más HMTA es mayor (el agente de curado tiene un pH básico), lo que está en línea con la bibliografía (Gardziella *et al.*, 2000). En cambio, a 500 °C las resinas ligno-novolacas que más peso pierden son las que poseen un mayor porcentaje de agente de curado. A esta temperatura, las resinas comerciales sólo han perdido un 10 % de su peso inicial, mostrando una gran estabilidad térmica. La pirólisis de las resinas comerciales forma nuevos productos, bastante estables, lo que provoca que no pierdan tanto peso (Křístková *et al.*, 2004).

Para la temperatura siguiente, 700 °C, las ligno-novolacas tienen una pérdida de peso muy parecida, independientemente de la carga de HMTA. Por ejemplo, la ligno-novolaca NL30 pierde el mismo porcentaje de peso tanto con alta como con baja concentración de HMTA. Con la resina NLH30 sucede lo mismo. A esa misma temperatura, la resina comercial sólo pierde algo más de la mitad del peso total perdido al final del proceso, situación que con las ligno-novolacas se alcanza antes, a 300 °C.

Atendiendo al criterio de pérdida de peso tras el proceso de pirólisis, la resina comercial con un 9 % de HMTA es la más estable (Keslerek, 1995; Dos Santos, 1996; Dos Santos, 1999); por el contrario, la resina menos estable es la NLH30 con un 15 % de HMTA. El efecto del aumento de la cantidad de agente de curado favorece la pérdida

de peso, con lo que disminuye su estabilidad. Además, se produce una pérdida de peso del 25-30 % en todas las resinas, siendo más pronunciada ésta en las resinas NLH30.

Para aclarar por qué una determinada resina pierde más peso a una temperatura que a otra es necesario comprobar qué reacciones provocan esa pérdida de peso. Así, en la Figura 3.44, en la que se representa dw/dt de las resinas frente a la temperatura, se pueden apreciar los picos en los que se produce la máxima velocidad de degradación. Como se puede comprobar, no todas las variaciones de la velocidad de pérdida de peso (picos) tienen asignadas una temperatura. Solamente se han señalado los picos de la derivada de la pérdida de peso que mejor se ajustan a los modelos cinéticos ensayados. De hecho, la inflexión menos pronunciada que se ha considerado, la correspondiente a la resina NL30 con el 15 % de HMTA a 390,4 °C, denota una fase de degradación, cuyo ajuste a los modelos aplicados arroja, como luego se verá, unos resultados más que dudosos.

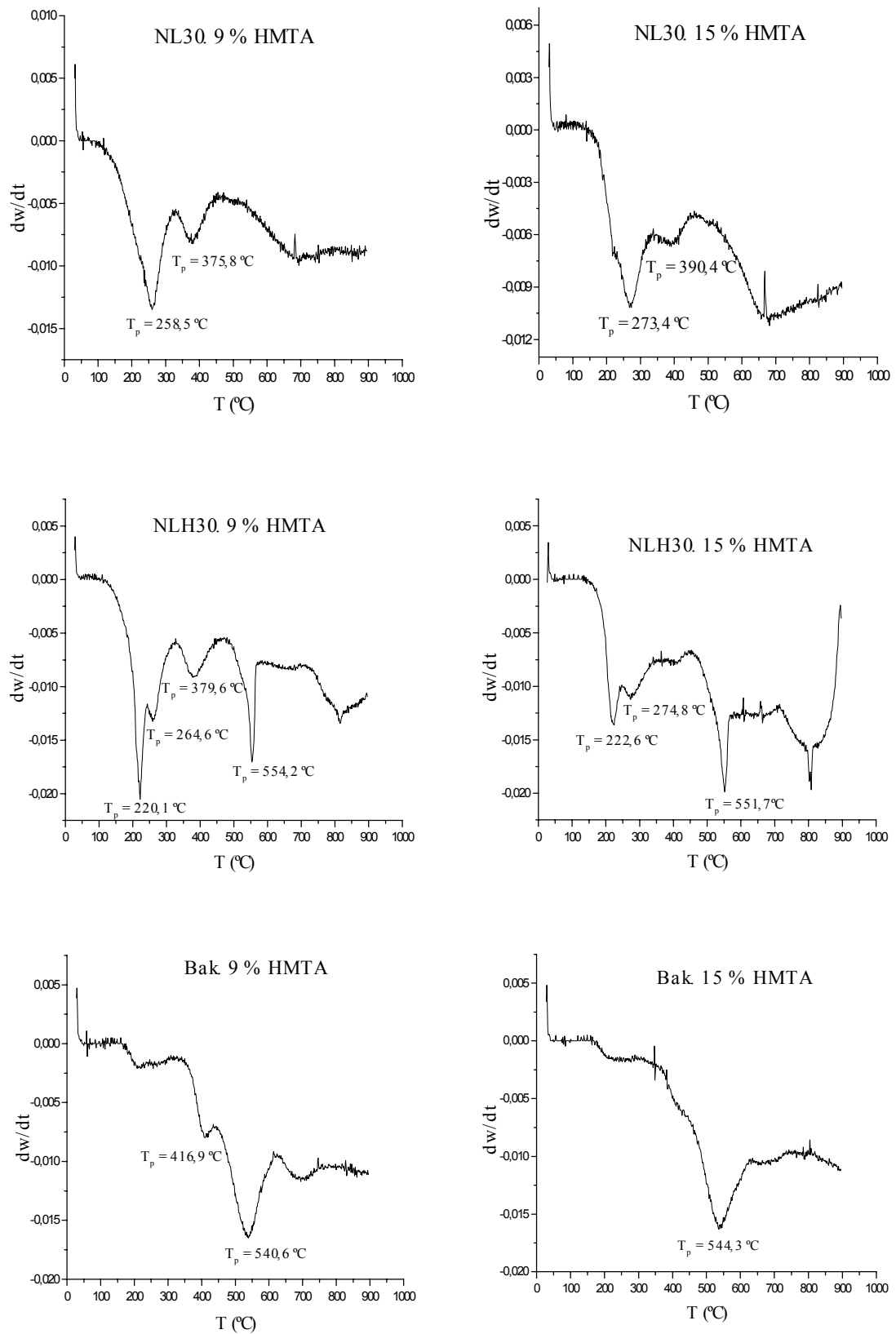


Figura 3.44. Evolución de la velocidad de pérdida de peso de las resinas ligno-novolacas y comerciales con la temperatura de pirólisis.

En la Figura 3.44 se puede comprobar cierta similitud de las curvas de las derivadas de la pérdida de peso en función del tipo de resina y temperatura, independientemente de la cantidad de agente de curado que incorpora. Algunas de las reacciones que aparecen con el 9 % de HMTA no se detectan tan claramente como cuando la proporción de HMTA presente en la resina es del 15 %. Aunque no todas las reacciones que se han estudiado ofrecen luego un ajuste satisfactorio a los modelos cinéticos aplicados, en la figura anterior se observa que todas las resinas reaccionan a baja temperatura (200 °C), incluso la resina comercial. A 270 °C se aprecia una reacción de las resinas ligno-novolacas con un 15 % de HMTA, la cual no se identifica cuando su contenido de agente de curado es del 9 %. Las ligno-resinas con un 9 % de HMTA presentan una reacción a 370 °C, que se repite cuando incorporan un 15 % de HMTA, pero menos acusadamente. Sobre 410 °C se detecta una reacción de las resinas comerciales, tanto más pronunciada cuanto menor es su contenido de HMTA. Las resinas NLH30 y comercial, independientemente de la proporción de HMTA, reaccionan a 550 °C. Esta reacción también tiene lugar con las resinas NL30, pero no se aprecia tan bien definida, ya que se extiende desde los 500 hasta los 800 °C.

En la Figura 3.44 también se puede observar que la resina comercial es muy estable hasta unos 550 °C, temperatura a la cual se produce una reacción de degradación debida al colapso de la red tridimensional, que provoca la mayor pérdida de su peso (Costa *et al.*, 1997; Křístková *et al.*, 2004). En cambio, en las ligno-novolacas existen reacciones de degradación importantes pero a temperaturas más bajas. Estas pérdidas de peso se complementan con las originadas por las reacciones que se producen sobre los 500 °C, también importantes pero en el caso de las resinas NL30 enmascaradas por otras reacciones.

Tabla 3.21. Temperaturas consideradas para establecer la cinética del proceso de degradación térmica de las diferentes resinas ensayadas.

| Resina | | T_p (°C) | | |
|-----------------|-------|---------------------------|-------|-------|
| NL30 9% HMTA | - | 258,5 | 375,8 | - |
| NL30. 15% HMTA | - | 273,4 | 390,4 | - |
| NLH30. 9% HMTA | 220,1 | 264,6 | 379,6 | 554,2 |
| NLH30. 15% HMTA | 222,6 | 274,8 | - | 551,7 |
| Bak. 9% HMTA | - | - | 416,9 | 540,6 |
| Bak. 15% HMTA | - | - | - | 544,3 |

En la Tabla 3.21 se pone de manifiesto la enorme dificultad que ofrece el estudio de la cinética de la pirólisis de estas resinas. La diferencia de reactividad de las resinas se aprecia inclusive para una misma resina pero con distinta cantidad de agente de curado.

3.5.4. Cinética de la degradación térmica de resinas novolacas y ligno-novolacas

El estudio de la cinética de la degradación térmica de las resinas se ha llevado a cabo por diferentes métodos, al igual que el del curado. El primer método es el de Borchardt y Daniels, empleado por su sencillez. Este método tiene por objeto dar una primera aproximación del orden de magnitud de la energía de activación de la pirólisis de las resinas. Se han aplicado también los modelos de Coats-Redfern y de Van-Krevelen, que ofrecen la posibilidad de clasificar las reacciones atendiendo al mecanismo que siguen. Por último, se muestran los métodos de Ozawa y Kissinger, al igual que en el curado, ya que también son aplicables a este proceso (Lin y Ma, 2000), además de ofrecer datos sobre las energías de activación de cada reacción de degradación térmica de las resinas sin necesidad de conocer el mecanismo a través del que transcurren.

Los modelos que se han mencionado se han aplicado a las reacciones de pirólisis de las resinas que tienen lugar a las temperaturas que se recogen en la Tabla 3.21. Para facilitar la comprensión de los datos obtenidos según los modelos cinéticos, en la Tabla 3.21 las reacciones se nombran como RP1, RP2, RP3 y RP4, las cuales transcurren aproximadamente a las temperaturas de 220, 270, 400 y 550 °C, respectivamente.

3.5.4.1. Modelo de Borchardt-Daniels

Al igual que en el estudio cinético del curado, se ha optado por ensayar como primer modelo uno sencillo, que no necesite gran cantidad de cálculos ni de experimentos, pero que dé una idea sobre la energía de activación de la pirólisis de las resinas.

El modelo de Borchardt y Daniels, que ha sido desarrollado en el epígrafe 2.7, ha sido el elegido al efecto. El tratamiento matemático de los datos se basó en un ajuste no lineal (Marquadt, 1963) mediante la aplicación de la ecuación [2.102]. Su aplicación requiere el conocimiento de la velocidad y de la conversión de la reacción. La función $f(\alpha)$ que se emplea es la correspondiente a un orden n . La $f(\alpha)$ autocatalítica requiere un tratamiento matemático algo más complejo y, sobre todo, proporciona en este caso peores ajustes de los datos. Los errores estándar del ajuste de los datos a este modelo se presentan en la Tabla I.2 del Anexo I.

Como quiera que la aplicación del modelo de Borchardt y Daniels requiere partir de un orden de reacción conocido, antes de ajustar los datos cinéticos al mismo, se ha efectuado una regresión múltiple de éstos, lo cual ha permitido disponer de los valores iniciales de $\ln k_0$, E_a y n . Seguidamente, ya sí se puede aplicar el ajuste no lineal (Borchardt y Daniels) de los datos de la pirólisis de las resinas mediante las iteraciones necesarias para alcanzar los valores finales de los parámetros cinéticos antes citados. La rampa de calefacción de estos ensayos se fijó en 10 °C/min.

Tabla 3.22. Energías de activación de las reacciones de pirólisis de las resinas según el modelo de Borchardt y Daniels.

| Resina | Ea (kJ/mol) | | | |
|------------------------|-------------|------|-------|-------|
| | RP1 | RP2 | RP3 | RP4 |
| NL30. 9% HMTA | - | 40,1 | 10,4 | - |
| NL30. 15% HMTA | - | 44,5 | -2,9 | - |
| NLH30. 9% HMTA | 73,9 | 12,9 | 20,0 | 112,1 |
| NLH30. 15% HMTA | 106,0 | 3,5 | - | 90,1 |
| Bak. 9% HMTA | - | - | 113,7 | 57,5 |
| Bak. 15% HMTA | - | - | - | 44,8 |

Del análisis de la Tabla 3.22 se desprende que las energías de activación de la pirólisis de las resinas que se han obtenido según este modelo son relativamente bajas en comparación con las establecidas por otros autores que han aplicado el mismo modelo (Henderson *et al.*, 1981; Lin y Ma, 2000). Esto se debe a que el modelo toma en consideración todos los datos de la curva de la derivada y en alguna reacción ésta no está lo suficientemente definida, como es el caso de la RP2 de la resina NLH30 (con ambas cantidades de HMTA). Este hecho también se pone de manifiesto en la etapa de pirólisis RP3 de la resina NL30 con un 15 % de HMTA, donde el ajuste de los datos muestra una energía de activación negativa. En los termogramas (Figura 3.44) se aprecia que los picos de algunas reacciones están muy próximos entre sí, incluso se llegan a solapar. Esta circunstancia perjudica a la fiabilidad de los resultados que proporciona la aplicación del modelo, como se pone de manifiesto, por ejemplo, en la reacción RP2 de la pirólisis de la resina NLH30 (15 % de HMTA), cuya energía de activación es de tan solo 3,5 kJ/mol. Los errores estándar del ajuste de los datos a este modelo y los coeficientes de correlación se presentan en la Tabla I.2 del Anexo I. En esta tabla se muestra que en algunas etapas de degradación, el modelo no ajusta satisfactoriamente los datos experimentales. Esto confirma lo anteriormente comentado acerca de la poca fiabilidad de este modelo de cara a la pirólisis de resinas ligno-novolacas.

Tabla 3.23. Órdenes de las reacciones de pirólisis de las resinas según el modelo de Borchardt y Daniels.

| Resina | Orden de reacción | | | |
|------------------------|-------------------|------|------|------|
| | RP1 | RP2 | RP3 | RP4 |
| NL30. 9% HMTA | - | 0,57 | 0,16 | - |
| NL30. 15% HMTA | - | 0,51 | 0,06 | - |
| NLH30. 9% HMTA | 0,39 | 0,16 | 0,19 | 0,27 |
| NLH30. 15% HMTA | 0,54 | 0,10 | - | 0,21 |
| Bak. 9% HMTA | - | - | 0,35 | 0,23 |
| Bak. 15% HMTA | - | - | - | 0,22 |

Como se puede apreciar en la Tabla 3.23, los valores del orden de reacción son en todos los casos inferiores a la unidad y no guardan una tendencia determinada. Ocurre lo mismo que con las energías de activación (Tabla 3.22); las reacciones de pirólisis de las resinas, muy complejas, no se pueden describir a través de un modelo tan sencillo como el aplicado.

3.5.4.2. Modelo de Coats-Redfern

Como ya se comentó con motivo del estudio del curado, si en la pirólisis se emplea este modelo, la representación del $\text{Ln} [g(\alpha)/T^2]$ frente a la inversa de la temperatura permite calcular (ecuación [2.42]), a partir de la pendiente de la recta resultante, las energías de activación de la pirólisis de las resinas. Las funciones $g(\alpha)$ que se han empleado ya se indicaron en la Tabla 2.11.

En la Tabla 3.24 se presentan las energías de activación y los factores pre-exponenciales que se han obtenido al aplicar este modelo a las cuatro reacciones consideradas en la pirólisis de las seis resinas ensayadas, todo ello atendiendo a la función $g(\alpha)$ empleada en cada caso.

Tabla 3.24. Energías de activación y factores pre-exponenciales de la pirólisis de las resinas NL30 y comercial según el método de Coats-Redfern.

