

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERS INDUSTRIALS DE BARCELONA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

**ESTUDIO DEL CURADO DE MATERIALES COMPUESTOS
POR UN SISTEMA EPOXI Y PARTÍCULAS ELASTOMÉRICAS**

Memoria presentada por JOSÉ MARÍA
MORANCHO LLENA para optar al Grado de
Doctor en Ciencias Químicas.

Barcelona, noviembre de 1996.

A mis padres

A mi hermano

El presente trabajo ha sido realizado en el Laboratori de Termodinàmica i Físico-química de la E.T.S.E.I. de Barcelona de la Universitat Politècnica de Catalunya, bajo la dirección del Dr. Josep Maria Salla Tarragó, a quien expreso mi más sincero agradecimiento por el apoyo prestado y por todos aquellos consejos que han facilitado la realización de esta tesis.

Asimismo agradezco al resto de mis compañeros del Laboratori de Termodinàmica i Físico-química su apoyo y en ocasiones su ayuda en la realización de esta tesis.

También quiero expresar mi agradecimiento a José María Manero, del Servicio de Microscopía Electrónica de la E.T.S.E.I.B., por su colaboración en la realización de microfotografías de muestras, mediante la técnica de la microscopía de transmisión electrónica.

Igualmente a Maria Lluïsa MasPOCH y a la empresa Quimidroga S.A. por suministrarme los productos elastoméricos utilizados en este trabajo.

También a la CICYT, por la financiación recibida en los proyectos MAT89-0372-CO2-02 y MAT93-0343-CO2-02, en el marco de los cuales ha sido realizada esta tesis.

Finalmente expreso mi agradecimiento a todos mis familiares y amigos por el apoyo e interés que me han prestado.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. TERMOESTABLES. RESINAS EPOXI	7
2.1. INTRODUCCIÓN	7
2.2. TERMOESTABLES	7
2.3. RESINAS EPOXI	10
2.3.1. Base epoxi	11
2.3.1.1. Base epoxi con diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)	11
2.3.1.2. Base epoxi de bisfenol F	12
2.3.1.3. Bases epoxi novolacas	14
2.3.1.4. Bases epoxi a partir de compuestos nitrogenados	15
2.3.1.5. Bases epoxi cicloalifáticas	15
2.3.2. Endurecedores	15
2.3.2.1. Endurecedores amínicos	16
2.3.2.2. Anhídridos	17
2.3.2.3. Polifenoles	18
2.3.2.4. Endurecedores que actúan sobre los grupos hidroxilo	18
2.3.2.5. Endurecedores catalíticos	18
2.3.3. Aditivos	19
2.4. REACCIONES EN LAS RESINAS EPOXI	19
2.4.1. Reacciones de la base epoxi con los endurecedores amínicos	20
2.4.2. Reacciones de la base epoxi con los anhídridos	21
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS	23
3.1. INTRODUCCIÓN	23
3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	23
3.2.1. Partes del equipo	23

3.2.2. Principio de funcionamiento	24
3.2.3. Calibrado del aparato	25
3.3. ANÁLISIS TERMOMECAÁNICO (TMA)	25
3.3.1. Partes del equipo	26
3.3.2. Calibrado del aparato	26
3.4. TERMOGRAVIMETRÍA (TG)	28
3.4.1. Partes del equipo	28
3.4.2. Calibrado del aparato	28
3.5. ANÁLISIS TÉRMICO-DINÁMICO-MECAÁNICO (DMTA)	29
3.5.1. Partes del equipo	29
3.5.2. Principio de funcionamiento	30
3.5.3. Calibración del aparato	31
3.6. MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA (TEM)	32
4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS	35
4.1. INTRODUCCIÓN	35
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA BASE EPOXI	35
4.3. CARACTERIZACIÓN DEL ENDURECEDOR	38
4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELASTÓMEROS	39
5. INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN DE CTBN31 Y VTBN EN EL CURADO	43
5.1. INTRODUCCIÓN	43
5.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	43
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.3.1. Temperatura de transición vítrea (T_g)	44
5.3.2. Grado de conversión	48
5.3.3. Envejecimiento físico	51
5.3.4. Temperatura de transición vítrea máxima	53
6. CINÉTICA DEL CURADO	55
6.1. INTRODUCCIÓN	55
6.1.1. Análisis cinético del curado	56
6.1.2. Métodos isotérmicos	57

6.1.2.1. Obtención de α y $d\alpha/dt$ en función del tiempo	57
6.1.2.2. Ajuste $\ln t = A + E/RT$ con α constante	59
6.1.2.3. Método de los factores de desplazamiento	60
6.1.2.4. Ajuste $\ln(d\alpha/dt) = \ln[k_0 \cdot f(\alpha)] - E/RT$ con α constante	61
6.1.3. Métodos dinámicos	61
6.1.3.1. Análisis a partir de un solo barrido dinámico	63
6.1.3.2. Análisis $\ln[\phi(d\alpha/dT)] = \ln[k_0 \cdot f(\alpha)] - E/RT$ con α constante	64
6.1.3.3. Método de Ozawa	64
6.1.3.4. Método de Kissinger	66
6.2. ECUACIÓN DE DIBENEDETTO	67
6.3. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE LOS FACTORES DE DESPLAZAMIENTO PARA HALLAR LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	72
6.4. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE OZAWA EN EL PICO EXOTÉRMICO	76
6.5. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE KISSINGER	81
6.6. APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS ISOCONVERSIONALES	86
6.6.1. Ajuste $\ln t = A + E/RT$ con α constante	86
6.6.2. Aplicación del ajuste $\ln[\phi(d\alpha/dT)] = \ln[k_0 \cdot f(\alpha)] - E/RT$ con α constante	89
6.6.3. Aplicación del método de Ozawa para diferentes grados de conversión	91
6.7. COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS CINÉTICOS UTILIZADOS	93
6.8. DIAGRAMAS TTT	96
6.8.1. Gelificación	98
6.8.2. Obtención diagramas TTT	100
7. COMPARACIÓN DEL EFECTO DE LOS ADITIVOS SOBRE EL CURADO	105

7.1. INTRODUCCIÓN	105
7.2. TIEMPO DE VITRIFICACIÓN	105
7.3. GRADO DE CONVERSIÓN EN LA VITRIFICACIÓN	111
8. INFLUENCIA LARGOS TIEMPOS DE CURADO	119
8.1. INTRODUCCIÓN	119
8.1.1. Parte teórica	119
8.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	128
8.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA RELAJACIÓN	128
8.3.1. Resina epoxi	128
8.3.2. Resina epoxi con un 11,1% de CTBN31	136
8.4. INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN DE CTBN31 EN LA RELAJACIÓN	139
9. PROBLEMÁTICA DE LAS DOS FASES	145
9.1. INTRODUCCIÓN	145
9.2. SOLUBILIZACIÓN DEL PLASTIFICANTE POR EL ELASTÓMERO	147
9.3. EFECTO DE LOS ELASTÓMEROS SOBRE LA BASE EPOXI	150
9.4. ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE FASES MEDIANTE DSC Y DMTA	156
9.5. ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE FASES MEDIANTE TEM	160
9.6. DEGRADACIÓN TÉRMICA	166
RESUMEN Y CONCLUSIONES	169
BIBLIOGRAFÍA	175

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las resinas epoxi son unos materiales poliméricos ampliamente utilizados como adhesivos y como matrices poliméricas para materiales compuestos con fibra de vidrio, de carbón o de poliamida. Entre sus aplicaciones se pueden enumerar la industria aeroespacial, la aviación, las armas guiadas, la construcción, los barcos y otros vehículos (Kinloch et al., 1983), piezas de moldeo, recubrimiento, envasado y encapsulación de dispositivos semiconductores (Ho et al., 1993).

Estas resinas son el producto de la reacción entre una base epoxi (las moléculas de que está compuesta tienen en sus extremos grupos epoxi) y un endurecedor (un anhídrido o una sustancia amínica) (Tanaka et al., 1988). Como resultado de este proceso reactivo, que suele denominarse curado, el tamaño de las moléculas que se van formando va creciendo llegándose al final a un material rígido. Durante todo este proceso ocurren una serie de fenómenos cuya aparición depende de las condiciones a las que se encuentre sometido el material. Estos fenómenos pueden ser por ejemplo la gelificación, la vitrificación y los envejecimientos físico y químico que serán estudiados en capítulos posteriores.

El material resultante tiene buenas propiedades, como un alto módulo de elasticidad, baja fluencia y buen comportamiento a altas temperaturas. Sin embargo, es bastante frágil y muy sensible al crecimiento de grietas. Para solventar estos problemas se han propuesto diferentes alternativas. Una de las que más éxito ha tenido es la introducción de un elastómero líquido (copolímero de butadieno y acrilonitrilo), en la resina epoxi no curada controlando después las reacciones de polimerización para inducir separación de fases. La resina epoxi modificada presentará entonces dos fases, una de ellas será la epoxi, que será la mayoritaria y actuará de matriz y la otra estará compuesta por pequeñas partículas elastoméricas dispersadas, unidas a la matriz. La tenacidad del sistema resultante será mayor que la de la resina epoxi no modificada y como la cantidad de elastómero añadida suele ser pequeña, habrá sólo una pequeña reducción del valor de otras propiedades, como el módulo y la temperatura de termodistorsión (Kinloch et al., 1983; Maazouz et al., 1992; Romano et al., 1994).

Otros elastómeros que se pueden hacer servir para aumentar la tenacidad de las resinas epoxi son los terpolímeros de N-fenilmaleinimida, N-ciclohexilmaleinimida y estireno, merced a la formación en el sistema de dos fases (Iijima et al., 1993). Un copolímero de metacrilato, butadieno y estireno ha sido añadido en las resinas epoxi para aumentar su tenacidad por

Cardewell y Yee (1993).

Ho y Wang (1993) introducen monómeros acrílicos (2-etil hexil acrilato) en la resina epoxi que polimerizan al mismo tiempo que ella, formando una dispersión de partículas elastoméricas, cuyo tamaño es fácil de controlar. El sistema resultante, tiene el módulo de flexión y el coeficiente de dilatación menores que los de la resina pura, manteniendo la misma T_g . La fragilidad también disminuye.

La inclusión de un látex constituido por poliacrilato de butilo en su parte interior y por polimetacrilato de metilo en su parte exterior y que también tiene en su superficie grupos carboxílicos hace aumentar la tenacidad de las resinas epoxi, sin hacer variar demasiado la T_g y el módulo de Young de éstas. Estas partículas son prefabricadas (Maazouz et al., 1993a). También se ha utilizado como agente reforzante de resina epoxi, microfibrillas de polímero de cristal líquido (Levita et al., 1991).

También se pueden introducir en la resina epoxi otras partículas como microesferas de vidrio, sílice o alúmina (Broutman et al., 1971; Lange et al., 1971; Moloney et al., 1983; Young, 1986; Maazouz et al., 1993b) para aumentar la resistencia a la fractura.

La inclusión del flexibilizante se realiza antes de que el prepolímero o la resina empiece a reticular. Su inclusión modifica las transformaciones químicas y los procesos físicos que se producen al solidificar la resina.

En este trabajo se han modificado las resinas epoxi con diferentes copolímeros de butadieno y acrilonitrilo, que sólo se diferencian entre sí en los grupos terminales que poseen (ácido carboxílico, vinilo y amina). Estos materiales elastoméricos también se han utilizado para disminuir la fragilidad de resinas de poliéster insaturado. Adicionándolos a estas resinas también se forma un material compuesto por dos fases (Maspoeh, 1992).

La predicción de las características de funcionamiento y vida útil de las resinas epoxi modificadas con elastómeros es extremadamente difícil y se han realizado una gran variedad de estudios para determinar la mecánica y los mecanismos de la deformación y de la fractura de estos materiales (Scott et al., 1975; Bascom et al., 1980; Kinloch et al., 1981; Bitner et

al., 1981).

Numerosos factores influyen en la resistencia a la fractura de las resinas epoxi modificadas por elastómeros, como la concentración de modificador, el tipo y la concentración de endurecedor, la temperatura de curado, la concentración de bisfenol A y el parámetro de solubilidad, el grupo terminal y el peso molecular inicial del modificador (Bucknall et al., 1978; Kim et al., 1991). También influye el tamaño de las partículas elastoméricas (Sultan et al., 1973). Chan et al. (1984) indican que la fracción de volumen y la distribución del tamaño de partícula de la fase elastomérica influyen en el aumento de la tenacidad de las resinas epoxi.

Huang et al. (1992) citan algunos mecanismos de refuerzo que se pueden producir en las resinas epoxi modificadas por elastómeros debido a la introducción de éstos. Uno de ellos es la cedencia por cizalladura de la matriz epoxi. Otro es la cavitación interna o desunión de las partículas elastoméricas que dificulta el crecimiento de las grietas en la matriz epoxi. También citan la unión de las superficies de las grietas por las partículas elastoméricas, aunque comentan que no tiene normalmente mucha importancia.

Sultan y McGarry (1973) demostraron que, para la resina modificada con CTBN (un copolímero de butadieno y acrilonitrilo con grupos terminales carboxílicos), dependiendo del tamaño de partícula los mecanismos de refuerzo podían variar. Para partículas muy pequeñas (diámetro menor de $0,1 \mu\text{m}$) sucedía la cedencia por cizalladura. Para partículas grandes (diámetro mayor de $0,5 \mu\text{m}$) tenía lugar la microcavitación alrededor de las partículas elastoméricas. Algunos estudios (Riew et al., 1976) sugieren que una distribución bimodal del tamaño de partícula conduce a un refuerzo más eficiente debido a la acción conjunta de ambos mecanismos.

Sin embargo, Meeks (1975) concluyó que la presencia de una fase distinta en el sistema no era esencial para el aumento de la tenacidad y sugirió que ésta dependía sobre todo de la compatibilidad entre la resina y el elastómero.

Puede verse que se han realizado numerosos trabajos acerca de las propiedades mecánicas de las resinas epoxi modificadas con elastómeros. Sin embargo, se ha hecho menos hincapié

en el proceso que se lleva a cabo durante su fabricación, no se ha estudiado mucho el efecto que tienen los elastómeros sobre la velocidad de reacción y la posible evolución del material con el tiempo (aparición del envejecimiento físico).

Los trabajos de esta tesis se han desarrollado en el marco de proyectos de investigación sobre la utilización de termoestables y sus compuestos en piezas de moldeo por la técnica SMC (sheet molding compound). Estos proyectos integraban dos equipos de investigación; mientras uno se centraba en el estudio del comportamiento mecánico y de resistencia a la fractura, el otro ha trabajado en los problemas relacionados con la fase inicial de la fabricación del termoestable: el proceso de curado y el estudio de las propiedades térmicas y termomecánicas tanto en las condiciones de uso como su evolución con el tiempo. Es por ello que en los trabajos que aquí se presentan sólo se entra en aspectos térmicos y termomecánicos de los sistemas estudiados.

El objetivo principal de esta tesis es incidir en las transformaciones físicas y químicas que se producen durante el proceso de curado cuando se añaden materiales elastoméricos a una resina epoxi. Otros objetivos son incidir en la cinética del curado, comparando la diferente influencia que tienen los elastómeros utilizados, dilucidar si ha existido o no separación de fases y estudiar el proceso del envejecimiento físico.

Tras esta introducción, en el capítulo 2 se trata sobre los termoestables, concretamente los que se van a utilizar en este trabajo, las resinas epoxi. Se estudian las reacciones que tienen lugar durante el proceso de curado y la posible influencia que sobre ellas puedan tener los elastómeros usados.

En el capítulo 3 se comentan las técnicas instrumentales utilizadas en este trabajo de investigación (calorimetría diferencial de barrido, análisis térmico-dinámico-mecánico, análisis mecánico-térmico, termogravimetría y microscopía electrónica de transmisión).

En el capítulo 4 se comentan las propiedades y composición química de las sustancias utilizadas en este trabajo de investigación: base epoxi, endurecedor y elastómeros.

En el capítulo 5 se estudia la influencia que tiene la proporción de dos elastómeros diferentes

sobre el curado de la resina epoxi y el envejecimiento físico.

En el capítulo 6 se realiza un análisis cinético del proceso reactivo. Primero se comentan diferentes métodos que pueden utilizarse. Posteriormente se aplican a algunos de los sistemas estudiados, con lo que se pueden hallar valores de energía de activación y de factor de frecuencia para esos sistemas, lo que permite compararlos. Se obtienen también los diagramas TTT (tiempo-temperatura-transformación) de algunos de esos sistemas.

En el capítulo 7 se compara la resina epoxi con esta misma resina modificada con un 11,1% en peso de diferentes elastómeros. La comparación se basa en el estudio de la variación que experimentan respecto de la temperatura, el tiempo de vitrificación y el grado de conversión cuando ocurre la vitrificación.

En el capítulo 8 se estudia el envejecimiento físico en la resina epoxi pura y en la modificada con diferentes proporciones de uno de los elastómeros utilizados.

El capítulo 9 trata sobre la interacción que ocurre durante el proceso de curado entre los diferentes componentes utilizados (base epoxi, endurecedor y elastómeros), sobre la existencia de dos fases en las muestras estudiadas y la resistencia térmica que presentan los diferentes compuestos estudiados.

Los diferentes capítulos de este trabajo están divididos en apartados. El primero de estos apartados es siempre una introducción donde se resume brevemente el contenido del capítulo correspondiente. A continuación, se exponen aspectos teóricos y si es el caso se desarrolla la parte experimental, en la cual también se van discutiendo los resultados obtenidos.

Las figuras y tablas se han especificado con dos números. El primero corresponde al capítulo y el segundo al número de orden. Las ecuaciones se han definido con un solo número y en orden de aparición en la presente memoria.

Al final de esta memoria se encuentran el resumen, las conclusiones y la bibliografía. En esta última, las referencias han sido ordenadas por orden alfabético. Cuando en los diferentes capítulos se ha citado alguna referencia, se ha hecho por el nombre del autor y por la fecha

de publicación.

2. TERMOESTABLES. RESINAS EPOXI

2.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se van a estudiar las características de los materiales termoestables en general, haciendo especial mención de las resinas epoxi. Se van a comentar asimismo las reacciones que tienen lugar durante del curado de la resina epoxi utilizada en este trabajo y la posible influencia de los elastómeros empleados.

2.2. TERMOESTABLES

Las resinas termoestables, debido al proceso de crecimiento del retículo ocasionado por las reacciones que se producen, llegan a un estado en que son infusibles e insolubles. El polímero resultante está formado por un retículo tridimensional de gran tamaño. El material obtenido tiene bastante estabilidad dimensional y unas buenas propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia química que lo hacen apto para numerosas aplicaciones (Prime, 1981).

El proceso de curado de una resina termoestable es bastante complejo. Empieza con la reacción entre los diferentes componentes de la resina (de moderado o bajo peso molecular), formándose unas moléculas más grandes que van creciendo progresivamente, primero linealmente para luego comenzar a ramificarse y posteriormente a entrecruzarse. A medida que avanza la reacción, el peso molecular crece rápidamente y llega un momento en que algunas de las cadenas reaccionan entre sí y forman un retículo de peso molecular infinito. Como consecuencia de su aparición, se produce el paso de un líquido viscoso a un gel elástico, que es una transformación repentina e irreversible y que recibe el nombre de gelificación.

Tras la gelificación, el material deja de fluir, con lo que ya no se puede procesar. Es por ello de vital importancia conocer el momento en que este fenómeno puede ocurrir durante el curado de un termoestable. La gelificación sin embargo no detiene el proceso reactivo, por lo que la densidad de entrecruzamiento todavía puede aumentar. Esta transformación es estudiada más ampliamente en el apartado 6.8.1.

Durante el curado de una resina termoestable también puede ocurrir otro fenómeno que es el de la vitrificación. En ella el material pasa de un estado líquido o de gel elástico (si ha ocurrido antes la gelificación) a uno vítreo. Ello ocurre cuando la temperatura de transición vítrea del material se hace igual a la de curado. A partir de entonces, debido a la rigidez del material, la reacción progresa muy lentamente. Esta transformación es reversible y el termoestable puede devitrificarse si es calentado, con lo que la reacción puede continuar. Debido a la vitrificación, la reacción pasa de estar bajo control químico a estar bajo control por difusión. Los fenómenos de la gelificación y de la vitrificación que ocurren durante el curado de un termoestable pueden ilustrarse adecuadamente en los diagramas TTT (temperatura-transformación-tiempo), de los que se va a tratar en el apartado 6.8.

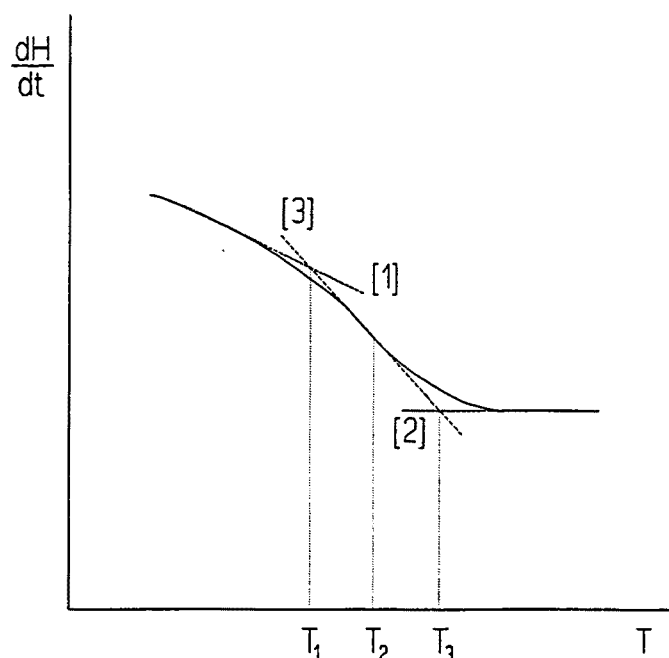


Figura 2.1 Termograma DSC en que se observa la transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una magnitud que aumenta durante el proceso de curado. Depende de la flexibilidad de las cadenas de polímero y del volumen libre asociado a la estructura química así como de la densidad de entrecruzamiento (Barton, 1985). Al principio su valor es inferior al de la temperatura de curado porque la resina se encuentra en estado líquido (si se la enfriara, cuando la temperatura fuera igual a la T_g solidificaría). La determinación de la T_g puede hacerse con un calorímetro diferencial de barrido (DSC),

en el cual la muestra se enfría hasta una baja temperatura (que ha de ser bastante inferior al valor de la T_g para que la transición vítrea pueda observarse bien), a continuación se calienta a una cierta velocidad y cuando ocurra esta transformación, aparecerá representado por el calorímetro la curva continua que se puede observar en la Figura 2.1 (en ella el flujo exotérmico de calor se representa hacia arriba).

La forma de la curva que aparece en el DSC está debida al aumento de la capacidad calorífica que se produce en la transición vítrea. Para encontrar el valor de la T_g se sigue el criterio de la ICTA (International Confederation of Thermal Analysis) (Riesen et al., 1982), trazándose una línea [1] que prolongue la parte de la curva correspondiente al estado vítreo (el existente a bajas temperaturas), otra [2] que prolongue la que se corresponde con el estado líquido o elástico (el existente a altas temperaturas) y otra [3] que sea tangente a la curva en su punto de inflexión (T_2). Se obtienen dos puntos de corte: T_1 (temperatura inicial) y T_3 (temperatura final). La T_g del material se ha cogido como la media aritmética de las temperaturas inicial y final: $T_g = (T_1 + T_3)/2$. Este es el procedimiento que se ha utilizado en este trabajo para hallar la T_g .

El valor de la T_g depende de la velocidad de calentamiento, por lo que para poder comparar los diferentes tratamientos a que se pueda someter una sustancia, se ha de determinar siempre con ensayos realizados a la misma velocidad. Además los valores de T_g encontrados a partir del DSC no pueden ser relacionados con los obtenidos mediante otras técnicas (Richardson et al., 1975).

Existen diferentes tipos de materiales termoestables: las resinas fenólicas, las de poliéster insaturado, las amínicas, las alifáticas, las de ácido poliacrílico, las epoxi y los poliuretanos.

Las resinas fenólicas se obtienen haciendo reaccionar fenol con formaldehído obteniéndose una resina novolaca si se utiliza una catálisis ácida; a esta resina se le añade posteriormente hexametilentetramina la cual descompone por la acción del calor y en presencia de humedad dando amoníaco y formaldehído, el cual reacciona con la resina novolaca para dar la estructura tridimensional (Prime, 1981).

Las resinas de poliéster insaturado se obtienen a partir de un producto inicial que es fruto

de la condensación de ciertos ácidos orgánicos o anhídridos de ácidos (con dos o más grupos carboxílicos por molécula) con polioles (con dos o más grupos hidroxilo por molécula); contienen también un monómero de entrecruzamiento. A este producto inicial se le añade posteriormente un formador de radicales (un peróxido orgánico) y un acelerante, con lo cual se forma el retículo tridimensional de la resina (Ramis, 1993).

Las resinas amínicas son el producto de la condensación de formaldehído con melanina y/o urea. Las alílicas son el resultado de la polimerización por radical libre de monómeros dialílicos a través de sus dobles enlaces. Las de ácido poliacrílico se obtienen a partir de poliácidos que reaccionan intra o intermolecularmente para dar anhídridos que forman el retículo tridimensional (Prime, 1981).

Los poliuretanos son el resultado de la reacción de un poliol y etilenglicol con un diisocianato. Las resinas epoxi, una de las cuales es la utilizada en este trabajo de investigación, van a ser estudiadas en el próximo apartado.

2.3. RESINAS EPOXI

Las resinas epoxi son el resultado de la reacción que se produce al mezclar una base epoxi (que contiene grupos oxirano como el de la Figura 2.2) con un endurecedor. Tras la mezcla comienza el proceso reactivo, que puede ser acelerado añadiendo alguna determinada sustancia. También pueden agregarse otros productos, como plastificantes, diluyentes (reactivos o no), solventes y cargas minerales, bien incorporados a la base epoxi o al endurecedor, o bien cuando se produce la mezcla de estos dos.

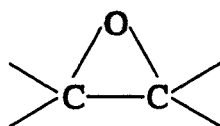
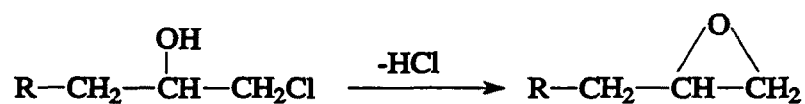


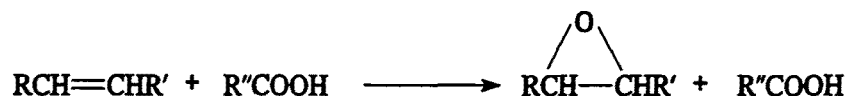
Figura 2.2 Grupo epoxi u oxirano.

2.3.1. BASE EPOXI

Las bases epoxi contienen moléculas que poseen dos o más grupos oxirano. El principal proceso para obtenerlas es la reacción entre un compuesto que posee un hidrógeno activo y la epiclorhidrina, seguida de una deshidrohalogenación:

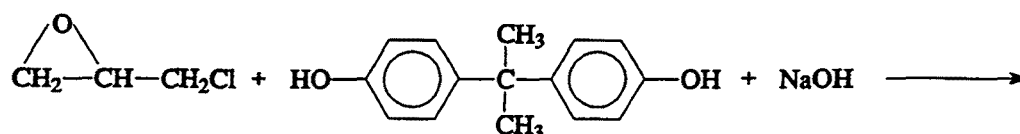


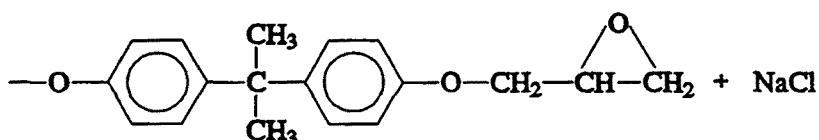
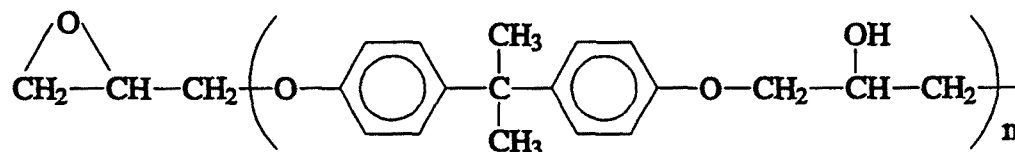
También se pueden preparar mediante la reacción de olefinas con peroxiácidos orgánicos:



2.3.1.1. Base epoxi con diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

La DGEBA es una de las sustancias que más se utilizan para obtener resinas epoxi. En concreto, es la que se utiliza en este trabajo. Se obtiene a partir de la reacción entre la epiclorhidrina y el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (también llamado bisfenol A):





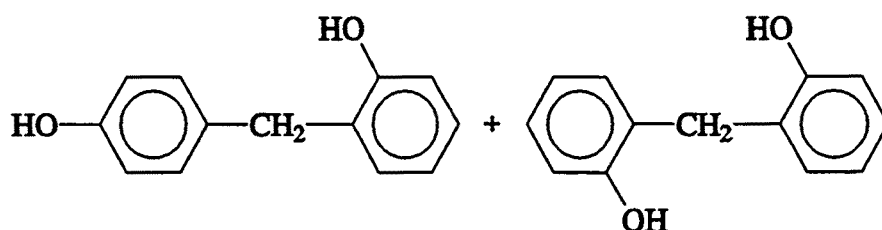
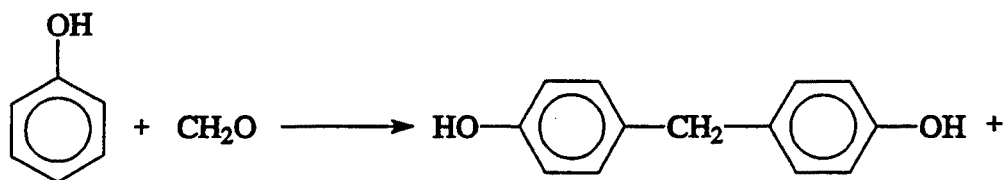
El producto resultante (DGEBA) posee un grupo epoxi en cada uno de los extremos de la cadena. Industrialmente se prepara a partir de una relación molar de epiclorhidrina y bisfenol A de 10:1. El producto obtenido es líquido, tiene un valor de n igual a 0,2 y un peso molecular comprendido entre 370 g/mol y 380 g/mol aproximadamente.

Si la relación molar de epiclorhidrina y bisfenol A es inferior a 2:1, se obtiene una base epoxi semisólida o sólida, estando n comprendido entre 2 y 30. Para obtener bases epoxi de alto peso molecular se hace reaccionar DGEBA de $n=0$ con bisfenol A.

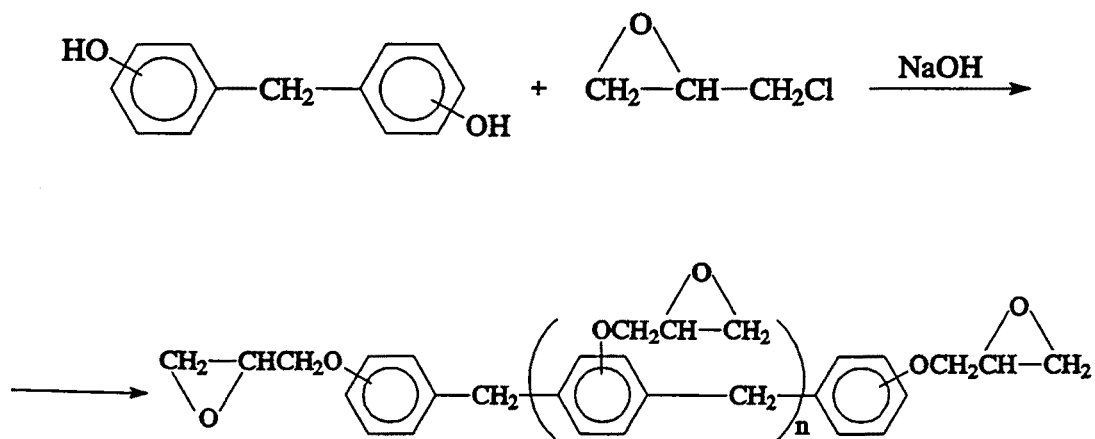
En principio, el número de grupos epoxi por molécula de DGEBA habría de ser dos. En la práctica es algo más pequeño debido a la hidrólisis de parte de los grupos epoxi por el agua originada durante la reacción. Se pueden formar además otros productos debido a una deshidrocloración incompleta o una adición anormal de la epiclorhidrina, los cuales pueden tener una gran influencia en las propiedades de las resinas epoxi que se obtienen posteriormente.

2.3.1.2. Base epoxi de bisfenol F

El bisfenol F se obtiene a partir de la reacción entre fenol y formaldehído, encontrándose en exceso el primero. El producto resultante es una mezcla de isómeros:



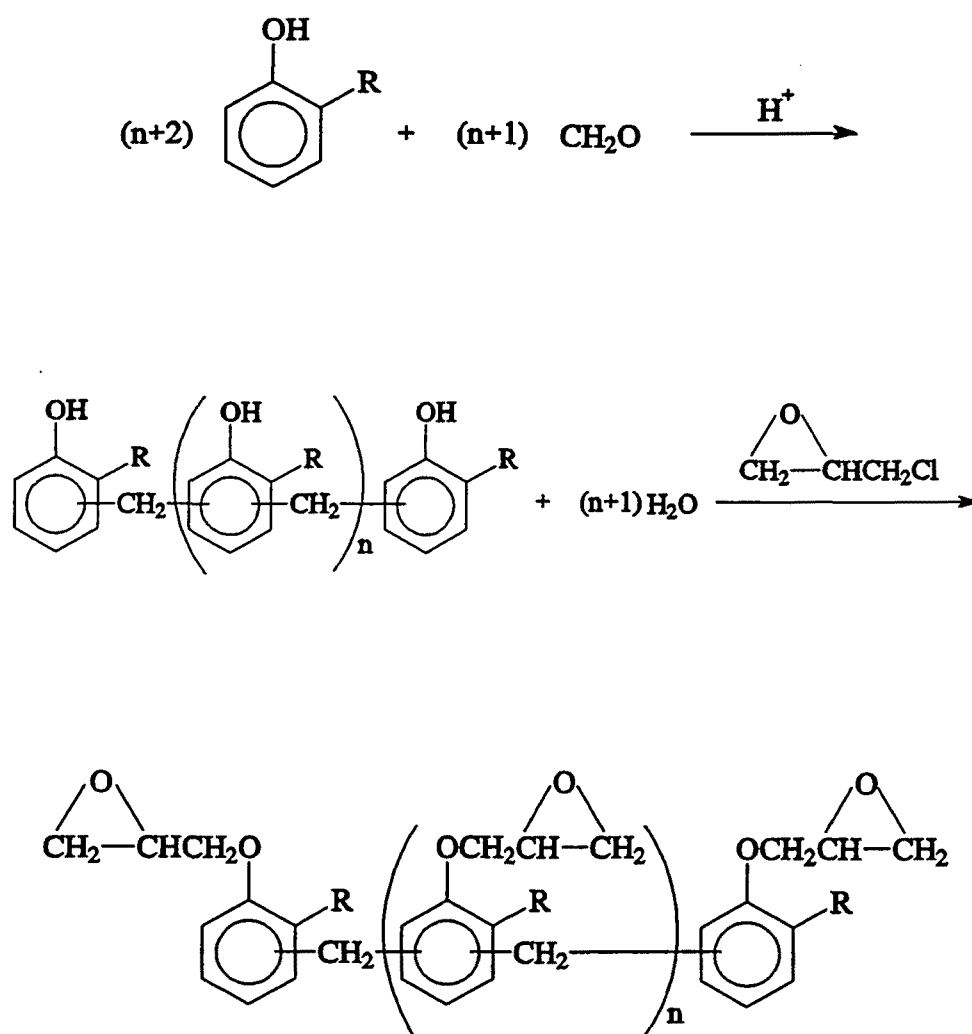
Si esta mezcla se hace reaccionar con un exceso de epiclorhidrina, en presencia de hidróxido sódico:



se obtiene la base epoxi de bisfenol F. El grado de polimerización es aproximadamente de 0,15. Su viscosidad es inferior a las obtenidas a partir de bisfenol A, pero su funcionalidad es mayor (hay más grupos epoxi por molécula). Ello conlleva que las resinas epoxi obtenidas a partir de bisfenol F presenten una mayor densidad de reticulación que las formadas a partir de DGEBA.

