

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.

## **8. INFLUENCIA LARGOS TIEMPOS DE CURADO**



## 8.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se va a estudiar el efecto de grandes tiempos de curado (hasta aproximadamente 1000 horas) sobre la resina epoxi y sobre este mismo sistema con diferentes proporciones de CTBN31. Como ya se comentó en el capítulo 5, cuando la  $T_g$  del material se hace igual a la temperatura de curado, se produce la vitrificación del sistema y éste tiende a una situación de equilibrio que se caracteriza por su densificación (o reducción de volumen) y que es resultado de la lenta difusión de los segmentos del polímero dentro del retículo (Wasserman, 1993). Este fenómeno también recibe los nombres de envejecimiento físico y relajación estructural y provoca un aumento de la fragilidad del sistema (Plazek et al., 1990).

En este trabajo se va a estudiar únicamente el envejecimiento en muestras parcialmente curadas. En concreto se estudiará la influencia de la temperatura sobre la relajación de la resina epoxi y de esta misma resina modificada con un 11,1% de CTBN31 y la influencia de la proporción de CTBN31 sobre la relajación.

### 8.1.1. PARTE TEÓRICA

Cuando una muestra que ya ha vitrificado es enfriada en el calorímetro y a continuación es calentada a una cierta velocidad se observa la aparición de un pico endotérmico superpuesto sobre la transición vítrea que se asocia al envejecimiento que tenía la muestra. Como ya se dijo en el capítulo 5, la temperatura del pico endotérmico y la entalpía de relajación (hallada tal como se explicó en el apartado 5.2) aumentan con el tiempo de curado.

En la Figura 8.1 se ha esquematizado este proceso (se ha representado el flujo de calor endotérmico,  $dH/dt$ , medido por el DSC, frente a la temperatura de la muestra) (Montserrat, 1992). Para analizar este proceso, se partía del punto C (estado inicial del primer ensayo dinámico) y la muestra se calentaba obteniéndose en el DSC la curva continua de la figura, que presentaba un pico endotérmico (su valor máximo es el punto X, cuya temperatura es  $T_p$ ). Cuando éste había terminado (D) se paraba el ensayo y se enfriaba la muestra hasta la temperatura inicial del ensayo (E), se volvía nuevamente a calentar y se obtenía en el DSC

la curva discontinua de la figura en la que ya no aparecía ningún pico endotérmico (a partir de este ensayo se podía medir la  $T_g$  que correspondía al punto medio de la transición vítrea, el punto F de la figura). El área comprendida entre las dos curvas corresponde a la entalpía de relajación (el área sombreada a la izquierda es negativa y la de la derecha positiva).

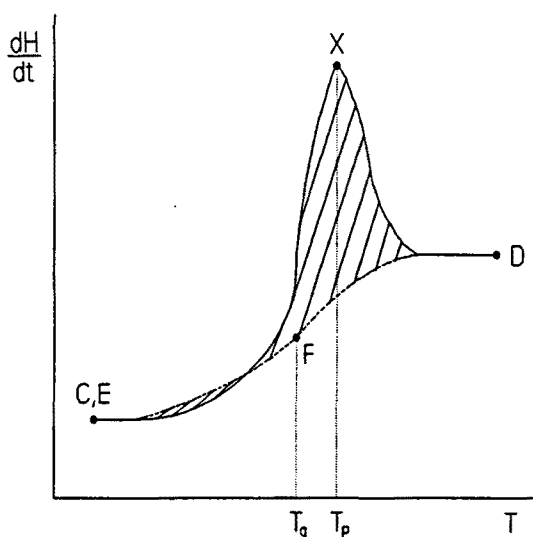


Figura 8.1 Primer y segundo ensayos dinámicos obtenidos con un DSC tras un curado isotérmico.

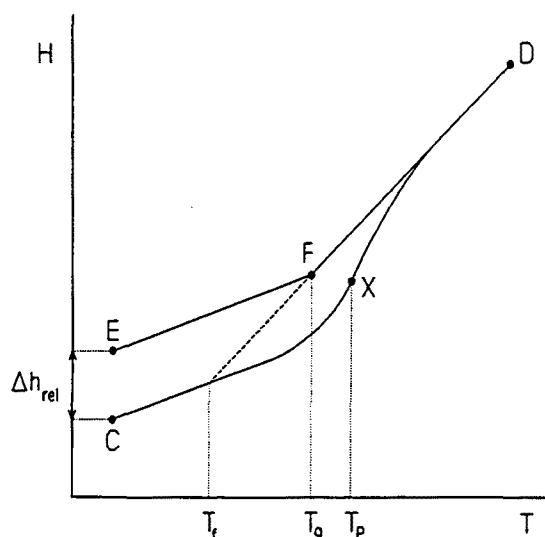


Figura 8.2 Diagrama entalpía-temperatura de los dos ensayos dinámicos obtenidos mediante un DSC (de Plazek et al., 1990).

Integrando respecto al tiempo la ordenada se obtiene una representación de la entalpía de la muestra frente a su temperatura como se puede apreciar en la Figura 8.2. La curva CD corresponde al primer ensayo dinámico y la curva ED al segundo (en sentido inverso correspondería al enfriamiento de la muestra una vez se ha parado el primer ensayo dinámico). La diferencia entre las entalpías de los puntos E y C es la entalpía de relajación, obtenida a partir de la Figura 8.1 (en el primer ensayo dinámico se produce una absorción de energía, por ello la entalpía de E es mayor que la de C). El punto F, en el cual cambia la pendiente de la representación del segundo ensayo, proporciona la  $T_g$ . El punto de inflexión del primer barrido dinámico (punto X) corresponde a la temperatura del máximo del pico endotérmico ( $T_p$ ) de la Figura 8.1. Si se prolonga la curva DF (correspondiente al estado líquido o elástico del material) hacia la izquierda, la temperatura del punto de corte con la curva CD (correspondiente al estado vítreo del sistema) es la temperatura ficticia ( $T_f$ ) de la muestra (Pascault et al., 1990). Esta  $T_f$  es una temperatura hipotética a la cual la estructura del material vítreo se encontraría en equilibrio con la del material líquido o

elástico (Toole, 1930; O'Reilly et al., 1985). No es función de la velocidad de calentamiento, a pesar del posible envejecimiento (muy pequeño) que podría ocurrir durante el calentamiento (Plazek et al., 1990).

A partir de la definición de la  $T_f$  se puede hallar su valor, haciendo servir las entalpías del estado vítreo ( $H_v$ ) y del estado líquido o elástico ( $H_l$ ). Cuando la temperatura del sistema sea  $T_f$ , estas entalpías serán iguales:

$$H_{gl} = H_v \quad (42)$$

Si se define la capacidad calorífica a presión constante de una sustancia como  $C_p = dH/dT$ , la diferencia entre las entalpías del estado vítreo correspondientes a  $T_f$  y a la temperatura  $T_1$  (siempre que  $T_1$  sea menor que  $T_f$ ) se puede expresar como:

$$H_{gf} - H_{g1} = \int_{T_1}^{T_f} C_{Pg} \cdot dT \quad (43)$$

De forma similar, la diferencia entre las entalpías del estado líquido o elástico correspondientes a la temperatura  $T_2$  y a  $T_f$  (siempre que  $T_2$  sea mayor que  $T_f$ ) se puede expresar como:

$$H_{2l} - H_{fl} = \int_{T_f}^{T_2} C_{Pl} \cdot dT \quad (44)$$

Sumando las ecuaciones (43) y (44) y aplicando la ecuación (42):

$$H_{2l} - H_{g1} = \int_{T_1}^{T_f} C_{Pg} \cdot dT + \int_{T_f}^{T_2} C_{Pl} \cdot dT \quad (45)$$

Si la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p = dH/dT$ ) la multiplicamos y dividimos por  $dt$ , a partir de la definición de la velocidad de calentamiento ( $\phi = dT/dt$ ) (a la cual se realizan las experiencias representadas en la Figura 8.1), queda como:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\phi} \quad (46)$$

Sustituyendo esta expresión en la (45):

$$H_{L2} - H_{s1} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dH_g}{dt} \cdot \frac{1}{\phi} \cdot dT + \int_{T_f}^{T_2} \frac{dH_l}{dt} \cdot \frac{1}{\phi} \cdot dT \quad (47)$$

Como  $\phi$  es constante, reordenando esta ecuación:

$$\phi \cdot (H_{L2} - H_{s1}) = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dH_g}{dt} \cdot dT + \int_{T_f}^{T_2} \frac{dH_l}{dt} \cdot dT \quad (48)$$

La integral de la curva calorimétrica de la Figura 8.1 entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , como  $\phi = dT/dt$ , se puede expresar como:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dt} \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} dH \cdot \phi = \phi \cdot (H_{L2} - H_{s1}) \quad (49)$$

Comparando las ecuaciones (48) y (49):

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dt} \cdot dT = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dH_g}{dt} \cdot dT + \int_{T_f}^{T_2} \frac{dH_l}{dt} \cdot dT \quad (50)$$

Haciendo servir esta igualdad puede hallarse el valor de  $T_f$ .

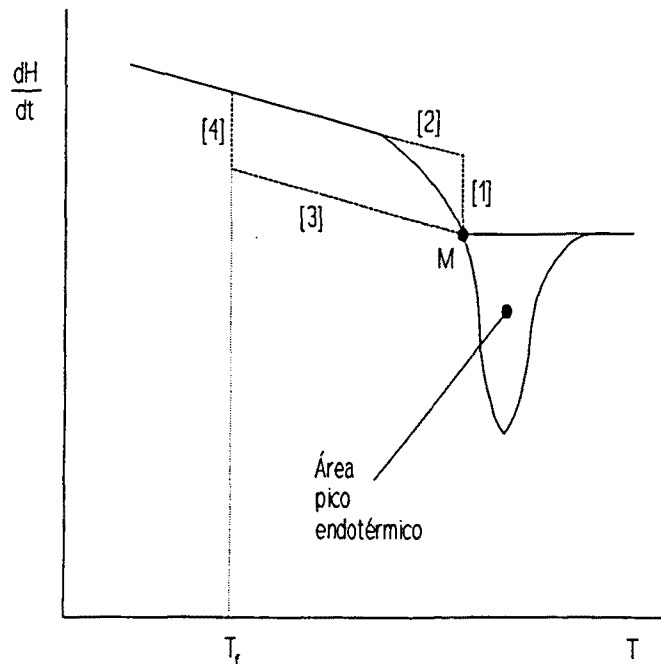


Figura 8.3 Diagrama del método gráfico aproximado usado para hallar la temperatura ficticia ( $T_f$ ) de una muestra con envejecimiento (de Plazek et al., 1990).

La  $T_f$  también se puede hallar a partir de un método gráfico aproximado tal como el de la Figura 8.3. En esta figura está representado el primer ensayo dinámico con el flujo de calor endotérmico dirigido hacia abajo. Se integra el área del pico y se construye un paralelogramo que tiene la misma área. Este paralelogramo se traza partiendo del inicio del pico (M) y dibujando una línea paralela [1] al eje de ordenadas; a continuación se prolonga con la recta [2] la parte de la curva correspondiente al estado vítreo de la muestra hasta que corte a la línea [1]. Seguidamente se traza otra línea [3] paralela a la [2] y que pase por el punto M. La recta [4] es paralela a la [1] y se dibuja de tal manera que el área del paralelogramo que determine con las otras líneas ([1], [2] y [3]) sea igual al área del pico endotérmico. La temperatura correspondiente a la línea [4] es la temperatura ficticia del material (Plazek et al., 1990).

En muestras que presentan envejecimiento físico y que se encuentran parcialmente curadas, a medida que aumenta el tiempo de curado el grado de conversión y las temperaturas ficticia, de transición vítrea y del pico de relajación también lo hacen. De estas temperaturas, la del pico endotérmico es la mayor de las tres. La ficticia es la más pequeña y aumenta lentamente. La diferencia entre esta temperatura y la  $T_g$  crece paulatinamente. Estas características se pueden observar en la Figura 8.14, correspondiente al curado isotérmico de una resina epoxi a 50°C. La densificación de la estructura a consecuencia del envejecimiento puede facilitar posteriores reacciones químicas entre los componentes que todavía no han reaccionado (Wasserman, 1993).

La entalpía de relajación también aumenta con el tiempo de curado. Este hecho puede verse en la Figura 8.4 que es una representación de la entalpía del sistema frente a su temperatura. Tras mezclar los diferentes componentes de la resina epoxi (punto A), éstos comienzan a reaccionar liberando calor con lo que su energía disminuye; si la reacción se produce a temperatura constante la trayectoria del sistema sigue la línea AB. En B, la  $T_g$  se hace igual a la temperatura de curado ( $T_c$ ) con lo que el material vitrifica (siempre que  $T_c$  sea menor que la temperatura de transición vítrea máxima,  $T_{g\infty}$ ). Si en ese momento se enfriara la muestra, ésta seguiría la curva  $BB_1$ ; si a continuación se calentara (aún no hay envejecimiento físico), la trayectoria sería la  $B_1B_2$  produciéndose en B un cambio de la capacidad calorífica del sistema ( $C_p = dH/dT$ ), que corresponde a la transición vítrea (paso de sólido vítreo a estado líquido o elástico).



Si una vez alcanzado B el sistema se mantiene a la misma temperatura, la reacción entre los diferentes componentes sigue produciéndose (envejecimiento químico), aunque más lentamente y además aparece el envejecimiento físico. Este fenómeno comporta una pérdida de calor que se añade al que se pierde por la reacción química. Si tras un cierto tiempo el sistema al llegar al estado L, se enfría hasta C y es sometido al mismo proceso que el representado en la Figura 8.1, la diferencia de entalpías entre los puntos K y L proporcionará el valor de entalpía de relajación estructural que poseía el sistema (ver Figura 8.2). En el primer ensayo dinámico el sistema ha absorbido calor (proceso endotérmico) con lo que su energía aumenta y por eso la entalpía de K es mayor que la de L. Para representar este proceso se han tenido en cuenta las posiciones relativas de  $T_g$ ,  $T_r$ ,  $T_p$  y la curva de DiBenedetto, encontradas a partir de los valores experimentales mostrados en la Figura 8.16.

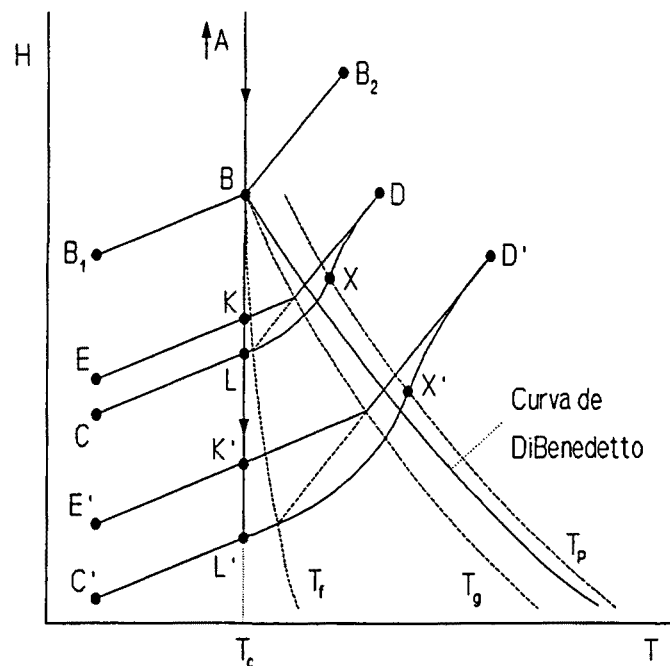


Figura 8.4 Diagrama entalpía-temperatura que muestra el aumento de la entalpía de relajación con el tiempo en sistemas parcialmente curados.

Si el sistema hubiera estado sometido durante más tiempo a la temperatura  $T_c$  y al llegar al punto  $L'$  se hubiera enfriado hasta  $C'$  y se hubiera hecho el mismo proceso explicado anteriormente, la diferencia de entalpías entre los puntos  $K'$  y  $L'$  sería mayor que la existente entre los estados  $K$  y  $L$ . Por tanto, conforme pasa el tiempo la entalpía de relajación aumenta y ello es debido a que la diferencia entre  $T_g$  y  $T_r$  aumenta con el tiempo (Plazek et al.,

1990).

La entalpía de relajación depende de la temperatura a la que se encuentre el material. Cuando el tiempo en que el material lleva envejeciendo es pequeño las temperaturas más altas (siempre menores que  $T_{g\infty}$ ) presentan mayor entalpía de relajación. Sin embargo, a medida que pasa el tiempo, los valores de esta magnitud correspondientes a las temperaturas más altas se estabilizan mientras que los de las temperaturas inferiores siguen creciendo y llegan a superarlos. Si el tiempo es suficientemente grande la entalpía de relajación aumenta cuando la temperatura de curado disminuye (Montserrat, 1992).

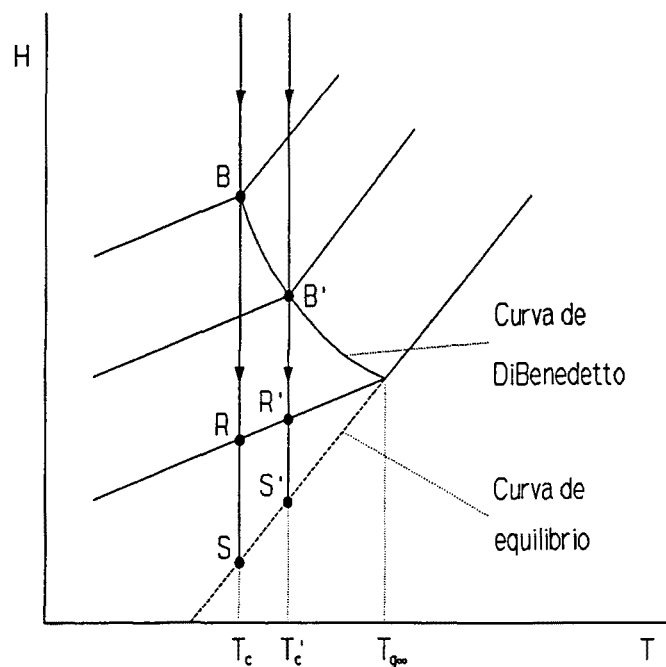


Figura 8.5 Diagrama entalpía-temperatura que muestra el efecto que tiene la temperatura sobre la entalpía de relajación, en sistemas parcialmente curados.

Este hecho queda descrito en la Figura 8.5 donde se representa la entalpía del sistema frente a la temperatura. Si el material es curado a la temperatura  $T_c$  cuando llega al punto B (que se encuentra sobre la curva de DiBenedetto) vitrifica, con lo que empieza a relajarse. Si el tiempo es suficientemente largo y se llega al equilibrio (los estados de equilibrio están representados por la línea discontinua de la figura) la entalpía de relajación corresponde a la diferencia de entalpía entre los puntos R y S (el punto R está sobre la curva de

enfriamiento y calentamiento que tiene por  $T_g$  la temperatura de transición vítrea máxima,  $T_{g\infty}$ ). Si el curado se hace a una temperatura  $T_c'$  mayor que  $T_c$  el material vitrifica y comienza a relajarse en  $B'$ . Si el tiempo es suficientemente grande y se llega al equilibrio, la entalpía de relajación será la diferencia entre las entalpías de los puntos  $R'$  y  $S'$ . Esta diferencia es menor que la que se encontraba a  $T_c$ .

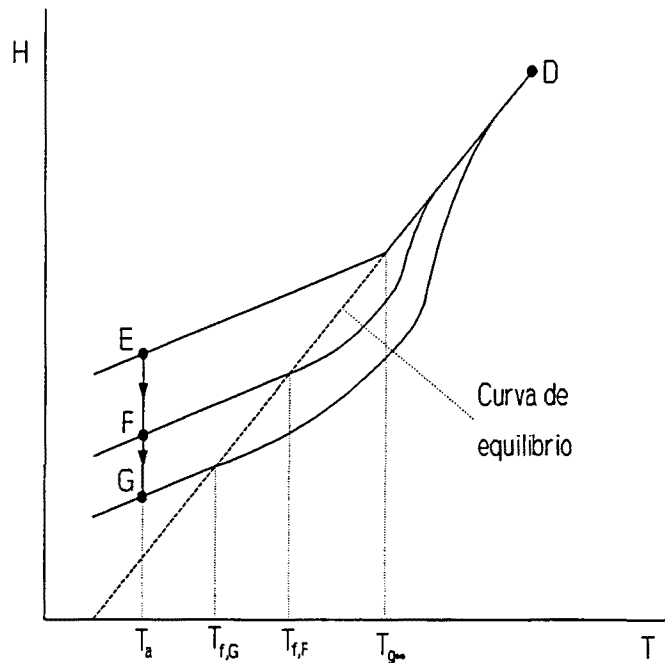


Figura 8.6 Diagrama entalpía-temperatura que muestra el aumento de la entalpía de relajación con el tiempo en sistemas completamente curados (de Plazek et al., 1990).

