



**Aumento en la flexibilidad de un sistema fenólico tipo resol para sustituir uno epóxico
empleado en abrasivos recubiertos en Abracol S. A.**

Autor

Edwin Andrés Álvarez Valle

Trabajo de grado presentado para optar al título de Químico

Asesor

Diego Alexander Naranjo Cárdenas, Magíster (MSc) en Gestión Tecnológica

Coasesor

Juan Carlos Muñoz Acevedo, Doctor (PhD) en Química

Universidad de Antioquia

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Instituto de Química

Medellín, Antioquia, Colombia

2022

Cita	(Álvarez Valle, 2022)
Referencia	Álvarez Valle, E. A. (2022). <i>Aumento en la flexibilidad de un sistema fenólico tipo resol para sustituir uno epóxico empleado en abrasivos recubiertos en Abracol S. A.</i> [Trabajo de grado profesional]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
Estilo APA 7 (2020)	



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Director: Juan Carlos Muñoz Acevedo.

Jefe departamento: Adriana Echavarría Isaza.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

A mi madre, quien con sus consejos y enseñanzas me ha alentado a continuar en los momentos de mayor adversidad.

A mi padre, cuyo legado me ha permitido ser firme en mis convicciones, metas y proyectos.

A mi hermana, para que sirva de motivación y testimonio de que, con constancia y dedicación, los sueños pueden hacerse realidad.

Agradecimientos

El presente trabajo de grado ha sido realizado en el departamento de Investigación, Desarrollo e innovación (*I+D+i*) de Abrasivos de Colombia S. A., bajo la dirección y asesoría de Diego Naranjo y la coasesoría de Juan Carlos Muñoz, a quienes deseo expresar mis más sinceros agradecimientos por su contribución científica y apoyo personal.

De igual medida, expreso mi gratitud a Abrasivos de Colombia S. A. y a la Universidad de Antioquia; en sus espacios he podido crecer personal, espiritual y profesionalmente.

Mención especial merece cada uno de los maestros y colegas que, durante mi paso por el Instituto de Química, influyeron enormemente en mi formación académica: Javier Silva, Juan Carlos Muñoz, César Pérez, Felipe Ospina, Andrés Moreno, Nataly Arroyave, Exlonk Gil, Luis Turizo, Julián Acevedo y Jessica Jaramillo. A ustedes, gracias totales.

Finalmente, agradezco a mis familiares y amigos, los cuales conocen de primera mano cada éxito y cada fracaso, toda victoria y toda derrota; éste logro también es suyo.

Tabla de contenido

Resumen.....	12
Abstract.....	13
Introducción	14
1. Marco teórico	17
1.1 Materiales poliméricos.....	17
1.1.1 Termoplásticos	19
1.1.2 Termoestables o termofijos	20
1.1.2.1 Resinas epóxicas	20
1.1.2.2 Resinas fenólicas	24
1.1.2.2.1 Obtención de fenol.....	26
1.1.2.2.2 Obtención de formaldehído.....	28
1.1.2.2.3 Novolacas	29
1.1.2.2.4 Resoles	32
1.2 Plastificantes.....	35
1.3 Industria de los abrasivos	38
1.4 Caracterización y métodos de análisis	42
1.4.1 Calorimetría Diferencial de barrido (DSC).....	42
1.4.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	44
1.4.3 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	45
1.4.4 Ensayos de dureza.....	46
2. Hipótesis	48
3. Objetivos	49
3.1 Objetivo general	49
3.2 Objetivos específicos	49

4. Metodología	50
5. Resultados	54
7. Discusión.....	63
8. Conclusiones	69
9. Perspectivas.....	70
Referencias.....	71

Lista de figuras

Figura 1. Principales tipos de uniones poliméricas ²	18
Figura 2. Estructura química de los termoplásticos más comunes.....	19
Figura 3. Síntesis del diglicidil éter de bisfenol A ⁶	21
Figura 4. Mecanismo de formación SN ₂ de un dímero de DGEBA.	22
Figura 5. Estructura generada a partir del curado de una resina epóxica con una amina como endurecedor.....	23
Figura 6. Esquema general de la preparación y curado de una resina epóxica ⁸	23
Figura 7. Estructura de resoles y novolacas ¹¹	25
Figura 8. Homólogos del fenol.	25
Figura 9. Proceso del cumeno para la obtención de fenol.	26
Figura 10. Mecanismo radicalario de iniciación.	27
Figura 11. Mecanismos radicalarios de propagación y terminación.	27
Figura 12. Mecanismo para la obtención de fenol y acetona como subproducto.	28
Figura 13. Síntesis industrial de formaldehído a partir de monóxido de carbono e hidrógeno. ...	29
Figura 14. Formación de hidratos en el equilibrio.	29
Figura 15. Síntesis de las resinas novolaca usando catálisis ácida.	29
Figura 16. Mecanismo de formación de novolacas.....	30
Figura 17. Formación de puentes metileno mediante la reacción de los grupos metilol.....	30
Figura 18. Estructura de una novolaca curada.	31
Figura 19. Estructuras de resonancia que evidencian las posiciones reactivas orto y para.	32
Figura 20. Reacción de fenol con formaldehído en medio básico.	33
Figura 21. Sustituciones de grupos metiloles en el fenol.	33
Figura 22. Algunos productos de unión en la síntesis de resoles.....	34
Figura 23. Formación de dímeros a través de los centros reactivos orto y para.	35

Figura 24. Estructuras químicas del DBP, DOP y TBC.....	37
Figura 25. Esquema de fabricación del papel de lija. Izquierda: 4 tipos de granos abrasivos comúnmente empleados: Carburo de silicio, Oxido de aluminio, zirconio y granos cerámicos. Derecha: Composición del papel de lija ²³	41
Figura 26. Adhesión del mineral abrasivo sobre el soporte mediante máquinas gravitatorias (arriba, izquierda) y electrostáticas (arriba, derecha). Superficie completamente cubierta con grano abrasivo (abajo, izquierda) y en un 50 % (abajo, derecha) ²³	41
Figura 27. Ejemplo de un “pico” de cristalización en un gráfico flujo de calor vs temperatura ²⁴	44
Figura 28. Elución de los componentes mediante GPC ²⁸	45
Figura 29. Durómetro Shore, cuya escala varía de acuerdo a la geometría del indentador. De izquierda a derecha: Tipo A, O y D ³¹	47
Figura 30. Ejemplos de materiales poliméricos según su dureza en la escala Shore ³⁰	47
Figura 31. Resinas fenólicas (Muestras #1, 2, 3 y 4) y resina epóxica (Muestra #5).	50
Figura 32. Aplicación de película sobre soporte de papel.	51
Figura 33. Programa de calentamiento empleado en los ensayos de laboratorio.	52
Figura 34. Resina fenólica curada sin la adición de plastificante.	53
Figura 35. Aplicación y curado de película sobre soporte de papel.....	53
Figura 36. Espectro FTIR del sistema fenólico (Muestra 3).....	54
Figura 37. Espectro FTIR del sistema epóxico (Muestra 5).	54
Figura 38. Termograma DSC de la resina fenólica (Muestra 1) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.	55
Figura 39. Termograma DSC de la resina fenólica (Muestra 2) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.	55
Figura 40. Termograma DSC de la resina fenólica (Muestra 3) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.	56
Figura 41. Termograma DSC de la resina fenólica (Muestra 4) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.	56
Figura 42. Termograma DSC de la resina epóxica (Muestra 5) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.	57

Figura 43. Cromatograma Muestra 1.....	57
Figura 44. Cromatograma Muestra 2.....	58
Figura 45. Cromatograma Muestra 3.....	58
Figura 46. Cromatograma Muestra 4.....	58
Figura 47. Cromatograma Muestra 5 (epóxica).	59
Figura 48. Resinas curadas sobre moldes rectangulares de teflón.	59
Figura 49. Viscosidad de las Muestras fenólicas 1, 2 y 3.....	60
Figura 50. Viscosidad Muestra fenólica #1.	60
<i>Figura 51. Viscosidad Muestra fenólica #2.</i>	61
Figura 52. Viscosidad Muestra fenólica #3.	61
<i>Figura 53. Resultados promedios de los ángulos de flexión del soporte de papel impregnado con resina. Los ángulos no están a escala.</i>	62
<i>Figura 54. Distribución de los pesos moleculares en una muestra típica de polímero ⁴⁵.</i>	67
Figura 55. Curva de calibración GPC con estándares de PS.	76

Lista de tablas

Tabla 1. Metilolfenoles obtenidos de la reacción entre fenol y formaldehído ¹³	34
Tabla 2. <i>Información fisicoquímica de los plastificantes propuestos</i> ⁴⁷	37
Tabla 3. Conversiones populares entre los sistemas de clasificación mencionados. *JIS (Estándares Industriales Japoneses) ⁴⁸	40
Tabla 4. Resultado de dureza para las resinas curadas usando la escala Shore A.....	59
Tabla 5. Ángulos de flexión medidos con goniómetro.....	62
Tabla 6. Principales señales en el espectro FTIR de la resina fenólica.	64
Tabla 7. Principales señales en el espectro FTIR de la resina epóxica.....	65
Tabla 8. Pesos moleculares de las resinas fenólicas y de la resina epóxica.....	66
Tabla 9. Algunas propiedades de las resinas termofijas trabajadas.....	68
Tabla 10. Estándares de poliestireno (PS) empleados para la curva de calibración en GPC.....	75
Tabla 11. Condiciones de análisis y especificaciones del equipo GPC para el análisis de distribución de peso molecular.....	75
Tabla 12. Datos de viscosidad obtenidos para la resina fenólica #1.	76
Tabla 13. Datos de viscosidad obtenidos para la resina fenólica #2.	77
Tabla 14. Datos de viscosidad obtenidos para la resina fenólica #3.	78
Tabla 15. Registro de masas antes y después del curado para la formulación de la resina fenólica #3.	78
Tabla 16. Registro de masas antes y después del curado para la formulación de la resina fenólica #3 con 2% de TBC.	79
Tabla 17. Registro de masas antes y después del curado para la formulación de la resina epóxica.	79

Siglas, acrónimos y abreviaturas

PF	Fenol-Formaldehído
TBC	Tributil Citrato
Abracol S. A	Abrasivos de Colombia S. A
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
GPC	Cromatografía de permeación en gel
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
DOP	Dioctil Ftalato
DBP	Dibutil Ftalato
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
SN₂	Sustitución nucleofílica bimolecular
DETA	Dietilentriamina
HMTA	Hexametilentetramina
SE_{Ar}	Sustitución electrofílica aromática
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
PVC	Poli (cloruro de vinilo)
FEPA	Federación Europea de Productores de Abrasivos
ANSI	Instituto Nacional Estadounidense de Estándares
ICTAC	Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría
THF	Tetrahidrofurano
PS	Poliestireno

Resumen

Desde su invención en 1907, las resinas fenólicas han sido uno de los sistemas poliméricos más destacables, debido a la fácil obtención de su materia prima, bajo costo, alta estabilidad y baja inflamabilidad. Estas resinas presentan diversas aplicaciones industriales, particularmente en el segmento de los materiales abrasivos (rígidos y flexibles), refractarios y de fricción, en el sector automotriz y aeroespacial; Su relevancia en el mercado mundial se refleja en la producción, cuya cifra supera las 6 millones de toneladas/año. En el presente trabajo, la formulación de una mezcla adhesiva basada en una resina líquida *fenol-formaldehído* (PF) tipo resol para emplearse como agente aglutinante y de revestido del grano abrasivo en un papel de lija ha sido desarrollada. Usando *Tributil Citrato* (TBC) como plastificante en una concentración del 2 %, el sistema en estudio emuló adecuadamente los resultados obtenidos con el sistema epóxico actual que se espera sustituir en Abracol S. A.

Las propiedades químico-físicas, térmicas y mecánicas de las diferentes resinas fueron estudiadas usando técnicas de caracterización como lo son la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la cromatografía de permeación en gel (GPC), junto con ensayos de dureza elástica, viscosidad, tolerancia al agua y tiempo de gel. En particular, se encontró que con una aplicación promedio de 40 g/m² de mezcla sobre el soporte de papel, el proceso permite entregar un papel de lija con ángulos de flexión idóneos. Este trabajo propone además, la posibilidad de reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) al adoptar un sistema base agua.

Palabras clave: resina *fenol-formaldehído* (PF), resina epóxica, *Tributil Citrato* (TBC), materiales abrasivos, papel de lija, compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Abstract

Since their invention in 1907, phenolic resins have been one of the most outstanding polymeric systems, due to the ease of obtaining their raw material, their low cost, high stability and their low flammability. These resins have various industrial applications, particularly in the segment of abrasive materials (rigid and flexible), refractory and friction materials, in the automotive and aerospace sectors; the relevance in the world market is reflected in their production, which exceeds 6 million tons/year. In the present work, the formulation of an adhesive mixture based on a liquid resole-type *phenol-formaldehyde* (PF) resin to be used as a binder and coating agent for abrasive grains in a sandpaper has been developed. Using *Tributyl Citrate* (TBC) as a plasticizer at a concentration of 2 %, the system under study adequately emulated the results obtained with the current epoxy system that is expected to be replaced at Abracol S. A.

The physicochemical, thermal and mechanical properties of the different resins were studied using characterization techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and gel permeation chromatography (GPC), as well as elastic hardness, viscosity, water tolerance and gel time tests. As a demonstration case, it was found that the application of 40 g/m² mixture on the paper support allows ideal bending angles in sandpaper. This work also proposes the possibility of reducing emissions of volatile organic compounds (VOCs) by adopting a water-based system.

Keywords: *Phenol-formaldehyde* resin (PF), epoxy resin, *Tributyl citrate* (TBC), abrasive materials, sandpaper, volatile organic compounds (VOCs).

Introducción

Por más de un siglo, las resinas fenólicas han presentado una gran superioridad respecto a otros sistemas poliméricos, ya que exhiben características destacables como buena resistencia química, alta estabilidad térmica, gran tolerancia a la humedad, baja toxicidad y excelente relación costo/desempeño, por nombrar sólo algunas^{33,34,35}. Dentro de la gran variedad de aplicaciones que pueden encontrarse, se destacan principalmente la producción de aparatos eléctricos y electrónicos, aislamientos acústicos, adhesivos, productos moldeados, recubrimientos, así como materiales abrasivos rígidos y flexibles^{1,9,10,13,36,37}.

A pesar de exhibir estas sorprendentes cualidades, aún persisten algunos retos en determinados campos, asociados a la fragilidad, al descascarado y a la elevada contracción del material en el proceso de curado³⁴. Este es el caso concreto en la fabricación de materiales abrasivos revestidos: La alta densidad de entrecruzamiento que se obtiene después del proceso de polimerización le confiere a los resoles baja resistencia a la fractura, haciendo a las resinas fenólicas más quebradizas comparadas con muchos otros plásticos, dificultando en parte, su aplicación; otra propiedad que se ve comprometida es la fuerza de impacto, debido a la formación de agua durante el curado y a la formación de amoníaco en el caso de las novolacas, lo cual puede dar lugar a microfisuras en el producto final³⁸. De esta manera, se hace necesario reforzar tales matrices para aumentar la flexibilidad y mejorar la resistencia al impacto, ello, mediante el uso de aditivos³⁹.

Los aditivos son sustancias químicas que se emplean para mejorar las propiedades del material plástico acorde a las necesidades del fabricante/consumidor. En el mercado se encuentra una gran variedad de opciones, dentro de las que resaltan los plastificantes, rellenos, retardantes de llamas, estabilizadores de calor, antioxidantes, absorbentes de luz UV, lubricantes, agentes antiestáticos, pigmentos, solventes y blanqueadores ópticos¹. La selección del aditivo apropiado no es una tarea trivial ya que, si bien se busca la generación de interacciones que potencien las propiedades actuales o incluso propicien la aparición de efectos sinérgicos, estos pueden llegar a presentar efectos antagónicos; por tal motivo, primeramente debe hacerse la identificación de factores como la solubilidad, polaridad, naturaleza estructural, reactividad y toxicidad de las especies químicas involucradas, buscando su similitud y compatibilidad.

En este aspecto, los plastificantes (también llamados flexibilizantes) han emergido como uno de los aditivos más prometedores para reducir la dureza y la fragilidad de los plásticos sintéticos, actuando directamente en la ductilidad, tenacidad y procesamiento en general. Múltiples teorías han sido desarrolladas para dar cuenta de las características observadas en los procesos de plastificación. La explicación mecanística se centra en la interacción polímero – plastificante, en donde este último penetra en el interior de las cadenas poliméricas, separándolas y reduciendo las fuerzas intermoleculares de Van der Waals ¹⁴.

Actualmente existen cerca de 450 plastificantes en el mercado. De ellos, los ftalatos y citratos son los más empleados. Se han reportado numerosos estudios que tratan de la influencia directa en parámetros, como por ejemplo, las condiciones de curado y las concentraciones ideales en resinas termoestables ¹⁷, el impacto en las propiedades de adhesión y la resistencia al agua en emulsiones termoplásticas ¹⁶, el efecto en la termoestabilidad y el tiempo de curado de resinas fenol-formaldehído ⁴⁰, el aumento en la estabilidad térmica y la disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) ⁴¹, la reducción de la rigidez y la fragilidad en el ácido poliláctico ⁴² y en matrices celulósicas ⁴³, así como la influencia en la estructura de entrecruzamiento y la eficiencia del curado de una resina rígida ⁴⁴.

Basándose en los anteriores trabajos y acorde a las necesidades actuales de la compañía, se consideraron 3 plastificantes que podrían servir como una aproximación en la preparación de mezclas adhesivas al emplearse como agente aglutinante y de revestido de granos abrasivos en papeles de lija fabricados en las plantas de producción de Abracol S. A. Por consiguiente, en el presente trabajo se propone que el *Tributil citrato* (TBC), el *Diocil ftalato* (DOP) y el *Dibutil ftalato* (DBP) podrían ser usados como aditivos que aumenten la flexibilidad y reduzcan la fragilidad de la mezcla adhesiva curada.

Usando rampas de calentamiento en el rango de 95 a 120 °C, así como un porcentaje del 2 % de TBC en la mezcla fue posible emular adecuadamente los resultados obtenidos con el sistema epóxico actual que se espera sustituir en Abracol S. A. Los ángulos de flexión del producto terminado para los 3 sistemas bajo estudio (resina fenólica, resina fenólica + plastificante y resina epóxica) dieron cuenta de la acertada implementación.

Esta metodología para producir papeles de lija flexibles a partir de una resina termoestable servirá a su vez en la reducción de compuestos orgánicos volátiles (COVs) emitidos al ambiente, suprimiendo la utilización de disolvente orgánicos para la resina epóxica y adoptando, en cambio, un nuevo sistema base agua.

1. Marco teórico

1.1 Materiales poliméricos

La industria química es uno de los sectores más significativos en el mercado mundial, abarcando segmentos como el petroquímico, farmacéutico, agroquímico, siderúrgico, alimentario y de los polímeros. Este último es, por extensión, el de mayor uso en el día a día; los plásticos son materiales sintéticos usados en campos tan variados como la medicina, transporte, embalaje, construcción, electrónica y agricultura. La materia prima empleada en su fabricación proviene exclusivamente del petróleo (destinándose un 5 % de la producción global), lo que hace posible su obtención en masa al abaratar los costos a lo largo de la cadena productiva.

Con frecuencia, los términos *polímero*, *resina* y *plástico* suelen confundirse y usarse indistintamente. En términos químicos, *los polímeros* son sustancias conformadas por macromoléculas, esto es, moléculas de gran tamaño (superior a 1000 átomos) y de alto peso molecular (superior a 10.000 uma) construidas por la unión de enlaces covalentes entre subunidades más pequeñas o unidades repetitivas simples denominadas *monómeros*. En este sentido, si los monómeros involucrados en la formación de las cadenas poliméricas son de un solo tipo, el producto se denomina *homopolímero*; en cambio, si las unidades monoméricas son de dos o más tipos, se denomina *copolímero*. Por otro lado, el término *resina* es usado para designar a las sustancias sintéticas intermedias de bajo y mediano peso molecular de las cuales se hacen los plásticos. Ocasionalmente conocidas como *prepolímeros*, presentan cadenas más cortas y por tanto, pesos moleculares mucho más pequeños. Finalmente, los *plásticos* son productos finales sintéticos macromoleculares obtenidos mediante reacciones de polimerización ¹.

Existen varias maneras de clasificar los materiales poliméricos:

- **Según su origen**, en cuyo caso podrían ser *naturales*, como las proteínas, los polisacáridos o el caucho; *semisintéticos*, como la nitrocelulosa y el caucho vulcanizado; o *sintéticos*, obtenidos en procesos industriales por acción del hombre.

- **Según sus aplicaciones**, como plásticos, elastómeros, adhesivos, fibras, cauchos o recubrimientos.
- **Acorde a su mecanismo de polimerización**, si por ejemplo se trata de una *reacción en cadena*, requiriendo de un iniciador radicalario; *reacción por etapas*, en donde el peso molecular crece de manera lenta a lo largo del tiempo. *Reacción de adición*, cuando los monómeros que forman el polímero final se enlazan formando largas cadenas y no se elimina ninguna sustancia en el proceso; y *reacción de condensación*, cuando dos o más monómeros diferentes reaccionan entre sí eliminando de por medio una simple molécula como el agua.
- **Atendiendo a su estructura molecular**, clasificándose en *lineales* (cuando los monómeros se unen por 2 sitios: cabeza y cola); *ramificados* (los monómeros se unen por 3 o más sitios). *Entrecruzados, en red y dendríticos* (Dendrimeros, polímeros estrella, dendronizados e hiper-ramificados). Algunas estructuras se aprecian en la Figura 1.

