

La cristalización de la resina epoxi líquida

¿Qué es cristalización?

La cristalización de resina epoxi líquida generalmente llena a la gente de duda sobre su formación. Al abrir un tambor o un contenedor de resina epoxi líquida se puede comprobar que esta resina líquida puede convertirse en un color turbio o solidificarse. Los que están acostumbrados a manipularla con cierta frecuencia conocen muy bien a este fenómeno.

El cambio de estado de la resina epoxi líquida de líquido a sólido es denominada de cristalización. Este proceso es similar al que ocurre cuando el agua pasa del estado líquido al estado sólido, o sea, al hielo. Cuando la temperatura aumenta, o con el calentamiento, el hielo se funde y retorna a su estado líquido original. El agua es exactamente la misma de antes de la cristalización, no sufre alteraciones de sus propiedades mismo cuando pasa por ciclos repetidos congelamiento y descongelamiento. Lo mismo ocurre con las resinas epoxis líquidas.

La cristalización de resinas epoxi líquidas se manifiesta con el proceso de cambio de color a turbia, cristales libre en flotación, masas de cristales, o como masa totalmente solidificada. Los cristales de resina epoxi presentan densidad ligeramente mayor que la resina epoxi líquida correspondiente, de este modo, los cristales se concentran lentamente en el fondo. Señales iniciales de cristalización se presentan cuando la resina transparente se convierte en turbia, lechosa o nebulosa. Tras algún tiempo, empieza a formarse

un sedimento blanco en el fondo del envase. Esta sedimentación es de textura arenosa y se forma hasta que todo el contenido se haya solidificado.

Una vez cristalizada, la resina epoxi líquida puede ser almacenada indefinidamente en este estado.

¿Porque ocurre la cristalización?

Muchas de las resinas plásticas son líquidos resfriados. La resina epoxi líquida a base de diglicidil éter de Bisfenol A (BADGE), de la misma forma que la resina epoxi líquida diglicidil éter de Bisfenol F (BFDGE), son líquidos súper-resfriados a temperatura ambiente.

Estas resinas son teóricamente sólidas a temperatura ambiente, pero permanecen líquidas bajo su temperatura de solidificación (congelamiento). Cristales de diglicidil éter de Bisfenol A entran en fusión a un promedio de 42°C. Líquidos súper-resfriados poseen la tendencia natural a cristalizarse, en especial a temperaturas bajas. Los líquidos se tornan súper-resfriados porque el proceso de cristalización es bastante lento a temperatura ambiente y los cristales iniciales todavía no están formados. La exposición al frío intenso, ciclos de temperatura y otros factores impulsan el desarrollo de cristales y hacen con que el material revierta a su estado natural sólido.

Causas

La cristalización de una resina epoxi líquida es similar a otras formaciones de cristales.



L: Standard clear liquid epoxy resin
R: First stage of crystallization – the resin turns hazy



Crystallized liquid epoxy resin

La tendencia de cristalización de las resinas epoxi líquidas depende de su pureza, viscosidad, aditivos, contenido de humedad, del mismo modo que el histórico de la temperatura (frío extremo y ciclos de temperatura). En general, es necesario un agente iniciador – una semilla – para empezar el proceso de cristalización.

Es difícil prevenir o eliminar totalmente la cristalización. Ella ocurre sin previo aviso y puede afectar parcialmente (tambores o contenedores) un determinado lote de la producción.

Comprender los factores que influyen en la tendencia de la cristalización y saber lo que hacer cuando el fenómeno ocurre puede ayudar a evitar que este problema se torne inconveniente.

Algunos de los factores que contribuyen para el proceso de cristalización de resinas epoxi líquidas:

Baja Viscosidad

Presencia de impurezas y/o variación en la distribución de peso molecular (especies de mayor peso molecular/Isómeros)

dificultan la reorganización uniformemente de las moléculas BADGE en estructuras de cristales. Resinas epoxi líquidas de gran pureza, tales como la resina epoxi D.E.R.TM 332, presentan índices de subproductos muy bajos. Presentan también poca variación de distribución de peso molecular y como resultado, gran tendencia a cristalizarse.

Así como cuando el agua se congela a 0°C, la suma de “impurezas” (tales como los anticongelantes en el radiador de autos) hace con que el agua cristalice a temperaturas mucho más bajas. Cuanto más la temperatura baja del punto de fusión, más rápida es la cristalización. Resinas epoxi D.E.R.TM 331TM industriales son generalmente menos propensas a cristalización en comparación a su versión más pura, sin embargo, todavía pueden sufrir cristalización. La cristalización de la resina epoxi de bajo peso molecular de alta pureza, a base de Bisfenol A, puede ser observada fácilmente, por ejemplo, con resina epoxi D.E.R. 332.