En muestras completamente curadas que han sido sometidas posteriormente a una temperatura inferior a  $T_{g\infty}$ , aparece también el fenómeno del envejecimiento físico aunque ahora no se encuentra acompañado del curado residual como pasaba en los sistemas parcialmente curados. Cuando la muestra ha reaccionado completamente, la temperatura del pico endotérmico y la entalpía de relajación aumentan con el tiempo, aunque la temperatura ficticia disminuye (Plazek et al., 1990). Este hecho queda descrito en la Figura 8.6. Una muestra completamente curada es sometida a una temperatura  $T_a$  inferior a  $T_{g\infty}$ , con lo que envejece y su energía disminuye, como puede verse en la trayectoria EF. Si en el punto F la muestra se enfría y a continuación se calienta, seguirá la curva FD y si en el punto D se para el ensayo y a continuación se enfría, seguirá la trayectoria DE. La diferencia entre las

entalpías de E y F será la entalpía de relajación que tenía el sistema. La temperatura ficticia será  $T_{f,F}$  hallada tal como se observa en la Figura 8.2. Si el tiempo de envejecimiento hubiera sido mayor se hubiera llegado al punto G y repitiendo el proceso anterior se hubiera hallado la entalpía de relajación (la diferencia entre las entalpías de los puntos E y G) y la temperatura ficticia ( $T_{f,G}$ ) correspondientes. La entalpía de envejecimiento ha aumentado mientras que la temperatura ficticia ha disminuido, como puede apreciarse en la Figura 8.6.

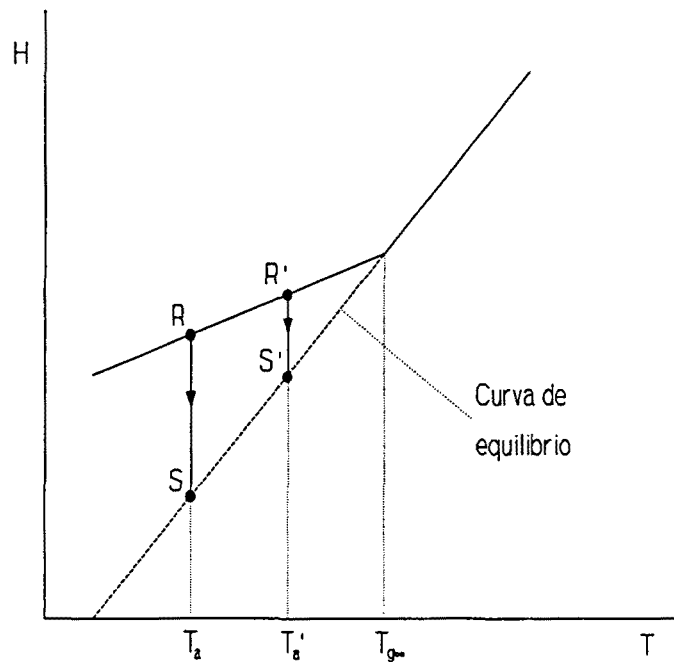


Figura 8.7 Diagrama entalpía-temperatura que muestra el efecto de la temperatura sobre la entalpía de relajación en muestras completamente curadas.

Cuando una muestra completamente curada se envejece a diferentes temperaturas, al principio los valores de entalpía de relajación mayores corresponden a la temperatura más alta. Sin embargo, conforme pasa el tiempo la situación se invierte y las muestras envejecidas a menor temperatura presentan un valor de entalpía de relajación mayor. Este hecho puede observarse en la Figura 8.7, donde está representada la entalpía del sistema frente a la temperatura. Dos muestras completamente curadas son sometidas a dos temperaturas  $T_a$  y  $T_a'$  diferentes y menores que  $T_{g\infty}$ . Si el tiempo es lo suficientemente grande como para llegar al equilibrio, a  $T_a$  (que es la temperatura menor) la diferencia entre las entalpías de los puntos R y S es mayor que la existente entre R' y S', correspondientes a  $T_a'$  (Montserrat,

1994).

Tanto en muestras completamente como parcialmente curadas se ha comentado que cuando el tiempo en que el material lleva envejeciendo es pequeño las entalpías de relajación más grandes se presentan a temperaturas mayores. Ello es debido a los dos efectos que existen, el cinético y el factor relajación: cuanto mayor es la temperatura más rápido es el proceso de envejecimiento y por tanto se tiende antes a alcanzar el equilibrio.

## **8.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Para tiempos de curado de hasta 1000 min el procedimiento experimental utilizado es el mismo que el explicado en el apartado 5.2. Para tiempos de curado superiores el proceso sólo cambia en que el tratamiento isotérmico se produce en un baño de aceite de silicona en vez de en el calorímetro. Una vez que la muestra está el tiempo estipulado en el baño, se saca de allí, se introduce en el DSC y se enfría rápidamente hasta  $-120^{\circ}\text{C}$  y a continuación se siguen los mismos pasos que con las restantes muestras. Para cada una de ellas se hallará la  $T_g$  de la fase epoxi y la entalpía y la temperatura del pico de relajación, de la misma forma que fue comentada en el apartado 5.2.

## **8.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA RELAJACIÓN**

### **8.3.1. RESINA EPOXI**

Se va a estudiar seguidamente el efecto de la temperatura sobre la relajación de muestras parcialmente curadas de resina epoxi. Las temperaturas ensayadas han sido  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$  y  $90^{\circ}\text{C}$ .

En la Figura 8.8 se han representado barridos dinámicos a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  correspondientes a la resina epoxi curada isotérmicamente a  $50^{\circ}\text{C}$  durante diferentes tiempos. Se observa que para tiempos inferiores a 800 min sólo aparece la transición vítrea, la cual se va desplazando hacia temperaturas más altas conforme pasa el tiempo; también se aprecia que el salto en esa

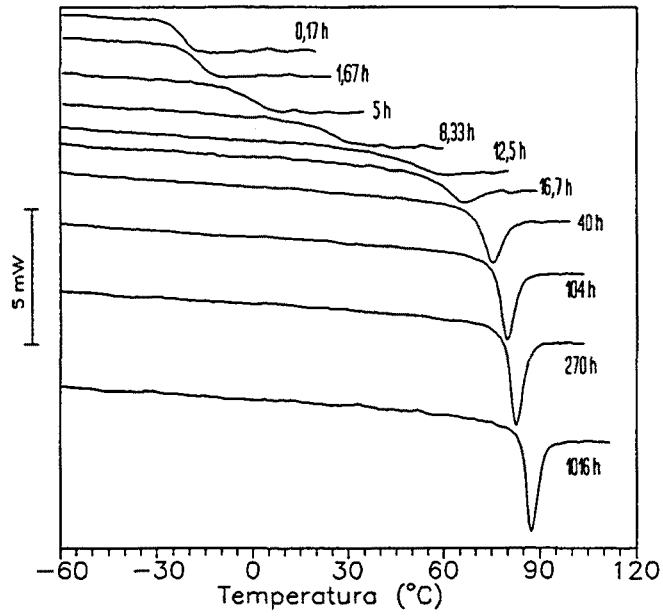


Figura 8.8 Primer barrido dinámico a 10°C/min de resina epoxi tras haber curado isotérmicamente a 50°C durante el tiempo indicado.

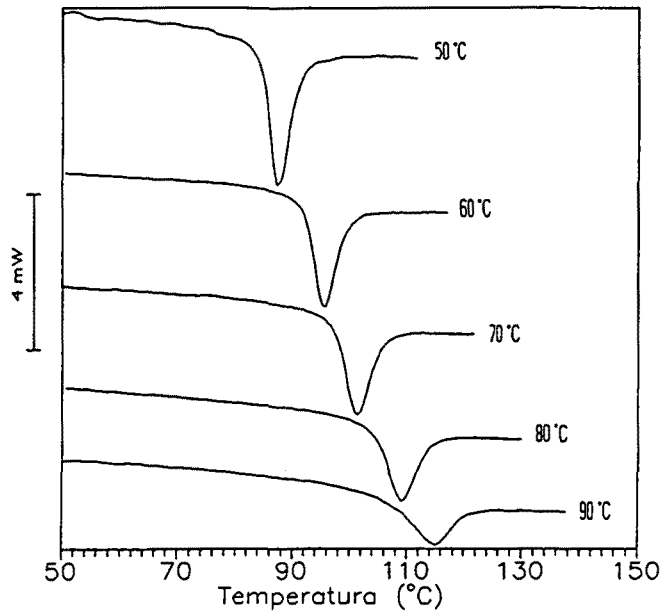


Figura 8.9 Ensayos dinámicos a 10°C/min tras haber curado isotérmicamente durante 1016 h resina epoxi a las temperaturas indicadas.

transición (relacionado con la variación de la capacidad calorífica que se produce al pasar del estado vítreo al elástico o líquido) va disminuyendo a medida que pasa el tiempo. Para 800 min o tiempos superiores, superpuesto a la transición vítrea aparece el pico endotérmico de relajación. Conforme pasa el tiempo, éste se va desplazando hacia temperaturas más altas y su tamaño aumenta.

En la Figura 8.9 se muestran barridos dinámicos a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  correspondientes a la misma resina epoxi estudiada sometida ahora a diferentes temperaturas durante el mismo tiempo de curado (1016 h). Se observa que cuanto mayor es la temperatura menor es el tamaño del pico endotérmico. Sin embargo, éste está situado a temperaturas más altas cuanto mayor es la temperatura de curado.

En las Figuras 8.10, 8.11, 8.12 y 8.13 se representan las diferentes magnitudes obtenidas a partir de estos ensayos dinámicos y de los que se realizan tras enfriar nuevamente la muestra una vez que ha acabado el pico de envejecimiento.

Concretamente, en la Figura 8.10 se representa la entalpía de relajación frente al tiempo de curado. A  $90^{\circ}\text{C}$  el material empieza a envejecer antes, pues presenta un tiempo de vitrificación menor (ver apartado 7.2) que el de las restantes temperaturas (el tiempo de vitrificación viene dado por el punto de corte de las diferentes isotermas sobre el eje de abscisas). A esta temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$  el material tiende a alcanzar antes la situación de equilibrio, por lo que a los tiempos de curado más grandes, presenta menor entalpía de relajación que las restantes temperaturas. Como ya se comentó en el apartado 8.1.1, la entalpía de relajación disminuye cuando la temperatura de curado aumenta si el tiempo de tratamiento es grande. En la Figura 8.11 se representa la entalpía de relajación frente al tiempo de envejecimiento (tiempo que la muestra lleva relajándose y que equivale a la diferencia entre el tiempo de curado y el de vitrificación). Cuando el material lleva poco tiempo relajado, la entalpía de envejecimiento es mayor a temperaturas más altas, debido a que la velocidad del proceso de relajación aumenta con la temperatura (en esta Figura sólo se ha representado hasta un tiempo de envejecimiento de 120 h para poder apreciar mejor lo que sucede al comienzo del proceso de relajación). Sin embargo, como a temperaturas más altas la resina se aproxima antes al estado de equilibrio, la situación enseguida se invierte.

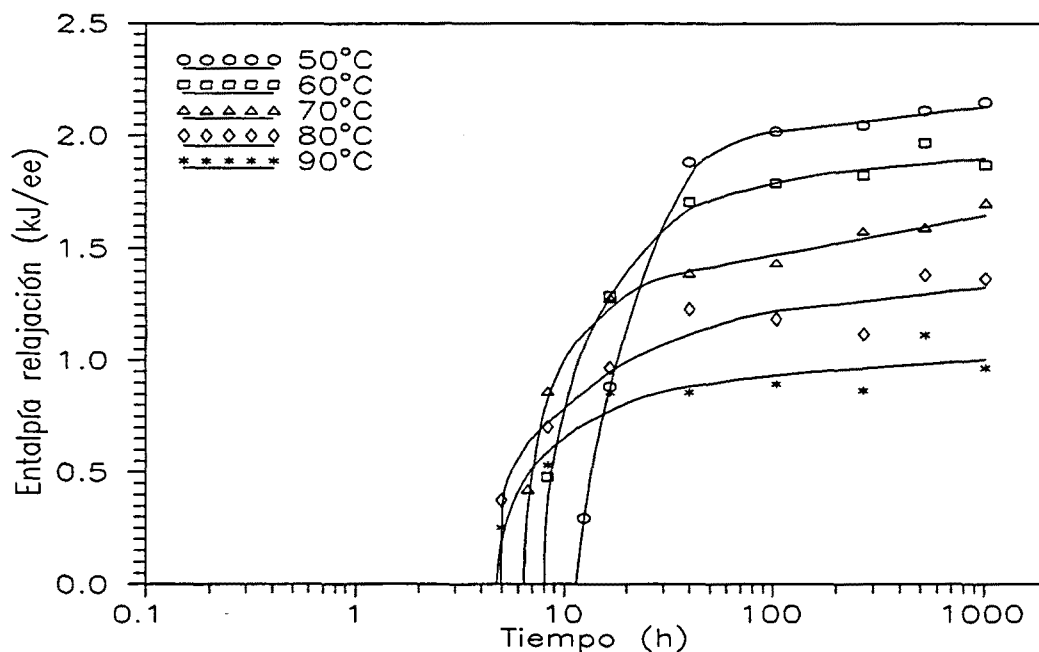


Figura 8.10 Dependencia de la entalpía de relajación frente al tiempo de curado para la resina epoxi pura a diferentes temperaturas.

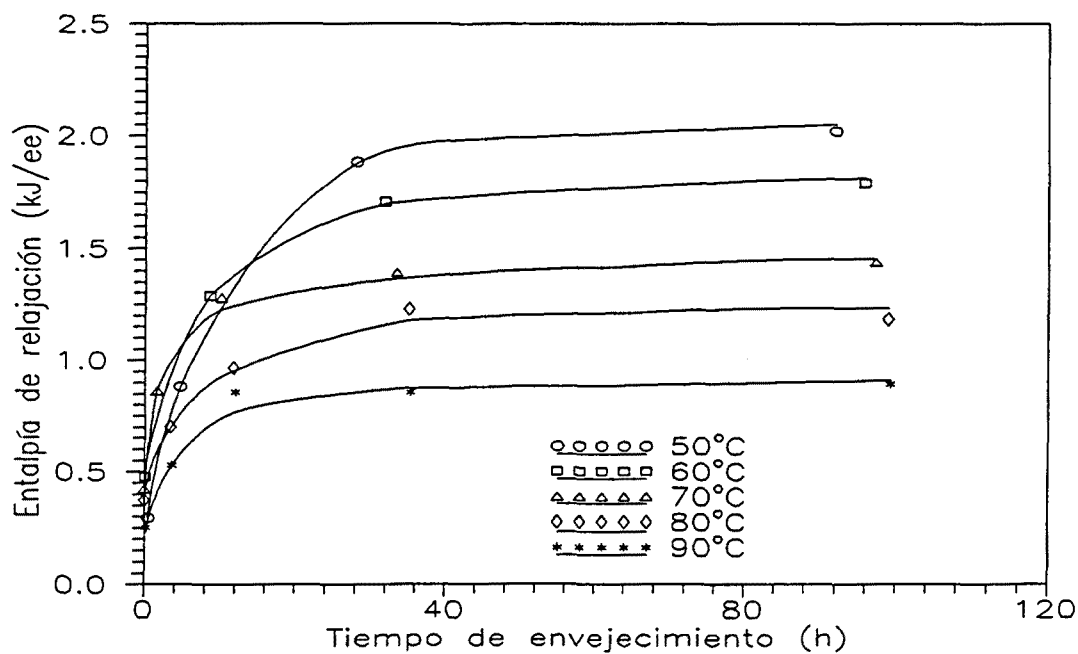


Figura 8.11 Entalpía de relajación frente al tiempo de envejecimiento para la resina epoxi pura a diferentes temperaturas.



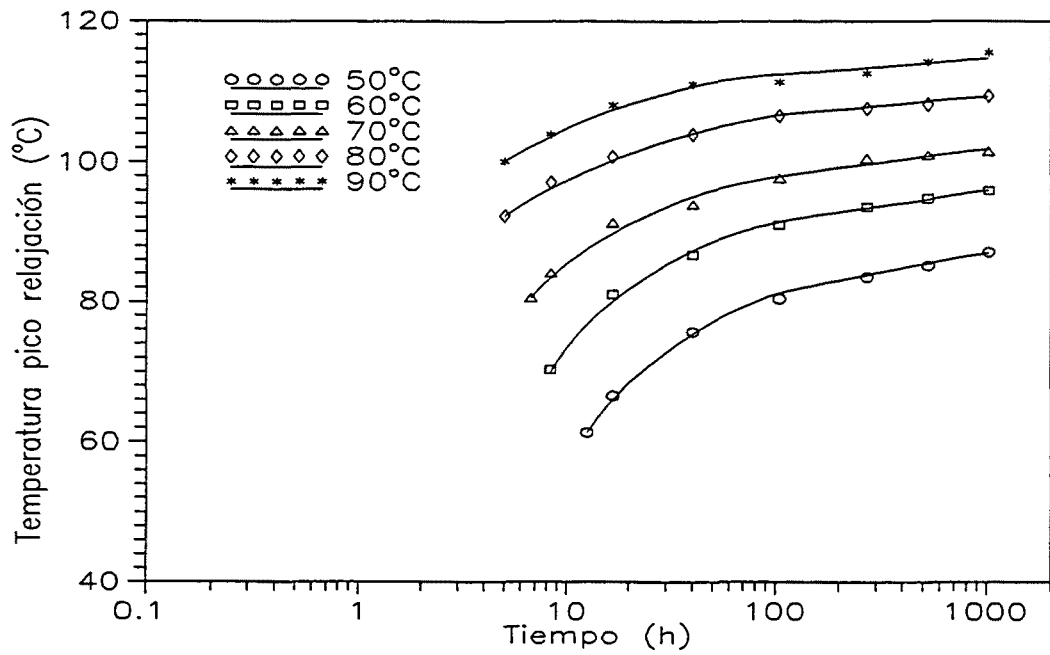


Figura 8.12 Temperatura del pico de relajación frente al tiempo de curado para la resina epoxi a diferentes temperaturas.

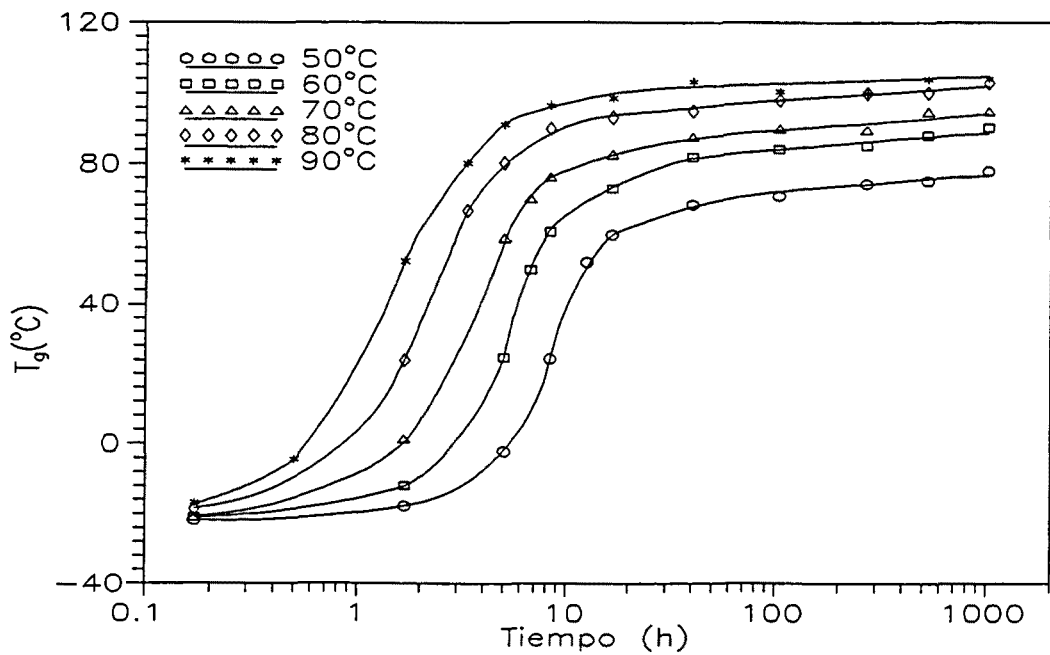


Figura 8.13  $T_g$  frente a tiempo de curado para la resina epoxi a diferentes temperaturas.