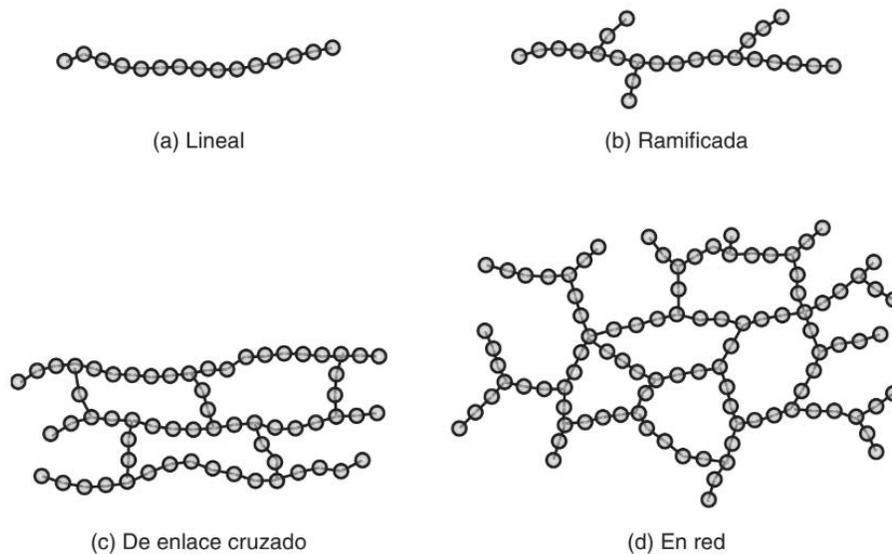


Figura 1. Principales tipos de uniones poliméricas ².

- Y por último, la clasificación más tradicional y práctica de los plásticos está basada según su **comportamiento al elevar la temperatura**, dividiéndose de esta manera en termoplásticos y termoestables ³.

Por el enfoque del presente trabajo se dará una mayor ampliación a la última clasificación.

1.1.1 Termoplásticos

Los termoplásticos son una clase de polímeros que forman estructuras lineales y/o ramificadas. Una vez transformados poseen gran estabilidad a temperatura ambiente y si se someten a procesos físicos de calentamiento se convierten en materiales fáciles de moldear. Éste proceso hace que las moléculas se muevan y fluyan fácilmente, permitiendo su procesamiento en estado de ablandamiento térmico (por termo-formado) o en estado líquido (mediante extrusión y moldeo por inyección). Al disminuir la temperatura, el material adquiere su forma sólida nuevamente. Si bien pueden procesarse repetidamente y reciclarse de manera directa para fabricar nuevos productos, este proceso podría tener como consecuencia el deterioro en algunas de sus propiedades mecánicas ^{3,4}.

Algunos ejemplos comunes de termoplásticos son los acrílicos, poliésteres, polipropileno, poliestireno, nylon y teflón, cuyas estructuras se muestran en la figura 2:

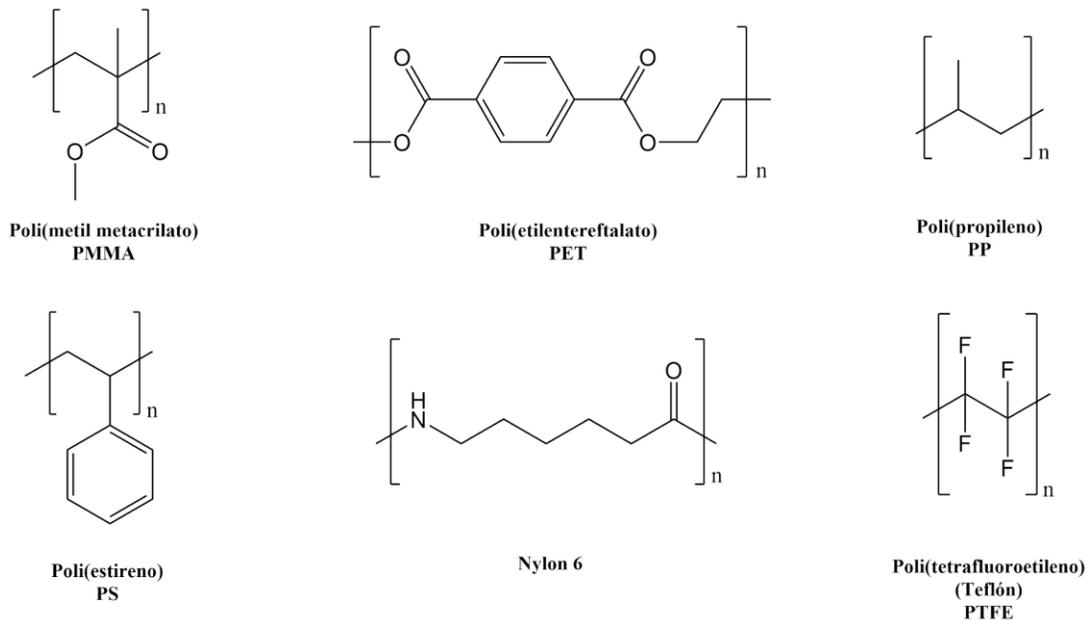


Figura 2. Estructura química de los termoplásticos más comunes.

1.1.2 Termoestables o termofijos

Los termofijos, a diferencia de los termoplásticos cambian irreversiblemente una vez curados, bien sea por la acción del calor, la luz y/o agentes químicos. Si se quisiera por ejemplo, aplicarse más calor una vez solidificados, estos materiales no fundirían, sino que se descompondrían mediante un proceso de carbonización, generando en este proceso gases como el vapor de agua, C_2O , CO , y NH_3 principalmente. Para su síntesis, en ocasiones se suelen adicionar agentes de curado, catalizadores y/o solventes buscando disminuir la viscosidad y mejorar la impregnación. Dentro de los termofijos más usado se encuentran las resinas epóxicas, fenólicas, amina-formaldehído, poliuretanos, siliconas, cianatos y vinil ésteres. En este tipo de resinas la solidificación de la fase líquida ocurre por la acción de una reacción química de entrecruzamiento, lo que produce una red tridimensional de cadenas poliméricas estrechamente enlazadas ⁴.

1.1.2.1 Resinas epóxicas

Las resinas epóxicas fueron sintetizadas por primera vez en 1938 por el químico Suizo Pierre Castan y el estadounidense S. O Greenlee, quienes junto con el químico alemán Paul Schlack, han sido considerados pioneros en el estudio y síntesis de este tipo de compuestos ⁵. Sus productos se forman a partir de moléculas de bajo peso molecular que contienen grupos epóxidos terminales. Industrialmente, el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) es la resina más representativa, siendo el producto de polimerización entre la epíclorhidrina y el bisfenol A en medio básico, tal y como se observa en la figura 3.

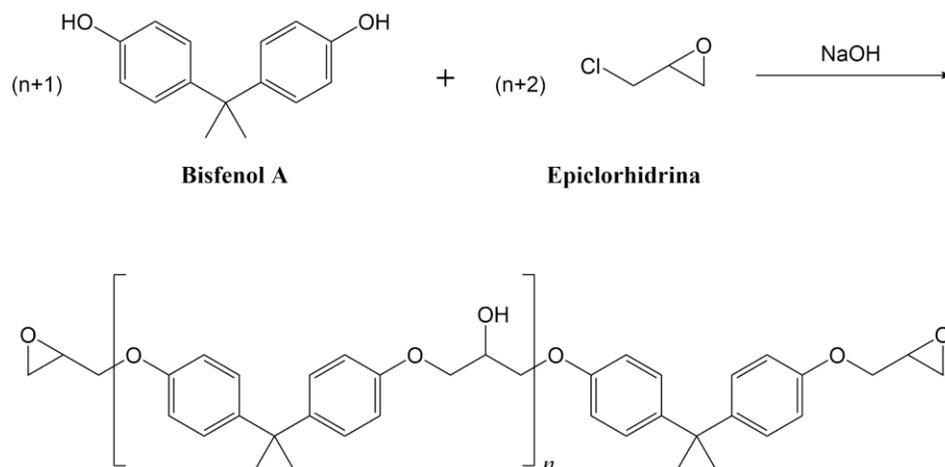


Figura 3. Síntesis del diglicidil éter de bisfenol A ⁶.

Su mecanismo químico de formación inicia con la desprotonación de los grupos -OH presentes en la molécula del Bisfenol A, lo que genera dos equivalentes de aniones fenóxicos por molécula. Una vez formados, se produce una sustitución nucleofílica bimolecular o SN_2 , en la que el par de electrones libres del nucleófilo ataca al átomo de carbono más electrón-deficiente de la molécula de epichlorohidrina, expulsando en un solo paso al átomo de cloro (grupo saliente). Seguidamente, el paso mecanístico será de nuevo un ataque SN_2 , pero ésta vez para generar la apertura del anillo epóxido que se encuentra bajo una gran tensión angular. Dado que la síntesis ocurre en medio básico, el ataque siempre se dará por el lado menos sustituido del oxirano debido al impedimento estérico. El último paso consiste entonces en la protonación de la sal de sodio por medio de una molécula de agua, regenerado nuevamente el medio básico catalítico (NaOH).

El resultado es la generación de un dímero. La anterior explicación mecanística se observa en la figura 4.

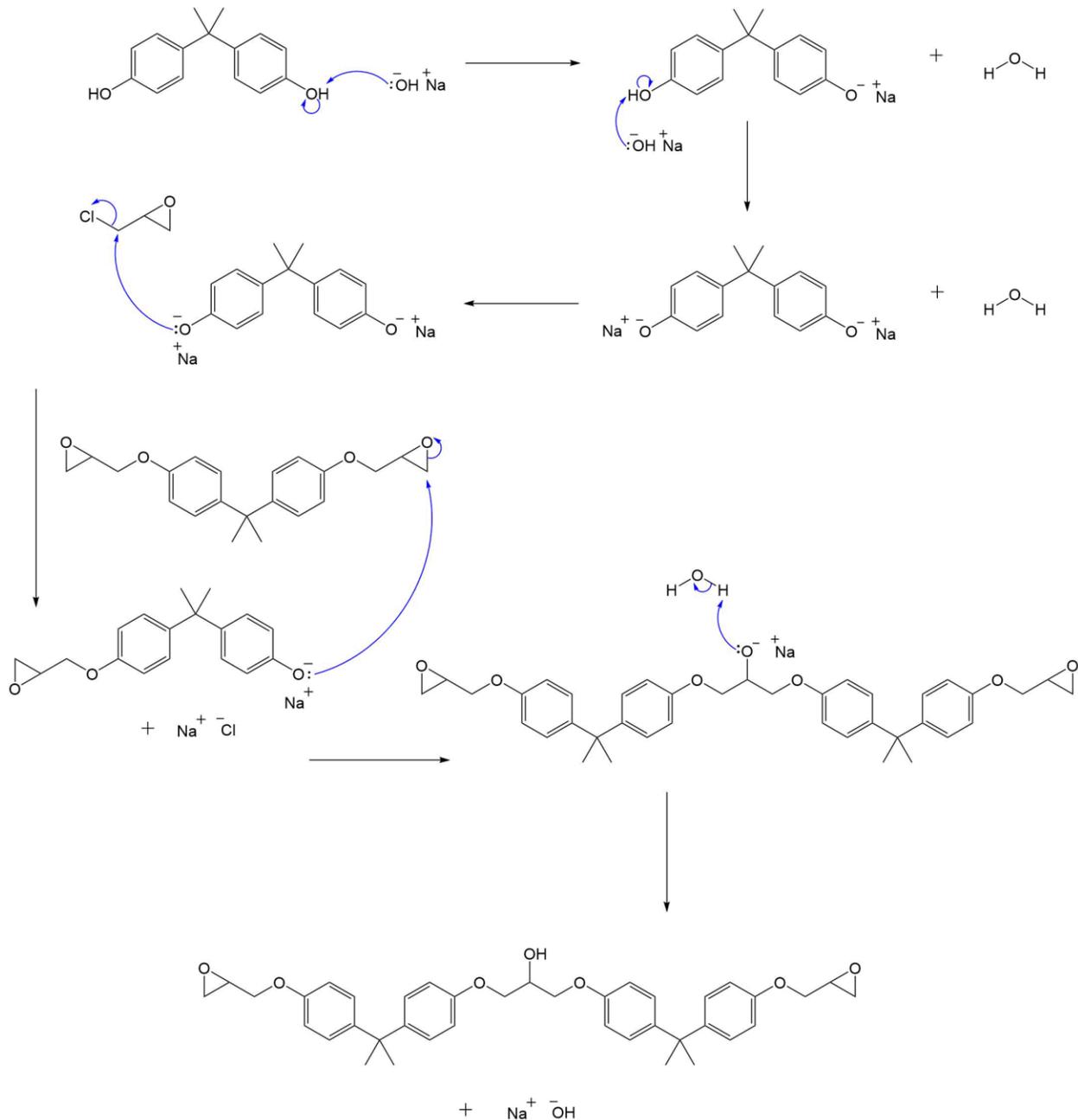


Figura 4. Mecanismo de formación S_N2 de un dímero de DGEBA.

El prepolímero obtenido de peso molecular no muy alto (inferior a 3800 uma) tiene grupos epoxi terminales así como grupos OH en la cadena. Cuando la resina se requiere para la obtención de plásticos u otro tipo de materiales terminados, como ocurre en la fabricación de productos abrasivos, ésta debe entonces mezclarse con reactivos bi o trifuncionales llamados endurecedores, que al reaccionar con los grupos epoxi terminales y con los grupos OH interiores forman puentes entre las cadenas, dando lugar a redes macromoleculares tridimensionales muy resistentes. Entre

los endurecedores más utilizados para resinas epóxicas se destaca la dietilentriamina (DETA), aunque de manera general se emplean diversos tipos de aminas alifáticas y aromáticas, así como poliamidas, imidazoles y anhídridos ⁷.

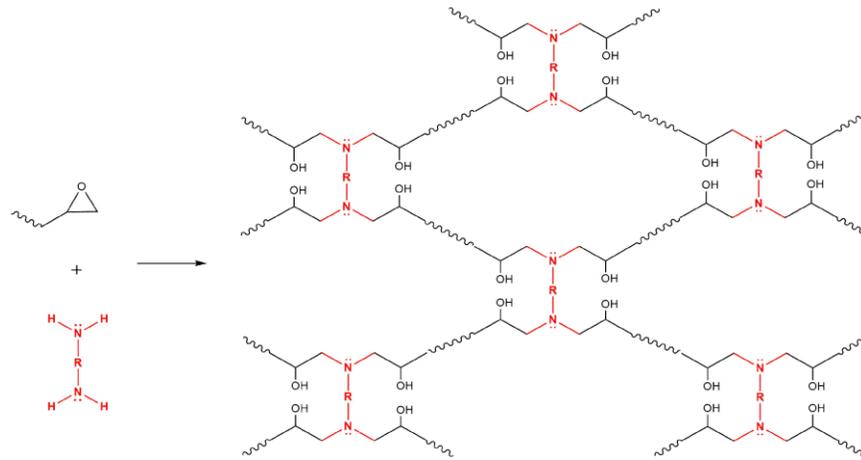


Figura 5. Estructura generada a partir del curado de una resina epóxica con una amina como endurecedor.

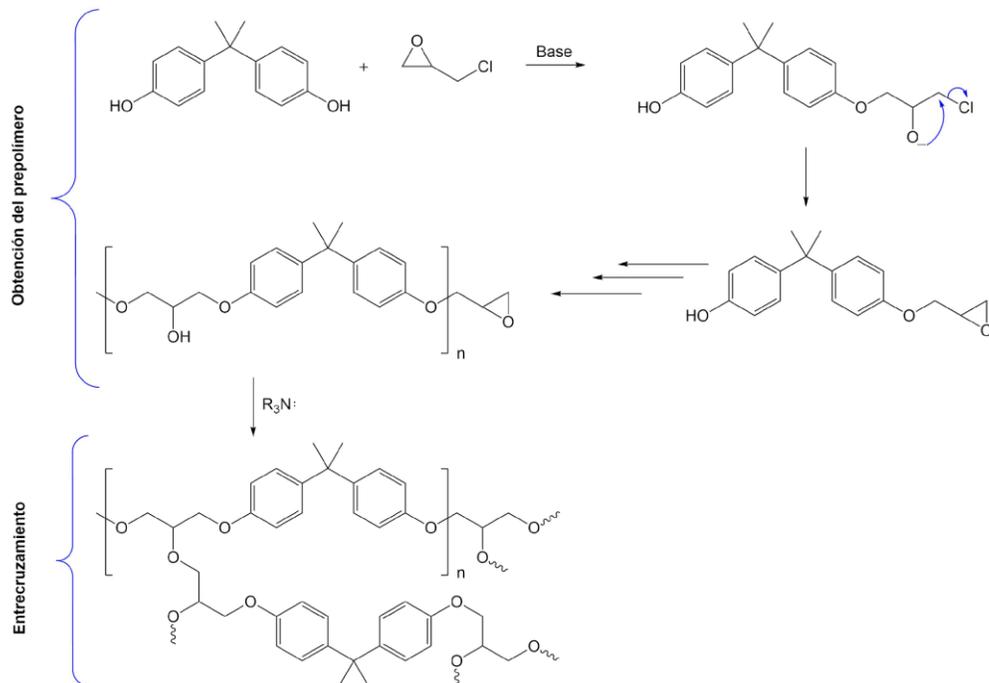


Figura 6. Esquema general de la preparación y curado de una resina epóxica ⁸.

Dependiendo del grado de polimerización n , los prepolímeros pueden ser líquidos viscosos ($1 \leq n \leq 15$) o sólidos ($n > 15$). En cuanto a sus productos finales se refiere, son conocidos por presentar características únicas, como por ejemplo, una fuerza mecánica destacable, alta resistencia química y muy buenas propiedades de adhesión con el sustrato.

1.1.2.2 Resinas fenólicas

Las resinas fenólicas son otro tipo de termofijo de especial interés: Pueden considerarse los primeros productos poliméricos producidos comercialmente a partir de compuestos simples de bajo peso molecular, puesto que fueron las primeras resinas verdaderamente sintéticas que se explotaron. Los primeros trabajos en el área de los fenoles y los formaldehídos comenzaron a inicios del siglo XIX con el químico alemán Adolf von Baeyer, en 1872 y con Losekam, en 1889. La primera resina fenólica comercialmente disponible, llamada Lacaina, fue presentada por Blumer en 1902 como un sustituto para el ‘Shellac’, aunque no fue un éxito comercial. El uso de resinas fenólicas se popularizó luego de ser patentado por el químico belga Leo Hendrick Baekeland, en 1907, conocido como el padre de las resinas fenólicas. En la actualidad, la resina fenólica más popular y de mayor uso lleva el nombre comercial de ‘Baquelita’, en relación a la compañía “General Bakelite Company”, fundada en 1910.

En términos de sus precursores, estas resinas se producen principalmente a partir del fenol y del formaldehído. La reacción donde se emplea el fenol (P) con proporciones molares mayores a las del formaldehído (F) bajo condiciones ácidas genera resinas tipo novolaca, conteniendo unidades de fenoles predominantemente enlazadas mediante puentes metileno. Estas novolacas térmicamente estables pueden curarse por entrecruzamiento con donadores de formaldehído tales como la hexametilentetramina (HMTA). Aun así, los resoles son mayormente empleados por gran diferencia como resinas fenólicas para compuestos: son fabricados por la reacción de fenol con una cantidad molar mayor de formaldehído bajo condiciones básicas o alcalinas. Son esencialmente fenoles funcionales hidroximetilados o polifuncionales ⁹ (figura 7). A diferencia de las novolacas, son materiales de baja viscosidad y más fáciles de procesar.

Las resinas fenólicas pueden prepararse también a partir de otros fenoles, como los cresoles (metilfenoles), xilenoles (dimetilfenoles), resorcinol y homólogos superiores del fenol, como el *p*-tertbutilfenol, *p*-tertamilfenol, *p*-tertoctilfenol y *p*-fenilfenol, aunque son empleados en menor medida ¹⁰ (Figura 8).

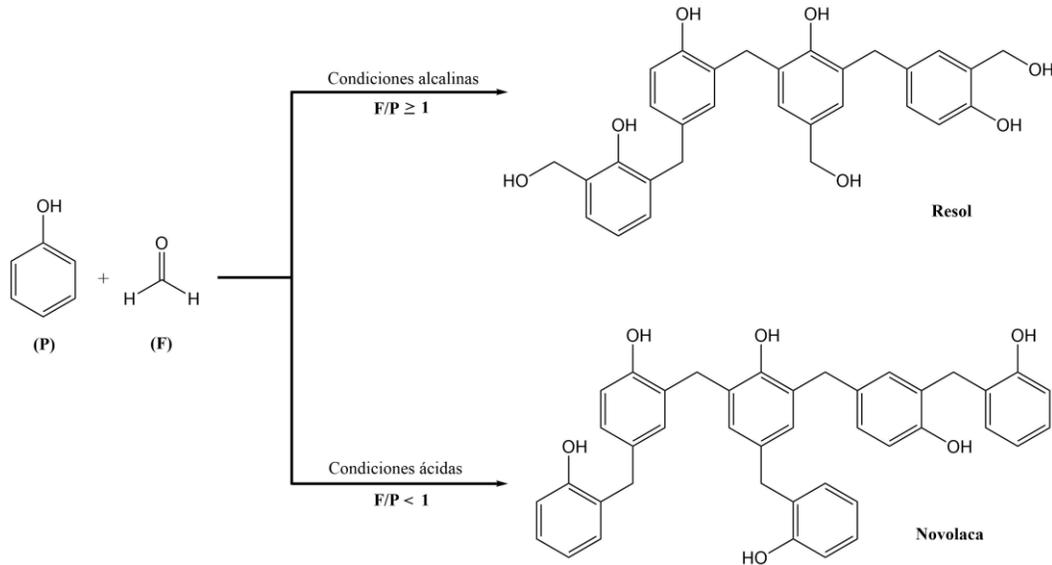


Figura 7. Estructura de resoles y novolacas ¹¹.