2.3.1.3. Bases epoxi novolacas

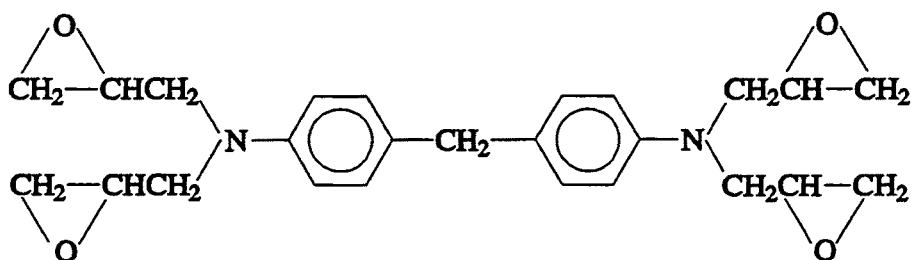
Existen dos tipos de bases epoxi novolacas, las de fenol y las de cresol. Las primeras se obtienen haciendo reaccionar fenol ($R=H$) con formaldehído y las segundas mediante la reacción de *o*-cresol ($R=CH_3$) con formaldehído. La reacción se cataliza mediante un ácido, obteniéndose una resina fenólica a la que posteriormente se le hace reaccionar con epiclorhidrina.



Las bases epoxi novolacas de fenol son similares a las de bisfenol F. La funcionalidad de las bases epoxi novolacas oscila entre 2 y 6 por lo que la densidad de reticulación de las resinas obtenidas posteriormente es alto.

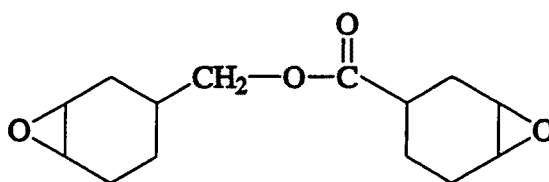
2.3.1.4. Bases epoxi a partir de compuestos nitrogenados

Se obtienen a partir de la reacción de la epíclorhidrina con compuestos nitrogenados como por ejemplo *p*-aminofenol, metilendianilina y ácido cianúrico. La obtenida a partir de la metilendiamina es tetrafuncional, su resina se utiliza como matriz de materiales compuestos y tiene la forma:



2.3.1.5. Bases epoxi cicloalifáticas

Sus resinas se utilizan para sistemas de encapsulación electrónicos y como aislantes eléctricos. Una de las más importantes es el 3,4-epoxi ciclohexanocarboxilato de (3,4-epoxi ciclohexil)metilo (Prime, 1981):



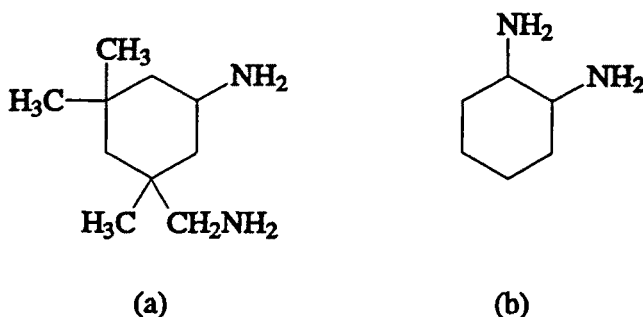
2.3.2. ENDURECEDORES

Contienen las sustancias que reaccionan con las bases epoxi. Unos reaccionan con sus grupos epoxi, otros con los grupos hidroxilo presentes en las bases y finalmente se encuentran los iniciadores catiónicos y aniónicos (endurecedores catalíticos) que actúan como iniciadores de la homopolimerización de las bases epoxi.

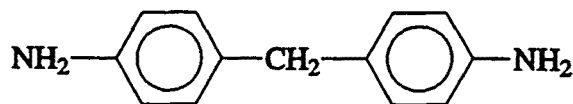
2.3.2.1. Endurecedores amínicos

Los endurecedores con aminas primarias y secundarias son los más utilizados industrialmente para la obtención de las resinas epoxi. Cabe citar las poliaminas alifáticas, como la dietilentetramina y la trietilentetramina. Debido a que son relativamente tóxicas y a que su reacción con la base epoxi sería muy rápida, los endurecedores que contienen estas aminas son aductos suyos, que se obtienen haciendo reaccionar un exceso de amina con base epoxi, con lo que se solucionan los problemas anteriormente citados.

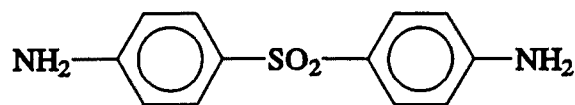
También se utilizan las poliaminas cicloalifáticas cuya viscosidad es baja. Se hacen servir en forma de aductos. Entre ellas se encuentran la isoforondiamina (a) y la 1,2-diaminociclohexano (b):



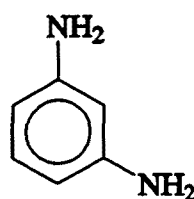
También están las poliaminas aromáticas que tienen el inconveniente de que son poco solubles en las bases epoxi. Para evitar este problema se utilizan aductos de estas aminas. Entre ellas se pueden citar, la 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA), que es la utilizada en este trabajo:



la 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS):



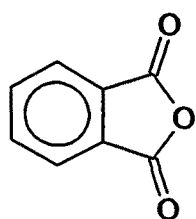
y la m-fenilendiamina:



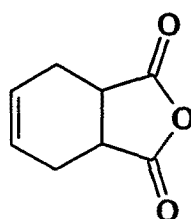
Las poliamidas son el producto de la reacción entre una poliamina y un dímero o trímero de ácido graso y son las más utilizadas como endurecedores. Las poliamidoaminas se obtienen haciendo reaccionar una poliamina y ácidos grasos.

2.3.2.2. Anhídridos

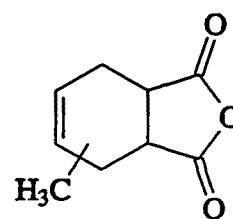
Los anhídridos también se pueden utilizar como endurecedores para obtener resinas epoxi. Se les añade normalmente algún catalizador, como el tris(dimetilaminometil)fenol, para favorecer la reacción con la base epoxi. Entre los que más se utilizan, cabe destacar el anhídrido ftálico (a), el anhídrido tetrahidroftálico (b), el anhídrido metiltetrahidroftálico (c):



(a)

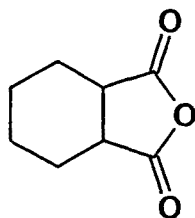


(b)

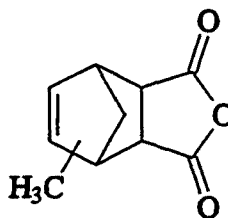


(c)

el anhídrido hexahidroftálico (d) y el anhídrido metil náutico (e):



(d)



(e)

2.3.2.3. Polifenoles

Para utilizar este tipo de endurecedores es necesario añadir un acelerante, puesto que la reacción entre los grupos epoxi y fenol es lenta.

2.3.2.4. Endurecedores que actúan sobre los grupos hidroxilo

Este tipo de endurecedores se utiliza para reaccionar con bases epoxi de alto peso molecular y obtener una resina con buenas resistencias química y mecánica. Se pueden citar los de melamina-formaldehido, urea-formaldehido y fenol-formaldehido, que reaccionan con los grupos hidroxilo de la base epoxi, produciendo una estructura tridimensional. Se producen también reacciones secundarias en las que interviene el grupo epoxi.

Los poliisocianatos también se usan como endurecedores, produciéndose una reacción con los grupos hidroxilos de la base epoxi, una vez se han mezclado con ésta.

2.3.2.5. Endurecedores catalíticos

Se usan en las reacciones de homopolimerización de las bases epoxi obteniéndose un polímero curado de estructura tipo poliéster. Entre estos endurecedores pueden citarse las

aminas terciarias y el trifluoruro de boro (en forma de complejo como BF_3 -éter o BF_3 -amina). Estas sustancias se utilizan también como catalizadores en las reacciones de base epoxi con endurecedores amínicos o anhídridos.

2.3.3. ADITIVOS

Los aditivos se añaden a la resina epoxi para modificar algunas de sus propiedades. Por ejemplo los diluyentes, de bajo peso molecular, sirven para disminuir la viscosidad inicial, con lo que la resina tienen más fácil manejo y aplicabilidad. Con su introducción, la resina curada tendrá menor resistencia química y mecánica. Los diluyentes pueden ser reactivos (presentan uno o dos grupos epoxi, con lo que pueden entrar a formar parte del retículo del polímero) o no (pueden evaporarse o no durante el proceso de curado). Entre los no reactivos cabe destacar el n-dibutilftalato, que actúa como plastificante de la resina, quedándose en su seno incluso cuando se encuentra completamente curada. El endurecedor utilizado en este trabajo de investigación ya lleva incorporado este plastificante.

Se pueden añadir también pigmentos (se hacen servir para obtener el color deseado e incluso en algunos casos también sirven para prevenir la corrosión), cargas (para reducir los costes y mejorar algunas propiedades como la resistencia a la abrasión, a la compresión y a la tracción) y modificadores elastoméricos (para aumentar la resistencia a la fractura).

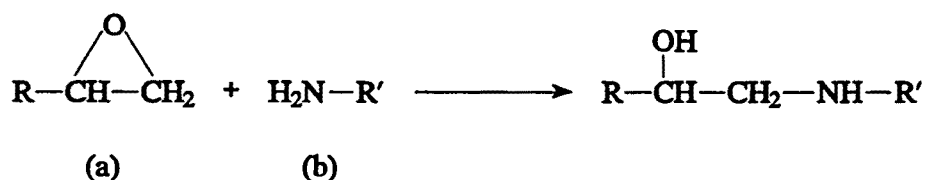
2.4. REACCIONES EN LAS RESINAS EPOXI

En este apartado se van a estudiar algunas de las reacciones que se producen al mezclar la base epoxi con el endurecedor. Se verán concretamente las que se producen entre los grupos epoxi de la base y los endurecedores amínicos y anhídridos.

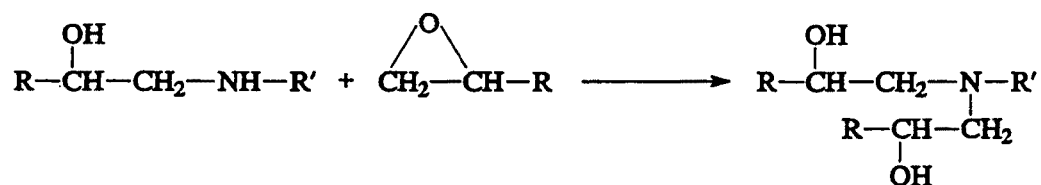
2.4.1. REACCIONES DE LA BASE EPOXI CON LOS ENDURECEDORES AMÍNICOS

Como ejemplo de este tipo de reacciones, se van a comentar las que se producen en el sistema estudiado en este trabajo. Las sustancias que reaccionan están indicadas de forma abreviada. La base epoxi utilizada es la DGEBA (a) y el endurecedor amínico contiene 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA) (b).

Primero se produce la rotura del grupo epoxi, concretamente en el enlace que conecta el átomo de oxígeno con el carbono terminal (es el átomo de carbono que está menos impedido); el nitrógeno de la amina se enlaza con este carbono y a la vez pierde uno de sus hidrógenos que se enlaza con el oxígeno del grupo epoxi, formando un grupo hidroxilo:



El nitrógeno del compuesto producido (una amina secundaria) puede reaccionar con otro grupo epoxi en el cual, como pasaba en la reacción anterior, se rompe primero el enlace que une el átomo de oxígeno con el de carbono terminal:

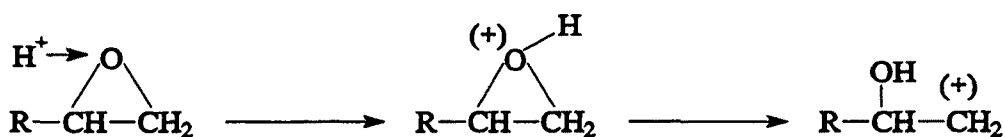


Los radicales R contienen otro grupo epoxi, que puede reaccionar con otro grupo amínico. El radical R' tiene otro grupo amínico, que puede reaccionar con dos grupos epoxi, con lo que de esta manera se puede formar el retículo tridimensional de la resina. Por tanto, por cada molécula de MDA reaccionan dos de DGEBA.

Durante el proceso de curado pueden existir reacciones secundarias, como eterificaciones

(reacciones entre los grupos epoxi e hidroxilo) (Dušek, 1985; Oleinik, 1985).

La abertura del anillo epoxi está favorecida por la presencia de ácidos. El protón se une al átomo de oxígeno, con lo que éste presenta una mayor afinidad por los electrones que lo enlazan con el carbono terminal, por lo que se facilita la rotura del enlace existente entre esos dos átomos y el nitrógeno de la amina puede unirse más fácilmente a ese átomo de carbono.



Es por ello que dos de los copolímeros cuya influencia sobre el curado de la resina epoxi se estudiará (CTBN8 y CTBN31), aceleran el proceso reactivo, pues contienen grupos terminales de ácido carboxílico.

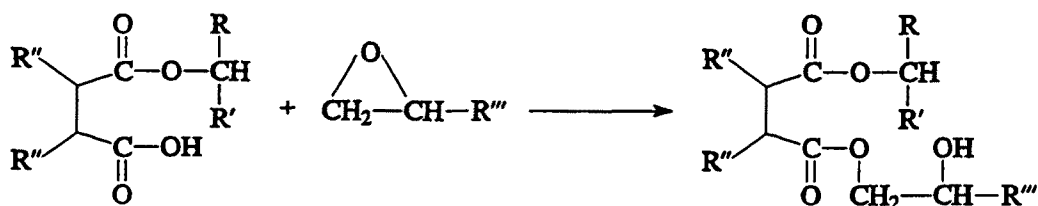
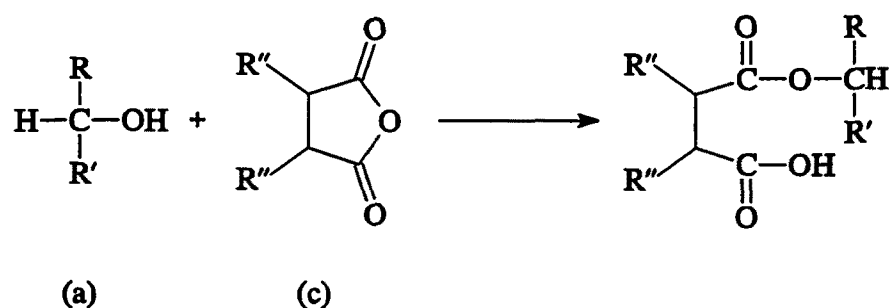
Otro de los copolímeros utilizados (ATBN) contiene grupos amínicos terminales. Éstos podrían reaccionar con los grupos epoxi de la base, por lo que pueden competir con los grupos amínicos del endurecedor.

Holubka et al. (1992) comentan que aumentando el valor de n de la DGEBA (ver apartado 2.3.1.1) se incrementa la reactividad de la base epoxi, debido al aumento de la proporción de grupos hidroxilo, los cuales tienen una cierta acidez, por lo que pueden favorecer la apertura del anillo epoxi.

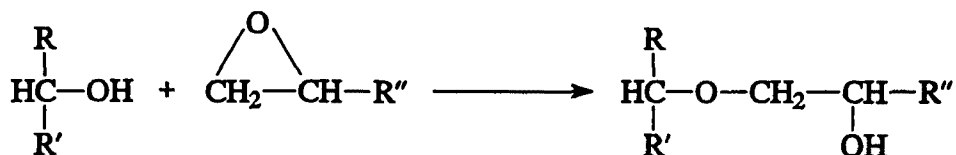
2.4.2. REACCIONES DE LA BASE EPOXI CON LOS ANHÍDRIDOS

Como en el apartado anterior las sustancias que intervienen en la reacción se expresan de forma abreviada. (a) es la base epoxi y (c) el anhídrido. Primero se produce la reacción entre un grupo hidroxilo de la base epoxi con el anhídrido formando un éster. El grupo ácido formado reacciona con un grupo epoxi con lo que se produce un diéster y un nuevo grupo

hidroxilo que puede reaccionar con otro anhídrido. Los grupos R y R' contienen grupos epoxi que podrán reaccionar también con los grupos hidroxilos ya existentes o que se formen, con lo cual se podrá llegar a formar el retículo tridimensional.



Se produce también una reacción de eterificación entre los grupos epoxi e hidroxilo favorecida por la presencia de aminas terciarias introducidas como catalizadores de la reacción del anhídrido con la base epoxi.



3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS

3.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se van a describir las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo. Se estudiarán sus fundamentos, las partes de que constan, las propiedades que se miden y el calibrado de los aparatos cuando sea necesario.

3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El calorímetro diferencial de barrido utilizado es un termoanalizador METTLER TA4000 con una célula de análisis DSC30 que permite realizar experiencias en un rango de temperaturas que va desde -170°C hasta 600°C , con una precisión de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. El termoanalizador transmite los datos a un microprocesador TC11 que permite su evaluación.

3.2.1. PARTES DEL EQUIPO

El equipo utilizado (Figura 3.1) consta de las siguientes partes: un depósito lleno de nitrógeno líquido (A), un calentador de nitrógeno (B) y la célula de análisis DSC30. El calentador se encarga de suministrar calor al nitrógeno líquido del depósito para que parte de éste se evapore, siga la trayectoria marcada por las flechas y llegue al DSC30, dentro del cual está colocada la muestra a estudiar. Ésta es enfriada por la corriente de nitrógeno. El calentador puede regular el flujo de nitrógeno para que la velocidad de enfriamiento de la muestra sea la deseada o para estabilizar su temperatura.

En el interior del DSC30 hay un horno, una entrada para un gas (inerte u oxidante), otra para el nitrógeno procedente del depósito A y una célula de análisis, como la de la Figura 3.2. En la parte izquierda de la célula se coloca la cápsula que contiene la muestra a estudiar (la cápsula previamente ha sido herméticamente cerrada y en su parte inferior tiene un pivote que permite su colocación exacta sobre la célula). A la derecha se coloca una cápsula vacía, que sirve como referencia.

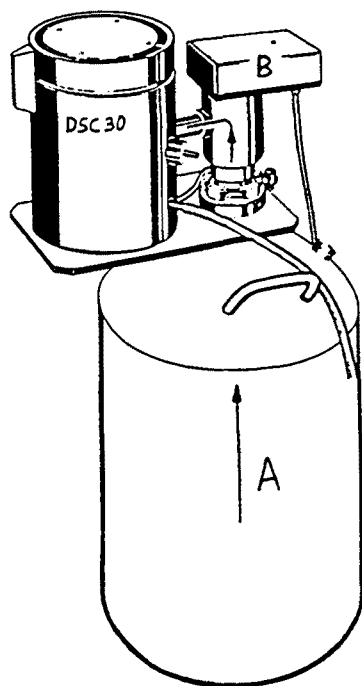


Figura 3.1 Depósito de nitrógeno (A), calentador de nitrógeno (B) y DSC30 (de Mettler, 1988).

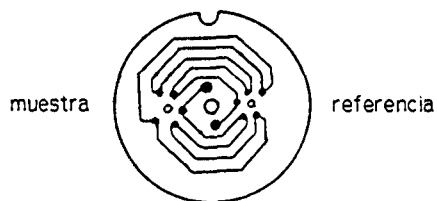


Figura 3.2 Célula de análisis del DSC30 (de Mettler, 1988).

3.2.2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

En la célula hay 5 termopares de Au y Ni alrededor de la muestra y otros 5 alrededor de la referencia. Estos termopares miden las temperaturas de la muestra y de la referencia, las cuales se comparan con la temperatura programada, que es la que tiene el horno. Si existe diferencia de temperaturas entre éste y la muestra y la referencia, habrá un flujo de calor entre estos elementos (\dot{Q}_M , entre el horno y la muestra y \dot{Q}_R , entre el horno y la referencia). Se encuentra (Mettler, 1988) que la diferencia entre los flujos de calor ($\dot{Q}_M - \dot{Q}_R$) es proporcional a la diferencia de temperaturas entre la sustancia y la referencia, con lo que el procesador convierte directamente esta diferencia de temperaturas en diferencia de flujos de calor, a través de una serie de parámetros característicos, como el de la sensibilidad (ver apartado 3.2.3.) y esta diferencia es el flujo de calor que el procesador hace representar en función de la temperatura programada o del tiempo (termograma). Cuando tiene lugar una reacción química o un proceso de fusión, en la muestra aparece un pico en el termograma, representando su área el cambio de entalpía existente durante el proceso.

3.2.3. CALIBRADO DEL APARATO

Para la utilización del DSC, son necesarias dos calibraciones: la del flujo de calor y la de la temperatura. En la primera se compara el área de la curva de fusión del indio con la entalpía de fusión de este metal (28,45 J/g). Para ello se introduce una cierta cantidad de indio (entre 5 y 10 mg) en una cápsula de aluminio y ésta se coloca a continuación en la célula de análisis DSC30 (en su parte izquierda, como si fuera una muestra a estudiar). Como resultado de la comparación, el aparato proporciona un parámetro, denominado sensibilidad. La misma experiencia se repite otras dos veces, se calcula la media aritmética de los valores de sensibilidad obtenidos en cada una de las experiencias y esta media se introduce en la configuración del calorímetro.

Para el calibrado de la temperatura se han hecho servir tres sustancias, de las cuales se mide su temperatura de fusión en un experimento dinámico realizado a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Las temperaturas de fusión obtenidas se comparan con las reales. Las sustancias utilizadas han sido: hexano ($T_{\text{fusión}} = -93,5^{\circ}\text{C}$), agua ($T_{\text{fusión}} = 0^{\circ}\text{C}$) e indio ($T_{\text{fusión}} = 156,6^{\circ}\text{C}$).

3.3. ANÁLISIS TERMOMECAÁNICO (TMA)

El análisis termomecánico utilizado es un termoanalizador Mettler TA4000 con una célula de medida TMA40 que permite realizar experiencias desde temperatura ambiente hasta 1000°C (con un dispositivo especial y empleando nitrógeno líquido se puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde -100°C hasta 300°C) con una precisión de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. El termoanalizador transmite los datos a un microprocesador TC11 que permite su evaluación. Esta técnica ha sido utilizada para estudiar el fenómeno de la gelificación en el apartado 6.8.1.

3.3.1. PARTES DEL EQUIPO

El equipo consta de un soporte de vidrio de forma cilíndrica sobre el que se coloca la muestra; sobre ésta hay un sensor de medida de cuarzo que puede aplicar una cierta fuerza la cual puede ser constante o variable. El horno del aparato, que regula la temperatura del sistema, envuelve el soporte y el sensor excepto cuando se ha de colocar la muestra, momento en el cual se puede hacer subir (el soporte es fijo). El sensor está conectado a un transformador diferencial de variable lineal, con lo que cualquier cambio en la posición del sensor es convertido en una señal eléctrica que es transmitida al microprocesador para ser grabada o para que se represente la longitud de la muestra en función de la temperatura (en una experiencia realizada con variación de temperatura constante) o del tiempo (en una prueba isotérmica). El sensor está conectado a un peso con el cual se puede regular la fuerza aplicada.

3.3.2. CALIBRADO DEL APARATO

Para la utilización del TMA son necesarias tres calibraciones: la de la longitud, la de la fuerza del sensor y la de la temperatura. La calibración de la longitud se realiza con tres bloques metálicos de espesor muy preciso (1,0 mm, 1,7 mm y 2,0 mm). El TMA40 ha sido diseñado para trabajar con tres rangos de medida diferentes ($\pm 0,2$ mm, ± 1 mm y ± 5 mm), por lo que los tres bloques son usados para efectuar una medida por diferencia que es óptima para cada uno de los rangos de medida (Mettler, 1988). Para el primer rango ($\pm 0,2$ mm), se coge el bloque de 1,7 mm y se coloca sobre el soporte; el sensor aplica sobre el bloque una fuerza de 0,2 N y el aparato mide la posición. Seguidamente se sustituye el bloque de 1,7 mm por el de 2,0 mm y el aparato mide la nueva posición. La diferencia real (0,3 mm) se compara con la obtenida por el aparato en las dos mediciones, con lo que se obtiene un factor de calibración.

Para el siguiente rango (± 1 mm) se procede del mismo modo, pero con los bloques de 1,0 mm y 1,7 mm (la diferencia es ahora de 0,7 mm) con lo que se obtiene otro factor de calibración. Para el rango de ± 5 mm, primeramente no se coloca ninguna muestra sobre el soporte (el sensor toca directamente al soporte) y el aparato mide esta posición; a

continuación se sube el sensor, se colocan encima los tres bloques juntos (espesor total 4,7 mm), se baja el sensor y el aparato mide la nueva posición. La diferencia real (4,7 mm) se compara con la obtenida por el aparato en las dos mediciones, con lo que se obtiene otro factor de calibración. En todas las medidas, el sensor ejerce una fuerza de 0,2 N.

Para la calibración de la fuerza del sensor, se ha de retirar primero el peso conectado al sensor. El mismo aparato hace unas medidas; seguidamente, se vuelve a poner el peso en su lugar correspondiente y el TMA confronta las medidas que hace ahora con las hechas anteriormente. Se obtienen, como resultado, dos parámetros a partir de los cuales se regulará la fuerza ejercida por el sensor sobre la muestra.

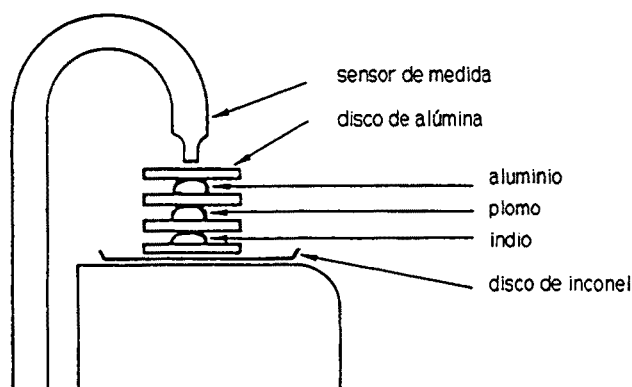


Figura 3.3 Dispositivo para calibrar la temperatura en el TMA (de Mettler, 1988).

Para el calibrado de la temperatura se ha de montar el dispositivo representado en la Figura 3.3. Sobre el soporte se coloca un disco de iniconel (para evitar que cuando los metales se encuentren en estado líquido caigan sobre el soporte) y a continuación, alternativamente, un disco de alúmina y un trozo de metal (indio, plomo y aluminio, en este orden). Sobre el aluminio se coloca otro disco de alúmina sobre el cual actúa el sensor. Seguidamente se baja el horno y se realiza un ensayo desde temperatura ambiente hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se producirá primeramente la fusión del indio, con lo que debido a la fuerza aplicada por el sensor, este metal fluirá y se producirá una disminución de la longitud medida por el sensor. Cuando después fundan el plomo y el aluminio, en este orden, se producen otras disminuciones de longitud. Las temperaturas a las que ocurren éstas se comparan con las temperaturas de 157,8°C, 327,5°C y 662,2°C (temperaturas de final

de fusión, que difieren algo de los puntos de fusión) y se obtienen tres parámetros de calibración (Mettler, 1988).

3.4. TERMOGRAVIMETRÍA (TG)

El análisis termogravimétrico utilizado es un termoanalizador Mettler TA4000 acoplado a una termobalanza TG50 que permite realizar experiencias desde temperatura ambiente hasta 1000°C con una precisión de $\pm 2^\circ\text{C}$. El termoanalizador transmite los datos a un microprocesador TC11 que permite su evaluación. Esta técnica ha sido utilizada en el apartado 9.6 para estudiar la degradación térmica de algunos de los sistemas utilizados.

3.4.1. PARTES DEL EQUIPO

La termobalanza TG50 consta de un horno y de una microbalanza que está colocada sobre la parte superior del anterior. De la microbalanza pende una cadenita con un gancho en su extremo que está situado dentro del horno y en este gancho se pone el portador de muestra. Éste posee un platillo sobre el que se pone el crisol con la muestra cuando se vaya a realizar la experiencia. El crisol es de alúmina y tiene un volumen de 0,07 cm³.

En el horno se puede introducir gas (nitrógeno u oxígeno) para tener una atmósfera inerte u oxidante, respectivamente. El microprocesador TC11 permite representar la pérdida de masa frente a la temperatura (en una experiencia con velocidad de calentamiento constante) o frente al tiempo (en una experiencia realizada a temperatura constante).

3.4.2. CALIBRADO DEL APARATO

En la termobalanza TG50 se efectúan dos calibraciones: la de la masa y la de la temperatura. La primera la realiza automáticamente la microbalanza con unas pesas que ya lleva incorporadas.

Para calibrar la temperatura, se aprovecha el hecho de que si a un material ferromagnético se le aplica un campo magnético y a continuación es calentado, se llega a una cierta temperatura (llamada temperatura de Curie), en la que la magnetización del material es nula y se produce una pérdida aparente de masa. Esta temperatura de Curie depende de la sustancia ferromagnética (Wendlant et al., 1981). Para proceder al calibrado se coge una cierta cantidad de tres sustancias paramagnéticas: níquel y las aleaciones "isatherm" y "trafoperm", cuyas temperaturas de Curie son respectivamente 357°C, 142,5°C y 745,6°C, las cuales se introducen en un crisol de alúmina que es llevado a la termobalanza y a continuación es calentado desde temperatura ambiente hasta 850°C a una velocidad de 10°C/min. Las temperaturas en que se produce la pérdida de masa se comparan con las temperaturas de Curie reales, obteniéndose tres parámetros de calibración. Durante la experiencia, a la termobalanza se le acopla un imán, para que exista un campo magnético.

3.5. ANÁLISIS TÉRMICO-DINÁMICO-MECÁNICO (DMTA)

El análisis térmico-dinámico-mecánico se ha realizado con un analizador de la marca Rheometrics modelo PL-DMTA MK3. Esta técnica ha sido utilizada en el apartado 9.4 para hallar el módulo de almacenamiento (E') y la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la temperatura para algunos de los sistemas estudiados.

3.5.1. PARTES DEL EQUIPO

El DMTA consiste en un conjunto de mecanismos electromecánicos montados sobre una plataforma móvil, un cabezal con una serie de piezas desmontables con las que se efectuará el ensayo deseado con una muestra (flexión-tracción en uno, dos o tres puntos, compresión, cizalla,...), un termopar y unas entradas y salidas para el nitrógeno líquido procedente de un depósito (con el que se podrá enfriar las muestras hasta bajas temperaturas) y el gas de control. Contiene también un vibrador electromagnético que actúa sobre la plataforma móvil. La magnitud medida es la tensión del material originada por una deformación sinusoidal. Los resultados del ensayo efectuado sobre la muestra son enviados a un procesador para visualizarlos y si es conveniente, imprimirlos.

3.5.2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

Sobre la muestra actúa una deformación sinusoidal, que se expresa como $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$, donde ε_0 es la deformación máxima aplicada, ω es la frecuencia angular y t , el tiempo. Puesto que el material no responde instantáneamente al nivel de la deformación aplicada, la tensión resultante se retrasa en relación a la deformación, dependiendo del comportamiento viscoso y elástico de la muestra. Esta tensión tiene la forma $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$, donde σ_0 es la tensión máxima y δ el ángulo de fase. Este retraso está debido a que se necesita un cierto tiempo para que las moléculas del material se reajusten (McCrum et al., 1967).

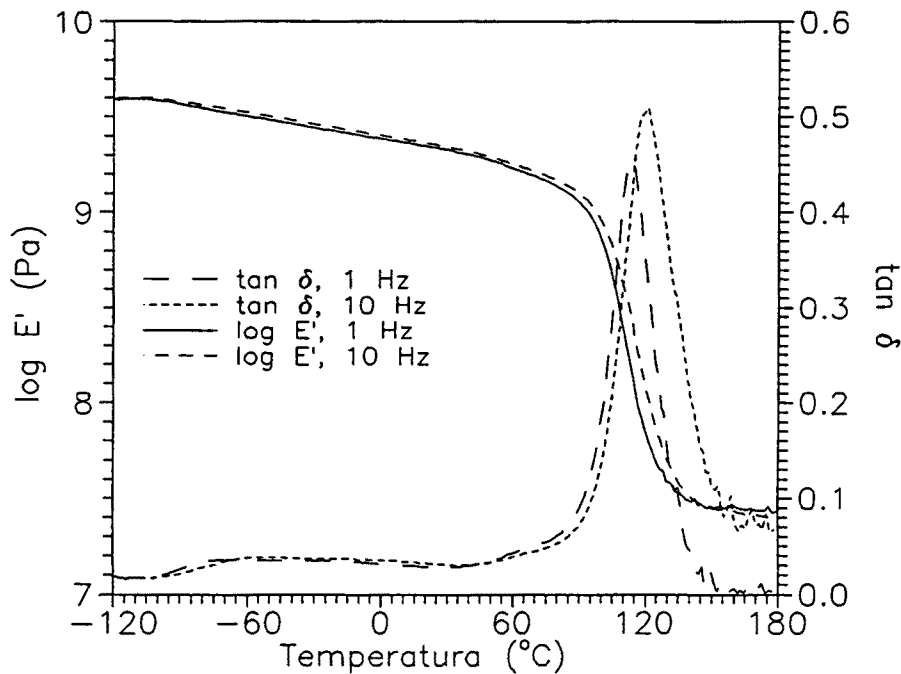


Figura 3.4 Ensayo DMTA con resina epoxi desde -120°C hasta 180°C a una velocidad de calentamiento de 2°C/min y a las frecuencias de 1 Hz y 10 Hz.

Deformación y tensión pueden expresarse de forma compleja (ε^* y σ^* , respectivamente).

Existe una relación entre la tensión y la deformación $\varepsilon^* = E^* \sigma^* = (E' + jE'') \sigma^*$, donde E^* es el módulo dinámico complejo y E' y E'' son las partes real e imaginaria de E^* , respectivamente. E' también recibe el nombre de módulo de almacenamiento (relacionado con la deformación elástica que se produce en el material) y E'' recibe el de módulo de pérdidas (relacionado con las propiedades viscosas del material, la pérdida de energía que se disipa en forma de calor durante su deformación). La tangente de pérdidas es la tangente

del ángulo de fase ($\tan \delta$) y es igual al cociente del módulo de pérdidas y del de almacenamiento ($\tan \delta = E''/E'$).