En la Figura 8.12 se ha representado la temperatura del pico endotérmico frente al tiempo de curado para diferentes temperaturas. Se observa que esta temperatura aumenta con el tiempo y con la temperatura de curado. Cuanto menor es ésta, mayor es la variación que se produce en el valor de la temperatura del pico de relajación a tiempos de envejecimiento pequeños. Si éstos son grandes la variación con respecto al logaritmo del tiempo es prácticamente lineal y no difiere mucho entre las diferentes temperaturas.

En la Figura 8.13 se muestra la dependencia entre la  $T_g$  (obtenida a partir del segundo ensayo dinámico) y el tiempo de curado para diferentes temperaturas. El valor de la  $T_g$  aumenta con el tiempo y con la temperatura, aunque para tiempos superiores a 100 h la variación que experimenta es pequeña y a las dos temperaturas más altas las diferencias existentes son menores (los valores se aproximan a  $T_{g\infty}$ ).

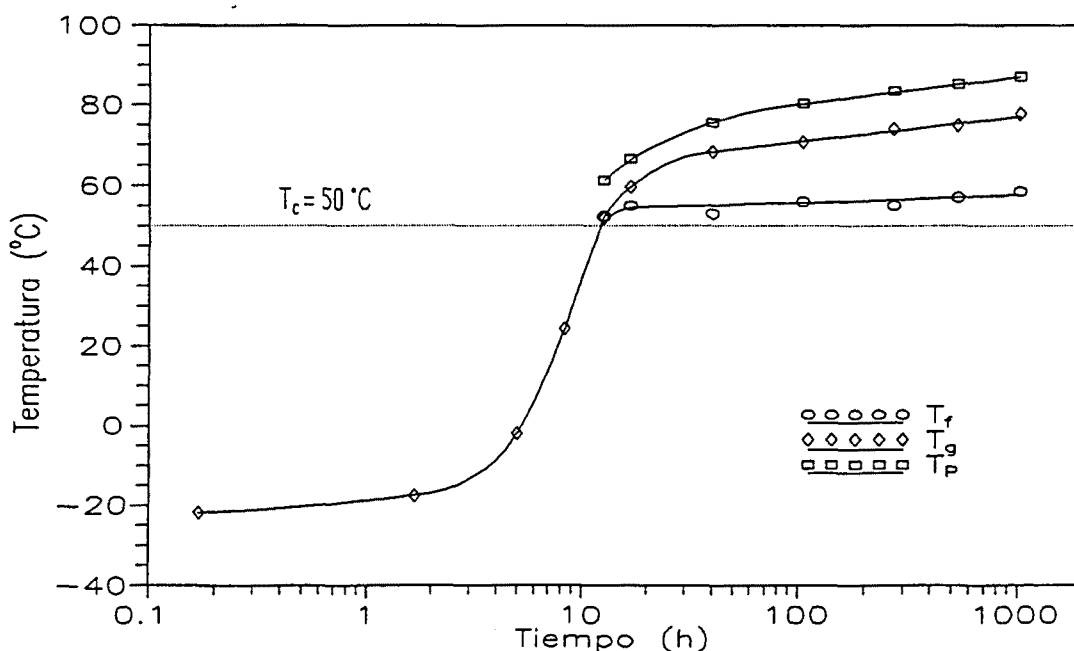


Figura 8.14 Temperaturas ficticia ( $T_f$ ), de transición vítrea ( $T_g$ ) y del pico de relajación ( $T_p$ ) frente al tiempo de curado isotérmico a 50°C para la resina epoxi.

A continuación se van a comparar los valores obtenidos de las temperaturas de pico endotérmico ( $T_p$ ), de transición vítrea y ficticia ( $T_f$ ) para la resina epoxi curada isotérmicamente a 50°C. La temperatura ficticia para las muestras que presentan envejecimiento ha sido obtenida utilizando el método aproximado explicado en el apartado

8.1.1 (ver Figura 8.3). Para las muestras que no presentan pico endotérmico, la temperatura ficticia es igual a la  $T_g$  (Plazek et al., 1990).

En la Figura 8.14 están representadas las tres temperaturas mencionadas frente al tiempo de curado. Antes de que el material envejezca como la temperatura ficticia es igual a la  $T_g$ , sólo se ha representado el símbolo correspondiente a ésta. Una vez que el material ha vitrificado y aparece como consecuencia el pico endotérmico, la temperatura de éste es mayor que las otras dos; la  $T_f$  es la más pequeña y aumenta muy poco a medida que pasa el tiempo. La diferencia entre la  $T_g$  y la  $T_f$  va incrementándose con el tiempo.

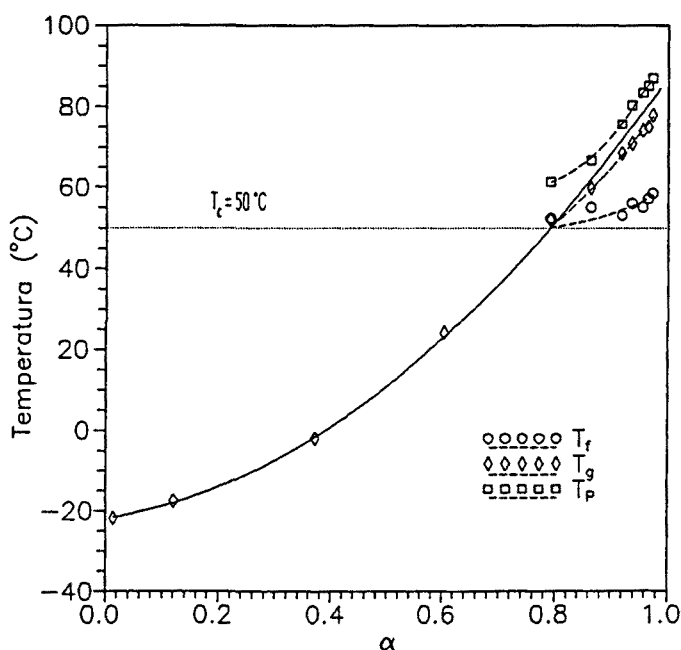


Figura 8.15  $T_g$  y las temperaturas ficticia ( $T_f$ ) y del pico de relajación ( $T_p$ ) frente al grado de conversión ( $\alpha$ ) para la resina epoxi a  $50^\circ\text{C}$ .

En la Figura 8.15 se han representado las tres temperaturas anteriores frente al grado de conversión. La línea continua ha sido encontrada utilizando la ecuación de Di Benedetto con los valores de  $\epsilon_x/\epsilon_m$  y  $F_x/F_m$  hallados en el apartado 6.2 para la resina epoxi (ver Figura 6.1). Las tres temperaturas representadas aumentan con el tiempo. Se observa que hasta que el material no ha vitrificado los valores de  $T_g$  están sobre la curva correspondiente a la ecuación de Di Benedetto, pero cuando el material empieza a relajarse, los valores de  $T_g$  están situados por debajo de esa misma curva (la ecuación de Di Benedetto es válida únicamente cuando el

cuando el material aún no ha vitrificado). La temperatura del pico endotérmico está situada por encima de la curva de DiBenedetto. La  $T_f$  es inferior a la  $T_g$  y a medida que el grado de conversión aumenta la diferencia entre estas dos temperaturas también lo hace.

El grado de conversión se definía según la ecuación (1):

$$\alpha = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_T} \tag{1}$$

El calor desprendido por el sistema hasta un tiempo determinado ( $\Delta h$ ) corresponde a la diferencia entre su entalpía inicial ( $H_o$ ) y la que tiene en ese momento ( $H$ ) (como el sistema pierde energía  $H_o$  es mayor que  $H$ ):

$$\alpha = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_T} = \frac{H_o - H}{\Delta h_T} \tag{51}$$

A partir de esta ecuación podemos despejar el valor de la entalpía del sistema:

$$H = H_o - \alpha \cdot \Delta h_T \tag{52}$$

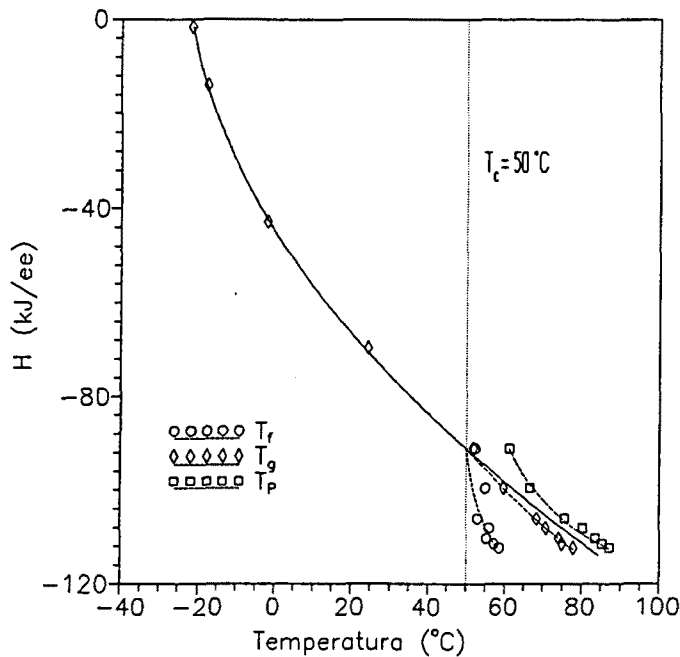


Figura 8.16 Entalpía frente temperaturas ficticia ( $T_f$ ), de transición vítrea ( $T_g$ ) y del pico de relajación ( $T_p$ ) para la resina epoxi a  $50^\circ\text{C}$ .

En la Figura 8.16 está representada esta entalpía ( $H$ ) frente a la temperatura. Se ha escogido un valor de referencia para  $H_0$  igual a 0, con lo que para  $\alpha=1$  (la resina completamente curada),  $H=-\Delta h_T$ . La curva continua ha sido obtenida a partir de la ecuación de DiBenedetto. Como pasaba en la Figura 8.15 antes de que ocurra la vitrificación la  $T_g$  coincide con la ecuación anteriormente citada; una vez que el material empieza a envejecer, la  $T_g$  se encuentra por debajo de la curva continua representada, los valores de  $T_p$  por encima, la  $T_f$  es menor que la  $T_g$  y la diferencia entre estas dos temperaturas aumenta mientras va disminuyendo la entalpía del sistema. Esta representación ha servido de base para dibujar la posición relativa de las diferentes curvas que aparecen en la Figura 8.4.

### **8.3.2. RESINA EPOXI CON UN 11,1% DE CTBN31.**

En este apartado se va a hacer lo mismo que en el anterior pero ahora las muestras ensayadas contienen resina epoxi modificada con un 11,1% en peso de CTBN31. En la Figura 8.17 se muestra la dependencia de la entalpía de relajación respecto al tiempo de curado. Su valor crece con el tiempo. El tiempo de vitrificación disminuye cuando aumenta la temperatura de curado, por lo que las muestras tratadas a mayor temperatura empiezan a envejecer antes y alcanzan más pronto el estado de equilibrio. A altos tiempos de curado la entalpía de envejecimiento aumenta cuando disminuye la temperatura, aunque en este sistema en el tiempo más alto ensayado las entalpías de 60°C y 70°C son más grandes que la de 50°C. Se necesita más tiempo de curado para que a esta temperatura el sistema presente una entalpía de relajación mayor que las de 60°C y 70°C.

Se observa que para los tiempos de curado más altos hay poca diferencia entre las entalpías de relajación correspondientes a 50°C, 60°C y 70°C. Sin embargo, ello no ocurre para la resina epoxi pura (Figura 8.10); en este caso hay una marcada diferencia entre las entalpías correspondientes a esas mismas temperaturas.

En la Figura 8.18 se ha representado la entalpía de relajación frente al tiempo de envejecimiento. Cuando éste tiene un valor pequeño la entalpía aumenta con la temperatura de curado como pasaba con la resina epoxi pura. Las isoterms de 60°C y 70°C se cruzan a un tiempo de envejecimiento de 165 h. La de 50°C, para los tiempos ensayados queda por

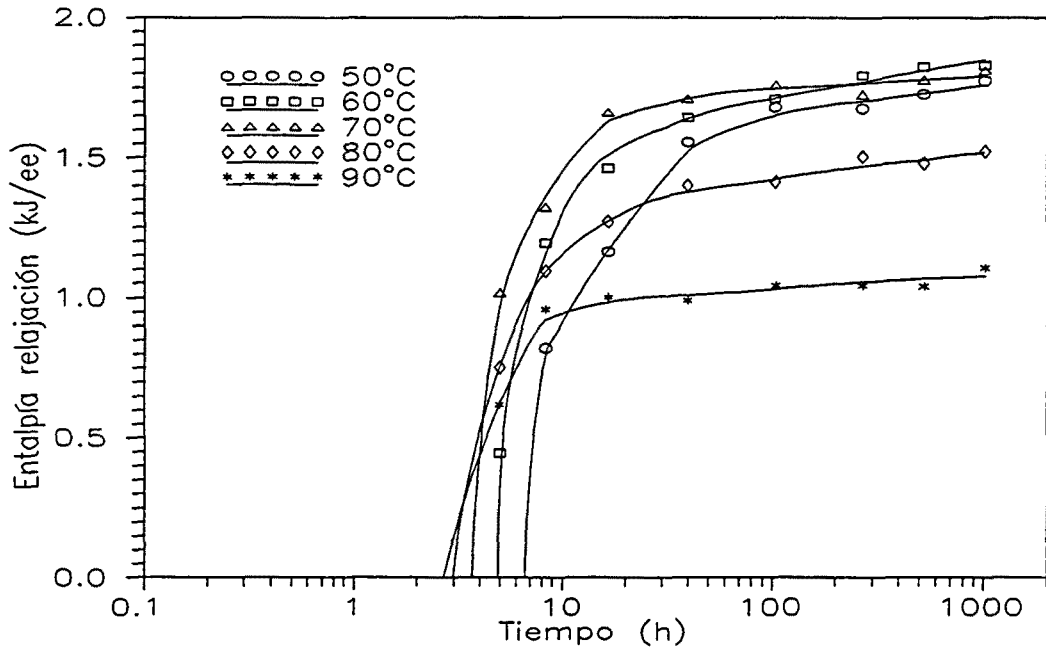


Figura 8.17 Entalpía de relajación frente al tiempo de curado para el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% en peso de CTBN31 a diferentes temperaturas.

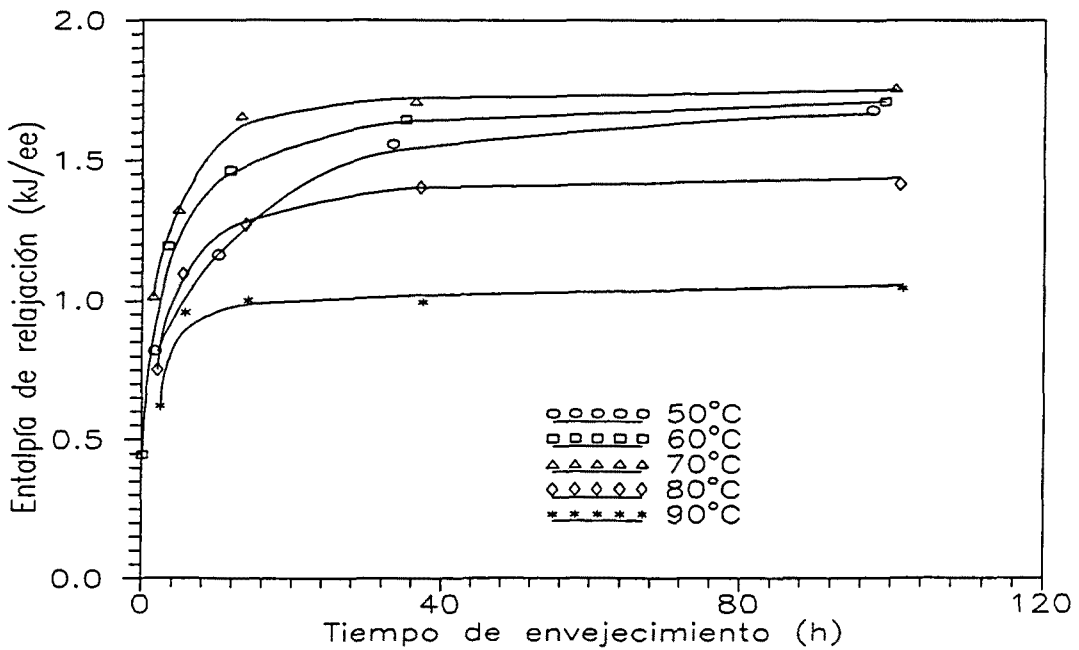


Figura 8.18 Entalpía de relajación frente al tiempo de envejecimiento para la resina epoxi con un 11,1% de CTBN31 a diferentes temperaturas.

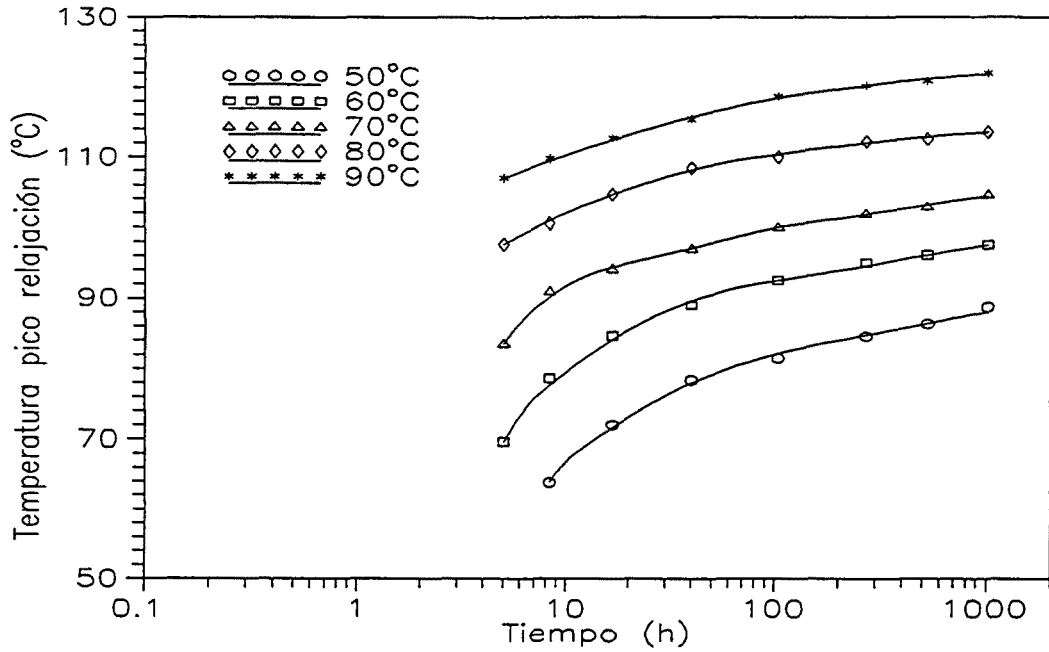


Figura 8.19 Temperatura del pico de relajación frente al tiempo de curado para el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% de CTBN31 a diferentes temperaturas.

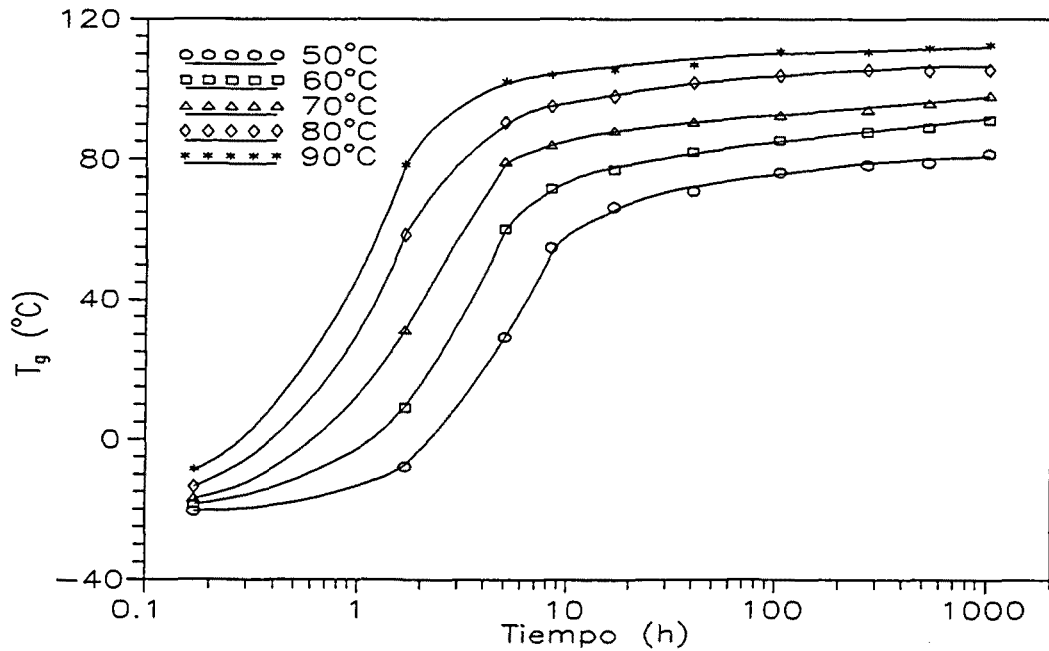


Figura 8.20 Dependencia entre la  $T_g$  de la fase epoxi y el tiempo de curado para el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% en peso de CTBN31 a diferentes temperaturas.

debajo de las isotermas de 60°C y 70°C, como ocurría en la Figura 8.17 (en la Figura 8.18 sólo se ha representado hasta un tiempo de envejecimiento de 120 h, como en la resina epoxi pura).