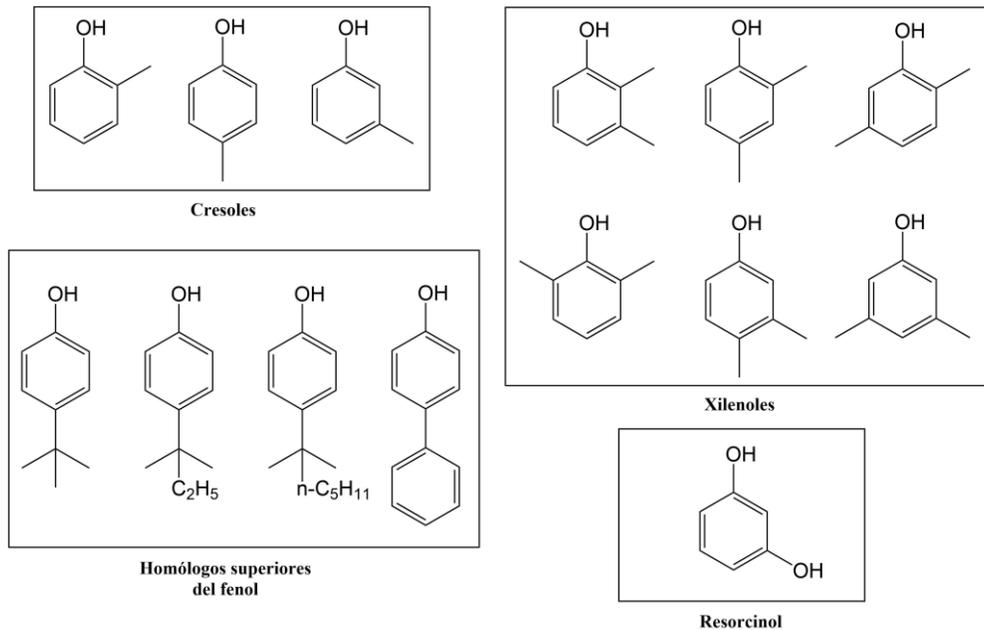


Figura 8. Homólogos del fenol.

1.1.2.2.1 Obtención de fenol

El fenol se obtiene principalmente de la extracción del crudo de petróleo, siendo la principal fuente comercial, sintetizándose a partir del benceno. Sin embargo debe mencionarse que los fenoles también se obtienen de manera natural, aunque éstos representan menos del 10 % de la producción total mundial. Existen múltiples procesos en la manufactura del fenol, en los que se encuentran la sulfonación del benceno, la hidrólisis de clorobenceno (en fase líquida y en fase de vapor), el proceso del tolueno y el proceso del cumeno, el cual sigue siendo al día de hoy el proceso de obtención que domina el mercado ¹⁰ (Figura 9).

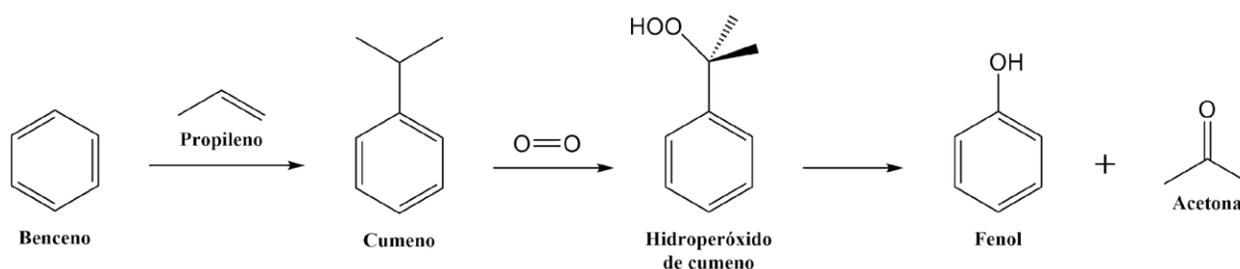


Figura 9. Proceso del cumeno para la obtención de fenol.

El proceso del cumeno, además de involucrar la formación de fenol, genera acetona como subproducto, siendo otro compuesto químico de gran valor. Los pasos sintéticos involucran la formación de cumeno por medio de la alquilación del benceno, en un proceso conocido como sustitución electrofílica aromática SE_{Ar} . Seguidamente, la oxidación genera su correspondiente hidroperóxido. En dicho proceso se requiere un iniciador radicalario (I^{\cdot}). Tal y como se observa en las figuras 10 y 11, los pasos de iniciación, propagación y terminación esquematizan la formación de radicales libres.

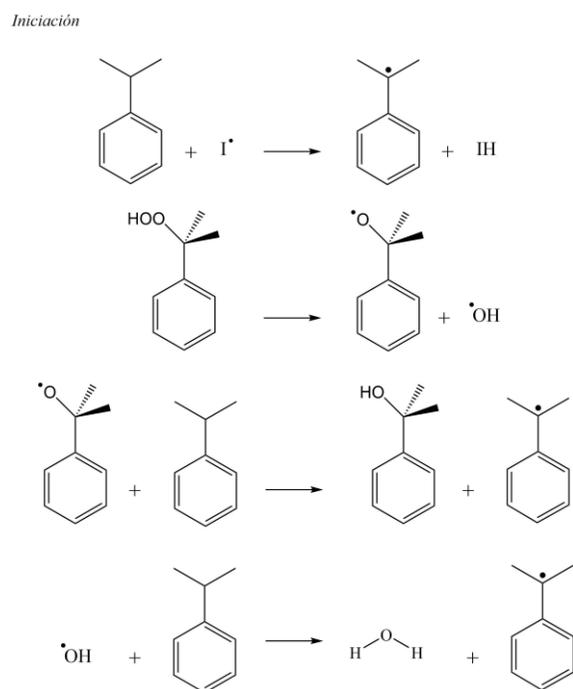


Figura 10. Mecanismo radicalario de iniciación.

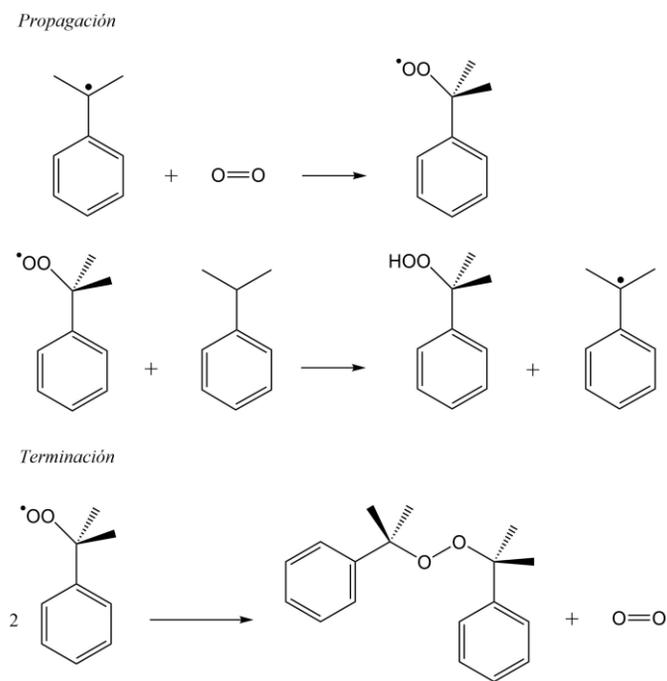


Figura 11. Mecanismos radicalarios de propagación y terminación.

Una vez formado y extraído el hidroperóxido de cumeno, se realiza un tratamiento ácido, protonándose el alcohol para formar agua, lo que lo convierte en un buen grupo saliente; éste paso del mecanismo promueve un ataque con el par de electrones del enlace C-C que une al anillo aromático con el grupo alifático, proceso conocido como reordenamiento de Hock; una vez formada esta especie, la fuerza que impulsa la reacción es la formación de 2 productos, fenol y acetona:

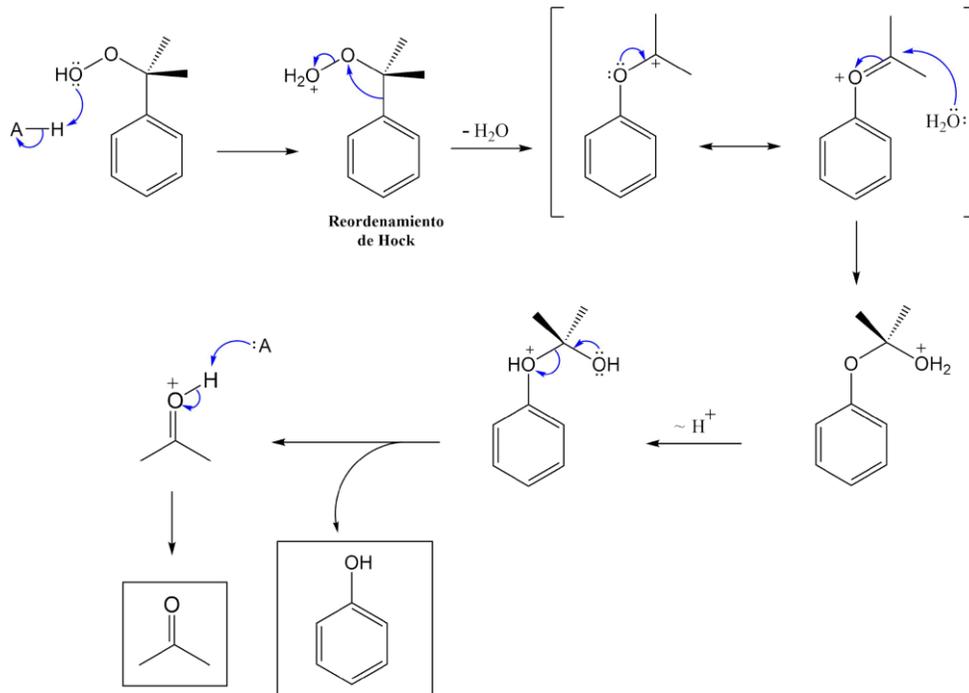


Figura 12. Mecanismo para la obtención de fenol y acetona como subproducto.

1.1.2.2.2 Obtención de formaldehído

El formaldehído, la otra especie química necesaria en la formación de resinas fenólicas es obtenida mayoritariamente a partir de la reacción en fase gaseosa de monóxido de carbono e hidrógeno, proceso que genera metanol. Éste se somete a un proceso de oxidación, para generar finalmente a la sustancia de interés:

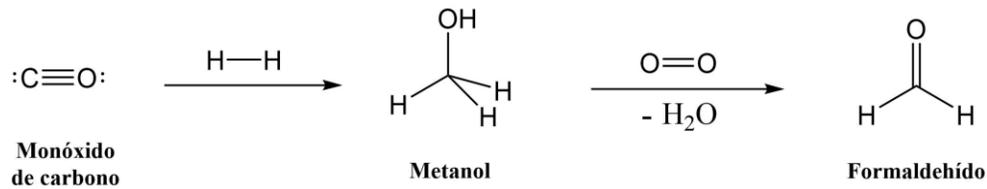


Figura 13. Síntesis industrial de formaldehído a partir de monóxido de carbono e hidrógeno.

Debe tenerse en cuenta que el formaldehído no permanece como lo indica su estructura en la figura 13, sino que éste compuesto, en el equilibrio, favorece la formación de hidratos o 1,1-dioles. El proceso mecanístico se presenta en la figura 14:

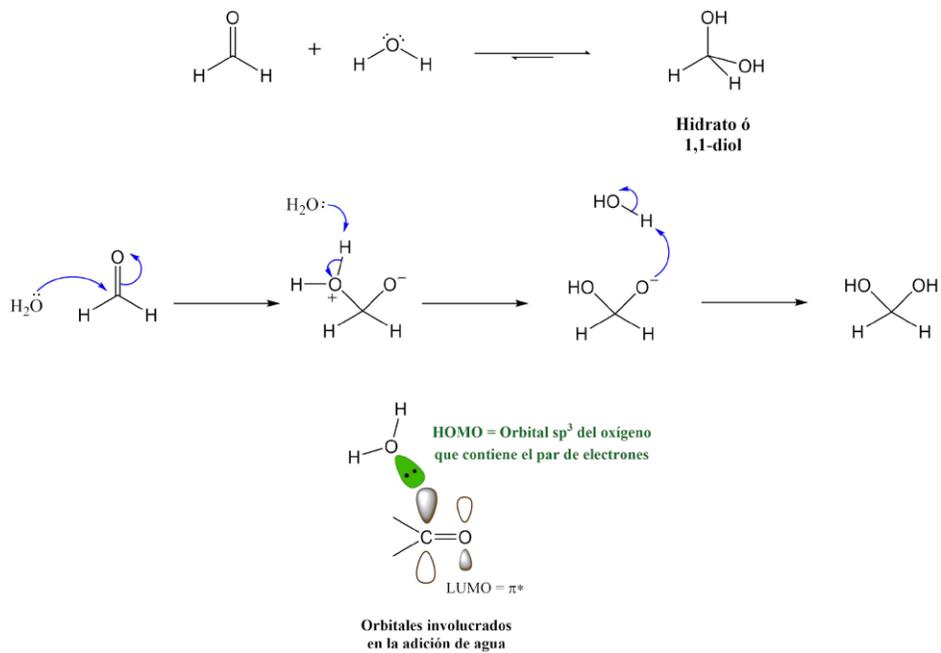


Figura 14. Formación de hidratos en el equilibrio.

1.1.2.2.3 Novolacas

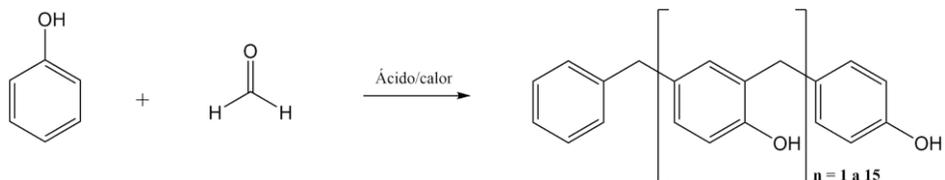


Figura 15. Síntesis de las resinas novolaca usando catálisis ácida.

Las novolacas usualmente tienen un peso molecular promedio entre 400 y 1500 uma. Se preparan usando un exceso de fenol en medio ácido, lo cual promueve la condensación de grupos metilol (-CH₂-OH). El mecanismo de formación inicia con la activación del grupo carbonilo del aldehído, haciéndose más electrofílico. Así, el fenol ataca al centro electroneficiente, enlazándose en la posición *orto*, tal y como se observa en la figura 16.

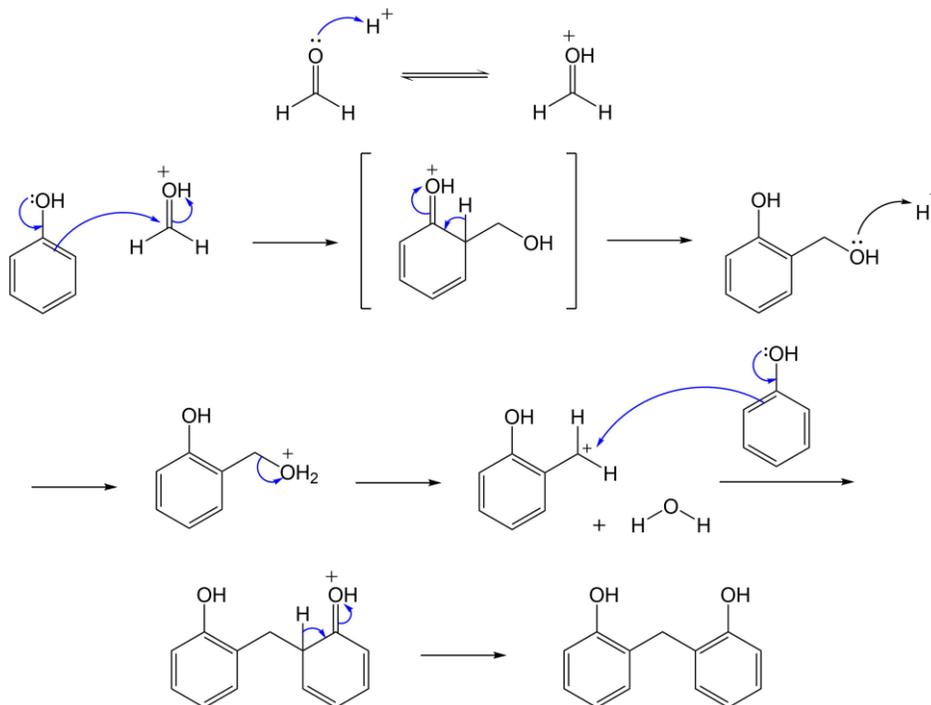


Figura 16. Mecanismo de formación de novolacas.

En medio ácido el alcohol se protona fácilmente, formándose una molécula de agua que al liberarse genera un carbocatión, estabilizándose por otra molécula de fenol. De esta forma, las moléculas seguirán creciendo siempre y cuando hayan aldehídos disponibles para generar los grupos metilol (figura 17).

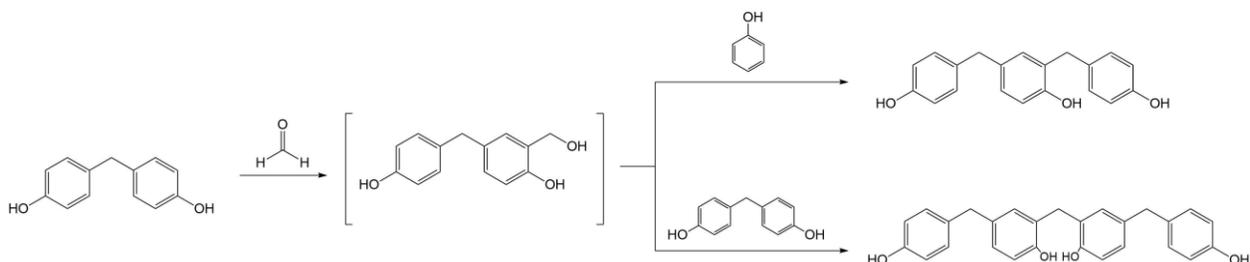


Figura 17. Formación de puentes metileno mediante la reacción de los grupos metilol.

Cuando hay sitios de enlace adicionales disponibles (sitios *orto* y *para*), las resinas novolacas simples pueden seguir reaccionando para formar un complejo tridimensional termofijo. Por ejemplo, en la figura 18 la novolaca reacciona con la hexametilentetramina (HMTA), conocida en estas reacciones como una molécula donadora de grupos metilenos (-CH₂-), usada como endurecedor para facilitar las reacciones de entrecruzamiento (curado) en la resina ¹².

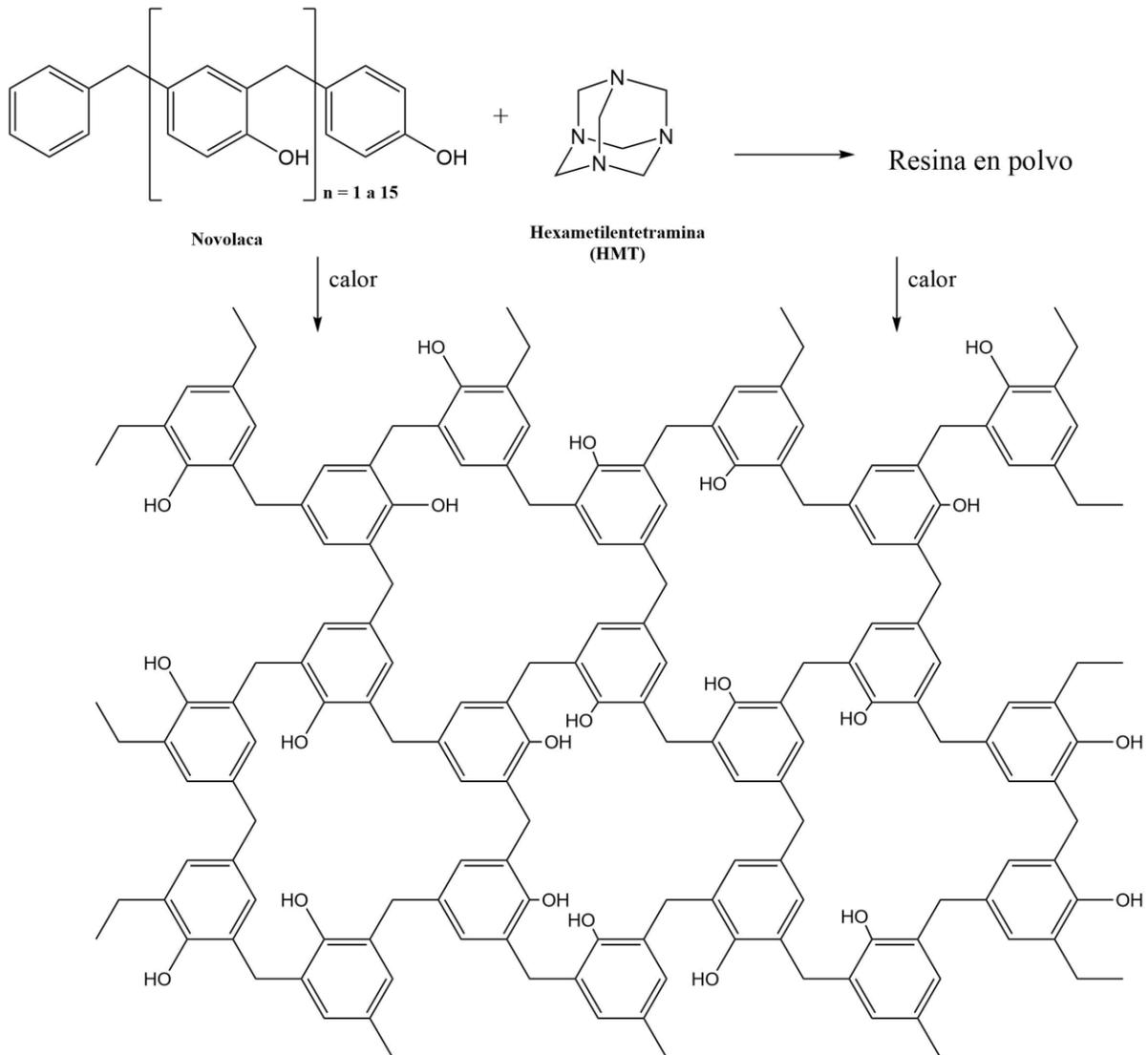


Figura 18. Estructura de una novolaca curada.