Cuando en un polímero actúa una deformación sinusoidal y se produce el fenómeno de la transición vítrea (transformación en la cual el material pasa del estado vítreo al elástico), el módulo de almacenamiento presenta un descenso, mientras que el de pérdidas muestra un máximo. Esto se puede apreciar en la Figura 3.4 correspondiente a un ensayo de flexión-tracción realizado con el DMTA con la resina epoxi empleada en este trabajo, desde -120°C hasta 180°C a una velocidad de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Cuando se produce la transición vítrea disminuye considerablemente el valor del módulo de almacenamiento mientras que la tangente de pérdidas (directamente proporcional al módulo de pérdidas) presenta un máximo. La posición del máximo de la tangente de pérdidas y de la inflexión del módulo de almacenamiento depende de la frecuencia de la tensión aplicada; a mayor frecuencia estas dos magnitudes se desplazan hacia temperaturas más altas.

Desde un punto de vista molecular, la transición vítrea se asocia a la relajación denominada α producida por movimientos segmentales generalizados y cooperativos de las cadenas. A temperaturas inferiores a la que ocurre esta transición vítrea pueden presentarse otras transiciones secundarias, debidas a movimientos de grupos laterales o de terminación de cadena denominadas β , γ , etc. (Arridge, 1975; Scherer, 1986), las cuales pueden detectarse con el DMTA.

3.5.3. CALIBRACIÓN DEL APARATO

En el DMTA se realizan dos calibraciones. Una es poner a cero la posición del transductor del desplazamiento utilizando un ajustador. Mediante la otra se obtiene el valor de una constante de proporcionalidad a través de la aplicación de una tensión sinusoidal en una barra metálica. Esta constante depende de la frecuencia del ensayo y se hace servir para hallar el módulo de almacenamiento (Polymer, 1994).

3.6. MICROSCOPIA DE TRANSMISION ELECTRÓNICA (TEM)

La microscopía de transmisión electrónica (TEM) será utilizada en el apartado 9.5 para estudiar la separación de fases en mezclas de resina epoxi con diferentes elastómeros. En esta técnica se obtienen microfotografías de los sistemas estudiados mediante un haz de electrones que incide sobre una muestra, la atraviesa e impresiona una placa fotográfica (Thomas et al., 1979), con lo que se obtiene una imagen muy ampliada de la muestra (15.000 aumentos en este estudio). Las longitudes de onda que tienen los electrones son más pequeñas que las de otros tipos de radiación (luz, rayos X, neutrones), con lo que se consigue una gran resolución.

En la Figura 3.5 se puede observar un esquema del dispositivo utilizado, de la marca JEOL y modelo 1200EX-II. En la parte superior hay un cañón de electrones que es el que produce una corriente colimada de electrones de alta energía (80 kV). Estos electrones son a continuación acelerados mediante un electrodo a través de un agujero en el ánodo, divergiendo a continuación y siendo seguidamente concentrados por unas lentes condensadoras (estas lentes como las demás que aparecen en este microscopio son campos electromagnéticos). Después pasan por la apertura del condensador con la que se puede modificar su intensidad. De esta manera los electrones pueden incidir sobre la muestra, con la iluminación deseada.

En todo el microscopio ha de existir el vacío. Por ello, antes de introducir la muestra, ésta se coloca en una cámara contigua al microscopio, donde se realiza el vacío y a continuación, la muestra se pone en el lugar indicado.

Seguidamente, los electrones que no han sido absorbidos por la muestra atraviesan las lentes del objetivo y su plano focal, donde son seleccionados por una cierta inclinación para su posterior amplificación. Después, los electrones pasan a través de un plano de imagen intermedio donde se seleccionan los correspondientes a una zona particular de la muestra.

A continuación, los electrones pasan por unas lentes intermedias, un segundo plano de imagen intermedio y unas lentes proyectoras, incidiendo posteriormente sobre la placa fotográfica (o sobre una pantalla fosforescente que permite su observación directa).

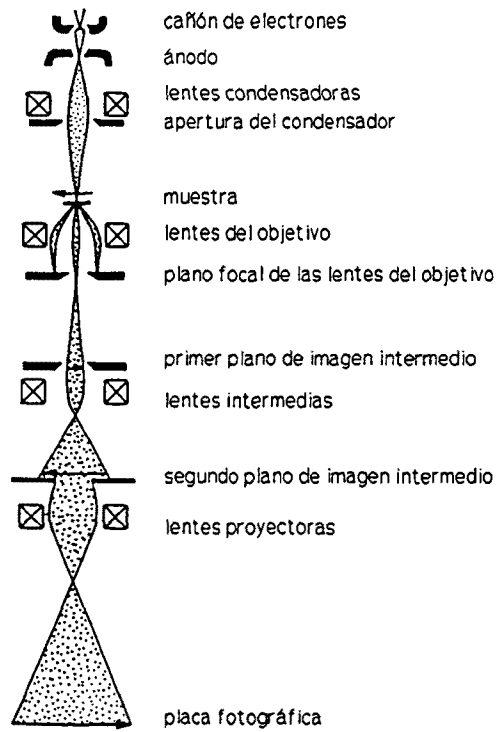


Figura 3.5 Esquema de la trayectoria del haz de electrones en un microscopio electrónico (de Thomas et al., 1979).

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS

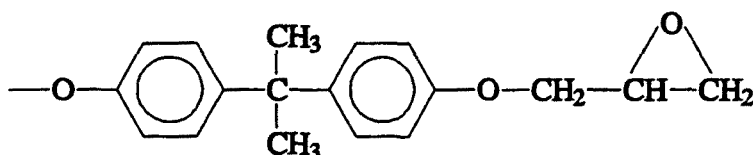
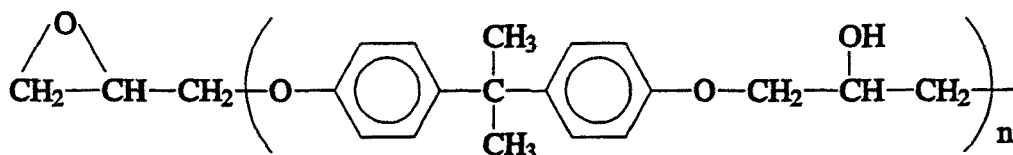
4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se van a caracterizar los productos utilizados para preparar los sistemas estudiados en este trabajo de investigación. Estos productos son la base epoxi GY250, el endurecedor HY830 (ambos fabricados por CIBA-GEIGY) y varios copolímeros de butadieno y acrilonitrilo (fabricados por BF Goodrich). El análisis de la base epoxi y el endurecedor ha sido realizado por Teixidó (1995), que ha utilizado para ello diferentes técnicas: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, cromatografía de gel permeable y cromatografía en fase reversa. Las características de los copolímeros han sido obtenidas a partir de Hycar (1983 y 1993).

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA BASE EPOXI

La base epoxi utilizada es la "Araldite GY250", comercializada por la firma Ciba-Geigy (Basilea, Suiza). Es un producto líquido, sin partes volátiles; su índice epoxídico es de 5,2-5,4 eq/kg, su densidad a 20°C es 1,15 g/cm³ y su viscosidad a 25°C es de 9000-12000 mPa·s. Es una base epoxi que contiene DGEBA (diglicidil éter de bisfenol A).

Teixidó (1995) ha caracterizado este producto utilizando diferentes técnicas. Mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (espectrofotómetro modelo 1710 de Perkin-Elmer) y trabajando en un rango de número de ondas comprendido entre 400 cm⁻¹ y 4000 cm⁻¹, ha obtenido el espectro infrarrojo de la base epoxi GY250 (Figura 4.1). En él se observa una banda de absorción del grupo hidroxilo (a un número de ondas de 3503 cm⁻¹), tres bandas correspondientes a la disustitución aromática (2067 cm⁻¹, 1892 cm⁻¹ y 1765 cm⁻¹), tres bandas típicas del doble enlace carbono-carbono aromático (1608 cm⁻¹, 1582 cm⁻¹ y 1511 cm⁻¹), una banda del grupo C-CH₃ (1385 cm⁻¹), una banda del grupo éter C-O (1298 cm⁻¹), una banda del grupo éter φ -O (1248 cm⁻¹, siendo φ un fenilo), dos bandas correspondientes a los átomos de hidrógeno del anillo aromático (1184 cm⁻¹ y 831 cm⁻¹), una banda del grupo éter φ -O-C (1036 cm⁻¹) y dos bandas del anillo epoxi (916 cm⁻¹ y 863 cm⁻¹). Este espectro infrarrojo es típico de la DGEBA (diglicidil éter de bisfenol A), cuya fórmula es:



El valor de n es diferente de cero puesto que los grupos hidroxilo aparecen en el espectro infrarrojo y estos grupos sólo se encuentran en la unidad repetitiva de la molécula (la que está entre paréntesis).

Mediante cromatografía de gel permeable (de la firma Waters Associates) se han observado cuatro componentes diferentes, cada uno de los cuales está asociado a uno de los picos que aparecen (Figura 4.2). El pico de mayor tamaño corresponde al compuesto de menor peso molecular por lo que éste es el que se encuentra en mayor proporción. El peso molecular medio obtenido ha sido de 330 g/mol.

Mediante cromatografía en fase reversa (de la firma Waters Associates), se ha observado una mejor separación de los diferentes componentes de la base epoxi que en la cromatografía de gel permeable. Del análisis efectuado se ha concluido que sólo cinco de los diferentes componentes observados se encontraban en una proporción superior al 1% en la base epoxi. El oligómero de DGEBA con $n=0$ es el más abundante, siguiéndole el oligómero de $n=1$. El de $n=2$ se encuentra en una proporción del 1% aproximadamente. Los otros componentes corresponden a subproductos de la fabricación de la base epoxi; unos provienen de los componentes iniciales y otros son sustancias que se forman de manera no deseada durante el proceso reactivo de obtención de la base. Los más importantes podrían ser el oligómero $n=0$ monoepóxido, que posee en el otro extremo de la cadena un grupo 2,3-dihidroxi propiloxi y el bis[2,2-bis(4-hidroxifenol)]propano (un dímero cíclico).

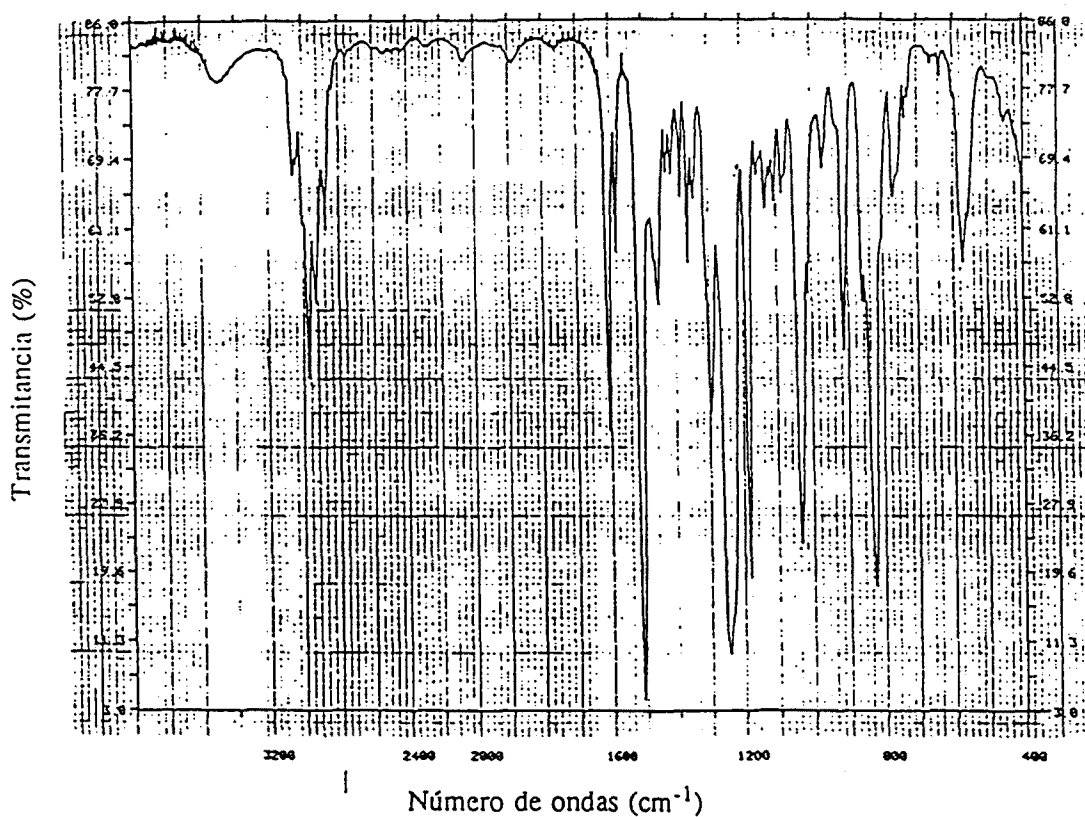


Figura 4.1 Espectro infrarrojo de la base epoxi GY250 (de Teixidó, 1995).

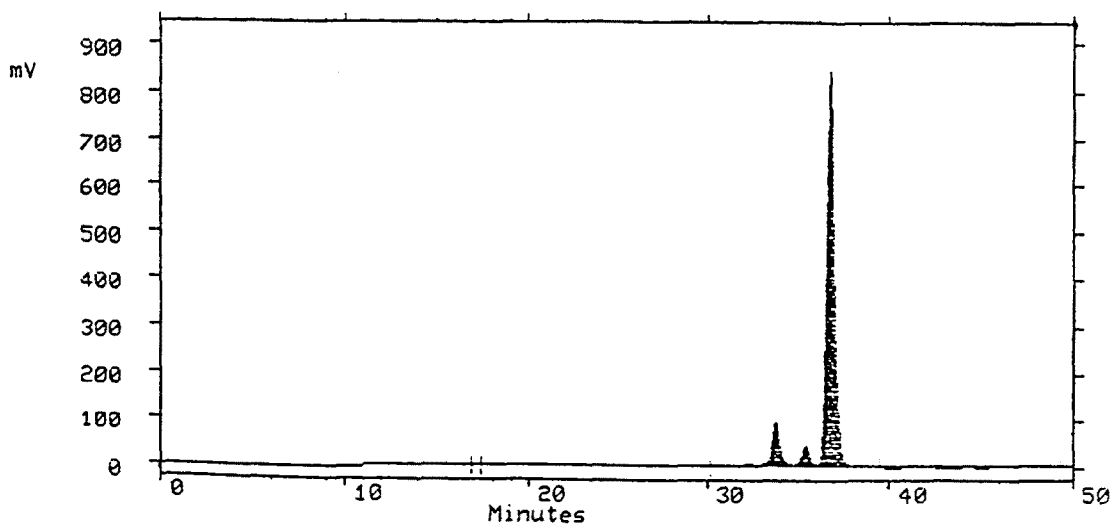


Figura 4.2 Cromatografía de gel permeable de la base epoxi GY250 (de Teixidó, 1995).

4.3. CARACTERIZACIÓN DEL ENDURECEDOR

El endurecedor utilizado es el "HY830", comercializado también por Ciba-Geigy. Es un producto líquido sin partes volátiles. Su peso equivalente por hidrógeno activo está entre 110 y 120. Su densidad a 20°C es de 1,11 g/cm³ y su viscosidad a 25°C es de 3800-5800 mPa·s. Está basado en un aducto de amina aromática modificado, sin acelerantes. La proporción estequiométrica declarada es de 100 partes en peso de la base epoxi por 60 partes en peso del endurecedor.

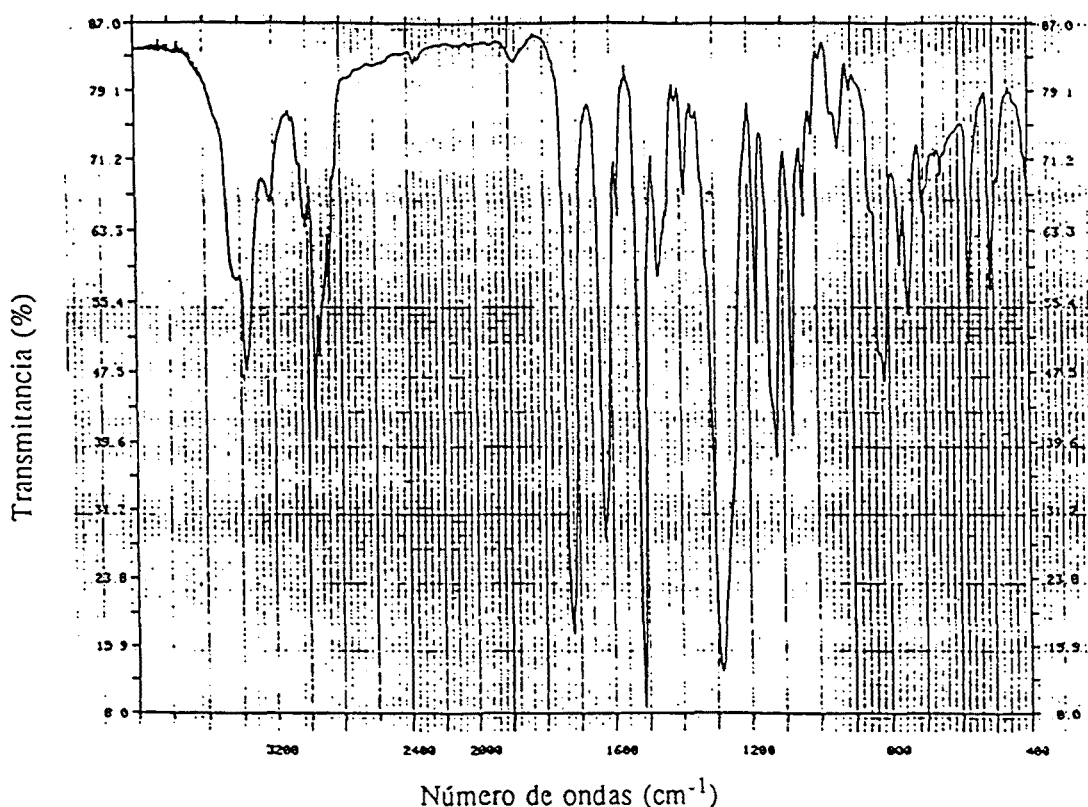


Figura 4.3 Espectro infrarrojo del endurecedor HY830 (de Teixidó, 1995).

Teixidó (1995) también ha efectuado el análisis por infrarrojo de este producto. Se observan en el espectro obtenido (Figura 4.3) una banda correspondiente al grupo amina (a un número de ondas de 3368 cm⁻¹), cuatro bandas de anillos aromáticos (1622 cm⁻¹, 1581 cm⁻¹, 1514 cm⁻¹ y 1178 cm⁻¹) y una serie de bandas características de un éster ortoftálico, el n-dibutilftalato (1721 cm⁻¹, 1286 cm⁻¹, 1124 cm⁻¹, 1075 cm⁻¹, 1040 cm⁻¹, 747 cm⁻¹ y 705 cm⁻¹). De todo ello se puede deducir que este endurecedor contiene una amina aromática (concretamente la 4,4'-

diaminodifenilmetano) y *n*-dibutilftalato, que actúa como plastificante.

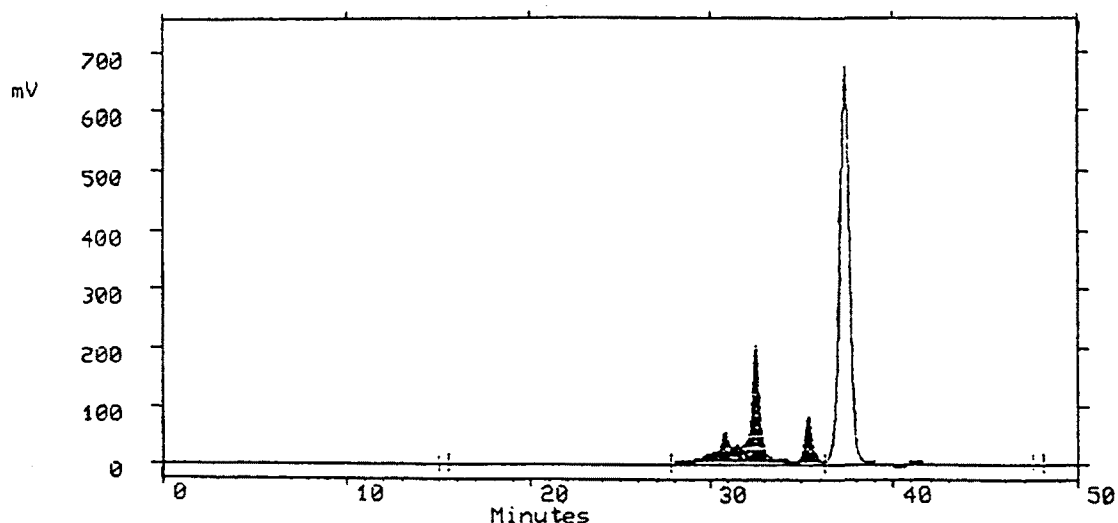
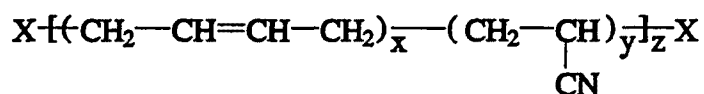


Figura 4.4 Cromatografía de gel permeable del endurecedor HY830 (de Teixidó, 1995).

Mediante cromatografía de gel permeable (Figura 4.4) se ha observado que el endurecedor contiene algunos productos de mayor peso molecular que los de la base epoxi puesto que tienen tiempos de elución menores (en este tipo de cromatografía un mayor peso molecular implica un menor tiempo de elución). El último pico que aparece corresponde al *n*-dibutilftalato y algún otro componente del endurecedor de bajo peso molecular. Con la cromatografía de fase reversa, mediante la inyección de patrones de *n*-dibutilftalato se ha podido cuantificar el contenido de esta sustancia en el endurecedor, que ha resultado ser de un 40%.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELASTÓMEROS

Los elastómeros estudiados en este trabajo son copolímeros de butadieno y acrilonitrilo que se diferencian entre sí en que poseen diferentes grupos terminales. Todos ellos son de la marca Hycar y han sido fabricados por BFGoodrich (Cleveland, Estados Unidos). Son todos ellos líquidos de alta viscosidad. Su fórmula (Bucknall et al., 1986) es:



donde X es un grupo funcional que depende del tipo de copolímero. En la Tabla 4.1 está indicado el grupo funcional correspondiente a cada elastómero, además de otros datos, como el contenido de acrilonitrilo, el número de equivalentes ácidos por cada 100 g de elastómero (EPCE), los pesos equivalentes de amina o de vinilo, la viscosidad Brookfield a 27°C, el peso específico a 25°C, el peso molecular (Hycar, 1983 y 1993), la temperatura de transición vítrea (obtenida en el DSC en un ensayo desde -120°C hasta 100°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min) y la abreviatura que se utilizará en este trabajo para distinguir unos de otros.

El VTBNX se obtiene haciendo reaccionar el grupo carboxílico del CTBN con epóxido en metacrilato de glicidil (Hycar, 1993) y posee grupos vinílicos colgantes en la molécula, además de los terminales (Maspoch, 1992).

El ATBN se obtiene haciendo reaccionar determinadas aminas con CTBN. Contiene como grupos terminales aminas secundarias. Contiene amina libre no reaccionada en una proporción de un 1,5% (Hycar, 1993).

Elastómero	CTBN 1300X31	CTBN 1300X8	VTBN 1300X22	VTBNX 1300X33	ATBN 1300X21
Abreviatura	CTBN31	CTBN8	VTBN	VTBNX	ATBN
X	-COOH	-COOH	-CH=CH ₂	-CH=CH ₂	-NHR
% de acrilonitrilo	10	18	16		10
Peso específico	0,924	0,948	0,984	0,967	0,938
T _g (°C)	-60,6	-50,3	-49,2	-47,4	-61,3
Viscosidad (mPa·s)	6·10 ⁴	1,35·10 ⁵	2,25·10 ⁵	2,5·10 ⁵	1,8·10 ⁵
EPCE	0,050	0,052			
Peso molecular	3800	3550			
Peso equiv. de vinilo			1400		
Peso equiv. de amina					1200

Tabla 4.1 Propiedades de los elastómeros tipo Hycar.

5. INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN DE CTBN31 Y VTBN EN EL CURADO

5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudia el efecto de dos elastómeros: CTBN31 (con grupos terminales carboxílicos) y VTBN (con grupos terminales vinílicos) sobre el curado isotérmico de la resina epoxi a una temperatura de 50°C. El objetivo es observar la influencia que tiene su proporción en la temperatura de transición vítrea (T_g), en el tiempo de vitrificación (t_v), en la velocidad de reacción, en el grado de conversión cuando se produce la vitrificación (α_v), en el envejecimiento físico y en la temperatura de transición vítrea máxima ($T_{g,máx}$).

5.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se mezclaron proporciones estequiométricas de base epoxi y de endurecedor (6 g de endurecedor por cada 10 g de base epoxi), con diferentes proporciones de uno de los dos aditivos (desde un 5,9% hasta un 23,8% del peso total de la muestra). La mezcla resultante fue agitada vigorosamente durante dos minutos y una muestra de unos 10 mg de peso fue colocada a continuación en una cápsula de aluminio que fue posteriormente sellada a presión.

Seguidamente esta cápsula fue colocada en el calorímetro, donde fue sometida a una temperatura de 50°C durante un cierto intervalo de tiempo, pasado el cual fue enfriada rápidamente hasta la temperatura de -120°C.

Inmediatamente, fue calentada hasta la temperatura de 300°C a una velocidad de 10°C/min. Si aparecía un pico endotérmico de envejecimiento (primer barrido de la Figura 5.1, en donde el flujo endotérmico de calor está representado hacia abajo), el ensayo se paraba y se enfriaba nuevamente la muestra hasta la temperatura de -120°C, siendo seguidamente calentada hasta 300°C a la velocidad de 10°C/min (segundo barrido de la Figura 5.1). A continuación la muestra se enfriaba otra vez hasta la temperatura de -120°C y se calentaba hasta 200°C a una velocidad de 10°C/min (tercer barrido de la Figura 5.1).

A partir de estos ensayos se determinaba la entalpía de relajación (se substraían los dos primeros barridos dinámicos y se integraba el pico resultante), la temperatura del pico de

envejecimiento (a partir de la primera experiencia dinámica), la T_g (el punto medio de la transición vítrea que aparece en el segundo barrido dinámico) (Montserrat, 1992), el calor residual (integrando el pico exotérmico del segundo ensayo dinámico) y la $T_{g,máx}$ (el punto medio de la transición vítrea que aparece en el tercer barrido dinámico). Cuando tras el pico endotérmico se para el ensayo, ya han desaparecido los efectos del envejecimiento físico y se supone que el posible curado que se haya podido producir hasta entonces es despreciable frente al calor residual que se medirá posteriormente (Plazek et al., 1990; Pascault et al., 1990).

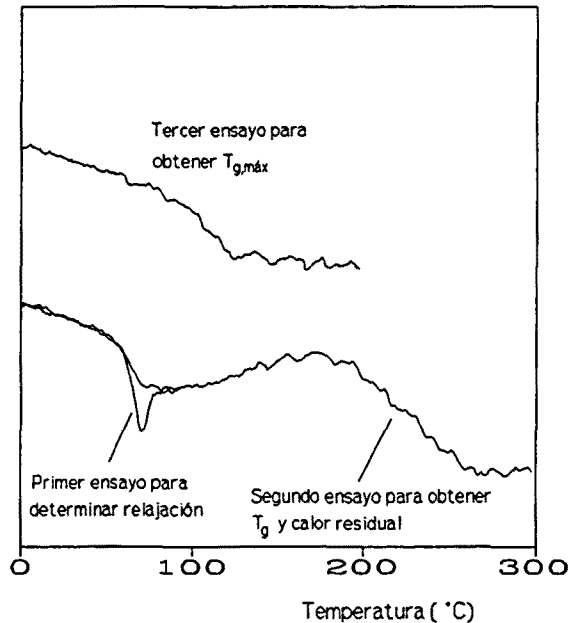


Figura 5.1 Ensayos dinámicos tras curado isotérmico a 50°C.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T_g)

En las Figuras 5.2 y 5.3 puede observarse la influencia de la proporción de CTBN31 y VTBN, respectivamente, en la T_g de la fase epoxi para diferentes tiempos de curado isotérmico. Ambos modificadores hacen aumentar el valor de la T_g , aunque el primero de

ellos influye mucho más que el segundo.

El distinto comportamiento de los dos elastómeros puede apreciarse bien a los 100 minutos de curado isotérmico. Con el CTBN31, la diferencia entre las T_g correspondientes a la mayor proporción de modificador utilizada (23,8%) y a la resina pura es de 26,7°C mientras que con el VTBN es sólo de 2,1°C.

Transcurridos 300 minutos, se nota ya la influencia del VTBN, aunque continúa siendo bastante menor que la que tiene el CTBN31 (en este instante es cuando se nota más el efecto de éste). A los 500 minutos todavía existen similares diferencias, aunque para las proporciones más altas de CTBN31 utilizadas, los valores de la T_g son más parecidos, debido a que el material ya ha vitrificado y entonces el proceso reactivo prosigue más lentamente, con lo que la T_g varía menos (Morancho y Salla, 1994).

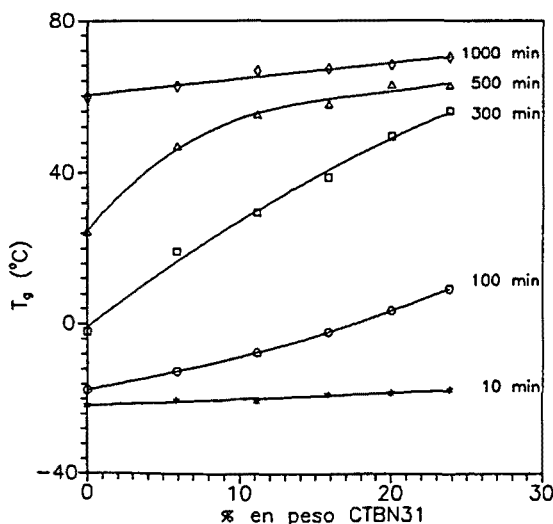


Figura 5.2 Dependencia de la T_g respecto de la proporción de CTBN31 a 50°C.

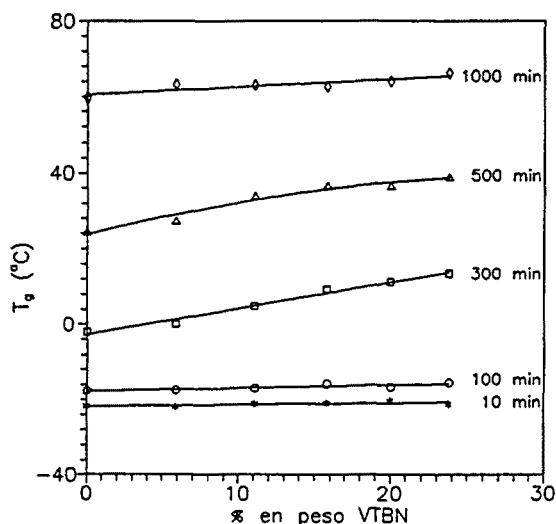


Figura 5.3 Dependencia de la T_g respecto de la proporción de VTBN a 50°C.

A los 1000 minutos todas las proporciones de los dos elastómeros ya han vitrificado (incluyendo la resina epoxi sola), lo cual se manifiesta en que hay menores diferencias entre sus T_g . Sin embargo, con el CTBN31 todavía aparecen valores de T_g más altos que con VTBN (la diferencia de T_g entre la proporción de un 23,8% y la resina epoxi sola es para el CTBN31 de 10,4°C y para el VTBN de 6,9°C).

En las Figuras 5.4 y 5.5 está representada la T_g frente al tiempo de curado isotérmico para diferentes proporciones de CTBN31 y VTBN, respectivamente. También puede apreciarse el mayor efecto del primero sobre la velocidad de la reacción. Estas gráficas nos permiten obtener el tiempo de vitrificación (tiempo necesario para que la T_g sea igual a la temperatura de curado) (Montserrat, 1992; Gillham, 1986).

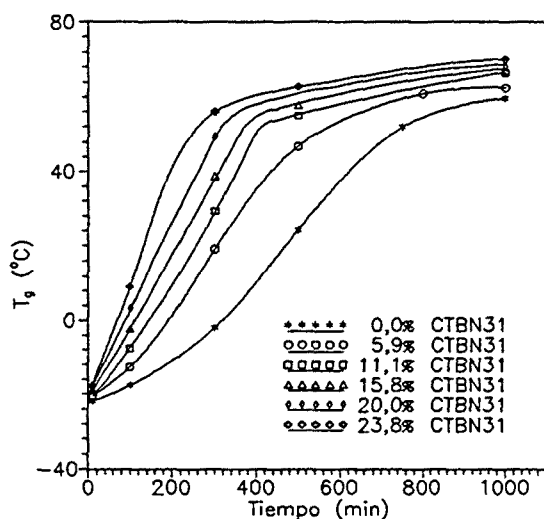


Figura 5.4 Dependencia de T_g respecto del tiempo de curado para diferentes proporciones de CTBN31 a 50°C.

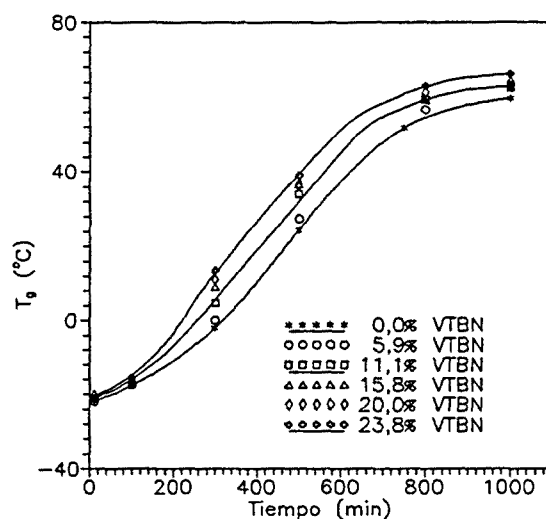


Figura 5.5 Dependencia de T_g respecto del tiempo de curado para diferentes proporciones de VTBN a 50°C.

Como era de preveer los tiempos de vitrificación disminuyen con la proporción de los aditivos. Al ser más rápida la reacción, se necesita menos tiempo para que el valor de T_g se haga igual al de la temperatura de curado.

En la Figura 5.6 están representados los tiempos de vitrificación (t_v) frente a la proporción en peso de los aditivos. Se observa claramente lo expuesto anteriormente: el t_v disminuye si se aumenta la proporción de elastómero y el CTBN31 presenta menores t_v que el VTBN (Salla y Morancho, 1994).