En la Figura 8.19 se puede apreciar la dependencia existente entre la temperatura del pico de relajación y el tiempo de curado para diferentes temperaturas. Como ocurría con la resina epoxi pura la temperatura del pico endotérmico aumenta con el tiempo y la temperatura de curado.

En la Figura 8.20 se representa la dependencia entre la  $T_g$  de la fase epoxi (obtenida en el segundo ensayo dinámico) y el tiempo de curado. Esta  $T_g$  aumenta con el tiempo y la temperatura de curado. Tras la vitrificación, como consecuencia de la menor velocidad de reacción del sistema, la variación del valor de esta  $T_g$  es más lenta.

#### **8.4. INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN DE CTBN31 EN LA RELAJACIÓN**

Se va a estudiar a continuación la influencia que la proporción de CTBN31 tiene en el envejecimiento a la temperatura de 50°C. En la Figura 8.21 se han representado diferentes ensayos dinámicos a 10°C/min tras haber curado resina epoxi modificada con diferentes proporciones de CTBN31 a 50°C durante 1000 min. Se observa que si aumenta el porcentaje de modificador añadido, el pico endotérmico se desplaza hacia temperaturas más altas, aunque la variación que se produce no es muy grande.

En la Figura 8.22 se ha representado la entalpía de relajación frente al tiempo de curado para diferentes proporciones de CTBN31. Como añadiendo este aditivo el tiempo de vitrificación disminuye, cuanto más elastómero tenga la muestra, más rápidamente empezará a envejecer. A tiempos de curado grandes, si la proporción de modificador es pequeña la entalpía de relajación disminuye respecto a la de la resina epoxi pura; si el porcentaje de aditivo aumenta, a partir de una proporción de un 11,1% en peso el valor de la entalpía sube, siendo la correspondiente al sistema con un 23,8% de CTBN31 mayor que la de la resina epoxi pura.



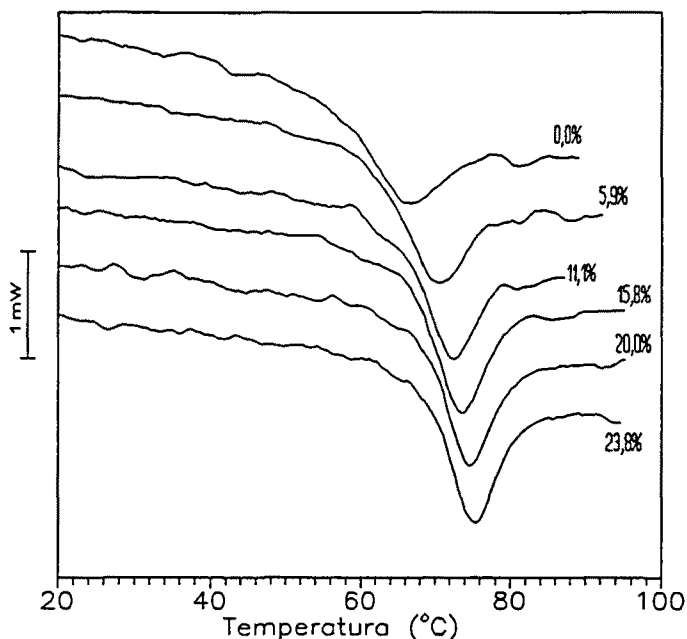


Figura 8.21 Barridos dinámicos a 10°C/min tras haber curado a 50°C durante 1000 min muestras de resina epoxi modificadas con diferentes proporciones de CTBN31.

En la Figura 8.23 está representada la entalpía de relajación frente al tiempo de envejecimiento. Para valores de tiempo de envejecimiento pequeño, la entalpía de relajación aumenta con la proporción de CTBN31 (como en las Figuras 8.11 y 8.18 sólo se ha representado hasta un tiempo de envejecimiento de 120 h).

En la Figura 8.24 está representada la dependencia entre la temperatura del pico endotérmico y el tiempo de curado para diferentes proporciones de CTBN31. Esa temperatura aumenta con el tiempo y el porcentaje de aditivo añadido. Al principio las diferencias son mayores, para irse reduciendo progresivamente a medida que pasa el tiempo.

En la Figura 8.25 se ha representado la  $T_g$  de la fase epoxi (obtenida en el segundo ensayo dinámico) frente al tiempo de curado. Antes de que ocurra la vitrificación la influencia en su valor de la proporción de CTBN31 es muy grande, pero tras ocurrir ese fenómeno las diferencias se van acortando. El valor de esta  $T_g$ , como pasaba con la temperatura del pico endotérmico, aumenta con el tiempo y la concentración de modificador.

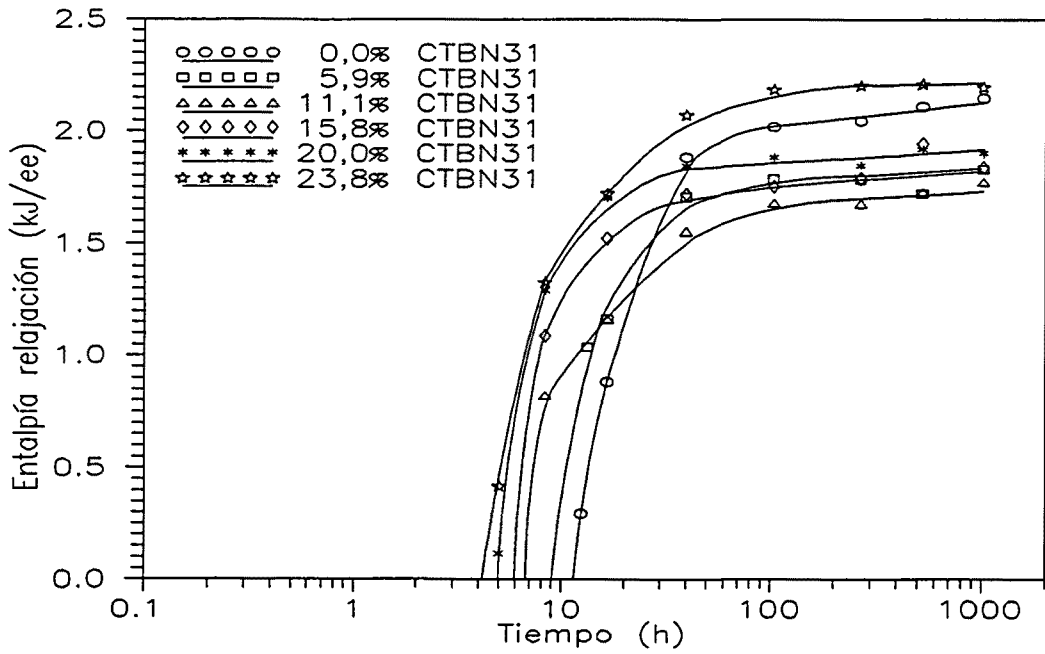


Figura 8.22 Entalpía de relajación frente a tiempo de curado isotérmico a 50°C para la resina epoxi modificada con diferentes proporciones de CTBN31.

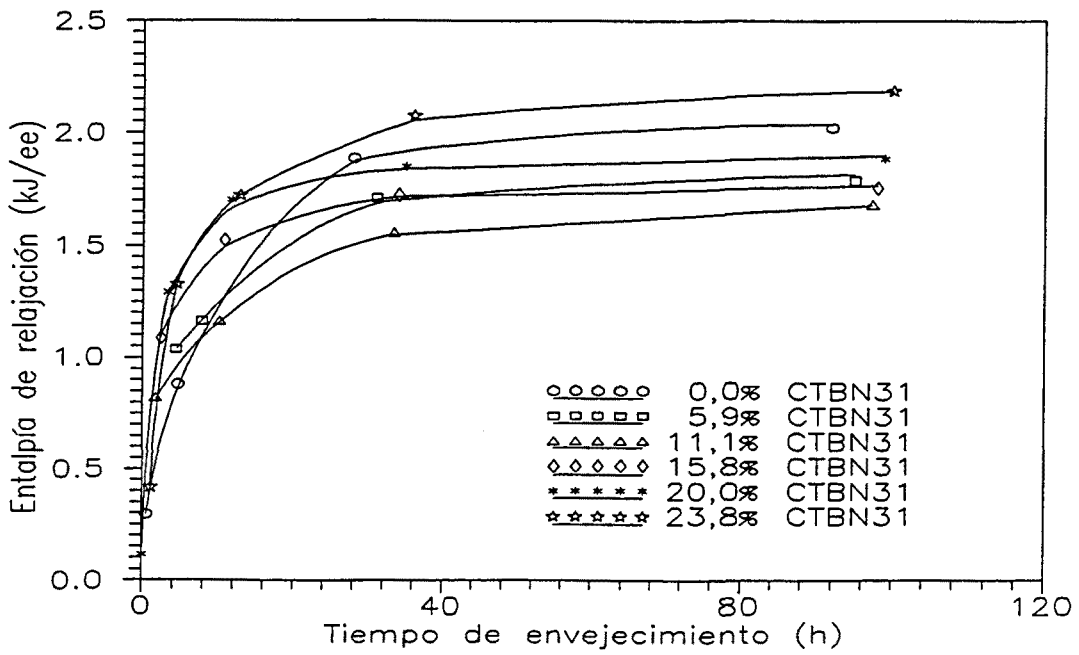


Figura 8.23 Entalpía de relajación frente al tiempo de envejecimiento a 50°C para resina epoxi modificada con diferentes proporciones de CTBN31.

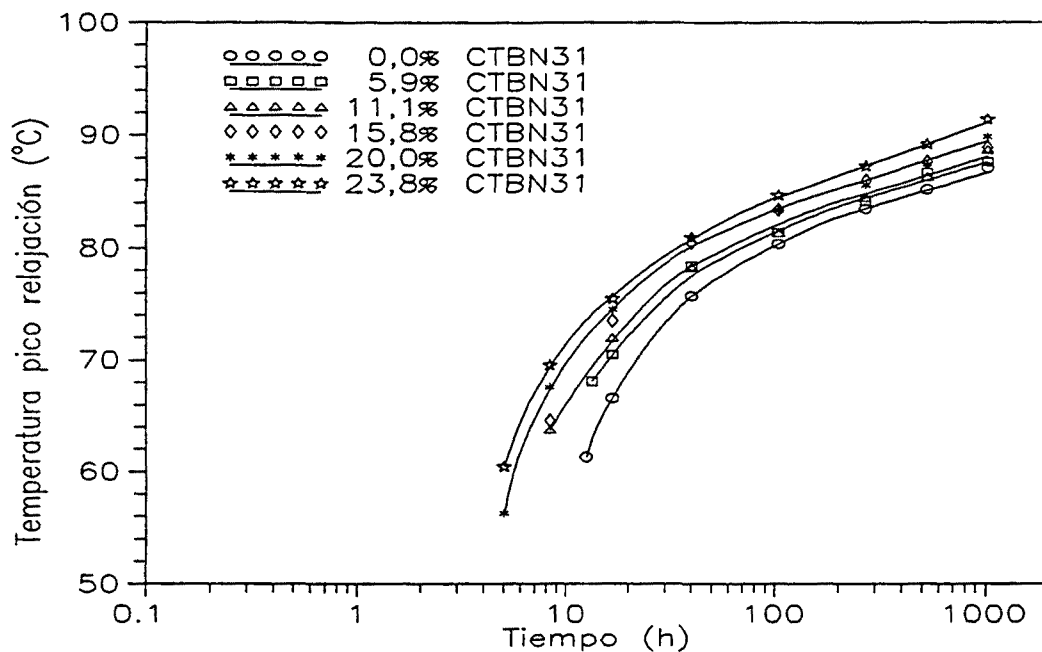


Figura 8.24 Temperatura del pico de relajación frente a tiempo de curado isotérmico a 50°C para la resina epoxi modificada con diferentes proporciones de CTBN31.

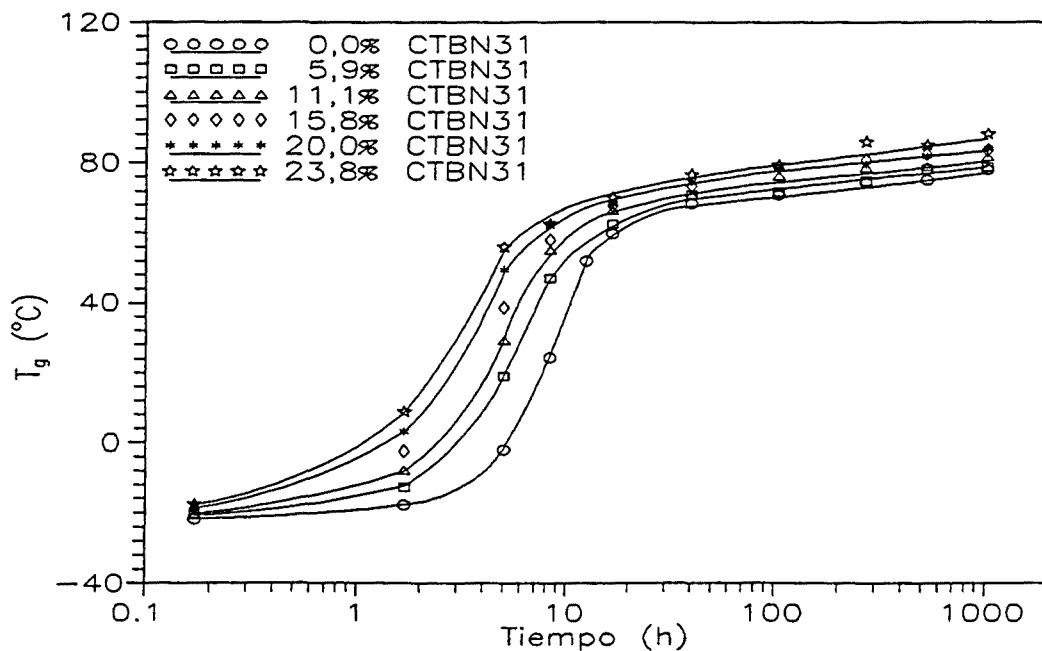


Figura 8.25  $T_g$  de la fase epoxi frente a tiempo de curado isotérmico a 50°C para la resina epoxi modificada con diferentes proporciones de CTBN31.

---

La caracterización cinética de los procesos de relajación sería una continuación lógica a lo hasta aquí expuesto. Dado que este análisis se aparta de los objetivos propuestos, no se incluye en esta memoria y en todo caso se profundizará en este estudio más adelante.



## **9. PROBLEMÁTICA DE LAS DOS FASES**



## 9.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se va a poner de manifiesto la existencia de dos fases en las muestras resultantes de añadir un elastómero a la resina epoxi. Se emplearán para ello diferentes procedimientos (DSC, DMTA y TEM). Cuando se mezclan la base epoxi, el endurecedor y el modificador elastomérico puede producirse la total solubilidad de los tres componentes o que el elastómero forme una fase distinta. Esto depende del tipo de base, de endurecedor y de modificador utilizados, de la concentración de éste último y de la temperatura.

A medida que transcurre la reacción entre la base epoxi y el endurecedor, las cadenas de resina van aumentando de tamaño (se incrementa su peso molecular) con lo que si el elastómero se había solubilizado antes completamente en la resina, puede aparecer incompatibilidad entre ésta y el modificador, por la cual cosa aparece una nueva fase (Bucknall y Partridge, 1986; Vázquez et al., 1987), compuesta mayoritariamente por el elastómero, el cual puede solubilizar algo de la resina epoxi. La otra fase está formada en su mayor parte por resina epoxi y contiene algo de elastómero. El momento en que ocurre esta separación de fases depende de las sustancias que componen la mezcla y de la temperatura a la que se encuentra ésta y puede ser determinado mediante la técnica de transmisión de luz o la dieléctrica. En la primera técnica, en el momento en que se produce la separación de fases la muestra pasa de ser clara a ser opaca (Grillet et al., 1992; van Dijk et al., 1992). En la dieléctrica aparece un pico asociado con la migración de iones dentro de la fase elastomérica en el momento en que comienza la separación de fases (Delides et al., 1993). Esta separación de fases es la que provocará una mejora de las propiedades mecánicas de la resina epoxi, como ya se comentó en el capítulo 1.

Cuanto más alta es la temperatura, la separación de fases se produce más rápidamente y el tiempo transcurrido entre el comienzo y el final de este proceso es más pequeño (Montarnal et al., 1989). Si ya desde el momento en que se produce la mezcla hay dos fases, durante el proceso de curado la separación va haciéndose cada vez mayor, aunque cada una de las fases puede disolver también parte del componente mayoritario de la otra. Tanto en este caso como en el anterior, el proceso de separación de fases puede terminar cuando el material sea muy rígido e impida la difusión de los diferentes compuestos de una fase a otra y sin haber llegado a la situación de equilibrio (Gillham, 1986; Rowe et al., 1970). Una separación de



fases incompleta ocurre en formulaciones que contienen un endurecedor muy reactivo (que provoca un aumento rápido de la viscosidad, lo que dificulta la difusión de los diferentes componentes), una alta concentración de endurecedor o una resina de bajo peso molecular. Inversamente, una buena separación de fases se produce usando endurecedores menos reactivos a concentraciones moderadas y aumentando el peso molecular de la resina (Bucknall y Yoshii, 1978). D.H. Kim y S.Ch. Kim (1991) comentan que si la temperatura es elevada el proceso de separación de fases no se detiene cuando el material gelifica.

El tamaño de las partículas de elastómero depende de la formulación de la resina, del tratamiento que haya recibido el sistema (Bucknall y Yoshii, 1978), de la temperatura y del contenido de acrilonitrilo del elastómero (Manziona et al., 1981a y 1981b). Riew et al. (1976) comentan que este tamaño varía normalmente entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ . Montarnal et al. (1989) haciendo servir DGEBA como base epoxi, MNDA (1,8-diamino-p-mentano) como endurecedor y CTBN8 en una proporción de un 15% en peso como modificador pudieron hacer variar el diámetro medio de las partículas elastoméricas entre 0,5 y 1,1  $\mu\text{m}$ ; también comentan que a mayor diámetro de partícula, mayor es la separación entre las diferentes partículas elastoméricas. Bucknall y Yoshii (1978) dicen que cuanto más reactivo es el endurecedor, menor es el tamaño de partícula. Cuanto mayor sea la concentración de aditivo, mayor será el diámetro de las partículas de elastómero (Kunz-Douglass et al., 1980; Kunz et al., 1982).

El diámetro medio de las partículas de elastómero aumenta con la temperatura de curado (Chan et al., 1984; Montarnal et al., 1989) o bien pasa a través de un máximo (Manziona et al., 1981a; Butta et al., 1986).

Montarnal et al. (1989) también señalan que la viscosidad del sistema en la gelificación determina la distribución del tamaño de las partículas elastoméricas (su tamaño es variable) y que el grado de conversión cuando se produce la separación de fases aumenta con la temperatura isotérmica de curado.

La variación del tamaño de las partículas con las condiciones de curado es de suponer que está originado por el efecto de la temperatura en las velocidades de nucleación y crecimiento de la fase elastomérica (Manziona et al., 1981a; Williams et al., 1983).

Los copolímeros butadieno-acrilonitrilo, que son los utilizados en este trabajo, son termodinámicamente compatibles con la resina epoxi y cabría pues esperar un descenso de la  $T_g$  de la resina epoxi al añadirlos (Delides et al., 1993; Maazouz A. et al., 1992). Sin embargo, en los sistemas que se han estudiado en esta tesis ocurre lo contrario, la  $T_g$  de la fase epoxi aumenta cuando se añade elastómero. Ello está debido, como se ha comentado en capítulos anteriores, a la migración de parte del plastificante (dibutilftalato) de la fase epoxi hacia la elastomérica. Esto será comprobado en el siguiente apartado.