1.1.2.2.4 Resoles

Como se ha mencionado previamente, los resoles se preparan en un medio catalítico básico usando fenol con un exceso de formaldehído en una proporción 1: 1,5-2, de acuerdo con la técnica original de Baekeland. El fenol presenta en su estructura aromática posiciones específicas con las cuales puede generar uniones con otras moléculas. Mediante sus estructuras de resonancia (figura 19) es posible deducir que estos átomos de carbono son los que se encuentran en las posiciones *orto* y *para*, con las cuales atacará a las moléculas de formaldehído durante la síntesis de las resinas. Esto es idéntico para el fenóxido (anión del fenol), pero con un efecto mucho más marcado debido a la existencia del par electrónico libre.

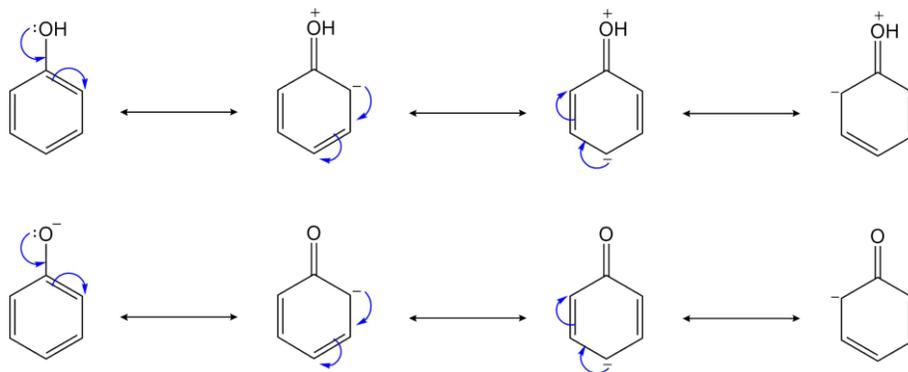


Figura 19. Estructuras de resonancia que evidencian las posiciones reactivas *orto* y *para*.

El mecanismo de reacción inicia con la desprotonación del fenol, típicamente por la acción de NaOH. Este anión fenóxido reaccionará con el formaldehído, teniendo 3 posiciones diferentes para realizar el ataque; una vez reaccionan, se forman los grupos sustituyentes metilol. La nueva especie iónica formada se protona empleando otra molécula de fenol, haciendo que este proceso de desprotonación se repita con todos los fenoles presentes en la mezcla de reacción.

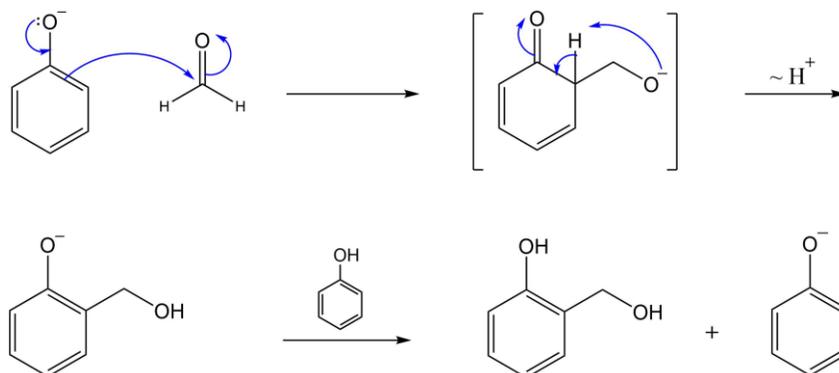


Figura 20. Reacción de fenol con formaldehído en medio básico.

En la figura 21 se aprecian todas las posibles sustituciones de los grupos metiloles que puedan darse en la molécula de fenol.

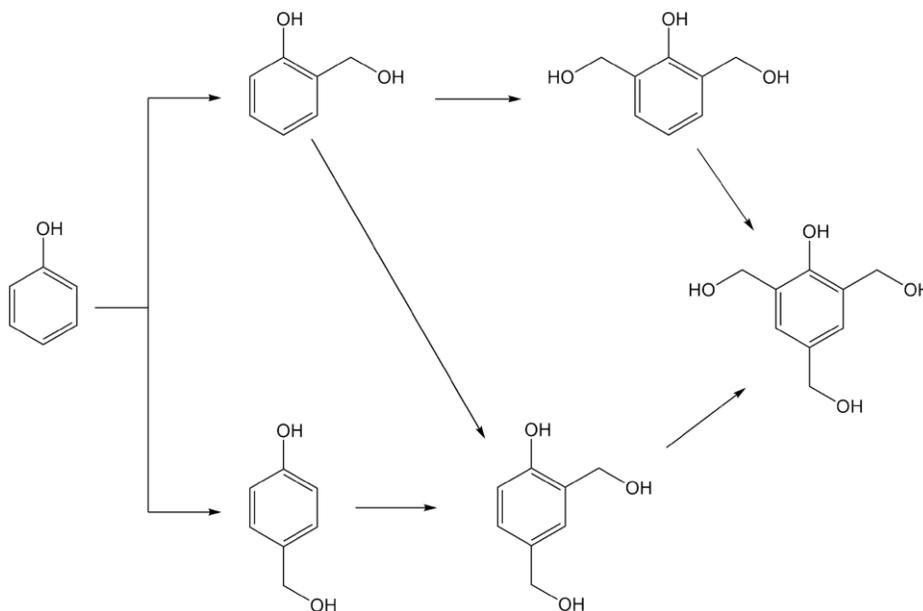


Figura 21. Sustituciones de grupos metiloles en el fenol.

Diferentes estudios han demostrado las probabilidades o preferencias de unión en las sustituciones orto y para. Por ejemplo, cuando una mezcla de fenol, formalina (dilución de formaldehído en agua) e hidróxido de sodio (relación molar 1:3:1 respectivamente) se calienta a 30°C durante 5 horas, la composición molar de la mezcla resultante es, aproximadamente, como se registra en la tabla 1:

Producto	Porcentaje (%)
Fenol	3
<i>o</i> -Metilolfenol (saligenina)	12
<i>p</i> -Metilolfenol	17
2,4-Dimetilolfenol	24
2,6-Dimetilolfenol	7
2,4,6-Trimetilolfenol	37

Tabla 1. Metilolfenoles obtenidos de la reacción entre fenol y formaldehído ¹³.

Posteriormente, las anteriores moléculas reaccionarán entre sí dando continuidad a la polimerización y es aquí donde los grupos metiloles juegan un papel crucial, ya que al reaccionar durante el calentamiento generan una estructura altamente entrecruzada unida a través de enlaces metileno, es decir, puentes de enlace entre los anillos aromáticos:

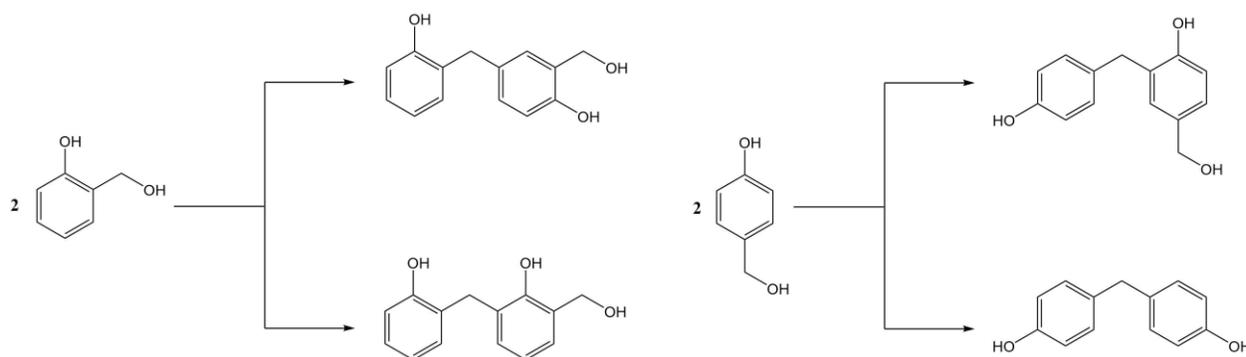


Figura 22. Algunos productos de unión en la síntesis de resoles.

La figura 23 esquematiza los procesos de formación de dímeros, en los cuales se puede dar la eliminación de agua y en algunos casos de una molécula de formaldehído.

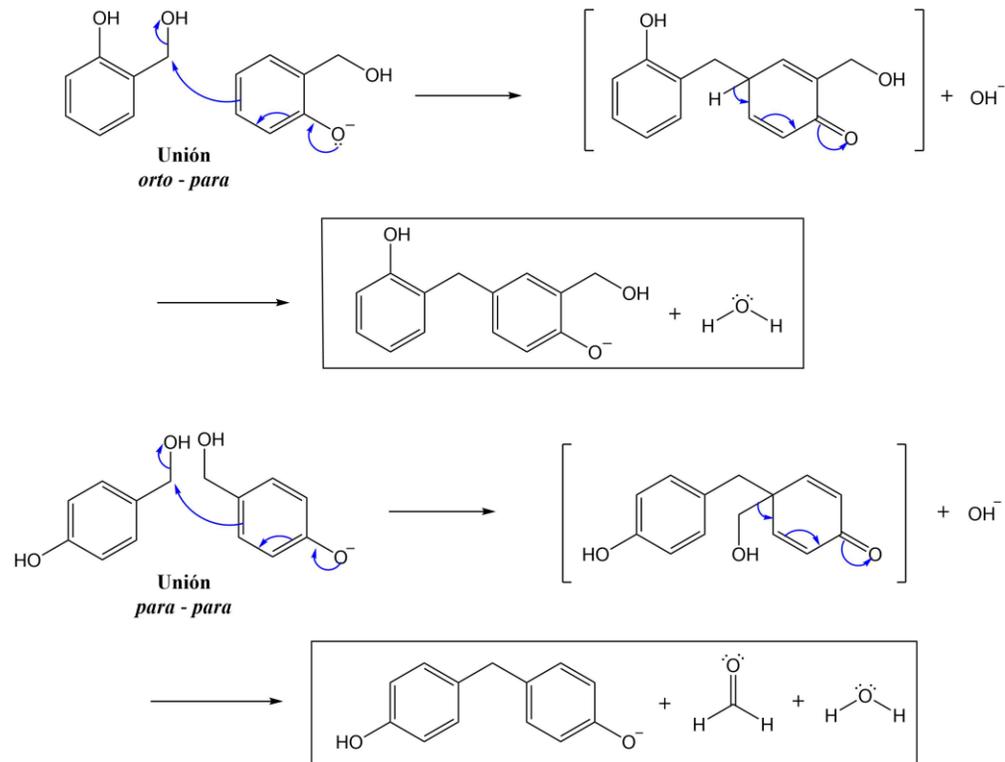


Figura 23. Formación de dímeros a través de los centros reactivos orto y para.

1.2 Plastificantes

Un plastificante es un aditivo que cuando se añade a otra material lo hace más blando, moldeable o flexible. Aunque esta definición puede aplicarse a una gran variedad de productos, la palabra plastificante generalmente se refiere a materiales usados en plásticos. El Concejo de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) adoptó la siguiente definición: “Un plastificante es una sustancia o material incorporado en otro material (usualmente un plástico o elastómero) para incrementar su flexibilidad, maleabilidad o distensibilidad”¹⁴. En cuanto a su naturaleza, la mayoría son ésteres de ácidos carboxílicos (por ejemplo, ácidos ftálicos, adípicos, benzóicos, abiéticos, trimelíticos, oleicos y sebácicos) y ésteres de ácidos fosfóricos. Las parafinas cloradas y los aceites vegetales epoxidados también constituyen, en menor medida, otro tipo de plastificantes⁴⁶. El campo de aplicación principal se encuentra en las resinas termoplásticas, en cuyo caso cerca del 80 - 85 % de la producción mundial se usa en la manufactura del poli (cloruro de vinilo) (PVC), aunque su uso en la industria de los termofijos (como es el caso de los materiales epóxicos y fenólicos) ha presentado un crecimiento exponencial

en las últimas décadas. Más de 100 ftalatos se utilizan en la industria como plastificantes, siendo el dietilhexil ftalato (DEHP) o dioctil ftalato (DOP) el mayormente usado. Otros plastificantes que se destacan son el Dibutil ftalato (DBP), butilbencil ftalato (BBP), di-isononil ftalato (DINP) y diisodecil ftalato (DIDP) ¹.

Si bien los ftalatos representan una buena opción para ser incorporados en los procesos gracias a sus propiedades, su uso se está restringiendo cada vez más, de acuerdo con el centro Lowell para la producción sustentable (Universidad de Massachusetts), puesto que han sido identificados como tóxicos en la reproducción y el desarrollo, variando según la estructura específica del ftalato. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, por sus siglas en inglés) clasifica al DEHP y al BBP como probable y posible carcinogénico humano, respectivamente. A su vez, respecto a asuntos de salud, en febrero de 2009 la Ley de mejora de la seguridad de los productos de consumo (CPSIA, por sus siglas en inglés) restringió la implementación de los ftalatos DEHP, DBP y BBP en la fabricación de juguetes para niños y artículos de puericultura en concentraciones que excedan el 0,1 % ¹⁵. Del mismo modo, el DINP, DIDP y el DnOP (Di-n-octil ftalato) están prohibidos en los Estados Unidos, aunque pendientes de estudios adicionales y revisiones. Así, grupos de plastificantes alternativos que incluyen citratos, sebacatos, adipatos y fosfatos se están introduciendo lentamente como reemplazo en las industrias donde tradicionalmente se han usado ftalatos, en productos como juguetes, envases de alimentos y aparatos médicos. En razón de lo antes expuesto, en el presente proyecto se ha propuesto la implementación del plastificante TBC, considerado como una sustancia química “verde”, fomentando de esta manera la puesta en marcha de nuevos procesos que permitan la transición hacia una química sustentable.

Por último debe mencionarse que cuando éstos aditivos se implementan en matrices poliméricas se hace necesario tomar algunas precauciones, ya que es posible la generación de efectos inversos, como por ejemplo, el debilitamiento en la fuerza de adhesión de la mezcla, la disminución de la resistencia al calor, la separación y/o la precipitación de los componentes ¹⁶, por lo que resulta imperioso encontrar un plastificante que se ajuste perfectamente al material, advirtiéndose que las manifestaciones de esos fenómenos son individuales para cada par resina/plastificante ¹⁷. En la figura 24 se presentan las estructuras químicas del DBP, DOP y TBC,

plastificantes seleccionados en las instalaciones de Abracol S. A. para evaluar las propiedades de las resinas fenólicas tipo resol, mediante ensayos de miscibilidad y curado; del mismo modo, en la tabla 2 se exponen las propiedades fisicoquímicas más importantes como temperaturas de fusión, flash point, viscosidad y solubilidad.

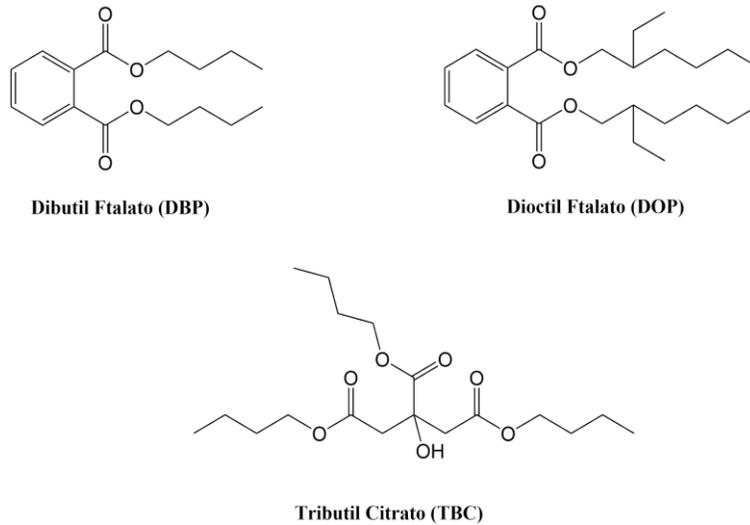


Figura 24. Estructuras químicas del DBP, DOP y TBC.

Plastificante	Fórmula molecular	Masa molar (g/mol)	Viscosidad (mPa.s) (25 °C)	Densidad (g/mL)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Flash Point (°C)	Solubilidad
Tributil Citrato (TBC)	$C_{18}H_{32}O_7$	360,44	31,9	1,0430 (20°C)	-20	325	157	Soluble: éter, etanol. Ligeramente soluble: agua. Miscible: mayoría de líquidos orgánicos.
Dioctil Ftalato (DOP)	$C_{24}H_{38}O_4$	390,564	80	0,978 (20°C)	-25	384	109	En agua: 0,003 g/L (25°C)
Dibutil Ftalato (DBP)	$C_{16}H_{22}O_4$	278,35	16,6	1,05 (20°C)	-35	340	188	En agua: 0,013 g/L (25°C)

Tabla 2. Información fisicoquímica de los plastificantes propuestos ⁴⁷.

1.3 Industria de los abrasivos

En los procesos industriales, uno de los factores de mayor relevancia al momento de la fabricación es la selección del tipo de resina a emplear, pues se estima que cerca del 60 % de las fallas asociadas a su aplicación ocurren debido a su incorrecta selección ¹⁸. Por consiguiente, para que el proceso de selección del material sea lo más exitoso posible, se debe tener en cuenta un amplio rango de parámetros estrechamente ligados a las propiedades de los polímeros (propiedades mecánicas, térmicas, físicas y eléctricas), al medio de trabajo (sensibilidad a altas y bajas temperaturas, resistencia química, tiempo de vida), a los requerimientos en salud y seguridad, así como a las regulaciones aplicadas en los países de manufactura ¹⁹. Éstas consideraciones, mejoras y ajustes en los procesos han sido implementadas por más de 50 años en las plantas de producción de la compañía, estando siempre a la vanguardia en la fabricación y comercialización de productos abrasivos en Colombia y en varios países de la región. En detalle, Abrasivos de Colombia S. A. es una empresa constituida en 1972 en la ciudad de Medellín, actualmente ubicada en la Autopista Norte Km 20 en el municipio de Girardota - Antioquia, dedicada a la fabricación y comercialización de productos abrasivos, definidos como herramientas para cortar, pulir, brillar y/o desbastar superficies diversas para todo tipo de operaciones en la industria automotriz, metalmecánica, construcción, minería, fundiciones, madera, vidrio, cuero, entre otras ²⁰. Respecto a sus instalaciones, Abracol cuenta con dos plantas de producción en las que se fabrican productos abrasivos flexibles recubiertos con soporte de tela o papel (lija roja, lija de agua, discos velcro, bandas, discos flap, gratas y matarrayas) y una planta de producción en la que se fabrican productos abrasivos rígidos aglomerados de 2 tipos: vitrificados y resinoides (discos de corte y/o desbaste de metales ferrosos y no ferrosos, piedra, mármol, concreto y refractarios; discos diamantados, ruedas perfiladas y de esmeril, conos, copas, bloques vitrificados y puntas montadas).

Las lijas de agua, al igual que los demás productos terminados, se inspeccionan y someten a diversos ensayos de desgaste y rendimiento, cumpliendo con altos estándares de calidad y con normativas establecidas por organizaciones internacionales como la Federación Europea de Productores de Abrasivos (FEPA, por sus siglas en inglés) y el Instituto Nacional Estadounidense de Estándares (ANSI, por sus siglas en inglés), también conocido como Instituto de Fabricantes de Abrasivos Revestidos (CAMI), los cuales indican el tamaño y las medidas de los diferentes tipos

de granos abrasivos (usualmente óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de zirconio (ZrO_2) y carburo de silicio (SiC)); enuncian la clasificación estándar y las denominaciones que presentan dichos minerales en todo tipo de material abrasivo y contemplan a su vez, lo relacionado con la manipulación, transporte, almacenamiento, preparación, uso y disposición final de los mismos ²¹.

Las lijas presentan una clasificación de acuerdo al tamaño de los granos abrasivos. La tabla 3 muestra, por ejemplo, que las lijas P16 a P400 (según la norma FEPA) presentan granos gruesos, enfocadas para trabajos de desgaste y remoción de material. Lijas con denominación P400 en adelante se consideran que tienen granos más finos, dirigidas a trabajos de pulido y acabado de superficies.

	FEPA	ANSI	JIS*	Diámetro de grano promedio (μm)
Extra grueso ↑	P16	16	16	1292
	P20	20	20	973
	P24	24	24	743
	P30	30	30	626
			36	523
	P36	40	40	412
	P40	50		
	P50	60	60	262
	P60	80	80	196
	P80	100	100	157
	P100	120	120	122
	P120	150		
	P150	180	150	98
	P180	220	180	76
	P220	240	220	66
	P240		240	58
			280	



P280	240		52
P320		320	46
P360	280	360	40
P400		400	35
P500	320	500	30
P600		600	26
P800	400		22
P1000	500	800	18
P1200	600	1000	15

Tabla 3. Conversiones populares entre los sistemas de clasificación mencionados. *JIS (Estándares Industriales Japoneses) ⁴⁸.