| | | RESINA | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|---|--------------|---------|--------|--------|---------------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|-------------|--------|----|
| g(α) | Parámetro | NL30 +% HMTA | | | | NLH30 +% HMTA | | | | | | | | Bak +% HMTA | | |
| | | 9 | | 15 | | 9 | | | | 15 | | | | 9 | | 15 |
| | | RP2 | RP3 | RP2 | RP3 | RP1 | RP2 | RP3 | RP4 | RP1 | RP2 | RP4 | RP3 | RP4 | RP4 | |
| | Ea (kJ/mol) | 25,7 | 87,8 | 33,8 | 31,2 | 54,1 | 90,3 | 71,4 | 164,1 | 70,9 | 64,6 | 143,1 | 104,7 | 85,8 | 54,2 | |
| A₂ | k₀ (min⁻¹) | 3,7E+1 | 1,8E+6 | 2,4E+2 | 2,4E+1 | 1,6E+5 | 1,7E+8 | 6,2E+4 | 8,4E+9 | 9,6E+6 | 2,3E+5 | 3,7E+8 | 2,6E+7 | 5,5E+4 | 2,8E+2 | |
| | R | 0,975 | 0,953 | 0,965 | 0,938 | 0,984 | 0,962 | 0,952 | 0,969 | 0,986 | 0,953 | 0,970 | 0,980 | 0,963 | 0,965 | |
| | Ea | 14,4 | 54,9 | 19,7 | 17,2 | 33,5 | 57,2 | 43,9 | 104,9 | 44,6 | 40,0 | 90,9 | 66,1 | 52,8 | 31,8 | |
| A₃ | k₀ | 1,6E+0 | 2,9E+3 | 6,3E+0 | 1,1E+0 | 6,2E+2 | 7,2E+4 | 2,9E+2 | 9,1E+5 | 1,1E+9 | 7,4E+2 | 1,1E+5 | 1,9E+4 | 2,5E+2 | 6,2E+0 | |
| | R | 0,964 | 0,947 | 0,954 | 0,913 | 0,981 | 0,959 | 0,945 | 0,967 | 0,984 | 0,946 | 0,967 | 0,977 | 0,957 | 0,955 | |
| | Ea | 8,8 | 38,4 | 12,7 | 10,2 | 23,2 | 40,7 | 30,2 | 75,3 | 31,5 | 27,7 | 64,9 | 46,8 | 36,3 | 20,6 | |
| A₄ | k₀ | 0,3E+0 | 1,1E+2 | 0,9E+0 | 1,8E-1 | 3,4E+1 | 1,3E+3 | 1,7E+1 | 8,5E+3 | 3,1E+2 | 37,6 | 1,7E+3 | 4,5E+2 | 1,5E+1 | 0,8E+0 | |
| | R | 0,945 | 0,940 | 0,938 | 0,869 | 0,978 | 0,954 | 0,935 | 0,964 | 0,982 | 0,938 | 0,963 | 0,974 | 0,949 | 0,941 | |
| | Ea | 47,3 | 127,3 | 60,5 | 47,7 | 97,4 | 128,4 | 107,1 | 248,1 | 124,6 | 94,5 | 221,3 | 173,4 | 135,8 | 91,6 | |
| R₁ | k₀ | 5,0E+3 | 1,7E+9 | 9,2E+4 | 4,1E+2 | 6,9E+9 | 6,0E+11 | 2,9E+7 | 1,6E+15 | 4,3E+12 | 1,1E+8 | 3,3E+13 | 4,3E+12 | 8,3E+7 | 6,7E+4 | |
| | R | 0,949 | 0,888 | 0,934 | 0,872 | 0,970 | 0,903 | 0,892 | 0,927 | 0,967 | 0,891 | 0,930 | 0,951 | 0,918 | 0,932 | |
| | Ea | 52,6 | 153,0 | 67,4 | 58,6 | 105,9 | 155,1 | 127,4 | 289,1 | 135,9 | 113,6 | 256,1 | 194,6 | 157,3 | 104,8 | |
| R₂ | k₀ | 1,2E+5 | 1,4E+11 | 3,0E+5 | 2,4E+3 | 3,8E+10 | 1,7E+14 | 8,3E+8 | 4,9E+17 | 4,7E+13 | 4,9E+9 | 4,2E+15 | 1,3E+14 | 1,5E+9 | 3,5E+5 | |
| | R | 0,968 | 0,929 | 0,956 | 0,921 | 0,980 | 0,940 | 0,930 | 0,954 | 0,979 | 0,931 | 0,956 | 0,982 | 0,947 | 0,956 | |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | Ea | 54,7 | 163,7 | 70,1 | 63,1 | 109,2 | 166,4 | 135,8 | 306,3 | 140,5 | 121,6 | 270,4 | 203,1 | 166,0 | 110,0 |
| R₃ | k₀ | 1,5E+4 | 7,5E+11 | 4,2E+5 | 4,3E+3 | 6,5E+10 | 1,7E+15 | 2,9E+9 | 4,8E+18 | 1,1E+14 | 2,2E+10 | 2,7E+16 | 4,5E+14 | 4,4E+9 | 5,8E+5 |
| | R | 0,974 | 0,941 | 0,963 | 0,935 | 0,983 | 0,966 | 0,942 | 0,962 | 0,983 | 0,943 | 0,963 | 0,975 | 0,956 | 0,963 |
| | Ea | 102,6 | 265,5 | 129,4 | 106,0 | 202,5 | 265,8 | 225,2 | 509,6 | 257,1 | 198,2 | 455,9 | 357,8 | 284,7 | 196,1 |
| D₁ | k₀ | 1,7E+9 | 1,2E+20 | 4,7E+11 | 2,0E+7 | 1,3E+21 | 1,0E+25 | 4,4E+16 | 8,2E+31 | 4,3E+26 | 4,8E+17 | 4,0E+28 | 5,9E+26 | 4,1E+17 | 3,9E+11 |
| | R | 0,957 | 0,896 | 0,943 | 0,894 | 0,972 | 0,908 | 0,901 | 0,930 | 0,969 | 0,900 | 0,934 | 0,954 | 0,925 | 0,940 |
| | Ea | 109,2 | 298,2 | 138,1 | 119,2 | 213,5 | 300,9 | 250,8 | 562,2 | 272,4 | 222,6 | 500,3 | 385,5 | 311,5 | 212,4 |
| D₂ | k₀ | 5,5E+9 | 3,5E+22 | 2,4E+12 | 1,7E+8 | 1,4E+22 | 2,0E+28 | 3,2E+18 | 1,4E+35 | 1,3E+28 | 6,9E+19 | 2,1E+31 | 5,7E+28 | 1,7E+19 | 3,2E+12 |
| | R | 0,967 | 0,918 | 0,954 | 0,918 | 0,978 | 0,929 | 0,959 | 0,946 | 0,976 | 0,922 | 0,948 | 0,965 | 0,941 | 0,954 |
| | Ea | 117,5 | 338,4 | 148,6 | 136,9 | 226,2 | 341,8 | 282,7 | 626,0 | 288,9 | 252,5 | 554,1 | 417,4 | 345,0 | 233,0 |
| D₃ | k₀ | 1,3E+10 | 1,9E+25 | 8,7E+12 | 1,6E+9 | 1,1E+23 | 6,4E+31 | 3,6E+20 | 6,1E+38 | 2,4E+29 | 1,5E+22 | 2,2E+34 | 5,5E+30 | 9,1E+20 | 2,4E+13 |
| | R | 0,982 | 0,944 | 0,973 | 0,945 | 0,984 | 0,954 | 0,946 | 0,972 | 0,984 | 0,959 | 0,972 | 0,976 | 0,959 | 0,967 |
| | Ea | 111,7 | 308,9 | 141,1 | 124,6 | 216,9 | 310,7 | 259,7 | 579,1 | 276,4 | 230,6 | 514,9 | 394,0 | 321,2 | 218,6 |
| D₄ | k₀ | 2,5E+9 | 6,4E+22 | 1,2E+12 | 1,2E+8 | 8,2E+21 | 4,5E+28 | 4,1E+18 | 4,4E+35 | 8,6E+27 | 9,7E+19 | 4,8E+31 | 6,4E+28 | 1,8E+19 | 2,1E+12 |
| | R | 0,971 | 0,928 | 0,959 | 0,928 | 0,981 | 0,939 | 0,931 | 0,953 | 0,979 | 0,931 | 0,955 | 0,969 | 0,948 | 0,959 |
| | Ea | 59,4 | 186,6 | 76,0 | 73,0 | 115,8 | 189,5 | 153,9 | 341,6 | 149,6 | 138,4 | 299,5 | 220,4 | 184,6 | 121,2 |
| F₁ | k₀ | 1,8E+5 | 2,0E+14 | 6,3E+6 | 1,1E+5 | 1,3E+12 | 1,2E+18 | 3,1E+11 | 3,6E+21 | 3,9E+15 | 3,2E+12 | 8,1E+18 | 3,7E+16 | 2,9E+11 | 1,2E+7 |
| | R | 0,978 | 0,958 | 0,967 | 0,955 | 0,986 | 0,952 | 0,922 | 0,964 | 0,987 | 0,947 | 0,965 | 0,970 | 0,968 | 0,972 |
| | Ea | 21,8 | 135,6 | 28,9 | 53,7 | 34,7 | 137,5 | 104,8 | 213,6 | 49,0 | 98,1 | 174,2 | 98,6 | 106,4 | 59,5 |
| F₂ | k₀ | 5,3E+1 | 6,2E+10 | 2,7E+2 | 1,0E+4 | 2,8E+3 | 3,6E+13 | 1,4E+8 | 6,4E+13 | 1,2E+5 | 1,8E+9 | 1,8E+11 | 3,1E+7 | 6,0E+6 | 2,6E+3 |
| | R | 0,694 | 0,887 | 0,736 | 0,831 | 0,697 | 0,898 | 0,868 | 0,832 | 0,755 | 0,880 | 0,834 | 0,810 | 0,828 | 0,769 |
| | Ea | 51,6 | 282,0 | 66,2 | 118,1 | 77,1 | 283,9 | 220,7 | 440,6 | 105,9 | 205,5 | 361,8 | 208,2 | 225,9 | 131,8 |
| F₃ | k₀ | 4,5E+5 | 1,6E+23 | 9,0E+6 | 1,1E+10 | 6,8E+8 | 3,5E+28 | 1,1E+18 | 1,6E+29 | 8,3E+11 | 1,3E+20 | 1,5E+24 | 5,4E+16 | 2,7E+15 | 9,2E+8 |
| | R | 0,750 | 0,894 | 0,778 | 0,854 | 0,733 | 0,903 | 0,879 | 0,839 | 0,779 | 0,889 | 0,843 | 0,825 | 0,843 | 0,799 |

Como ya se realizó con el curado, se han empleado todas las funciones de conversión, lo que permite establecer cuáles son las $g(\alpha)$ que mejor ajustan los datos según el caso. Las funciones $g(\alpha)$ de nucleación con dos (F_2) y tres núcleos en cada partícula (F_3) son las que peor describen las reacciones de pirólisis de las resinas. En general, los mecanismos propuestos se ajustan mejor a las reacciones de pirólisis de las resinas que a su curado. Tal y como se puede apreciar en las Tablas 3.13 y 3.24, los mecanismos propuestos describen mejor la pirólisis de la resina comercial que la de las ligno-novolacas, al contrario de lo que ocurría con el curado de estas resinas.

El hecho de que algunos datos se ajusten bien a determinados mecanismos puede conducir a error. Se puede dar el caso de que datos con un ajuste similar a dos o más mecanismos den lugar a energías de activación distintas. Esto se observa claramente con la etapa de degradación RP2 de la resina comercial con un 9 % de HMTA. Se comprueba que en los mecanismos de contracción del volumen (R_3) y difusión tridimensional (D_3), donde los datos se ajustan por igual ($\approx 0,97$), las energías de activación que se obtienen son muy dispares, siendo una el doble de la otra. Así pues, lo deseable es que coincidan, además de los coeficientes de correlación, las energías de activación obtenidas a partir de los modelos aplicados.

En la Tabla 3.25 se muestran las energías de activación proporcionadas por los mecanismos a los que mejor se ajustan los datos experimentales de las reacciones que acontecen durante la pirólisis de las resinas estudiadas según el modelo de Coats-Redfern.

Tabla 3.25. Extracto de los datos de la Tabla 3.24 que se consideran más apropiados para describir la pirólisis de las resinas ensayadas.

| Resina | g(α)/Ea (kJ/mol) | | | | | | | |
|------------------------|---------------------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| | RP1 | | RP2 | | RP3 | | RP4 | |
| NL30. 9% HMTA | - | - | D ₃ | 117,5 | F ₁ | 186,6 | - | - |
| NL30. 15% HMTA | - | - | D ₃ | 148,6 | F ₁ | 73,0 | - | - |
| NLH30. 9% HMTA | F ₁ | 115,8 | R ₃ | 166,4 | D ₂ | 250,8 | D ₃ | 626,0 |
| NLH30. 15% HMTA | - | - | F ₁ | 149,6 | D ₃ | 252,5 | D ₃ | 554,1 |
| Bak. 9% HMTA | - | - | - | - | R ₂ | 194,6 | F ₁ | 184,6 |
| Bak. 15% HMTA | - | - | - | - | - | - | F ₁ | 121,2 |

Como se puede observar en la Tabla 3.25, existen diferencias notables entre las energías de activación de las reacciones dentro de una misma resina, así como entre las mismas reacciones de distintas resinas. Aun así, al comparar los mecanismos que describen las reacciones principales, es decir, aquellas que se identifican a través del pico mayor, el mecanismo que mejor explica el proceso es el de nucleación con un único núcleo en cada partícula (F₁), excepto para la resina NL30 con ambas cantidades de agente de curado, cuyo mecanismo más fiable es el de difusión tridimensional (D₃). Además, para estas resinas coinciden los mecanismos que mejor describen ambas etapas de degradación, D₃ y F₁, siendo la RP3 de la resina NL30 con un 15 % de HMTA la que presenta menor energía de activación, no en vano es en esta etapa de degradación donde su valor pasa a ser negativo según el modelo de Borchardt-Daniels. Cuando una resina presenta tres o más etapas de degradación, el mecanismo de difusión tridimensional (D₃) es el que mejor describe la fase de degradación RP3. En general, los datos de las reacciones se ajustan bien a los mecanismos de nucleación y crecimiento (A₂, A₃ y A₄), pero dan lugar a unas energías de activación muy inferiores a las obtenidas aplicando el resto de modelos.

Se pone de manifiesto que, en general, las reacciones principales, es decir, las de mayor velocidad de degradación, tienen unas energías de activación inferiores a las del resto, excepto en el caso de la resina NLH30 con el 15 % de HMTA. A medida que transcurre la pirólisis de las resinas aumenta la energía de activación de las reacciones detectadas; esto indica que se va haciendo más difícil su degradación (Manjula *et al.*,

1990; Guan *et al.*, 2004). La RP4 de las resinas NLH30 presenta unas energías de activación muy elevadas con respecto a las del resto de resinas y reacciones. Así pues, o el mecanismo ensayado en este caso no describe bien esa reacción o, simplemente, ésta necesita en realidad una energía de activación muy elevada para llevarse a cabo. Los errores estándar del ajuste de los datos a este modelo se presentan en la Tabla I.3 del Anexo I.

3.5.4.3. Modelo de Van Krevelen

Este modelo se ha empleado en la pirólisis del carbón y de compuestos orgánicos (Van Krevelen *et al.*, 1951) pero no con resinas fenólicas. Sin embargo, se trata de un modelo muy atractivo en tanto que la deducción de la que proviene es totalmente distinta a la seguida para el modelo de Coats-Redfern, lo que induce a dar una mayor credibilidad a los resultados que se puedan obtener en el caso de que coincidan con los derivados de la aplicación del modelo anterior. Al igual que ocurre con el modelo de Coats-Redfern, para obtener los parámetros cinéticos se necesita suponer una función de la conversión. Pero en este caso, la ecuación empleada no proviene de una deducción por aproximaciones, como ocurre con el modelo de Coats-Redfern. Según la ecuación [2.106], al representar $\ln g(\alpha)$ frente a $\ln T$ se obtiene el valor de la energía de activación a partir de la pendiente de la recta, siempre y cuando se conozca el valor de T_p (Fraga, 2001). Esto se ha hecho para cada una de las funciones $g(\alpha)$ indicadas en la Tabla 2.11, tal y como se efectuó con el modelo de Coats-Redfern. Estas funciones también se han aplicado a todas las reacciones involucradas en la pirólisis de cada resina, como en el apartado anterior.

Tabla 3.26. Energías de activación y factores pre-exponenciales de las pirolisis de las resinas NL30 y comercial según el método de Van Krevelen.

| | | RESINA | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|--------------------|--------------|-------|-------|-------|---------------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------------|-------|----|
| g(α) | Parámetro | NL30 +% HMTA | | | | NLH30 +% HMTA | | | | | | | | Bak + % HMTA | | |
| | | 9 | | 15 | | 9 | | | | 15 | | | | 9 | | 15 |
| | | RP2 | RP3 | RP2 | RP3 | RP1 | RP2 | RP3 | RP4 | RP1 | RP2 | RP4 | RP3 | RP4 | RP4 | |
| | Ea (kJ/mol) | 32,2 | 81,0 | 40,7 | 37,5 | 61,4 | 94,5 | 76,3 | 174,9 | 77,6 | 68,0 | 153,9 | 114,0 | 94,8 | 55,7 | |
| A₂ | B | -22,7 | -45,2 | -27,2 | -22,0 | -43,1 | -60,5 | -42,6 | -77,0 | -53,6 | -43,8 | -68,3 | -59,2 | -43,9 | -26,8 | |
| | R | 0,980 | 0,960 | 0,972 | 0,961 | 0,986 | 0,967 | 0,961 | 0,972 | 0,986 | 0,961 | 0,973 | 0,981 | 0,969 | 0,972 | |
| | Ea | 20,0 | 52,2 | 25,6 | 23,1 | 39,6 | 61,5 | 49,1 | 114,3 | 50,4 | 43,8 | 100,3 | 74,1 | 61,0 | 34,9 | |
| A₃ | B | -15,1 | -30,1 | -18,2 | -14,7 | -28,8 | -40,4 | -28,4 | -51,3 | -35,8 | -29,2 | -45,5 | -39,5 | -29,2 | -17,9 | |
| | R | 0,980 | 0,960 | 0,972 | 0,961 | 0,986 | 0,967 | 0,961 | 0,972 | 0,986 | 0,961 | 0,973 | 0,981 | 0,969 | 0,972 | |
| | Ea | 13,9 | 37,8 | 18,1 | 16,0 | 28,7 | 45,0 | 35,5 | 84,0 | 36,8 | 31,7 | 73,5 | 184,5 | 44,0 | 24,5 | |
| A₄ | B | -11,3 | -22,6 | -13,6 | -11,0 | -21,6 | -30,3 | -21,3 | -38,5 | -26,8 | -21,9 | -34,1 | -29,6 | -21,9 | -13,4 | |
| | R | 0,980 | 0,960 | 0,972 | 0,961 | 0,986 | 0,967 | 0,961 | 0,972 | 0,986 | 0,961 | 0,973 | 0,981 | 0,969 | 0,972 | |
| | Ea | 55,2 | 115,1 | 68,9 | 54,0 | 106,9 | 132,1 | 111,1 | 260,2 | 132,9 | 96,9 | 233,7 | 184,5 | 145,6 | 90,9 | |
| R₁ | B | -37,2 | -63,2 | -44,4 | -30,7 | -73,3 | -83,8 | -61,0 | -113,3 | -90,1 | -61,6 | -102,4 | -94,4 | -66,0 | -42,2 | |
| | R | 0,950 | 0,896 | 0,938 | 0,900 | 0,969 | 0,909 | 0,902 | 0,930 | 0,966 | 0,902 | 0,934 | 0,952 | 0,925 | 0,938 | |
| | Ea | 61,2 | 137,6 | 76,4 | 65,4 | 116,0 | 158,8 | 131,4 | 302,4 | 144,8 | 115,9 | 269,6 | 206,6 | 167,9 | 103,0 | |
| R₂ | B | -41,0 | -75,2 | -49,2 | 12,9 | -79,5 | -100,3 | -71,8 | -131,4 | -98,1 | -73,2 | -117,9 | -105,5 | -75,9 | -47,6 | |
| | R | 0,967 | 0,932 | 0,957 | 0,935 | 0,979 | 0,943 | 0,935 | 0,956 | 0,978 | 0,936 | 0,957 | 0,970 | 0,950 | 0,958 | |
| | Ea | 63,6 | 147,0 | 79,5 | 70,1 | 119,7 | 170,2 | 139,9 | 320,0 | 149,6 | 123,8 | 284,4 | 215,6 | 176,9 | 107,8 | |
| R₃ | B | -42,7 | -80,2 | -51,1 | -39,3 | -82,1 | -107,4 | -76,3 | -139,0 | -101,4 | -78,1 | -124,3 | -110,1 | -79,9 | -49,8 | |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-----------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | R | 0,972 | 0,943 | 0,963 | 0,945 | 0,982 | 0,953 | 0,945 | 0,963 | 0,982 | 0,946 | 0,964 | 0,975 | 0,958 | 0,964 |
| | Ea | 114,8 | 235,7 | 142,3 | 113,5 | 217,9 | 268,6 | 227,6 | 527,2 | 269,9 | 198,4 | 474,2 | 374,7 | 403,9 | 188,6 |
| D₁ | B | -74,3 | -126,5 | -88,8 | -61,4 | -146,7 | -167,6 | -122,0 | -226,7 | -180,3 | -123,2 | -204,8 | -188,7 | -177,5 | -84,4 |
| | R | 0,950 | 0,896 | 0,938 | 0,900 | 0,969 | 0,909 | 0,902 | 0,930 | 0,966 | 0,902 | 0,934 | 0,952 | 0,929 | 0,938 |
| | Ea | 122,3 | 264,2 | 152,0 | 127,3 | 229,9 | 304,0 | 253,4 | 581,6 | 286,2 | 222,8 | 520,3 | 403,8 | 326,1 | 203,5 |
| D₂ | B | -79,1 | -141,5 | -94,8 | -68,6 | -154,7 | -189,4 | -135,5 | -249,9 | -191,1 | -138,0 | -224,6 | -203,3 | -144,3 | -91,0 |
| | R | 0,961 | 0,918 | 0,950 | 0,921 | 0,976 | 0,930 | 0,922 | 0,946 | 0,974 | 0,922 | 0,948 | 0,963 | 0,940 | 0,950 |
| | Ea | 131,5 | 299,5 | 163,5 | 145,8 | 243,4 | 344,8 | 285,2 | 647,0 | 303,3 | 252,3 | 575,7 | 436,8 | 360,6 | 222,4 |
| D₃ | B | -85,3 | -160,5 | -102,2 | -78,5 | -164,1 | -214,9 | -152,6 | -278,0 | -202,9 | -156,3 | -248,6 | -220,1 | -159,8 | -99,6 |
| | R | 0,972 | 0,943 | 0,963 | 0,945 | 0,982 | 0,953 | 0,945 | 0,963 | 0,982 | 0,946 | 0,964 | 0,975 | 0,958 | 0,964 |
| | Ea | 125,0 | 273,7 | 155,2 | 132,9 | 233,4 | 313,6 | 262,1 | 598,6 | 290,2 | 230,5 | 535,2 | 412,4 | 335,8 | 209,2 |
| D₄ | B | -81,4 | -147,1 | -97,4 | -72,1 | -157,7 | -195,9 | -140,7 | -257,7 | -194,4 | -143,3 | -231,5 | -208,2 | -149,2 | -94,0 |
| | R | 0,965 | 0,927 | 0,954 | 0,930 | 0,978 | 0,938 | 0,931 | 0,952 | 0,976 | 0,931 | 0,954 | 0,967 | 0,947 | 0,955 |
| | Ea | 68,9 | 167,5 | 86,0 | 80,5 | 126,9 | 193,4 | 158,1 | 356,6 | 159,4 | 140,5 | 314,7 | 233,7 | 196,4 | 118,2 |
| F₁ | B | -45,4 | -90,3 | -54,5 | -44,0 | -86,3 | -121,1 | -85,2 | -153,9 | -107,3 | -87,6 | -136,6 | -118,5 | -87,7 | -53,7 |
| | R | 0,980 | 0,960 | 0,972 | 0,962 | 0,986 | 0,967 | 0,961 | 0,972 | 0,986 | 0,961 | 0,973 | 0,981 | 0,969 | 0,972 |
| | Ea | 29,3 | 125,1 | 37,1 | 62,0 | 41,8 | 142,7 | 111,0 | 227,4 | 55,9 | 102,1 | 187,6 | 109,0 | 117,8 | 60,3 |
| F₂ | B | -20,2 | -67,6 | -24,5 | -33,9 | -29,7 | -89,5 | -60,1 | -98,6 | -38,8 | -63,8 | -82,0 | -56,2 | -53,2 | -28,2 |
| | R | 0,818 | 0,904 | 0,831 | 0,885 | 0,777 | 0,912 | 0,898 | 0,852 | 0,810 | 0,903 | 0,857 | 0,845 | 0,864 | 0,830 |
| | Ea | 63,0 | 255,6 | 78,7 | 129,6 | 87,7 | 289,9 | 227,5 | 461,7 | 115,9 | 208,8 | 382,1 | 223,7 | 302,7 | 127,3 |
| F₃ | B | -40,5 | -135,1 | -48,9 | -67,9 | -59,4 | -178,9 | -120,1 | -197,2 | -77,7 | -127,7 | -164,0 | -112,4 | -132,0 | -56,4 |
| | R | 0,818 | 0,904 | 0,831 | 0,885 | 0,777 | 0,912 | 0,898 | 0,852 | 0,810 | 0,903 | 0,857 | 0,845 | 0,846 | 0,830 |

B: ordenada en el origen de la ecuación de Van-Krevelen [2.107].