## 9.2. SOLUBILIZACIÓN DEL PLASTIFICANTE POR EL ELASTÓMERO

Para estudiar la solubilización del dibutilftalato por parte de los diferentes elastómeros se han mezclado a temperatura ambiente diferentes cantidades de endurecedor y de los diferentes elastómeros. Una vez hecha la mezcla se ha cogido una muestra de unos 10 mg que se ha introducido en una cápsula de aluminio, la cual ha sido cerrada herméticamente a presión y a continuación ha sido llevada al DSC donde ha sido enfriada hasta  $-120^{\circ}\text{C}$  y seguidamente calentada a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde  $-120^{\circ}\text{C}$  hasta  $100^{\circ}\text{C}$ . En esta experiencia han podido apreciarse dos transiciones vítreas (una correspondiente a la fase de la amina y la otra a la fase elastomérica) o una sola, correspondiente a la fase del modificador. En este último caso la transición vítrea de la fase amínica no se ha detectado porque el DSC no tiene suficiente sensibilidad.

En las Figuras 9.1 a 9.5 se ha representado las  $T_g$  de las dos fases que aparecen en los diferentes ensayos frente al porcentaje de elastómero existente en la mezcla. La  $T_g$  de la fase amínica aumenta con la proporción de modificador. Esto está debido a que parte del dibutilftalato existente en el endurecedor migra hacia la fase elastomérica y a que la  $T_g$  del plastificante es menor que la de la amina pura (Salla et al., 1996b). La influencia de los diferentes elastómeros sobre la  $T_g$  de la fase amínica es muy parecida, a excepción del ATBN en que esta  $T_g$  aumenta más suavemente.

La  $T_g$  de la fase elastomérica aumenta con la concentración de modificador en todos los casos o lo que es lo mismo, si al elastómero puro se le añade endurecedor, disminuye la  $T_g$  de la

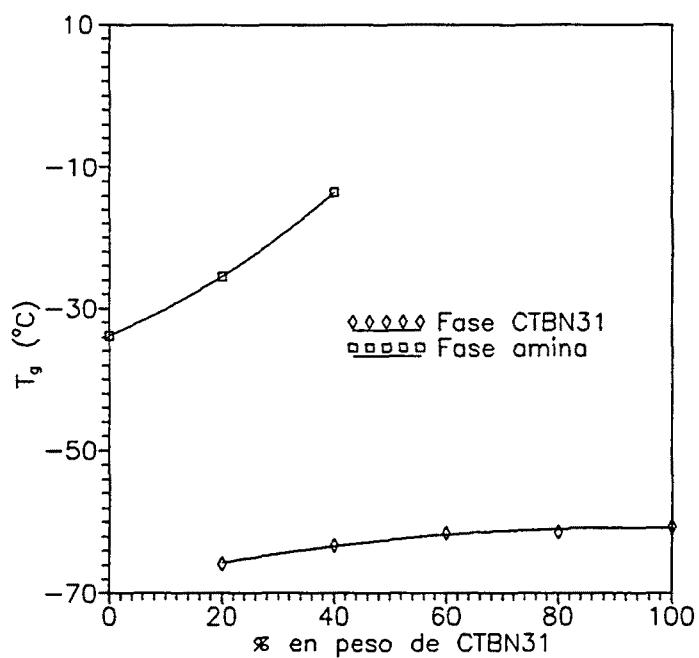


Figura 9.1  $T_g$  de las fases amínica y elastomérica de las mezclas CTBN31-endurecedor frente al porcentaje de CTBN31.

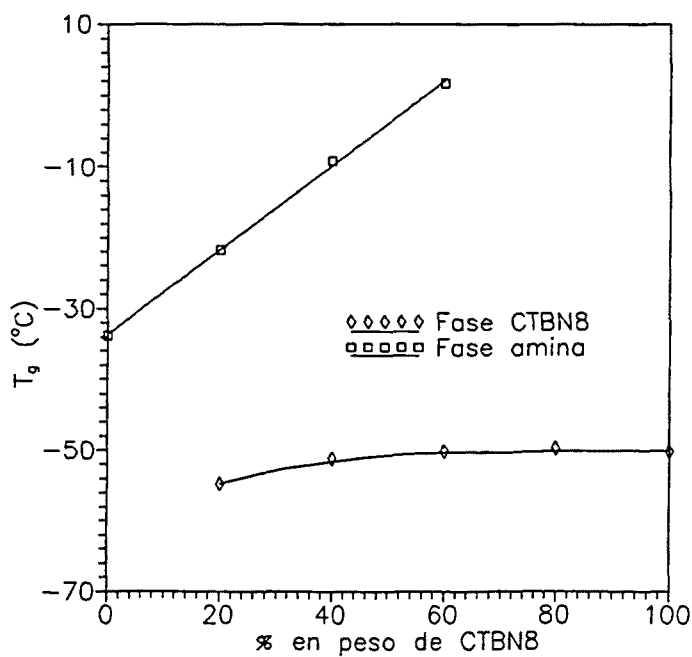


Figura 9.2  $T_g$  de las fases amínica y elastomérica de las mezclas CTBN8-endurecedor frente al porcentaje de CTBN8.

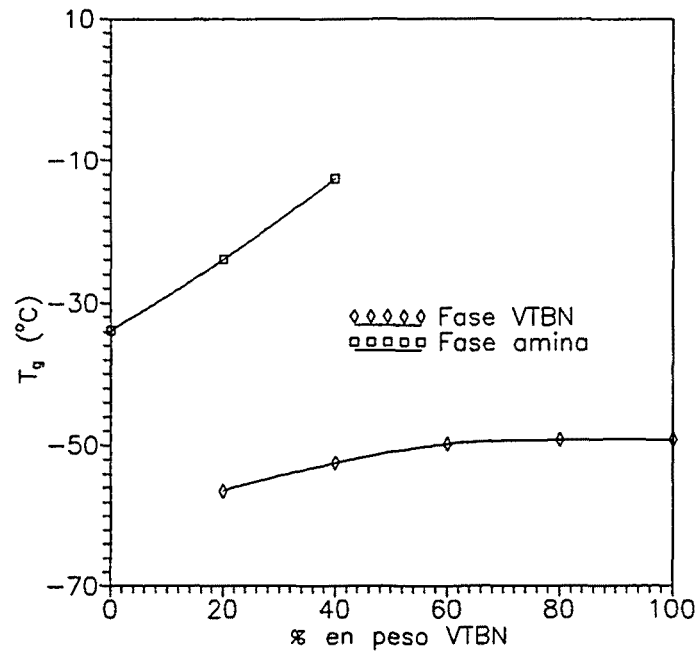


Figura 9.3  $T_g$  de las fases amínica y elastomérica de las mezclas VTBN-endurecedor frente al porcentaje de VTBN.

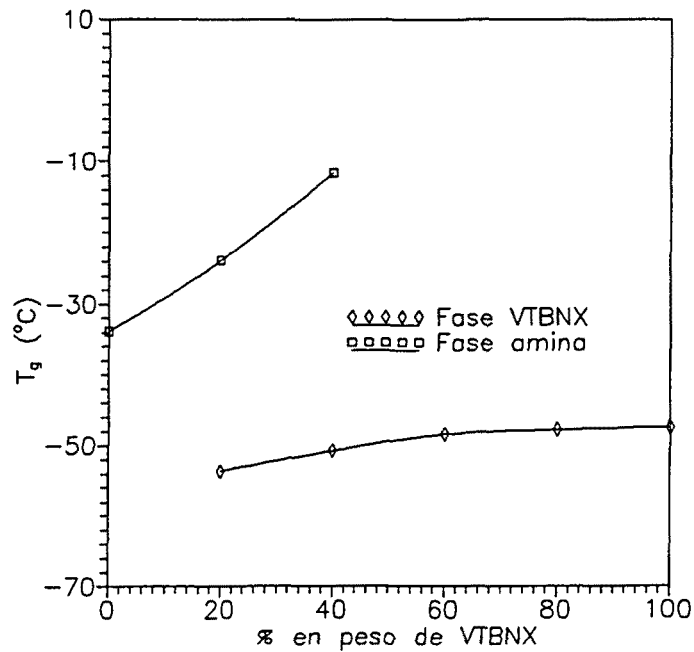


Figura 9.4  $T_g$  de las fases amínica y elastomérica de las mezclas VTBNX-endurecedor frente al porcentaje de VTBNX.

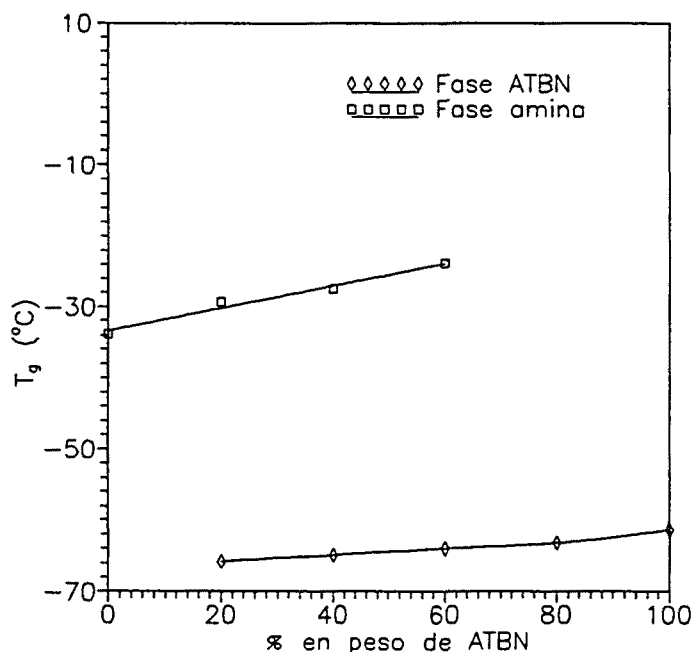


Figura 9.5  $T_g$  de las fases amínica y elastomérica de las mezclas ATBN-endurecedor frente al porcentaje de ATBN.

fase elastomérica. El dibutilftalato tiene una  $T_g = -89^\circ\text{C}$ , que es menor que la del elastómero; ello comporta la disminución del valor de la  $T_g$  de la fase elastomérica cuando se disuelve el plastificante en ésta. Todo esto, como se ha comentado en capítulos anteriores, ocurre también durante el proceso de curado y es por eso que el diagrama  $T_g$ - $\alpha$  de la resina epoxi varía cuando se le añade un elastómero (ver apartado 5.3.2) y que la resina modificada presente tiempos de vitrificación menores que la resina pura cuando el aditivo no sea CTBN (que contiene grupos carboxílicos que aceleran la reacción; ver apartados 5.3.1 y 7.2).

### 9.3. EFECTO DE LOS ELASTÓMEROS SOBRE LA BASE EPOXI

Seguidamente se va a estudiar el efecto de los elastómeros sobre la base epoxi. Para ello se preparan mezclas de ésta y de cada uno de los elastómeros y se procede como se ha explicado anteriormente para las mezclas de endurecedor y de los modificadores. En los ensayos dinámicos efectuados aparecen dos transiciones vítreas (una correspondiente a la fase de la base epoxi y la otra a la fase elastomérica) o bien sólo una, correspondiente a uno de

los componentes mezclados (la del otro no aparece porque el DSC no tiene suficiente sensibilidad o porque los dos compuestos son completamente miscibles) (Salla et al., 1996b). En las Figuras 9.6 a 9.10 están representadas las  $T_g$  de las dos fases frente al porcentaje de los elastómeros. En línea discontinua se ha representado la dependencia que tendría la  $T_g$  de la mezcla respecto de la concentración de modificador si los dos compuestos fueran completamente miscibles y ha sido obtenida utilizando la ecuación de Fox (Fox, 1956; Wood, 1958):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w}{T_{g,R}} + \frac{1-w}{T_{g,B}} \quad (53)$$

donde  $w$  es el tanto por uno de elastómero en la mezcla y  $T_{g,R}$  y  $T_{g,B}$  las temperaturas de transición vítrea del elastómero y de la base epoxi, respectivamente.

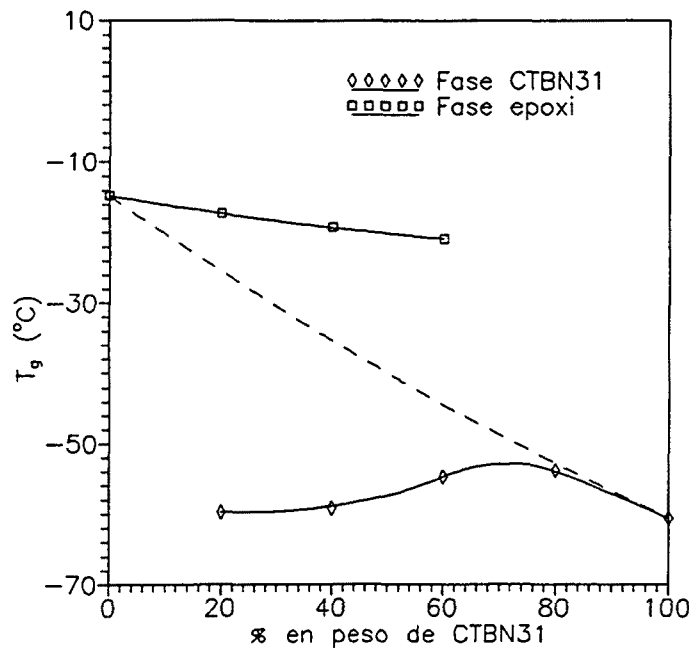


Figura 9.6  $T_g$  de las fases epoxi y elastomérica de las mezclas CTBN31-base epoxi frente al porcentaje de CTBN31.

En la Figura 9.6 están representadas las  $T_g$  de las mezclas base epoxi-CTBN31. Se encuentran dos fases cuando la concentración de CTBN31 está entre un 20% y un 60%; la  $T_g$  de la fase epoxi disminuye aumentando la proporción de modificador debido a que aquella disuelve cada vez más al CTBN31 y éste tiene una  $T_g$  menor. La  $T_g$  de la fase elastomérica

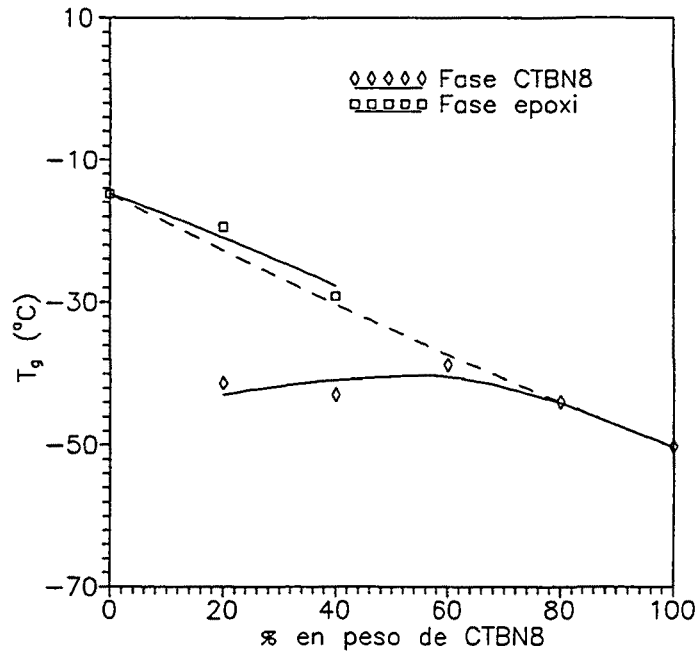


Figura 9.7  $T_g$  de las fases epoxi y elastomérica de las mezclas CTBN8-base epoxi frente al porcentaje de CTBN8.

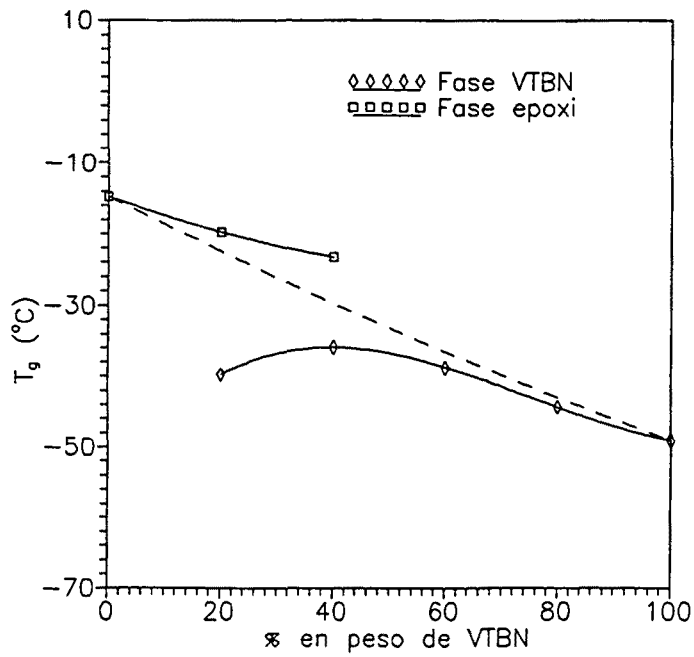


Figura 9.8  $T_g$  de las fases epoxi y elastomérica de las mezclas VTBN-base epoxi frente al porcentaje de VTBN.

es mayor que cuando no se ha añadido base epoxi, lo que indica que la fase elastomérica tiene disuelta cierta cantidad de base epoxi. Cuando la mezcla tiene un 80% de CTBN31 sólo aparece una transición vítrea, la temperatura de la cual es muy parecida a la que predice la ecuación de Fox (53) por lo que las dos sustancias se han solubilizado prácticamente de forma completa; puede haber algo de fase epoxi, pero es indetectable por el DSC.

En la Figura 9.7 se pueden observar las  $T_g$  de las mezclas base epoxi-CTBN8. Se perciben dos fases para las concentraciones de un 20% y un 40% de elastómero; las  $T_g$  de la fase epoxi se encuentran bastante cerca de la curva predicha por la ecuación de Fox (53), lo que indica que la base epoxi solubiliza mucho CTBN8. Como la  $T_g$  de la fase elastomérica es mayor que la del CTBN8 puro, este compuesto habrá solubilizado base epoxi. Cuando el porcentaje del modificador es de un 60%, el valor de la  $T_g$  se aproxima mucho al predicho por la ecuación (53), por lo que el elastómero habrá disuelto prácticamente toda la base epoxi y entonces la transición vítrea de ésta no es detectada por el DSC, al haber seguramente una cantidad muy pequeña de fase epoxi. Si la proporción de CTBN8 es de un 80% los dos compuestos están completamente solubilizados pues la  $T_g$  correspondiente a esa mezcla coincide con la predicha por la ecuación de Fox (53). La solubilidad de los CTBN en el DGEBA depende del contenido de acrilonitrilo del elastómero; cuanto mayor sea este contenido, más soluble será el CTBN (Verchère et al., 1989). El CTBN8 tiene mayor porcentaje de acrilonitrilo que el CTBN31 (ver capítulo 4), por lo que solubiliza más la base epoxi, como puede apreciarse comparando los resultados de las Figuras 9.6 y 9.7.

En la Figura 9.8 están representados los valores de  $T_g$  correspondientes a las mezclas base epoxi-VTBN. Las que tienen un 20% y un 40% de modificador presentan dos transiciones vítreas. La de la fase epoxi disminuye aumentando la concentración de modificador, lo cual indica que cada vez lo disuelve más; la fase elastomérica también disuelve el otro componente, pues su  $T_g$  es mayor que la del VTBN puro. Cuando el porcentaje de éste es del 60% y del 80% sólo se aprecia una fase, cuya  $T_g$  está muy próxima a la predicha por la ecuación (53), por lo que los dos compuestos se habrán solubilizado de forma casi completa y si hay algo de fase epoxi el DSC no la habrá podido detectar.