En el proceso de fabricación del papel de lija se suelen emplear dos etapas denominadas *maker* y *sizer*. En el *maker*, el soporte de papel o de tela seleccionado que ha sido previamente tratado y estirado en cilindros de diferentes diámetros se recubre con una capa de una mezcla de formulación específica que contiene como componentes principales una resina epóxica, un endurecedor (poliamida) y un solvente, así como pigmentos orgánicos que le imparten color al producto final. En esta primera capa irán soportados los granos abrasivos que se adicionan y orientan en la misma dirección con ayuda de un campo electrostático. Una vez hecho esto, el sistema ingresa a los hornos de secado donde la temperatura se encuentra a 90 °C, permaneciendo allí por alrededor de 30 minutos, curando la primera capa del adhesivo.

En la salida de los primeros túneles, se lleva a cabo la segunda etapa denominada *sizer*, en la que se aplica una segunda capa de adhesivo sobre el grano ya adherido al respaldo, pudiendo ser la mezcla empleada inicialmente u otra de naturaleza diferente, para luego continuar con su paso a los últimos túneles de secado, permitiendo que la resina realice su proceso de curado en rampas de calentamiento específicas, que van desde 90 °C hasta 130 °C. Finalmente, el producto terminado se enrolla, se somete a un proceso de flexión y se lleva a las máquinas cortadoras de hojas para distribuirse en dimensiones específicas. Como se muestra en la figura 25, en ocasiones se aplica un revestimiento extra al papel de lija para contrarrestar el efecto de embotamiento que se produce durante su uso, mediante la adición de sales de estearato que presentan propiedades lubricantes, evitando así el taponamiento y por ende la reducción de la eficacia del material abrasivo.

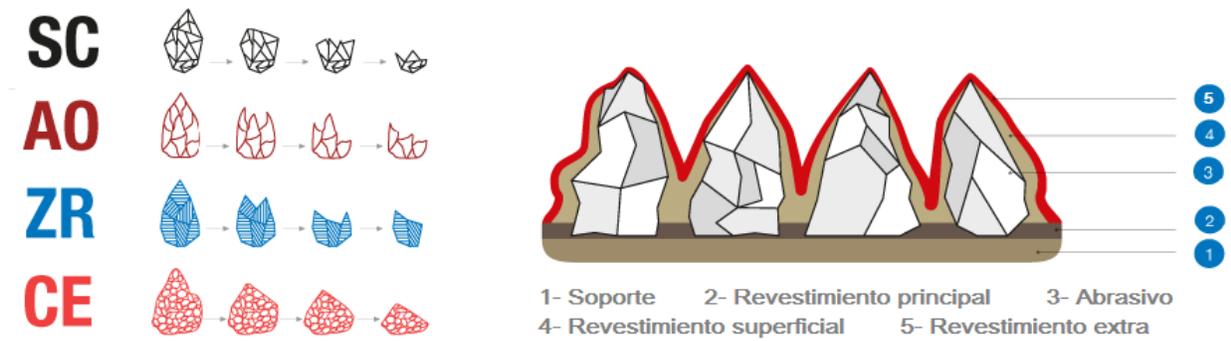


Figura 25. Esquema de fabricación del papel de lija. Izquierda: 4 tipos de granos abrasivos comúnmente empleados: Carburo de silicio, Oxido de aluminio, zirconio y granos cerámicos. Derecha: Composición del papel de lija ²³.

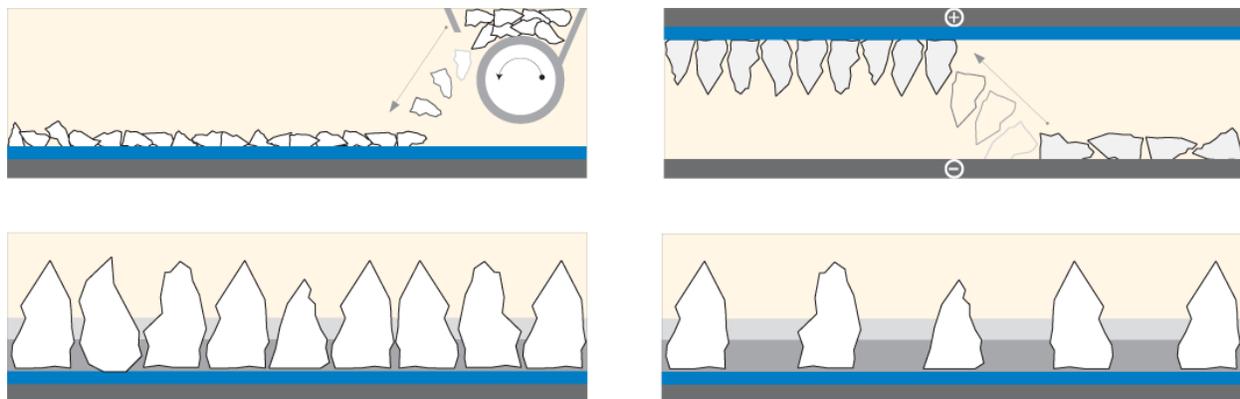


Figura 26. Adhesión del mineral abrasivo sobre el soporte mediante máquinas gravitatorias (arriba, izquierda) y electrostáticas (arriba, derecha). Superficie completamente cubierta con grano abrasivo (abajo, izquierda) y en un 50 % (abajo, derecha) ²³.

En la figura 26 se esquematiza el proceso de fabricación del papel de lija; cuando el mineral abrasivo se encuentra distribuido por completo en toda la superficie, se denomina revestimiento cerrado. Con un 75 % del mineral abrasivo, revestimiento semiabierto y si se trata sólo del 50 % del mineral abrasivo sobre la superficie, el revestimiento se denomina abierto.

El anterior procedimiento de fabricación ya se encuentra establecido en Abracol S.A., produciéndose varias marcas de papel de lija resistentes al agua, en diferentes tamaños de grano y

con diferentes materias primas. El criterio de cambio actual se centrará en las materias primas, a saber, en la resina empleada para una referencia de lija específica. La resina epóxica debe mezclarse con otros dos componentes para reaccionar y de esta forma generar su proceso de curado. Uno de ellos, como lo es el solvente, es indispensable para el proceso pero no se ve reflejado en el producto final, puesto que durante el paso por los túneles de secado se evapora, generando gases nocivos que son finalmente expulsados al medio ambiente. En este sentido, las regulaciones gubernamentales son cada vez más estrictas en los países en donde se fabrican estos productos químicos, restringiendo su venta. Por ello, surge la necesidad de emplear un sistema de resinas diferentes, más económicas, menos tóxicas y que permitan igual calidad y flexibilidad del producto final, como es el caso de las resinas fenólicas.

1.4 Caracterización y métodos de análisis

Para el análisis de materiales poliméricos pueden emplearse gran diversidad de técnicas, dependiendo de lo que se desee analizar; por ejemplo, para el estudio de fenómenos térmicos se tienen el análisis termogravimétrico (TGA) y/o la calorimetría diferencia de barrido (DSC). Para el análisis de los grupos funcionales presentes en los polímeros, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y/o la resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$). Para el análisis de los pesos moleculares promedio de los polímeros resulta útil la cromatografía de permeación en gel (GPC), siendo todas ellas técnicas complementarias.

En el presente trabajo se emplearon las técnicas DSC, FT-IR, GPC, así como el test de Dureza Shore, de las cuales se ahondará un poco a continuación.

1.4.1 Calorimetría Diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una herramienta de análisis que mide el desempeño así como la degradación de los polímeros cuando son expuestos a amplios rangos de temperatura. Durante la investigación y el desarrollo de procesos, se puede usar el análisis DSC para determinar las mejores temperaturas para el curado de un polímero y a su vez, por medio de comparación de

resultados entre muestras, mejorar el impacto que tienen los aditivos e impurezas en el rendimiento de los productos, así como la durabilidad.

La configuración del equipo se compone de una cámara de medida y de una computadora. En la cámara de medida se calientan 2 placas: Una de ellas, denominada placa de muestra, contiene el material que se está analizando y la otra, que siempre permanece vacía, se usa como referencia. La computadora se usa para monitorear y regular la tasa de temperatura en las placas (una tasa de calentamiento típica es de 10 °C/min). La diferencia de calor entre las dos placas dependerá de la composición de las muestras así como de los cambios de fase que ésta presente ²⁴.

De acuerdo con las normas ASTM E 793 y ASTM E 1356, fenómenos de gran importancia como la temperatura de transición vítrea (T_g), de cristalización (T_c) y de fusión (T_m), así como las reacciones exotérmicas de curado del material polimérico pueden ser determinadas y cuantificadas por medio de esta técnica ²⁵. Un aspecto a tener en cuenta a la hora de analizar el termograma es la dirección de la señal: La Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC, por sus siglas en inglés) recomienda presentar los procesos endotérmicos hacia abajo y los efectos exotérmicos hacia arriba. Existe por ende, una convención (Anti-ICTAC), en la que los fenómenos endotérmicos son presentados hacia arriba y los exotérmicos hacia abajo ²⁶.

Para la identificación de la transición vítrea en algunos materiales, es importante notar que no ocurre repentinamente en un único valor, sino más bien en un rango de temperatura, tomándose como el valor en el medio de la región inclinada ²⁷. Por encima de la T_g las cadenas poliméricas presentan mayor movilidad, teniendo la energía suficiente para formar regiones ordenadas y sufrir así la cristalización. Éste es un proceso exotérmico, por lo que se libera calor a los alrededores. Si se usa la convención ICTAC (exotérmico arriba), el resultado es un ascenso en el gráfico de flujo de calor vs temperatura, como se aprecia en la figura 27:

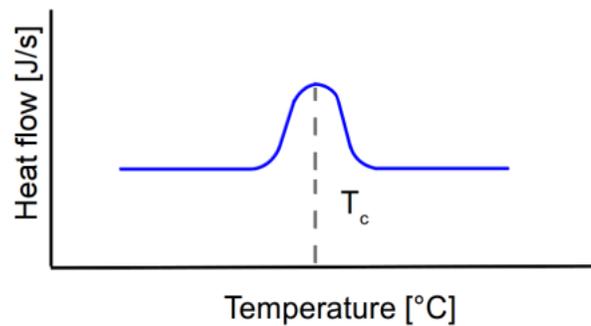


Figura 27. Ejemplo de un “pico” de cristalización en un gráfico flujo de calor vs temperatura ²⁴.

La fusión es en cambio un proceso endotérmico, ya que requiere la absorción de calor. Las cadenas poliméricas son capaces de moverse libremente en la temperatura de fusión (T_m) y por ende, no presentan disposiciones ordenadas. En el gráfico con la convención ICTAC se apreciaría un pico inverso al de la figura 27 por tratarse de un evento endotérmico. Ahora bien, el área del pico de fusión representa el calor de fusión por gramo de material. El calor de fusión es la cantidad de energía térmica necesaria para cambiar el estado de la materia de una sustancia de sólido a líquido (también se conoce como entalpía de fusión (ΔH_f)); sus unidades suelen ser Joules por gramo (J/g) o calorías por gramo (cal/g).

Vale la pena aclarar que no todos los polímeros presentan las 3 transiciones durante el calentamiento. Los picos de cristalización y fusión solo son observados para polímeros que pueden formar cristales. Los polímeros puramente amorfos sólo experimentan un fenómeno como la transición vítrea. Las temperaturas exactas a las que las cadenas poliméricas experimentan estas transiciones dependen de la estructura del polímero.

1.4.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel es una técnica utilizada para medir la distribución del peso molecular de los polímeros naturales y sintéticos. Esta característica influye en muchos de los parámetros físicos de los materiales, tales como la fuerza, la rigidez y la resistencia química. La técnica cromatográfica permite la separación de cadenas de polímeros individuales en función de su tamaño en la disolución y no en función de sus características químicas.

El término GPC es normalmente empleado para describir el análisis de polímeros en disolventes orgánicos, tales como el tetrahidrofurano (THF), el cloroformo o el tolueno. La técnica constituye el único método probado para obtener una completa comprensión de la distribución del peso molecular de los polímeros ²⁸. El mecanismo de GPC consiste a grandes rasgos en que las moléculas de los polímeros se disuelven formando espirales cuyo tamaño depende de su peso molecular. Éstas se difunden dentro y fuera de los poros del material de la columna cromatográfica, la cual se encuentra rellena con perlas porosas insolubles de estructuras bien definidas. De ese modo, las espirales más pequeñas pasan por muchos poros, mientras que las espirales más grandes pasan por muy pocos. El resultado es una elución basada en el tamaño: las espirales que presentan mayor tamaño eluyen primero y las de menor tamaño, después (figura 28).

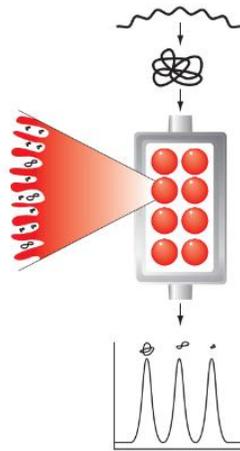


Figura 28. Elución de los componentes mediante GPC ²⁸.

Finalmente, la separación por tamaño es convertida a separación por peso molecular mediante el empleo de una curva de calibración formada por el uso de patrones de polímeros.

1.4.3 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Ésta técnica de análisis espectroscópica permite identificar la presencia de grupos funcionales característicos en la estructura prepolimérica. Utilizando longitudes de onda en la región del infrarrojo medio se genera un espectro debido a los modos vibracionales de extensión y de flexión que presentan las moléculas ante estas perturbaciones, cuyas bandas aparecerán en regiones específicas únicas para cada una, lo que se conoce como la región de huellas dactilares.

A partir de datos tabulados, es posible identificar y/o asignar a cada banda un modo vibracional por grupo funcional de la molécula. Los resultados son presentados en una gráfica de porcentaje de transmitancia (% T) vs número de onda (cm^{-1}), típicamente de 4000 a 400 cm^{-1} .

1.4.4 Ensayos de dureza

La dureza se suele definir como la medida de la resistencia que un material plástico presenta a la compresión o indentación. Es una propiedad compuesta que combina conceptos de resistencia a la penetración, al rayado y/o al maltrato del material ²⁹. Para su medición se emplea un dispositivo denominado durómetro (como el que se observa en la figura 29), el cual emplea un indentador que hace contacto con el material en cuestión, cuya forma y geometría puede ser esférica, piramidal, triangular o cónica.

Al igual que la escala de dureza de Mohs utilizada en los minerales, cuyo rango varía del 1 al 10 (siendo 1 para el talco y 10 para el diamante), existen diferentes escalas para la medición de dureza en otra clase de materiales, como por ejemplo, las escalas Rockwell, Brinell, Vickers, Knoop, Leeb y Shore. La escala Rockwell por ejemplo, mide la dureza en aceros tratados térmicamente. Las escalas Brinell, Vickers y Leeb, metales y aleaciones como latón, aceros recocidos, templados e inoxidable. La escala Knoop para la medición de dureza de materiales frágiles, cerámicas y láminas delgadas; y por último la escala Shore, siendo la más utilizadas para medir la dureza de materiales blandos y semiduros como cauchos, plásticos y elastómeros ³⁰. Ésta última escala fue inventada en 1920 por el metalúrgico estadounidense Albert Ferdinand Shore y es de especial utilidad a la hora de analizar la dureza en materiales poliméricos. El método de medición consiste en presionar el indentador o cabezal de indentación en la parte inferior del dispositivo hasta que la parte inferior plana descansa sobre la superficie del material que se va a probar. La medida de la profundidad es entonces transmitida a un resorte interno, lo que genera un valor determinado de dureza.



Figura 29. Durómetro Shore, cuya escala varía de acuerdo a la geometría del indentador. De izquierda a derecha: Tipo A, O y D ³¹.

Según la norma ASTM D2240, existen 12 escalas de dureza Shore: A, B, C, D, DO, E, M, O, OO, OOO, OOO-S y R, siendo las escalas A, O y D las más populares, puesto que cubren un rango de materiales que van desde gomas hasta nailon ³². Es importante resaltar que no existe una relación matemática entre las distintas escalas, puesto que son escalas arbitrarias. Todas ellas emplean una escala de 0 a 100, en donde 100 representa el máximo valor de dureza. En la figura 30 se muestran ejemplos de materiales poliméricos según su dureza en las escalas Shore A y D.



Figura 30. Ejemplos de materiales poliméricos según su dureza en la escala Shore ³⁰.

2. Hipótesis

Es posible aumentar la flexibilidad de un sistema polimérico termoestable por medio de la adición de un plastificante como el Tributyl Citrato aplicado a la fabricación de papeles de lija en la industria de los abrasivos recubiertos.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Aumentar la flexibilidad de un abrasivo recubierto resistente a la humedad mediante la modificación de una resina fenol - formaldehído tipo resol con la adición de un plastificante compatible.

3.2 Objetivos específicos

- Generar un estado del arte basado en las diversas formulaciones y aplicaciones que involucren la adición de plastificantes a resoles con especial énfasis en productos abrasivos.
- Demarcar el uso de uno o varios plastificantes comerciales cuya compatibilidad con el resol genere un aumento en la flexibilidad del sistema.
- Caracterizar química, mecánica y térmicamente las resinas fenólicas y epóxicas, conociendo sus propiedades morfológicas y funcionales.
- Determinar la relación polímero/plastificante que presente los mejores resultados en la formación de películas flexibles sobre el soporte de papel.

4. Metodología

Los reactivos y materias primas utilizadas durante el desarrollo del proyecto consistieron de 4 resinas fenol-formaldehído líquidas (de color ámbar) suministradas por diferentes proveedores, las cuales serán referenciadas a lo largo de este trabajo como muestra #1, muestra #2, muestra #3 y muestra #4; a su vez, la resina epóxica, incolora, será referenciada como muestra #5 (figura 31). Como plastificantes se utilizaron Tributil citrato, Dibutil ftalato y Dioctil ftalato de grado industrial, siendo todos ellos líquidos aceitosos e incoloros. De igual modo fueron utilizados solventes, endurecedores y minerales abrasivos que, debido a la confidencialidad de los procesos de producción, no serán revelados en el presente trabajo.



Figura 31. Resinas fenólicas (Muestras #1, 2, 3 y 4) y resina epóxica (Muestra #5).

El proyecto fue realizado por etapas, las cuales consistían *grosso modo* en el análisis de las resinas fenólica y epóxica, componentes principales de cada formulación adhesiva; mediante técnicas de caracterización como DSC y FT-IR se analizaron los fenómenos térmicos que ocurren durante los procesos de entrecruzamiento y la composición de grupos funcionales en la estructura

del prepolímero, respectivamente. Acto seguido, en función del análisis de patentes, artículos de investigación, reportes de proveedores de materia prima, así como observaciones de los procesos internos de la compañía, fueron seleccionados los 3 plastificantes previamente mencionados. Luego se realizaron en el laboratorio pruebas preliminares de miscibilidad e impregnación de los 3 plastificantes con las 4 resinas fenólicas (figura 32), con porcentajes dentro de la formulación que variaban entre el 0,2 y el 10 %, encontrándose que el único plastificante que presentó una miscibilidad aceptable con el sistema base agua fue el Tributyl Citrato, con un porcentaje óptimo del 2%. En este paso el DBP y el DOP fueron descartados para la realización de los ensayos posteriores.

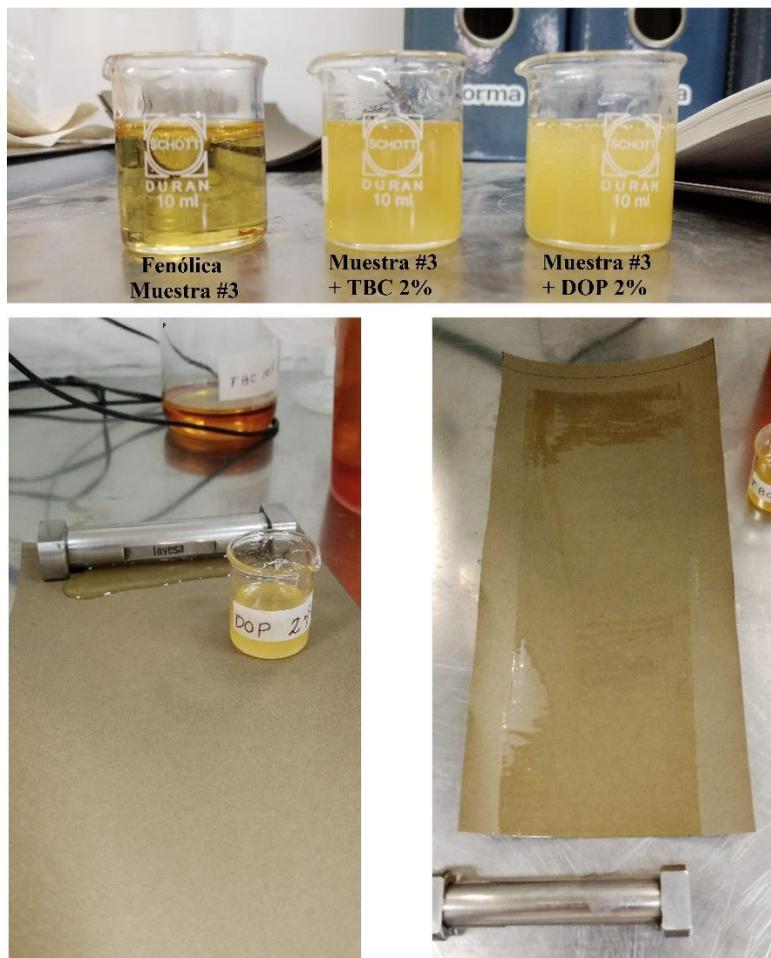


Figura 32. Aplicación de película sobre soporte de papel.