La mayor influencia del CTBN31 en el curado de la resina epoxi está motivado por la presencia de grupos carboxílicos en sus moléculas los cuales, por su carácter ácido, provocan la catálisis de la ruptura del anillo epoxi, con lo que la amina puede reaccionar más fácilmente con él y se aumenta de este modo la velocidad de reacción y la T_g . Urbaczewski-Espuche et al. (1993) para evitar el efecto catalizador del CTBN (trabajan con CTBN8 y

CTBN13, de efectos similares al CTBN31, como se comprobará en el capítulo 6 cuando se estudie la influencia del CTBN8 en el curado de la resina epoxi), lo hacen pre-reaccionar con una base epoxi (proporción CTBN:epoxi igual a 0,065) a 85°C en presencia de un 0,18% en peso de trifenilfosfina. Con ello, los valores de T_g disminuyen cuando se aumenta la proporción del aditivo. Do Hyun Kim y Sung Chul Kim (1991) también encuentran valores de T_g menores cuando aumentan la proporción de CTBN (CTBN8 en concreto) aunque no especifican si le han sometido a algún pre-tratamiento.

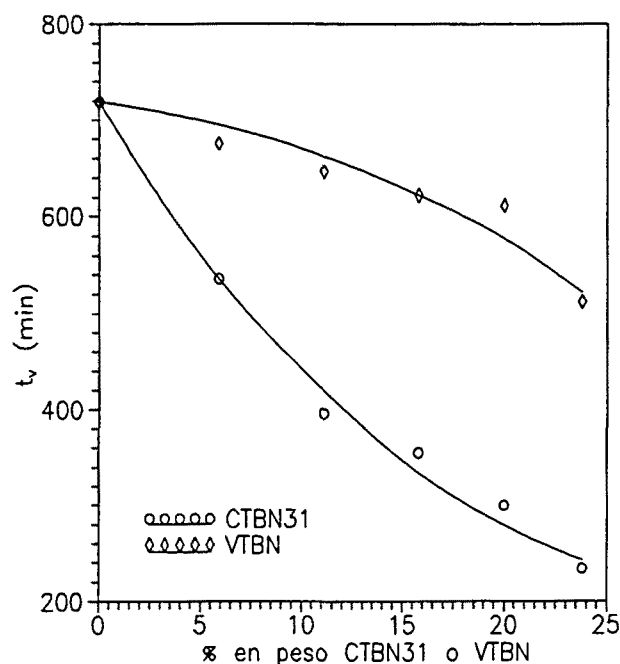


Figura 5.6 Dependencia del tiempo de vitrificación (t_v) respecto del % en peso de CTBN31 o VTBN a 50°C.

El efecto catalizador del VTBN está debido a que disuelve parcialmente el plastificante contenido en el endurecedor, con lo que la fase epoxi contiene menor proporción de ese producto y su T_g aumenta. Al mismo tiempo la T_g de la fase elastomérica disminuye.

El CTBN31 también presenta este fenómeno, pero la presencia de grupos carboxílicos provoca un mayor aumento de la velocidad de la reacción. En el apartado 9.2 se estudiará esta interacción existente entre los elastómeros y el plastificante de la amina.

Durante el proceso de curado la variación de la capacidad calorífica que se produce durante

la transición vítrea disminuye. Este descenso parece depender de los grados de libertad rotacionales y vibracionales del estado vítreo del sistema (Plazek et al., 1990).

5.3.2. GRADO DE CONVERSIÓN

A partir los datos experimentales puede obtenerse el grado de conversión (α) calculado como el cociente entre el calor desprendido desde el comienzo de la reacción hasta un tiempo determinado (Δh_t) y el calor total de reacción (Δh_T), obtenido a partir de un ensayo dinámico efectuado sobre una muestra recién preparada.

$$\alpha = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_T} \quad (1)$$

Debido a que la sensibilidad del aparato no es suficientemente alta, parte del calor que se desprende al comienzo de la reacción puede no ser detectado, por lo que es más conveniente hacer servir el calor residual (Δh_{res}) obtenido a partir del ensayo dinámico realizado a continuación del isotérmico para calcular el grado de conversión. Si se considera (Salla et al., 1988; Plazek et al., 1990) que la suma de Δh_t y Δh_{res} es igual al calor total de reacción (Δh_T):

$$\alpha = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_T} = \frac{\Delta h_T - \Delta h_{res}}{\Delta h_T} = 1 - \frac{\Delta h_{res}}{\Delta h_T} \quad (2)$$

Para obtener el calor total de reacción se han efectuado ensayos dinámicos a diferentes velocidades (2,5 , 5 , 7,5 y 10°C/min) entre 0°C y 300°C, sobre una muestra recién preparada y se ha hecho la media de los calores encontrados en cada una de las experiencias. A velocidades inferiores a las indicadas, el calor que se encuentra es más pequeño y queda por debajo de la sensibilidad del aparato, por lo que no se detecta. A velocidades superiores a las indicadas, también se obtienen valores de calor más pequeños posiblemente debido a que a las temperaturas más altas se inicie algún proceso de degradación térmica o a que la reacción no se haya completado todavía (Fava, 1968).

La Figura 5.7 muestra la dependencia del grado de conversión respecto del tiempo de curado isotérmico para diferentes proporciones de CTBN31. Se observa que al comienzo de la reacción, la adición de CTBN31 hace aumentar el grado de conversión aunque a los 1000 minutos de curado isotérmico, todas las muestras presentan una conversión similar (alrededor de un 80%) (Morancho y Salla, 1994). Ello es debido a que ya se ha producido la vitrificación del material y desde el momento en que ocurre, la reacción avanza más lentamente, por lo que los valores de los grados de conversión de las proporciones a las que les costaba más reaccionar alcanzan a los de las proporciones más rápidas.

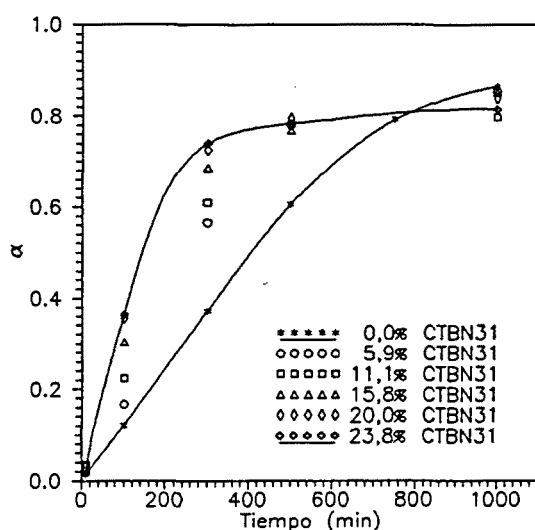


Figura 5.7 Dependencia del grado de conversión (α) respecto del tiempo de curado para diferentes proporciones de CTBN31 a 50°C.

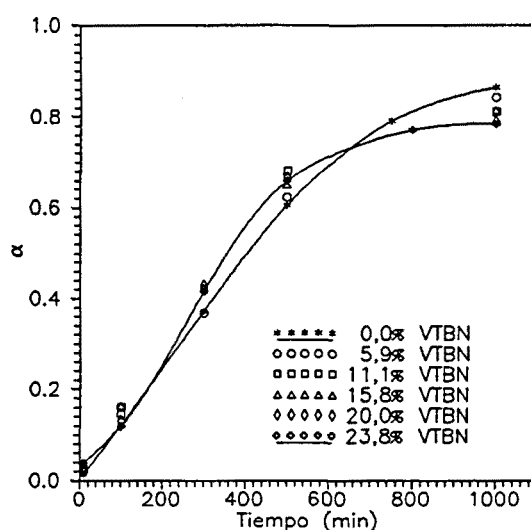


Figura 5.8 Dependencia del grado de conversión (α) respecto del tiempo de curado para diferentes proporciones de VTBN a 50°C.

En la Figura 5.8 se observa la influencia del VTBN sobre el grado de conversión. Como sucedía con la T_g , la adición de este elastómero hace aumentar el grado de conversión aunque su influencia es menor que la que tenía el CTBN31.

Antes de que se produzca la vitrificación, puede establecerse una relación entre la T_g y el grado de conversión. Existen varias fórmulas para expresarla, una de las cuales es la ecuación de DiBenedetto (Nielsen, 1969), de la cual se hablará más adelante en el capítulo 6. En las Figuras 5.9 y 5.10 puede apreciarse la dependencia de la T_g frente al grado de conversión, antes de que el material pase al estado vítreo, para diferentes concentraciones de CTBN31 y VTBN, respectivamente. Para el mismo grado de conversión la T_g aumenta con la proporción de uno de los dos aditivos. En concreto, para $\alpha=0,6$ la diferencia entre

la T_g de la muestra con un 23,8% de CTBN31 y la de la resina epoxi sin modificar es de 12°C; para el mismo α , la diferencia entre la T_g de la muestra con 23,8% de VTBN y la de la resina epoxi sin modificar es de 10,5°C. Todo esto prueba que el CTBN31 y el VTBN modifican el reticulado de la resina epoxi (Morancho y Salla, 1994). La causa es la que se ha apuntado en el apartado anterior: los elastómeros disuelven el plastificante del endurecedor, con lo que para el mismo grado de curado (el plastificante no interviene para nada en el proceso reactivo, sólo provoca una disminución de la T_g y de la viscosidad de la resina) la T_g es mayor si se añaden modificadores.

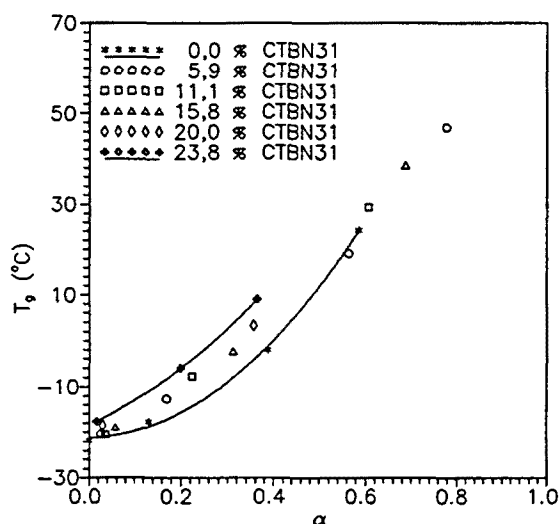


Figura 5.9 Dependencia de T_g respecto del grado de conversión (α) para diferentes proporciones de CTBN31 a 50°C.

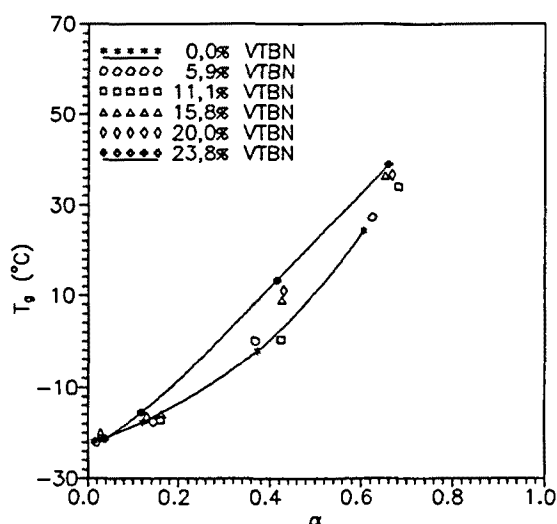


Figura 5.10 Dependencia de T_g respecto del grado de conversión (α) para diferentes proporciones de VTBN a 50°C.

Se puede hallar también el grado de conversión cuando el material vitrifica (α_v), a partir de la condición de que la T_g sea igual a la temperatura de curado. En la Figura 5.11 se representa este α_v para diferentes concentraciones de CTBN31 y VTBN. A medida que aumenta la proporción del aditivo, menor es el valor de α_v (Salla y Morancho, 1994). Ello está de acuerdo con las Figuras 5.9 y 5.10. Para la misma T_g (cuando el material vitrifica la T_g es igual a la temperatura de curado: 50°C) el grado de conversión es mayor para la resina epoxi sola que para la resina modificada. Quiere ello decir que cuando se produce el paso al estado vítreo la resina epoxi pura ha reaccionado más que la que tiene aditivos.

Tras la vitrificación, la reacción continúa, controlada por difusión intermolecular (Plazek et al., 1990). El grado de conversión y como consecuencia, la reticulación de la fase de la

resina epoxi pueden verse afectados por la cantidad de elastómero añadido.

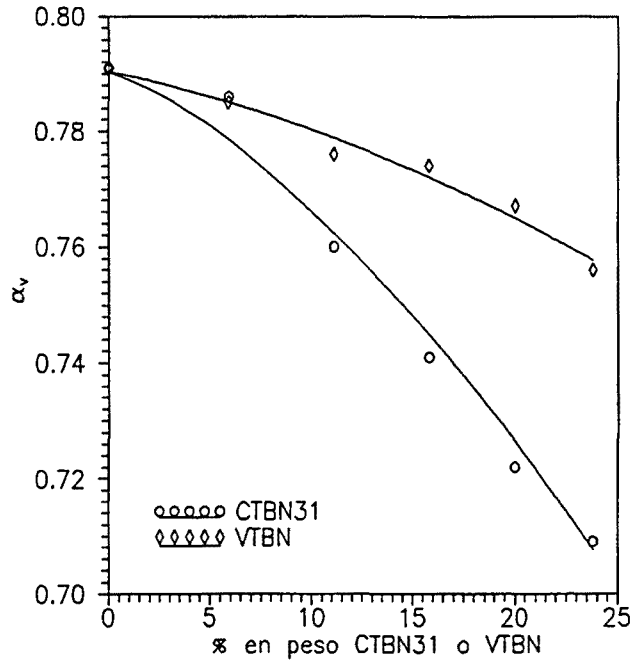


Figura 5.11 Grado de conversión cuando el material vitrifica (α_v) frente al % en peso de CTBN31 o VTBN a 50°C.

5.3.3. ENVEJECIMIENTO FÍSICO

Cuando la T_g del material excede el valor de la temperatura de curado se produce una densificación del material: la relajación estructural o envejecimiento físico. Ello provoca como se ha comentado en el apartado 5.2, la aparición de un pico endotérmico en el ensayo calorimétrico. Sobre la explicación teórica de este fenómeno se hablará más ampliamente en el apartado 8.1.1; aquí sólo se va a estudiar la influencia que tiene la proporción de los dos elastómeros. A la vez que ocurre esta relajación estructural, la reacción entre la base epoxi y la amina del endurecedor sigue produciéndose (el grado de conversión va aumentando); a este proceso se le da el nombre de envejecimiento químico.

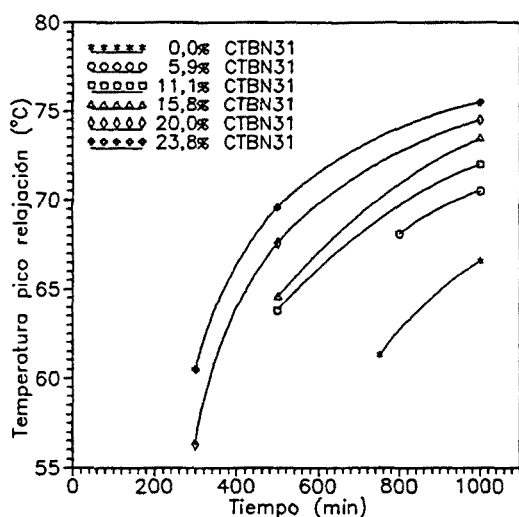


Figura 5.12 Temperatura del pico endotérmico de relajación frente al tiempo de curado para diferentes proporciones de CTBN31 a 50°C.

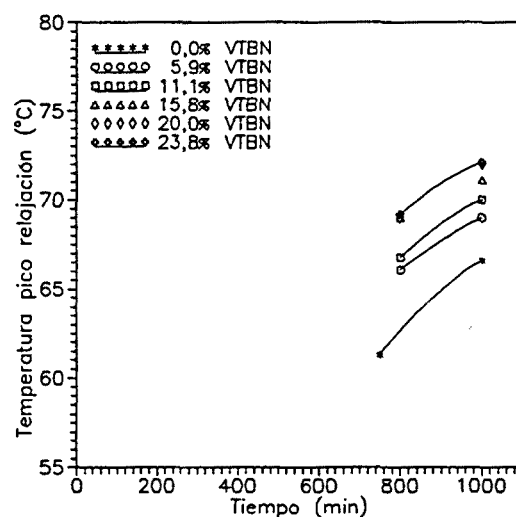


Figura 5.13 Temperatura del pico endotérmico de relajación frente al tiempo de curado para diferentes proporciones de VTBN a 50°C.

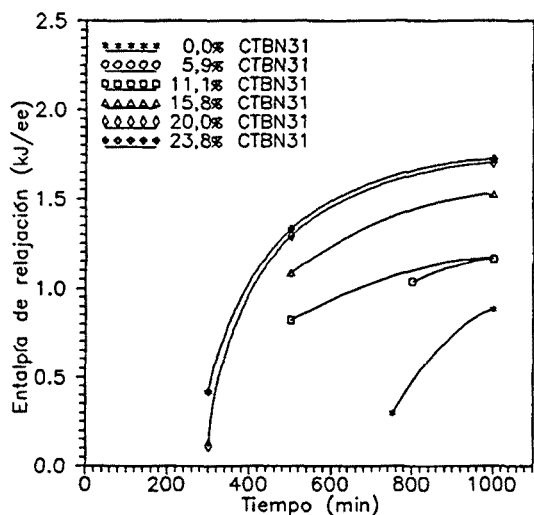


Figura 5.14 Entalpía de relajación frente a tiempo de curado para diferentes proporciones de CTBN31 a 50°C.

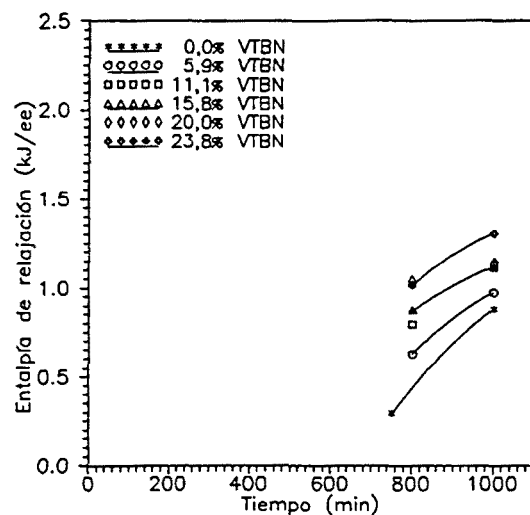


Figura 5.15 Entalpía de relajación frente a tiempo de curado para diferentes proporciones de VTBN a 50°C.

Las Figuras 5.12 y 5.13 muestran la dependencia de la temperatura del pico endotérmico respecto al tiempo de curado para diferentes proporciones de CTBN31 y VTBN respectivamente. Puede observarse que estas temperaturas aumentan con el tiempo (el pico endotérmico, como la T_g , se desplaza hacia temperaturas cada vez más altas). Además, el aumento de la proporción de elastómero, hace que el valor de la temperatura del pico

endotérmico sea más grande. Con mayor porcentaje de modificador, el material vitrifica antes, con lo que aparece más pronto el pico de relajación. Es decir, para el mismo tiempo de curado isotérmico, a mayor proporción de aditivo, más grande es el tiempo que el material lleva envejeciendo, con lo que el pico endotérmico aparece a temperaturas superiores.

Para la misma proporción de aditivo añadido, las temperaturas de pico endotérmico para el CTBN31 son más altas que para el VTBN, porque los tiempos de vitrificación de aquél son menores y como consecuencia el material lleva más tiempo relajándose.

Las Figuras 5.14 y 5.15 representan la entalpía de relajación por equivalente epoxi (obtenida como se ha explicado en el apartado 5.2) frente al tiempo de curado isotérmico para diferentes proporciones de CTBN31 y VTBN respectivamente. El valor de la entalpía aumenta con el tiempo y con la proporción de aditivo. Para la misma proporción añadida, el CTBN31 presenta valores de entalpía de relajación más altos que el VTBN.

El valor de la entalpía de relajación depende del tiempo transcurrido desde que el material ha vitrificado. Así, los sistemas con menores t_v , para el mismo tiempo de curado, presentan mayor envejecimiento. Por ello, la entalpía de relajación aumenta con la proporción del aditivo y es mayor para las muestras que contienen CTBN31 que las que tienen VTBN.

5.3.4. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA MÁXIMA

En las Figuras 5.16 y 5.17 se muestra la dependencia de la T_g obtenida en la tercera experiencia dinámica ($T_{g,máx}$) respecto de la proporción de CTBN31 y VTBN respectivamente, para diferentes tiempos de curado isotérmico. Su valor aumenta con la proporción de elastómero; éste disuelve parte del plastificante existente en el endurecedor con lo que su concentración en la fase epoxi disminuye y la $T_{g,máx}$ de ésta aumenta.

Las muestras con CTBN31 presentan valores de $T_{g,máx}$ más grandes que las que contienen VTBN. Por tanto el CTBN31 influye más en la reacción de la resina epoxi que el VTBN, lo cual concuerda con que para el mismo grado de conversión la resina modificada con

CTBN31 tenga valores de T_g más altos que la modificada con VTBN y que las muestras que contienen CTBN31 presenten menores α_v (ver apartado 5.3.2). La explicación de este hecho se apreciará en el apartado 9.3, donde se estudiarán mezclas de base epoxi con los diferentes elastómeros. La base epoxi disuelve más VTBN que CTBN31, con lo cual la T_g de la fase epoxi cuando está modificada con VTBN es más baja que cuando lo está con CTBN31.

La $T_{g,máx}$ aumenta con el tiempo de curado isotérmico. Este hecho puede ser debido a que el grado de reticulación depende del proceso cinético (a mayor grado de reticulación, mayor $T_{g,máx}$) o a una posible degradación del material que hace disminuir el valor de $T_{g,máx}$. En curados dinámicos efectuados a diferentes velocidades de calentamiento, el valor de esa magnitud también varía. Como $T_{g\infty}$ (la mayor T_g que puede tener un sistema) de las diferentes sustancias estudiadas (resina epoxi y esta misma resina modificada por diferentes proporciones de CTBN31 o VTBN) se ha escogido la mayor de las $T_{g,máx}$ de cada una de ellas.

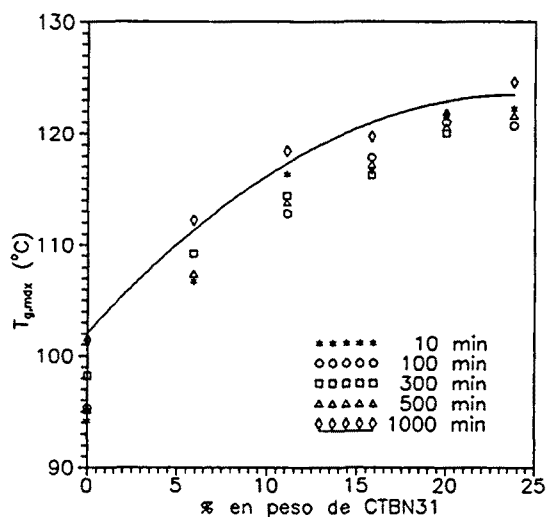


Figura 5.16 Temperatura de transición vítrea máxima frente a la proporción de CTBN31 para diferentes tiempos de curado isotérmico a 50°C.

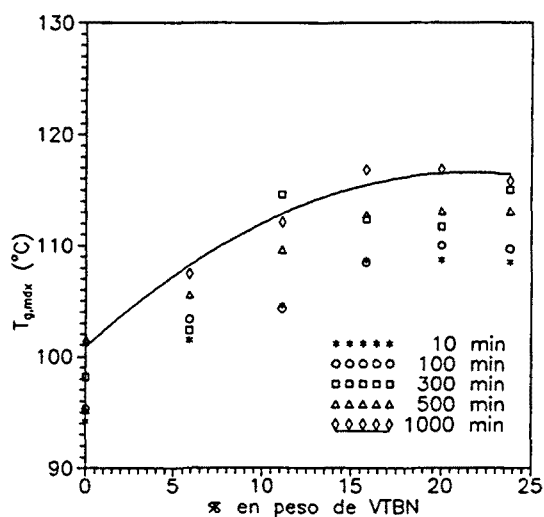


Figura 5.17 Temperatura de transición vítrea máxima frente a la proporción de VTBN para diferentes tiempos de curado isotérmico a 50°C.

6. CINÉTICA DEL CURADO

6.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se va a analizar el proceso de curado de la resina epoxi y de esta misma resina modificada por diferentes elastómeros (CTBN31, VTBN, VTBNX, CTBN8 y ATBN) para obtener los parámetros cinéticos (energía de activación y factor de frecuencia).

Primero se estudiará cada uno de los métodos que se pueden utilizar. A continuación se aplicará la ecuación de DiBenedetto (que relaciona la T_g con el grado de conversión) en algunos sistemas, se usarán algunos de los métodos explicados anteriormente para hallar los parámetros cinéticos y se construirá el diagrama TTT (tiempo-temperatura-transformación) de la resina epoxi y de esta misma resina modificada con un 11,1% en peso de diferentes elastómeros. También se encontrará para cada uno de estos sistemas el grado de conversión cuando el material gelifica.

La importancia de obtener parámetros cinéticos estriba en que se puede predecir a partir de ellos el curso de la reacción en condiciones diferentes de las ensayadas para obtenerlos y modelizar el comportamiento del curado a cualquier tiempo y temperatura. Desde el punto de vista experimental, a temperaturas muy bajas, debido a que el proceso transcurre muy lentamente, es difícil poder obtener experimentalmente el tiempo y el grado de conversión cuando se llega a la vitrificación. A temperaturas muy altas, la rapidez del proceso hace que no se pueda controlar correctamente el calor desprendido de la reacción y por ello es igualmente complicado sacar conclusiones de los resultados experimentales.

El análisis cinético ya ha sido aplicado al estudio del curado de resinas de poliéster por algunos compañeros de mi grupo de investigación y ha dado lugar a numerosos trabajos (Martín, 1992a; Martín et al., 1992b y 1992c; Ramis, 1993; Ramis et al., 1995; Salla et al., 1996a). Sus métodos de trabajo y las conclusiones que han obtenido, han servido de guía para el análisis cinético de la resina epoxi y de la influencia que tienen sobre ella los copolímeros de butadieno y acrilonitrilo.

6.1.1. ANÁLISIS CINÉTICO DEL CURADO

El estudio cinético de la reacción de curado de un material termoestable, como es el caso de una resina epoxi, se basa en el estudio de la influencia de la temperatura y del tiempo de curado en el grado de conversión (α). Éste se calcula tal como se indicó en la ecuación (2) del apartado 5.3.2:

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta h_{res}}{\Delta h_T} \quad (2)$$

Experimentalmente se encuentra que si la temperatura y la presión son constantes, la variación del grado de conversión respecto del tiempo ($d\alpha/dt$) (Prime, 1981) se puede poner de la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

donde k es la constante de velocidad de la reacción y $f(\alpha)$ una función del grado de conversión. k depende de la temperatura y normalmente se considera que esta dependencia sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

donde k_0 es una constante que se denomina factor de frecuencia, R es la constante de los gases (8,314 J/mol·K) y E es la energía de activación del proceso. E y k_0 normalmente se consideran independientes de la temperatura.

La forma de $f(\alpha)$ depende del mecanismo por el que se desarrolla la reacción de curado:

- de orden n , en el cual la velocidad de conversión es proporcional a la cantidad de material que todavía no ha reaccionado:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (5)$$

siendo n el orden de reacción. Este modelo se caracteriza por tener la máxima velocidad de reacción justo al comienzo del proceso reactivo.

- autocatalítico, que se rige por la ecuación:

$$f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n \quad (6)$$

donde n y m son los órdenes de reacción. Este modelo se utiliza para reacciones autocatalíticas en las que la máxima velocidad de reacción se alcanza con un grado de conversión comprendido entre 0,3 y 0,4.

Una vez escogida la forma de $f(\alpha)$ se integra la ecuación (3), tomando como condición de contorno que para $t=0$, $\alpha=0$, con lo que se obtiene la dependencia del grado de conversión respecto del tiempo.

A continuación se analizarán diferentes métodos que se pueden aplicar para estudiar la cinética del curado. Estos métodos pueden clasificarse en isotérmicos y dinámicos.

6.1.2. MÉTODOS ISOTÉRMICOS

En estos métodos se analiza para diferentes temperaturas, cómo varía el grado de conversión con el tiempo de curado. A partir de los resultados obtenidos puede hallarse la energía de activación, el factor de frecuencia y los órdenes de reacción.

6.1.2.1. Obtención de α y $d\alpha/dt$ en función del tiempo

Para cada una de las temperaturas de curado ensayadas se hallan los valores de α y $d\alpha/dt$ para diferentes tiempos de curado. Seguidamente se escoge una de las ecuaciones $f(\alpha)$ mencionadas anteriormente como modelo cinético.

Si el modelo escogido es el orden n la ecuación (3) queda de la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (7)$$

Tomando logaritmos neperianos:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln k + n \cdot \ln (1-\alpha) \quad (8)$$

Representando $\ln(d\alpha/dt)$ frente a $\ln(1-\alpha)$, la pendiente de la recta obtenida es el orden de reacción (n) y la ordenada en el origen representa el logaritmo neperiano de la constante de velocidad de la reacción ($\ln k$).

Si el modelo escogido es el autocatalítico, la ecuación (3) queda de la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (9)$$

Tomando logaritmos neperianos:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln k + m \cdot \ln \alpha + n \cdot \ln (1-\alpha) \quad (10)$$

A partir de una regresión multilínea pueden obtenerse los valores de los órdenes de reacción (n, m) y del logaritmo neperiano de la constante de velocidad ($\ln k$).

La elección de un modelo u otro dependerá de si los resultados que se obtengan a partir del ajuste realizado coinciden o no con los experimentales. Los órdenes de reacción habrían de ser aproximadamente los mismos para cada una de las temperaturas ensayadas. Si difieren, ello podría indicar un cambio en el mecanismo de reacción.

Con los valores de $\ln k$ hallados para diferentes temperaturas de curado y tomando logaritmos neperianos en la ecuación (4):

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

La pendiente de la representación de $\ln k$ frente al inverso de la temperatura absoluta da el valor de $-E/R$, a partir del cual se puede obtener la energía de activación. La ordenada en el origen proporciona el valor de $\ln k_o$, con lo que se puede conocer el valor del factor de frecuencia.

Una ventaja de este método es que permite obtener todos los parámetros cinéticos (órdenes

de reacción, factor de frecuencia y energía de activación), pero tiene como desventajas que es complicado y que al curado se le asocia un solo tipo de proceso con una única energía de activación, con lo que la interpretación de los resultados puede ser complicada (Salla et al., 1996a).

6.1.2.2. Ajuste $\ln t = A + E/RT$ con α constante

Este método presenta la ventaja de que no es necesario conocer la forma de la función $f(\alpha)$, aunque sólo permite determinar el valor de la energía de activación. En él, para diferentes temperaturas, se determina el tiempo de curado necesario para alcanzar un cierto grado de conversión, con lo que se puede relacionar su variación con la evolución del proceso reactivo. Este tiempo de curado puede ser por ejemplo el de gelificación, puesto que el grado de conversión en el momento en que se produce este fenómeno no depende de la temperatura (Flory, 1953). Reordenando la ecuación (3) e integrándola desde el comienzo del proceso ($\alpha=0$, $t=0$), hasta un cierto grado de conversión:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k \cdot dt \quad (12)$$

Como el proceso es isotérmico, k es constante, con lo que puede salir de la integral de la derecha. Además, la integral de la izquierda no depende de la temperatura por lo que su valor es constante e independiente de esta magnitud. Con todo ello la ecuación anterior queda como:

$$C = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k \cdot t \quad (13)$$

Sustituyendo la ley de Arrhenius (ecuación 4) y tomando logaritmos neperianos:

$$\ln C = \ln k_0 - \frac{E}{RT} + \ln t \quad (14)$$

Si $A = \ln C - \ln k_0$:

$$\ln t = A + \frac{E}{RT} \quad (15)$$

Representando el logaritmo neperiano del tiempo de curado frente al inverso de la temperatura de curado, puede obtenerse a partir del valor de la pendiente, el de la energía de activación. La cuantía de este parámetro puede determinarse para diferentes grados de conversión.

6.1.2.3. Método de los factores de desplazamiento

Éste es un procedimiento derivado del anterior. Se supone en él que la energía de activación es única, que no depende del grado de conversión. Se escoge una temperatura de referencia (T_r) a la cual el tiempo de curado necesario para lograr un cierto grado de conversión es t_r . A partir de la ecuación (15) el valor del parámetro A es:

$$A = \ln t_r - \frac{E}{RT_r} \quad (16)$$

Sustituyéndolo en la ecuación (15):

$$\ln t = \frac{E}{RT} + \ln t_r - \frac{E}{RT_r} \quad (17)$$

Si se define el factor de desplazamiento $F(T)$ como la diferencia entre el logaritmo neperiano del tiempo de referencia ($\ln t_r$) y el logaritmo neperiano del tiempo necesario para obtener el mismo grado de conversión a otra temperatura T ($\ln t$) (Morancho et al., 1995), la ecuación (17) se puede poner de la forma:

$$F(T) = \ln t_r - \ln t = \frac{E}{RT_r} - \frac{E}{RT} \quad (18)$$

Representando el factor de desplazamiento frente al inverso de la temperatura de curado, a partir del valor de la pendiente ($-E/R$) puede obtenerse el de la energía de activación.

Aceptando que existe una relación única entre α y T_g (ver apartado 6.2), los valores de t_r y t también son los tiempos de curado necesarios para alcanzar un cierto valor de T_g a la temperatura de referencia y a otra temperatura T , respectivamente. Con lo cual se pueden hallar también los factores de desplazamiento a partir de los valores de T_g y aplicar la ecuación (18) para hallar la energía de activación.

Por tanto este método permite obtener la energía de activación sin necesidad de conocer la forma de $f(\alpha)$, aunque se ha de suponer que es constante durante todo el proceso. Permite también trabajar con T_g en vez de con grados de conversión.

6.1.2.4. Ajuste $\ln(d\alpha/dt) = \ln [k_o \cdot f(\alpha)] - E/RT$ con α constante

Para utilizar este ajuste tampoco es necesario conocer la forma de la función $f(\alpha)$. Sustituyendo la ecuación (4) en la (3) y tomando logaritmos neperianos:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln [k_o \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (19)$$

Para diferentes temperaturas se halla el valor de $d\alpha/dt$ para un determinado grado de conversión con lo que $\ln [k_o \cdot f(\alpha)]$ es constante (suponiendo que la forma de $f(\alpha)$ no depende de la temperatura). Representando $\ln (d\alpha/dt)$ frente al inverso de la temperatura, a partir del valor de la pendiente de la recta obtenida ($-E/R$) se puede obtener el de la energía de activación. Como en el método explicado en el apartado 6.1.2.2 se puede evaluar la energía de activación para diferentes grados de conversión. Este método tiene como desventaja la dificultad de determinar el valor exacto de la velocidad de reacción ($d\alpha/dt$).

6.1.3. MÉTODOS DINÁMICOS

En este tipo de procesos la temperatura de la muestra estudiada va variando. Esta variación puede ser a velocidad constante (el método más utilizado), a velocidad de tipo hiperbólico ($1/T = u + v \cdot t$, en donde u, v son constantes numéricas) o a una velocidad tal que la reacción se desarrolle a $d\alpha/dt$ constante.