En la Figura 9.9 se muestran las  $T_g$  de las mezclas de base epoxi y VTBNX. En todas las proporciones ensayadas sólo aparece una transición vítrea, por lo que la cantidad existente



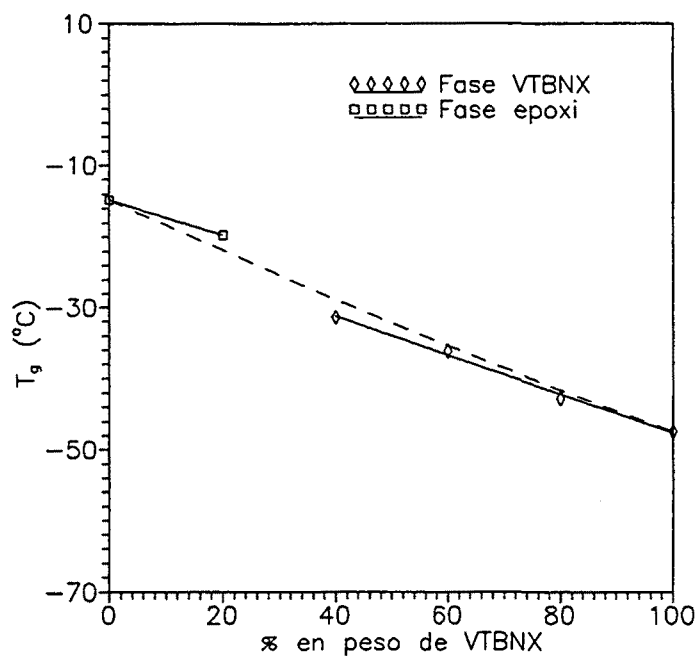


Figura 9.9  $T_g$  de las fases epoxi y elastomérica de las mezclas VTBNX-base epoxi frente al porcentaje de VTBNX.

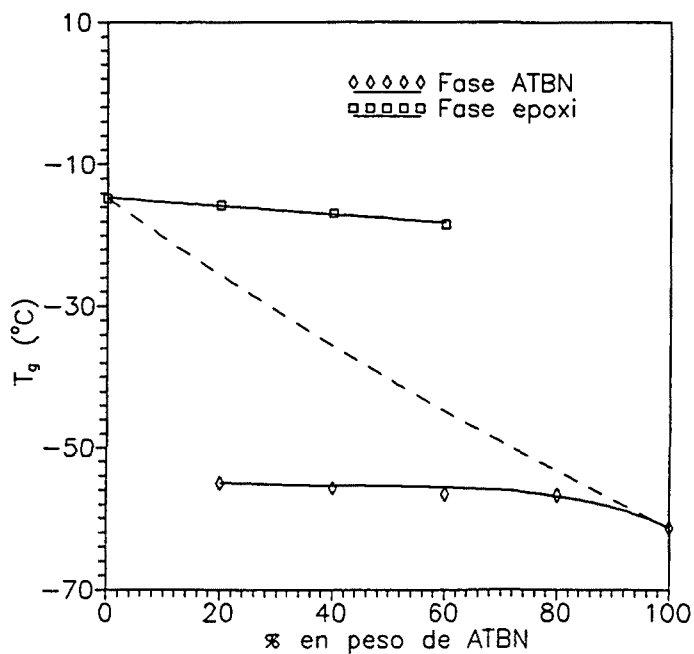


Figura 9.10  $T_g$  de las fases epoxi y elastomérica de las mezclas ATBN-base epoxi frente al porcentaje de ATBN.

de una de las fases debe ser muy pequeña; la solubilidad puede no ser completa puesto que ninguna de las  $T_g$  se encuentra sobre la curva predicha por la ecuación (53). La  $T_g$  de la mezcla con un 20% de elastómero se ha asociado a la fase epoxi, pues está por encima de la curva discontinua (si la base epoxi hubiera solubilizado más VTBNX estaría justo sobre ella). Las transiciones vítreas de las otras mezclas se asocian a la fase elastomérica, ya que se encuentran por debajo de la curva discontinua (si el VTBNX hubiera solubilizado más base epoxi, su  $T_g$  estaría sobre ella).

Como se ha podido observar en estas cuatro últimas figuras la base epoxi disuelve poco CTBN31, pero solubiliza bastante los otros elastómeros (CTBN8, VTBN y VTBNX). Es por ello que la  $T_{g\infty}$  (la mayor  $T_g$  encontrada para cada uno de los sistemas), como se aprecia en la Tabla 9.1 es mayor en la resina epoxi modificada con CTBN31, que la que contiene los otros elastómeros; cuanto más elastómero disuelva la base epoxi, menor será la  $T_{g\infty}$  de la fase epoxi (todos los modificadores tienen una  $T_g$  menor que la que pueda tener la fase epoxi).

| Sistema              | $T_{g\infty}$ (°C) |
|----------------------|--------------------|
| Epoxi + 11,1% CTBN31 | 118,4              |
| Epoxi + 11,1% CTBN8  | 115,7              |
| Epoxi + 11,1% VTBN   | 114,6              |
| Epoxi + 11,1% VTBNX  | 114,8              |
| Epoxi + 11,1% ATBN   | 113,6              |

Tabla 9.1 Valores de  $T_{g\infty}$  para diferentes sistemas.

En la Figura 9.10 se han representado las  $T_g$  de las mezclas base epoxi-ATBN. Cuando la concentración del modificador está entre un 20% y un 60% aparecen dos transiciones vítreas, una correspondiente a la fase epoxi y la otra a la elastomérica. La  $T_g$  de la fase epoxi disminuye aumentando el porcentaje de ATBN lo que indica que disuelve algo de éste; el grado de solubilización es similar al de las mezclas de base epoxi y CTBN31. El elastómero

también disuelve parte de la base epoxi, pues su  $T_g$  es mayor que la del ATBN puro. Cuando el porcentaje del modificador es del 80%, aparece una única transición vítrea, cuya  $T_g$  está cerca de la predicha por la ecuación de Fox (53), por lo que el ATBN debe disolver prácticamente toda la base epoxi y la cantidad de fase de este componente es pequeña para poder apreciar su transición vítrea.

Se ha visto que la base epoxi disuelve de forma similar el CTBN31 y el ATBN. Pero el primero de ellos solubiliza más plastificante que el segundo (ver apartado 9.2), por lo que puede aumentar más el valor de la  $T_g$  de la fase epoxi de la resina modificada. Es por ello que la  $T_{g\infty}$  del sistema con CTBN31 es más grande que el que tiene ATBN, como se puede observar en la Tabla 9.1.

## 9.4. ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE FASES MEDIANTE DSC Y DMTA

En algunas muestras de resina epoxi modificada con alguno de los elastómeros, puede apreciarse mediante el DSC una transición vítrea diferente a la de la fase epoxi, que corresponde a la fase elastomérica. La  $T_g$  de esta fase es menor que la  $T_g$  de la fase epoxi y que la  $T_g$  del elastómero puro, debido a que éste absorbe parte del plastificante que contiene el endurecedor.

La transición vítrea de la fase elastomérica puede no aparecer debido a que en realidad ésta no existe (cuando aún no haya comenzado el proceso de separación de fases y sobre todo a proporciones bajas de modificador) o bien porque el aparato no tiene suficiente sensibilidad como para detectarla. De hecho incluso cuando aparece, la señal es débil y es difícil determinar la  $T_g$ . En la Figura 9.11 se aprecia la transición vítrea correspondiente a la fase del elastómero, en este caso el CTBN31; la muestra ensayada era resina epoxi con un 23,8% de CTBN31 que estuvo 10 minutos a 50°C, tras lo cual fue enfriada hasta -120°C y calentada a continuación a 10°C/min hasta 300°C (en la Figura 9.11 sólo se ha representado la parte del ensayo que va desde -100°C hasta -30°C para poder apreciar mejor la transición vítrea). En este caso, debido a la alta concentración del modificador, la separación de fases se produce enseguida (Delides et al., 1993) o bien los materiales que componen la muestra

X  
Fig  
9.11?

no se llegaron a solubilizar completamente al comienzo del proceso.

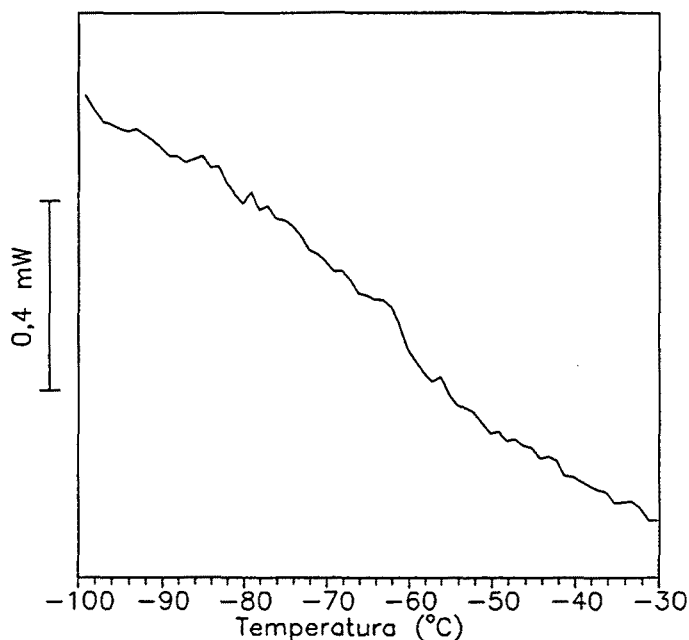


Figura 9.11 Termograma DSC de una muestra de resina epoxi con un 23,8% de CTBN31 en el que se puede apreciar la transición vítrea correspondiente a la fase elastomérica.

Debido a que el DSC no es lo suficientemente sensible no es posible detectar para proporciones bajas de modificador si hay realmente separación de fases o cuándo ésta comienza a producirse. Que exista separación de fases o no, puede apreciarse más claramente con otra técnica: el DMTA (análisis térmico mecánico dinámico). Con esta técnica se ensayaron muestras de resina epoxi y de esta misma resina con diferentes proporciones de los modificadores. Estas muestras tenían forma de prisma rectangular con dimensiones  $25 \times 5,5 \times 1,4 \text{ mm}^3$  y previamente fueron sometidas a un pretratamiento en una estufa a  $140^\circ\text{C}$  durante cinco horas. Tras esto, usando el cabezal de flexo-tracción (single cantilever head) fueron medidos el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) de las diferentes muestras en función de la temperatura (desde  $-120^\circ\text{C}$  hasta  $180^\circ\text{C}$ ) a una velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  y usando la frecuencia de 1 Hz. Las piezas ensayadas tienen todas un contenido de elastómero inferior al 20%, puesto que a proporciones superiores es el modificador y no la resina epoxi el que forma la fase continua, con lo que el material no

sería rígido a temperatura ambiente (Soldatos y Burhans, 1971).

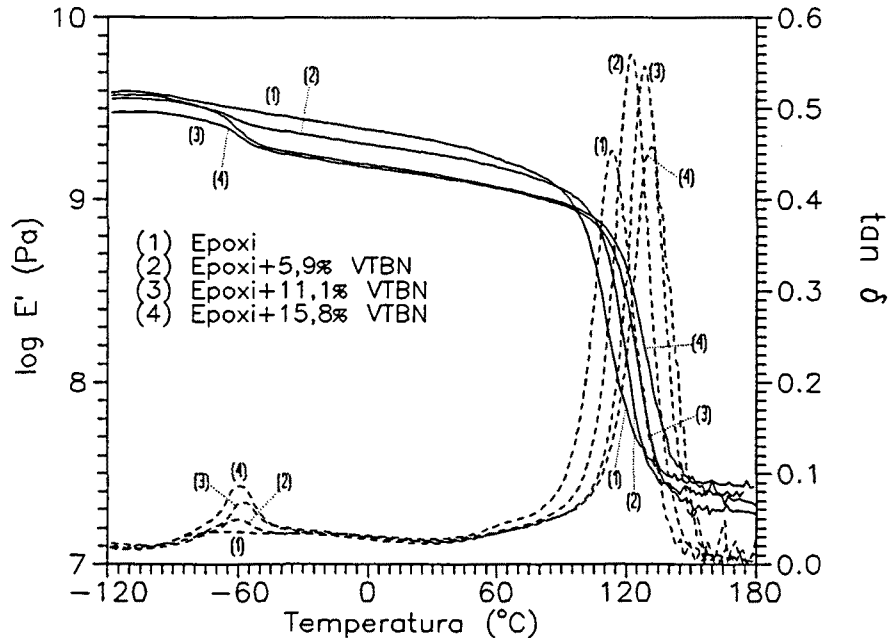
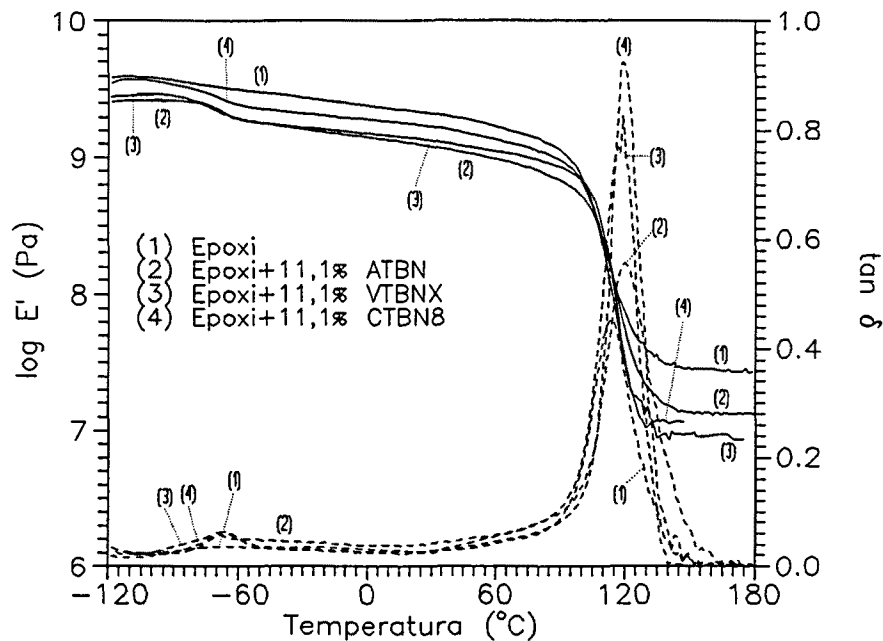


Figura 9.12 Ensayos DMTA a 2°C/min y 1 Hz. Las curvas continuas son del logaritmo decimal del módulo de almacenamiento ( $\log E'$ ) y las discontinuas de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ).

En la Figura 9.12 están representadas experiencias del DMTA realizadas con muestras de resina epoxi que tienen diferentes proporciones de VTBN. En la resina epoxi pura sólo se aprecia una inflexión en la curva del módulo, por lo que sólo existe una fase. En cambio, las muestras modificadas con VTBN presentan dos inflexiones lo cual indica la existencia de dos fases: una formada por resina epoxi y la otra por el VTBN. Esto se puede apreciar más claramente en las curvas de la tangente de pérdidas, donde los picos que aparecen corresponden a las inflexiones de la curva del módulo. El pico que aparece a más baja temperatura, correspondiente a la fase elastomérica, aumenta de tamaño con la proporción de VTBN (hay mayor cantidad de elastómero en la muestra). El otro pico se va desplazando hacia temperaturas más altas conforme se aumenta el porcentaje de VTBN por lo que la cantidad de plastificante existente en la fase epoxi ha disminuido; el dibutilftalato perdido por esta fase ha sido absorbido por el elastómero. La fragilidad del sistema epoxi disminuye añadiendo VTBN ya que el valor del módulo de almacenamiento baja aumentando la proporción de VTBN, aunque el valor de la  $T_g$  de la fase epoxi suba.



**Figura 9.13** Ensayos DMTA a 2°C/min y 1 Hz. Las curvas continuas son del logaritmo decimal del módulo de almacenamiento ( $\log E'$ ) y las discontinuas de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ).

Los otros modificadores tienen un comportamiento similar al VTBN, lo cual se puede apreciar en la Figura 9.13 donde se representan los ensayos hechos con muestras de resina epoxi y de esta misma resina modificada con un 11,1% de ATBN, VTBNX y CTBN8. En las muestras que contienen elastómero se aprecian dos inflexiones en el módulo de almacenamiento y dos picos en la tangente de pérdidas, lo que indica la existencia de dos fases; la temperatura del pico correspondiente a la fase epoxi es mayor que la que tiene en la resina pura, lo que señala también la migración del plastificante hacia la fase elastomérica. El módulo de almacenamiento disminuye cuando se añade cualquiera de los aditivos, aunque como pasaba con el VTBN, la  $T_g$  de la fase epoxi aumente. Con estos aditivos también disminuye por tanto la fragilidad del sistema epoxi.

La Figura 9.14 es una ampliación de las curvas de la tangente de pérdidas que aparecen en la Figura 9.13 en el intervalo de temperaturas que va desde -120°C hasta 0°C. En la curva correspondiente a la resina epoxi pura aparece una variación del valor de la tangente de pérdidas entre -105°C y -70°C. Se asocia a una relajación secundaria ( $\beta$ ) debida a los

movimientos de los grupos hidroxietér de la resina (Pogany, 1970). Los sistemas con CTBN8 y VTBNX presentan un comportamiento muy similar como se puede apreciar en la misma figura; el pico corresponde a la fase elastomérica (que se superpone a la relajación secundaria anteriormente citada, ocultándola). Cuando el modificador añadido es el ATBN, el pico de la fase elastomérica tiene una forma algo diferente a la de los sistemas anteriormente citados. La diferencia existente podría estar debida a que el ATBN tiene grupos amínicos terminales que pueden reaccionar con los grupos epoxi de la resina, con lo que puede existir una interacción entre las dos fases del sistema. En el próximo apartado se estudiará nuevamente esta cuestión.

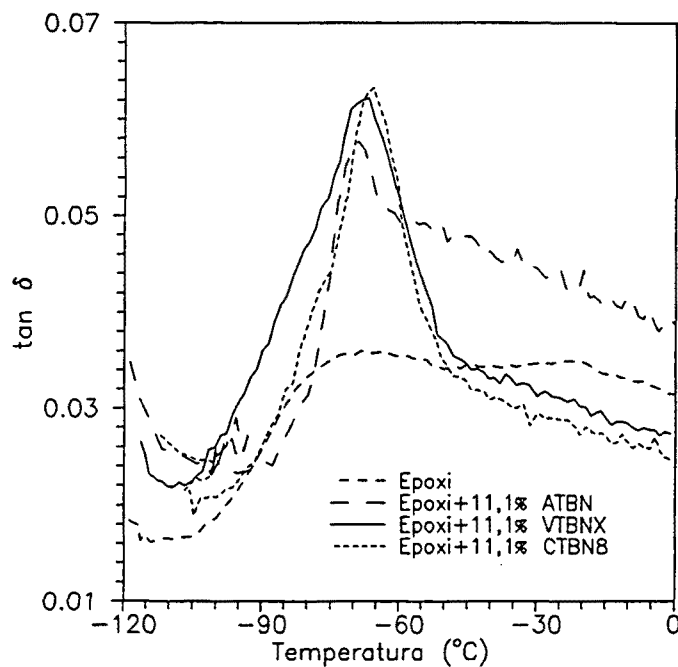


Figura 9.14 Ampliación de la Figura 9.13 en la que se aprecia la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) de diferentes sistemas entre  $-120^{\circ}\text{C}$  y  $0^{\circ}\text{C}$ .

## 9.5. ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE FASES MEDIANTE TEM

Para proceder al estudio de la separación de fases mediante TEM (microscopía de transmisión electrónica) se procedió de la siguiente manera. Unas muestras de resina epoxi pura y de esta misma resina modificada con un 11,1% de diferentes elastómeros (CTBN31, CTBN8, VTBNX y ATBN) estuvieron en una estufa a  $140^{\circ}\text{C}$  durante cinco horas y a

continuación las que contenían alguno de los modificadores fueron sometidas a vapores de  $\text{OsO}_4$  el cual reaccionaba con los dobles enlaces de los elastómeros, fijándose sobre ellos y dando a las muestras un color negro. Seguidamente se cortaron muestras muy finas de resina epoxi pura y de las modificadas con un ultramicrotomo y se observaron en el TEM.