Una vez consolidadas las cantidades y/o porcentajes de los componentes en la mezcla, se realizaron ensayos de curado a diferentes programas de temperatura, buscando comparar y contrastar los resultados para alcanzar o mejorar lo que actualmente se obtiene con el sistema epóxico. En los pasos anteriores se hizo necesario realizar un micro escalado del proceso industrial, por ejemplo, en el proceso de fabricación de las lijas, los largos rollos de papel ingresan a los túneles de secado, en donde permanecen tanto a temperatura constante como en rampas de calentamiento específicas. De modo que era necesario trasladar este sistema a los hornos de calentamiento en el laboratorio, seleccionando para tal fin el programa que se observa en la figura 33:

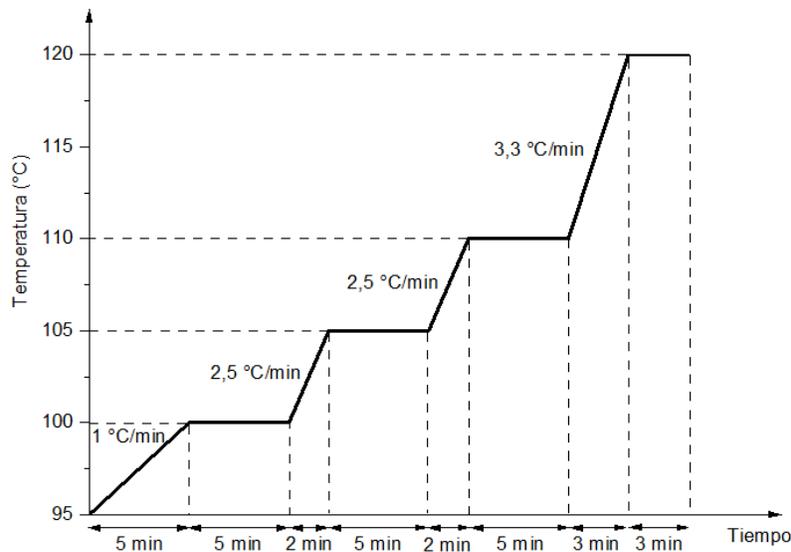


Figura 33. Programa de calentamiento empleado en los ensayos de laboratorio.

El procedimiento de aplicación consistió primero en la selección del papel o soporte con un calibre específico con el que se fabrica una determinada referencia de lija, el cual debe soportar la carga de la mezcla. Se hicieron cortes del papel con dimensiones de 12 x 26 cm (ancho x largo). Los trozos de papel se pesaron y acto seguido se aplicaron 1,8 mL de la mezcla con ayuda de una jeringa de manera homogénea, esto por el lado más liso del papel que presenta un tratamiento con un lubricante especial. Para esparcir homogéneamente la mezcla se empleó un aplicador de película sobre una superficie estable, a 1 cm de distancia del borde de papel (cuya marca se realizó previamente). El nuevo peso “papel + mezcla” se registra nuevamente. Seguidamente las muestras se llevan a la estufa de laboratorio Memmert UF-55 siguiendo el programa de temperatura

específico de la figura 33, A su término, el ensayo se extrae de la estufa, se registra el nuevo peso y se realizan los análisis y observaciones respectivas. En la figura 34 se observa la resina fenólica curada sin la adición de plastificante. Esta presentó descascarado y gran fragilidad al tacto. Por el contrario, en la figura 35 se observa el curado y la formación de una película más lisa, estable y flexible. Buscando la estandarización del método de aplicación se realizaron varias réplicas. Con ello se logró aplicar alrededor de 40 g/m² de la primera capa de mezcla, cantidad idónea para que el papel soporte a su vez el mineral abrasivo y la segunda capa durante el *sizer*. Finalmente, para los diferentes ensayos previamente conservados y rotulados se midieron los ángulos de flexión que generan al doblarse mientras se ubican en el borde de una superficie. Esto es un parámetro importante puesto que refleja la flexibilidad y maniobrabilidad del papel de lija o producto final.



Figura 34. Resina fenólica curada sin la adición de plastificante.

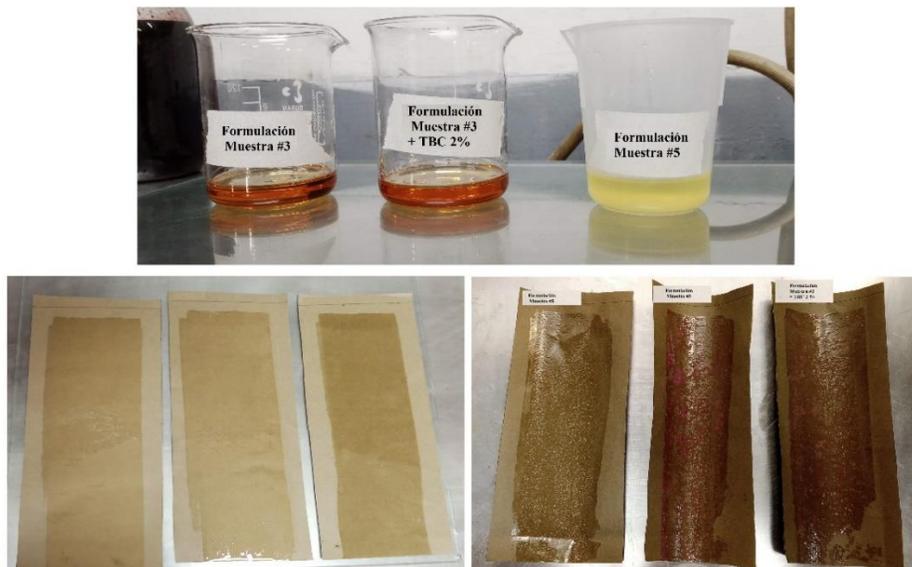


Figura 35. Aplicación y curado de película sobre soporte de papel.

5. Resultados

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

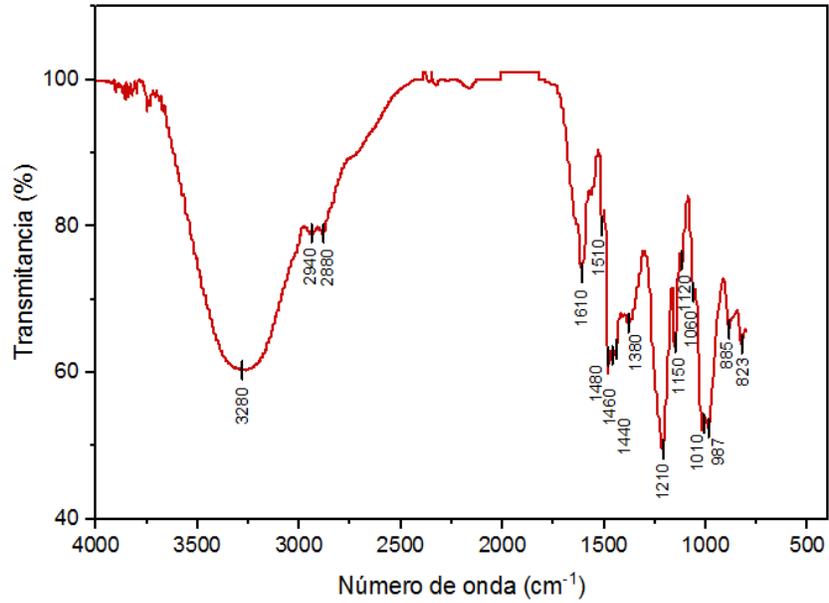


Figura 36. Espectro FTIR del sistema fenólico (Muestra 3).

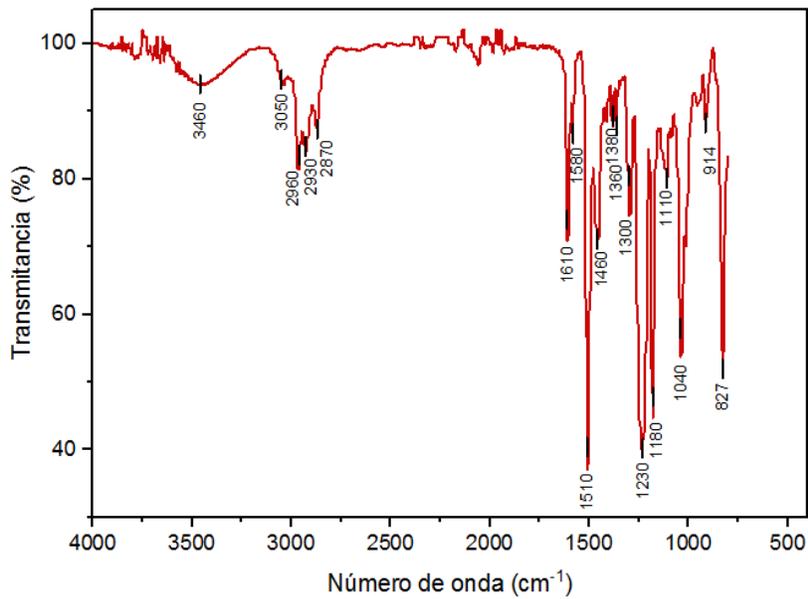


Figura 37. Espectro FTIR del sistema epóxico (Muestra 5).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

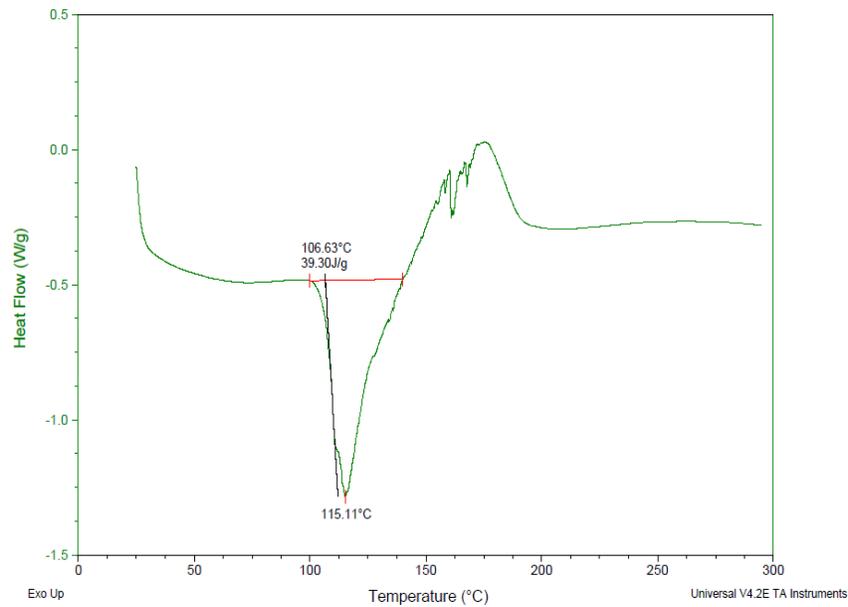


Figura 38. Termograma DSC de la resina fenólica (Muestra 1) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

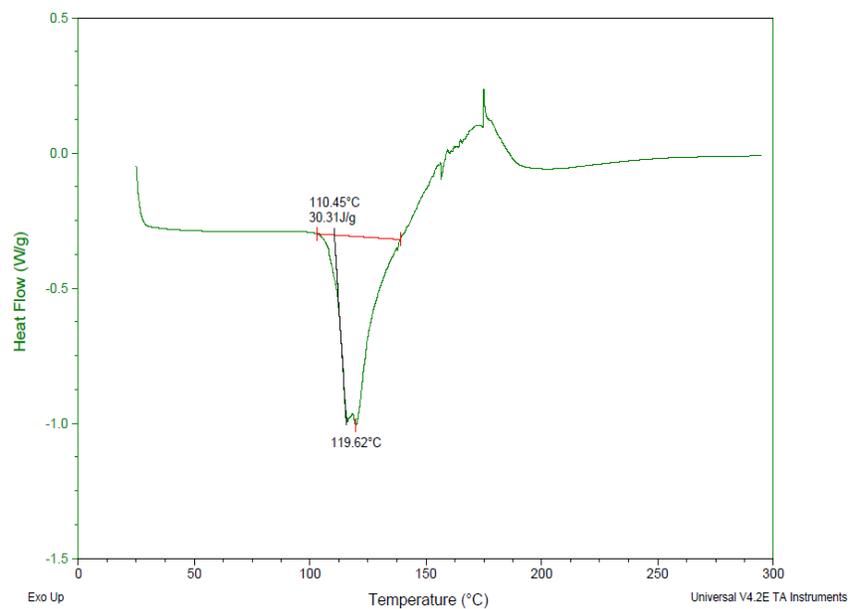


Figura 39. Termograma DSC de la resina fenólica (Muestra 2) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

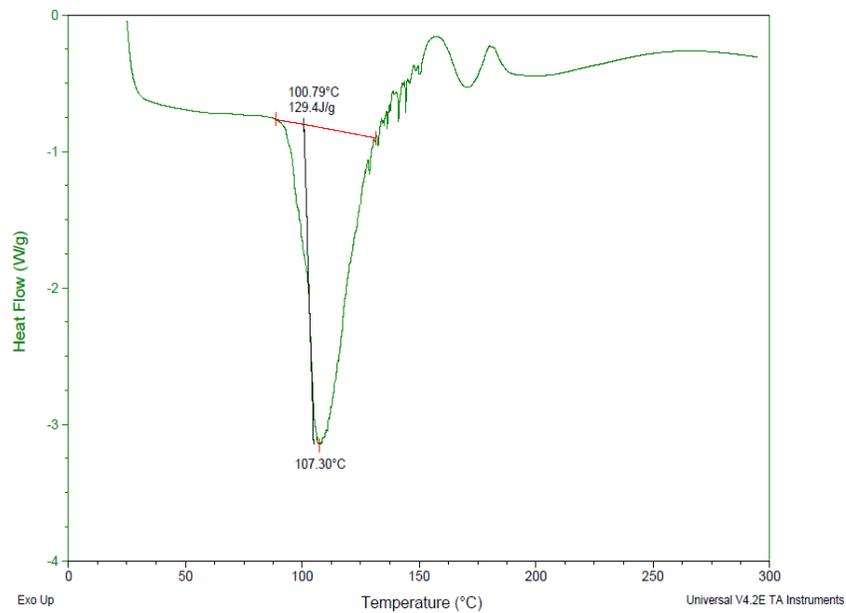


Figura 40. Termograma DSC de la resina fenólica (Muestra 3) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

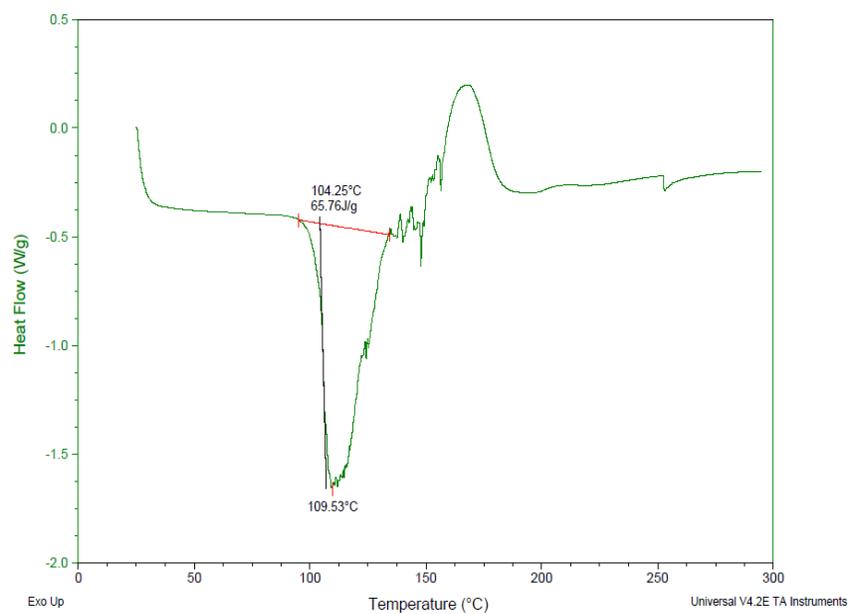


Figura 41. Termograma DSC de la resina fenólica (Muestra 4) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

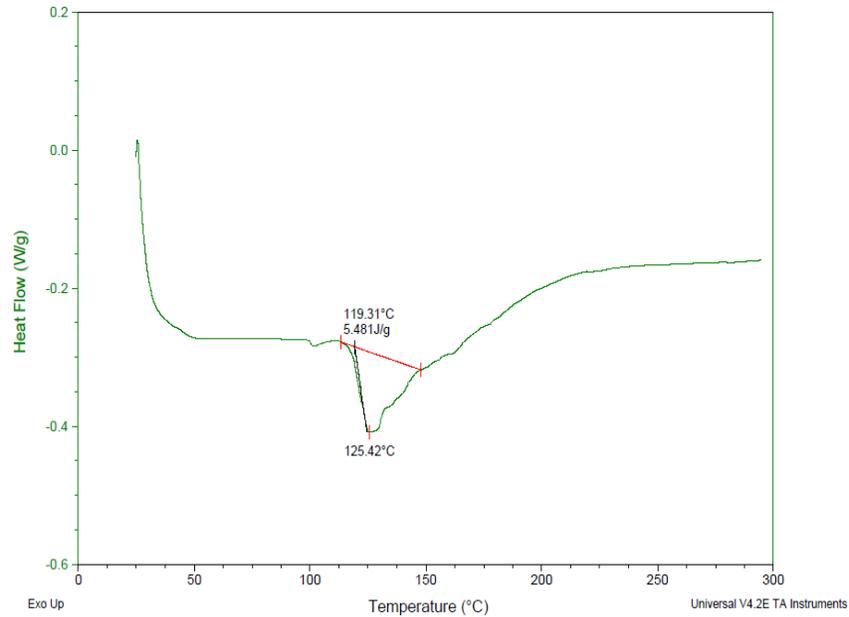


Figura 42. Termograma DSC de la resina epóxica (Muestra 5) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

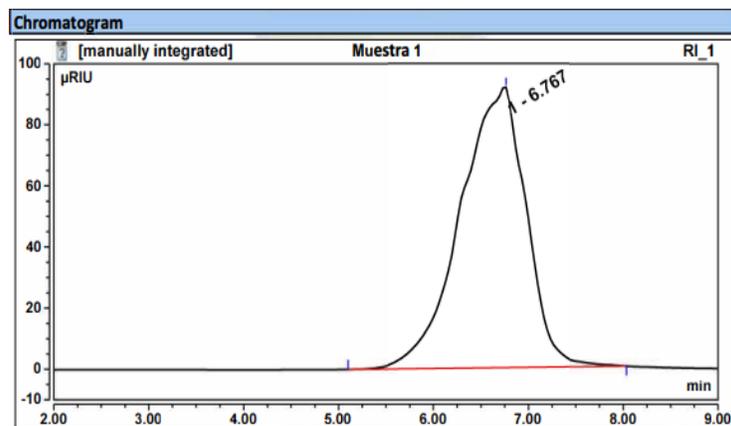


Figura 43. Cromatograma Muestra 1.

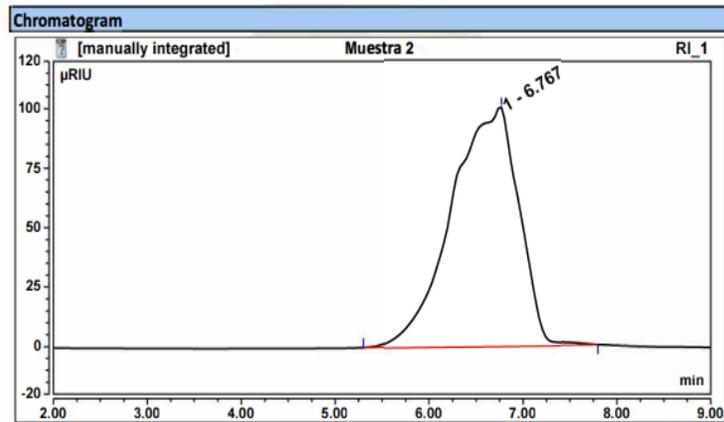


Figura 44. Cromatograma Muestra 2.

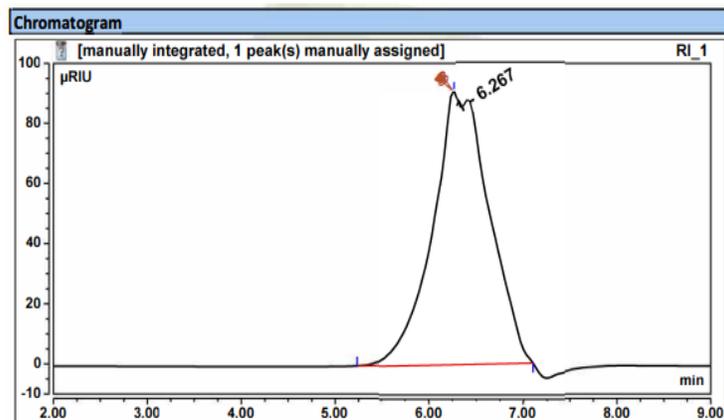


Figura 45. Cromatograma Muestra 3.