Al igual que con el modelo de Coats-Redfern para el curado y la pirólisis, en esta ocasión también se han empleado todas las funciones de conversión, lo que perjudica el ajuste de los datos a los modelos cinéticos aplicados al proceso. En general, las energías de activación obtenidas según los modelos de Coats-Redfern (Tabla 3.24) y de Van Krevelen (Tabla 3.26) son muy similares. Esto indica la concordancia entre ambos métodos, a pesar de que las ecuaciones en las que se basan son diferentes. Los mecanismos de nucleación con dos (F_2) y tres núcleos en cada partícula (F_3) son los que mejor describen, en todos los casos, la cinética de las reacciones de pirólisis de las resinas. Los mecanismos propuestos se ajustan mejor a las reacciones de descomposición que a las de curado (Tabla 3.13). Tal y como se observa en la Tabla 3.28, los mecanismos describen mejor la cinética de la pirólisis de la resina comercial que la de las ligno-novolacas.

El hecho de que algunos de los mecanismos ensayados con el modelo de Coats-Redfern den un ajuste bueno no significa nada. Con un grado de ajuste muy similar se obtienen energías de activación muy diferentes entre sí. Así pues, los valores obtenidos se deben contrastar con otros modelos. Los ajustes son mejores, en algunos casos, que los obtenidos con el modelo de Coats-Redfern, pero con otros mecanismos, como el de nucleación con un único núcleo en cada partícula (F_1), aquellos son sensiblemente inferiores.

En la Tabla 3.27 se muestran las energías de activación proporcionadas por los mecanismos a los que mejor se ajustan los datos experimentales de las reacciones que se desarrollan durante la pirólisis de las resinas estudiadas según el modelo de Van Krevelen.

Tabla 3.27. Extracto de los datos de la Tabla 3.26 que se consideran más apropiados para describir la pirólisis de las resinas ensayadas.

| Resina | g(α)/Ea (kJ/mol) | | | | | | | |
|------------------------|---------------------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| | RP1 | | RP2 | | RP3 | | RP4 | |
| NL30. 9% HMTA | - | - | D ₃ | 131,5 | F ₁ | 167,5 | - | - |
| NL30. 15% HMTA | - | - | D ₃ | 163,5 | F ₁ | 80,5 | - | - |
| NLH30. 9% HMTA | F ₁ | 126,9 | R ₃ | 170,2 | D ₂ | 253,4 | D ₃ | 647,0 |
| NLH30. 15% HMTA | - | - | F ₁ | 159,4 | D ₃ | 252,3 | D ₃ | 575,7 |
| Bak. 9% HMTA | - | - | - | - | R ₂ | 206,6 | F ₁ | 196,4 |
| Bak. 15% HMTA | - | - | - | - | - | - | F ₁ | 118,2 |

En la Tabla 3.27 se puede observar que los mecanismos presentados son los mismos que ya se ensayaron con el modelo de Coats-Redfern, por las razones anteriormente apuntadas. Así, en las reacciones principales, es decir, aquellas de cuya derivada resulta un pico mayor que el resto, el mecanismo de nucleación con un único núcleo en cada partícula (F₁) es el que mejor describe la cinética de la pirólisis de las resinas en general, excepto en el caso de la resina NL30, cuyo mecanismo más apropiado es el de difusión tridimensional (D₃). En esta resina, con el 15 % de HMTA, se obtiene la menor energía de activación, al igual que en el modelo de Coats-Redfern. Los datos experimentales (Tabla 3.26) se ajustan igual de bien a los mecanismos de nucleación y crecimiento (A₂, A₃ y A₄), aunque su aplicación proporciona unas energías de activación diferentes a las suministradas por este mismo modelo pero con otros mecanismos (Tabla 3.27).

Las energías de activación calculadas con ayuda del modelo de Van Krevelen son superiores a las obtenidas aplicando el modelo de Coats-Redfern. Las energías de activación asociadas a las reacciones principales son inferiores a las del resto de reacciones, excepto en el caso de la resina NLH30 con el 15 % de HMTA. También, se puede comprobar que a medida que transcurre la pirólisis de las resinas las energías de activación de las reacciones son cada vez mayores, es decir, el proceso de degradación del polímero se va desarrollando con una dificultad creciente. Los errores estándar del ajuste de los datos a este modelo se presentan en la Tabla I.4 del Anexo I.

3.5.4.4. Modelo de Ozawa

Como ocurre con la reacción de curado, el modelo de Ozawa (1965 y 1970) proporciona una energía de activación, cuyo valor es independiente de la velocidad de calentamiento empleada. Para determinar la energía de activación según este modelo se requiere utilizar al menos tres velocidades de calentamiento.

La expresión desarrollada por este autor no necesita la suposición de una función de la conversión $g(\alpha)$ como ocurre con los modelos presentados hasta el momento. Esto tiene la ventaja de poder obtener los parámetros cinéticos de las distintas reacciones que tienen lugar durante la pirólisis aunque éstas sean muy diferentes entre sí. Al representar el $\log \beta$ frente a la inversa de T_p , se obtiene, según la ecuación [2.35], la energía de activación a partir de la pendiente de la recta, tal y como se vio en su aplicación a la cinética del curado de las resinas (epígrafe 3.2.3.1).

Tabla 3.28. Energías de activación de las reacciones de pirólisis de las resinas según el modelo de Ozawa.

| Resina | Energía de activación (kJ/mol) | | | |
|------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|
| | RP1 | RP2 | RP3 | RP4 |
| NL30. 9% HMTA | - | 154,3 | 172,2 | - |
| NL30. 15% HMTA | - | 172,9 | 32,9 | - |
| NLH30. 9% HMTA | 163,4 | 173,9 | 188,1 | 578,8 |
| NLH30. 15% HMTA | - | 119,8 | 286,7 | 466,3 |
| Bak. 9% HMTA | - | - | 174,1 | 191,3 |
| Bak. 15% HMTA | - | - | - | 270,3 |

Al igual que ocurre con los modelos de Coats-Redfern y Van Krevelen, las energías de activación de las reacciones principales son inferiores a las del resto de reacciones, excepto en el caso de la resina NLH30 con un 15 % de HMTA. La fase de degradación RP3 vuelve a mostrar la energía de activación más baja, lo que coincide con el resto de modelos anteriormente aplicados. Además, se produce el fenómeno ya comentado de que a medida que aumenta la temperatura a la que transcurre la degradación de la resina la energía de activación necesaria para completarla también

aumenta (Manjula *et al.*, 1990). Asimismo, como ya se ha visto, el último conjunto de reacciones de la pirólisis de las resinas NLH30 es el que posee una mayor energía de activación. La pirólisis que menores energías de activación presenta es la de la resina NL30 con el 9 % de HMTA. La resina que ofrece una mayor dificultad para degradarse, desde el punto de vista de su cinética, es la NLH30 con el 9 % de HMTA, cuyas energías de activación son superiores en todos los casos a 170 kJ/mol.

3.5.4.5. Modelo de Kissinger

La aplicación de este modelo, al igual que el de Ozawa, da lugar a una energía de activación para cada reacción de degradación que experimentan las resinas. El modelo, que se basa en el empleo de tres o más velocidades de calentamiento, relaciona la rampa de calefacción con la temperatura del pico máximo obtenido en función de la velocidad de pérdida de peso según la expresión [2.41]. Así, al representar $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$, se obtiene, a partir de la pendiente de la recta, la energía de activación.

Tabla 3.29. Energías de activación de las reacciones de pirólisis de las resinas según el modelo de Kissinger.

| Resina | Energía de activación (kJ/mol) | | | |
|-----------------|--------------------------------|-------|-------|-------|
| | RP1 | RP2 | RP3 | RP4 |
| NL30. 9% HMTA | - | 153,4 | 170,3 | - |
| NL30. 15% HMTA | - | 201,8 | 24,4 | - |
| NLH30. 9% HMTA | 183,7 | 174,1 | 187,0 | 594,9 |
| NLH30. 15% HMTA | - | 117,8 | 292,3 | 476,8 |
| Bak. 9% HMTA | - | - | 171,7 | 187,8 |
| Bak. 15% HMTA | - | - | - | 262,2 |

Como se puede apreciar en la Tabla 3.29, los valores de las energías de activación proporcionados por el modelo de Kissinger son muy similares a los obtenidos por el método de Ozawa. Como en el caso anterior, las energías de activación de las reacciones principales son inferiores a las del resto de reacciones, excepto en el caso de la resina NLH30 con el 15 % de HMTA. En esta resina, se confirma lo que se ha venido

observando con el resto de modelos, la etapa de degradación RP3 es la que tiene menor energía de activación, lo que puede deberse a que esta fase de la degradación no se puede ajustar satisfactoriamente a ninguno de los modelos ensayados. Además, se ratifica que a medida que aumenta la temperatura de pirólisis de la resina, la energía de activación del proceso también aumenta. La última etapa de la pirólisis de las resinas NLH30 es la que posee una mayor energía de activación, situación ya conocida. La resina que menores energías de activación ofrece es la NL30 con el 9 % de HMTA. La resina que presenta una mayor dificultad para degradarse, desde el punto de vista cinético, es la NLH30 con el 9 % de HMTA, que pasa por cuatro etapas de degradación, entre las que destaca la última, con una energía de activación próxima a los 600 kJ/mol.

3.5.4.6. Discusión de resultados

Antes de cualquier otra consideración es preciso aclarar el hecho de que el que un polímero presente una velocidad de degradación elevada no implica necesariamente el que ese polímero pierda una mayor cantidad de peso como consecuencia de dicha reacción. Esto es, como la velocidad de degradación es la derivada de la pérdida de peso respecto al tiempo, puede darse el caso de que una resina tenga una elevada velocidad de degradación para una determinada reacción pero que no pierda mucho peso durante la misma. Así, la resina NL30 con el 9 % de HMTA pierde más peso en la última parte de su pirólisis y, sin embargo, la zona de bajas temperaturas es la que tiene mayores velocidades de pérdida de peso.

No es conveniente relacionar el hecho de que una resina tenga mayor energía de activación con que ésta sea más estable a una temperatura dada, pues tal y como se vio en el curado no solamente influye este parámetro cinético, sino que también se ha de tener en cuenta la constante de velocidad. En el caso que nos ocupa, la pirólisis de las resinas curadas, el que una fase de degradación tenga más energía de activación sí que implica que la pérdida de peso que se produce en el polímero sea menor, como se puede comprobar con la reacción RP3 que tiene lugar con las ligno-novolacas.

Para el estudio de la pirólisis se han empleado cinco modelos cinéticos. Como se ha visto, el modelo que proporciona las energías de activación más dispares con respecto al resto es el de Borchard-Daniels, de ahí que no resulte el más adecuado para determinar los parámetros cinéticos de la pirólisis de las novolacas. A pesar de la relativa simplicidad de este modelo, el hecho de que se suponga una función $f(\alpha)$ con un orden de reacción unidad, implica que, en el caso de que esta función no sea la apropiada, los datos obtenidos serán muy diferentes a los que realmente corresponden a la reacción estudiada. La aplicación de este modelo da lugar a una energía de activación negativa para la fase de degradación RP3 de la resina NL30 con el 15 % de HMTA. En el resto de modelos no se observa este hecho, pero sí una disminución muy acusada del valor de E_a con respecto al de otras etapas de degradación, lo que evidencia que esta fase, la RP3, no se ajusta satisfactoriamente a ninguno de los modelos empleados.

Los dos modelos que requieren suponer una función de la conversión $g(\alpha)$, el de Coats-Redfern y el de Van Krevelen, proporcionan información acerca de cuán compleja es cualquiera de las reacciones implicadas en los procesos de degradación de las resinas ligno-novolacas. Además, permiten comprobar que el aumento de la cantidad de agente de curado provoca una variación en el tipo de mecanismo al que mejor se ajustan los datos experimentales. Estos dos modelos, a pesar de haber sido obtenidos por suposiciones y aproximaciones que difieren mucho entre sí, dan resultados muy parejos. Los mecanismos propuestos para ajustar estas reacciones son los que normalmente se emplean en el estudio de la pirólisis. Así, la pirólisis de las resinas resol con aditivos se ajustan al mecanismo de nucleación con un único núcleo, F1 (Reghunadhan *et al.*, 2001). Como se ha comentado, los datos experimentales se ajustan bastante bien a los mecanismos de Avrami (A_2 , A_3 y A_4), pero las energías de activación obtenidas son más bien bajas, cuestión que no ocurre con otras resinas, como la porfirina (Guan *et al.*, 2004) o el poliéster-epoxi (Morancho *et al.*, 2004).

Los modelos de Ozawa y Kissinger también son equivalentes en cuanto a los resultados que proporcionan sobre la cinética de las reacciones que tienen lugar durante la pirólisis de las resinas. Esta similitud ya se puso de manifiesto en el estudio del curado de las resinas. Estos modelos, al no necesitar la suposición de una función de la conversión y al emplear más de una velocidad de calentamiento, inducen a pensar que

sus resultados están más de acuerdo con lo que realmente ocurre que los facilitados por otros métodos ensayados. Esto no quiere decir que las energías de activación obtenidas por estos dos modelos dinámicos sean las reales del proceso, pues como puede verse en las Tablas 3.28 y 3.29, la energía que predicen para la última etapa de degradación de las resinas NLH30 es muy superior a la que se encuentra en cualquier otro proceso termo-degradativo. En cambio, en el resto de reacciones las energías de activación alcanzadas pueden asimilarse a las de la pirólisis de una resina fenólica acondicionada con silicio e híbridos cerámicos, cuyos valores son del orden de 200-280 kJ/mol (Lin y Ma, 2000).

Aunque las energías de activación obtenidas por estos modelos (exceptuando la del de Borchardt-Daniels), que son muy parecidas entre sí, pudieran parecer elevadas, éstas están dentro del intervalo de valores que se alcanzan en la degradación de los polímeros en general. Así, en la degradación de resinas fenólicas tipo resol las energías de activación varían de 30 a 170 kJ/mol (Rao *et al.*, 1997; Reghunadhan *et al.*, 2001). El intervalo presentado es muy amplio debido a las diferencias existentes entre las resinas resoles estudiadas. Esto se puede comprobar también con las resinas fenólicas para abrasión, cuyas energías de activación en su degradación en atmósfera inerte es de 250-292 kJ/mol (Henderson *et al.*, 1981). El hecho es que las energías de activación de cualquier proceso térmico degradativo de un polímero dependen fundamentalmente de cada material, como es de suponer, y para el caso que nos atañe no hay referencias en bibliografía con las que poder comparar los valores obtenidos. En cualquier caso, no es muy aventurado suponer que las energías de activación que se han obtenido en este trabajo como consecuencia de la degradación térmica de las novolacas estudiadas no están muy alejadas de la realidad. Son muy similares entre sí y se han determinado a través de métodos muy distintos. Por otra parte, los valores alcanzados están dentro del intervalo habitual correspondiente a la pirólisis de resinas resol, polímeros también con base fenol-formaldehído.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

Como resultado de la investigación realizada se han llegado a las siguientes conclusiones:

Formulación y caracterización estructural de las resinas

- Las resinas ligno-novolacas que se han formulado en el laboratorio cumplen con las especificaciones establecidas para la aplicación de fieltros textiles en relación con el fenol libre, formaldehído libre, puntos de gota y reblandecimiento, contenido de agua y longitud de colada.
- La estructura química de las ligno-novolacas es más compleja que la de la resina comercial, debido a la incorporación del lignosulfonato amónico.

Cinética del curado de las resinas estudiadas

- Las resinas ligno-novolacas muestran una disminución de los tiempos de gelificación, que pasa de 12 a 4 min, según se aumenta la cantidad de agente de curado desde el 7 hasta el 17 % en peso. En cambio, la resina comercial, no muestra una variación significativa de sus tiempos de gelificación al aumentarse por igual la dosis de HMTA, ya que éstos están entre los 3 y los 5 min.
- Con respecto a la cinética del proceso de curado, se ha visto que el modelo de Belichmeier, que sólo requiere una velocidad de calentamiento, es menos preciso que aquellos que emplean varias. Por otra parte, los modelos cinéticos dinámicos aplicados a los datos de las resinas son válidos, ya que los valores de energía de activación que proporcionan son del mismo orden de magnitud, en torno a 100 kJ/mol para las ligno-resinas y de 120 kJ/mol para las resinas comerciales.
- A tenor de las energías de activación, las ligno-resinas con lignina hidroximetilada y con menor contenido de HMTA (94–96 kJ/mol) son más reactivas que las que llevan lignina sin modificar con el mismo contenido de HMTA (100–104 kJ/mol). Las ligno-resinas con mayor contenido de HMTA presentan la misma reactividad (98–100 kJ/mol), independientemente de que la lignina incorporada haya sido o no hidroximetilada.
- La presencia de un mayor contenido de HMTA, según los modelos de Kissinger y Ozawa, en las ligno-resinas con lignina modificada y en las comerciales no acelera el proceso de curado. Sus respectivas energías de activación son de 94-96 y 114-116 kJ/mol.
- Las funciones de conversión $f(\alpha)$ que mejor ajustan los datos del curado de las resinas difieren en función del tipo de polímero ensayado y de la cantidad de agente de curado introducida. En general, se puede afirmar que las funciones más adecuadas al respecto son los mecanismos de nucleación y crecimiento (A) y el de movimiento unidimensional y contracción (R).

- Se ha verificado que el proceso de curado de las novolacas cumple, en general, el fenómeno de isoconversión, es decir, independientemente de la temperatura de operación, el grado de conversión que alcanza el polímero en su punto de gelificación es constante. Las resinas ligno-novolacas tienen un grado de conversión en ese punto de un 20-30 %, valor que llega al 40-50 % con las resinas comerciales.
- La aplicación de los modelos de isoconversión de Flynn-Wall-Ozawa y de Kissinger-Akahira-Sunose a los datos cinéticos del curado de las resinas ensayadas ofrece unos resultados similares en todos los casos. La aplicación del modelo de Friedman arroja diferencias en los resultados que proporciona, los cuales están muy condicionados por la proporción de HMTA añadida a la resina.
- La ligno-resina más parecida a la comercial, atendiendo a la evolución de su energía de activación durante el proceso de curado, es la formulada con lignina hidroximetilada y un 9 % en peso de HMTA.

Diagramas de Transformación-Tiempo-Temperatura (TTT) de las resinas estudiadas

- Todas las resinas muestran una relación entre el grado de curado alcanzado y la temperatura de transición vítrea correspondiente a esa conversión, independientemente de la temperatura que se emplee durante la operación. Dicha relación, que se ajusta satisfactoriamente a la ecuación de DiBenedetto, permite establecer el valor del parámetro λ de esta ecuación, que está en torno a 0,2, excepto la resina comercial con el 9 % de HMTA, que presenta un λ igual a 0,4. Estos valores están dentro del intervalo habitual para esa constante, que va de 0,18 a 0,66.
- La temperatura en las que las resinas gelifican y vitrifican simultáneamente ($_{gel}T_g$) viene a ser de 75 °C en todos los casos, valor relativamente cercano al de

la temperatura de transición vítrea de los polímeros sin curar (T_{g0}), 65 °C, que también coincide en todos los casos. Esta última temperatura, también llamada de almacenamiento, es siempre superior a la ambiente, con lo que se puede descartar el inicio del curado de las resinas durante su manipulación o almacenamiento previos a este proceso.

- La temperatura de transición vítrea de las resinas completamente curadas ($T_{g\infty} = 130-150$ °C) es inferior a la temperatura con que se curan en la industria (180°C), por lo que, en este sentido, las resinas ligno-novolacas no presentan diferencias con respecto a las comerciales.

Estudio del comportamiento viscoelástico de las resinas ensayadas

- Los módulos de almacenamiento de las resinas ligno-novolacas son inferiores (0,01-40 MPa) a los de las resinas comerciales (10-100 MPa) para las temperaturas y frecuencias ensayadas. En cuanto a los módulos de pérdidas, éstos son similares en todas ellas: 0,01-10 MPa. Es decir, se puede afirmar que las resinas ligno-novolacas son menos elásticas que las comerciales.
- Los módulos de almacenamiento y de pérdidas de las resinas siguen la misma tendencia. Sus valores aumentan conforme se disminuye la temperatura o se incrementa la frecuencia con que se aplica la fuerza a las muestras.
- A bajas temperaturas, los módulos de pérdidas de las resinas aumentan en general con la frecuencia del experimento, lo que resulta favorable con vistas a su empleo como materiales destinados a la protección acústica.
- Los diagramas de Cole-Cole muestran que los módulos de almacenamiento y de pérdidas de todas las resinas están afectados por la temperatura, lo que permite el empleo, si fuera necesario, de un factor de desplazamiento vertical para confeccionar sus respectivas curvas máster, posibilidad que no se ha desarrollado en este trabajo.

- Las curvas máster obtenidas con las novolacas completamente curadas muestran que las resinas comerciales tienen mejores propiedades mecánicas y que éstas perdurarán más. Además, la pérdida de estas propiedades en la resina comercial se produce de forma más paulatina.
- Los nomogramas de frecuencia reducida desarrollados en el presente trabajo han permitido relacionar las propiedades elásticas de las resinas con la temperatura y la frecuencia en los intervalos de operación ensayados.