Su utilización, con el fin de obtener parámetros cinéticos, ha sido bastante discutida. Existen diversas razones que pueden justificarla (Freeman y Carroll, 1958; Coats y Redfern, 1963; Mackenzie, 1973; Málek y Criado, 1992) como que se puede analizar la cinética de la reacción en todo el rango de temperaturas en que se desarrolle el proceso reactivo. Además, el estudio de un proceso dinámico requiere menos tiempo que el de uno isotérmico. En las

experiencias isotérmicas podía ocurrir que la reacción no terminase o que empezara antes de que se alcanzara la temperatura de trabajo.

Sin embargo, en las experiencias dinámicas pueden existir gradientes de temperatura entre el interior y el exterior de la muestra con lo que la velocidad de reacción puede no ser uniforme (Mackenzie, 1973). Este problema puede obviarse analizando muestras pequeñas y haciendo servir velocidades de calentamiento lentas (Coats y Redfern, 1964; Mackenzie, 1973; Sesták, 1966), aunque no demasiado pues entonces el calor desprendido al comienzo y al final de la reacción podría no ser detectado (Fava, 1968).

En los métodos dinámicos se estudia la variación del grado de conversión respecto de la temperatura ($d\alpha/dT$). Si la velocidad de calentamiento se define como $\phi = dT/dt$, entonces:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = \frac{1}{\phi} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (20)$$

Ciertos autores han cuestionado esta ecuación pues piensan que debería tenerse en cuenta la doble dependencia del grado de conversión respecto del tiempo y de la temperatura (MacCallum y Tanner, 1970). Entonces el diferencial del grado de conversión queda como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t \cdot \frac{dT}{dt} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T + \phi \cdot \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t \quad (21)$$

donde $d\alpha/dt$ es la velocidad de reacción en régimen dinámico y $(\partial\alpha/\partial t)_T$ es la velocidad de reacción en régimen isotérmico.

Sin embargo, otros autores (Simmons y Wendlandt, 1972; Hill, 1970) han argumentado que el término $(\partial\alpha/\partial T)_t$ es siempre cero por lo que la velocidad de reacción en régimen dinámico e isotérmico toman la misma expresión.

Suponiendo correcta la ecuación (20) (como consideran la mayoría de los autores) y combinándola con las ecuaciones (3) y (4):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_o}{\phi} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (22)$$

Pasando dT a la derecha, $f(\alpha)$ a la izquierda e integrando desde la temperatura inicial del

proceso (T_0) hasta una cierta temperatura T :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^T \frac{k_0}{\phi} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (23)$$

Si se considera ϕ constante y que desde $T=0$ hasta $T=T_0$ no hay reacción:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\phi} \cdot \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (24)$$

A continuación se van a comentar diferentes métodos dinámicos que se pueden utilizar. Todos ellos parten de la ecuación (22) o de la (24).

6.1.3.1. Análisis a partir de un solo barrido dinámico

Con este método, a partir de una sola experiencia dinámica, es posible obtener todos los parámetros cinéticos, aunque hay que conocer la forma de la función $f(\alpha)$. Cogiendo la ecuación (22), reordenándola convenientemente y tomando logaritmos neperianos, si la velocidad de calentamiento es constante:

$$\ln \left[\frac{\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{f(\alpha)} \right] = \ln \frac{k_0}{\phi} - \frac{E}{RT} \quad (25)$$

Representando el miembro de la izquierda frente al inverso de la temperatura, a partir de la pendiente resultante puede hallarse el valor de la energía de activación y mediante la ordenada en el origen se puede encontrar el valor del factor de frecuencia. Prime (1973) explica que este procedimiento funciona bien con reacciones sencillas, como las de primer orden, pero en general los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia que se hallan son más altos que los que se obtienen mediante procedimientos isotérmicos. Además, Málek y Criado (1990 y 1992) han demostrado que no es posible realizar el análisis cinético de una sola experiencia dinámica sin conocer el valor correcto de la energía de activación.

6.1.3.2. Ajuste $\ln[\phi(d\alpha/dT)] = \ln [k_o \cdot f(\alpha)] - E/RT$ con α constante

Suponiendo que la velocidad de calentamiento es constante, tomando logaritmos neperianos en la ecuación (22):

$$\ln \left[\phi \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln [k_o \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (26)$$

Para un determinado grado de conversión se determinan, a diferentes velocidades de calentamiento, los valores de $(d\alpha/dT)$ y de la temperatura que tiene la muestra en ese momento. Representando $\ln[\phi(d\alpha/dT)]$ frente al inverso de la temperatura, a partir del valor de la pendiente se puede hallar el de la energía de activación. Como α es constante, el valor de $\ln[k_o \cdot f(\alpha)]$ (la ordenada en el origen) también lo es. La ventaja de este método radica en que no es preciso conocer la forma de la función $f(\alpha)$.

Como en el método explicado en el apartado 6.1.2.4 existe la desventaja de que es difícil determinar el valor exacto de la velocidad de reacción ($\phi \cdot d\alpha/dT = d\alpha/dt$), por lo que en este caso no se gana mucho tiempo respecto al uso del método isoconversional isotérmico correspondiente.

6.1.3.3. Método de Ozawa

Ozawa (1965) desarrolló un método integral para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones en estado sólido. Cogiendo la ecuación (24) (se supone que la velocidad de calentamiento es constante):

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_o}{\phi} \cdot \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (24)$$

y tomando logaritmos neperianos:

$$\ln \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln \frac{k_o}{\phi} + \ln \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (27)$$

Doyle (1961) definió la función polinómica $P(E/RT)$ como:

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{R}{E} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (28)$$

que si $20 < E/RT < 60$ puede aproximarse por:

$$\ln P\left(\frac{E}{RT}\right) = -5,330 - 1,0516 \cdot \frac{E}{RT} \quad (29)$$

Tomando logaritmos neperianos en la ecuación (28) e igualando la expresión resultante a la (29):

$$\ln \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT = -5,330 - \ln \frac{R}{E} - 1,0516 \cdot \frac{E}{RT} \quad (30)$$

Sustituyendo esta ecuación en la (27):

$$\ln \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln \frac{k_0}{\phi} - 5,330 - \ln \frac{R}{E} - 1,0516 \cdot \frac{E}{RT} \quad (31)$$

Para un determinado grado de conversión el miembro de la izquierda es constante. Reordenando convenientemente la ecuación anterior:

$$\ln \phi = A' - 1,0516 \cdot \frac{E}{RT} \quad (32)$$

donde A' es una constante que depende del factor de frecuencia, de $f(\alpha)$ y de la energía de activación. De este modo representando el logaritmo neperiano de la velocidad de calentamiento frente al inverso de la temperatura, se puede obtener a partir de la pendiente de la recta resultante, el valor de la energía de activación para un determinado grado de conversión. Para hallar su valor no es necesario pues, conocer la forma de $f(\alpha)$.

Suponiendo que a la temperatura del pico exotérmico el grado de conversión alcanzado es independiente de la velocidad de calentamiento, la ecuación (32) puede hacerse servir representando el logaritmo neperiano de la velocidad de calentamiento frente al inverso de la temperatura del pico exotérmico (T_p), lo cual permite encontrar también la energía de activación.

6.1.3.4. Método de Kissinger

Este método fue deducido inicialmente para la descomposición de sólidos. Se basa en que el pico exotérmico coincide con la máxima velocidad de reacción. Kissinger (1956, 1957) diferenció la ecuación (22) con $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ y la igualó a 0 para el pico exotérmico, con lo que obtuvo:

$$\frac{\phi}{T_p^2} = \left[\frac{k_o \cdot R}{E} \cdot n(1-\alpha_p)^{n-1} \right] \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad (33)$$

Suponiendo que $n(1-\alpha_p)^{n-1}$ (α_p es el grado de conversión alcanzado cuando aparece el pico exotérmico) es independiente de la velocidad de calentamiento, tomando logaritmos neperianos y considerando que $n(1-\alpha_p)^{n-1}$ tiene un valor muy próximo a 1:

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = \ln \left[\frac{k_o \cdot R}{E} \right] - \frac{E}{RT_p} \quad (34)$$

Representando $\ln(\phi/T_p^2)$ frente al inverso de la temperatura del pico exotérmico, a partir de la pendiente resultante se puede hallar la energía de activación y a partir de la ordenada en el origen, el factor de frecuencia.

Elder (1985) generalizó el método de Kissinger para que se pudiera aplicar a otras $f(\alpha)$. Encontró que:

$$\ln \frac{\phi}{T_p^{m+2}} = \ln \frac{k_o \cdot R}{E} + \ln \Phi_p - \frac{E}{RT_p} \quad (35)$$

donde m es el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius modificada ($m=0$ en la ecuación de Arrhenius y $m=1$ según la teoría del estado transitorio) y Φ_p es un factor que depende del mecanismo de la reacción. Suponiendo que los valores de E y k_o no dependen del modelo cinético escogido, que $m=0$ y que puede despreciarse el término en que aparece Φ_p , la ecuación de Elder (35) toma la misma forma que la de Kissinger (34).

En los apartados 6.3, 6.4 y 6.5 se emplearán algunos de los procedimientos explicados hasta ahora (factores de desplazamiento, Ozawa aplicado al pico exotérmico y Kissinger) para estudiar el efecto de los copolímeros de butadieno y estireno sobre el curado de la resina epoxi. Estos métodos son de aplicación más sencilla pues para su utilización no es necesario conocer la forma de $f(\alpha)$. Con la energía de activación que se obtendrá a partir del método de los factores de desplazamiento, se podrán representar los diagramas TTT (apartado 6.8) de la resina epoxi y de esta misma resina modificada con diferentes elastómeros.

En el apartado 6.6 se aplicarán algunos de los métodos isoconversionales explicados, los de los apartados 6.1.2.2, 6.1.3.2 y 6.1.3.3 (método de Ozawa para diferentes grados de conversión), en los cuales no se supone que la energía de activación es constante, sino que depende del avance de la reacción. Estos procedimientos isoconversionales sólo se harán servir para la resina epoxi pura; se verá para este sistema si la hipótesis hecha en los otros métodos de que la energía de activación era constante, podía ser considerada correcta o no.

6.2. ECUACIÓN DE DIBENEDETTO

Experimentalmente se observa que existe una relación entre la T_g y el grado de conversión de un termoestable antes de que ocurra la vitrificación. DiBenedetto (1987), como ya citó Nielsen (1969), basándose en el principio de los estados correspondientes, obtuvo una ecuación que expresa el efecto del peso molecular, de la plastificación, del grado de entrecruzamiento y de la copolimerización sobre la T_g y que tiene la forma:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_m} - \frac{F_x}{F_m} \right) \cdot \alpha}{1 - \left(1 - \frac{F_x}{F_m} \right) \cdot \alpha} \quad (36)$$

donde T_{g0} es la temperatura de transición vítrea del material sin curar, $\varepsilon_x/\varepsilon_m$ es el cociente de energías de cohesión de las unidades de monómero entrecruzadas y no entrecruzadas y F_x/F_m es su correspondiente cociente de movilidad en la transición vítrea. Ambos cocientes son tratados generalmente como dos constantes empíricas propias del sistema. Adabbo et al. (1982) comentan que aumentando la densidad de entrecruzamiento, F_x/F_m disminuye.

La ecuación (36) puede aplicarse modificada (Pascault et al., 1990) si se tiene en cuenta que a $\alpha=1$, $T_g=T_{g\infty}$ con lo que:

$$\frac{T_{g\infty}}{T_{g0}} = \frac{\frac{\epsilon_x}{\epsilon_m}}{\frac{F_x}{F_m}} \quad (37)$$

Si esta ecuación se sustituye en la (36):

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\frac{F_x}{F_m} \cdot \alpha}{1 - \left(1 - \frac{F_x}{F_m}\right) \alpha} \quad (38)$$

por lo que ahora sólo aparece la relación F_x/F_m .

A partir de la teoría de Couchman (1983 y 1987) para soluciones químicas, adaptada para materiales termoestables por Pascault y Williams (1990) y si se considera que el material termoestable puede ser estudiado como una solución al azar entre los monómeros sin reticular y el polímero completamente entrecruzado, la T_g sigue la siguiente expresión:

$$T_g = \frac{\alpha \cdot \Delta c_{P\infty} \cdot T_{g\infty} + (1-\alpha) \cdot \Delta c_{P0} \cdot T_{g0}}{\alpha \cdot \Delta c_{P\infty} + (1-\alpha) \cdot \Delta c_{P0}} \quad (39)$$

donde $\Delta c_{P\infty}$ es el cambio de capacidad calorífica a presión constante en la transición vítrea del material completamente curado y Δc_{P0} lo mismo pero para el material antes de haber comenzado a reaccionar. Reordenando la ecuación (39):

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\frac{\Delta c_{P\infty}}{\Delta c_{P0}} \cdot \alpha}{1 - \left(1 - \frac{\Delta c_{P\infty}}{\Delta c_{P0}}\right) \alpha} \quad (40)$$

Comparando esta ecuación con la (38), se observa que $F_x/F_m = \Delta c_{P\infty}/\Delta c_{P0}$. Para conocer la relación entre la T_g y el grado de conversión a partir de la ecuación (40) sólo es necesario conocer experimentalmente $T_{g\infty}$, T_{g0} , $\Delta c_{P\infty}$ y Δc_{P0} (Ramis et al., 1996).

También se han desarrollado relaciones experimentales para obtener una dependencia entre T_g y el grado de conversión. Havlíček y Dušek (1987) ajustaron datos experimentales indicados en la bibliografía (Lin et al., 1986; Bair, 1985) usando una ecuación del tipo:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1-\alpha}{T_{g^0}} + \frac{\alpha}{T_{g^\infty}} + C \cdot \alpha(1-\alpha) \quad (41)$$

donde C es un parámetro de ajuste.

Charlesworth (1987) estudió la relación entre la T_g y el grado de conversión en una resina epoxi, aplicando un tratamiento termodinámico en la transición vítrea y tomando en consideración una distribución no-gaussiana de las cadenas formadas durante la reacción y restricciones estéricas sobre su movimiento. La ecuación resultante incluía dos parámetros experimentales.

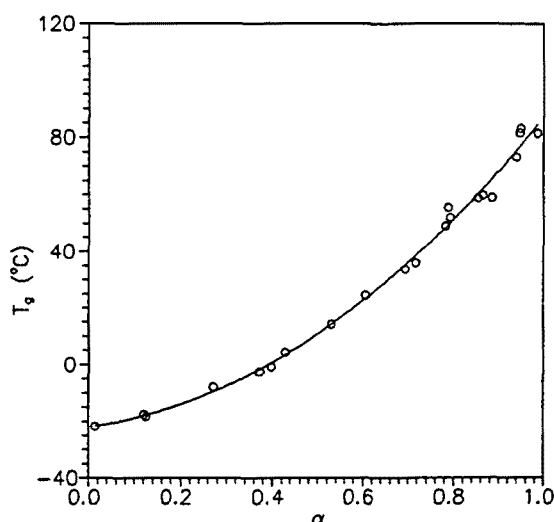


Figura 6.1 Dependencia de T_g respecto del grado de conversión para la resina epoxi pura.

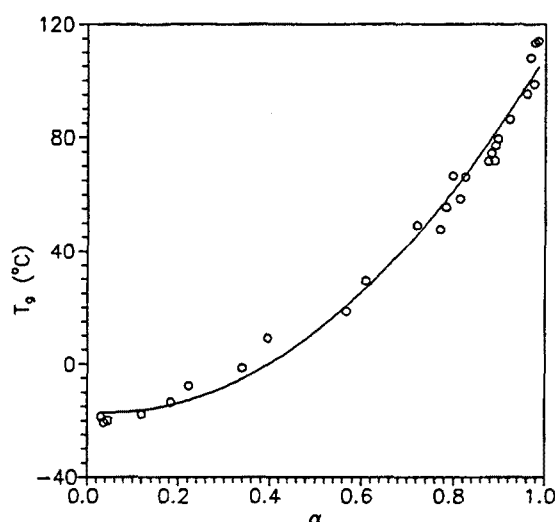


Figura 6.2 Dependencia de T_g respecto del grado de conversión para el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% en peso de CTBN31.

Mijovic et al. (1990) mostraron que la ecuación (36) podía hacerse servir para una resina epoxi. En este trabajo se aplicará también a la T_g de la fase epoxi de los sistemas formados por resina epoxi y un elastómero para ver si es posible su utilización o no. Una de las aplicaciones de la ecuación de DiBenedetto es la construcción de los diagramas TTT que se comentará en el apartado 6.8. Los diagramas que se elaborarán corresponderán a la resina

epoxi pura y a la modificada con un 11,1% de diferentes elastómeros. En las Figuras 6.1 a 6.5 se representa la dependencia entre la T_g de la fase epoxi y el grado de conversión para la resina epoxi y para esta misma resina modificada con un 11,1% en peso de diferentes elastómeros (CTBN31, CTBN8, VTBNX y ATBN). La línea continua dibujada muestra la dependencia entre los dos parámetros representados y ha sido obtenida a partir de la ecuación de DiBenedetto. Se observa en la Figura 6.1 que esta ecuación relaciona muy bien la T_g y el grado de conversión de la resina epoxi. En las restantes figuras (6.2 a 6.5) se aprecia que proporciona una buena correlación para la resina epoxi modificada con un 11,1% en peso de diferentes elastómeros.

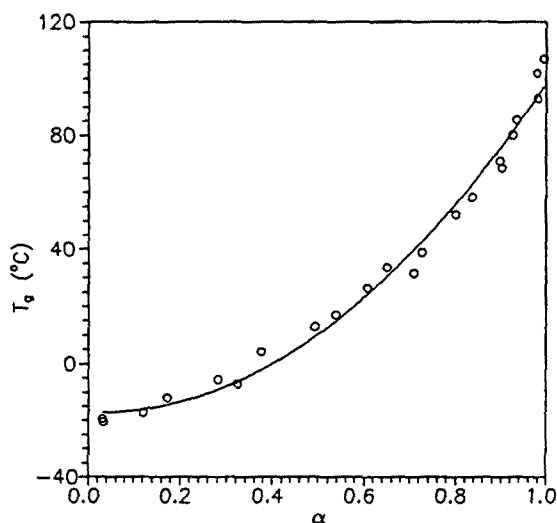


Figura 6.3 Dependencia de T_g respecto del grado de conversión para el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% en peso de CTBN8.

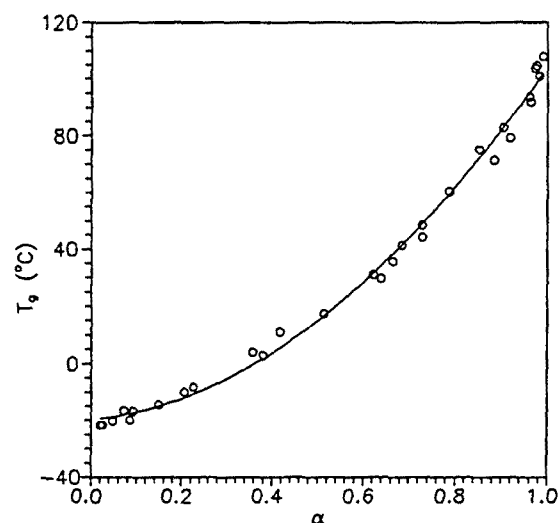


Figura 6.4 Dependencia de T_g respecto del grado de conversión para el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% en peso de VTBNX.

Como puede observarse en las diferentes figuras, el incremento relativo del valor de la T_g es mayor a grados de conversión altos, lo cual es consistente con el mayor aumento que se produce en la densidad de entrecruzamiento, una vez que el material ya ha gelificado (Williams, 1985). En la Tabla 6.1 están indicados los valores de $\varepsilon_x/\varepsilon_m$ y F_x/F_m para los diferentes sistemas estudiados. Estos valores son similares a los encontrados por otros autores (Kim et al., 1994; Min et al., 1993).

Los valores de los parámetros son iguales para la resina epoxi pura y para la modificada con un 11,1% de ATBN. Este elastómero contiene grupos amínicos que pueden reaccionar con la base epoxi, por lo que podría incorporarse al retículo de la resina.

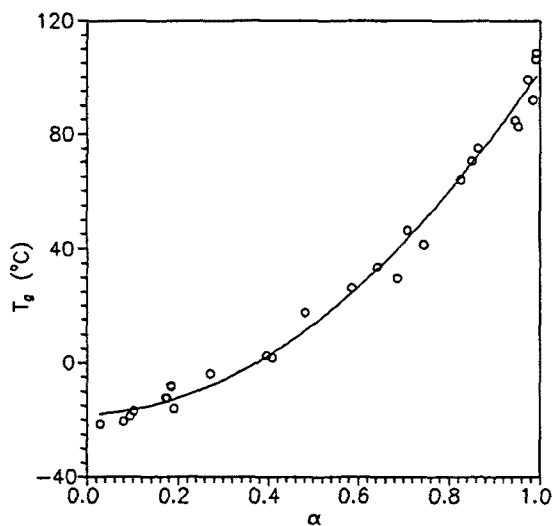


Figura 6.5 Dependencia de T_g respecto del grado de conversión para el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% en peso de ATBN.

Sistema	ϵ_x/ϵ_m	F_x/F_m
Epoxi	0,64	0,43
Epoxi + 11,1% CTBN31	0,57	0,36
Epoxi + 11,1% CTBN8	0,54	0,36
Epoxi + 11,1% VTBNX	0,75	0,50
Epoxi + 11,1% ATBN	0,64	0,43

Tabla 6.1 Valores de ϵ_x/ϵ_m y F_x/F_m para los diferentes sistemas estudiados.

Cuando se añade alguno de los CTBN los valores de ϵ_x/ϵ_m y F_x/F_m varían de forma bastante parecida. F_x/F_m disminuye lo que indicaría como se ha comentado anteriormente un aumento de la densidad de entrecruzamiento. Esto estaría causado por la migración del plastificante a la fase elastomérica lo que provocaría un aumento de la concentración de resina epoxi en la matriz epoxi del sistema.

Cuando el elastómero añadido es VTBNX los valores de $\varepsilon_x/\varepsilon_m$ y F_x/F_m crecen. El aumento de F_x/F_m indicaría una disminución de la densidad de entrecruzamiento, lo cual parece estar en contradicción con el hecho de que también el plastificante migra hacia la fase elastomérica.

6.3. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE LOS FACTORES DE DESPLAZAMIENTO PARA HALLAR LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

El método de los factores de desplazamiento (explicado en el apartado 6.1.2.3) va a ser aplicado en los sistemas anteriormente citados (resina epoxi pura y resina epoxi con un 11,1% en peso de diferentes elastómeros). Va a comentarse su empleo en uno de los sistemas estudiados (resina epoxi con un 11,1% en peso de CTBN31) y de los otros, sólo se indicarán los resultados obtenidos (Salla y Morancho, 1994).

El procedimiento experimental empleado para obtener los datos que se indican a continuación es idéntico al comentado en el apartado 5.2, con la salvedad de que ahora se emplean diferentes temperaturas de curado isotérmico y todas las muestras tienen la misma composición. En la Figura 6.6 se representa el grado de conversión frente al logaritmo neperiano del tiempo (en minutos) para diferentes tiempos de curado para el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% en peso de CTBN31. Nótese que para el mismo tiempo de curado el grado de conversión aumenta con la temperatura. En la Figura 6.7 se han desplazado las isothermas representadas en la Figura 6.6 a lo largo del eje de abscisas hasta superponerlas todas sobre la de 50°C (ésta es la única que no ha sido movida). La magnitud del desplazamiento viene dado por la ecuación (18) en donde se define el factor de desplazamiento $F(T)$, siendo la temperatura de referencia escogida la de 50°C. En la Figura 6.8 se representa el factor de desplazamiento frente al inverso de la temperatura de curado; como puede apreciarse la dependencia es lineal.

El valor de la pendiente de la recta, tal como muestra la ecuación (18), es igual a $-E/R$. Por lo tanto se puede calcular a partir de él, el de la energía de activación que resulta ser de 48,6

kJ/mol . La superposición de las diferentes líneas isotermas sólo funciona cuando el material aún no ha vitrificado, como puede apreciarse en la Figura 6.7, por lo que la energía de activación encontrada sólo sirve cuando la reacción no se encuentra controlada por el fenómeno de la difusión (que es el que controla la reacción cuando el sistema ha vitrificado) (Prime, 1981).

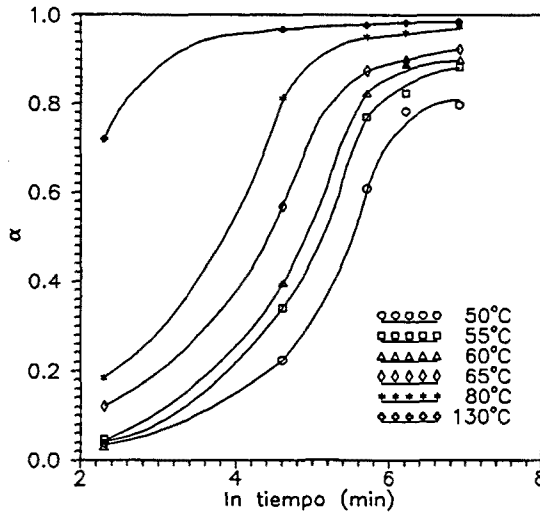


Figura 6.6 Grado de conversión frente a \ln (tiempo) a diferentes temperaturas para el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% en peso de CTBN31.

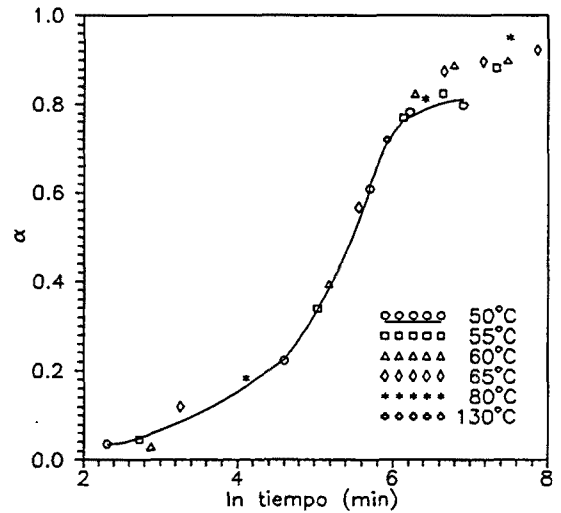


Figura 6.7 Las curvas representadas en la Figura 6.6 fueron desplazadas a lo largo del eje de \ln (tiempo) hasta superponerse sobre la de 50°C.

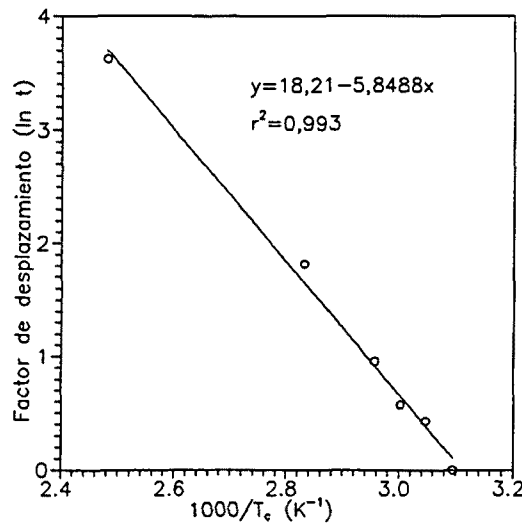


Figura 6.8 Dependencia del factor de desplazamiento obtenido a partir de los grados de conversión respecto del inverso de la temperatura de curado.

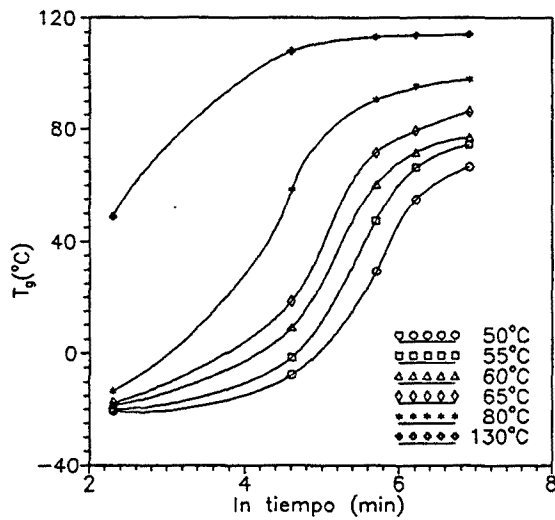


Figura 6.9 Dependencia de T_g respecto del \ln (tiempo) a diferentes temperaturas para el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% en peso de CTBN31.

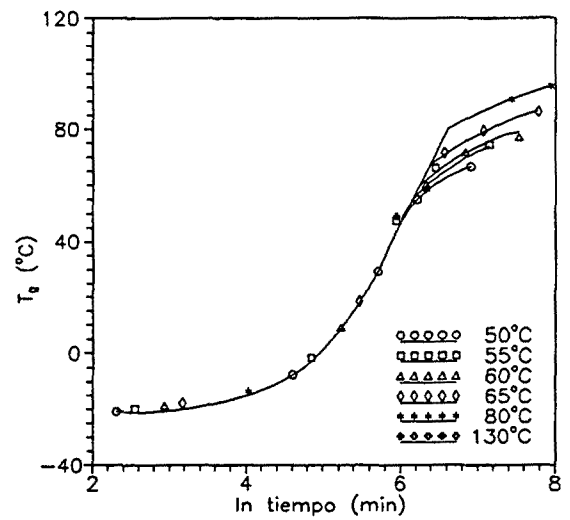


Figura 6.10 Las curvas representadas en la Figura 6.9 fueron desplazadas a lo largo del eje del \ln (tiempo) hasta superponerse sobre la de 50°C.

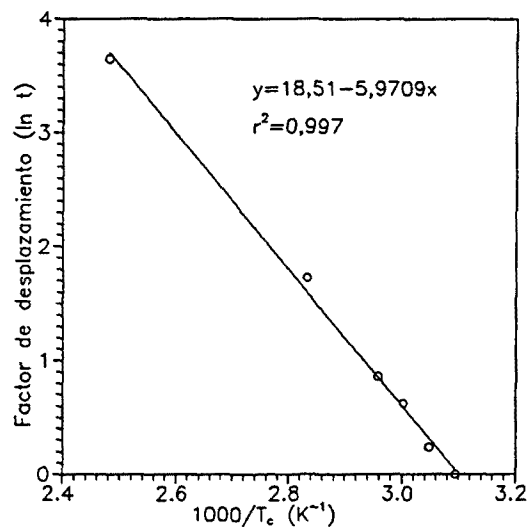


Figura 6.11 Dependencia del factor de desplazamiento obtenido a partir de las T_g respecto del inverso de la temperatura de curado.

Como se vio en el apartado 6.2 existe una relación única entre T_g y α , por lo que en vez de utilizar el grado de conversión para hallar la energía de activación se puede hacer servir la T_g . En la Figura 6.9 se representa la T_g frente al logaritmo neperiano del tiempo (en minutos) para diferentes temperaturas de curado isotérmico para el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% de CTBN31. Puede apreciarse que para el mismo tiempo de curado

el valor de T_g aumenta con el de la temperatura. En la Figura 6.10 se han desplazado a lo largo del eje de abscisas las isothermas representadas en la Figura 6.9 hasta superponerlas todas sobre la de 50°C (que es la única que no ha sido movida). La cuantía del desplazamiento efectuado (el factor de desplazamiento), escogiendo 50°C como temperatura de referencia, está representado en la Figura 6.11 frente al inverso de la temperatura de curado; la dependencia es también lineal. A partir del valor de la pendiente, según la ecuación (18), la energía de activación vale 49,6 kJ/mol. En la Figura 6.10 puede apreciarse que la superposición sólo es válida cuando el material aún no ha vitrificado, tal como pasaba con el grado de conversión; las líneas isothermas dejan de superponerse cuando la T_g se hace igual a la temperatura de curado. Los resultados encontrados son similares a los hallados por otros autores (Wisnarakit et al., 1990).

En la Tabla 6.2 se indican los valores de la energía de activación encontrados para los diferentes sistemas ensayados. La segunda columna corresponde a la energía de activación encontrada a partir del grado de conversión y la tercera a la energía de activación encontrada a partir de la T_g .

Sistema	E (kJ/mol) a partir α	E (kJ/mol) a partir T_g
Epoxi	52,8	53,7
Epoxi + 11,1% CTBN31	48,6	49,6
Epoxi + 11,1% CTBN8	52,9	51,7
Epoxi + 11,1% VTBNX	50,3	49,8
Epoxi + 11,1% ATBN	48,6	49,8

Tabla 6.2 Energías de activación obtenidas a partir de los factores de desplazamiento.

Puede apreciarse que los valores obtenidos a partir de las T_g y de los grados de conversión son muy parecidos. La energía de activación para los sistemas formados por resina epoxi y un elastómero es menor que para el de la resina epoxi, excepto en el caso de que el

modificador sea el CTBN8. En este caso, la energía de activación encontrada a partir del grado de conversión es algo más grande que el de la resina no modificada, aunque la energía de activación obtenida a partir de la T_g sí que es menor que la de la resina pura.

Que los sistemas formados por resina epoxi y un elastómero tengan menor energía de activación que el formado únicamente por resina epoxi explicaría la mayor velocidad de reacción que presentan aquellos sistemas. Aunque el sistema más rápido (epoxi + 11,1% CTBN8) es el que presenta valores de energía de activación más cercanos a los de la resina epoxi.

6.4. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE OZAWA EN EL PICO EXOTÉRMICO

En este apartado se va a aplicar el método de Ozawa (explicado en el apartado 6.1.3.3) para obtener el valor de la energía de activación a partir de ensayos dinámicos para la resina epoxi y para esta misma resina modificada con diferentes elastómeros. En concreto, el método de Ozawa se aplicará en el pico exotérmico, puesto que en todos los ensayos realizados el grado de conversión alcanzado en ese instante es aproximadamente de 0,5. La ecuación a aplicar es:

$$\ln \phi = A' - 1,0516 \cdot \frac{E}{RT_p} \quad (32)$$

que se basa en la variación de la temperatura del pico exotérmico cuando se varía la velocidad de calentamiento del barrido dinámico. En la Figura 6.12 están representadas experiencias dinámicas realizadas a diferentes velocidades de calentamiento con el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% en peso de CTBN31 (se mezclaron las proporciones convenientes de base epoxi, endurecedor y CTBN31 y antes de que la mezcla comenzara a reaccionar se hizo la experiencia dinámica). Como puede apreciarse, disminuyendo la velocidad de calentamiento, disminuye la temperatura del pico exotérmico.

En la Figura 6.13 se representa el logaritmo neperiano de la velocidad de calentamiento respecto del inverso de la temperatura del pico exotérmico para varios sistemas (no está

representado el constituido por resina epoxi y un 11,1% de VTBN, puesto que es casi coincidente con el formado por el mismo porcentaje de VTBNX). Como puede observarse la dependencia es lineal y a partir de la ecuación (32) y del valor correspondiente a la pendiente de la recta de esa figura puede hallarse el de la energía de activación de los diferentes sistemas.