Resina epoxi D.E.R. 354 es una resina epoxi líquida a base de diglicidil éter de Bisfenol F que también puede cristalizarse. La tendencia de la resina epoxi D.E.R. 354 cristalizarse es menor a comparación de las resinas epoxi líquidas a base de Bisfenol A. Cristales de diglicidil éter de Bisfenol F poseen punto de fusión más alto, próximo de 55°C, lo que hace que sea más difícil entraren en fusión nuevamente.

The Dow Chemical Company posee un portafolio con diversos productos epoxi que son compuestos de resinas epoxi a base de Bisfenol A e Bisfenol F. Estos compuestos presentan excelente resistencia a cristalización con viscosidad intermediaria. Agregar resina epoxi D.E.R. 354 a resina epoxi D.E.R. 331 o D.E.R. 330 mejora la resistencia a cristalización. La composición de resinas epoxi D.E.R. 351, D.E.R. 352 y D.E.R. 356, con el 20 a 80% del peso en resina epoxi a base de Bisfenol F no presenta cualquier tendencia a la cristalización.

Baja Viscosidad

Resinas epoxi de alto peso molecular presentan, en general, mayor viscosidad y son menos propensas a cristalización. Cuanto más baja la viscosidad de una resina epoxi líquida, más rápida es la cristalización. Reducir la temperatura de una resina epoxi también aumenta la viscosidad, y mayor viscosidad permite disminuir la motilidad molecular facilitando la reducción del desarrollo de cristales.

Almacenar resinas libres de agentes de cristalización (“cristales-semilla”) a bajas temperaturas (0°C) es uno de los métodos para retardar el índice de cristalización. Bajo estas condiciones, la alta viscosidad de líquidos retarda

la motilidad molecular y la formación de cristales.

Diluyentes y modificadores pueden aumentar la tendencia a formación y desarrollo de cristales. Otros aditivos, como pigmentos y cargas, pueden afectar el índice de formación y desarrollo de cristales. En general, para evitar la cristalización, no se recomienda introducir cristales iniciadores en el sistema de la resina (manipulación).

La combinación de resinas D.E.R.TM 337 / D.E.R.TM 331 (alta viscosidad) a veces usadas como base para resinas epoxi de baja viscosidad modificadas tiene por objetivo contrarrestar la tendencia a cristalización.

Resinas epoxi no modificadas a base de combinación conteniendo diluyentes reactivos alquíl glicidil éter C₁₂-C₁₄ tal como resina epoxi D.E.R. 324, poseen más tendencia a cristalizar, mientras las resinas epoxi a base de Bisfenol A modificadas con orto-cresil glicidil éter (resina epoxi D.E.R. 321) son relativamente “resistentes a cristalización.”

Impurezas

Impurezas sólidas actúan habitualmente como iniciadores (semillas) del desarrollo de cristales. Pueden empezar la formación de cristales de resina que subsecuentemente se propagan. Cargas difícilmente inician la cristalización debido al talle de partículas mayores y al mayor nivel de adición. En realidad, desaceleran la cristalización. Sin embargo, se debe tener cautela en relación a algunos pigmentos/cargas precipitados.

El precipitado de carbonato de calcio parece iniciar/acelerar la formación de cristales en resinas epoxi líquidas. En realidad, este fenómeno es usado en métodos de testes (por

ej. ISO 4895 “Plásticos – resinas epoxi líquidas – Determinación de tendencia a cristalizarse”).

Temperatura

Al mismo tiempo en que las temperaturas frías reducen la formación/ desarrollo de cristales por retardación de motilidad de moléculas (aumento de viscosidad), el frío intenso acelera el proceso de cristalización, si hay cristales iniciadores ya formados.

Ciclos de Temperatura

Los ciclos de temperatura pequeños, como de 20 a 30°C, son comunes como causa de cristalización. Una vez que el material es calentado el manejo molecular crece permitiéndolo que el epoxi líquido se conduzca por su propia cuenta al rededor de los cristales “iniciales”. La exposición subsiguiente del material a temperaturas frías acelera la formación de cristales. Una vez iniciada la cristalización, esta sigue hasta el final, resultando en una masa sólida.

Diferencias de temperatura entre noche y día inician no aumentan la formación de cristales.

Soluciones

La cristalización de resinas epoxi o de formulaciones habitualmente es un inconveniente y no un problema. Aumentar la temperatura de la resina epoxi líquida a base de Bisfenol A hasta 50°C (en el recipiente) por algunas horas hace con que la resina vuelva a entrar en fusión. Para resina epoxi líquida a base de Bisfenol F es necesario temperatura de aproximadamente 70°C.

¡OJO! Cualquier material adicional a la resina puede ser afectado por esas temperaturas. Polimerización o descomposición pueden ocurrir.

Antes que el material se resfríe, mire se todo cristal en potencial entró en fusión y no puede más funcionar como iniciador. Observe atentamente las paredes del envase, el fondo y al rededor de la tapa, buscando señales de cristalización que puedan desarrollar nueva formación de cristales. Cuidese para que la tubería, bombas, etc, también no presenten cristales libres. Sistemas de resina de 1 componente, donde el agente curador está presente en la resina epoxi, no deben ser calentados pues pueden desenrollar cura.