Estudio de la degradación térmica de las resinas estudiadas y de su cinética

- Las resinas muestran unas estabilidades térmicas diferentes entre sí. La resina comercial curada con un 15 % de HMTA es la más estable, debido a un mayor entrecruzamiento de sus cadenas. Entre las resinas ligno-novolacas las NL30 son las que exhiben una mayor estabilidad térmica.
- El modelo más sencillo que se ha empleado para establecer la cinética de la pirólisis de las resinas ha sido el de Borchardt-Daniels, que al igual que para el proceso de curado muestra una desviación significativa en cuanto a la energía de activación que proporciona (10-100 kJ/mol), con lo que su aplicación al caso no está recomendada.
- Los otros cuatro modelos ensayados, que tienen una aplicación más compleja que el de Borchardt-Daniels, proporcionan valores de energías de activación de las diferentes reacciones de pirólisis ensayadas muy próximos entre sí.
- Los mecanismos de reacción empleados por los modelos de Coats-Redfern y Van Krevelen que mejor ajustan los datos de la pirólisis de las resinas dependen del tipo de resina y de la cantidad de agente de curado introducida. Estos mecanismos, que coinciden en ambos modelos, son el de nucleación (F), difusión bi o tridimensional (D) y movimiento unidimensional y contracción (R).

Si se comparan las resinas ligno-novolacas formuladas en el laboratorio con la resina novolaca que se emplea comercialmente resulta que, en general, las primeras presentan unas propiedades ligeramente diferentes. Esto es de esperar, ya que la sustitución del fenol por el lignosulfonato amónico es considerable: asciende al 30 % en peso. Así, aunque las ligno-novolacas son más reactivas en el proceso de curado, tienen propiedades viscoelásticas inferiores a las de la resina de referencia. La diferencia más acentuada acontece en la estabilidad térmica, donde se pone de manifiesto que las nuevas resinas no conservan las propiedades térmicas que tiene la empleada comercialmente. Aun así, debido a motivos medioambientales y económicos, las resinas NL30 parecen ser las más adecuadas para aplicarse a escala industrial, especialmente aquella que lleva el 15 % en peso de HMTA.

5. NOMENCLATURA

V. NOMENCLATURA

| | |
|---------------------|---|
| A_p | Área del fenol (Ecuación [3.3]). |
| A_{pi} | Área del patrón interno (Ecuación [3.3]). |
| a_T | Factor de desplazamiento de la ecuación de Williams-Landel-Ferry. |
| Bak | Resina novolaca comercial. |
| c | Concentración (Epígrafe 2.5). |
| C_9 | Unidad fenil-propánica. |
| C_p | Concentración de fenol (g/l) (Ecuación [3.3]). |
| C_{p0} | Capacidad calorífica en la región de la transición vítrea de la mezcla de monómeros (J/g·°C). |
| $C_{p\infty}$ | Capacidad calorífica de la muestra totalmente curada (J/g·°C). |
| ^{13}C RMN | Resonancia magnética nuclear del carbono. |
| DBO_5 | Demanda biológica de oxígeno. |
| DETA | Relajación dieléctrica. |
| d_f | Dimensión fractal (Ecuación [2.62]). |
| DMA | Análisis dinámico mecánico. |

| | |
|-------------------|---|
| DMSO | Dimetilsulfóxido. |
| DQO | Demanda química de oxígeno. |
| DSC | Calorimetría de barrido diferencial. |
| DETA | Análisis térmico diferencial. |
| DTG | Análisis termogravimétrico diferencial o derivada de la pérdida de peso. |
| E | Módulo de Young (MPa) (Ecuación [2.80]). |
| E* | Módulo dinámico en notación compleja (Ecuación [2.85]). |
| E _a | Energía de activación (kJ/mol). |
| E _a * | Energía de activación aparente (kJ/mol) de la ecuación de Williams-Landel-Ferry [2.88]. |
| EP | Resina epoxi. |
| f | Funcionalidad de moléculas (Ecuación [2.51]). |
| f | Tensión de cizalla (Ecuación [2.81]). |
| f ₀ | Volumen fraccional libre en la temperatura de transición vítrea (Ecuación [2.71]). |
| \bar{f}_2 | Número medio de sitios de entrecruzamiento (Ecuación [2.50]). |
| FF | Resina de furano. |
| f _{gel} | Fracción de gel (Ecuación [2.59]). |
| f(α) | Función de la conversión. |
| F _{ij} | Probabilidad que tiene un polímero (i + j) de romper y formar un monómero i y otro j (Ecuación [2.65]). |
| FTIR | Infrarrojo por Transformada de Fourier. |
| FRP | Polímeros reforzadores de fibra, plástico (Tabla 2.1). |
| g | Funcionalidad de moléculas B _g (Ecuación [2.52]). |
| \bar{g}_2 | Número medio de entrecruzamientos (Ecuación [2.53]). |
| G | Unidad guayacilo. |
| G' | Módulo de almacenamiento para ensayos de cizalla (MPa). |
| G'' | Módulo de pérdidas para ensayos de cizalla (MPa). |
| gelT _g | Temperatura a la que un polímero termoestable gelifica y vitrifica simultáneamente (°C). |
| g(α) | Integral de la inversa de la función de la conversión, f(α) (Ecuación [2.42]). |

| | |
|--------------------------------|---|
| H | Entalpía (J ó J/g). |
| H _{AR} | Protones pertenecientes al anillo aromático (%). |
| ¹ H RMN | Resonancia magnética nuclear del protón. |
| HMTA | Hexametilentetramina. |
| HPC | Hidroperóxido de cumeno. |
| k ₀ | Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius (min ⁻¹). |
| k | Constante de velocidad (min ⁻¹). |
| K | Volumen libre a la temperatura de 0 K. |
| K _{ij} | Probabilidad de que un bloque de tamaño i reaccione con uno de tamaño j (Ecuación [2.64]). |
| LN | Ligno-novolaca. |
| LS | Lignosulfonato. |
| LST | Transición líquido-sólido. |
| LVDT | Transformador diferencial de voltaje lineal. |
| m | Masa de muestra (mg o g). |
| MF | Resina de melamina. |
| M _w | Peso molecular promedio (Da). |
| M _n | Número de peso molecular promedio (Da). |
| M _n /M _w | Polidispersión. |
| n | Orden de reacción. |
| N | Normalidad. |
| n _f | Número de moléculas de funcionalidad f (Ecuación [2.51]). |
| NL30 | Resina con un 30 % de lignosulfonato amónico en sustitución del fenol. |
| NLH30 | Resina con un 30 % de lignosulfonato amónico modificado por hidroximetilación en sustitución del fenol. |
| N(k) | Número del bloque de tamaño k (Ecuación [2.64]). |
| N(M) | Masa de todos los bloques (Ecuación [2.60]). |
| PF | Resina fenol-formaldehído. |
| P/F | Relación molar fenol/formaldehído. |
| PM | Peso molecular (g/mol). |
| Py | Piridina. |
| Q | Función de partición configuracional (Ecuación [2.73]). |
| r | Velocidad de reacción. |

| | |
|---------------|--|
| r_l | Valor más bajo de la relación estequiométrica (Ecuación [2.54]). |
| r_u | Valor crítico de la relación estequiométrica (Ecuación [2.55]). |
| R | Constante universal de los gases (J/K·mol). |
| R | Coefficiente de correlación. |
| R | Radio de giro (Ecuación [2.62]). |
| R_{char} | Tamaño típico de bloque (Ecuación [2.58]). |
| R_{pasta} | Rendimiento en pasta (%). |
| s | Deformación producida por cizalla (Ecuación [2.81]). |
| S | Unidad siringilo. |
| S_c | Entropía conformacional (Ecuación [2.75]). |
| S_R | Cambio de entropía conformacional (Ecuación [2.75]). |
| SDTA | Análisis diferencial de temperatura simple. |
| t | Tiempo (s o min). |
| T | Temperatura (°C o K). |
| TBA | Análisis de torsión. |
| T_g | Temperatura de transición vítrea. |
| T_{g0} | Temperatura de transición vítrea de la resina sin curar. |
| TGA | Análisis termogravimétrico. |
| $T_{g\infty}$ | Temperatura de transición vítrea de la resina completamente curada. |
| T_{ll} | Transición líquido-líquido. |
| TMA | Análisis termo-mecánico. |
| TMS | Tetrametilsilano. |
| T_p | Temperatura del pico exotérmico (DSC) o máxima velocidad de degradación (TGA). |
| T_r | Temperatura de referencia (K) (Ecuación [2.87]). |
| TTS | Superposición Tiempo-Temperatura. |
| TTT | Transformación-Tiempo-Temperatura. |
| T_v | Temperatura de Vogel (°C). |
| V | Volumen (ml). |
| v_f | Volumen específico libre (m ³ /kg). |
| UF | Resina urea formaldehído. |
| UP | Resina insaturadas de poliéster. |
| w | Peso (g). |

| | |
|-----|--|
| w | Frecuencia (Hz) para epígrafe 2.6 y 3.4. |
| W | Número total de caminos (Ecuación [2.73]). |
| WLF | Williams-Landel-Ferry. |

Símbolos griegos

| | |
|-----------------|---|
| α | Grado de curado (% ó tanto por uno). |
| α | Coefficiente de expansión (Epígrafe 2.5.3). |
| α_c | Extensión crítica de la reacción (Ecuación [2.50]). |
| β | Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ó K/min). Exponente del escalado para la fracción de gel (Ecuación [2.59]). |
| δ | Desplazamiento químico (ppm) o ángulo de desfase. |
| ε | Deformación. |
| ε_h | Exceso de energía molar sobre una situación de no hueco (kJ/mol) (Figura 2.34). |
| ε_j | Energía de activación necesaria para que desaparezca un hueco (kJ/mol) (Figura 2.34). |
| γ | Exponente crítico del peso molecular (Ecuación [2.57]). |
| λ | Constante de la ecuación de DiBenedetto. |
| ρ | Densidad (g/l). |
| Δ | Incremento. |
| Π | Presión osmótica. |
| σ | Tensión (MPa). |
| τ | Exponente crítico para una distribución de masa (Ecuación [2.60]). |
| ν | Módulo de Poisson (MPa) (Ecuación [2.82]). |
| ν | Exponente crítico (Ecuación [2.58]). |
| χ | Número de entrecruzamientos por gramo (Ecuación [2.76]). |

Subíndices

| | |
|----------|---|
| 0 | Periódica (Epígrafe 2.6). |
| 0 | Extrapolado a 0 K (Ecuación [2.68] y [2.69]). |
| c | Referido a curado. |
| f | Final. |
| f | Funcionalidad (Epígrafe 2.5). |
| gel | Referido a la gelificación. |
| i | Inicial. |
| r | Referencia. |
| α | Referido al grado de curado. |

Superíndices

| | |
|----|--|
| ' | Referente al módulo de almacenamiento. |
| '' | Referente al módulo de pérdidas. |
| * | Notación compleja de los módulos. |

6. BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

Adabbo; H.E.; Williams, R.J.J.; “The Evolution of Thermosetting Polymers in a Conversion-Temperature Phase Diagram”. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27, 1327-1334.

Adler, E.; “Lignin Chemistry: Past, Present and Futures”. *Wood Science Technology*, 1977, 11, 169-218.

Adler, E.; Ellmer, L.; “Coniferyl aldehyde groups in wood and in isolated lignin preparations”. *Acta Chemica Scandinavica*, 1948, 2, 839-840.

Ahmad, M.; Akhtar, T.; “Manufacture of exterior grade plywood from lignin based phenolic resin”. *Pakistan Journal of Science Industrial Research*, 1992, 35(5), 202-204.

Ahvazi, B.C.; Argyropoulos, D.S.; “Thermodynamic Parameters governing the stereoselective Degradation of Arylglycerol-b-aryl Ether Bond in milled Wood Lignin under Kraft Pulping conditions”. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1997, 12(4), 282-288.

Akahira, T.; Sunose, T.; “Joint convention of Four Electrical institutes”. *Research Report Chiba Institute Technology*, 1971, nº 246.

Alen, R.; Patja, P.; Sjöstrom, E.; “Carbon Dioxide Precipitation of Lignin from Pine Kraft Black Liquor”. *Tappi*, 1979, 62(11), 108-110.

Allan, G.G.; Dalan, J.A.; Foster, N.C.; “Modification of lignins for use in phenolic resins”. En: Adhesives from renewable resources. *American Chemical Society, Symposium Series* nº 385, 1989, 55-57.

Alma, M.H.; Kelley, S.S.; “Thermal stability of novolak-type thermosettings made by the condensation of bark and phenol”. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 68, 413-418.

Alma, M.H.; Yoshioka, M.; Yao, Y.; Shiraishi, N.; “The preparation and Flow properties of HCl Catalyzed Phenolated Wood and its Blends with Commercial Novolak Resin”. *Holzforschung*, 1996, 50, 85-90.

Alma, M.H.; Shiraishi, N.; “Novolac resin-Type Moldings prepared from phenolated Wood in the presence of Sulfuric acid as catalyst”. *Journal of Polymer Engineering*, 1998, 18(3), 197-220.

Alonso, M.V.; “Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo “resol” con sustitución parcial de fenol por lignosulfonatos modificados”. Tesis Doctoral. Universidad Complutense, 2002.

Alonso, M.V.; Oliet, M.; Pérez, J.M.; Rodríguez, F.; “Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resol by several dynamic differential scanning calorimetry methods”. *Thermochimica Acta*, 2004, 419, 161-167.

Alonso, M.V.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M.A.; Rodríguez, J.J.; “Modification of ammonium lignosulfonate by Phenolation for use in Phenolic Resins”. *Bioresource and Technology*, 2005, 96(9), 1013-1018.

Alonso, M.V.; Rodríguez, J.J.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M.A.; “Characterization and Structural Modification of Ammonic Lignosulfonate by Methylation”. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(11), 2661-2668.

- Baek, D.M.; Han, C.D.; “Rheological behaviour of binary mixtures of polystyrene-block-polyisoprene copolymers in the disordered state”. *Polymer*, 1995, 36(25), 4833-4839.
- Barton, J.M.; “Monitoring the curing reaction of an aromatic amine/epoxide resins system by differential scanning calorimetry (DSC). Determination and significance of the activation energy”. *Makromolekulare Chemie*, 1973, 171, 247-251.
- Barton, J.M.; “Monitoring the crosslinking of epoxide resins by thermoanalytical techniques”. *Journal Macromolecular Science Chemistry*, 1974a, 87(1), 25-32.
- Barton, J.M.; En: *Polymer Characterization by Thermal Methods of Analysis*. Chiu, J. (Editor), Dekker, New York, 1974b.
- Barral, L.; Cano, J.; López, J.; López-Bueno, I.; Nogueira, P.; Ramírez, C.; Torres, A.; Abad, M.J.; “Thermal degradation of tetrafunctional/phenol novolac epoxy mixture cured with a diamine”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, 56(3), 1025-1032.
- Barry, A.O.; Peng, W.; Riedl, B.; “The effect of lignin content on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determined by differential scanning calorimetry”. *Holzforschung*, 1993, 47(3), 247-252.
- Belgacem, M.N.; Blayo, A.; Gandini, A.; “Organosolv lignin as a filler in inks, varnishes and paints”. *Industrial Crops and Products*, 2003, 18, 145-153.
- Belichmeier, J.A.; Cammenga, H.K.; Schneider, P.B.; Steer, A.G.; “A simple method form determining activation energies of organic reactions from DSC curves”. *Termochimica Acta*, 1998, 310, 147-151.
- Bindu, R.L.; Reghunadhan, C.P.; Ninan, K.N.; “Phenolic Resins Bearing Maleimide Groups: Synthesis and Characterization”. *Journal of Applied Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38, 641-652.
- Bischoff, J.; Catsiff, E.; Tobolsky, A.V.; “Elastoviscous Properties of Amorphous Polymers in the Transition Region. I”. *Journal of American Chemical Society*, 1952, 74, 3378-3381.

- Borchardt, H.J.; Daniels, F. "The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics". *Journal of American Chemical Society*, 1956, 79, 41-46.
- Cadenato, A.; Salla, J.M.; Ramis, X.; Morancho, J.M.; Marroyo, L.M.; Martín, J.L.; "Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA, and DSC techniques TTT diagram". *Journal of Thermal Analysis*, 1997, 49, 269-279.
- Calvé, L.R.; Shields, J.A.; Blanchette, L.; Fréchet, J.M.J.; "A practical lignin-based adhesive for waferboard/OSB". *Forest Products Journal*, 1988, 38(5), 15-20.
- Calvé, L.R.; Shields, J.A.; Sudan, K.K.; "Commercial trials of a lignin-phenolic waferboard adhesive". *Forest Products Journal*, 1991, 41(11/12), 36-42.
- Carotenuto, G.; Nicolais, L.; "Kinetic Study of Phenolic Resin Cure by IR Spectroscopy". *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(11), 2703-2715.
- Chen, C.L.; "Determination of Total and Aliphatic Hydroxyl Groups". En: *Methods in lignin chemistry*, Lin, S.Y., Dence, C.W.; (Editores). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- Chen, D.; Gao, X.; Dollimore, D.; "The application of non-isothermal methods of kinetic analysis to the decomposition of calcium hydroxide". *Thermochimica Acta*, 1993a, 215, 65-82.
- Chen, D.; Gao, X.; Dollimore, D.; "A generalized form of the Kissinger equation". *Thermochimica Acta*, 1993b, 215, 65-82.
- Chow, S.; Steiner, P.R.; "Comparisons of Curing and Bonding Properties of Particleboard- and Waferboard-Type Phenolic Resins". *Forest Products Journal*, 1979a, 29(11), 49-55.
- Chow, S.; Steiner, P.R.; "Comparisons of the Cure of Phenol-Formaldehyde Novolac and Resol Systems by Differential Scanning Calorimetry". *Journal of Applied Polymer Science*, 1979b, 23, 1973-1985.
- Coats, A.W.; Redfern, J.P.; "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data". *Nature*, 1964, 201(4914), 68-69.

Cook, P.M.; Sellers, T.Jr.; "Organosolv lignin-modified phenolic resins". En: Lignin: properties and materials. *American Chemical Society, Symposium Series* n° 397, 1989, 324-333.

Costa, L.; Rossi di Monterela, L.; Camino, G.; Weil, E.D.; Pearce, E.M.; "Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins". *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 56, 23-35.

Criado, J.M.; Ortega, A.; Gotor, F.; "Correlation between the shape of controlled-rate thermal analysis curves and the kinetics of solid-state reactions". *Thermochimica Acta*, 1990, 157, 171-179.

Criado, J.M.; Morales, J.; "Determination of equilibrium constants of solid thermal decomposition reactions by thermogravimetry". *Thermochimica Acta*, 1978, 23(2), 257-261.

Dean, D.; Husband, M.; Trimmer, M.; "Time-Temperature-Dependent behaviour of a Substituted Poly(Paraphenylene): Tensile, Creep, and Dynamic Mechanical Properties in the Glassy State". *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1998, 70, 2971-2979.

Dolenko, A.J.; Clarke, M.R.; "Resin blinders from Kraft lignin". *Forest Products Journal*, 1978, 28(8), 41-46.

Dos Santos, F.; "Utilização de Lignossulfonatos na preparação de resinas fenólicas tipo novolaca e pós de moldagem fenólicos". Universidade de Sao Paulo, Maestria, 1996.

Dos Santos, F.; "Lignina Kraft em novolacas e pós de moldagem fenólicos". Universidade de Sao Paulo, Tesis, 1999.

Doyle, C.D.; "Series Aproximation to the Equation of Thermogravimetric Data". *Nature*, 1965, 207(4994), 290-291.

Dubois, M.; Gilles, K.A.; Hamilton, J.K.; Rebers, P.A.; Smith, F.; "Colorimetric method form determination of sugars and related substances". *Analytical Chemistry*, 1956, 28, 350-356.

- Duswalt, A.A.; "Practice of obtaining kinetic data by differential scanning calorimetry". *Thermochimica Acta*, 1974, 8(2), 57-68.
- Ekman, K.H.; Lindberg, J.J.; "Origin of the infrared bands in the 1720 cm⁻¹ region in lignins". *Paperi ja Puu*, 1960, 42(1), 21-22.
- El-Saied, H.; Nada, A.M.A.; Ibrahim, A.A.; Yousef, M.A.; "Waste liquors from cellulosic industries. III. Lignin from soda-spent liquor as a component in phenol-formaldehyde resin". *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1984, 122, 169-181.
- Enkvist, T.; Turunen, J.; Ashorn, T.; "The demethylation and degradation of lignin or spent liquors by heating with alkaline reagents". *Tappi*, 1962, 415, 128-135.
- Enns, J.B.; Gillham, J.K.; "Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram: Modeling the Cure Behaviour of Thermosets". *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, 28, 2567-2591.
- Eyring, H.; "Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates". *Journal of Chemical Physics*, 1936, 4, 283-291.
- Faix, O.; "Investigation of Lignin Polymer Models (DHP'S) by FTIR Spectroscopy". *Holzforschung*, 1986, 40, 273-280.
- Faix, O.; Argyropoulos, D.S.; Robert, D.; Neirink, V.; "Determination of Hydroxyl Groups in Lignins Evaluation of ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, FTIR and Wet Chemical Methods". *Holzforschung*, 1994, 48(5), 387-394.
- Falkehag, S.I.; "Lignin in materials". *Applied Polymer Symposium*, 1975, 28, 247-257.
- Ferry, J.D.; "Viscoelastic Properties of Polymers". John Wiley & Sons, 1980.
- Fischer, K.; "Neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern". *Angew Chemical*, 1935, 48, 394-396.
- Flory, P.J.; "Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation". *Journal of American Chemical Society*, 1941, 63, 3083-3090.
- Flory, P.J.; "Principles of Polymer Chemistry". Cornell Uni.Press, Ithaka, 1992.