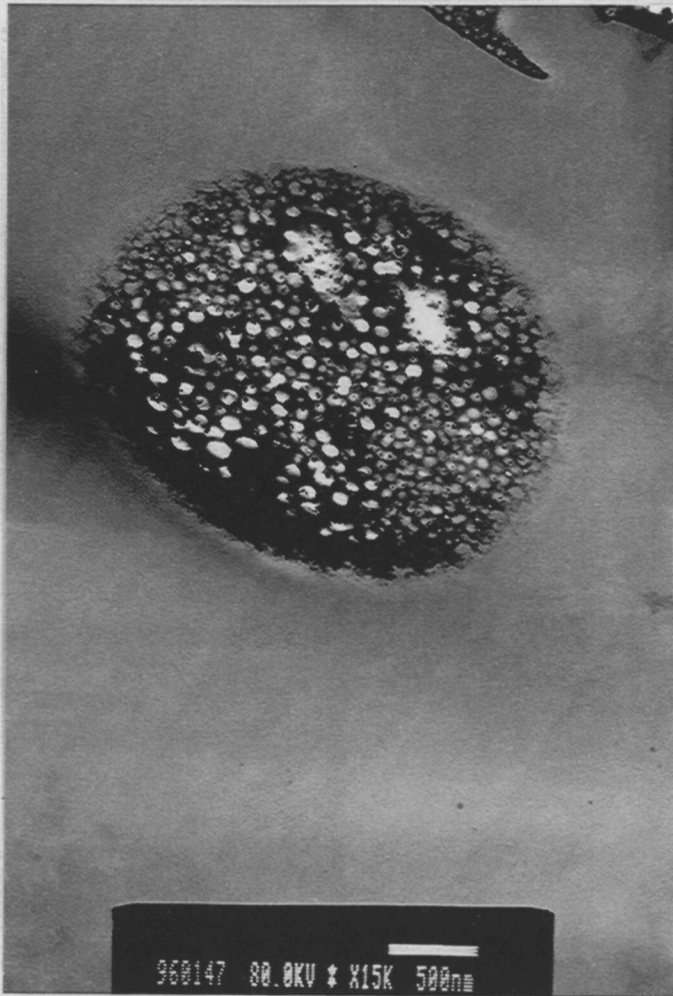
Figura 9.15 Microfotografía TEM de resina epoxi.

La Figura 9.15 corresponde a la microfotografía realizada a una resina epoxi pura. Los aumentos practicados fueron 15.000. Como era de esperar sólo aparece una fase.

La Figura 9.16 es una microfotografía realizada a una muestra de resina epoxi que contenía un 11,1% de CTBN8. Se observan dos fases, la epoxi de color claro como la que aparece en la Figura 9.15 y la fase elastomérica del CTBN8, de color negro (debido a la fijación del  $\text{OsO}_4$  sobre los dobles enlaces del modificador) con unas inclusiones de color claro que



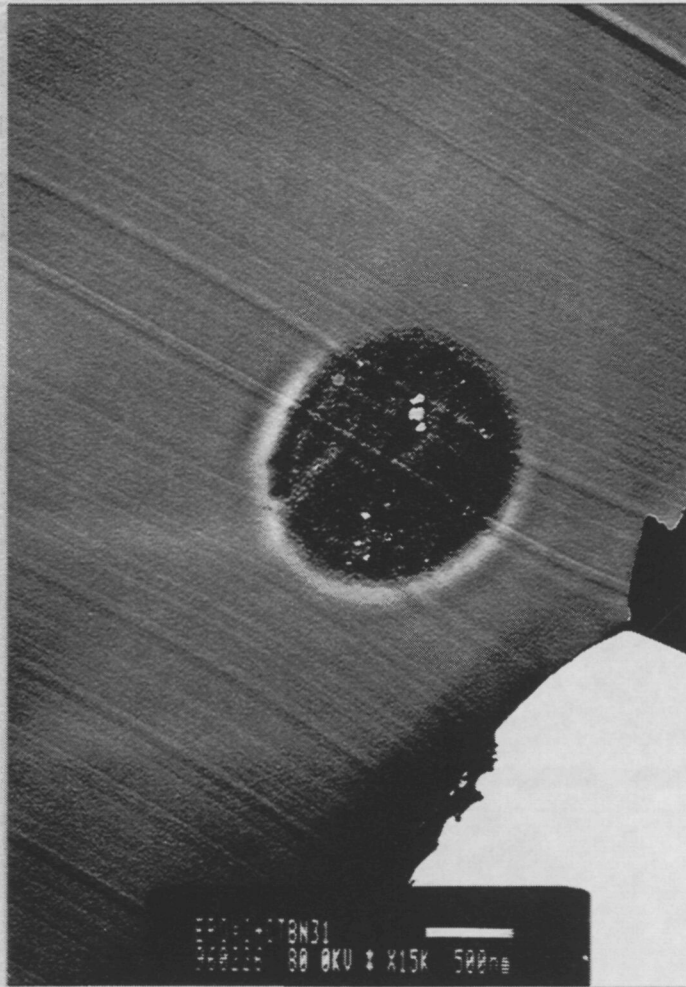
corresponden a resina epoxi (Bucknall y Yoshii, 1978; Maazouz et al., 1992). Los aumentos a los que se hizo esta microfotografía fueron también 15.000.



**Figura 9.16** Microfotografía TEM de resina epoxi con un 11,1% de CTBN8.

La Figura 9.17 corresponde a la microfotografía de una muestra de resina epoxi con un 11,1% de CTBN31, aumentada 15.000 veces. Se observa la matriz epoxi y un círculo de color negro, la fase elastomérica, que contiene inclusiones de color claro de resina epoxi.

La Figura 9.18 es una microfotografía de resina epoxi con un 11,1% de VTBNX. Los aumentos con los que fue realizada fueron también 15.000. Como en las dos microfotografías anteriores aparece la fase epoxi (la matriz de color claro) y la fase elastomérica, de forma



**Figura 9.17** Microfotografía TEM de resina epoxi con un 11,1% de CTBN31.

circular, de color negro con algunas inclusiones de color claro (correspondientes a resina epoxi).

La microfotografía de la Figura 9.19 pertenece a resina epoxi con un 11,1% de ATBN. Aquí el elastómero (de color negro debido a la fijación del  $\text{OsO}_4$  sobre los dobles enlaces del ATBN) aparece dispersado en todo el sistema, como solubilizado. Ello sería debido a que el ATBN tiene grupos amínicos que pueden reaccionar con los grupos epoxi de la resina. Sin embargo, todo esto parece estar en contradicción con el hecho de que se observan dos fases en el ensayo realizado con el DMTA. Podría ser como si la fase elastomérica no se encontrara del todo definida sobre la matriz epoxi debido a que está completamente

dispersada. Según Bucknall y Yoshii (1978) las reacciones entre los grupos terminales del elastómero y los grupos epoxi de la resina no favorecen el proceso de separación de fases. Entonces el producto resultante puede verse como un copolímero en bloque de los dos componentes que aumentaría la compatibilidad entre ellos. Esta reacción explicaría la escasa separación de fases observada cuando los grupos terminales del modificador son más reactivos que el CTBN, como por ejemplo el ATBN.

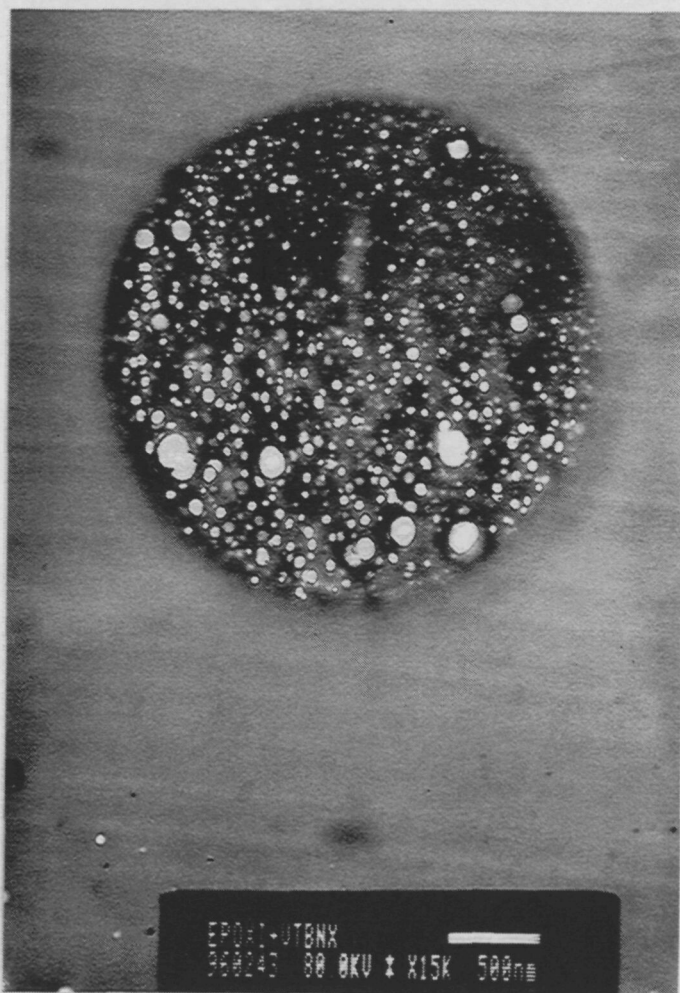


Figura 9.18 Microfotografía TEM de resina epoxi con un 11,1% de VTBNX.



**Figura 9.19** Microfotografía TEM de resina epoxi con un 11,1% de ATBN.

## 9.6. DEGRADACIÓN TÉRMICA

En este apartado se va a estudiar la degradación térmica de la resina epoxi pura y de la modificada con un 11,1% de diferentes elastómeros mediante la termogravimetría.

Numerosos factores pueden afectar a la estabilidad térmica de los polímeros (Madorsky, 1964; Reich et al., 1971; Jellinek, 1978; Stivala y Reich, 1980; Allen, 1983). Entre ellos cabe citar la fortaleza del enlace, el peso molecular, el entrecruzamiento (cuanto más grandes sean estos factores, mayor será la estabilidad térmica), la existencia de anillos aromáticos en la cadena principal o en grupos laterales (su presencia aumenta la estabilidad térmica), impurezas, geometría y tamaño de las muestras.

Para el estudio de la degradación térmica se han realizado una serie de ensayos en la termobalanza desde 30°C hasta 500°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min haciendo pasar a través de la muestra una corriente de nitrógeno gas de 200 cm<sup>3</sup>/min (medidos en condiciones normales) para crear una atmósfera inerte.

En la Figura 9.20 está representado el ensayo realizado con resina epoxi pura. En línea continua está representado el peso residual (la cantidad de muestra que no se ha descompuesto) frente a la temperatura y en línea discontinua la derivada de la curva continua. Se observan dos inflexiones (dos picos en la derivada), una a 280°C y otra a 396°C. La pérdida de masa se produce principalmente a partir de 350°C. La primera disminución de la misma (entre 200°C y 350°C) se debe al plastificante contenido en la resina (un 15% de la masa total) mientras que a temperaturas superiores a 350°C se degrada la resina.

En la Figura 9.21 está representado el ensayo realizado con una muestra de resina epoxi que contiene un 11,1% de ATBN (están representados los dos mismos tipos de curvas que en la Figura 9.20). Aparecen dos inflexiones, una a 230°C y la otra a 392°C. Por tanto, el ATBN ha provocado que la primera inflexión se desplace hacia temperaturas más bajas mientras que la segunda prácticamente no ha cambiado. Esta modificación puede estar debida a la presencia de amina libre no reaccionada en el ATBN (aproximadamente, un 1,5% en peso; Hycar, 1993). Sin embargo, las pérdidas de peso que se producen son similares a las de la

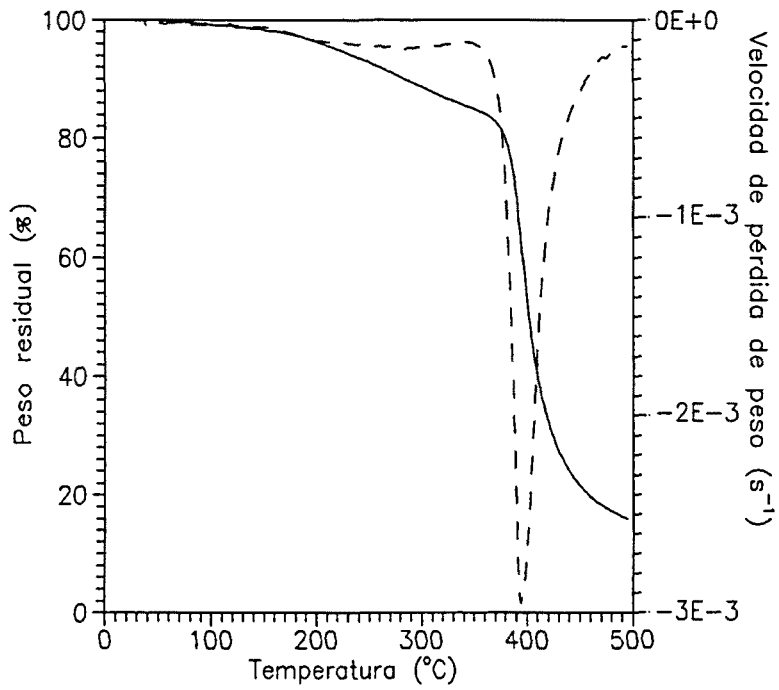


Figura 9.20 Termogravimetría de resina epoxi pura a 10°C/min (en trazo discontinuo, la derivada de la curva continua).

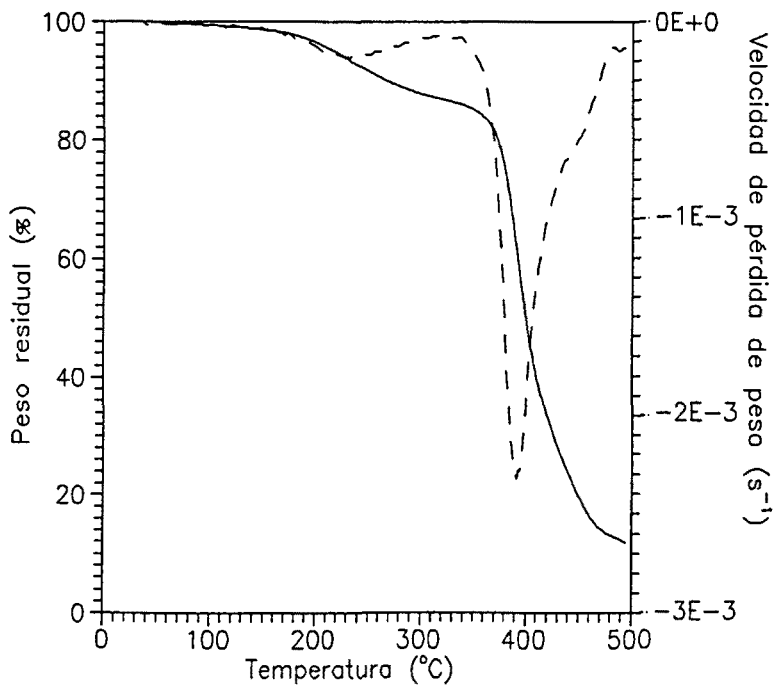


Figura 9.21 Termogravimetría de resina epoxi con un 11,1% de ATBN a 10°C/min (en trazo discontinuo, la derivada de la curva continua).

resina epoxi pura en todo el intervalo de temperaturas ensayado. Se observa un abultamiento en la curva de la derivada que no aparece en la resina pura y que corresponde a la descomposición del elastómero (la resina epoxi descompone a temperaturas inferiores).

Con los otros aditivos utilizados la primera inflexión aparece alrededor de 250°C y la segunda en torno a 390°C. Las pérdidas de peso son similares a las de los dos casos anteriores. También se aprecia el mismo abultamiento en la derivada que en el sistema formado por resina epoxi y un 11,1% de ATBN.

## **RESUMEN Y CONCLUSIONES**





## RESUMEN

En este trabajo de investigación se ha estudiado la influencia de algunos copolímeros de butadieno y acrilonitrilo sobre el curado de una resina epoxi y sobre las propiedades térmicas y termomecánicas de los materiales compuestos resultantes. Estos copolímeros se utilizan para flexibilizar el retículo de la resina termoestable y mejorar así su resistencia al choque y a la fractura. Los diferentes copolímeros se diferenciaban entre sí en que tenían diferentes grupos funcionales (ácido carboxílico, vinilo o amina secundaria). Se ha analizado también la separación de fases existente en los sistemas resultantes.

Mediante curados isotérmicos se ha investigado utilizando la calorimetría diferencial de barrido (DSC) la influencia que tiene la proporción de dos elastómeros (CTBN31 y VTBN) sobre el curado de la resina epoxi. A partir de las diferentes experiencias se ha hallado en función del tiempo y de la proporción de modificador, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), el grado de conversión, la entalpía de envejecimiento y la temperatura de transición vítrea máxima. Estos resultados han permitido obtener el tiempo de vitrificación y el grado de conversión cuando el material vitrifica en función de la proporción de elastómero. El valor más grande encontrado de la temperatura de transición vítrea de un sistema determinado ha sido escogido como su  $T_{g\infty}$  (la mayor  $T_g$  que puede tener el sistema).

Se ha analizado la cinética del proceso de curado mediante diferentes métodos isotérmicos y dinámicos utilizando la técnica DSC. Se han obtenido valores de energía de activación y de factor de frecuencia de los sistemas empleados. Para la resina epoxi pura se ha investigado mediante diferentes métodos isoconversionales, la variación de la energía de activación durante el proceso reactivo (en función del grado de conversión). Los diferentes métodos cinéticos empleados han sido comparados. La relación experimental entre la  $T_g$  y el grado de conversión se ha ajustado mediante la ecuación de DiBenedetto.

Utilizando el análisis termomecánico (TMA) ha podido observarse el fenómeno de la gelificación y se ha determinado mediante la técnica DSC el grado de conversión cuando el material gelifica. Con estos datos y con los cinéticos obtenidos anteriormente se han podido construir los diagramas TTT (tiempo-temperatura-transformación).

Se ha encontrado mediante la técnica DSC para diferentes sistemas y temperaturas el tiempo de vitrificación y el grado de conversión cuando ocurre la vitrificación.

Se ha estudiado el fenómeno del envejecimiento físico en muestras parcialmente curadas de resina epoxi pura y de esta misma resina con diferentes proporciones de un elastómero, el CTBN31.

Mezclando diferentes proporciones de endurecedor y de los elastómeros se ha investigado la solubilización del plastificante del endurecedor por parte de los elastómeros. Con mezclas de base epoxi y de los copolímeros, se ha estudiado la solubilidad de estos compuestos. Mediante el análisis térmico-dinámico-mecánico (DMTA) se ha observado la separación de fases existente en los diferentes sistemas estudiados y se ha analizado el efecto de la adición de los copolímeros sobre el módulo de almacenamiento y la tangente de pérdidas. Esta separación de fases se ha observado también con la microscopía de transmisión electrónica (TEM). Con la termogravimetría (TG) se ha estudiado la degradación térmica.

La metodología de análisis desarrollada en este trabajo se puede utilizar con un coste pequeño a escala industrial, tanto en procesos de moldeo como en aplicaciones "in situ".

En definitiva, se ha constatado que la inclusión de partículas elastoméricas en materiales compuestos de matriz epoxídica, si bien flexibiliza y aumenta la resistencia a la fractura del compuesto resultante, mejorando su comportamiento y prestaciones, también modifica los hábitos que tiene la resina pura, tanto en la fase inicial de formación del retículo a través del proceso de curado, como en la evolución del material con el tiempo. Hechos que deben tener en cuenta tanto los formuladores como los aplicadores y usuarios de estos materiales en sus aplicaciones.

## CONCLUSIONES

- Los dos elastómeros con grupos terminales carboxílicos experimentados (CTBN8 y CTBN31) aceleran el proceso de curado de la resina epoxi, debido al efecto catalítico que posee el grupo ácido sobre la reacción de la base epoxi con la amina. Cuando se aumenta la proporción de CTBN en la resina, la velocidad de reacción también lo hace, por lo que el tiempo de vitrificación disminuye.
- Los otros aditivos ensayados (VTBN, VTBNX y ATBN) sólo aumentan ligeramente la velocidad de reacción, pero tienen mayor influencia sobre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) aunque no tanto como los CTBN. Como consecuencia de esta influencia, los tiempos de vitrificación son también menores que los de la resina epoxi pura (pero mayores que los de la resina modificada con alguno de los CTBN). El aumento de la  $T_g$  es debido a que los elastómeros, que forman durante el curado una fase diferente a la de la resina epoxi, disuelven parte del plastificante (n-dibutilftalato,  $T_g = -89^\circ\text{C}$ ) que contenía el endurecedor, con lo que la  $T_g$  de la fase epoxi aumenta. Los CTBN también presentan este fenómeno, pero el de la catalización por los grupos ácidos tiene mayor importancia.
- Los tiempos de vitrificación aumentan con la temperatura hasta que ésta tiene un valor próximo al de  $T_{g\infty}$  del sistema. Entonces el tiempo de vitrificación presenta un mínimo y comienza a aumentar con la temperatura de curado, debido al descenso de la concentración de grupos reactivos al aproximarse el valor de  $T_g$  al de  $T_{g\infty}$ .
- La adición de los elastómeros modifica el diagrama  $T_g$ -grado de conversión de la resina epoxi; para el mismo valor de  $T_g$ , el grado de conversión de la resina epoxi pura es mayor que el de la modificada. Por ello cuando ocurre la vitrificación ( $T_g$  igual a temperatura de curado), la resina epoxi pura presenta un grado de conversión mayor que el de la resina modificada. Estos resultados prueban que los elastómeros modifican el retículo del polímero.
- El grado de conversión cuando ocurre la vitrificación aumenta con la temperatura de curado (al aumentar la temperatura de curado, también lo hace el valor de  $T_g$  que tiene el sistema cuando vitrifica; un mayor valor de  $T_g$  indica que el material se encuentra más

reticulado, por lo que posee un grado de conversión más grande), pero disminuye aumentando la proporción de elastómero, porque la fase elastomérica disuelve más plastificante, con lo que la  $T_g$  de la fase epoxi aumenta y se llega a la vitrificación con un grado de conversión menor. Una vez que ocurre la vitrificación el proceso de curado se produce a una velocidad más lenta. La reacción ha pasado de estar controlada químicamente a estarlo por difusión.