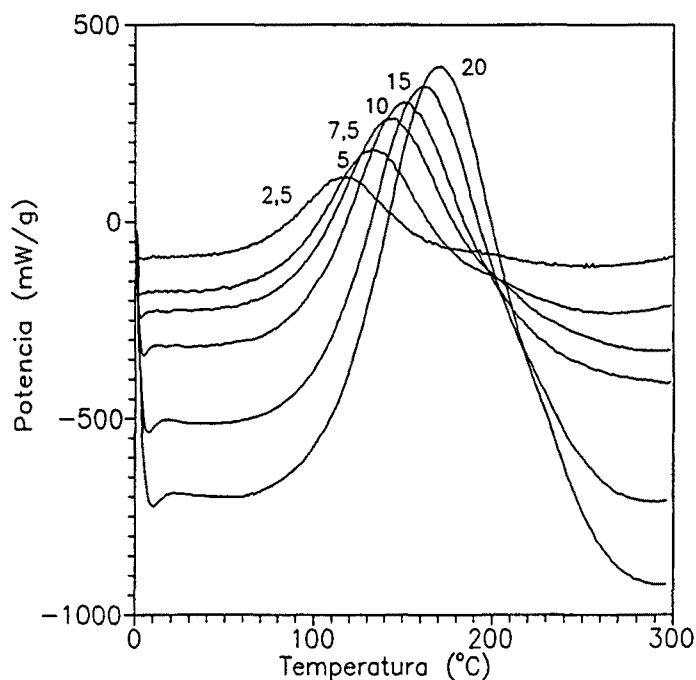


Figura 6.12 Termogramas DSC del sistema formado por resina epoxi y un 11,1% en peso de CTBN31, a diferentes velocidades de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), que están indicadas en la figura.

En la Tabla 6.3 se indican los valores de la energía de activación y del parámetro A' encontrados haciendo servir este método para la resina epoxi pura y para la resina epoxi modificada con un 11,1% en peso de diferentes elastómeros, así como la temperatura del pico exotérmico obtenido en el ensayo dinámico correspondiente a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. No se aprecian diferencias significativas entre las energías de activación de los diferentes sistemas estudiados.

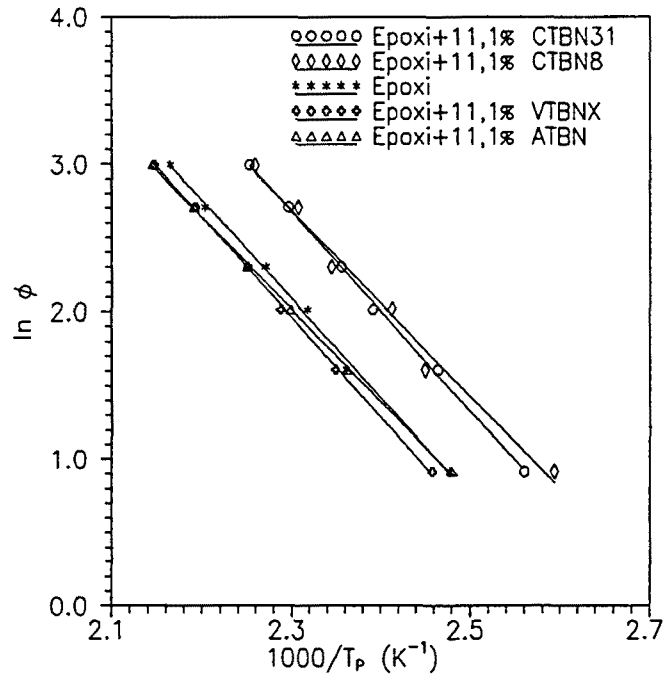


Figura 6.13 Logaritmo neperiano de la velocidad de calentamiento frente al inverso de la temperatura del pico exotérmico para diferentes sistemas.

Sistema	E (kJ/mol)	A'	T_p (°C)
Epoxi	52,8	17,44	167,2
Epoxi + 11,1% CTBN31	53,3	18,18	151,3
Epoxi + 11,1% CTBN8	49,7	17,14	153,6
Epoxi + 11,1% VTBN	51,0	16,82	169,8
Epoxi + 11,1% VTBNX	53,4	17,51	171,2
Epoxi + 11,1% ATBN	49,2	16,34	171,4

Tabla 6.3 Energías de activación y parámetros A' obtenidos a partir del método de Ozawa y temperaturas del pi exotérmico para una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

El método de Ozawa también se ha aplicado para obtener la energía de activación de los sistemas formados por resina epoxi y diferentes proporciones de CTBN31 y VTBN. En la Figura 6.14 están representados barridos dinámicos a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de la resina epoxi pura y de la resina epoxi modificada con diferentes proporciones de CTBN31. Se observa que la temperatura del pico disminuye cuando aumenta la proporción de CTBN31. El VTBN, en cambio, no hace variar prácticamente la temperatura del pico exotérmico (la hace aumentar ligeramente; entre la resina epoxi y la misma resina con un 23,8% en peso de VTBN, la temperatura del pico exotérmico difiere sólo en $5,2^{\circ}\text{C}$). En la Figura 6.15 se representa el logaritmo neperiano de la velocidad de calentamiento frente al inverso de la temperatura del pico exotérmico para la resina epoxi con diferentes proporciones de CTBN31.

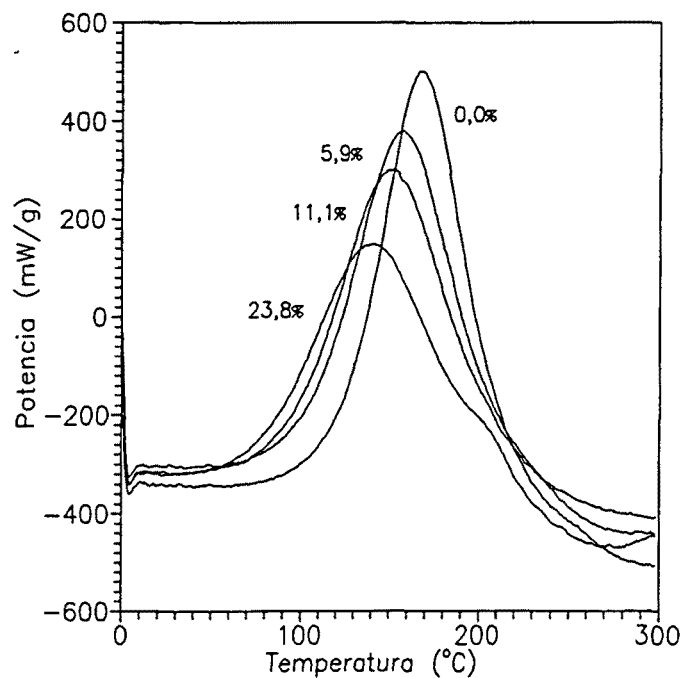


Figura 6.14 Termogramas DSC a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para la resina epoxi modificada con diferentes proporciones de CTBN31 (indicadas en la figura como % en peso).

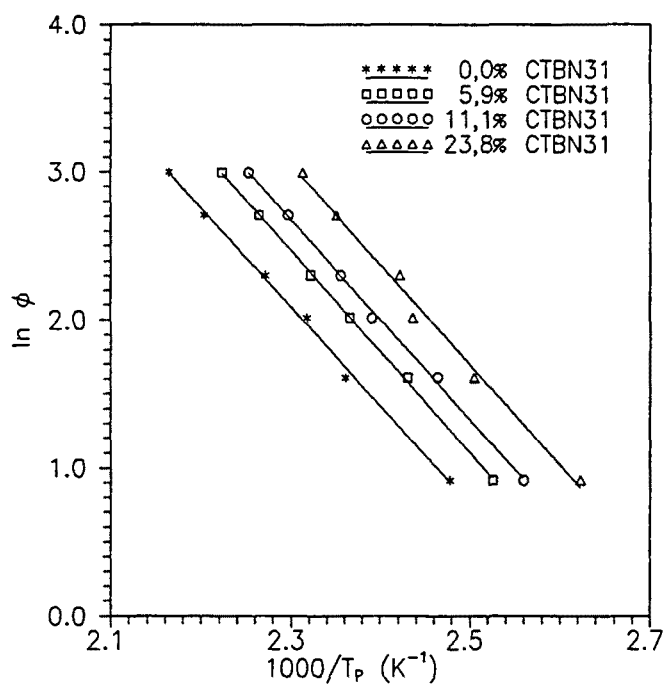


Figura 6.15 Logaritmo neperiano de la velocidad de calentamiento frente al inverso de la temperatura del pico exotérmico para la resina epoxi modificada con diferentes proporciones de CTBN31.

En la Tabla 6.4 se indican los valores de la energía de activación y del parámetro A' para la resina epoxi con diferentes proporciones de CTBN31, así como la temperatura del pico exotérmico cuando la velocidad de calentamiento es de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Y en la Tabla 6.5 lo mismo pero para diferentes proporciones de VTBN.

% en peso CTBN31	E (kJ/mol)	A'	T_p ($^{\circ}\text{C}$)
0	52,8	17,44	167,2
5,9	53,8	18,13	157,6
11,1	53,3	18,18	151,3
23,8	53,4	18,59	139,8

Tabla 6.4 Energías de activación y parámetros A' obtenidos por el método de Ozawa y temperaturas del pico exotérmico a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para diferentes proporciones de CTBN31.

% en peso VTBN	E (kJ/mol)	A'	T _p (°C)
0	52,8	17,44	167,2
5,9	52,2	17,20	169,8
11,1	51,0	16,82	169,8
23,8	49,9	16,41	172,4

Tabla 6.5 Energías de activación y parámetros A' obtenidos por el método de Ozawa y temperaturas del pico exotérmico a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para diferentes proporciones de VTBN.

En el caso de que el modificador sea el CTBN31 la energía de activación y el parámetro A' obtenidos son ligeramente superiores a los de la resina epoxi sola. El aumento del parámetro A', que está relacionado con el factor de frecuencia, podría explicar la disminución de la temperatura del pico exotérmico (si aumenta el factor de frecuencia, aumenta también la velocidad de reacción).

Si el modificador es el VTBN la energía de activación y el parámetro A' disminuyen aumentando la proporción de este elastómero. El descenso de A' explicaría el aumento de la temperatura del pico exotérmico con la proporción de aditivo.

6.5. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE KISSINGER

En este apartado se va a utilizar el método de Kissinger para evaluar la energía de activación y el factor de frecuencia de los mismos sistemas vistos en el apartado anterior. Si se considera válida la ecuación de Kissinger:

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = \ln \left[\frac{k_o \cdot R}{E} \right] - \frac{E}{RT_p} \quad (34)$$

En la Figura 6.16 está representado $\ln(\phi/T_p^2)$ frente al inverso de la temperatura del pico exotérmico para los diferentes sistemas (no está representado el constituido por resina epoxi y un 11,1% de VTBN puesto que es casi coincidente con el formado por el mismo porcentaje de VTBNX).

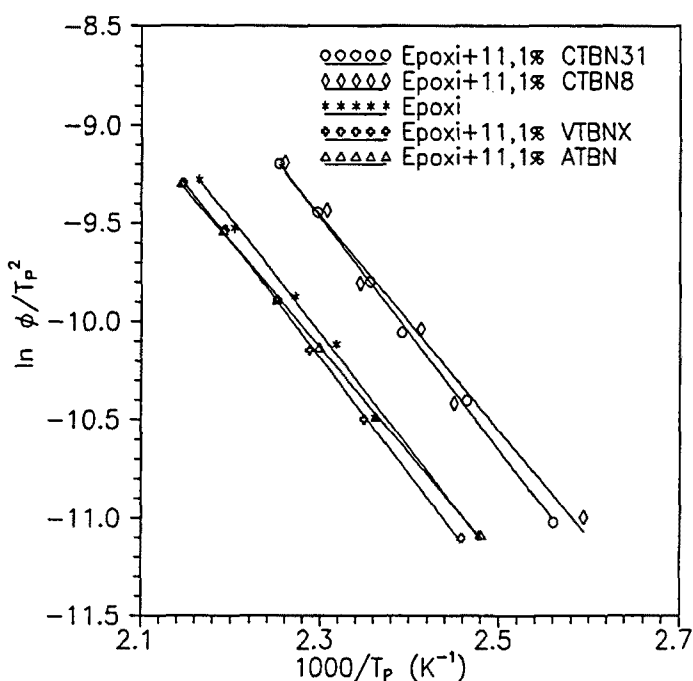


Figura 6.16 $\ln(\phi/T_p^2)$ frente al inverso de la temperatura del pico exotérmico para diferentes sistemas.

En la Tabla 6.6 están indicados los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia hallados a partir de la ecuación (34) para la resina epoxi sola y para esta misma resina modificada por diversos elastómeros. También se encuentran en ella los valores de la constante de velocidad a 50°C y 170°C y la temperatura del pico exotérmico obtenido con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Las energías de activación obtenidas para los distintos sistemas son similares. Excepto cuando el modificador es CTBN31 o VTBNX, la energía de activación de los diferentes sistemas es menor que el de la resina epoxi sola. En el factor de frecuencia hay diferencias

más significativas; el mayor es el del sistema que contiene CTBN31 y el menor el del que contiene ATBN. Sin embargo uno de los aditivos que provoca mayor aceleración del proceso (como se verá en el capítulo 7) presenta un valor de k_0 menor que el de la resina sola; sin embargo su energía de activación es menor, con lo que se podría explicar la mayor velocidad de reacción que presenta el sistema que contiene este aditivo.

Sistema	E (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)	$k_{50^\circ\text{C}}$ (s ⁻¹)	$k_{170^\circ\text{C}}$ (s ⁻¹)	T_p (°C)
Epoxi	48,3	2625,6	$4,040 \cdot 10^{-5}$	$5,281 \cdot 10^{-3}$	167,2
Epoxi + 11,1% CTBN31	49,1	6024,8	$6,857 \cdot 10^{-5}$	$9,726 \cdot 10^{-3}$	151,3
Epoxi + 11,1% CTBN8	45,4	1993,6	$9,168 \cdot 10^{-5}$	$8,909 \cdot 10^{-3}$	153,6
Epoxi + 11,1% VTBN	46,4	1336,1	$4,171 \cdot 10^{-5}$	$4,502 \cdot 10^{-3}$	169,8
Epoxi + 11,1% VTBNX	49,0	2836,7	$3,388 \cdot 10^{-5}$	$4,744 \cdot 10^{-3}$	171,2
Epoxi + 11,1% ATBN	44,6	798,7	$4,966 \cdot 10^{-5}$	$4,447 \cdot 10^{-3}$	171,4

Tabla 6.6 Valores de la energía de activación y del factor de frecuencia obtenidos a partir del método de Kissinger, constantes de velocidad a 50°C y 170°C y temperatura del pico exotérmico a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para los diferentes sistemas estudiados.

Esta cuestión queda aclarada calculando la constante de velocidad a partir de la ecuación (4). Para la temperatura de 50°C (una de las temperaturas empleadas en los curados isotérmicos), los sistemas que tienen CTBN31 y CTBN8 presentan valores mucho mayores que el de la resina epoxi sola. Los de los otros sistemas son más parecidos (son algo mayores a excepción del VTBNX, que es algo menor). A 170°C (es una temperatura alrededor de la cual aparecen gran parte de los picos exotérmicos obtenidos mediante curado dinámico), los sistemas con

CTBN31 y CTBN8 presentan valores mayores que el de la resina epoxi sola; lo cual concuerda con el hecho de que las temperaturas de los correspondientes picos exotérmicos sean menores. Los sistemas con VTBN, VTBNX y ATBN presentan constantes de velocidad menores que los de la resina epoxi sola, lo cual concuerda con el hecho de que presentan valores de temperatura de pico exotérmico más grandes.

En la Figura 6.17 está representado el $\ln(\phi/T_p^2)$ frente al inverso de la temperatura del pico exotérmico de la resina epoxi con diferentes proporciones de CTBN31. Se observa que a medida que aumenta la proporción de CTBN31 disminuye la temperatura del pico exotérmico.

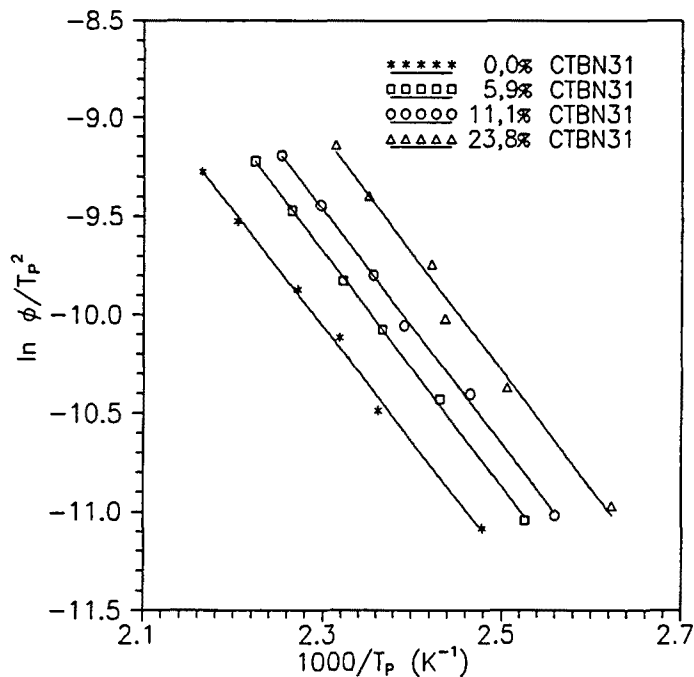


Figura 6.17 $\ln(\phi/T_p^2)$ frente al inverso de la temperatura del pico exotérmico para la resina epoxi modificada con diferentes proporciones en peso de CTBN31.

En la Tabla 6.7 están indicados los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia hallados a partir de la ecuación (34), de las constantes de velocidad a 50°C y 170°C y de la temperatura del pico exotérmico a una velocidad de calentamiento de 10°C/min de la resina epoxi modificada con diferentes proporciones de CTBN31. Y en la Tabla 6.8 lo mismo pero para la resina epoxi modificada con diferentes proporciones de

VTBN.

Si el modificador es CTBN31, la energía de activación varía poco con la proporción del aditivo. Sin embargo, los valores de los factores de frecuencia y de las constantes de velocidad a 50°C y 170°C aumentan claramente con la proporción de este elastómero. Ello concuerda con el aumento de la velocidad de reacción encontrado en el capítulo 5, en curados isotérmicos a 50°C y la disminución de la temperatura del pico exotérmico cuando se aumenta la concentración de CTBN31.

% en peso CTBN31	E(kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)	$k_{50^\circ\text{C}}$ (s ⁻¹)	$k_{170^\circ\text{C}}$ (s ⁻¹)	T _P (°C)
0	48,3	2625,6	$4,040 \cdot 10^{-5}$	$5,281 \cdot 10^{-3}$	167,2
5,9	49,6	5626,6	$5,375 \cdot 10^{-5}$	$7,995 \cdot 10^{-3}$	157,6
11,1	49,1	6024,8	$6,857 \cdot 10^{-5}$	$9,726 \cdot 10^{-3}$	151,3
23,8	49,4	9659,1	$9,758 \cdot 10^{-5}$	$1,429 \cdot 10^{-2}$	139,8

Tabla 6.7 Energías de activación y factores de frecuencia obtenidos mediante el método de Kissinger, constantes de velocidad a 50°C y 170°C y temperatura del pico exotérmico a 10°C/min para diferentes proporciones de CTBN31.

% en peso VTBN	E (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)	$k_{50^\circ\text{C}}$ (s ⁻¹)	$k_{170^\circ\text{C}}$ (s ⁻¹)	T _P (°C)
0	48,3	2625,6	$4,040 \cdot 10^{-5}$	$5,281 \cdot 10^{-3}$	167,2
5,9	47,7	2021,2	$3,918 \cdot 10^{-5}$	$4,811 \cdot 10^{-3}$	169,8
11,1	46,4	1336,1	$4,171 \cdot 10^{-5}$	$4,502 \cdot 10^{-3}$	169,8
23,8	45,2	856,4	$4,165 \cdot 10^{-5}$	$3,986 \cdot 10^{-3}$	172,4

Tabla 6.8 Energías de activación y factores de frecuencia obtenidos mediante el método de Kissinger, constantes de velocidad a 50°C y 170°C y temperatura del pico exotérmico a 10°C/min para diferentes proporciones de VTBN.

Si el modificador es VTBN la energía de activación y el factor de frecuencia bajan cuando se aumenta su proporción. La constante de velocidad a 50°C aumenta ligeramente lo cual estaría de acuerdo con el ligero aumento de la velocidad de reacción encontrado en el capítulo anterior. Sin embargo a 170°C la constante de velocidad disminuye claramente cuando se aumenta la concentración del aditivo. Ello explica que la temperatura del pico exotérmico aumente con la concentración de VTBN.

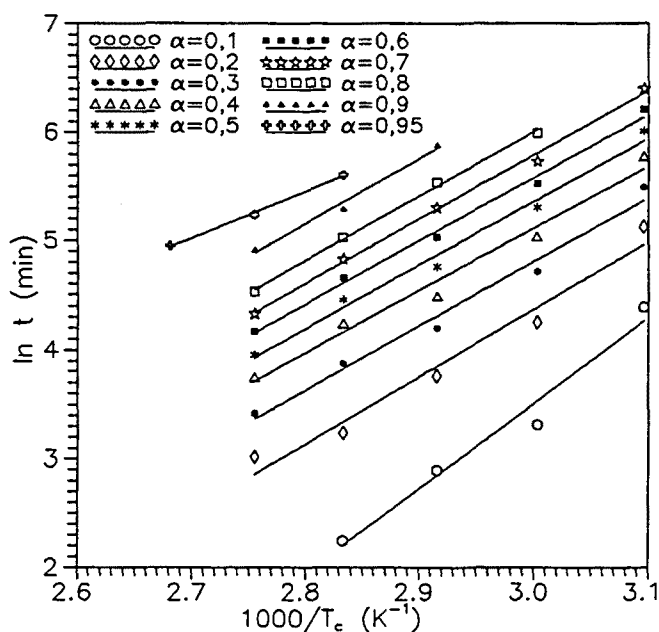


Figura 6.18 Dependencia del logaritmo neperiano del tiempo de curado isotérmico frente al inverso de la temperatura de curado para diferentes grados de conversión.

6.6. APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS ISOCONVERSIONALES

6.6.1. AJUSTE $\ln t = A + E/RT$ CON α CONSTANTE

En este método, explicado en el apartado 6.1.2.2 se va a encontrar la energía de activación para diferentes grados de conversión a partir de experiencias isotérmicas. Se encontró que había una dependencia lineal entre el logaritmo neperiano del tiempo y el inverso de la temperatura de curado (ecuación 15):

$$\ln t = A + \frac{E}{RT} \tag{15}$$

Para cada una de las temperaturas de curado ensayadas se determina el tiempo necesario para que la resina epoxi tenga un cierto grado de conversión (α), siempre y cuando no se haya producido la vitrificación. En la Figura 6.18 se ha representado el logaritmo neperiano del tiempo frente al inverso de la temperatura de curado para determinados valores de α . A partir del valor de la pendiente de cada recta se puede obtener el de la energía de activación y la ordenada en el origen proporciona el del parámetro A.

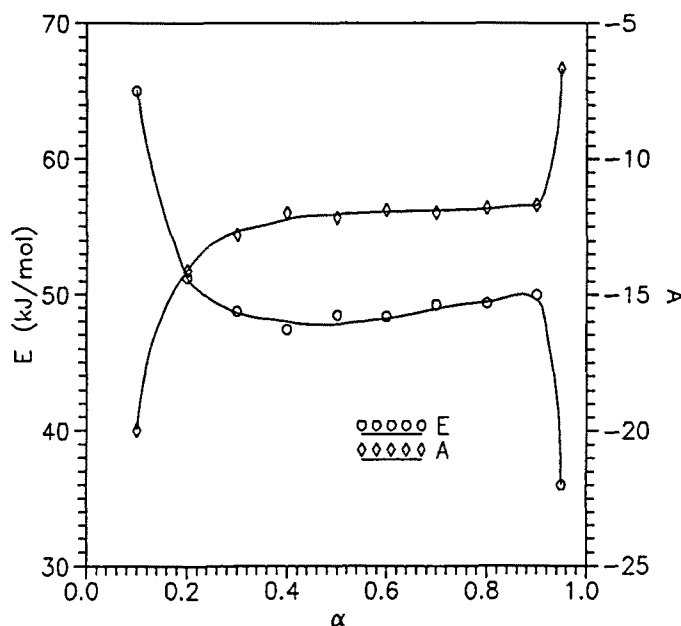


Figura 6.19 Energía de activación y parámetro A en función del grado de conversión a partir del ajuste $\ln t = A + E/RT$ con α constante y experiencias isotérmicas.

En la Figura 6.19 se han representado la energía de activación y el parámetro A frente al grado de conversión. Aumentando éste, la energía de activación primero baja considerablemente para estabilizarse prácticamente luego, a partir de $\alpha=0,6$ subir ligeramente y tras $\alpha=0,9$ volver a bajar. El proceso de curado de una resina epoxi es autocatalítico, es decir, la reacción es más lenta al comienzo, para hacerse más rápida en cuanto empiezan a formarse las primeras uniones entre la amina y la base epoxi. Como se

verá en el apartado 6.8.1 la gelificación se produce cuando $\alpha \approx 0,55$, con lo que la viscosidad aumenta mucho y la reacción puede verse dificultada, lo que explicaría el ligero aumento que se produce en la energía de activación tras $\alpha=0,6$ (Salla et al., 1996a).

Entre $\alpha=0,3$ y $\alpha=0,9$, la energía de activación varía poco (entre 47,4 y 50,0 kJ/mol). El valor obtenido para este mismo parámetro mediante los factores de desplazamiento a partir del grado de conversión era de 52,8 kJ/mol. Existe una cierta diferencia entre las energías de activación calculadas mediante los dos métodos, debido a que en el de los factores de desplazamiento se suponía que en todo el proceso reactivo la energía de activación era constante, con lo que ésta cabe suponerla como una media de las energías de activación encontradas para cada grado de conversión; como al principio de la reacción, el valor de la energía de activación es grande, esa media (la energía de activación encontrada mediante los factores de desplazamiento) es algo superior al valor aproximadamente estabilizado de la Figura 6.19.

El valor de A también depende del grado de conversión. Recuérdese que $A = \ln C - \ln k_0$ y que C dependía del grado de conversión (ecuación 13).

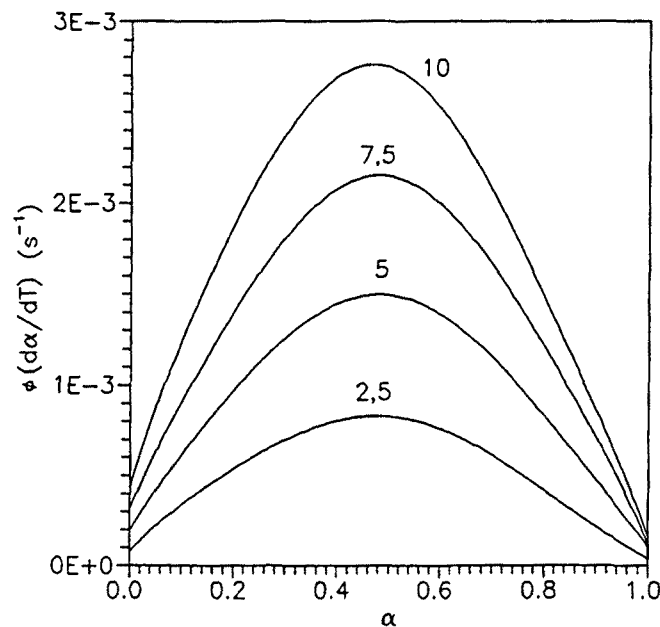


Figura 6.20 Dependencia entre $\phi(d\alpha/dT)$ y el grado de conversión en curados dinámicos de resina epoxi efectuados a diferentes velocidades de calentamiento, expresadas en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

6.6.2. APLICACIÓN DEL AJUSTE $\ln[\phi(d\alpha/dT)] = \ln[k_0 \cdot f(\alpha)] - E/RT$ CON α CONSTANTE

Este método ha sido comentado en el apartado 6.1.3.2 y se aplica en curados dinámicos. A diferentes velocidades se cura resina epoxi y a partir de las diferentes curvas obtenidas, se representa la dependencia entre $\phi(d\alpha/dT)$ (producto de la velocidad de calentamiento y de la derivada del grado de conversión respecto de la temperatura) y el grado de conversión, que es lo que se puede observar en la Figura 6.20 y la existente entre la temperatura y el grado de conversión (Figura 6.21).

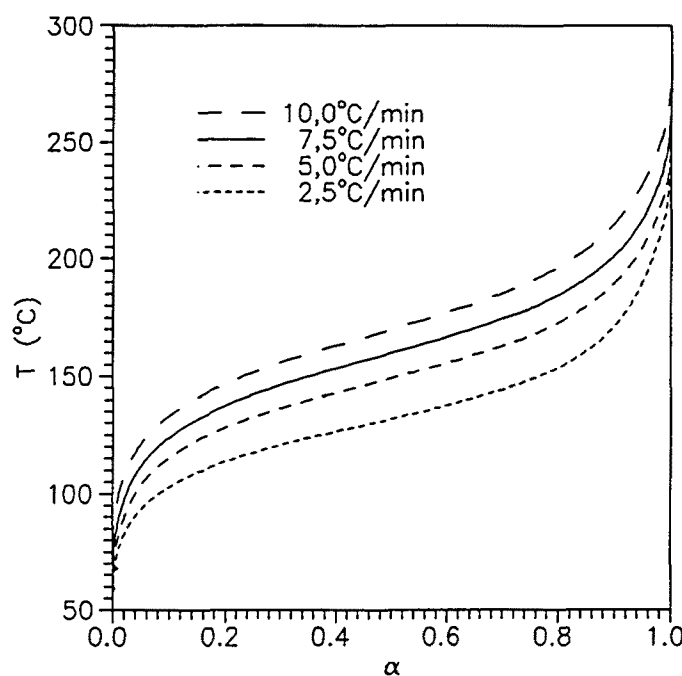


Figura 6.21 Dependencia entre la temperatura y el grado de conversión para curados dinámicos de resina epoxi efectuados a diferentes velocidades de calentamiento.

El producto representado en ordenadas en la Figura 6.20 y la temperatura (Figura 6.21) son mayores cuanto más grande es la velocidad de calentamiento (a menor velocidad de curado, la reacción empieza a producirse a una temperatura más baja). A partir de las curvas representadas se halla para determinados grados de conversión los correspondientes valores de $\phi(d\alpha/dT)$ y de temperatura, los cuales se representan tal como se puede apreciar en la Figura 6.22: $\ln[\phi(d\alpha/dT)]$ frente al inverso de la temperatura expresado en K^{-1} . La

dependencia es lineal y a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen se puede hallar la energía de activación y $\ln[k_0 \cdot f(\alpha)]$, como se vio en la ecuación (26):

$$\ln\left[\phi \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln[k_0 \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (26)$$

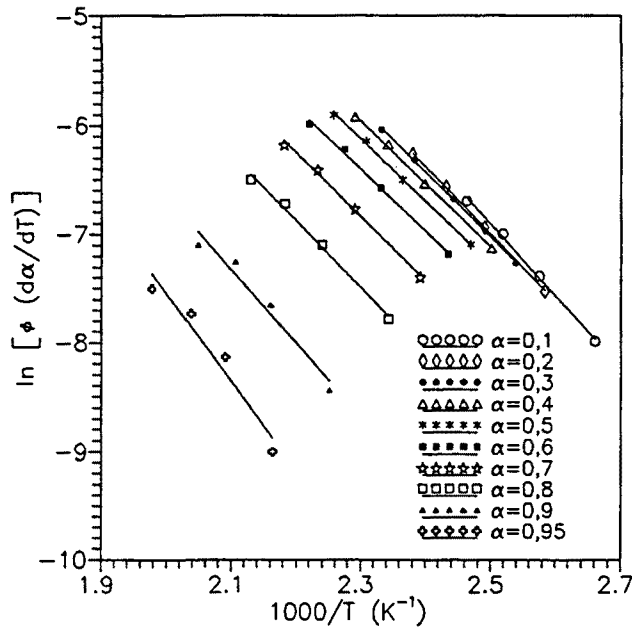


Figura 6.22 Dependencia entre el logaritmo neperiano de $\phi(d\alpha/dT)$ y el inverso de la temperatura para curados dinámicos de una resina epoxi y diferentes grados de conversión.

En la Figura 6.23 se han representado los valores de la energía de activación y de $\ln[k_0 \cdot f(\alpha)]$ frente al grado de conversión. Cuando esta magnitud tiene un valor bajo, la energía de activación disminuye al aumentar el grado de conversión, hasta que llega a una zona donde se estabiliza (entre 47,2 y 49,4 kJ/mol), para seguidamente aumentar (a partir de $\alpha=0,6$). Tal como pasaba en el apartado anterior, como el proceso es autocatalítico la energía de activación al principio disminuye, se estabiliza en torno a unos valores muy parecidos y cuando se produce la gelificación aumenta debido a la gran reticulación existente en el sistema que dificulta el movimiento de las diferentes cadenas ya formadas para reaccionar entre sí. En este caso, a partir de $\alpha=0,9$ no se produce un descenso del valor de la energía de activación. El parámetro $\ln[k_0 \cdot f(\alpha)]$ depende del grado de conversión y por tanto varía con

esta magnitud y de acuerdo con la energía de activación.

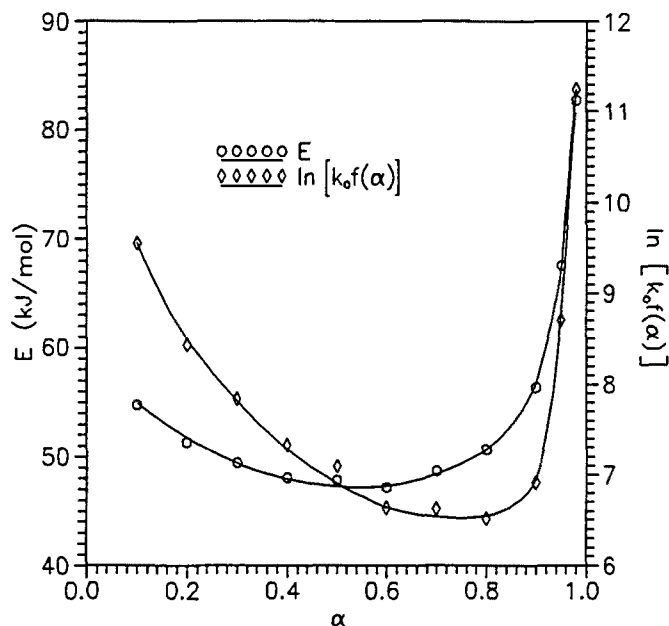


Figura 6.23 Energía de activación y logaritmo neperiano de $k_0 \cdot f(\alpha)$ frente al grado de conversión en curados dinámicos de resina epoxi según el ajuste de este apartado.