- Flynn, J.H.; Wall, L.A.; "General treatment of the thermogravimetry of polymers". *Journal Research National Bureau Standards, Section A. Physics and Chemistry*, 1966, 70(6), 487-523.
- Flynn, J.H.; En "Thermal Methods in Polymer Analysis". Shalaby, S.W. (Editor). Franklin Inst. Press, Philadelphia, Pennsylvania, 1978a, 163-186.
- Flynn, J.H.; En "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers". Jellinek, H.H.G. (Editor), Elsevier, Amsterdam, 1978b, 573-603.
- Follensbee, R.A.; Koutsky, J.A.; Christiansen, A.W.; Myers, G.E.; Geimer, R.L.; "Development of dynamic mechanical methods to characterize the cure state of phenolic resole resins". *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 47, 1481-1496.
- Forss, K.; Fremer, K.E.; Stenlund, B.; "Spruce lignin and its reactions in sulfite cooking. Y. The structure of lignin". *Paperi ja Puu*, 1966, 48(9), 565-574.
- Forss, K.G.; Fuhrmann, A.; "Finnish plywood, particleboard, and fireboard made with a lignin-base adhesive". *Forest Products Journal*, 1979, 29(7), 39-43.
- Fraga, L.; "Estudio Cinético, Dinamomecánico y Termogravimétrico del Sistema Epoxídico BADGE (n=0)/m-XDA Mediante las Técnicas de Análisis Térmico: DSC, DMA y TGA. Construcción de un Diagrama TTT". Tesis Doctoral, Santiago de Compostela, 2001.
- Freeman, E.S.; Carroll, B.; "The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics – The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate". *Journal of Physical Chemistry*, 1958, 62(4), 394-397.
- Friedman, H.L.; "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry-application to a phenolic plastic". *Journal of Polymer Science. Part C*, 1965, 6, 183–195.
- Galy, J.; Sabra, A.; Pascault, J-P.; "Characterization of Epoxy Thermosetting Systems by Differential Scanning Calorimetry". *Polymer Engineering and Science*, 1996, 26(11), 1514-1523.

Gao, X.; Dollimore, D.; "The thermal decomposition of oxalates. Part 26. A kinetic study of the thermal decomposition of manganese(II) oxalate dihydrate". *Thermochimica Acta*, 1993, 215, 47-63.

García, H.F.; Martín, J.F.; Rodríguez, J.J.J.; "Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química". *Ingeniería Química*, Octubre 1984, 249-254.

Gardziella, A.; Pilato, L.A.; Knop, A.; "Phenolic Resins". Ed. Springer, 2000.

Glasser, W.G.; "Potencial role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies". *Forest Products Journal*, 1981, 31(3), 24-29.

Gibbs, J.H.; DiMarzio, E.A.; "Nature of the Glass Transition and the Glassy State". *Journal of Chemical Physics*, 1958, 28(3), 373-383.

Gillham, J.K.; "Formation and Properties of Thermosetting and High T_g Polymeric Materials". *Polymer Engineering and Science*, 1986, 26(20), 1429-1433.

Gillham, J.K.; Benci, J.A.; "Isothermal Transitions of a Thermosetting System". *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, 18, 951-961.

Gómez, M.R.; Gil, J.R. "Técnicas de caracterización de polímeros. Análisis Térmico II. (TGA)". Universidad Nacional de Educación a Distancia, 1995.

González, C.; Riera, F.A.; Álvarez, R.; Coca, J.; "Nuevas alternativas para la utilización de lignina". *Ingeniería Química*, Septiembre 1989, 237-242.

Graff, G.; "Market boom spurs upward price pressures". Chemical Market Associates, Inc., 2006.

Graham, G.; Dalan, J.A.; Foster, N.C.; "Modification of Lignins for Use in Phenolic Resins". En: Adhesives from renewable resources. *American Chemical Society, Symposium Series* n° 365, 1989, 55-67.

Greiner, E.; *Chemical Economics Handbook*, 2002.

Gualpa, M.C.; Riccardi, C.C.; Vázquez, A.; "Study of the kinetic and crosslinking reaction of novolak with epoxy resin". *Polymer*, 1998, 39, 2247-2253.

- Guan, C.; Li, D.; Gao, Z.; Sun, W.; “Thermal behaviour and thermal decomposition study of porphyrin polymers containing different spacer groups”. *Thermochimica Acta*, 2004, 413, 31-38.
- Gupta, R.C.; Sehgal, V.K.; “Studies on the effect of methylation and demethylation on resin forming properties of thioglignin from *Picea smithiana*”. *Holzforschung und Holzverwertung*, 1978, 30, 85-87.
- Han, C.D.; Kim, J.K.; “On the use of time-temperature superposition in multicomponent/multiphase polymer systems”. *Polymer*, 1993, 34(12), 2533-2539.
- Harkin, J.M.; “Methods of Attacking the problems of lignin structure”. En: “Advances in photochemistry”, Noyes, W.A. (editor), 1966, II, 35-75.
- Hayashi, A.; Namura, Y.; Uekita, T.; “Lignosulfonates. XXVII. Demethylation of lignosulfonates during gelling reaction with dichromates”. *Mokuzai Gakkaishi*, 1967, 13(5), 194-197.
- He, L.; Ding, R.; Leonov, A.I.; Dixon, H.; Quirk, R.P.; “Viscoelastic Behaviour of Polybutadienes with High 1,4-Microstructure and Narrow Molecular Weight Distribution”. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71, 1315-1324.
- Henderson, J.B.; Tant, M.R.; Moore, G.R.; “Determination of kinetic parameters for the thermal decomposition of phenolic ablative materials by a multiple heating rate method”. *Thermochimica Acta*, 1981, 44, 253-264.
- Holopainen, T.; Alvila, L.; Rainio, J.; Pakkanen, T.T.; “Phenol-Formaldehyde Resol Resins Studied by ¹³C-NMR Spectroscopy, Gel Permeation Chromatography, and Differential Scanning Calorimetry”. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66, 1183-1193.
- Horowitz, H.H.; Metzger, G.; “New analysis of thermogravimetric traces”. *Analytical Chemistry*, 1963, 35(10), 1464-1468.
- Ishida, H.; Rodriguez, Y.; “Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry”. *Polymer*, 1995, 36(16), 3151-3158.

Jackson, W.M.; Conley, R.T.; "High Temperature Oxidative Degradation of Phenol-Formaldehyde Polycondensates". *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, 8, 2163-2193.

Jin, L.; Sellers, T.Jr.; Schultz, T.P.; Nicholas, D.D.; "Utilization of lignin modified by brown-rot fungi". *Holzforschung*, 1990, 44(3), 207-210.

Jones, D.I.G.; "A reduced-temperature nomogram for characterization of damping material behavior". *Shock Vibration Bulletin*, 1978, 48(2), 13-22.

Kaplan, D.; Tschoegl, N.W.; "Time-Temperature Superposition in Two-Phase Polyblends". *Polymer Engineering and Science*, 1974, 14(1), 43-49.

Kasapis, S.; Sworn, G.; "Separation of the Variables of Time and Temperature in the Mechanical Properties of High Sugar/Polysaccharide Mixtures". *Biopolymers*, 2000, 53, 40-45.

Kay, R.; Westwood, A.R.; "DSC investigations on condensation polymers-I: analysis of the curing process". *European Polymer Journal*, 1975, 11, 25-30.

Kazayawoko, J.S.M.; Riedl, B.; Poliquin, J.; Barry, A.O.; Matuana, L.M.; "A lignin-phenol-formaldehyde binder for particleboard. Part 1". *Holzforschung*, 1992a, 46(3), 257-262.

Kazayawoko, J.S.M.; Riedl, B.; Poliquin, J.; Barry, A.O.; Matuana, L.M.; "A lignin-phenol-formaldehyde binder for particleboard. Part 2". *Holzforschung*, 1992b, 46(4), 349-354.

Kenny, J.M.; Pisaniello, G.; Farina, F.; Puzziello, S.; "Calorimetric analysis of the polymerisation reaction of a phenolic resin". *Thermochimica Acta*, 1995, 269/270, 201-211.

Keslerek, A.J.; "Preparaçao e caracterizaçao de resinas fenólicas (novolacas) a partir de lignina organossolve". Universidade de Sao Paulo, Maestria, 1995.

Kessler, M.R.; White, S.R.; "Cure Kinetics of Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene". *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40, 2373-2383.

Kharade, A.Y.; Kale, D.D.; "Effect of Lignin on phenolic Novolac Resins and Moulding Powder". *European Polymer Journal*, 1998, 34(2), 201-205.

Kim, B.S.; Chiba, T.; Inoue, T.; "A new time-temperature-transformation cure diagram form thermoset/thermoplastic blend: tetrafunctional epoxy/poly(ether sulfone)". *Polymer*, 1993, 34(13), 2809-2815.

Kim, H.; Hill, M.K.; Fricke, L.A.; "Preparation of Kraft Lignin from Black Liquor". *Tappi Journal*, 1987, 70(12), 112-116.

King, P.W.; Mitchell, R.H.; Westwood, A.R.; "Structural analysis of phenolic resole resins". *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, 18(4), 1117-1130.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol, 17, 4^a Edicion, John Wiley, New York, 1996.

Kissinger, H.E.; "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis". *Analytical Chemistry*, 1957, 29, 1702-1706.

Klansja, B.; Kopitovic, S.; "Lignin-phenol-formaldehyde resins as adhesives in the production of plywood". *Holz als Roh-und Werkstoff*, 1992, 50, 282-285.

Knop, A.; Pilato, L.A.; "Phenolic Resins". Springer-Verlag, New York, 1985.

Kovacs, A.J.; "La contraction isotherme du volume des polymers amorphes". *Journal of Polymer Science*, 1958, 30, 131-147.

Krajnc M.; Golob, J.; Podraj, J.; Barboric, F.; "A kinetic model of resol curing in the production of industrial laminates". *Acta Chimica Slovenian*, 2000, 47, 99-109.

Kraztl, K.; Buchtela, K.; Gratzl, J.; Zauner, J.; Ettingshausen, O.; "Lignin and plastics: the reactions of lignin with phenol and isocyanates". *Tappi*, 1962, 45(2), 113-119.

Křístková, M.; Filip, P.; Weiss, Z.; Meter, R.; "Influence of metals on the phenol-formaldehyde resin degradation in friction composites". *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 84, 49-60.

- Kwan, S.K.; Subramaniam, C.N.P.; Ward, T.C.; "Diffusion time-temperature superposition of various penetrant-adhesive systems: correlations between penetrant structure, diffusivity, and dynamic mechanical response. III". *Polymer*, 2003, 44, 6559-6569.
- Lange, W.; Faix, O.; Beinhoff, O.; "Properties and Degradability of Lignins Isolated with Alcohol-Water Mixture". *Holzforschung*, 1983, 37, 63-67.
- Lau, S.; Ramli, I.; "FT-IR Spectroscopy Studies on Lignin from Some Tropical Woods and Rattan". *Pertamika*, 1992, 14(1), 75-81.
- Lay, Y.Z.; Sarkanen, K.V.; "Structural Variation in Dehydrogenation Polymers of Coniferyl Alcohol". *Cellulose Chemistry and Technology*, 1971, 9, 239-245.
- Lawther, J.M.; Sun, R.C.; "The fractional characterisation of polysaccharides and lignin components in alkaline treated and atmospheric refined wheat straw". *Industrial Crops and Products*, 1996, 5(2), 87-95.
- Lee, J.Y.; Choi, H.K.; Shim, M.J.; Kim, S.W.; "Kinetic studies of an epoxy cure reaction by isothermal DSC analysis". *Thermochimica Acta*, 2000, 343, 111-117.
- Lewis, N.G.; Lantzy, T.R.; "Introduction and historical perspective". In: Adhesives from renewable resources. *American Chemical Society, Symposium Series n° 365*, 1989, 13-26.
- Li, C-R.; Tang, T.B.; "Dynamic thermal analysis of solid-state reactions. The ultimate method form data analysis?". *Journal of Thermal Analysis*, 1997, 49, 1243-1248.
- Lin, S.Y.; Lin, I.S.; "Lignin". *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 5^a Edición. Editorial VCH, 1990, A15, 305-315.
- Lin, J-M.; Ma, C-C.M.; "Thermal degradation of phenolic resin/silica hybrid ceramers". *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 69, 229-235.
- Lindberg, J.J.; Kuusela, T.A.; Levon, K.; "Specialty Polymers from Lignin". En: Lignin: Properties and Materials. Wolfgang, G.G.; Sarkanen, S. (editores). *American Chemical Society, Serie n° 397*, 1989, 190-200.

Llorente, M.A.; Horta, A.; “Técnicas de caracterización de polímeros”. Universidad Nacional de Educación a Distancia, 1991.

Loufti, H.; Blackwell, B.; Uloth, V.; “Lignin Recovery from Kraft Black Liquor: Preliminary Process Design”. *Tappi Journal*, 1991, 74(1), 203-10.

Lundquist, K.; Stern, K.; “Analysis of lignins by ^1H NMR spectroscopy”. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1989, (3), 210-213.

Lyon, R.E.; “An integral method of nonisothermal kinetic analysis”. *Thermochimica Acta*, 1997, 297(1-2), 177-124.

Maas, T.A.M.M.; “Optimization of processing conditions form thermosetting polymers by determination of the degree of curing with a differential scanning calorimeter”. *Polymer Engineering Science*, 1978, 18(1), 29-32.

Macaúbas, P.H.P.; Demarquette, N.R.; “Time-Temperature Superposition Principle Applicability form Blends Formed of Immiscible Polymers”. *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42(7), 1509-1519.

Maldas, D.; Shiraishi, N.; “Resinification of Alkali-Catalyzed Liquefied Phenolated Wood and its Characterization as the Novolak-Type Phenolic Resins”. *Journal Reinforced Plastics Composites*, 1997, 16(10), 870-883.

Málek, J.; Criado, J.M.; “Is the Šesák-Berggren equation a general expression of kinetic models?”. *Thermochimica Acta*, 1991, 175, 305-309.

Manjula, S.; Pillai, C.K.S.; Kumar, V.G.; “Thermal characterization of cardanol-formaldehyde resins and cardanol-formaldehyde/poly(methylmethacrylate) semi-interpenetrating polymer networks”. *Thermochimica Acta*, 1990, 159, 255-266.

Marcilla, A.; Reyes-Labarta, J.A.; Sempere, F.J.; “DSC kinetic study of the transitions involved in the thermal treatment of polymers. Methodological considerations”. *Polymer*, 2001, 42, 5243-5350.

Marquadt, F.W.; “An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters”. *Journal Society Industrial and Applied Mathematics*, 1963, 2, 431-442.

- Martin, J.L.; Salla, J.M.; "Model of reaction commonly employed in the curing of thermosetting resins". *Thermochimica Acta*, 1992, 207, 279-304.
- Marton, J.; Adler, E.; "Oxidative demethylation of lignin". 1963, Patent U.S. 3,071,570.
- Marton, J.; Marton, T.; Falkenhagh, S.I.; Adler, E.; En: Lignin Structure and Reactions. Marton, J. (editor). *American Chemical Society. Advances in Chemistry Series n° 59*, Washington, DC, 1966, 125-144.
- Matuana, L.M.; Riedl, B.; Barry, A.O.; "Caracterisation cinétique par analyse enthalpique différentielle des résines phénol-formaldéhyde à base de lignosulfonates". *European Polymer Journal*, 1993, 29(4), 483-490.
- Menard, K.P.; "Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction", CRC Press, 1999.
- Mijovic, J.; Lee, C.H.; "Modeling of Rheology of Thermoset Cure by Modified WLF Equation". *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 37, 889-900.
- Miura, K.; "A new and simple method to estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model from Three Sets of Experimental Data". *Energy and Fuels*, 1995, 9, 302-307.
- Monserrat, S.; Cima, I.; "Isothermal curing of an epoxy resin by alternating differential scanning calorimetry". *Thermochimica Acta*, 1999, 330, 189-200.
- Monserrat, S.; Flagué, C.; Pagés, P.; Málek, J.; "Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-anhydride system". *Journal of Applied Polymer Science*, 1995a, 56(11), 1413-1421.
- Monserrat, S.; Flagué, C.; Calafell, M.; Andreu, G.; Málek, J.; "Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system". *Thermochimica Acta*, 1995b, 269/270, 213-229.
- Monserrat, S.; Andreu, G.; Cortés, P.; Calventus, Y.; Colomer, J.M.; Hutchinson, J.M.; Málek, L.; "Addition of a reactive diluent to a catalyzed epoxy-anhydride system. I. Influence on the cure kinetics". *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61(10), 1663-1674.

- Morancho, J.M.; Salla, J.M.; Ramis, X.; Cadenato, A.; "Comparative study of the degradation kinetics of three powder thermoset coatings". *Thermochimica Acta*, 2004, 419, 181-187.
- Morterra, C., Low, M.J.D.; "I.R. studies of carbons-VII. The pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin". *Carbon*, 1985, 23(5), 525-530.
- Mudde, J.P.; "Corn starch: a low-cost route to novolac resins". *Modern Plastics*, 1980, 57(2), 69-74.
- Murray, P.; White, J.; "Kinetic of the thermal dehydration of clays. Part IV. Interpretation of the differential thermal analysis of the clay minerals". *Transactions of the British Ceramic Society*, 1955, 54, 204-238.
- Myers, G.E.; Christiansen, A.W.; Geimer, R.L.; Follensbee, R.A.; Koutsky, J.A.; "Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing. I. Resin synthesis, characterization, and cure behavior". *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 43, 237-250.
- Nada, A.M.A.; El-Saied, H.; Ibrahem, A.A.; Yousef, M.A.; "Waste liquors from cellulosic industries. IV. Lignin as component in phenol formaldehyde resol resin". *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 33, 2915-2924.
- Nada, A.M.A.; El-Sakhawy, M.; Kamel, S.M.; "Infra-red spectroscopy study of lignins". *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 60, 247-251.
- Nada, A.M.A.; Yousef, M.A.; Shaffei, K.A.; Salah, A.M.; "Lignin from waste black liquors-II: different lignins in phenol formaldehyde resin". *Pigment and Resin Technology*, 1999, 28(3), 143-148.
- Nam, J-D.; Seferis, J.C.; "Viscoelastic Characterization of Phenolic Resin-Carbon Fiber Degradation Process". *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1999, 37 907-918.
- Nickerson, M.T.; Paulson, A.T.; Speers, R.A.; "Time-temperature studies of gellan polysaccharide gelation in the presence of low, intermediate and high levels of co-solutes". *Food Hydrocolloids*, 2004a, 18, 783-794.

Nickerson, M.T.; Paulson, A.T.; Speers, R.A.; "A time-temperature rheological approach form examining food polymer gelation". *Trends in Food Science and Technology. In Press*, 2004b, 1-6.

Northey, R.A.; "Low-cost uses of lignin". En: Materials and chemicals from biomass. *American Chemical Society, Symposium Series n°476*, 1992, 146-175.

Núñez, L.; Fraga, F.; Castro, A.; Núñez, M.R.; Villanueva, M.; "TTT cure diagram for an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/1,2 diamine cyclohexane/calcium carbonate filler". *Polymer*, 2001, 42, 3581-3587.

Núñez, L.; Taboada, J.; Fraga, L.; Núñez, M.R.; "Kinetic Study and Tiem-Temperature-Transformation Cure Diagram for an Epoxy-Diamine System". *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66, 1377-1388.

Núñez, L.; Villanueva, M.; Núñez, M.R.; Rial, B.; Fraga, L.; "Modification of a Two-Component System by Introducing an Epoxy-Reactive Diluent: Construction of a Time-Temperature-Transformation (TTT) Diagram". *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92, 1190-1198.

Oh, Y.; Sellers, T.Jr.; Kim, M.G.; Strickland, R.C.; "Evaluation of phenol-formaldehyde OSB resins modified with lignin residues form acid-hydrolyzed waste newsprint". *Forest Products Journal*, 1994, 44(2), 25-29.

Olivares, M.; Guzmán, J.A.; Natho, A.; Saavedra, A.; "Kraft lignin utilization un adhesives". *Wood Science and Technology*, 1988, 22(2), 157-165.