- El valor de  $T_{g\infty}$  de la fase epoxi para la resina epoxi modificada es mayor que para la pura, debido a la disolución del plastificante por la fase elastomérica. Los CTBN, el VTBN y el VTBNX disuelven de forma similar el plastificante, pero como la base epoxi solubiliza poco CTBN31, la fase epoxi de la resina modificada con este aditivo presenta un valor de  $T_{g\infty}$  mayor que el de la que está modificada con CTBN8, VTBN o VTBNX. La cantidad de ATBN que la base epoxi disuelve es similar a la que puede solubilizar de CTBN31. Pero como el ATBN disuelve menos plastificante que el CTBN31, la  $T_{g\infty}$  de la resina modificada con CTBN31 es mayor que la de la resina modificada con ATBN. El valor de  $T_{g\infty}$  de la fase epoxi aumenta con la proporción de elastómero, debido a que éste puede disolver más plastificante.
- La no dependencia lineal de la  $T_g$  respecto del grado de conversión, se ajusta bien con la ecuación de DiBenedetto, tanto en la resina epoxi pura como en la modificada con un 11,1% en peso de diferentes elastómeros.
- Con el método de los factores de desplazamiento, aplicado cuando no se ha producido todavía el proceso de vitrificación, se obtiene una buena correlación utilizando un único valor de energía de activación. Los resultados obtenidos no difieren demasiado si son calculados a partir de las  $T_g$  o de los grados de conversión.
- Con los métodos de Kissinger y Ozawa aplicado en el pico exotérmico se obtienen valores de energía de activación similares a los obtenidos mediante los factores de desplazamiento. Los calculados a partir del método de Ozawa son siempre algo mayores que los que se estiman a partir del de Kissinger. Además de la energía de activación, el método de Kissinger permite encontrar valores de factor de frecuencia. Con esas dos magnitudes se puede calcular la constante de velocidad de la reacción que se corresponde

bastante bien con los datos isotérmicos obtenidos.

- Con los métodos isoconversionales aplicados a la resina epoxi, se aprecia que la energía de activación del proceso no es constante, sino que depende del grado de conversión (del avance de la reacción). Ello es debido a que las especies químicas presentes en el proceso reactivo van cambiando. A un grado de conversión comprendido entre 0,3 y 0,8, los valores de energía de activación obtenidos mediante estos métodos se aproximan a los que se obtienen a partir de los que consideran que la energía de activación es constante.
- Los diagramas TTT son una herramienta útil para el seguimiento del proceso de curado o transformación de materiales termoestables y de sus compuestos. A partir de la información experimental calorimétrica se ha construido el diagrama TTT para cada sistema particular. La inclusión de los diferentes copolímeros de butadieno y acrilonitrilo modifica el diagrama TTT de la resina epoxi pura, por lo que el comportamiento de este sistema no es extrapolable a sus compuestos.
- Con la técnica del TMA (análisis termomecánico) es posible apreciar el momento en que ocurre el fenómeno de la gelificación. Los CTBN reducen considerablemente el tiempo de gelificación de la resina debido a su catálisis ácida. Los otros aditivos (VTBNX y ATBN) sólo lo disminuyen ligeramente. El grado de conversión en el momento en que se produce la gelificación se ve algo modificado por la inclusión de aditivos.
- Se ha observado que cuando la resina epoxi pura o modificada con alguno de los elastómeros se encuentra a una temperatura inferior a su  $T_g$  se produce una densificación del material, que es denominada relajación estructural o envejecimiento físico. En muestras parcialmente curadas existe además envejecimiento químico por lo que la resina epoxi continúa reaccionando, aunque más lentamente pues ahora el proceso reactivo está controlado por difusión. Conforme pasa el tiempo, para una temperatura determinada, los valores de la  $T_g$ , de la temperatura del pico de envejecimiento y de la entalpía de relajación van aumentando. Para un cierto tiempo de curado, los valores de  $T_g$  y de la temperatura del pico exotérmico aumentan con la temperatura de curado; en cambio, los valores de entalpía de relajación disminuyen cuando aumenta la temperatura de curado (a altos tiempos de curado) debido a que la máxima entalpía de relajación que puede tener

un sistema decrece si sube la temperatura. La inclusión de un elastómero como el CTBN31 modifica los valores de la entalpía de relajación, de la  $T_g$  y de la temperatura del pico exotérmico de la resina epoxi.

- Con el análisis térmico-mecánico-dinámico (DMTA) se ha comprobado que existe separación de fases en todos los sistemas formados por resina epoxi y modificador que han sido estudiados. La inclusión del elastómero provoca una disminución del módulo de almacenamiento de la resina epoxi y el desplazamiento del pico de la tangente de pérdidas correspondiente a la fase epoxi hacia temperaturas más altas, lo que equivale a decir que la  $T_g$  de esta fase aumenta.
- Con la microscopía de transmisión electrónica (TEM) se observa que los sistemas formados por resina epoxi y alguno de los modificadores (CTBN8, CTBN31 y VTBNX) están constituidos por una matriz de fase epoxi y unas partículas elastoméricas que presentan inclusiones de fase epoxi. En cambio, la resina modificada con ATBN presenta una dispersión completa del elastómero en todo el sistema, debido a que los grupos amínicos del ATBN pueden reaccionar con los grupos epoxi de la resina.
- La degradación térmica de la resina epoxi modificada con elastómeros es similar a la de la pura. Sin embargo, si el modificador es el ATBN la primera inflexión de la termogravimetría aparece a temperatura más baja, debido a la presencia de amina libre no reaccionada en ese copolímero.
- Las diferencias encontradas en los hábitos de curado y en el comportamiento en el tiempo de la resina con partículas elastoméricas en relación a la resina pura son suficientemente importantes para que deban tenerse en cuenta tanto por los formuladores como por los aplicadores en las diferentes utilidades de estos materiales.
- La metodología de análisis empleada en este trabajo se puede utilizar a un coste muy pequeño a escala industrial, tanto en procesos de moldeo como en aplicaciones "in situ".

## **BIBLIOGRAFÍA**





**BIBLIOGRAFÍA**

- Adabbo H.E. y Williams R.J.J. (1982), *Journal of Applied Polymer Science*, **27**, 1327.
- Allen N.S. (1983), *Degradation and Stabilization of Polyolefins*, Applied Science Publishers, London.
- Arridge R.G.C. (1975), *Mechanics of Polymers*, Oxford Press.
- Bair H.E. (1985), *Polymer Preprints*, **26**, 10.
- Barton J.M. (1985), en *Epoxy resins and composites*, editado por K. Dušek, Springer-Verlag, **1**, 111.
- Bascom W.D., Bitner J.L., Moulton R.J. y Siebert A.R. (1980), *Composites*, **11**, 9.
- Bitner J.L., Rushford J.L., Rose W.S., Hunston D.L. y Riew C.K. (1981), *Journal Adhesion*, **13**, 3.
- Broutman L.J. y Sahu S. (1971), *Materials Science Engineering*, **8**, 98.
- Bucknall C.B. y Yoshii T. (1978), *British Polymer Journal*, **10**, 53.
- Bucknall C.B. y Partridge I.K. (1986), *Polymer Engineering and Science*, **26**, 54.
- Butta E., Levita G., Marchetti A. y Lazzeri A. (1986), *Polymer Engineering Science*, **26**, 63.
- Cadenato A., Salla J.M., Ramis X., Morancho J.M., Marroyo L.M. y Martín J.L. (1996), *Journal of Thermal Analysis*, pendiente de publicación.
- Cardwell B.J. y Yee A.F. (1993), *Polymer*, **34**, 1695.
- Coats A.W. y Redfern J.P. (1963), *The Analyst*, **88**, 906.
- Coats A.W. y Redfern J.P. (1964), *Nature*, **201**, 68.
- Couchman P.R. (1983), *Polymer Preprints*, **26**, 13.
- Couchman P.R. (1987), *Macromolecules*, **20**, 1712.
- Chan L.C., Gillham J.K., Kinloch A.J. y Shaw S.J. (1984), *Advances in Chemistry Series*, **208**, 235.
- Charlesworth J.M. (1987), *Journal of Macromolecules Science-Physics*, **B26**, 105.
- Delides C.G., Hayward D., Pethrick R.A. y Vatalis A.S. (1993), *Journal of Applied Polymer Science*, **47**, 2037.
- DiBenedetto A.T. (1987), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **25**, 1949.
- Dijk M.A. van, Eleveld M.B. y Veelen A. van (1992), *Macromolecules*, **25**, 2274.
- Doyle C.D. (1961), *Journal of Applied Polymer Science*, **5**, 285.

- Dušek K. (1984), *Advances in Chemistry Series*, **208**, 3.
- Dušek K. (1985), en *Epoxy resins and composites*, editado por K. Dušek, Spring-Verlag, **3**, 1.
- Dušek K., Ilávsky M. y Luňák (1976), *Journal of Polymer Science, Polymer Symposium*, **53**, 29.
- Elder J.P. (1985), *Journal of Thermal Analysis*, **30**, 657.
- Enns J.B. y Gillham J.K. (1983), *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, 2567.
- Fava R.A. (1968), *Polymer*, **9**, 137.
- Flory P.J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York.
- Freeman E.S. y Carroll B. (1958), *Journal of Physics and Chemistry*, **62**, 394.
- Gillham J.K. (1986), *Polymer Engineering and Science*, **26**, 20.
- Gillham J.K. y Benci J.A. (1974), *Journal of Applied Polymer Science*, **18**, 951.
- Grillet A.C., Galy J. y Pascault J.P. (1992), *Polymer*, **33**, 34.
- Havlíček I. y Dušek K. (1987), en *Crosslinked Epoxies*, editado por B. Sedláček y J. Kahovec, de Gruyter, Berlin, 417.
- Hill R.A. (1970), *Nature*, **227**, 703.
- Ho T.H. y Wang Ch.S. (1993), *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 477.
- Holubka J.W., Bach R.D. y Andrés J.L. (1992), *Macromolecules*, **25**, 1189.
- Huang Y. y Kinloch A.J. (1992), *Polymer*, **33**, 5338.
- Hycar (1983), *Folleto informativo sobre los Polímeros Líquidos Reactivos Hycar*, BF Goodrich.
- Hycar (1993), *Folleto informativo sobre los Polímeros Líquidos Reactivos Hycar*, BF Goodrich.
- Iijima T., Sato K., Fukuda W. y Tomoi M. (1993), *Journal of Applied Polymer Science*, **48**, 1859.
- Jellinek H.H.G. (1978), *Aspects of degradation and stabilization polymers*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam.
- Kim D.H. y Kim S.Ch. (1991), *Polymer Engineering and Science*, **31** (5), 289.
- Kim D.H. y Kim S.Ch. (1994), *Polymer Engineering and Science*, **34**, 625.
- Kinloch A.J. y Shaw S.J. (1981), *Journal Adhesion*, **12**, 59.
- Kinloch A.J., Shaw S.J., Tod D.A. y Hunston D.L. (1983), *Polymer*, **24**, 1341.
- Kissinger H.E. (1956), *Journal of Research National Bureau Standards*, **57**, 217.

- Kissinger H.E. (1957), *Analytical Chemistry*, **29**, 1702.
- Kunz S.C., Sayre J.A. y Assink R.A. (1982), *Polymer*, **23**, 1897.
- Kunz-Douglass S., Beaumont P.W.R. y Ashby M.F. (1980), *Journal of Material Science*, **15**, 1109.
- Lange F.F. y Radford K.C. (1971), *Journal of Materials Science*, **6**, 1197.
- Levita G., Marchetti A. y Lazzeri A. (1991), *Macromolecules Chemistry, Macromolecules Symposium*, **41**, 179.
- Lin Y.G., Sautereau H. y Pascault J.P. (1986), *Journal of Applied Polymer Science*, **32**, 4595.
- Maazouz A., Sautereau H. y Gérard J.F. (1992), *Polymer Networks Blends*, **2 (2)**, 65.
- Maazouz A., Sautereau H. y Gérard J.F. (1993a), *Interêt du renforcement des réseaux polyépoxy par des particules d'elastomère preformées. Comparaison avec les voies usuelles*, comunicación presentada en Mineral and Organic Functional Fillers in Polymers-International Symposium, Namur (Bélgica), 13-16 de Abril de 1993.
- Maazouz A., Sautereau H. y Gérard J.F. (1993b), *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 615.
- MacCallum J.R. y Tanner J. (1970), *Nature*, **226**, 1127.
- Mackenzie R.C. (1973), *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, London.
- Madorsky S.L. (1964), *Thermal Degradation of Organic Polymers*, *Polymer Revue* **7**, Interscience, New York.
- Málek J. y Criado J.M. (1990), *Thermochimica Acta*, **164**, 199.
- Málek J. y Criado J.M. (1992), *Thermochimica Acta*, **203**, 25.
- Manzione L.T., Gillham J.K. y McPherson C.A. (1981a), *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 889.
- Manzione L.T., Gillham J.K. y McPherson C.A. (1981b), *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 907.
- Martín J.L. (1992a), *Tesis doctoral*, Barcelona.
- Martín J.L., Salla J.M., Cadenato A. y Ramis X. (1992b), *Journal of Thermal Analysis*, **38**, 917.
- Martín J.L. y Salla J.M. (1992c), *Thermochimica Acta*, **207**, 279.
- Maspoch M.Ll. (1992), *Tesis doctoral*, Barcelona.
- McCrum N.G., Read B.E. y Williams G. (1967), en *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, editado por John Wiley & Sons Ltd., Dover Publications Inc., New

- York.
- Meeks A.C. (1974), *Polymer*, **15**, 675.
  - Mettler (1988), en *Documentation* (instrucciones de funcionamiento de DSC, TMA y TG), Mettler Instruments AG.
  - Mijovic J. y Wijaya J. (1990), *Macromolecules*, **23**, 3671.
  - Min B.G., Stachurski Z.H. y Hodgkin J.H. (1993), *Polymer*, **34**, 4908.
  - Moloney A.C., Kausch H.H. y Steiger H.R. (1983), *Journal of Materials Science*, **18**, 208.
  - Montarnal S., Pascault J.P. y Sautereau H. (1989), *Advances in Chemistry Series*, **222**, 193.
  - Montserrat S. (1992), *Journal of Applied Polymer Science*, **44**, 545.
  - Montserrat S. (1994), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **32**, 509.
  - Morancho J.M. y Salla J.M. (1994), *Journal of Non-Crystalline Solids*, **172-174**, 656.
  - Morancho J.M., Salla J.M., Marroyo L.M., Ramis X., Martín J.L. y Cadenato A. (1995), en *Materiales compuestos 95*, editado por F. París y J. Cañas, AEMAC, 35.
  - Nielsen L. (1969), *Journal of Macromolecules Science, Revue of Macromolecules Chemistry*, **C3**, 69.
  - Oleinik E.F. (1985), en *Epoxy resins and composites*, editado por K. Dušek, Springer-Verlag, **4**, 49.
  - O'Reilly J.M., Tribone J.J. y Greener J. (1985), *Polymer preprints*, 30.
  - Ozawa T. (1965), *Bulletin Chemical Society Japan.*, **38**, 1881.
  - Pascault J.P. y Williams R.J.J. (1990), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **28**, 85.
  - Plazek D.J. y Frund Jr. Z.N. (1990), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **28**, 431.
  - Pogany A. (1970), *Polymer*, **11**, 66.
  - Polymer (1994), *Operators manual*, DMTA MK3.
  - Prime R.B. (1973), *Polymer Engineering and Science*, **13**, 365.
  - Prime R.B. (1981), en *Thermal characterization of polymeric materials*. Editado por Edith A. Turi, Academic Press, New York, 435.
  - Ramis X. (1993), *Tesis doctoral*, Barcelona.
  - Ramis X. y Salla J.M. (1995), *Polymer*, **36**, 3511.
  - Ramis X. y Salla J.M. (1996), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **35**,

- pendiente de publicación.
- Reich L. y Stivala S.S. (1971), *Elements of Polymer Degradation*, MacGraw-Hill, New York.
  - Riccardi C.C. y Williams R.J.J. (1986), *Polymer*, **27**, 913.
  - Richardson M.J. y Savill N.G. (1975), *Polymer*, **16**, 753.
  - Riesen R. y Sommerauer H. (1983), *Mettler Application*, No. **3407**.
  - Riesen R. y Wyden H. (1982), *Mettler Application*, No. **3408**.
  - Riew C.K., Rowe E.H. y Siebert A.R. (1976), en *Toughness and Brittleness of Plastics*, editado por R.D. Deanin y A.M. Crugnola, Advanced Chemical Series, **154**, 326.
  - Romano A.M., Garbassi F. y Braglia R. (1994), *Journal of Applied Polymer Science*, **52**, 1775.
  - Rowe E.H., Siebert A.R. y Drake R.S. (1970), *Modern Plastics*, **49**, 110.
  - Salla J.M. y Martín J.L. (1988), *Thermochimica Acta*, **126**, 339.
  - Salla J.M. y Morancho J.M. (1994), en *Nanostructured and Non-Crystalline materials*, editado por M. Vázquez y A. Hernando, World Scientific, Singapore, 298.
  - Salla J.M. y Ramis X. (1996a), *Polymer Engineering and Science*, **36**, 835.
  - Salla J.M., Morancho J.M., Marroyo L.M., Cadenato A., Martín J.L. y Ramis X. (1996b), *Influence of the plasticizer and elastomeric modifiers proportion on the cure of epoxy resin systems for surface coatings*, comunicación presentada en The Twelfth Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Sorrento (Italia), 27 a 31 de Mayo de 1996.
  - Scott J.M. y Phillips D.C. (1975), *Journal Materials Science*, **10**, 551.
  - Scherer G. (1986), en *Relaxations in Glass and Composites*, Wiley, New York.
  - Sesták J. (1966), *Talanta*, **16**, 567.
  - Simmons E.L. y Wendlandt W.W. (1972), *Thermochimica Acta*, **3**, 498.
  - Soldatos A.C. y Burhans A.S. (1971), *Advance Chemical Series*, **99**, 531.
  - Stivala S.S. y Reich L. (1980), *Polymer Engineering Science*, **20**, 654.
  - Sultan J.N. y McGarry F. (1973), *Polymer Engineering Science*, **13**, 29.
  - Tanaka Y. y Bauer R.S. (1988), en *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, editado por C.A. May, Marcel Dekker, New York, 285.
  - Teixidó J. (1985), información no publicada.
  - Thomas G. y Goringe M.J. (1979), en *Transmission Electron Microscopy of Materials*, editado por John Wiley & Sons, Inc.

- Toole A.Q. (1930), *Journal of Research National Bureau Standards*, **5**, 627.
- Urbaczewski-Espuche E., Gérard J.F., Pascault J.P., Reffo G. y Sautereau H. (1993), *Journal of Applied Polymer Science*, **47**, 991.
- Vázquez A., Rojas A.J., Adabbo H.E., Borrajo J. y Williams R.J.J. (1987), *Polymer*, **28**, 1156.
- Verchère D., Sautereau H., Pascault J.P., Moschiar S.M., Riccardi C.C. y Williams R.J.J. (1989), *Polymer*, **30**, 107.
- Wasserman S. y Johari G.P. (1993), *Journal of Applied Polymer Science*, **48**, 905.
- Wendlandt W.W. y Gallagher P.K. (1981), *Thermal characterization of polymeric materials*, editado por Edith A. Turi, Academic Press, New York, 3.
- Williams R.J.J. (1985), en *Developments in Plastics Technology-2*, editado por A. Whelan y J. Craft, Elsevier Applied Science, London, 339.
- Williams R.J.J., Borrajo J., Adabbo H.E. y Rojas A. (1983), *Journal of Polymer Preprints*, **49**, 432.
- Wisanrakkit G. y Gillham J.K. (1990), *Advances in Chemistry Series*, **227**, 143.
- Young R.J. (1986), en *Structural Adhesives*, editado por A.J. Kinloch, Elsevier, London, 127.