6.6.3. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE OZAWA PARA DIFERENTES GRADOS DE CONVERSIÓN

Anteriormente (apartado 6.4) se había aplicado el método de Ozawa para hallar la energía de activación utilizando las temperaturas del pico exotérmico. Ahora se va a aplicar a diferentes grados de conversión pero sólo para el sistema formado por resina epoxi pura. El cálculo está basado en la ecuación (32):

$$\ln \phi = A' - 1,0516 \cdot \frac{E}{RT} \tag{32}$$

que predice una dependencia lineal entre el logaritmo neperiano de la velocidad de calentamiento y el inverso de la temperatura para un determinado grado de conversión. Para ello se van a hacer servir los mismos ensayos dinámicos usados en el apartado anterior. En

la Figura 6.24 se muestra el logaritmo neperiano de la velocidad de calentamiento frente al inverso de la temperatura para determinados grados de conversión (las temperaturas son las mismas que las del apartado anterior). A partir de esas rectas se hallan los valores de la energía de activación y del parámetro A', que se encuentran representados en la Figura 6.25 frente al grado de conversión. La energía de activación disminuye al principio del proceso reactivo, estabilizándose seguidamente entre 51,7 y 52,6 kJ/mol, para a partir de $\alpha=0,8$ aumentar. El descenso que se produce es debido al mecanismo autocatalítico de la reacción y tras ocurrir la gelificación, debido a la gran viscosidad del medio, el valor de esa magnitud aumenta.

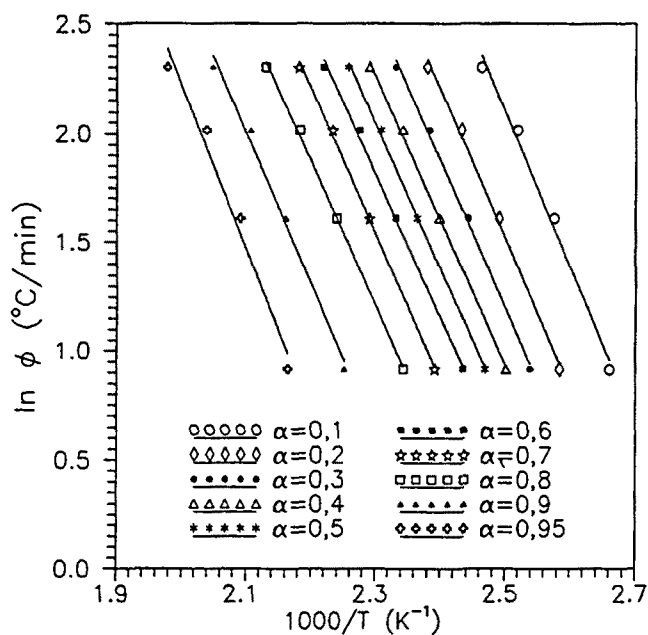


Figura 6.24 Logaritmo neperiano de la velocidad de calentamiento frente al inverso de la temperatura para diferentes grados de conversión en curados dinámicos de resina epoxi.

El valor de la energía de activación se estabiliza cerca del que se halló mediante el método de Ozawa aplicado en el pico exotérmico. Este valor de energía de activación es algo superior al que se obtuvo a partir de los dos procedimientos isoconversionales anteriores.

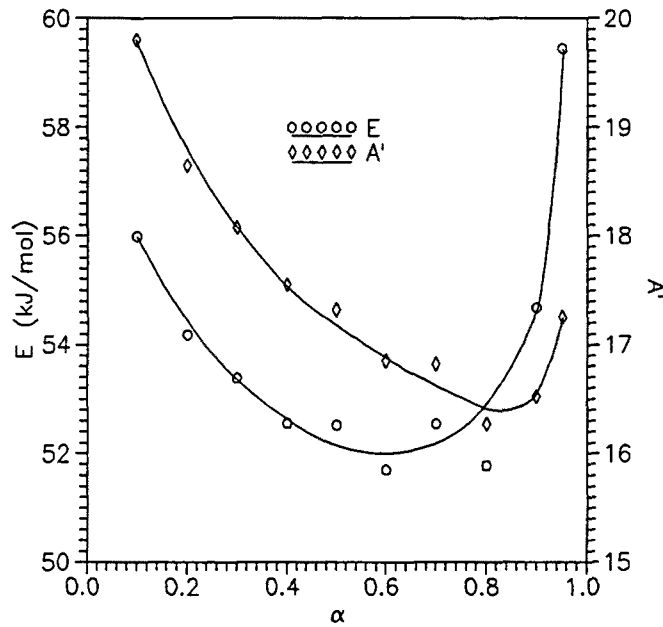


Figura 6.25 Energía de activación y parámetro A' frente al grado de conversión a partir del método de Ozawa para la resina epoxi.

6.7. COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS CINÉTICOS UTILIZADOS

Los valores de las energías de activación encontrados mediante los diferentes métodos no isoconversionales utilizados no difieren demasiado. Los que se encuentran mediante el método de Kissinger son siempre menores que los que se obtienen mediante el método de Ozawa, lo cual está de acuerdo con otros autores (Ramis, 1993).

En general, la energía de activación obtenida mediante los factores de desplazamiento es más parecida a la que se obtiene a partir del método de Ozawa, aunque hay algún sistema (epoxi+11,1% CTBN31, epoxi+11,1% VTBNX) en que se parece más a la obtenida por el método de Kissinger. En la Tabla 6.9 se indican valores de energía de activación para diferentes sistemas encontrados a partir de los factores de desplazamiento (usando la T_g) y de los métodos de Ozawa y de Kissinger, el parámetro A' encontrado a partir del método de Ozawa y el valor del factor de frecuencia obtenido a partir del de Kissinger.

Sistema	E (kJ/mol) F(T), T _g	E (kJ/mol) (Ozawa)	E (kJ/mol) (Kissinger)	A' (Ozawa)	k ₀ (s ⁻¹) (Kissinger)
Epoxi+11,1% CTBN31	49,6	53,3	49,1	18,18	6024,8
Epoxi+11,1% VTBNX	49,8	53,4	49,0	17,51	2836,7
Epoxi	53,7	52,8	48,3	17,44	2625,6
Epoxi+11,1% CTBN8	51,7	49,7	45,4	17,14	1993,6
Epoxi+11,1% ATBN	49,8	49,2	44,6	16,34	798,7

Tabla 6.9 Energías de activación, parámetros A' (Ozawa) y factores de frecuencia (Kissinger) de varios sistemas.

Las diferencias existentes podrían estar debidas a que en los factores de desplazamiento los valores obtenidos han sido determinados a partir de ensayos en los que la temperatura estaba comprendida entre 50°C y 130°C, mientras que en los métodos dinámicos las temperaturas de los picos exotérmicos variaban entre 108°C y 198°C. La diferencia en el intervalo de temperaturas podría justificar que no se pueda establecer una relación directa entre las energías de activación encontradas mediante los diferentes sistemas. Por ejemplo, con el método de los factores de desplazamiento la resina epoxi sola es la que presenta un valor de energía de activación mayor y el sistema con CTBN31 el que la presenta menor. Sin embargo, con el método de Kissinger, el sistema con CTBN31 es el que tiene mayor energía de activación y el que contiene ATBN es el que la tiene menor.

Lo que sí que existe es una relación directa entre el parámetro A' (Ozawa) y el factor de frecuencia (Kissinger), tal como puede apreciarse en la Tabla 6.9. A mayor valor de k₀, mayor valor de A'.

En los anteriores métodos se consideraba que la energía de activación era constante durante todo el proceso. Sin embargo, se ha visto que al aplicar los métodos isoconversionales a la resina epoxi que ello no sucede en realidad, aunque hay un cierto intervalo de grados de conversión en que sí se puede considerar que la energía de activación es constante. Pero ese valor de energía de activación que se mantiene prácticamente invariable no difiere mucho del obtenido mediante los procedimientos que lo consideraban constante. Por tanto, no se comete un excesivo error al utilizar los métodos que suponen que la energía de activación es constante durante todo el proceso de curado.

En los tres métodos isoconversionales utilizados, a grados de conversión bajos, la energía de activación disminuye a medida que avanza la reacción para luego estabilizarse en un intervalo que va aproximadamente de $\alpha=0,3$ hasta $\alpha=0,8$. La variación de la energía de activación está debida a que las especies químicas que actúan durante el proceso van cambiando; primero reaccionan los grupos epoxi con las aminas primarias, después con las secundarias y al mismo tiempo el tamaño de las moléculas formadas va creciendo progresivamente. Tras ocurrir la gelificación ($\alpha \approx 0,55$) la energía de activación sube ligeramente debido al gran aumento de la viscosidad que se produce y sube considerablemente a partir de $\alpha=0,9$, excepto en el ajuste $\ln t = A + E/RT$ con α constante en que disminuye.

Los valores de energía de activación en el intervalo de grados de conversión en que se estabilizan, son bastante parecidos en los dos primeros métodos isoconversionales estudiados (ajuste $\ln t = A + E/RT$ con α constante y ajuste $\ln[\phi(d\alpha/dT)] = \ln[k_0 \cdot f(\alpha)] - E/RT$ con α constante) y son similares al encontrado mediante el método de Kissinger. Los obtenidos mediante el método de Ozawa (isoconversional y aplicado a la temperatura del pico exotérmico) son más parecidos a los hallados mediante los factores de desplazamiento, aunque no difieren demasiado de los encontrados a través de los métodos anteriores. La similitud existente entre los valores de energía de activación hallados a partir del método de Kissinger y el de Ozawa aplicado al pico exotérmico se debe a que utilizan la temperatura de éste pico donde, según los métodos isoconversionales, la energía de activación se mantiene prácticamente constante.

En el método de los factores de desplazamiento se suponía que la energía de activación era

constante durante todo el proceso. El valor que se obtuvo era algo superior al que se estabiliza en los métodos isoconversionales, debido a que hay partes de la reacción, en que su valor es superior.

Generalmente, el ajuste $\ln t = A + E/RT$ con α constante da resultados más aproximados de los parámetros cinéticos que el ajuste $\ln[\phi(d\alpha/dT)] = [k_0 \cdot f(\alpha)] - E/RT$ con α constante pues este último método puede estar influenciado por el tipo de línea base y por los límites escogidos al hacer la integral de la señal calorimétrica (Salla et al., 1996a).

6.8. DIAGRAMAS TTT

Los diagramas TTT (tiempo-temperatura-transformación) son una representación de la temperatura de curado frente al tiempo, en los que aparecen algunas de las transformaciones que puede tener un termoestable (gelificación, vitrificación, descomposición, etc.) (Enns et al., 1983; Wisanrakkit et al., 1990). Los diagramas TTT son una herramienta útil para el seguimiento del proceso de curado o transformación de materiales termoestables y sus compuestos. A partir de poca información experimental calorimétrica e hipótesis razonables sobre su cinética, es fácil su construcción para cada sistema particular. Dan una información amplia de cómo va a evolucionar el compuesto en el proceso de curado en función de la temperatura y del tiempo. Especialmente es de gran interés conocer si las condiciones de procesado son las adecuadas para un curado correcto o por el contrario, no será posible debido al fenómeno de la vitrificación. En la Fig. 6.26 se representa un diagrama típico en el que se describen los posibles cambios que pueden ocurrir durante el curado.

Las diferentes zonas del diagrama TTT (en letras mayúsculas), a excepción de la de carbonización, están limitadas por las curvas de gelificación y vitrificación. En la curva de gelificación, la T_g tiene un único valor que es igual a $T_{g, gel}$ (temperatura a la cual la gelificación y la vitrificación se producen al mismo tiempo; Adabbo et al., 1982). $T_{g\infty}$ se puede definir como la T_g del material completamente curado o como la temperatura máxima a la cual el material vitrifica (Adabbo et al., 1982) y T_{g0} es la T_g del material cuando aún no ha empezado a reaccionar.

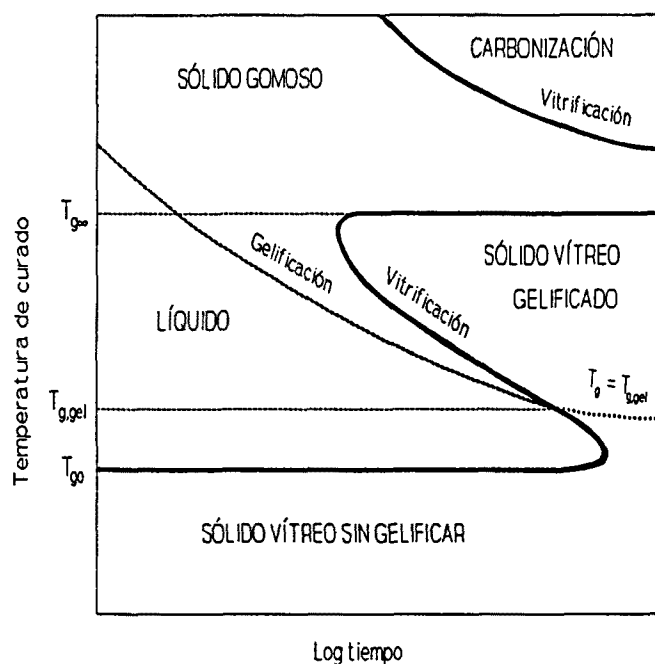


Figura 6.26 Diagrama TTT (tiempo-temperatura-transformación) generalizado.

En la curva de vitrificación se observa que inmediatamente por encima de $T_{g\infty}$, el tiempo de vitrificación presenta un máximo debido a las influencias opuestas que presentan respecto de la temperatura, la viscosidad y la constante de velocidad de la reacción. Por debajo de $T_{g\infty}$, el tiempo de vitrificación pasa por un mínimo debido a las influencias opuestas de la dependencia de la velocidad de reacción respecto de la temperatura (a mayor temperatura, mayor velocidad) y del descenso de la concentración de grupos reactivos al aproximarse la T_g del reactivo al valor de $T_{g\infty}$ (Chan et al., 1984). Si el material se cura a temperatura constante y superior a $T_{g\infty}$, sólo se observa el fenómeno de la gelificación. Si la temperatura de curado está comprendida entre $T_{g,gel}$ y $T_{g\infty}$ durante el proceso reactivo se producen dos fenómenos: la gelificación y la vitrificación. Si la temperatura de curado es inferior a $T_{g,gel}$ sólo se observa vitrificación.

6.8.1. GELIFICACIÓN

La gelificación es un paso del proceso de curado en el cual se produce la formación de la estructura tridimensional del reticulado (Pascault et al., 1990). Al mismo tiempo la viscosidad del material se hace infinita (Gillham, 1986). El tiempo necesario para que se produzca la gelificación disminuye cuando se aumenta la temperatura. Pero el grado de conversión que tiene el material cuando sucede la gelificación (α_{gel}) no depende de la temperatura a la que se haya curado el sistema (Flory, 1953).

El valor de α_{gel} para una resina epoxi con endurecedor amínico depende del cociente de reactividad de los hidrógenos de la amina secundaria y primaria (Pascault et al., 1990). Cuandas ambas reactividades son iguales, $\alpha_{gel}=0,577$, mientras que cuando la reactividad de la amina secundaria es despreciable frente a la primaria, $\alpha_{gel}=0,618$ (Dušek et al., 1976; Riccardi et al., 1986). Para la mayoría de las diaminas, la reactividad de la amina secundaria es menor que la de la primaria y el valor de α_{gel} se hallaría en torno a 0,60 (Dušek, 1984). Platzek et al. (1990) mencionan que puede variar entre 0,55 y 0,80.

Para la realización de este trabajo se han determinado los α_{gel} de algunos de los sistemas estudiados. El procedimiento para su obtención era el siguiente. Se preparaba resina epoxi pura o modificada con alguno de los elastómeros y se vertían unos 0,15 g en un recipiente cilíndrico de goma. Éste era llevado al analizador termomecánico (TMA), se colocaba sobre su soporte y se fijaba con celo. A continuación se hacía oscilar el sensor del TMA con una fuerza que variaba cada 6 s desde -0,05 N hasta 0,05 N con lo que el sensor se introducía y salía de la muestra continuamente (el material se encuentra en estado líquido con lo que el sensor puede penetrar y salir sin ningún problema).

A continuación se bajaba el horno del aparato, se calentaba la muestra hasta la temperatura deseada y a partir de aquí el proceso se desarrollaba isotérmicamente. La reacción iba produciéndose, con lo que la viscosidad del material aumentaba, aunque como aún se encontraba en estado líquido, el sensor del TMA continuaba entrando y saliendo de la resina sin dificultad. Cuando se producía la gelificación, la viscosidad del material se hacía infinita y la amplitud de la oscilación empezaba a disminuir, como se puede apreciar en la Figura 6.27, correspondiente a una experiencia realizada con resina epoxi a 50°C (el momento en

que se produce la gelificación está indicado por la flecha). El sensor del TMA tenía cada vez más difícil penetrar y salir de la resina hasta que llegaba un momento en que quedaba atrapado y no oscilaba prácticamente (Riesen et al., 1983).

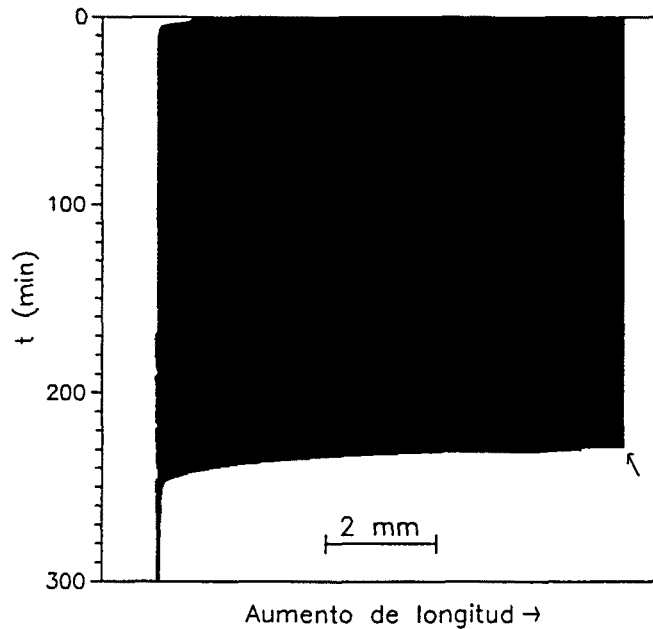


Figura 6.27 Ensayo con el TMA para obtener el grado de conversión y el tiempo de gelificación.

Justo en el momento en que se producía la gelificación se cogía una porción de la muestra (unos 10 mg) la cual era introducida en una cápsula que se cerraba herméticamente a presión, para ser llevada a continuación al DSC, ser enfriada hasta -120°C y a continuación realizar un ensayo dinámico a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 300°C , lo cual permitía conocer la T_g y el calor residual que tenía la muestra en el momento que se había producido la gelificación. A partir del calor residual se podía encontrar α_{gel} (Cadenato et al., 1996).

En la Tabla 6.10 se exponen los resultados encontrados en estas experiencias para algunos sistemas. Están indicados el tiempo de gelificación y la T_g y el grado de conversión (α_{gel}) obtenidos en el ensayo calorimétrico realizado una vez la muestra había gelificado. La temperatura a la que fueron hecho los experimentos fue de 65°C .

La adición de los CTBN en la resina epoxi aumenta algo el valor de α_{gel} , sobre todo en el caso del CTBN31. Añadiendo VTBNX, α_{gel} prácticamente no varía y si el modificador es ATBN, α_{gel} disminuye. Las variaciones del valor de α_{gel} que se producen no son muy grandes. Los valores de T_g de la muestra gelificada son mayores en las resinas modificadas que en la pura. Los tiempos de gelificación son mucho menores cuando a la resina epoxi se le añade un CTBN, debido al efecto catalizador de los grupos carboxílicos. Cuando el aditivo es VTBNX o ATBN, el tiempo de gelificación sólo es ligeramente inferior al de la resina epoxi pura.

Sistema	t_{gel} (min)	T_g (°C)	α_{gel}
Epoxi	125	23,0	0,5546
Epoxi + 11,1% CTBN31	69	29,7	0,5843
Epoxi + 11,1% CTBN8	68	27,4	0,5649
Epoxi + 11,1% VTBNX	120	25,0	0,5563
Epoxi + 11,1% ATBN	121	24,5	0,5196

Tabla 6.10 Tiempo de gelificación y T_g y grado de conversión (α_{gel}) de la muestra gelificada.

6.8.2. OBTENCIÓN DIAGRAMAS TTT

En los diagramas que a continuación se van a presentar están trazadas las isolíneas de conversión constante (T_g también constante) y la curva de vitrificación. Para obtener la isolínea de conversión constante se necesita la energía de activación (se ha escogido la calculada a partir de los factores de desplazamiento encontrados mediante las T_g), la dependencia de la T_g respecto del tiempo y la ecuación (18) (como existe una relación directa entre la T_g y el grado de conversión, en esa ecuación t_r será el tiempo necesario para que el sistema a una temperatura de curado T_r tenga un determinado valor de T_g y t , el tiempo necesario para tener el mismo valor de T_g a otra temperatura T).

La isolínea de conversión constante se traza desde un tiempo de 0,1 h hasta el tiempo en que el material vitrifica (cuando la T_g correspondiente a la isolínea sea igual a la temperatura de curado). Posteriormente se traza la curva de vitrificación (de trazo más grueso) uniendo los extremos de las isolíneas (donde $T_g = T_c$) y haciéndola pasar por la T_{g0} (temperatura de transición vítrea cuando el material aún no ha empezado a reaccionar) y la $T_{g\infty}$ (temperatura de transición vítrea máxima) del material correspondiente. A la izquierda de los diferentes diagramas se ha indicado el grado de conversión y la T_g correspondientes a las diferentes isolíneas representadas, a excepción de las que se encuentran en la parte superior de los diferentes diagramas. Estas isolíneas se han obtenido a partir de un grado de conversión 1 y no se ha especificado la T_g que tienen asociada, porque podría ser que no correspondieran exactamente a la situación real (Morancho et al., 1995). También se ha trazado la línea de gelificación (curva discontinua), a partir del resultado obtenido en el apartado 6.8.1 con los ensayos realizados en el TMA.

En las Figuras 6.28 a 6.32 se han representado los diagramas TTT de los siguientes sistemas: resina epoxi, resina epoxi con 11,1% de CTBN31, resina epoxi con 11,1% de CTBN8, resina epoxi con 11,1% de VTBNX y resina epoxi con 11,1% de ATBN. Los sistemas con CTBN presentan tiempos de vitrificación menores que los de la resina epoxi, debido al efecto catalítico de sus grupos carboxílicos. Los sistemas con VTBNX y ATBN también presentan menores tiempos de vitrificación que los de la resina sola, pero son mayores que los de la resina modificada con CTBN. El VTBNX y el ATBN aceleran la reacción debido a que disuelven el plastificante contenido en el endurecedor, como ocurría con el VTBN. Como ya se mencionó en el capítulo 5, los CTBN también presentan este fenómeno, pero como contienen grupos carboxílicos, su efecto sobre el curado es mucho mayor.

Con los diagramas TTT se pone de manifiesto que la inclusión de los flexibilizantes varía sustancialmente el proceso de transformación, por lo que difícilmente la experiencia acumulada en una formulación puede ser totalmente aplicable a otra.

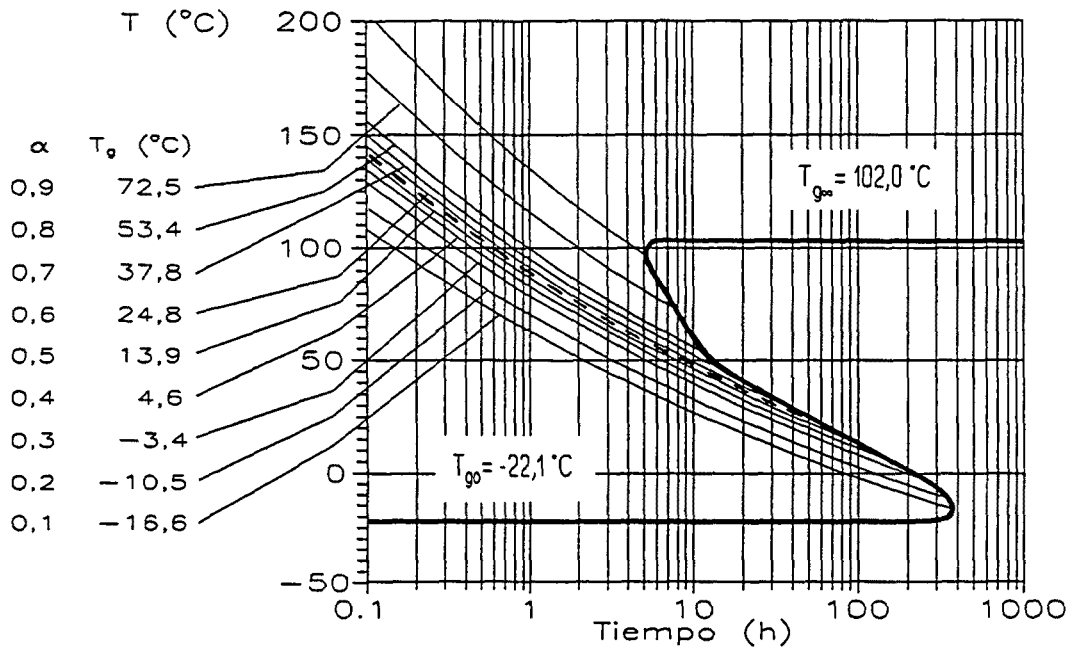


Figura 6.28 Diagrama TTT resina epoxi.

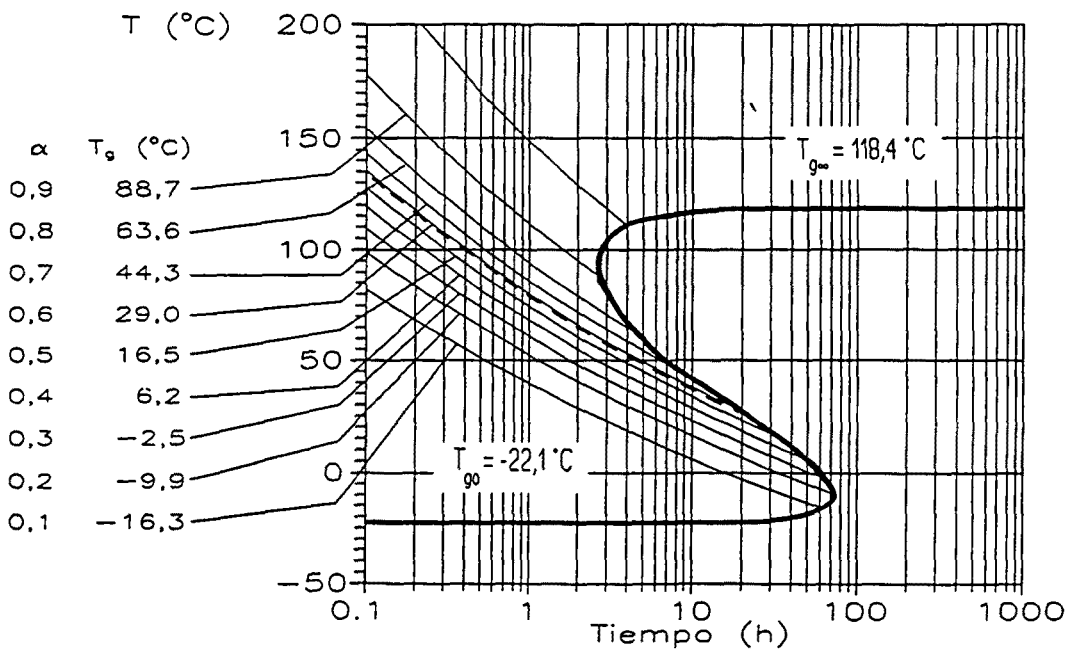


Figura 6.29 Diagrama TTT resina epoxi con 11,1% CTBN31.

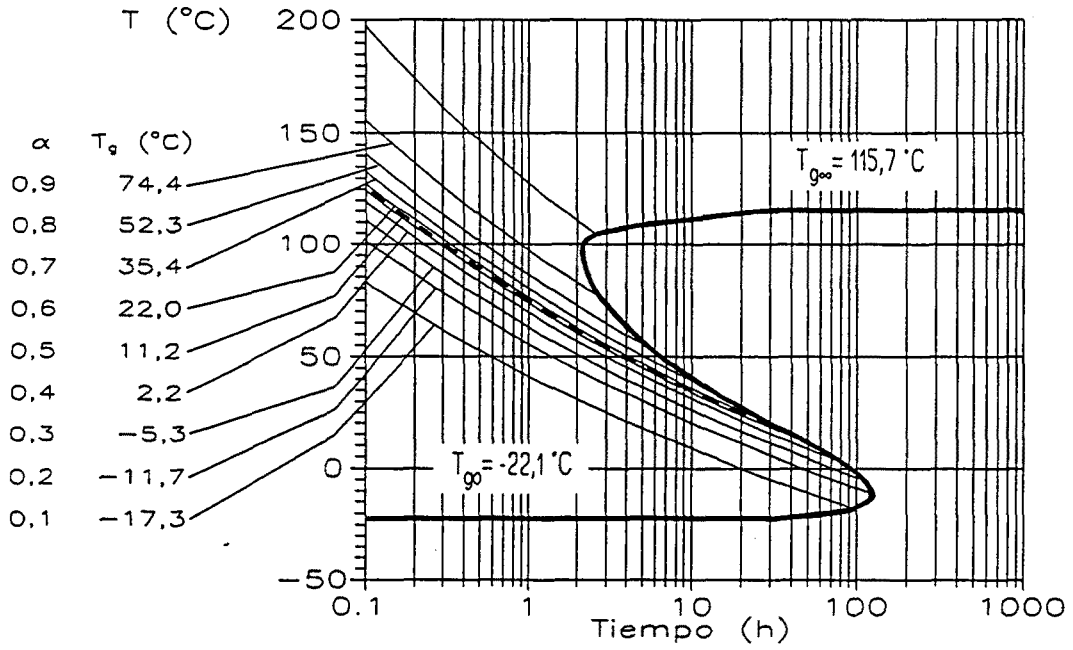


Figura 6.30 Diagrama TTT resina epoxi con 11,1% CTBN8.

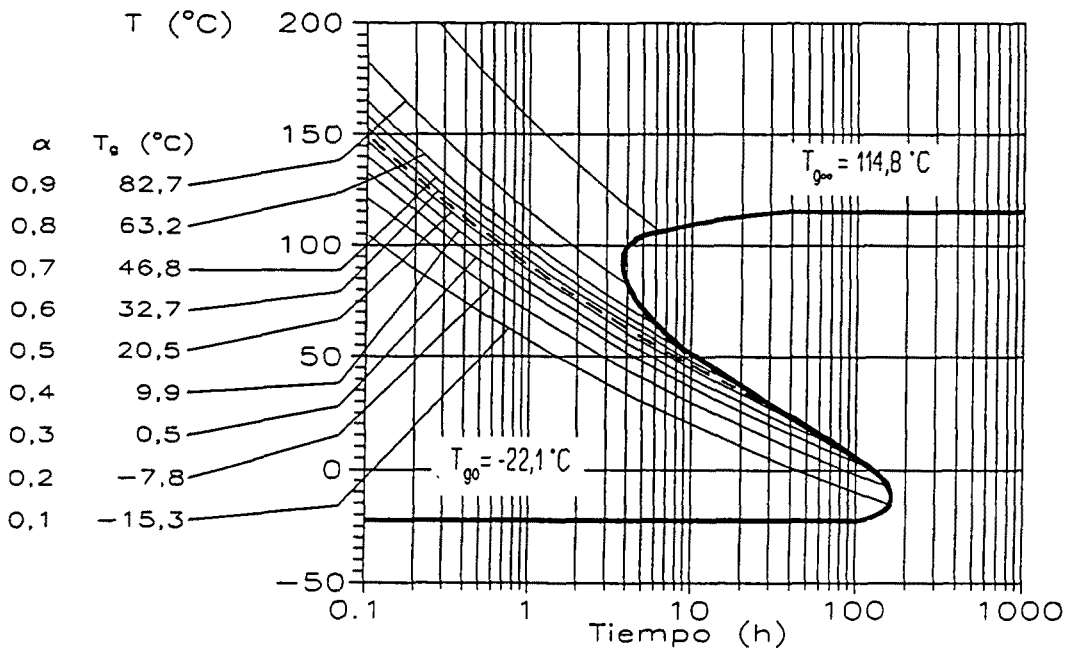


Figura 6.31 Diagrama TTT resina epoxi con 11,1% VTBX.

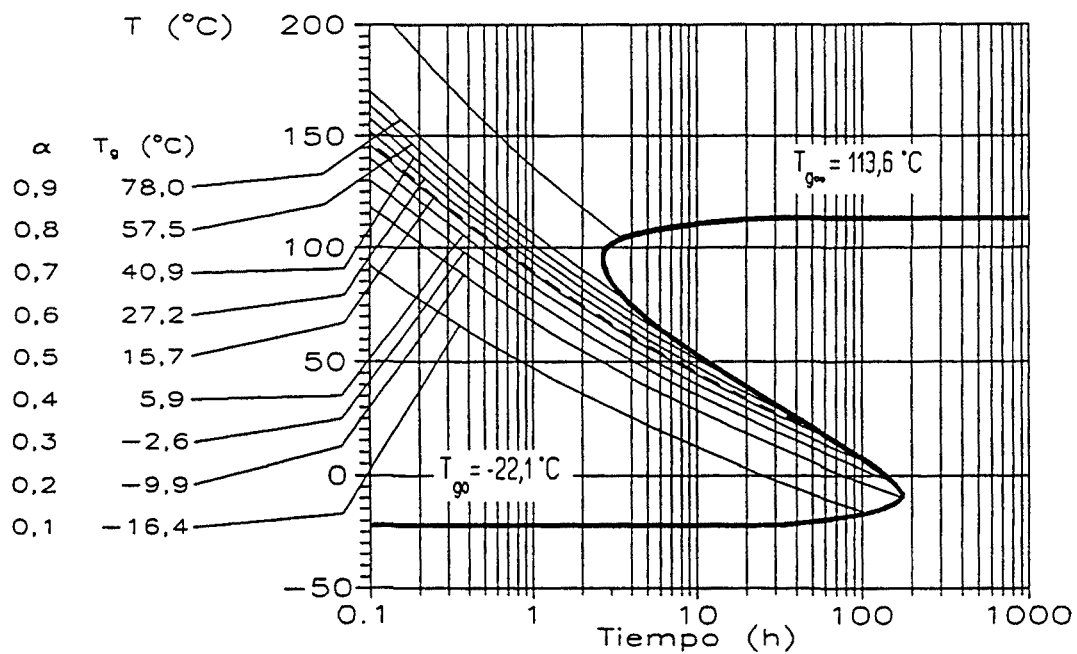


Figura 6.32 Diagrama TTT resina epoxi con 11,1% ATBN.

7. COMPARACIÓN DEL EFECTO DE LOS ADITIVOS SOBRE EL CURADO

7.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se va a estudiar el efecto de diversos elastómeros (CTBN31, CTBN8, VTBNX y ATBN) sobre el curado de la resina epoxi a diferentes temperaturas. Se hallará para cada una de ellas el tiempo de vitrificación y el grado de conversión alcanzado cuando el material vitrifica, con lo que se podrá estudiar el efecto de la temperatura sobre estos dos parámetros. El procedimiento para obtener los datos experimentales que se van a presentar a continuación es el explicado en el apartado 5.2.