Olivares, M.; Aceituno, H.; Neiman, G.; Rivera, E.; Sellers, T.Jr.; "Lignin-modified phenolic adhesives for bonding radiata pine plywood". *Forest Products Journal*, 1995, 45(1), 63-67.

Opfermann, J.; "Kinetic Analysis using Multivariate Non-Linear Regression. I. Basic concepts". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 60, 641-658.

Opfermann, J.; Kaisersberger, E.; "An advantageous variant of the Ozawa-Flynn-Wall analysis". *Thermochimica Acta*, 1992, 203, 167-175.

- Oprea, C.V.; Petrovan, S.; Nicoleanu, J.; Constantinescu, A.; "Study of the Influence of Some Factors on the Synthesis of Lignophenolformaldehyde Resins". *Cellulose Chemistry and Technology*, 1988, 22, 59-69.
- Ōuchi, K.; "Infra-red study of structural changes during the pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin". *Carbon*, 1966, 4, 59-66.
- Ōuchi, K.; Honda, H.; "Pyrolysis of Coal I-Thermal Cracking of phenolformaldehyde Resins Taken as Coals Models". *Fuel*, 1959, 38, 429-443.
- Ozawa, T.; "A new method of analysing thermogravimetric data". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(1), 1881-1886.
- Ozawa, T.; "Kinetic analysis of derivate curves in thermal analysis". *Journal of Thermal Analysis*, 1970, 2(3), 301-324.
- Ozawa, T.; "Thermal analysis-review and prospect". *Thermochimica Acta*, 2000, 355-35-42.
- Panova, L.G.; Artemenko, S.Y.; Khalturinsku, N.A.; Berlin, A.A.; "Influence of the composition of reinforcing chemical fibres on the degradation and combustion of composite materials". *Polymer Science U.S.S.R.*, 1985, 27(10), 2283-2288.
- Park, B.D.; Riedl, B.; Hsu, E.W.; Shields, J.; "Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resins cure-accelerated by carbonates". *Polymer*, 1999, 40(7), 1689-1699.
- Pascault, J.P.; Williams, R.J.J.; "Glass Transition Temperature versus Conversion Relationships for Thermosetting Polymers". *Journal of Applied Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 1990, 28, 85-95.
- Peng, W.; "Developpement de noeveaux adhesives bases sur des derives de la lignine". Tesis Doctoral, Universidad de Laval, 1994.
- Peng, W.; Riedl, B.; "The chermorheology of phenol-formaldehyde thermoset resin and mixtures of the resin with lignin fillers". *Polymer*, 1994, 35(6), 1280-1286.

Peng, W.; Riedl, B.; Barry, O.; "Study on the Kinetics of lignin methylation". *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48, 1757-1763.

Peysers, P.; Bascom, W.D.; "Kinetics of an anhydride-epoxy polymerisation as determined by differential scanning calorimetry". *Analytical Calorimetry*, 1974, 3, 537-554.

Piccolo, R.S.J.; Santos, F.; Frollini, E.; "Sugar cane bagasse lignin in resol-type resin: alternative application for lignin-phenol-formaldehyde resins". *Journal of Macromolecular Science*, 1997, A34(1), 153-164.

Pielichowski, K.; Czub, P.; Pielichowski, J.; "The kinetics of cure of epoxides and related sulphur compounds studied by dynamic DSC". *Polymer*, 2000, 41, 4381-4388.

Pinoit, D.; Prud'homme, R.E.; "DSC and DMTA characterization of ternary blends". *Polymer*, 2002, 43, 2321-2328.

Pizzi, A.; Lu, X.; Garcia, R.; "Lignocellulosic Substrates Influence on TTT and CHT Curing Diagrams of Polycondensation Resins". *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71, 915-925.

Polacco, G.; Vacin, O.T.; Biondi, D.; Stastna, J.; Zanzotto, L.; "Dynamic master curves of polymer modified asphalt from three different geometries". *Applied Rheology*, 2003, 13(3), 118-124.

Pouteau, C.; Dole, P.; Cathala, B.; Averous, L.; Boquillon, N. "Antioxidant properties of lignin in polypropylene". *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81, 9-18.

Pranda, J.; Brezny, R.; Kosick, M.; Micko, M.M.; "Structure and performance of Kraft lignin fractions as components in resole adhesives". *Tappi Journal*, 1991, 74(8), 176-182.

Prime, R.B.; "Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction". *Polymer Engineering Science*, 1973, 13(5), 365-371.

Prime, R.B.; Thermosets. En: "Thermal characterization of polymeric materials". Turi, E.A. (editor). New York, Academic Press, 1997.

- Prime, R.B.; Sacher, E.; "Kinetics of epoxy cure. 2. System bisphenol-A diglycidyl ether/polyamide". *Polymer*, 1972, 13(9), 455-458.
- Provdar, T.; "Cure characterization in product research and development". *Journal of Coatings Technology*, 1989, 61(770), 33-60.
- Puglia, D.; Manfredi, L.B.; Vazquez, A.; Kenny, J.M.; "Thermal degradation and fire resistance of epoxy-amine-phenolic blends". *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73, 521-527.
- Ramis, X.; Cadenato, A.; Morancho, J.M.; Salla, J.M.; "Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC". *Polymer*, 2003, 44, 2067-2079.
- Ramis, X.; Calventus, Y.; Cadenato, A.; Roman, F.; Morancho, J.M.; Colomer, P.; Salla, J.M.; Monserrat, S.; "Mechanical, dielectric and anthalpic relaxation of a thermosetting powder coating based on carboxyl-terminated polyester and triglycidylisocyanurate". *Progress in Organic Coatings*, 2004, 51, 139-144.
- Ramis, X.; Salla, J.M.; "Effect of the inhibitor on the curing of an unsaturated polyester resin". *Polymer*, 1995, 36(18), 3511-3521.
- Ramis, X.; Salla, J.M.; "Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin". *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer physics*, 1997, 35, 371-388.
- Rao, M.R.; Alwan, S.; Scariah, K.J.; Sastri, K.S.; "Thermochemical characterization of phenolic resins. Thermogravimetric and pyrolysis-GC studies". *Journal of Thermal Analysis*, 1997, 49, 261-268.
- Reghunadhan, C.P.; Bindu, R.L.; Ninan, K.N.; "Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins". *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73, 251-257.
- Rodrigues, J.; Faix, O.; Pereira, H.; "Determination of lignin content of *Eucaliptus globulus* wood using FTIR spectroscopy". *Holzforschung*, 1998, 52(1), 46-50.
- Rodrigues, P.C.; Muraro, M.; Garcia, C.M.; Souza, G.P.; Abbate, M.; Schreiner, W.H.; Gomes, M.A.B.; "Polyaniline/lignin blends: thermal analysis and XPS". *European Polymer Journal*, 2001, 37, 2217-2223.

Rodríguez, F.; García, F.; Cordero, T.; “Posibilidades de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos”. *Ingeniería Química*, Mayo 1990, 191-197.

Román-Martínez, M.C.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Atamny, F.; “Structural study of a phenolformaldehyde char”. *Carbon*, 1996, 34(6), 719-727.

Rosu, D.; Mustafa, F.; Cascaval, C.N.; “Investigation on the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry”. *Thermochimica Acta*, 2001, 370, 105-110.

Rosu, D.; Cascaval, C.N.; Mustafa, F.; Ciobanu, C.; “Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data”. *Thermochimica Acta*, 2002, 383, 119-127.

Rouse, P.; “A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers”. *Journal of Chemical Physics*, 1953, 21, 1272-1280.

Salla, J.M.; Ramis, X.; “A kinetic study of the effect of three catalytic systems in the curing of an unsaturated polyester resin”. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 51(3), 453-462.

Salla, J.M.; Ramis, X.; “Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures”. *Polymer Engineering Science*, 1996, 36(6), 835-851.

Salla, J.M.; Ramis, X.; Morancho, J.M.; Cadenato, A.; “Isoconversional kinetic analysis of a carboxyl terminated polyester resin crosslinked with triglycil isocyanurate (TGIC) used in powder coatings from experimental results obtained by DSC and TMDSC”, *Thermochimica Acta*, 2002, 388, 355-370.

Santos, F.; Curvelo, A.A.S.; “Kraft lignins in the synthesis of modified novolac resins”. 6th Brazilian Symposium Chemical Lignins Wood Components, 2001, VII, 386-391.

Sarkanen, K.V.; Ludwing, C.A.; “Lignins-Occurrence. Formation, Structure and Reactions”. Willey Interscience, New York, 1971.

Sbirrazzuoli, N.; Girault, Y.; Elégant, L.; “Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3-Peak maximum evolution methods and isoconversional methods”. *Thermochimica Acta*, 1997, 293, 25-37.

Sbirrazzuoli, N.; Vyazovkin, S.; “Learning about epoxy cure mechanism from isoconversional analysis of DSC data”. *Thermochimica Acta*, 2002, 388, 289-298.

Schlömilch, O.; “Vorlesungen Über Höhere Analysis”. Braunschweig, 2^a Edición, 1874.

Šebenik, A.; Vizovisek, I.; Lapange, S.; “Determination of kinetic parameters form the reaction between phenol and formaldehyde by differential scanning calorimetry”. *European Polymer Journal*, 1974, 10, 273-278.

Sellers, T.Jr.; “Modification of phenolic resin with organosolv lignins and evaluation of strandboards made by the resin as binder”. U.M.I. Dissertation Services, 1993.

Sellers, T.Jr.; Kim, M.G.; Miller, G.D.; Haupt, R.A.; Strickland, R.C.; “Comparisons of strandboards made with phenol-formaldehyde resin and resins modified with TVA acid-hydrolysis lignin”. *Forest Products Journal*, 1994a, 44(4), 63-68.

Sellers, T.Jr.; Lora, J.H.; Okuma, M.; “Organosolv-lignin modified phenolics as strandboard binder I. Organosolv lignin and modified phenolic resin”. *Mokuzai Gakkaishi*, 1994b, 40(10), 1073-1078.

Sellers, T.Jr.; Miller, G.D.Jr.; “Evaluations of three adhesive systems for CCA-treated lumber”. *Forest Products Journal*, 1997, 47(10), 73-76.

Sempere, J.; Nomen, R.; Serra, R.; Soravilla, J.; “The NPK method. An innovative approach form kinetic analysis of data from thermal analysis and calorimetry”. *Thermochimica Acta*, 2002, 388, 407-414.

Senum, G.I.; Yang, R.T.; “Rational Approximations of the Integral of the Arrhenius Function”. *Journal of Thermal Analysis*, 1977, 11, 445-447.

Serra, R.; Nomen, R.; Sempere, J.; “The non-parametric kinetics. A new method for the kinetic study of thermoanalytical data”. *Journal of Thermal Analysis*, 1998a, 52, 933-943.

Serra, R.; Sempere, J.; Nomen, R.; "A new method form the kinetic study of thermoanalytical data: The non-parametric kinetics method". *Thermochimica Acta*, 1998b, 316, 37-45.

Seubold, F.H.Jr.; Vaughan, W.E.; "Acid-catalyzed descompound of cumene hydroperoxide". *Journal American Chemical Society*, 1953, 75, 3790-3792.

Simha, R.; Boyer, R.F.; "General relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers". *Journal of Chemical Physics*, 1962, 37, 1003-1007.

Simon, S.L.; Gillham, J.K.; "Reaction Kinetics and TTT Cure Diagrams for Off-Stoichiometric Ratios of a High-T_g Epoxy/Amine System". *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 46, 1245-1270.

Simon, S.L.; Gillham, J.K.; "Thermosetting Cure Diagrams: Calculation and Application". *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 53, 709-727.

Simon, S.L.; McKenna, G.B.; Sindt, O.; "Modeling the Evolution of the Dynamic Mechanical Properties of a Commercial Epoxy During Cure after Gelation". *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76, 495-508.

Simon, P.P.; Ploehn, H.J.; "Investigating Time-Temperature Superpositioning in Crosslinked Polymers Using the Tube-Junction Model". *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1999, 37, 127-142.

Sjöström, E.; "Wood chemistry. Fundamentals and applications", Academic Press Inc., New York, 1981.

Smith, D.M.; Bryant, W.M.; Mitchell, J.Jr.; "Analytical Procedures Employing Karl Fischer Reagent I. Nature of the Reagent". *Journal of American Chemical Society*, 1939, 61, 2407-2412.

Sobera, M.; Hetper, J.; "Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins". *Journal of Chromatography A*, 2003, 993, 131-135.

Sojka, S.A.; Wolfe, R.A.; Guenther, G.D.; "Formation of phenolic resins: mechanism and time dependence of the reaction of phenol and hexamethylenetetramine as studied

by carbon-13 nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared spectroscopy". *Macromolecules*, 1981, 14(5), 1539-1543.

Sperling, L.H.; "Introduction to Physical Polymer Science", 2ª Edición, John Wiley & Sons, 1992.

Starink, M.J.; "The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods". *Thermochimica Acta*, 2003, 404, 163-176.

Stauffer, D.; "Introduction to percolation theory". Taylor and Francis. Philadelphia, 1985.

Stockmayer, W.H.; "Theory of molecular size distribution and gel formation in branched chain polymers". *Journal of Chemical Physics*, 1943, 11, 45-55.

Sun, R.C.; Lu, Q.; Sun, X.F.; "Physico-chemical and thermal characterization of lignins from *Caligonum monogoliacum* and *Tamarix* spp". *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 72, 229-238.

Teil, H.; Page, S.A.; Michaud, V.; Manson, J.-A.E.; "TTT-Cure Diagram of an Anhydride-Cured Epoxy System Including Gelation, Vitrification, Curing Kinetics Model, and Monitoring the Glass Transition Temperature". *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93, 1774-1787.

Tobolsky, A.V.; "Properties and Structure of Polymers". Wiley, New York, 1960.

Trick, K.A.; Saliba, T.E.; "Mechanism of the pyrolysis of phenolic resin in carbon/phenolic composite". *Carbon*, 1995, 33(11), 1509-1515.

Trinkle, S.; Friedrich, C.; "Van Gorp-Palmen-plot: a way to characterize polydispersity of linear polymers". *Rheological Acta*, 2001, 40, 322-328.

Tsoga, A.; Kasapis, S.; Richardson, R.K.; "The Rubber-to-Glass Transition in High Sugar Agarose Systems". *Biopolymers*, 1999, 49, 267-275.

- Van der Klashorst, G.H.; Cameron, F.A.; Pizzi, A.; “Lignin-based cold setting wood adhesives structural fingerjoints and glulam”. *Hols als Roh und Werkstoff*, 1985, 43, 477-481.
- Van Krevelen, D.W.; Van Heerden, C.; Huntjens, F.J.; “Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds”. *Fuel*, 1951, 30, 253-259.
- Vázquez, G.; González, J.; Freire, S.; Antorrena, G.; “Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolics resins”. *Bioresource and Technology*, 1997, 60, 191-198.
- Venter, J.S.M.; Van der Klashorst, G.H.; “The recovery of By-products and Pulping Chemicals from Industrial Soda Bagasse Spent Liquors”. En: *Tappi Environmental Conference*, Portland, 1987.
- Vian, A.; “Introducción a la Química Industrial”. 2ª Edición. Editorial Reverté, S.A., 1996.
- Vyazovkin, S.; “Thermal Analysis”. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(12), 2749-2762.
- Vyazovkin, S.; Clawson, J.S.; Wight, C.A.; “Thermal Dissociation Kinetics of Solid and Liquid Ammonium Nitrate”. *Chemical Materials*, 2001, 13, 960-966.
- Vyazovkin, S.; Lesnikovich, A.I.; “Practical application of isoconversional methods”. *Thermochimica Acta*, 1992, 203, 177-185.
- Vyazovkin, S.; Linert, W.; “Detecting isokinetic relationships in non-isothermal systems by the isoconversional method”. *Thermochimica Acta*, 1995, 269/270, 61-72.
- Vyazovkin, S.; Wight, C.A.; “Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and non-isothermal data”. *Thermochimica Acta*, 1999, 340-341, 53-68.
- Waage, S.K.; Gardner, D.J.; Elder, T.J.; “The effects of fillers and extenders on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determined by the application of thermal techniques”. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42, 273-278.

Wallis, A.F.A.; "Reaction of lignin model compounds with ethanolamine". *Cellulose Chemistry and Technology*, 1976, 10(3), 345-355.

Walter, P.; Trinkle, S.; Suhm, J.; Mäder, D.; Friedrich, C.; Mülhaupt, R.; "Short and long chain branching of polyethene prepared by means of ethene copolymerization with 1-eicosene using MAO activated $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{NtBu})\text{TiCl}_2$ ". *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000, 201, 604-612.

Williams, M.L.; Landel, R.F.; Ferry, J.D.; "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanism in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids". *Journal of the American Chemist Society*, 1955, 77, 3701-3707.

Winter, H.H.; "Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G' - G''$ crossover?". *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(22), 1698-1702.

Winter, H.H.; Mours, M.; "Rheology of Polymers Near Liquid-Solid Transitions". *Advances in Polymer Science*, 1997, 134, 165-234.

Wisandrakkit, G.; Gillham, J.K.; "The Glass Transition Temperatura (T_g) as an Index of Chemical conversion for a High- T_g Amine/Epoxi System: Chemical and Difusion-Controlled Reaction Kinetics". *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 41, 2885-2929.

Woener, D.L.; McCarthy, J.L.; "Ultrafiltration of Kraft black liquor". *AICHE Symposium Series*, 1984, 80(232), 25-33.

Woener, D.L.; McCarthy, J.L.; "The effect of manipulable variables on fractionation by ultrafiltration". *AICHE Symposium Series*, 1986, 82(248), 77-86.

Wolfrum, J.; Ehrenstein, G.W.; "Interdependence Between the Curing Structure, and the Mechanical Properties of Phenolic Resins". *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74, 3173-3185.

Wooten, A.L.; Sellers, T.Jr.; Tahir, P.Md.; "Reaction of formaldehyde with lignin". *Forest Products Journal*, 1988, 38(6), 45-46.

Yamashita, Y.; Ōuchi, K.; "A study on carbonization of phenol-formaldehyde resin labelled with deuterium and ^{13}C ". *Carbon*, 1981, 19, 89-94.

Ysbrandy, R.E.; Sanderson, m R.D.; Gerischer, G.F.R.; "Adhesives from autohydrolysis bagasse lignin. Part I.". *Holzforschung*, 1992a, 46(3), 249-252.

Ysbrandy, R.E.; Sanderson, m R.D.; Gerischer, G.F.R.; "Adhesives from autohydrolysis bagasse lignin. Part II.". *Holzforschung*, 1992b, 46(3), 253-256.

Zetterlund, P.B.; Johnson, A.F.; "A new method for the determination of the Arrhenius constants for the cure process of unsaturated polyester resins based on a mechanistic model". *Thermochimica Acta*, 1996, 289, 209-221.

Zhang, X.; Looney, M.G.; Solomon, D.H.; "The chemistry of novolaca resins: 3. ^{13}C and ^{15}N n.m.r. studies of curing with hexamethylenetetramine". *Polymer*, 1997, 38(23), 5835-5848.

Zhang, X.; Potter, A.C.; Solomon, D.C.; "The chemistry of novolac resins-V. Reactions of benzoxazine intermediates". *Polymer*, 1998a, 39(2), 399-404.

Zhang, X.; Solomon, D.C.; "The chemistry of novolac resins-VI. Reactions between benzoxazine intermediates and model phenols". *Polymer*, 1998b, 39(2), 405-412.

Zhang, X.; Potter, A.C.; Solomon, D.C.; "The chemistry of novolac resins: Part 7. Reactions of *para*-hydroxybenzilamine intermediates". *Polymer*, 1998c, 39(10), 1957-1966.

Zhang, X.; Potter, A.C.; Solomon, D.C.; "The chemistry of novolac resins: Part 8. Reactions of *para*-hydroxybenzylamines with models phenols". *Polymer*, 1998d, 39(10), 1967-1975.

Zhang, X.; Solomon, D.C.; "The chemistry of novolac resins: 9. Reaction pathways studied via model systems of *ortho*-hydroxybenzylamine intermediates and phenols". *Polymer*, 1998e, 39(24), 6153-6162.

Zvetkov, V.L.; "Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with *m*-phenylene diamine". *Polymer*, 2001, 42, 6687-6697.