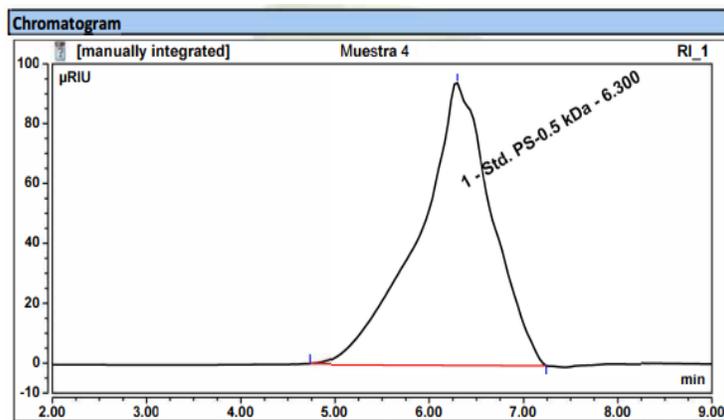


Figura 46. Cromatograma Muestra 4.

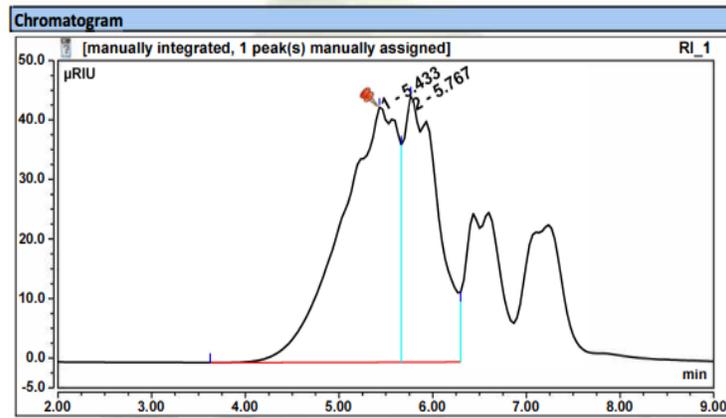


Figura 47. Cromatograma Muestra 5 (epóxica).

Dureza elástica Shore A



Figura 48. Resinas curadas sobre moldes rectangulares de teflón.

Muestra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Medida 6	Promedio	Desviación estándar
#1	88	91	95	85	79	89	88	5
#2	76	79	77	81	80	83	79	3
#3	81	77	89	84	89	87	85	5
#4	91	95	86	90	88	96	91	4
#5	61	68	65	70	71	62	66	4

Tabla 4. Resultado de dureza para las resinas curadas usando la escala Shore A.

Medidas de viscosidad

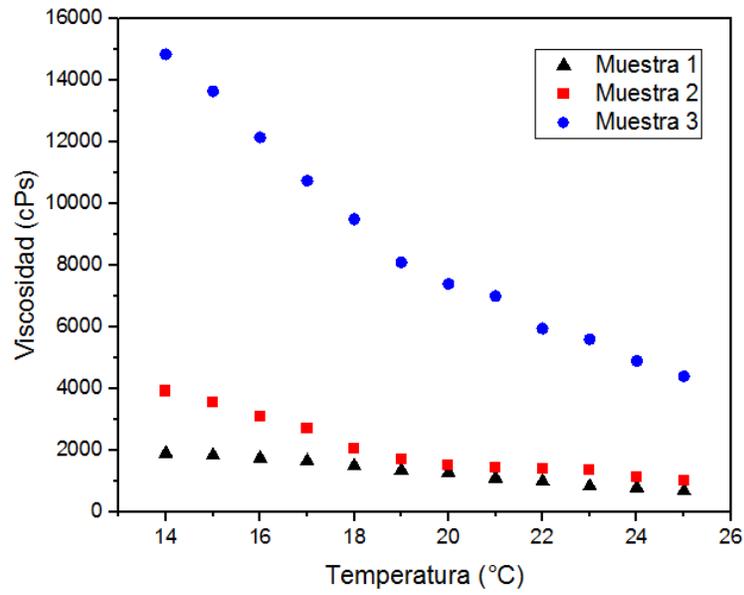


Figura 49. Viscosidad de las Muestras fenólicas 1, 2 y 3.

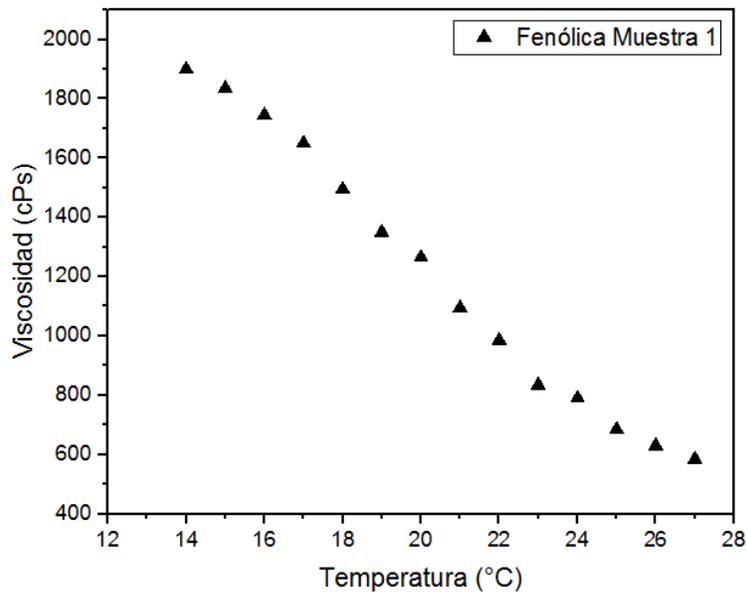


Figura 50. Viscosidad Muestra fenólica #1.

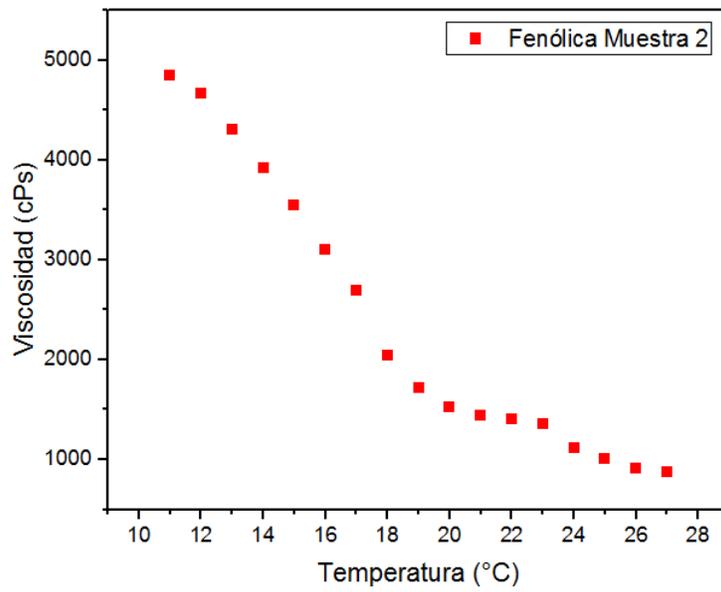


Figura 51. Viscosidad Muestra fenólica #2.

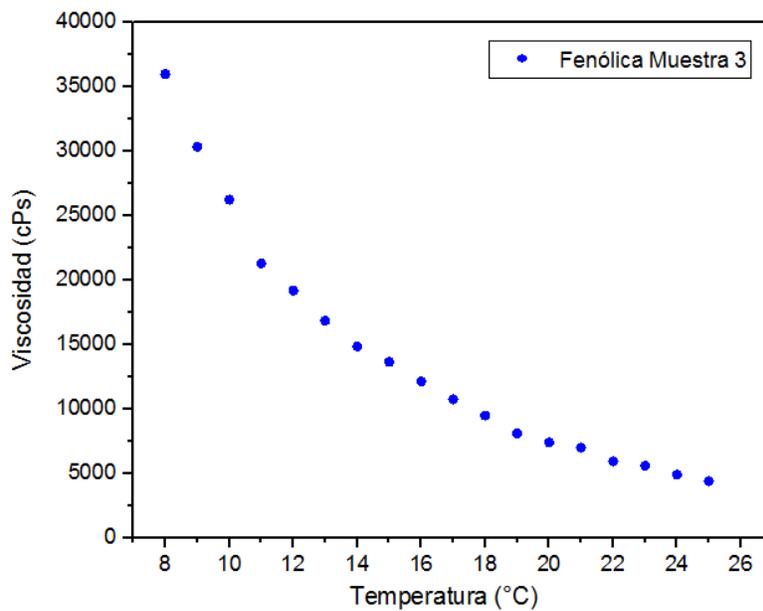


Figura 52. Viscosidad Muestra fenólica #3.

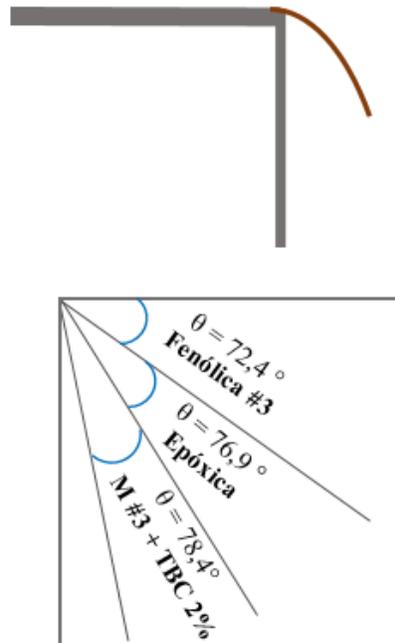


Figura 53. Resultados promedios de los ángulos de flexión del soporte de papel impregnado con resina. Los ángulos no están a escala.

Identificación	Ángulo de flexión (°)					Promedio	Desviación estándar
Formulación epóxica (Muestra #5)	80	80	82	79	73	76,9	4,53
	80	69	76	69	84		
	82	77	82	75	70		
	77	71	75	81	76		
Formulación fenólica (Muestra #3)	75	77	71	79	73	72,4	3,18
	69	71	72	69	65		
	75	71	75	72	70		
	73	72	74	69	76		
Formulación fenólica #3 + TBC 2 %	81	85	84	82	80	78,4	3,02
	74	80	81	77	77		
	79	76	77	75	78		
	76	80	77	75	75		

Tabla 5. Ángulos de flexión medidos con goniómetro.

7. Discusión

Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) fueron realizados usando un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier Thermo Nicolet 6700 con el método ATR en el rango de 4000 a 800 cm^{-1} . Los espectros se muestran en las figuras 36 (FTIR fenólica) y 37 (FTIR epóxica). La muestra #3 fue escogida como la resina fenólica más representativa para el análisis. De la figura 36, la banda en 3280 cm^{-1} fue atribuida a las vibraciones de extensión del grupo hidroxilo (O-H) de alcoholes primarios (R-CH₂-OH) y fenoles. En 2940 y 2880 cm^{-1} las extensiones asimétricas y simétricas de los enlaces C-H presentes en los grupos metileno (-CH₂-), respectivamente. La banda estrecha presentada en 1610 cm^{-1} fue asignada a las extensiones C-C de los átomos de carbono de los anillos aromáticos. Las demás señales se detallan en la tabla 6.

En el caso de la resina epóxica, el espectro de la figura 37 muestra una pequeña banda en 3460 cm^{-1} asociada a las extensiones O-H de los alcoholes primarios. Las señales más interesantes fueron aquellas presentadas en 2960 y 2870 cm^{-1} , correspondientes a las extensiones asimétricas y simétricas de los enlaces C-H de los grupos metilo, respectivamente. Estos grupos funcionales se encuentran presentes en la molécula de bisfenol A. Las señales en 1230, 1180 y 1040 cm^{-1} dan cuenta de la presencia de éteres, los cuales se generan luego de la ruptura del anillo de oxirano. La tabla 7 muestra una descripción más detallada de la correspondencia de los modos vibracionales de flexión y extensión con los grupos funcionales del prepolímero. Las anteriores señales han sido también identificadas por otros autores en estudios donde emplean resinas de tal naturaleza^{51,52}.

Tipo de enlace	Número de onda (cm^{-1})
Extensiones -OH de alcoholes y fenoles	3280
Extensiones asimétricas C-H grupos metileno (-CH ₂ -)	2940
Extensiones simétricas C-H grupos metileno (-CH ₂ -)	2880
Extensiones C-C del anillo aromático	1610
	1510
	1480

	1440
Flexiones en el plano o tijereteo δ de grupos metileno (-CH ₂ -)	1460
Flexiones fuera del plano o aleteo ω de grupos metileno (-CH ₂ -)	1380
Extensión asimétrica C-C-O de alcohol primario	1210
Flexiones C-H de aromáticos en el plano	1150
	1060
	1010
	987
Flexiones fuera del plano o torsión τ de grupos metileno (-CH ₂ -)	1120
Flexiones C-H fuera del plano (aromáticos)	885
	823

Tabla 6. Principales señales en el espectro FTIR de la resina fenólica.

Tipo de enlace	Número de onda (cm ⁻¹)
Extensiones -OH de alcoholes	3460
Extensiones C-H aromáticos	3050
Extensiones asimétricas C-H de metilos (-CH ₃)	2960
Extensiones asimétricas C-H de metilenos (-CH ₂ -)	2930
Extensiones simétricas C-H de metilos (-CH ₂ -)	2870
Extensiones C-C del anillo aromático	1610
	1580
	1510
Extensiones asimétricas de metilos (-CH ₃) y flexiones en el plano o tijereteo δ de metilenos (-CH ₂ -)	1460
Extensión simétrica de metilos (-CH ₃)	1380
Flexiones -CH de metilenos (-CH ₂ -) o aleteo ω	1360
Flexiones C-H de aromáticos en el plano	1300
Extensiones asimétricas y simétricas C-O-C de éteres	1230
	1180
	1040

Flexiones fuera del plano, torsión τ o aleteo ω de metilenos	1110
Flexiones C-H fuera del plano (aromáticos)	914
	827

Tabla 7. Principales señales en el espectro FTIR de la resina epóxica.

Los análisis DSC fueron realizados con un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments Q100. Cada muestra de resina (18 ± 2 mg) se colocó en un porta muestra de aluminio frente a la de referencia vacía en la cámara DSC. El sistema se configuró para efectuar el análisis en el rango de temperatura de 25 a 300 °C con una tasa de calentamiento de 10 °C/min. Los termogramas se muestran en las figuras 38, 39, 40 y 41 para las resinas fenólicas, y en la figura 42 para la resina epóxica. Se utilizó la convención ICTAC (o exo hacia arriba).

Para las resinas fenólicas #1, #2, #3 y #4, los picos endotérmicos a 115.11, 119.62, 107.30 y 109.53 °C, respectivamente, podrían deberse a la evaporación de solventes residuales, siendo agua usualmente. Esto concuerda puesto que los resoles son base agua y a su vez, el agua es el subproducto de la reacción de condensación del fenol y el aldehído^{49,50}.

En concreto, la evaporación de agua ocurre en los siguientes rangos de temperatura: 100 – 138, 105 – 138, 88 – 132 y 96 – 136 °C, como se aprecia en los diferentes termogramas; para cada uno de ellos se asocia un ΔH o calor de vaporización, cuyos valores son 39.30, 30.31, 129.4 y 65.76 J/g, respectivamente.

En cuanto a los fenómenos exotérmicos, es decir, al entrecruzamiento o curado de los resoles por calentamiento, se observa que el pico de temperatura ocurre a 175, 175, 158 y 168 °C, respectivamente. En el caso de la muestra #3, se observan dos picos, a 158 y 180 °C, lo que implica que el curado de este resol podría consistir de dos reacciones. En el caso de la resina epóxica, (termograma de la figura 42), solo se aprecia un fenómeno endotérmico en 125.42 °C, con un ΔH de 5.48 J/g. No presentó fenómenos exotérmicos dado que esta resina requiere de un agente de curado para generar el entrecruzamiento, por lo que era de esperarse no presenciar ningún pico. No presentó tampoco señales de evaporación de agua, ya que su naturaleza no es acuosa. Por el contrario, la señal endotérmica podría corresponder mayoritariamente a la evaporación de un solvente distinto al agua usado en su proceso de fabricación.

La cromatografía de permeación en gel fue realizada con el equipo UHPLC Ultimate 3000 marca Thermo, con un detector de índice de refracción, una columna 00H-044-K0 Phenogel TM 5 μm 10E3 Å LC Column 300 x 7,8 mm. La curva de calibración se preparó empleando estándares de poliestireno (PS) según lo detallado en la tabla 10 de la sección anexos. Se pesaron aproximadamente 2 mg de cada estándar y 15 mg de cada una de las muestras y se disolvieron en 1,5 mL de THF grado HPLC como fase móvil. Las muestras fueron agitadas en un Vortex por 5 minutos hasta solubilizar todo el polímero y posteriormente filtradas a través de un filtro con membrana PTFE de 0,45 μm antes de ser analizadas. Por medio de esta técnica se encontraron los pesos moleculares promedios de las resinas no curadas, datos que se resumen en la tabla 8. En todo caso, los pesos moleculares peso promedio (\bar{M}_w) son siempre mayores a los pesos moleculares número promedio (\bar{M}_n) (figura 54). El índice de polidispersidad indica el grado de variación o la amplitud que presenta la campana gaussiana que representa los pesos moleculares de cualquier polímero.

	Material	Peso molecular número promedio ($\bar{M}_n/g \cdot \text{mol}^{-1}$)	Peso molecular peso promedio ($\bar{M}_w/g \cdot \text{mol}^{-1}$)	Índice de polidispersidad (\bar{M}_w/\bar{M}_n)
Resinas fenólicas	Muestra #1	84	322	3.82
	Muestra #2	128	360	2.81
	Muestra #3	318	571	1.79
	Muestra #4	317	902	2.85
Resina epóxica	Pico 1	3646	4422	1.21
	Pico 2	1156	1298	1.12

Tabla 8. Pesos moleculares de las resinas fenólicas y de la resina epóxica.

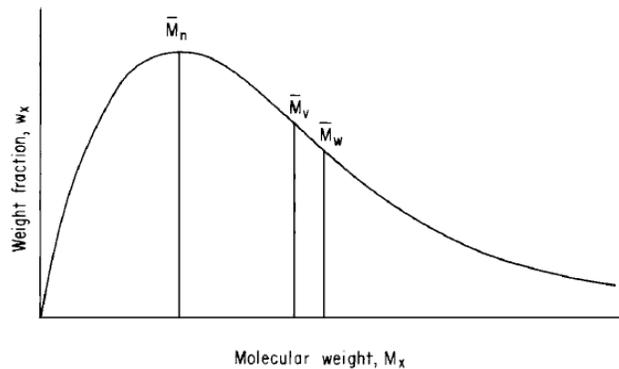


Figura 54. Distribución de los pesos moleculares en una muestra típica de polímero ⁴⁵.

La viscosidad de las resinas fue medida con un viscosímetro Brookfield DV-E Rv viscometer 1.0, usando agujas o “spindles” S03 y S06, cuyo auto rango está definido para viscosidades en los rangos de 2000 a 5000 cps y 20000 a 50000 cps, respectivamente, esto, a 20 rpm. La viscosidad es una propiedad clave a considerar, ya que puede ser un indicativo de la cantidad de agua que puede tener cada una de las resinas, así como del peso molecular de las mismas. Por ejemplo, de la tabla 8 en donde se presentan los pesos moleculares peso promedio de las resinas y de la tabla 9 en donde se presentan las viscosidades a 25 °C se encuentra una correlación directa de que las resinas con un valor mayor de viscosidad presentan un peso molecular mayor:

	Viscosidad (cP) a 25 °C	Peso molecular peso promedio (g/mol)
Fenólica #1:	224	322
Fenólica #2:	862	360
Fenólica #3:	1316	571
Fenólica #4:	3780	902

En la tabla 9 se encuentra tabulada a su vez una propiedad interesante, denominada tiempo de gel. Este es el punto en el cual se forma la primera red de moléculas, al manipular la resina se forma una especie de hilo. Su medición se suele realizar calentando silicona sintética o glicerina a una temperatura de 130 °C como lo indica la norma. La tabla presenta a su vez, algunas otras propiedades útiles de las resinas como el porcentaje de sólidos, la tolerancia al agua y el pH.

		Aspecto	Color	Sólidos (% peso)	Viscosidad (cPs) a 25 °C	Tolerancia al agua (% peso) a 25°C	pH (25 °C)	Tiempo de gel (130°C)
Resinas fenólicas	#1	Líquido viscoso	Ámbar	73	224	200	7,96	26'32''
	#2			76	862	270	8,40	24'58''
	#3			71	1316	200	8,64	7'30''
	#4			79	3780	267	8,37	8'26''
Resina epóxica	#5	Líquido viscoso	Incoloro	75	10400	-	-	-

Tabla 9. Algunas propiedades de las resinas termofijas trabajadas.

El análisis de dureza Shore fue realizado con el equipo Tire Durometer Type A ASTM 2240; el curado se realizó sobre moldes rectangulares de teflón, con un control de temperatura de 60 °C/2 horas, 80 °C/2 horas y 90 °C/2 horas. En esta prueba no se evidenciaron grandes diferencias entre los valores de las resinas de naturaleza fenólica, obteniéndose valores de dureza en la escala Shore A de 88, 79, 85 y 91. En cambio, la resina epóxica sí obtuvo el valor más bajo de todos, 66 en la misma escala de dureza. Lo que indica que es el material polimérico más elástico (o menos duro) de los analizados, bajo las condiciones de curado en las que fueron preparadas.

8. Conclusiones

- El desarrollo del presente trabajo bajo la modalidad de práctica profesional generó un aporte teórico-práctico en el campo de procesamiento de resinas termofijas en las instalaciones de Abracol S. A.
- Se evidenció que el Tributyl Citrato se incorpora adecuadamente en el resol en una concentración del 2 % respecto a su masa, reduciendo el descascarado y mejorando la flexibilidad luego del proceso de curado.
- Se encontró que las resinas fenólicas presentan una tolerancia al agua superior al 200% respecto a su masa. Esto evita el uso de solventes orgánicos durante la preparación de las formulaciones, como usualmente se hace con la resina epóxica, reduciendo costos y emisiones de COVs al ambiente.
- Los ángulos de flexión del sistema fenólico con TBC mostraron una mejora respecto al sistema epóxico, evidenciando el aumento en la flexibilidad del abrasivo recubierto.