7.2. TIEMPO DE VITRIFICACIÓN

En las Figuras 7.1 a 7.5 se ha representado la dependencia de la temperatura de transición vítrea de la fase epoxi (T_g) frente al tiempo de curado a diferentes temperaturas para la resina epoxi y para esta misma resina modificada con un 11,1% en peso de diversos elastómeros

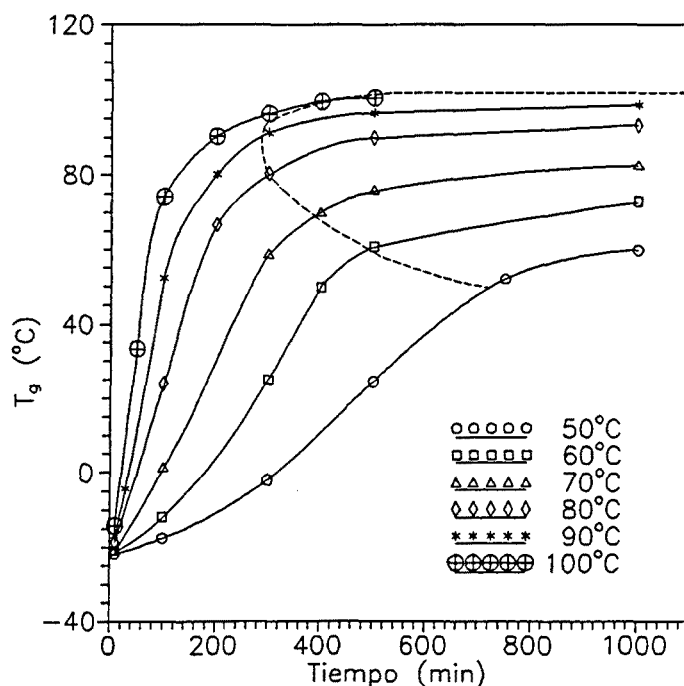


Figura 7.1 Dependencia de la T_g respecto del tiempo de curado para la resina epoxi a diferentes temperaturas.

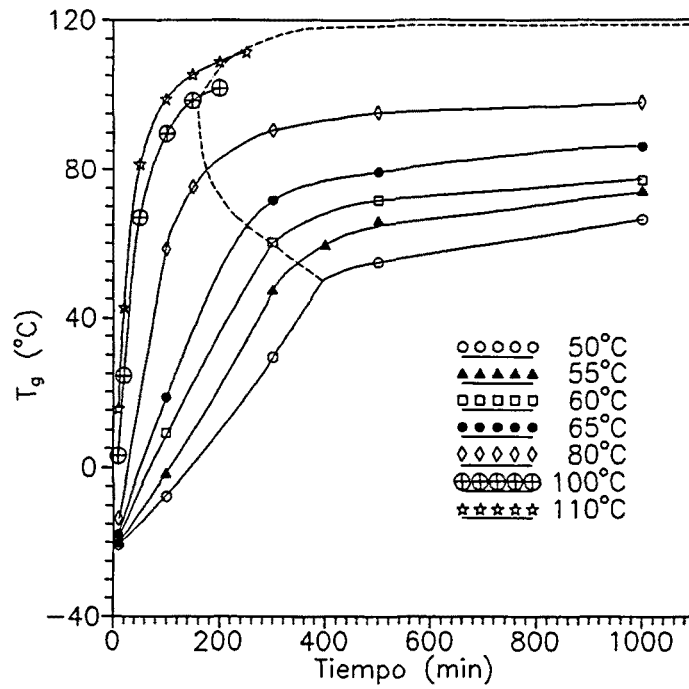


Figura 7.2 Dependencia de la T_g respecto del tiempo de curado para la resina epoxi con un 11,1% de CTBN31 a diferentes temperaturas.

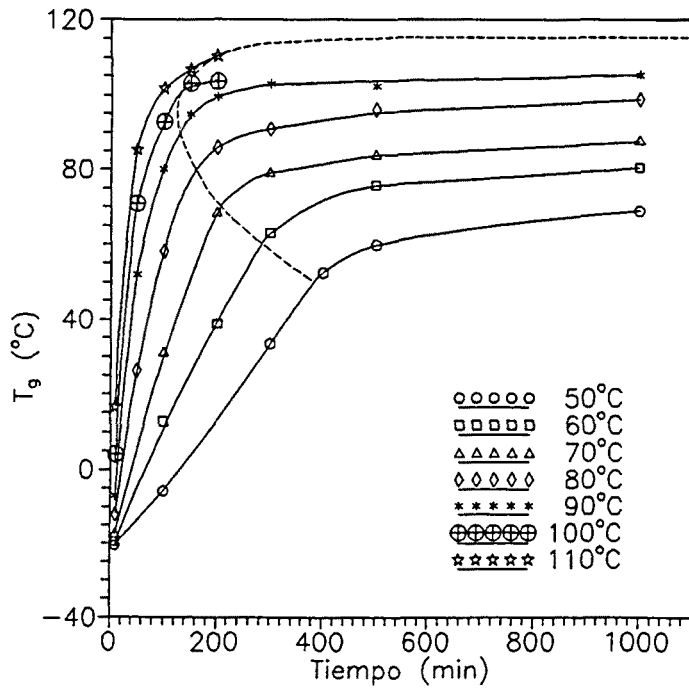


Figura 7.3 Dependencia de la T_g respecto del tiempo de curado para la resina epoxi con un 11,1% de CTBN8 a diferentes temperaturas.

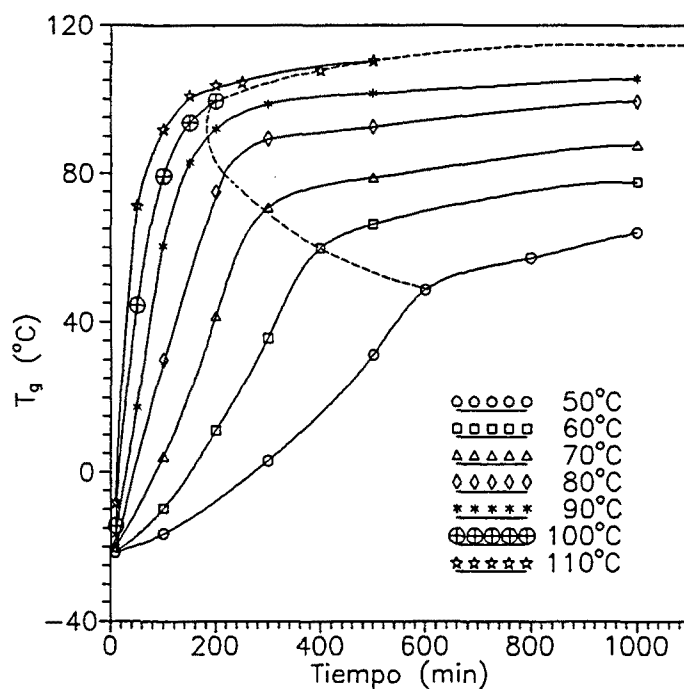


Figura 7.4 Dependencia de la T_g respecto del tiempo de curado para la resina epoxi con un 11,1% de VTBX a diferentes temperaturas.

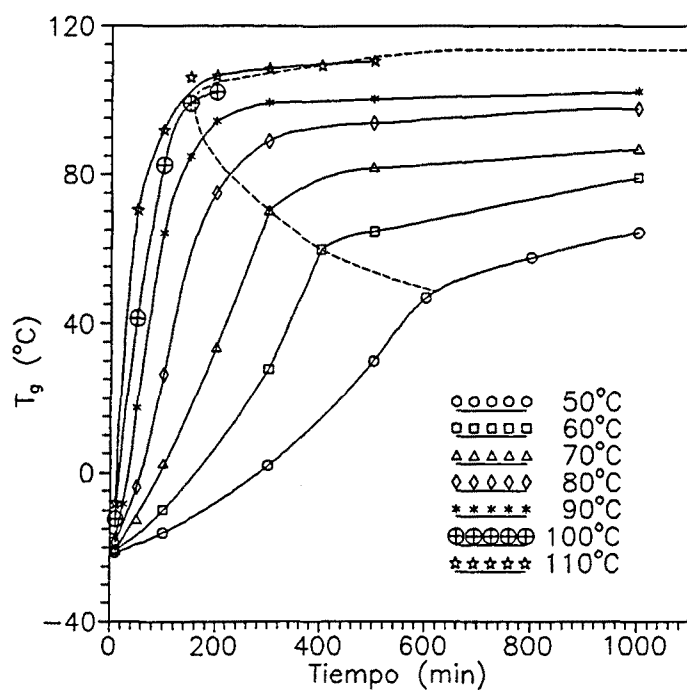


Figura 7.5 Dependencia de la T_g respecto del tiempo de curado para la resina epoxi con un 11,1% de ATBN a diferentes temperaturas.

(CTBN31, CTBN8, VTBNX y ATBN). En las diferentes figuras se ha representado en trazo discontinuo la curva de vitrificación, obtenida uniendo los puntos de las diferentes isothermas en los que la T_g se hacía igual a la temperatura de la isoterma respectiva (el tiempo correspondiente a esos puntos es el tiempo de vitrificación) (Montserrat, 1992).

Como puede observarse, para el mismo tiempo de curado la T_g aumenta con la temperatura. Nótese, como ya se vio en los dos capítulos anteriores, que tras ocurrir la vitrificación, la T_g aumenta más lentamente, debido a que la velocidad de la reacción está controlada por el fenómeno de la difusión. En la Figura 7.1, correspondiente a la resina epoxi, no se ha representado la isoterma de 110°C debido a que esta temperatura es superior a la temperatura de curado máxima de la resina epoxi ($T_{g\infty} = 102,0^\circ\text{C}$) y no ocurre la vitrificación. Con las temperaturas de 100°C y 110°C sólo se han hecho experiencias hasta un tiempo de curado situado algo por encima del de vitrificación, pues a esas temperaturas sólo interesaba hallar el tiempo de vitrificación.

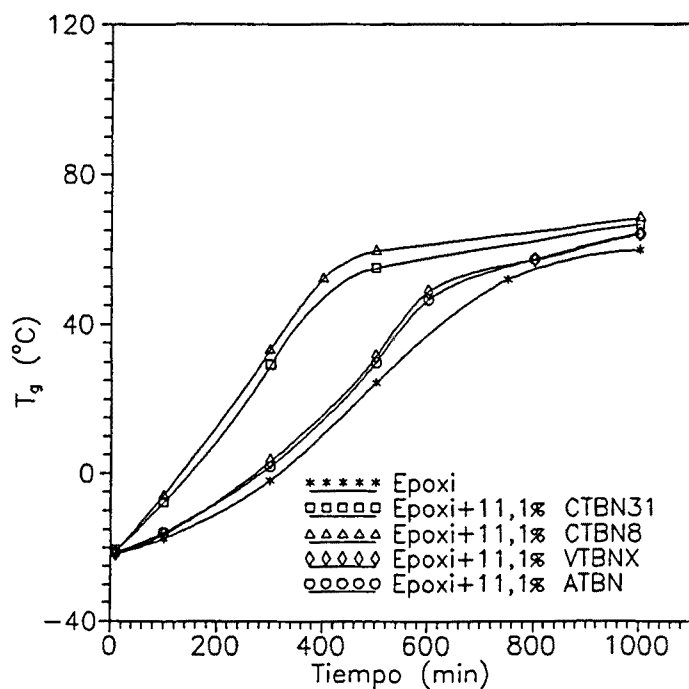


Figura 7.6 Dependencia de la T_g respecto del tiempo de curado a 50°C para los diferentes sistemas estudiados.

En la Figura 7.6 se representa la dependencia de la T_g de la fase epoxi respecto del tiempo de curado para los diversos sistemas estudiados, a la temperatura de 50°C. En la Figura 7.7

se muestra lo mismo pero para una temperatura diferente, 80°C.

En las dos figuras mencionadas se puede observar el efecto de los diferentes elastómeros sobre el curado de la resina epoxi. Los que menos aceleran la reacción son el VTBNX y el ATBN y los que más, los dos CTBN. El sistema con CTBN8 presenta valores de T_g algo mayores que el que contiene CTBN31. El modificado con VTBNX, antes de que el material vitrifique, presenta valores de T_g ligeramente superiores a los del que contiene ATBN.

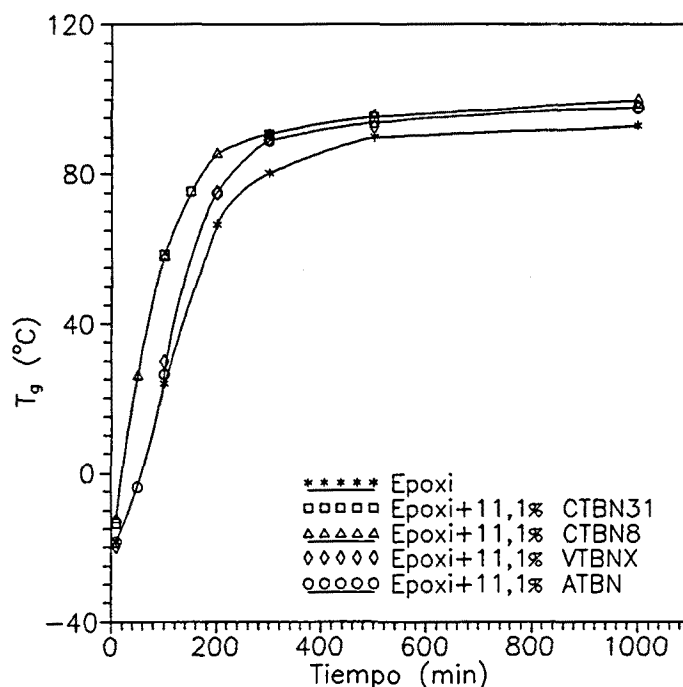


Figura 7.7 Dependencia de la T_g respecto del tiempo de curado a 80°C para los diferentes sistemas estudiados.

A partir de la figuras 7.1 a 7.5 puede obtenerse el tiempo de vitrificación (t_v) para las diferentes temperaturas de curado (Gillham, 1986). En la Figura 7.8 se ha representado la dependencia del tiempo de vitrificación respecto del tiempo de curado para los diferentes sistemas estudiados. Se observa que los que tienen CTBN son los que presentan menores tiempos de vitrificación, debido a que contienen grupos carboxílicos que aceleran la reacción de curado, como ya se comentó anteriormente. El CTBN8 presenta valores de tiempo de vitrificación más pequeños que el CTBN31 porque tiene una mayor proporción de grupos carboxílicos (ver apartado 4.4), con lo que cataliza más la reacción entre la base epoxi y la amina del endurecedor.

Los sistemas con VTBNX y ATBN también presentan menores tiempos de vitrificación que la resina epoxi pura, debido a que estos elastómeros, como ya se dijo en el capítulo anterior, disuelven parte del plastificante que lleva el endurecedor. Las diferencias entre los tiempos de vitrificación de la resina epoxi y de esta misma resina modificada con alguno de los dos CTBN son más grandes a 50°C que a 80°C.

La resina epoxi tiene una $T_{g\infty} = 102,0^\circ\text{C}$, mientras que si se le añade un 11,1% de alguno de los elastómeros, el valor de $T_{g\infty}$ es superior a 110°C (ver apartado 6.8.2). Por ello a 100°C la resina epoxi presenta un tiempo de vitrificación mucho mayor que el resto de los sistemas estudiados. Cuando el valor de T_g se aproxima al de $T_{g\infty}$ aunque el sistema aún no haya vitrificado, tal como puede apreciarse en las Figuras 7.1 a 7.5, la reacción se produce más lentamente (con lo que la T_g varía más despacio) puesto que ya quedan pocos grupos reactivos por combinarse entre ellos (Gillham et al., 1974).

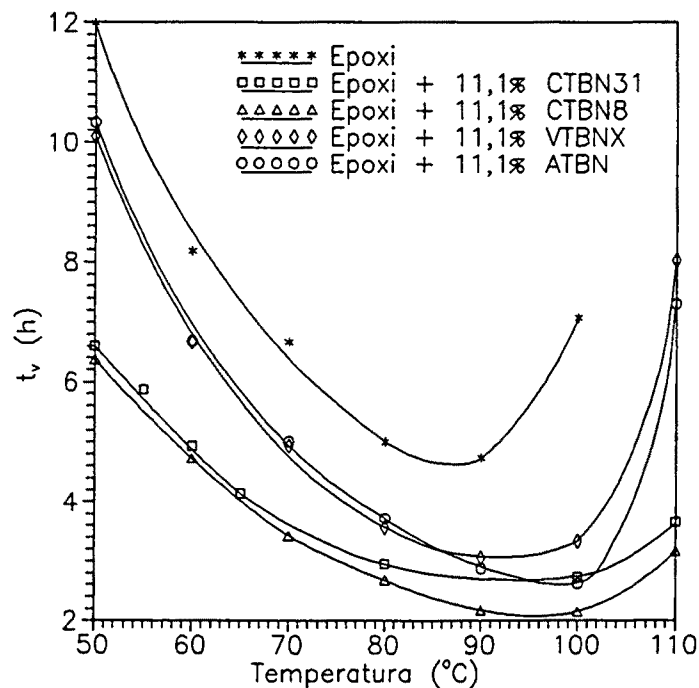


Figura 7.8 Dependencia del tiempo de vitrificación (t_v) respecto de la temperatura de curado para los diferentes sistemas estudiados.

Hasta la temperatura de 70°C los sistemas con VTBNX y ATBN presentan prácticamente los mismos tiempos de vitrificación (t_v). A 80°C el sistema con VTBNX tiene un t_v algo más pequeño, pero a partir de 90°C el que contiene ATBN presenta valores de t_v más pequeños.

Como estos sistemas presentan $T_{g\infty}$ menores que los que tienen alguno de los dos CTBN, a 110°C (temperatura próxima a los valores de $T_{g\infty}$) tienen tiempos de vitrificación mucho mayores que los que contienen CTBN8 o CTBN31. Sin embargo, a 100°C el sistema con ATBN tiene un valor de tiempo de vitrificación algo menor que el contiene CTBN31.

7.3. GRADO DE CONVERSIÓN EN LA VITRIFICACIÓN

En las Figuras 7.9 a 7.13 se ha representado la dependencia del grado de conversión (α) respecto del tiempo de curado para diferentes temperaturas de curado de los sistemas formados por resina epoxi y por esta misma resina modificada con un 11,1% en peso de diferentes elastómeros (CTBN31, CTBN8, VTBNX y ATBN). Como ocurría con la T_g , el grado de conversión aumenta más rápidamente cuando el material aún no ha vitrificado (cuando el proceso reactivo se desarrolla bajo control químico). En el momento en que el material vitrifica, el proceso reactivo queda controlado por el fenómeno de la difusión con lo que el material reacciona mucho más lentamente. Puede observarse que para el mismo tiempo de curado, el grado de conversión aumenta con la temperatura.

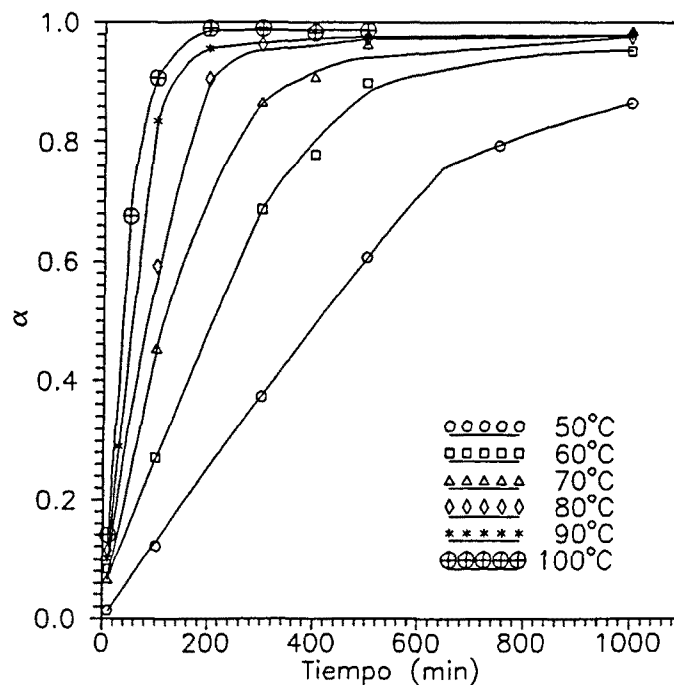


Figura 7.9 Grado de conversión (α) frente al tiempo de curado a diferentes temperaturas para la resina epoxi.

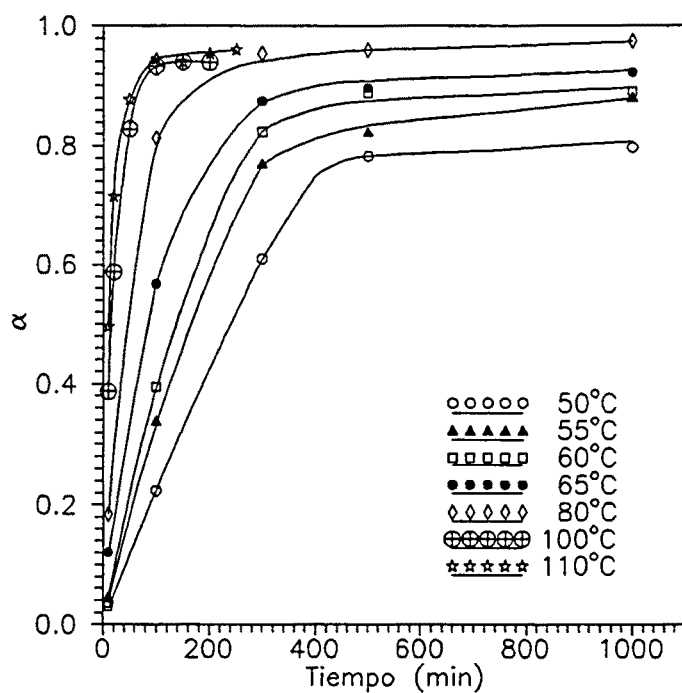


Figura 7.10 Grado de conversión (α) frente al tiempo de curado a diferentes temperaturas para la resina epoxi con un 11,1% de CTBN31.

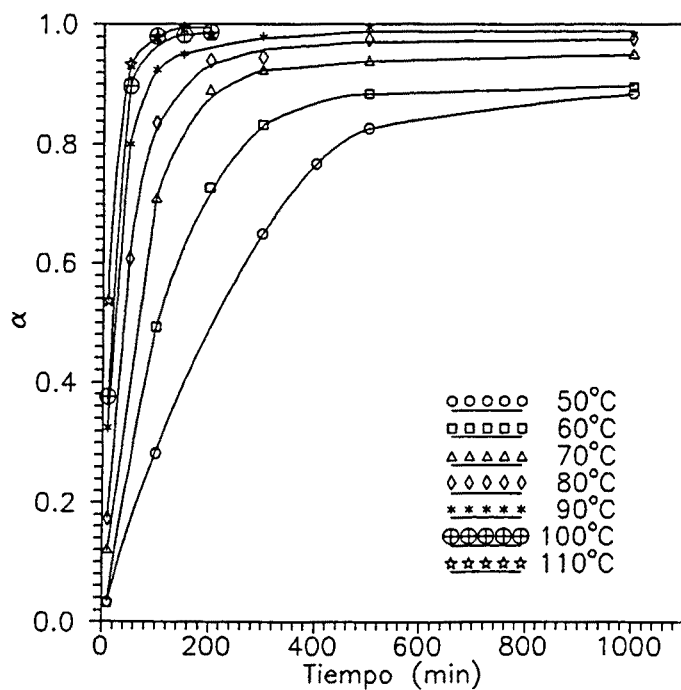


Figura 7.11 Grado de conversión (α) frente al tiempo de curado a diferentes temperaturas para la resina epoxi con un 11,1% de CTBN8.

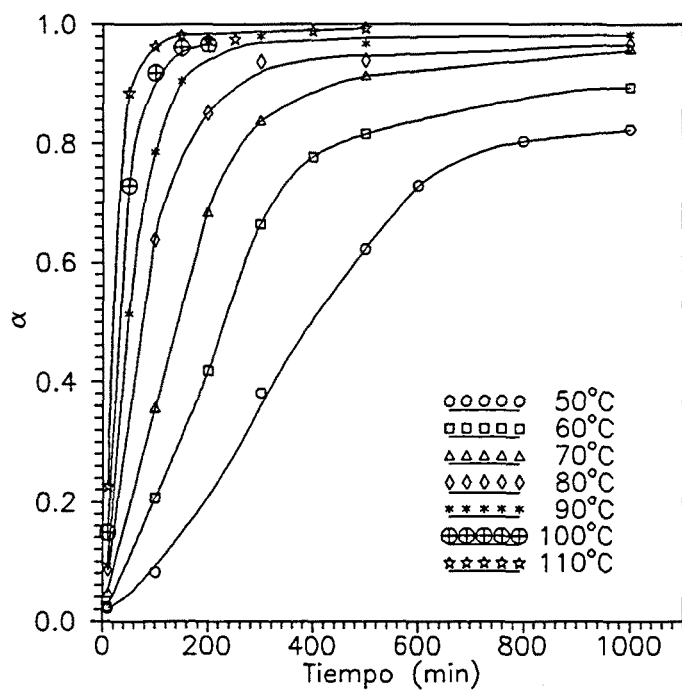


Figura 7.12 Grado de conversión (α) frente al tiempo de curado a diferentes temperaturas para la resina epoxi con un 11,1% de VTBNX.

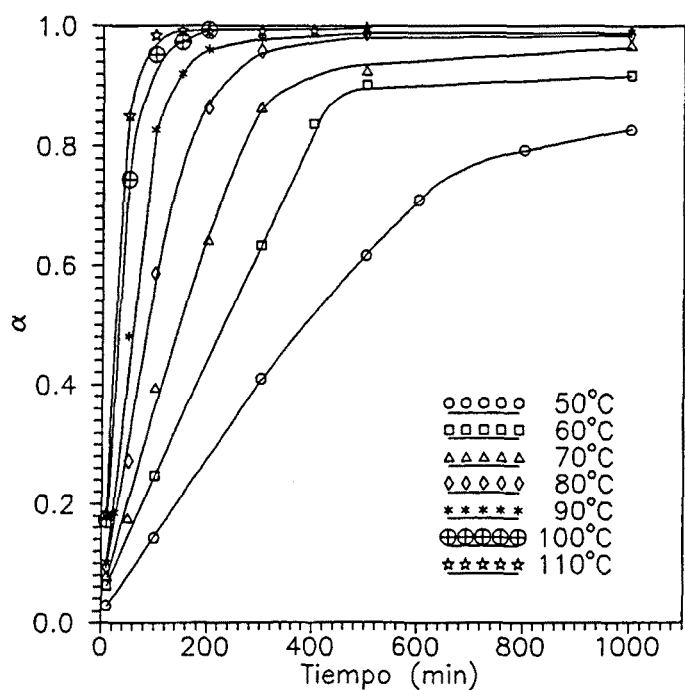


Figura 7.13 Grado de conversión (α) frente al tiempo de curado a diferentes temperaturas para la resina epoxi con un 11,1% de ATBN.

A partir de estas gráficas puede obtenerse el grado de conversión cuando el material vitrifica (α_v). Para cada temperatura se halla el grado de conversión que presenta el sistema cuando el tiempo de curado es el tiempo de vitrificación (t_v) hallado en el apartado 7.2.

Para la resina epoxi pura (Figura 7.9) no se ha representado la isoterma de 110°C puesto que a esta temperatura el material no vitrifica y por tanto no existe α_v . En todos los sistemas, tal como ocurría con la T_g , a las temperaturas de 100°C y 110°C sólo se ha determinado el valor del grado de conversión hasta tiempos de curado algo superiores a los de vitrificación.

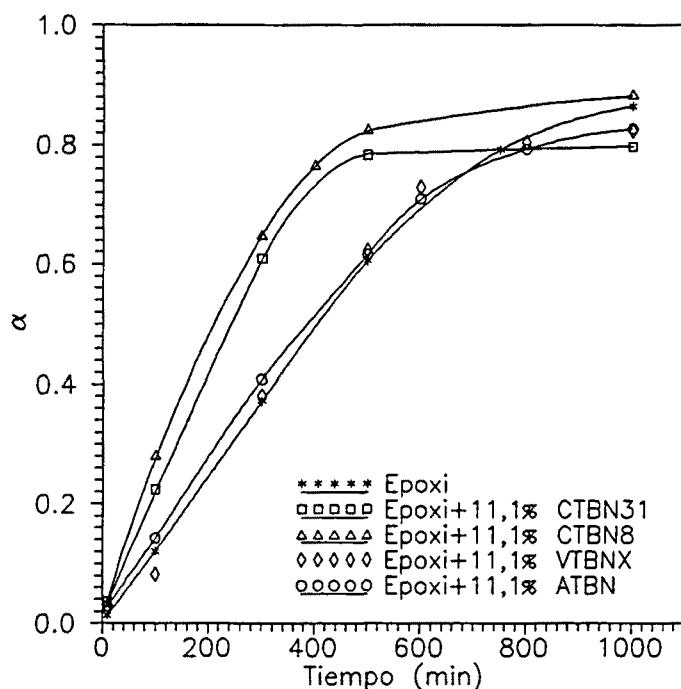


Figura 7.14 Grado de conversión (α) frente al tiempo de curado a 50°C para los diferentes sistemas estudiados.

En la Figura 7.14 se muestra la dependencia del grado de conversión respecto del tiempo de curado para los diferentes sistemas estudiados a la temperatura de 50°C. Los modificados con alguno de los dos CTBN presentan una mayor velocidad de reacción que los otros. El CTBN8 en concreto, influye algo más que el CTBN31. Antes de la vitrificación, los sistemas con VTBNX y ATBN, tienen prácticamente los mismos grados de conversión, los cuales son algo superiores a los de la resina epoxi.

Después de la vitrificación, el grado de conversión de la resina epoxi supera al de los otros sistemas, a excepción del que contiene CTBN8, que era el que antes presentaba mayores valores de esa magnitud. Cuando la resina epoxi modificada vitrifica, su grado de conversión varía más lentamente, debido a que la velocidad de reacción también es más lenta. Mientras tanto, la resina epoxi pura aún no ha vitrificado, con lo que puede reaccionar más rápidamente y es por ello que su grado de conversión puede superar al de los otros sistemas.

En la Figura 7.15 se observa la dependencia del grado de conversión respecto del tiempo de curado a la temperatura de 80°C para los diferentes sistemas estudiados. Antes de la vitrificación, la variación del grado de conversión respecto del tiempo es mucho mayor que a 50°C. Si la temperatura de curado es mayor, la velocidad de reacción también lo es. Los sistemas con CTBN presentan igualmente grados de conversión mayores que los de las otras sustancias, aunque no existen en este caso diferencias significativas entre el CTBN8 y el CTBN31. Los sistemas con VTBNX y ATBN presentan prácticamente los mismos grados de conversión que la resina epoxi sin modificar. Tras la vitrificación, apenas hay diferencias entre los grados de conversión de todas las sustancias y éstos varían más lentamente, como pasaba a 50°C.

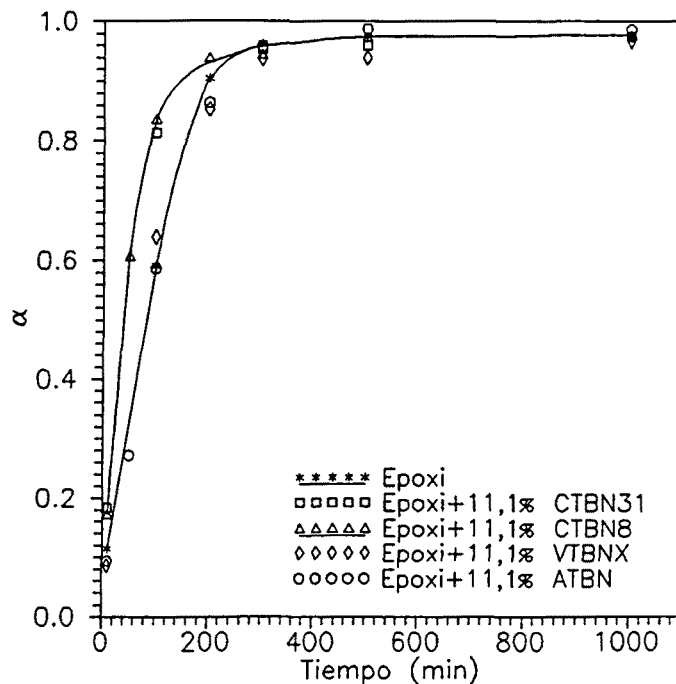


Figura 7.15 Grado de conversión (α) frente al tiempo de curado a 80°C para los diferentes sistemas estudiados.

En la Figura 7.16 se ha representado la dependencia de los grados de conversión cuando el material vitrifica (α_v) respecto de la temperatura de curado para los diferentes sistemas estudiados. Conforme aumenta la temperatura, α_v también lo hace (Gillham, 1986); cuanto mayor es la temperatura, también lo es la proporción en que el material ha reaccionado cuando se produce la vitrificación.

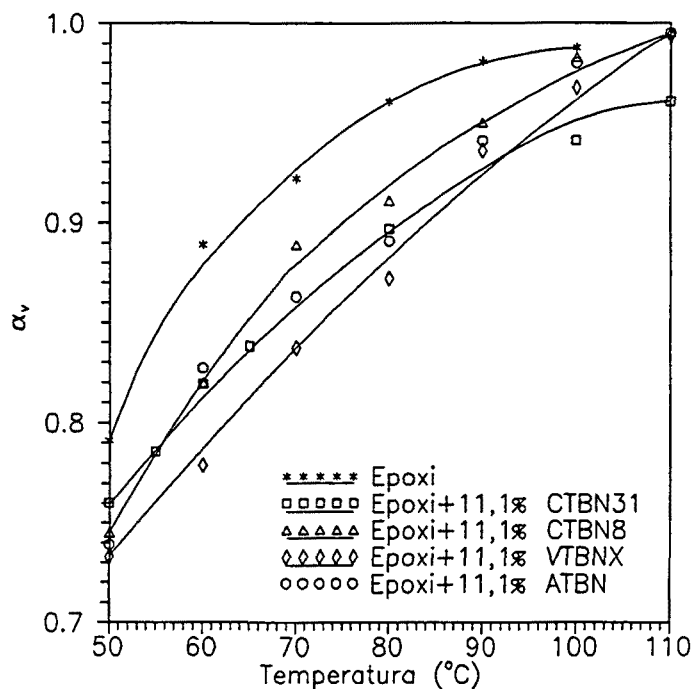


Figura 7.16 Grado de conversión cuando el material vitrifica (α_v) frente a la temperatura de curado para los diferentes sistemas estudiados.

A una temperatura dada, la resina epoxi sin modificar es la que presenta una mayor conversión al llegar a la vitrificación. Como ya se ha comentado, el elastómero disuelve parte del plastificante que contiene el endurecedor, con lo que la T_g de la fase epoxi aumenta y ello permite que al alcanzarse la vitrificación, los sistemas modificados presenten un grado de conversión menor que el de la resina epoxi pura.

Los α_v representados de la resina epoxi llegan hasta 100°C, puesto que a 110°C este sistema no presenta vitrificación. A 110°C, todos los sistemas en que hay elastómero presentan un α_v muy cercano a 1, a excepción del que contiene CTBN31. Ello puede ser debido a que este sistema es el que presenta un valor más grande de temperatura de transición vítrea máxima ($T_{g\infty} = 118,4^\circ\text{C}$), con lo que a 110°C este material, a diferencia de los otros, se encuentra

más lejos de poder reaccionar completamente.