ANEXO I

ANEXO I

Tabla I.1. Errores estándar del ajuste de los datos experimentales a la ecuación [2.42]. A partir de la ordenada en el origen y de la pendiente se han establecido, respectivamente, los valores del factor pre-exponencial y de la energía de activación que se recogen en la Tabla 3.13.

| g(α) Parámetro | | RESINA | | | | | |
|-------------------------|-------------|-------------------|---------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | Bak | | NL30 | | NLH30 | |
| | | HMTA (%) | | HMTA (%) | | HMTA (%) | |
| | | 9 | 15 | 9 | 15 | 9 | 15 |
| A ₂ | o.o | 24,5 ± 2,3 | 23,7 ± 2,9 | 14,5 ± 0,8 | 3,6 ± 0,6 | 5,1 ± 0,6 | 8,4 ± 1,5 |
| | pte. | -16.070,8 ± 983,6 | -15.660,6 ± 1.279,1 | -11.035,7 ± 311,5 | -6.537,0 ± 230,8 | -7.081,7 ± 252,9 | -8.648,3 ± 626,1 |
| | R | 0,936 | 0,900 | 0,981 | 0,962 | 0,959 | 0,900 |
| A ₃ | o.o | 11,6 ± 1,1 | 11,1 ± 2,0 | 5,0 ± 0,5 | -2,3 ± 0,4 | -1,3 ± 0,4 | 0,9 ± 0,7 |
| | pte. | -10.422,5 ± 626,2 | -10.150,3 ± 853,2 | -7.083,7 ± 208,1 | -4.084,9 ± 154,3 | -4.452,2 ± 168,1 | -5.489,4 ± 284,5 |
| | R | 0,952 | 0,888 | 0,980 | 0,957 | 0,954 | 0,922 |
| A ₄ | o.o | 5,2 ± 1,1 | 4,8 ± 1,5 | 0,2 ± 0,4 | -5,2 ± 0,3 | -4,5 ± 0,3 | -2,8 ± 0,5 |
| | pte. | -7.598,3 ± 492,5 | -7.395,1 ± 640,2 | -5.107,8 ± 156,5 | -2.858,9 ± 116,1 | -3.317,4 ± 126,8 | -3.910,0 ± 213,6 |
| | R | 0,929 | 0,882 | 0,978 | 0,950 | 0,948 | 0,914 |

| | | | | | | | |
|----------------------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | o.o | 33,0 ± 5,3 | 32,7 ± 6,4 | 23,3 ± 2,4 | 9,5 ± 1,5 | 12,0 ± 1,5 | 17,5 ± 2,5 |
| R₁ | pte. | -20.222,4 ± 2.330,9 | -19.974,0 ± 2.801,5 | -15.065,4 ± 1.003,6 | -9.301,3 ± 617,2 | -10.285,7 ± 617,4 | -12.839,2 ± 1.026,6 |
| | R | 0,812 | 0,752 | 0,905 | 0,966 | 0,894 | 0,839 |
| | o.o | 42,0 ± 5,2 | 41,3 ± 6,3 | 29,4 ± 2,2 | 13,4 ± 1,4 | 15,7 ± 1,4 | 21,7 ± 2,3 |
| R₂ | pte. | -24.298,8 ± 2.271,6 | -23.899,1 ± 2.753,8 | -17.746,1 ± 899,6 | -11.060,9 ± 561,0 | 7,9E+11 | -14.779,9 ± 966,6 |
| | R | 0,864 | 0,812 | 0,941 | 0,926 | 0,963 | 0,883 |
| | o.o | 46,4 ± 5,0 | 45,6 ± 6,2 | 32,3 ± 2,0 | 15,0 ± 1,3 | 17,4 ± 1,3 | 23,5 ± 2,3 |
| R₃ | pte. | -26.366,1 ± 2.201,5 | -25.880,6 ± 2.695,8 | -19.046,7 ± 829,3 | -11.847,2 ± 530,2 | -12.778,4 ± 538,3 | -15.673,7 ± 934,1 |
| | R | 0,887 | 0,838 | 0,956 | 0,941 | 0,943 | 0,928 |
| | o.o | 80,2 ± 10,7 | 79,5 ± 12,9 | 60,7 ± 4,9 | 33,1 ± 3,0 | 38,0 ± 3,1 | 49,0 ± 5,0 |
| D₁ | pte. | -41.319,9 ± 4.660,3 | -40.819,2 ± 5.601,6 | -30.951,8 ± 2.005,4 | -19.421,9 ± 1.232,5 | -21.379,2 ± 1.233,2 | -26.506,6 ± 2.051,5 |
| | R | 0,818 | 0,759 | 0,909 | 0,890 | 0,901 | 0,847 |
| | o.o | 93,4 ± 10,9 | 92,5 ± 13,3 | 69,2 ± 4,7 | 37,4 ± 2,9 | 42,9 ± 3,0 | 53,6 ± 4,8 |
| D₂ | pte. | -47.208,3 ± 4.767,9 | -46.576,0 ± 5.778,0 | -34.594,3 ± 1.934,5 | -21.379,1 ± 1.181,7 | -23.524,4 ± 1.198,5 | -28.618,3 ± 1.995,3 |
| | R | 0,849 | 0,794 | 0,931 | 0,913 | 0,921 | 0,870 |
| | o.o | 107,0 ± 10,1 | 105,4 ± 12,4 | 78,6 ± 4,0 | 44,0 ± 2,6 | 48,7 ± 2,7 | 61,1 ± 4,5 |
| D₃ | pte. | -53.607,4 ± 4.401,4 | -53.632,5 ± 5.390,1 | -38.914,3 ± 1.656,8 | -24.513,8 ± 1.058,7 | -26.364,6 ± 1.075,4 | -32.175,7 ± 1.866,8 |
| | R | 0,890 | 0,842 | 0,958 | 0,944 | 0,946 | 0,905 |
| | o.o | 93,6 ± 10,5 | 92,5 ± 12,7 | 69,6 ± 4,5 | 38,4 ± 2,8 | 43,0 ± 2,8 | 54,9 ± 4,7 |
| D₄ | pte. | -47.924,3 ± 4.595,4 | -47.182,7 ± 5.551,4 | -35.343,3 ± 1.851,3 | -22.351,6 ± 1.145,2 | -24.173,7 ± 1.149,9 | -29.701,7 ± 1.957,6 |
| | R | 0,858 | 0,806 | 0,938 | 0,924 | 0,929 | 0,882 |
| | o.o | 63,1 ± 4,5 | 61,6 ± 5,9 | 43,1 ± 4,9 | 21,3 ± 3,1 | 24,1 ± 1,9 | 30,8 ± 2,1 |
| F₁ | pte. | -33.015,7 ± 1.965,7 | -32.191,6 ± 2.556,9 | -22.891,4 ± 621,4 | -13.893,4 ± 2.460,2 | -14.970,2 ± 805,3 | -18.124,9 ± 851,2 |

| | | | | | | | |
|----------------------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | R | 0,939 | 0,898 | 0,982 | 0,882 | 0,930 | 0,934 |
| | o.o | 89,1 ± 8,1 | 82,6 ± 7,3 | 51,4 ± 6,4 | 23,0 ± 3,5 | 25,1 ± 3,9 | 30,8 ± 4,1 |
| F₂ | pte. | -43.108,1 ± 3.542,5 | -40,109,1 ± 3.182,9 | -25.186,6 ± 2.644,1 | -13.709,5 ± 1.424,9 | -14.345,3 ± 1.555,6 | -17.042,3 ± 1.690,0 |
| | R | 0,892 | 0,898 | 0,806 | 0,766 | 0,743 | 0,779 |
| | o.o | 192,4 ± 16,2 | 179,3 ± 14,6 | 116,8 ± 12,9 | 60,0 ± 7,0 | 64,3 ± 7,7 | 75,8 ± 8,2 |
| F₃ | pte. | -87.090,4 ± 7.086,6 | -81.088,5 ± 6.367,2 | -51.193,2 ± 5.289,7 | -28.238,2 ± 2.851,4 | -29.497,4 ± 3.113,1 | -34.912,9 ± 3.381,8 |
| | R | 0,894 | 0,893 | 0,810 | 0,776 | 0,752 | 0,786 |

o.o.: ordenada en el origen de la ecuación [2.42]: $\text{Ln}(k_0R/\beta Ea)$.

pte.: pendiente de la ecuación [2.42]: $-Ea/R$.

R: coeficiente de correlación.

Tabla I.2. Errores estándar del ajuste de los datos experimentales a la ecuación [2.103]. A partir de la ordenada en el origen y de las pendientes se han establecido, respectivamente, los valores del factor pre-exponencial, de la energía de activación y del orden de reacción que se recogen en la Tabla 3.22.

| Resina | Fase de degradación | Parámetros de la ecuación | | | |
|------------------------|---------------------|---------------------------|--------------------|-------------|-------|
| | | A | B | C | R |
| NL30. 9% HMTA | RP2 | 4,9 ± 0,2 | - 4.823,1 ± 75,8 | 0,57 ± 0,02 | 0,962 |
| | RP3 | - 4,2 ± 0,5 | - 1.253,3 ± 302,3 | 0,16 ± 0,02 | 0,729 |
| NL30. 15% HMTA | RP2 | 3,9 ± 0,3 | - 5.348,2 ± 126,2 | 0,45 ± 0,02 | 0,941 |
| | RP3 | - 7,4 ± 0,2 | 351,3 ± 92,4 | 0,06 ± 0,01 | 0,688 |
| | RP1 | 11,2 ± 0,3 | - 8.888,1 ± 140,3 | 0,39 ± 0,02 | 0,980 |
| NLH30. 9% HMTA | RP2 | - 2,8 ± 0,7 | - 1.551,6 ± 369,4 | 0,16 ± 0,02 | 0,852 |
| | RP3 | - 2,4 ± 0,4 | - 2.405,5 ± 284,2 | 0,19 ± 0,02 | 0,579 |
| | RP4 | 11,3 ± 1,1 | - 13.481,8 ± 856,9 | 0,27 ± 0,03 | 0,811 |
| NLH30. 15% HMTA | RP1 | 20,9 ± 0,5 | - 12.743,0 ± 232,3 | 0,54 ± 0,03 | 0,948 |
| | RP2 | - 5,3 ± 0,3 | - 415,9 ± 173,9 | 0,10 ± 0,01 | 0,746 |
| | RP4 | 6,8 ± 0,6 | - 10.843,9 ± 446,4 | 0,21 ± 0,02 | 0,903 |
| Bak. 9% HMTA | RP3 | 16,3 ± 0,6 | - 13.679,8 ± 371,4 | 0,35 ± 0,02 | 0,964 |
| | RP4 | 2,4 ± 0,2 | - 6.917,1 ± 184,5 | 0,23 ± 0,01 | 0,936 |
| Bak. 15% HMTA | RP4 | 0,02 ± 0,1 | - 5.390,7 ± 103,7 | 0,22 ± 0,01 | 0,952 |

A: Ordenada en el origen de la ecuación [2.103]: $\ln k_0$.

B: Pendiente de la ecuación [2.103]: $-E_a/RT$.

C: Orden de reacción, n.

R: Coeficiente de correlación.

Tabla I.3. Errores estándar del ajuste de los datos experimentales a la ecuación [2.42]. A partir de la ordenada en el origen y de la pendiente se han establecido, respectivamente, los valores del factor pre-exponencial y de la energía de activación que se recogen en la Tabla 3.24.

| g(α) | Parámetro | RESINA | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|-------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | NL30 + % HMTA | | | | NLH30 + % HMTA | | | | | | | | Bak + % HMTA | |
| | | 9 | | 15 | | 9 | | 15 | | 9 | | 15 | | | |
| | RP2 | RP3 | RP2 | RP3 | RP1 | RP2 | RP3 | RP4 | RP1 | RP2 | RP4 | RP3 | RP4 | RP4 | |
| A ₂ | o.o | -6,7±0,1 | 2,8±0,6 | -5,1±0,2 | -7,3±0,2 | 0,9±0,3 | 7,4±0,8 | -0,3±0,4 | 10,7±0,8 | 4,7±0,4 | 1,1±0,5 | 7,7±0,6 | 5,3±0,4 | -0,6±0,3 | -5,4±0,2 |
| | pte. | -3.087,8 ± 51,4 | -10.564,0 ± 390,2 | -4.062,8 ± 89,5 | -3.747,8 ± 108,7 | -6.503,9 ± 125,6 | -10.857,6 ± 446,5 | -8.591,5 ± 283,5 | -19.736,2 ± 612,1 | -8.523,2 ± 167,3 | -7.765,5 | -17.208,6 ± 501,0 | -12.589,9 ± 285,3 | -10.314,0 ± 262,7 | -6.514,8 ± 131,5 |
| | R | 0,975 | 0,953 | 0,965 | 0,938 | 0,984 | 0,962 | 0,952 | 0,969 | 0,986 | 0,953 | 0,970 | 0,980 | 0,963 | 0,965 |
| A ₃ | o.o | -9,3±0,1 | -3,1±0,4 | -8,2±0,1 | -9,9±0,1 | -4,2±0,2 | 0,1±0,5 | -5,2±0,3 | 2,0±0,5 | -1,6±0,2 | -4,2±0,4 | -0,1±0,4 | -1,4±0,3 | -5,5±0,2 | -8,7±0,1 |
| | pte. | -1.736,0 ± 35,0 | -6.603,7 ± 260,7 | -2.371,0 ± 60,4 | -2.070,5 ± 73,0 | -4.027,8 ± 84,1 | -6.879,7 ± 298,1 | -5.285,7 ± 189,6 | -19.736,2 ± 612,1 | -5.365,3 ± 112,0 | -4.806,6 ± 197,6 | -10.938,6 ± 334,4 | -7.950,1 ± 190,7 | -6.352,4 ± 175,7 | -3.825,9 ± 88,2 |
| | R | 0,964 | 0,947 | 0,954 | 0,913 | 0,981 | 0,959 | 0,945 | 0,967 | 0,984 | 0,946 | 0,967 | 0,977 | 0,957 | 0,955 |
| A ₄ | o.o | -10,6 ± 0,1 | -6,1±0,3 | -9,8±0,1 | -11,1±0,1 | -6,7±0,1 | -3,6±0,4 | -7,7±0,2 | -2,4±0,4 | -4,8±0,2 | -6,8±0,3 | -3,8±0,3 | -4,8±0,2 | -8,0±0,2 | -10,4±0,1 |
| | pte. | -1.060,1 ± 26,8 | -4.623,6 ± 195,9 | -1.525,1 ± 45,8 | -1.231,8 ± 55,2 | -2.789,7 ± 63,3 | -4.890,8 ± 223,9 | -3.632,8 ± 142,6 | -9.061,0 ± 306,6 | -3.786,4 ± 84,4 | -3.327,1 ± 148,6 | -7.803,6 ± 251,1 | -5.630,2 ± 143,4 | -4.371,6 ± 132,2 | -2.481,4 ± 66,6 |
| | R | 0,945 | 0,940 | 0,938 | 0,869 | 0,978 | 0,954 | 0,935 | 0,964 | 0,982 | 0,938 | 0,963 | 0,974 | 0,949 | 0,941 |
| R ₁ | o.o | -2,4±0,3 | 9,3±1,4 | 0,2±0,4 | -4,9±0,4 | 11,0±0,7 | 15,2±2,0 | 5,4±1,0 | 22,4±1,8 | 17,2±0,9 | 6,8±1,2 | 18,6±1,5 | 16,8±1,1 | 6,2±0,8 | -0,5±0,4 |
| | pte. | -5.685,5 ± 138,0 | -15.306,2 ± 915,4 | -7.274,0 ± 224,9 | -5.733,1 ± 252,6 | -11.714,7 ± 308,7 | -15.446,3 ± 1.063,4 | -12.878,8 ± 671,4 | -29.842,3 ± 1.469,3 | -14.984,4 ± 451,4 | -11.362,0 ± 691,2 | -26.617,5 ± 1.207,1 | -20.853,7 ± 742,1 | -16.332,9 ± 640,1 | -11.019,1 ± 317,4 |
| | R | 0,949 | 0,888 | 0,934 | 0,872 | 0,970 | 0,903 | 0,892 | 0,927 | 0,967 | 0,891 | 0,930 | 0,951 | 0,918 | 0,932 |
| R ₂ | o.o | -1,7±0,2 | 13,5±1,3 | 1,3±0,4 | -3,4±0,4 | 12,6±0,6 | 20,6±1,8 | 8,6±0,9 | 28,0±1,6 | 19,5±0,8 | 10,5±1,1 | 23,3±1,4 | 20,1±1,0 | 9,0±0,7 | 1,0±0,4 |
| | pte. | -6.325,3 ± 119,1 | -18.397,1 ± 849,1 | -8.101,4 ± 200,7 | -7.052,6 ± 233,6 | -12.731,7 ± 269,5 | -18.651,0 ± 973,4 | -15.325,6 ± 620,1 | -34.774,6 ± 1.322,1 | -16.347,3 ± 386,5 | -13.666,5 ± 639,5 | -30.797,6 ± 1.087,2 | -23.402,1 ± 649,0 | -18.914,8 ± 580,3 | -12.603,7 ± 285,5 |
| | R | 0,968 | 0,929 | 0,956 | 0,921 | 0,980 | 0,940 | 0,930 | 0,954 | 0,979 | 0,931 | 0,956 | 0,982 | 0,947 | 0,956 |
| R ₃ | o.o | -1,5±0,2 | 15,1±1,2 | 1,6±0,4 | -2,9±0,4 | 13,1±0,6 | 22,±1,7 | 9,8±0,9 | 30,2±1,6 | 20,3±0,8 | 11,9±1,1 | 25,1 ± 1,3 | 21,3±0,9 | 10,0±0,7 | 1,5±0,4 |
| | pte. | -6.581,3 ± 112,0 | -19.690,5 ± 819,0 | -8.431,0 ± 191,5 | -7.593,4 ± 226,1 | -13.139,7 ± 258,6 | -20.017,6 ± 933,4 | -16.336,7 ± 597,8 | -36.837,5 ± 1.268,9 | -16.898,0 ± 363,3 | -14.630,4 ± 617,2 | -32.520,9 ± 1.044,8 | -24.433,6 ± 615,2 | -19.962,7 ± 557,1 | -13.234,8 ± 274,8 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| | R | 0,974 | 0,941 | 0,963 | 0,935 | 0,983 | 0,966 | 0,942 | 0,962 | 0,983 | 0,943 | 0,963 | 0,975 | 0,956 | 0,963 |
| D₁ | o.o | 9,5±0,6 | 33,6±2,8 | 14,9±0,9 | 5,1±0,8 | 36,2±1,3 | 44,9±3,9 | 25,8±2,0 | 60,2±3,6 | 48,7±1,9 | 28,3±2,5 | 52,6±3,0 | 48,7±2,2 | 27,8±1,6 | 14,3±0,8 |
| | pte. | -12.339,4 ± 272,9 | -31.930,3 ± 1.828,9 | -15.561,3 ± 446,9 | -12.751,2 ± 502,7 | -24.354,9 ± 615,4 | -31.969,6 ± 2.125,2 | -27.084,4 ± 1.340,8 | -61.299,6 ± 2.936,8 | -30.920,1 ± 900,8 | -23.836,2 ± 1.380,6 | -54.837,4 ± 2.412,3 | -4.3037,7 ± 1.482,1 | -34.237,5 ± 1.277,9 | -23.591,1 ± 632,1 |
| D₂ | R | 0,957 | 0,896 | 0,943 | 0,894 | 0,972 | 0,908 | 0,901 | 0,930 | 0,969 | 0,900 | 0,934 | 0,954 | 0,925 | 0,940 |
| | o.o | 10,6±0,5 | 39,1±2,7 | 16,5±0,8 | 7,1±0,8 | 38,5±1,2 | 52,4±3,9 | 30,0±2,0 | 67,5±3,5 | 52,0±1,8 | 33,2±2,4 | 58,8±2,9 | 53,2±2,1 | 31,4±1,6 | 16,3±0,8 |
| D₃ | pte. | -13.136,2 ± 252,5 | -35.863,2 ± 1.796,8 | -16.609,5 ± 422,3 | -14.341,7 ± 487,4 | -25.674,6 ± 575,3 | -36.194,4 ± 2.095,0 | -30.160,5 ± 1.307,3 | -67.625,0 ± 2.832,3 | -32.760,5 ± 834,9 | -26.773,8 ± 1.356,1 | -60.175,5 ± 2.322,0 | -46.363,8 ± 1.396,0 | -37.465,7 ± 1.225,9 | -25.542,3 ± 599,8 |
| | R | 0,967 | 0,918 | 0,954 | 0,918 | 0,978 | 0,929 | 0,959 | 0,946 | 0,976 | 0,922 | 0,948 | 0,965 | 0,941 | 0,954 |
| D₄ | o.o | 11,4 ± 0,5 | 45,3±2,5 | 17,7±0,8 | 9,2 ± 0,7 | 40,5±1,1 | 60,3±3,5 | 34,6±1,8 | 75,8±3,1 | 54,9±1,5 | 38,4±2,2 | 65,7±2,6 | 57,6±2,0 | 35,3±1,4 | 18,3±0,7 |
| | pte. | -14.131,0 ± 221,3 | -40.698,8 ± 1.636,3 | -17.875,4 ± 380,4 | -16.471,8 ± 450,0 | -27.204,8 ± 515,6 | -41.112,1 ± 1.865,4 | -34.000,1 ± 1.193,7 | -75.290,2 ± 2.536,3 | -34.747,2 ± 724,8 | -30.373,0 ± 1.232,7 | -66.644,1 ± 2.088,1 | -50.197,6 ± 1.228,6 | -41.497,2 ± 1.112,2 | -28.022,4 ± 547,4 |
| D₄ | R | 0,982 | 0,944 | 0,973 | 0,945 | 0,984 | 0,954 | 0,946 | 0,972 | 0,984 | 0,959 | 0,972 | 0,976 | 0,959 | 0,967 |
| | o.o | 9,8±0,5 | 39,7±2,6 | 15,8±0,8 | 6,7±0,7 | 38,0±1,2 | 53,1±3,7 | 30,2±1,9 | 68,6±3,3 | 51,6±1,7 | 33,5±2,3 | 59,6±2,8 | 53,3±2,0 | 31,5±1,5 | 15,9±0,7 |
| F₁ | pte. | -13.431,5 ± 241,2 | -37.157,2 ± 1.723,1 | -16.975,5 ± 406,2 | -14.989,9 ± 471,7 | -26.093,3 ± 54,6 | -37.373 ± 1.981,9 | -31.232,1 ± 1.257,7 | -69.648,1 ± 2.692,0 | -33.246,8 ± 790,9 | -27.735,1 ± 1.297,5 | -61.935,5 ± 2.211,8 | -47.383,9 ± 1.325,4 | -38.631,8 ± 1.178,4 | -26.298,4 ± 578,1 |
| | R | 0,971 | 0,928 | 0,959 | 0,928 | 0,981 | 0,939 | 0,931 | 0,953 | 0,979 | 0,931 | 0,955 | 0,969 | 0,948 | 0,959 |
| F₂ | o.o | 0,9±0,2 | 20,6±1,2 | 4,2±0,3 | 0,2±0,3 | 16,0±0,5 | 29,3±1,7 | 14,3±0,9 | 36,7±1,5 | 23,8±0,7 | 16,8±1,1 | 30,7±1,2 | 25,7±0,9 | 14,1±0,7 | 4,4 ± 0,3 |
| | pte. | -7.143,3 ± 100,5 | -22.444,9 ± 778,9 | -9.138,0 ± 176,7 | -8.779,8 ± 215,7 | -13.932,4 ± 250,0 | -22.791,3 ± 891,6 | -18.508,8 ± 565,3 | -41.086,5 ± 1.223,1 | -17.996,7 ± 333,1 | -16.642,2 ± 589,8 | -36.018,6 ± 1.000,7 | -26.509,3 ± 569,1 | -22.198,8 ± 523,8 | -14.581,5 ± 261,4 |
| F₂ | R | 0,978 | 0,958 | 0,967 | 0,955 | 0,986 | 0,952 | 0,922 | 0,964 | 0,987 | 0,947 | 0,965 | 0,970 | 0,968 | 0,972 |
| | o.o | -6,2±4 | 12,8±1,5 | -4,9±0,5 | -1,8±0,5 | -2,7±1,0 | 19,2±2,2 | 7,0±1,1 | 19,3±2,6 | 0,7±1,2 | 9,6±1,4 | 13,6±2,0 | 5,6±1,4 | 3,8±1,0 | -3,3±0,6 |
| F₃ | pte. | -2.620,7 ± 197,8 | -16.304,0 ± 982,0 | -3.473,8 ± 259,0 | -6.461,9 ± 339,2 | -4.176,1 ± 450,5 | -16.538,3 ± 1.172,5 | -12.608,2 ± 738,7 | -25.691,1 ± 2.080,3 | -5.891,6 ± 583,6 | -11.804,9 ± 759,8 | -20.955,9 ± 1.592,6 | -11.853,7 ± 940,4 | -12.802,8 ± 787,9 | -7.151,2 ± 440,1 |
| | R | 0,694 | 0,887 | 0,736 | 0,831 | 0,697 | 0,898 | 0,868 | 0,832 | 0,755 | 0,880 | 0,834 | 0,810 | 0,828 | 0,769 |
| F₃ | o.o | 2,0±0,8 | 40,7±3,0 | 4,7±1,0 | 11,3±1,1 | 8,9±2,0 | 53,0±4,4 | 29,1±2,2 | 54,1±5,2 | 15,7±2,5 | 33,9±2,7 | 42,7±4,0 | 26,1±2,8 | 23,0±2,0 | 8,7±1,1 |
| | pte. | -6.207,8 ± 398,7 | -33.923,7 ± 1.965,9 | -7.959,0 ± 520,7 | -14.206,8 ± 681,1 | -9.275,6 ± 903,1 | -34.151,6 ± 2.346,5 | -26.541,1 ± 1.479,6 | -52.995,3 ± 4.162,5 | -12.732,4 ± 1.169,2 | -24.720,0 ± 1.521,5 | -43.512,2 ± 3.187,1 | -25.035,9 ± 1.882,8 | -27.175,3 ± 1.578,2 | -15.853,2 ± 883,2 |
| | R | 0,750 | 0,894 | 0,778 | 0,854 | 0,733 | 0,903 | 0,879 | 0,839 | 0,779 | 0,889 | 0,843 | 0,825 | 0,843 | 0,799 |