El control y la fiscalización de las condiciones de envío y almacenamiento son muy importantes para disminuir las diferencias de temperatura. La buena manutención también es otro factor de prevención de cristalización ya que el pico de los frascos, grifos y registros deben ser mantenidos libres de acumulo de resina a fin prevenir la formación de cristales.

Conclusión

La cristalización es imprevisible y no existen reglas. Limitar las diferencias de temperatura, sin embargo, reduce la tendencia a cristalización. En el caso de ocurrir cristalización, simplemente caliente la resina hasta la fusión de los cristales, esta es la forma fácil de manejarse con este fenómeno tan común.

Sugestión de almacenamiento de resinas

La cristalización de resinas epoxi líquidas ocurre bajo al punto de fusión, próximo a 42°C para resinas epoxi a base de Bisfenol A, próximo de 55°C para resinas epóxi Bisfenol F. Temperaturas de almacenamiento mayores que 40°C deben ser usadas para prevenir cristalización. Generalmente se debe mantener la temperatura da

resina epoxi líquida arriba de 25°C para reducir significativamente el riesgo de cristalización. Resinas epoxi líquidas a base de Bisfenol A modificadas con glicidil éter de cadena alifática mono-funcional tales como C₁₂-C₁₄ alquil glicidil éter, por ej. Resina epoxi D.E.R.TM 324, son propensas a cristalización. Gran parte de los diluyentes reactivos aromáticos son más adecuados. Las resinas epoxi Bisfenol A modificadas con ortocresil glicidil éter tales como resina epoxi D.E.R. 321, por ejemplo, proporcionan mayor resistencia a cristalización en comparación con alquil glicidil éter C₁₂-C₁₄.

La temperatura de almacenamiento no puede ser más elevada que el necesario, pues puede ocasionar elevación del color y viscosidad.

Para más detalles e informaciones sobre recomendaciones de temperaturas de almacenamiento para diversas resinas epoxi consulte el manual Dow Epoxy Resins Product Stewardship (Formulario Número 296-00312) disponible para download en el web site www.dowepoxy.com.

Sugestión de selecciones de resinas

Combinación de resinas epoxi líquidas de Bisfenol A y Bisfenol F demuestran baja tendencia a cristalización. Estas resinas epoxi líquidas ofrecen excelente resistencia a cristalización y baja viscosidad en comparación con las resinas epoxi líquidas patrón a base de Bisfenol A. Diversas combinaciones pre-fabricadas de resinas epoxi de Bisfenol A/F se encuentran

comercialmente disponibles en la lista de productos de Dow Chemical Company: Resina epoxi líquida D.E.R. 351, Resina epoxi líquida D.E.R. 352, o Resina epoxi líquida D.E.R. 356. Observe también que la combinación de resinas epoxi a base de Bisfenol A/F y diluyentes reactivos tiene baja tendencia a cristalización. Como ejemplo tenemos la resina epoxi líquida D.E.R. 353, resina epoxi de Bisfenol A/F modificada con alquil glicidil éter C₁₂-C₁₄, que presenta baja tendencia a cristalizarse.

Transformaciones químicas de las resinas epoxi torna difícil para que las moléculas se adapten en la estructura cristalina y subsecuentemente reducen el índice de cristalización de una resina epoxi líquida.

Información y contacto:

North America:
+1 800 441-4369
+1 (989) 832-1426
+1 (989) 832-1465 (fax)

Europe:
+800 3 694 6367
+32 3 450 2240
+32 3 450 2815 (fax)

Mexico:
+1 800 441-4369

Asia Pacific:
+800 7776 7776#
+800 7776 7779# (fax)

Brazil:
+55 (11) 5188 9222
+55 (11) 5188 9749 (fax)

+60 3 7958 3392
+60 3 7958 5598 (fax)

<http://www.dowepoxy.com>

AVISO: No se debe suponer ninguna libertad para infringir cualesquier patentes de propiedades del Vendedor o terceros. Como las condiciones de utilización y la legislación aplicable pueden distinguirse o atermarse de una localidad a otra, el Cliente es responsable de determinar si los productos e informaciones de ese documento son apropiados para el uso que uno mismo hará del producto y por garantizar que su local de trabajo, bien como sus prácticas para el desecho del producto están en conformidad con la legislación aplicable y otros decretos gubernamentales. El Vendedor no tiene ninguna obligación, ni tampoco asume ninguna responsabilidad por las informaciones de ese documento. NO SE DA NINGUNA GARANTÍA; TODAS LAS GARANTÍAS IMPLÍCITAS PARA LA COMERCIALIZACIÓN O APTITUDES PARA UN FIN ESPECÍFICO SON EXPRESAMENTE EXCLUÍDAS.