9. Perspectivas

Las técnicas de caracterización y los ensayos de aplicación permitieron aportar información cuantitativa y cualitativa principalmente del agente aglomerante en papeles de lija. En el corto plazo, Abracol S. A. podrá implementar y poner en marcha la adaptación de las formulaciones en los procesos industriales en donde se emplean toneladas de materias primas. De igual manera, es posible realizar ajustes y modificaciones con mezclas de plastificantes clasificados como verdes para reducir las emisiones de contaminantes al medio ambiente.

Referencias

- [1] Björkner B., Frick. M., Pontén A., & Zimerson E. (2011). Plastic Materials. En Johansen, J., Frosch, P., & Lepoittevin, JP. (Eds.), *Contact Dermatitis* (pp. 695-728). Springer.
- [2] Kalpakjian, S., & Schmid, S. R. (2008). Polímeros: estructura, propiedades generales y aplicaciones. En Cruz, L. M. (Ed.), *Manufactura, ingeniería y tecnología* (pp. 191-218). Pearson Educación.
- [3] Mallick, P. K. (2010). Thermoplastics and thermoplastic-matrix composites for lightweight automotive structures. En Mallick, P. K. (Ed.), *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles* (pp. 174-207). Woodhead Publishing.
- [4] Kandola, B. K., & Horrocks, A. R. (2001). Composites. En Horrocks, A. R., & Price, D. (Eds.), *Fire Retardant Materials* (pp. 182-203). Woodhead Publishing.
- [5] Brostow, W., Goodman, S. H., & Wahrmund, J. (2014). Epoxies. En Dodiuk, H., Goodman, S. H. (Eds.), *Handbook of Thermoset Plastics* (pp. 191-252). William Andrew Publishing.
- [6] Dixit, D., Pal, R., & Stabenau, M. (2016). Lightweight composite materials processing. En Bhatnagar, A. (Ed.), *Lightweight Ballistic Composites* (pp. 157-216). Woodhead Publishing.
- [7] Hara, O. (1990). Curing Agents for Epoxy Resin. *ThreeBond Technical News*, (32). <https://bit.ly/3JX7nmX>
- [8] Villalobos M., C., & Herrera, A. M. (2019). Polímeros adhesivos y formación de uniones a través de reacciones de polimerización y fuerzas intermoleculares. *Educación Química*, 30(2), 2-13. <https://doi.org/hnxz>
- [9] Pilato, L. (2013). Phenolic resins: 100 Years and still going strong. *Reactive and Functional Polymers*, 73(2), 270–277. <https://doi.org/f4n6nz>
- [10] Saunders, K. J. (1973). Phenol-formaldehyde polymers. En Saunders, K. J. (Ed.), *Organic Polymer Chemistry* (pp. 272-300). Springer.
- [11] Kiskan, B., & Yagci, Y. (2019). The Journey of Phenolics from the First Spark to Advanced Materials. *Israel Journal of Chemistry*, 59, 1-14. <https://doi.org/hnzq>
- [12] Akrochem Corporation (s.f.). Reinforcing phenolic resins. <https://bit.ly/3Dspa2A>
- [13] Ibeh, C. C. (1998). Phenol-Formaldehyde Resins. En Goodman, S. H. (Ed.), *Handbook of Thermoset Plastics* (pp. 23-71). William Andrew Publishing.
- [14] Godwin, A. D. (2011). Plasticizers. En Kutz, M. (Ed.), *Applied Plastics Engineering Handbook. Processing and Materials*, (pp. 487-501). William Andrew Publishing.

- [15] Lowell Center for Sustainable Production (2011). Phthalates and their alternatives: Health and environmental concerns. <https://bit.ly/3jaqoGF>
- [16] Choi, Y.-M., Lee, B.-H., Park, J.-W., Kim, H.-J., Eom, Y. G., Jang, S.-W., & Lee, Y.-K. (2013). Adhesion properties of eco-friendly PVAc emulsion adhesive using nonphthalate plasticizer. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27(5-6), 536–550. <https://doi.org/hnxh>
- [17] Tarasov, A. E., Malkov, G. V., Bubnova, M. L., Estrin, Y. I., & Badamshina, E. R. (2015). Influence of Curing Conditions and Dibutyl Phthalate Concentration on the Properties of Cured Epoxy Resin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88(12) 2015-2020. <https://doi.org/f8dnmz>
- [18] Biron, M. (2016). Thermoplastic Material Selection: Some Ways of Thinking for a Systematic Approach. En Biron M. (Ed.), *Material Selection for Thermoplastic Parts* (pp. 1-38). William Andrew Publishing.
- [19] Biron, M. (2016). Thermoplastics: Economic Overview. En Biron M. (Ed.), *Material Selection for Thermoplastic Parts* (pp. 77-111). William Andrew Publishing.
- [20] Abrasivos de Colombia S. A. [Abracol S.A]. (s.f.). <https://bit.ly/3NE5rBG>
- [21] Federation of European Producers of Abrasives [FEPA]. (s.f.). *Safety Documents*. <https://bit.ly/3Byermx>
- [22] American National Standards Institute [ANSI]. (s.f.). *Particle Testing Standards for Other Applications. Abrasives*. <https://bit.ly/3GPB7Q7>
- [23] Wings Abrasives (s.f.). *About Abrasives*. <https://bit.ly/3JRlhXr>
- [24] Humboldt Universität Zu Berlin. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I. Institut Für Physik (s.f.). Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry. <https://bit.ly/3iU5uLK>
- [25] Oteo, G., Knappe, S. (2017). Estudio del curado de materiales compuestos con DEA y DSC en la industria de la automoción. *AEMAC*, 3(3), 17-20. <https://bit.ly/3NFIMpW>
- [26] Mettler Toledo (s.f.). Introducción a la técnica DSC. <https://bit.ly/3JWaz1H>
- [27] EAG Laboratories (2021). Characterization of Polymers using Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Eurofins*. <https://bit.ly/3v3wu15>
- [28] Agilent Technologies (2010). Guía rápida para la selección de columnas y patrones para cromatografía de permeación en gel (GPC) y cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). <https://bit.ly/3NECUfi>
- [29] Todo en polímeros (2019). La dureza en los plásticos. <https://bit.ly/3wTaybw>
- [30] De máquinas y herramientas (2015). Introducción al durómetro. <https://bit.ly/3qPPIGa>

- [31] Hardness Measuring Tester Shore Type A/O/D (s.f.). <http://ebay.to/3qUg1eh>
- [32] Micom Inc. ASTM D2240 (s.f.). Uses and factors to be considered. <https://bit.ly/379fDSc>
- [33] Huang, J., Fu, S., & Gan, L. (2019). Lignin-Modified Thermosetting Materials. En Huang, J., Fu, S., & Gan, L. (Eds.), *Lignin Chemistry and Applications*, (pp. 163-180). Chemical Industry Press.
- [34] Xu, Y., Guo, L., Zhang, H., Zhai, H., & Ren, H. (2019). Research status, industrial application demand and prospects of phenolic resin. *RSC Advances*, 9(50), 28924–28935. <https://doi.org/hnxr>
- [35] Gardziella, A., Pilato, L. A., & Knop, A. (2020). *Phenolic Resins. Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology* (2^a ed.). Springer.
- [36] Brydson, J. A. (1999). Phenolic Resins. En Brydson, J. A. (Ed.), *Plastics Materials* (pp. 635-667). Butterworth-Heinemann Publishing.
- [37] De Resende, T. M., & da Costa, M. M. (2020). Biopolymers of sugarcane. En Santos, F., Rabelo, S., De Matos, M., & Eichler, P. (Eds.), *Sugarcane Biorefinery, Technology and Perspectives*, (pp. 229–254). Academic Press.
- [38] Kuzak, S. G., Hiltz, J. A., & Waitkus, P. A. (1998). Impact performance of phenolic composites following thermal exposure. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(2), 349–361. <https://doi.org/cnh788>
- [39] Tita, S. P. S., Paiva, J. M. F. de, & Frollini, E. (2002). Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. *Polímeros*, 12(4), 228–239. <https://doi.org/ddq94t>
- [40] Bao, M. Z., Yu, H. W., Bao, B. F., & Cao, Y. (2014). Study on Diallyl Phthalate Modified Phenol-Formaldehyde Resin. *Applied Mechanics and Materials*, 467, 185–191. <https://doi.org/hnxk>
- [41] Najafi, V., & Abdollahi, H. (2020). Internally Plasticized PVC by Four Different Green Plasticizer Compounds. *European Polymer Journal*, 128, 109620. <https://doi.org/hnx8>
- [42] Mustapa, I. R., Shanks, R. A., Kong, I., & Daud, N. (2018). Morphological structure and thermomechanical properties of hemp fibre reinforced poly(lactic acid) Nanocomposites plasticized with tributyl citrate. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 3211–3218. <https://doi.org/hnx9>
- [43] Pang, C., Shanks, R. A., & Daver, F. (2015). Characterization of kenaf fiber composites prepared with tributyl citrate plasticized cellulose acetate. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 70, 52–58. <https://doi.org/f6zhdr>
- [44] Patel, J. P., Zhao, C. X., Deshmukh, S., Zou, G. X., Wamuo, O., Hsu, S. L., Schoch, A. B., Carleen, S. A., & Matsumoto, D. (2016). An analysis of the role of reactive plasticizers in the crosslinking reactions of a rigid resin. *Polymer*, 107, 12–18. <https://doi.org/f9gt36>

- [45] Odian, G. (2004). Introduction. En Odian, G. (Ed.), *Principles of polymerization*, (pp. 1-39). Wiley.
- [46] Wypych G. (2017). *Handbook of PLASTICIZERS, 3rd Edition*. ChemTec Publishing.
- [47] Wypych A. (2017). *Databook of PLASTICIZERS (2nd Edition)*. ChemTec Publishing.
- [48] VSM Abrasives. *Quick guide: grain grading* (s.f.). <https://bit.ly/3DDwxEG>
- [49] Shaghghi, S., Beheshty, M. H., & Rahimi, H. (2011). Preparation and Rheological Characterization of Phenolic/Glass Prepregs. *Iranian Polymer Journal*. 20(12), 969-977.
- [50] Khalaf, M. N., Hanoosh, W. S., & Hadad, A. I. (2012). Thermal, flexural, and impact strength studies on phenolic novolac resin/acrylonitrile–butadine rubber blends. *Composite Interfaces*. 19(7) 453–460. <https://doi.org/hn8f>
- [51] González, M. G., Cabanelas, J. C., & Baselga, J. (2012). Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. IntechOpen. <https://doi.org/gk8mgn>
- [52] Pelin, G., Pelin, CE., Ștefan, A., Dincă I., Ficai, A., Andronescu, E., & Trușcă R. (2016). Influence of nanometric silicon carbide on phenolic resin composites properties. *Bulletin of Materials Science*. 39, 769–775. <https://doi.org/f8tn8v>

Anexos

Número	Estándar	\bar{M}_w
1	PS-66 kDa	66000
2	PS-43 kDa	43000
3	PS-34 kDa	34000
4	PS-17 kDa	17600
5	PS-10 kDa	10900
6	PS-6 kDa	6930
7	PS-2 kDa	2610
8	PS-1 kDa	982
9	PS-0,5 kDa	472

Tabla 10. Estándares de poliestireno (PS) empleados para la curva de calibración en GPC.

GPC	
Temperatura de la columna	40,0 ± 0,1 °C
Tiempo total de elución	9 minutos
Fase móvil	THF grado HPLC
Velocidad de flujo	1,5 mL/min
Volumen de inyección	50 µL
Temperatura del detector	40,0 ± 0,1 °C
Especificaciones	Equipo: UHPLC Ultimate 3000 marca Thermo. Detector: índice de Refracción Columna: 00H-044-K0 Phenogel™ 5 µm 10E3 Å LC Columna 300 x 7,8 mm

Tabla 11. Condiciones de análisis y especificaciones del equipo GPC para el análisis de distribución de peso molecular.

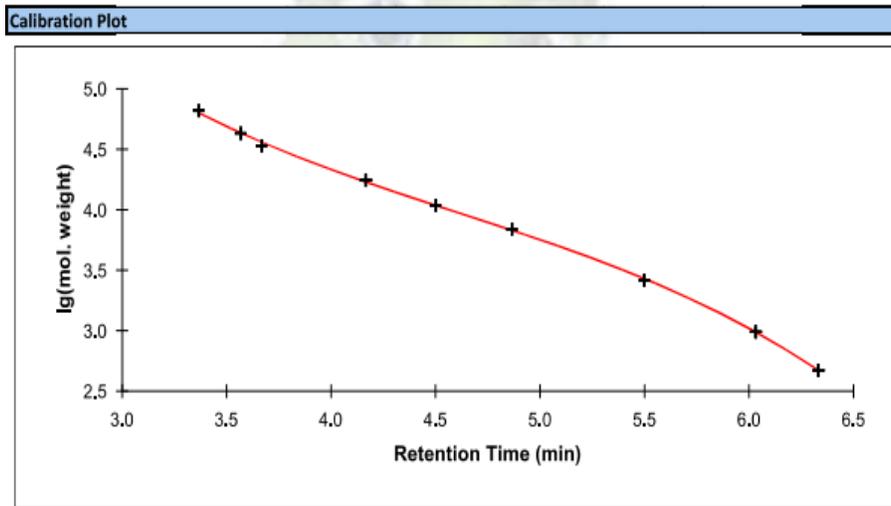


Figura 55. Curva de calibración GPC con estándares de PS.

		Tipo de medición: Viscosidad	
Fecha: 21 enero 2022		Muestra: Resina fenólica Muestra # 1	
Usuario: Edwin Álvarez		Equipo: Brookfield DV-E Rv viscometer 1.0	
Condiciones de operación:		rpm: 20 spindle: S03	
Viscosidad (cP)	Torque (%)	Temperatura (°C)	
1900	38,0	14	
1835	36,7	15	
1745	34,9	16	
1650	33,0	17	
1495	29,9	18	
1350	27,0	19	
1265	25,3	20	
1095	21,9	21	
985	19,7	22	
835	16,7	23	
790	15,8	24	
685	13,7	25	
630	12,6	26	
585	11,7	27	

Tabla 12. Datos de viscosidad obtenidos para la resina fenólica #1.

	Tipo de medición: Viscosidad	
Fecha: 21 enero 2022	Muestra: Resina fenólica Muestra # 2	
Usuario: Edwin Álvarez	Equipo: Brookfield DV-E Rv viscometer 1.0	
Condiciones de operación:	rpm: 20 spindle: S03	
Viscosidad (cP)	Torque (%)	Temperatura (°C)
4840	96,8	11
4660	92,6	12
4305	86,0	13
3920	78,5	14
3550	70,8	15
3100	61,9	16
2695	53,9	17
2045	41,0	18
1715	34,3	19
1525	30,5	20
1440	28,8	21
1400	28,0	22
1350	26,5	23
1115	22,3	24
1005	20,1	25
915	18,4	26
870	17,4	27

Tabla 13. Datos de viscosidad obtenidos para la resina fenólica #2.

	Tipo de medición: Viscosidad	
Fecha: 21 febrero 2022	Muestra: Resina fenólica Muestra # 3	
Usuario: Edwin Álvarez	Equipo: Brookfield DV-E Rv viscometer 1.0	
Condiciones de operación:	rpm: 20 spindle: S06	
Viscosidad (cP)	Torque (%)	Temperatura (°C)
33750	67,5	7
36000	72,0	8
30350	60,7	9
26250	52,5	10
21300	42,6	11
19200	38,4	12
16850	33,7	13
14850	29,7	14
13650	27,3	15
12150	24,3	16
10750	21,5	17
9500	19,0	18
8100	16,2	19

7400	14,8	20
7000	14,0	21
5950	11,9	22
5600	11,2	23
4900	9,8	24
4400	8,8	25

Tabla 14. Datos de viscosidad obtenidos para la resina fenólica #3.

Prueba	Masa papel (g)	Masa papel + recubrimiento (g)	Masa recub. (g)	Masa papel + recub. (curado) (g)	Masa volátiles (g)
Form. M#3 1	3,654	5,248	1,594	4,618	0,63
Form. M#3 2	3,627	5,182	1,555	4,808	0,374
Form. M#3 3	3,686	5,202	1,516	4,636	0,566
Form. M#3 4	3,663	5,140	1,477	4,593	0,547
Form. M#3 5	3,653	5,017	1,364	4,737	0,280
Form. M#3 6	3,670	4,964	1,294	4,523	0,441
Form. M#3 7	3,702	5,066	1,364	4,589	0,477
Form. M#3 8	3,652	5,136	1,484	4,689	0,447
Form. M#3 9	3,672	5,370	1,698	4,799	0,571
Form. M#3 10	3,667	5,255	1,588	4,725	0,53
Form. M#3 11	3,656	5,348	1,692	4,803	0,545
Form. M#3 12	3,684	5,253	1,569	4,725	0,528
Form. M#3 13	3,662	5,433	1,771	4,873	0,56
Form. M#3 14	3,650	5,285	1,635	4,704	0,581
Form. M#3 15	3,661	5,242	1,581	4,715	0,527
Form. M#3 16	3,644	5,122	1,478	4,632	0,49
Form. M#3 17	3,640	5,331	1,691	4,777	0,554
Form. M#3 18	3,636	5,308	1,672	4,78	0,528
Form. M#3 19	3,640	5,167	1,527	4,665	0,502
Form. M#3 20	3,645	5,189	1,544	4,686	0,503
Promedio	3,66	5,18	1,52	4,68	0,50

Tabla 15. Registro de masas antes y después del curado para la formulación de la resina fenólica #3.

Prueba	Masa papel (g)	Masa papel + recubrimiento (g)	Masa recub. (g)	Masa papel + recub. (curado) (g)	Masa volátiles (g)
Form. M#3 + TBC 2% 1	3,700	5,516	1,816	4,826	0,69
Form. M#3 + TBC 2% 2	3,660	5,465	1,805	4,963	0,502
Form. M#3 + TBC 2% 3	3,676	5,164	1,488	4,593	0,571
Form. M#3 + TBC 2% 4	3,632	5,105	1,473	4,548	0,557
Form. M#3 + TBC 2% 5	3,633	5,394	1,761	4,47	0,924
Form. M#3 + TBC 2% 6	3,656	5,267	1,611	4,711	0,556
Form. M#3 + TBC 2% 7	3,623	5,024	1,401	4,575	0,449
Form. M#3 + TBC 2% 8	3,694	5,222	1,528	4,713	0,509
Form. M#3 + TBC 2% 9	3,66	4,730	1,070	4,338	0,392
Form. M#3 + TBC 2% 10	3,31	4,385	1,075	3,992	0,393

Form. M#3 + TBC 2% 11	3,563	4,968	1,405	4,487	0,481
Form. M#3 + TBC 2% 12	3,586	5,001	1,415	4,513	0,488
Form. M#3 + TBC 2% 13	3,590	4,710	1,120	4,326	0,384
Form. M#3 + TBC 2% 14	3,654	4,813	1,159	4,418	0,395
Form. M#3 + TBC 2% 15	3,719	4,994	1,275	4,576	0,418
Form. M#3 + TBC 2% 16	3,645	4,910	1,265	4,497	0,413
Form. M#3 + TBC 2% 17	3,619	5,056	1,437	4,612	0,444
Form. M#3 + TBC 2% 18	3,595	5,095	1,500	4,628	0,467
Form. M#3 + TBC 2% 19	3,647	5,209	1,562	4,739	0,47
Form. M#3 + TBC 2% 20	3,634	5,006	1,372	4,589	0,417
Promedio	3,63	5,02	1,40	4,53	0,49

Tabla 16. Registro de masas antes y después del curado para la formulación de la resina fenólica #3 con 2% de TBC.

Prueba	Masa papel (g)	Masa papel + recubrimiento (g)	Masa recub. (g)	Masa papel + recub. (curado) (g)	Masa volátiles (g)
Form. Epóxica 1	3,652	4,769	1,117	4,253	0,516
Form. Epóxica 2	3,669	4,901	1,232	4,602	0,299
Form. Epóxica 3	3,650	5,000	1,350	4,436	0,65
Form. Epóxica 4	3,674	5,154	1,48	4,504	0,504
Form. Epóxica 5	3,613	4,881	1,268	4,377	0,407
Form. Epóxica 6	3,646	4,808	1,162	4,401	0,372
Form. Epóxica 7	3,664	4,710	1,046	4,338	0,418
Form. Epóxica 8	3,632	4,788	1,156	4,370	0,431
Form. Epóxica 9	3,594	4,775	1,181	4,344	0,447
Form. Epóxica 10	3,57	4,803	1,233	4,356	0,474
Form. Epóxica 11	3,609	4,968	1,359	4,494	0,389
Form. Epóxica 12	3,655	4,709	1,054	4,320	0,427
Form. Epóxica 13	3,640	4,797	1,157	4,370	0,356
Form. Epóxica 14	3,591	4,612	1,021	4,256	0,448
Form. Epóxica 15	3,639	4,81	1,171	4,362	0,408
Form. Epóxica 16	3,611	4,623	1,012	4,215	0,45
Form. Epóxica 17	3,554	4,672	1,118	4,222	0,465
Form. Epóxica 18	3,644	4,776	1,132	4,311	0,472
Form. Epóxica 19	3,650	4,809	1,159	4,337	0,466
Form. Epóxica 20	3,632	4,752	1,12	4,286	0,516
Promedio	3,63	4,81	1,18	4,36	0,45

Tabla 17. Registro de masas antes y después del curado para la formulación de la resina epóxica.