o.o.: ordenada en el origen de la ecuación [2.42]: $\ln(k_0R/\beta Ea)$; pte.: pendiente de la ecuación [2.42]: $-Ea/R$.

R: coeficiente de correlación.

Tabla I.4. Errores estándar del ajuste de los datos experimentales a la ecuación [2.107]. A partir de la ordenada en el origen y de la pendiente se han establecido, respectivamente, los valores del factor pre-exponencial y de la energía de activación que se recogen en la Tabla 3.26.

| | | RESINA | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|-------------|--------------|----------|----------|-------|---------------|-------|----------|--------|----------|----------|--------|-------------|----------|-------|--|
| g(α) | Parámetro | NL30 +% HMTA | | | | NLH30 +% HMTA | | | | | | | Bak +% HMTA | | | |
| | | 9 | | 15 | | 9 | | 15 | | | 9 | | 15 | | | |
| | | RP2 | RP3 | RP2 | RP3 | RP1 | RP2 | RP3 | RP4 | RP1 | RP2 | RP4 | RP3 | RP4 | RP4 | |
| A ₂ | B | -22,7 | -45,2 | -27,2 | -22,0 | -43,1 | -60,5 | -42,6 | -77,0 | -53,6 | -43,8 | -68,3 | -59,2 | -43,9 | -26,8 | |
| | | ±0,3 | ±1,4 | ±0,5 | ±0,5 | ±0,8 | ±2,3 | ±1,3 | ±2,3 | ±1,0 | ±1,5 | ±1,9 | ±1,3 | ±1,0 | ±0,4 | |
| | pte. | 8,3 | 16,0 | 9,9 ±0,2 | 7,8 | 16,0 | 22,1 | 15,1 | 26,4 | 19,9 | 15,9 | 23,5 | 20,9 | 15,1 | 9,2 | |
| | | ±0,1 | ±0,5 | ±0,2 | ±0,2 | ±0,3 | ±0,9 | ±0,5 | ±0,8 | ±0,4 | ±0,6 | ±0,6 | ±0,5 | ±0,3 | ±0,2 | |
| | R | 0,980 | 0,960 | 0,972 | 0,961 | 0,986 | 0,967 | 0,961 | 0,972 | 0,986 | 0,961 | 0,973 | 0,981 | 0,969 | 0,972 | |
| A ₃ | B | -15,1 | -30,1 | -18,2 | -14,7 | -28,8 | -40,4 | -28,4 | -51,3 | -35,8 | -29,2 | -45,5 | -39,5 | -29,2 | -17,9 | |
| | | ±0,2 | ±1,0 | ±0,4 | ±0,3 | ±0,5 | ±1,6 | ±0,8 | ±1,5 | ±0,7 | ±1,0 | ±1,2 | ±0,9 | ±0,7 | ±0,3 | |
| | pte. | 5,5 | 10,7 | 6,6 ±0,1 | 5,2 | 10,7 | 14,8 | 10,0 | 17,6 | 13,3 | 10,6 | 15,6 | 13,9 | 10,1 | 6,14 | |
| | | ±0,1 | ±0,3 | ±0,1 | ±0,1 | ±0,2 | ±0,6 | ±0,3 | ±0,5 | ±0,3 | ±0,4 | ±0,4 | ±0,3 | ±0,2 | ±0,1 | |
| | R | 0,980 | 0,960 | 0,972 | 0,961 | 0,986 | 0,967 | 0,961 | 0,972 | 0,986 | 0,961 | 0,973 | 0,981 | 0,969 | 0,972 | |
| A ₄ | B | -11,3 | -22,6 | -13,6 ± | -11,0 | -21,6 | -30,3 | -21,3 | -38,5 | -26,8 | -21,9 | -34,1 | -29,6 | -21,9 | -13,4 | |
| | | ±0,2 | ±0,7 | 0,3 | ±0,2 | ±0,4 | ±1,2 | ±0,6 | ±1,1 | ±0,5 | ±0,8 | ±0,9 | ±0,6 | ±0,5 | ±0,2 | |
| | pte. | 4,2 | 8,0 ±0,3 | 5,0 ±0,1 | 3,9 | 8,0 ±0,1 | 11,1 | 7,5 ±0,2 | 13,2 | 9,9 ±0,2 | 8,0 ±0,3 | 11,7 | 10,4 | 7,5 ±0,2 | 4,6 | |
| | | ±0,1 | ±0,3 | ±0,1 | ±0,1 | ±0,4 | ±0,4 | ±0,4 | ±0,4 | ±0,3 | ±0,3 | ±0,2 | ±0,2 | ±0,1 | ±0,1 | |
| | R | 0,980 | 0,960 | 0,972 | 0,961 | 0,986 | 0,967 | 0,961 | 0,972 | 0,986 | 0,961 | 0,973 | 0,981 | 0,969 | 0,972 | |
| R ₁ | B | -37,2 | -63,2 | -44,4 | -30,7 | -73,3 | -83,8 | -61,0 | -113,3 | -90,1 | -61,6 | -102,4 | -94,4 | -66,0 | -42,2 | |
| | | ±0,9 | ±3,3 | ±1,3 | ±1,2 | ±1,9 | ±5,5 | ±3,0 | ±5,4 | ±2,7 | ±3,5 | ±4,5 | ±3,3 | ±2,5 | ±1,1 | |
| | pte. | 13,5 | 22,3 | 16,1 | 10,8 | 27,2 | 30,5 | 21,5 | 38,8 | 33,3 | 22,3 | 35,1 | 33,2 | 22,6 | 14,4 | |
| | | ±0,3 | ±1,2 | ±0,5 | ±0,4 | ±0,7 | ±2,0 | ±1,1 | ±1,9 | ±1,0 | ±1,3 | ±1,5 | ±1,2 | ±0,8 | ±0,4 | |
| | R | 0,950 | 0,896 | 0,938 | 0,900 | 0,969 | 0,909 | 0,902 | 0,930 | 0,966 | 0,902 | 0,934 | 0,952 | 0,925 | 0,938 | |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| R₂ | B | -41,0 | -75,2 | -49,2 | 12,9 | -79,5 | -100,3 | -71,8 | -131,4 | -98,1 | -73,2 | -117,9 | -105,5 | -75,9 | -47,6 |
| | | ±0,8 | ±3,1 | ±1,2 | ±1,1 | ±1,7 | ±5,1 | ±2,8 | ±4,9 | ±2,4 | ±3,3 | ±4,1 | ±2,9 | ±2,2 | ±1,0 |
| | pte. | 14,9 | 26,4 | 17,8 | 12,9 | 29,4 | 36,5 | 25,2 | 44,9 | 36,2 | 26,4 | 40,3 | 37,1 | 25,9 | 16,2 |
| | | ±0,3 | ±1,1 | ±0,4 | ±0,4 | ±0,6 | ±1,9 | ±1,0 | ±1,7 | ±0,9 | ±1,2 | ±1,4 | ±1,0 | ±0,8 | ±0,3 |
| | R | 0,967 | 0,932 | 0,957 | 0,935 | 0,979 | 0,943 | 0,935 | 0,956 | 0,978 | 0,936 | 0,957 | 0,970 | 0,950 | 0,958 |
| R₃ | B | -42,7 | -80,2 | -51,1 | -39,3 | -82,1 | -107,4 | -76,3 | -139,0 | -101,4 | -78,1 | -124,3 | -110,1 | -79,9 | -49,8 |
| | | ±0,7 | ±3,0 | ±1,1 | ±1,0 | ±1,6 | ±4,9 | ±2,7 | ±4,7 | ±2,2 | ±3,2 | ±3,9 | ±2,8 | ±2,2 | ±0,9 |
| | pte. | 15,4 | 28,2 | 18,5 | 13,7 | 30,3 | 39,1 | 26,8 | 47,5 | 37,4 | 28,2 | 42,5 | 38,6 | 27,3 | 16,9 |
| | | ±0,3 | ±1,1 | ±0,4 | ±0,4 | ±0,6 | ±1,8 | ±1,0 | ±1,6 | ±0,8 | ±1,1 | ±1,3 | ±1,0 | ±0,7 | ±0,3 |
| | R | 0,972 | 0,943 | 0,963 | 0,945 | 0,982 | 0,953 | 0,945 | 0,963 | 0,982 | 0,946 | 0,964 | 0,975 | 0,958 | 0,964 |
| D₁ | B | -74,3 | -126,5 | -88,8 | -61,4 | -146,7 | -167,6 | -122,0 | -226,7 | -180,3 | -123,2 | -204,8 | -188,7 | -177,5 | -84,4 |
| | | ±1,7 | ±6,7 | ±2,0 | ±2,3 | ±3,9 | ±11,0 | ±6,0 | ±10,8 | ±5,4 | ±7,0 | ±9,0 | ±6,6 | ±7,7 | ±2,1 |
| | pte. | 27,1 | 44,6 | 32,3 | 21,6 | 54,3 | 61,1 | 42,9 | 77,6 | 66,7 | 44,6 | 70,2 | 66,4 | 61,0 | 28,8 |
| | | ±0,6 | ±2,37 | ±0,9 | ±0,8 | ±1,4 | ±4,0 | ±2,1 | ±3,7 | ±2,0 | ±2,6 | ±3,1 | ±2,3 | ±2,7 | ±0,7 |
| | R | 0,950 | 0,896 | 0,938 | 0,900 | 0,969 | 0,909 | 0,902 | 0,930 | 0,966 | 0,902 | 0,934 | 0,952 | 0,929 | 0,938 |
| D₂ | B | -79,1 | -141,5 | -94,8 | -68,6 | -154,7 | -189,4 | -135,5 | -249,9 | -191,1 | -138,0 | -224,6 | -203,3 | -144,3 | -91,0 |
| | | ±1,6 | ±6,6 | ±2,5 | ±2,3 | ±3,6 | ±10,9 | ±5,9 | ±10,5 | ±5,1 | ±6,9 | ±8,7 | ±6,2 | ±4,7 | ±2,0 |
| | pte. | 28,8 | 49,8 | 34,4 | 24,1 | 57,3 | 69,0 | 47,7 | 85,5 | 70,6 | 49,9 | 76,9 | 71,5 | 49,4 | 33,8 |
| | | ±0,6 | ±2,3 | ±0,9 | ±0,8 | ±1,4 | ±4,0 | ±2,1 | ±3,6 | ±1,9 | ±2,5 | ±3,0 | ±2,2 | ±1,6 | ±0,7 |
| | R | 0,961 | 0,918 | 0,950 | 0,921 | 0,976 | 0,930 | 0,922 | 0,946 | 0,974 | 0,922 | 0,948 | 0,963 | 0,940 | 0,950 |
| D₃ | B | -85,3 | -160,5 | -102,2 | -78,5 | -164,1 | -214,9 | -152,6 | -278,0 | -202,9 | -156,3 | -248,6 | -220,1 | -159,8 | -99,6 |
| | | ±1,5 | ±6,0 | ±2,3 | ±2,1 | ±3,2 | ±9,7 | ±5,4 | ±9,4 | ±4,4 | ±6,3 | ±7,8 | ±5,5 | ±4,3 | ±1,9 |
| | pte. | 30,9 | 56,4 | 36,9 | 27,4 | 60,6 | 78,1 | 53,5 | 95,0 | 74,8 | 56,4 | 85,0 | 77,2 | 54,6 | 33,8 |
| | | ±0,5 | ±2,1 | ±0,8 | ±0,7 | ±1,2 | ±3,6 | ±1,9 | ±3,2 | ±1,7 | ±2,3 | ±2,7 | ±2,0 | ±1,5 | ±0,7 |
| | R | 0,972 | 0,943 | 0,963 | 0,945 | 0,982 | 0,953 | 0,945 | 0,963 | 0,982 | 0,946 | 0,964 | 0,975 | 0,958 | 0,964 |
| D₄ | B | -81,4 | -147,1 | -97,4 | -72,1 | -157,7 | -195,9 | -140,7 | -257,7 | -194,4 | -143,3 | -231,5 | -208,2 | -149,2 | -94,0 |
| | | ±1,6 | ±6,3 | ±2,4 | ±2,2 | ±3,5 | ±10,3 | ±5,6 | ±9,9 | ±4,8 | ±6,6 | ±9,3 | ±5,9 | ±4,5 | ±2,0 |
| | pte. | 29,4 | 51,6 | 35,1 | 24,1 | 58,1 | 71,1 | 49,3 | 88,0 | 71,6 | 51,6 | 79,1 | 73,0 | 50,9 | 31,9 |
| | | ±0,6 | ±2,2 | ±0,9 | ±0,8 | ±1,3 | ±3,8 | ±2,0 | ±3,4 | ±1,8 | ±2,4 | ±2,8 | ±2,1 | ±1,6 | ±0,7 |
| | R | 0,965 | 0,927 | 0,954 | 0,930 | 0,978 | 0,938 | 0,931 | 0,952 | 0,976 | 0,931 | 0,954 | 0,967 | 0,947 | 0,955 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|---------------|----------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| F₁ | B | -45,4 ±0,7 | -90,3 ±2,9 | -54,5 ±1,1 | -44,0 ±1,0 | -86,3 ±1,5 | -121,1 ±4,7 | -85,2 ±2,5 | -153,9 ±4,5 | -107,3 ±2,0 | -87,6 ±3,0 | -136,6 ±3,7 | -118,5 ±2,6 | -87,7 ±2,0 | -53,7 ±0,9 |
| | pte. | 16,6 ±0,2 | 32,0 ±1,0 | 19,9 ±0,4 | 15,6 ±0,4 | 32,1 ±0,6 | 44,3 ±1,7 | 30,1 ±0,9 | 52,8 ±1,6 | 39,8 ±0,8 | 31,8 ±1,1 | 46,9 ±1,3 | 41,8 ±0,9 | 30,2 ±0,7 | 18,4 ±0,3 |
| | R | 0,980 | 0,960 | 0,972 | 0,962 | 0,986 | 0,967 | 0,961 | 0,972 | 0,986 | 0,961 | 0,973 | 0,981 | 0,969 | 0,972 |
| F₂ | B | -20,2 ±1,1 | -67,6 ±3,5 | -24,5 ±1,3 | -33,9 ±1,4 | -29,7 ±2,5 | -89,5 ±5,8 | -60,1 ±3,1 | -98,6 ±7,4 | -38,8 ±3,22 | -63,8 ±3,7 | -82,0 ±5,7 | -56,2 ±3,9 | -53,2 ±2,8 | -28,2 ±1,3 |
| | pte. | 7,6 ±0,4 | 24,1 ±1,2 | 9,2 ±0,5 | 12,2 ±0,5 | 11,2 ±1,0 | 32,9 ±2,1 | 21,5 ±1,1 | 34,1 ±2,5 | 14,6 ±1,2 | 23,4 ±1,3 | 28,4 ±2,0 | 20,0 ±1,4 | 18,5 ±1,0 | 9,9 ±0,5 |
| | R | 0,818 | 0,904 | 0,831 | 0,885 | 0,777 | 0,912 | 0,898 | 0,852 | 0,810 | 0,903 | 0,857 | 0,845 | 0,864 | 0,830 |
| F₃ | B | -40,5 ±2,1 | -135,1 ±6,9 | -48,9 ±2,7 | -67,9 ±2,9 | -59,4 ±5,1 | -178,9 ±11,7 | -120,1 ±6,1 | -197,2 ±14,8 | -77,7 ±6,4 | -127,7 ±7,3 | -164,0 11,4 | -112,4 ±7,8 | -132,0 ±9,2 | -56,4 ±2,7 |
| | pte. | 15,3 ±0,8 | 48,2 ±2,5 | 18,3 ±1,0 | 24,5 ±1,0 | 22,5 ±1,9 | 65,8 ±4,3 | 42,9 ±2,2 | 68,1 ±5,1 | 29,2 ±2,4 | 46,8 ±2,7 | 56,7 ±3,9 | 40,0 ±2,8 | 46,0 ±3,2 | 19,8 ±0,9 |
| | R | 0,818 | 0,904 | 0,831 | 0,885 | 0,777 | 0,912 | 0,898 | 0,852 | 0,810 | 0,903 | 0,857 | 0,845 | 0,846 | 0,830 |

B: ordenada en el origen de la ecuación de Van-Krevelen [2.107]: $B = \frac{k_0}{\beta} \cdot \left(\frac{b}{T_p} \right)^{Ea/R \cdot T_p} \cdot \frac{1}{\left(\frac{Ea}{R \cdot T_p} \right) + 1}$.

pte.: pendiente de la ecuación de Van Krevelen [2.107]: $(Ea/RT_p) + 1$.

R.: Coeficiente de correlación.