
SISTEMAS POLIMÉRICOS EPOXÍDICOS SEMI-
INTERPENETRADOS CON POLIFENILSULFONA:
ESTUDIO CINÉTICO Y CARACTERIZACIÓN

Tesis que presenta

ASDRÚBAL JESUS CEDEÑO

Para obtener el grado de

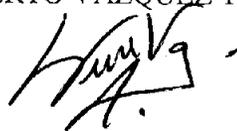
DOCTOR EN CIENCIAS
(FÍSICA)

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
POSGRADO EN FÍSICA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Asesor:

DR. HUMBERTO VÁZQUEZ TORRES



México D.F., septiembre de 2006

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
POSGRADO EN FÍSICA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

SISTEMAS POLIMÉRICOS EPOXÍDICOS SEMI-INTERPENETRADOS CON POLIFENILSULONA: ESTUDIO CINÉTICO Y CARACTERIZACIÓN.

Tesis que presenta

ASDRÚBAL JESUS CEDEÑO

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

(FÍSICA)

Asesor

DR. HUMBERTO VÁZQUEZ TORRES

México D.F., septiembre de 2006.

ÍNDICE

	Página
DEDICATORIA	4
AGRADECIMIENTO	5
RESUMEN	6
ABSTRACT	7
INTRODUCCIÓN	8
OBJETIVO	12
ANTECEDENTES	13
CAPÍTULO 1 RESINAS EPOXÍDICAS	15
1.1 Redes poliméricas interpenetradas	15
1.2 Redes poliméricas semi-interpenetradas	15
1.3 Polímeros termoplásticos y polímeros termofijos	17
1.4 Resinas epoxídicas y mecanismos de curado	18
1.5 Composiciones del curado de resinas epoxídicas	21
1.6 Aplicaciones de las resinas epoxídicas	24
CAPÍTULO 2 TERMODINAMICA DE POLIMERIZACIÓN	26
2.1 Mezclas poliméricas	26
2.2 Termodinámica de soluciones poliméricas	26
2.3 Compatibilidad polímero – polímero	27
2.4 Separación de fases inducida por polimerización	32
CAPÍTULO 3 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CURADO	34
3.1 Mecanismo de reacción	34
3.2 Métodos cinéticos no isotérmicos	34
3.3 Método de Kissinger (Método Diferencial)	37
3.4 Método de Flynn-Wall-Ozawa (Método Integral)	39
3.5 Modelos cinéticos de reacción isotérmicos	41
3.6 Cinética de curado de orden n	45
3.7 Modelo de curado autocatalítico	47
3.8 Control por difusión	49

CAPÍTULO 4	MÉTODOS EXPERIMENTALES	53
4.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	53
4.2	Calorimetría diferencial de barrido modulada con temperatura (TMDSC)	54
4.3	Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)	58
4.4	Comportamiento dinámico mecánico	58
4.5	Comportamiento viscoelástico durante el curado de polímeros termofijos	61
4.6	Espectroscopia infrarroja (IR)	63
4.7	Interpretación del espectro infrarrojo	65
4.8	Propiedades de los materiales	65
4.9	Ensayos mecánicos	66
4.10	Compresión mecánica	67
4.11	Dureza de un material	68
4.12	Ensayos de choque o impacto	69
CAPÍTULO 5	DESARROLLO EXPERIMENTAL	71
5.1	Materiales	71
5.2	Descripción y características de la polifenilsulfona	72
5.3	Preparación de las muestras	74
5.4	Caracterización	76
5.5	Mediciones calorimétricas	76
5.6	Técnicas de análisis para los datos DSC	77
5.7	Técnica isotérmica	77
5.8	Técnica de barrido dinámico de temperatura (no-isotérmica)	77
5.9	Mediciones dinámicas – mecánicas	78
5.10	Mediciones IR	79
5.11	Ensayos mecánicos	79
CAPÍTULO 6	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	81
6.1	Resultados experimentales y discusión	81
6.2	Resultados obtenidos con las técnicas DSC y TMDSC	81
6.3	Aplicación del modelo cinético	86
6.4	Mecanismo de curado autocatalítico	87
6.5	Cinética de curado de orden n	95
6.6	Determinación experimental del tiempo de vitrificación	103
6.7	Obtención de la energía de activación	106
6.8	Determinación de la temperatura de transición vítrea	108
6.9	Resultados experimentales obtenidos con la técnica FT-IR	109
6.10	Resultados experimentales obtenidos con la técnica DMA	110
6.11	Resultados experimentales obtenidos mediante ensayos mecánicos	115
CONCLUSIONES		121
Perspectivas de continuación del trabajo		124
BIBLIOGRAFÍA		125

*A mi esposa, Nohemí,
a mis hijas Jessica Astrid, Ana Cristina y María Laura
y a mi hijo Asdrúbal Jesús.*

A mi madre, Ana y María.

AGRADECIMIENTO

Quiero agradecer, muy en especial, al Dr. Humberto Vázquez Torres por su valiosa orientación, colaboración y apoyo en la realización del presente trabajo.

A la Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Iztapalapa, por permitirme el uso de los equipos de medición y sus instalaciones.

A la Universidad de Oriente (Venezuela) por el apoyo económico en la realización de mis Estudios Doctorales a través del Programa Beca – Sueldo.

A mi amigo y colega Dr. Simón Santos Lemus, por tener siempre la palabra alentadora en todo momento.

A todos los amigos del Área de Polímeros de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) por su amistad y cooperación.

A la señora Helen María por su ayuda desinteresada.

A toda mi familia.

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto de la adición del termoplástico lineal polifenilsulfona (PPSU), sobre la cinética de reacción y las propiedades térmicas, dinámico mecánicas y mecánicas finales, de dos resinas epoxídicas basadas en diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA), curada con dos aminas con diferentes estructuras centrales: la diaminodifenilmetano (DDM) y la diaminodifenilsulfona (DDS). El estudio cinético y la caracterización se realizaron mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC estándar y modulado, usada bajo condiciones isotérmicas y dinámicas; análisis dinámico mecánico, DMA, espectroscopia infrarrojo, IR, y ensayos mecánicos de compresión, dureza e impacto. La cinética del curado se discutió en el marco de cuatro modelos cinéticos: Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, la cinética de orden n y el modelo autocatalítico desarrollado por Kamal. Para describir la reacción de curado en su última etapa, usamos la relación semiempírica propuesta por Chern y Poehlein para considerar la influencia de la difusión sobre la rapidez de reacción. El mecanismo de curado, para los sistemas donde el agente de curado fue la DDM, es de naturaleza autocatalítico y aquellos curados con DDS siguieron una cinética de orden n , a pesar del contenido de PPSU y ambos mecanismos se hacen muy controlado por la difusión conforme aumenta el contenido de PPSU y conforme la temperatura de curado disminuye. El tiempo de vitrificación de los sistemas se obtuvo mediante los cambios en el módulo complejo de la capacidad calorífica, exhibiendo una fuerte dependencia con el contenido de PPSU. Finalmente, las propiedades mecánicas de los sistemas estudiados fueron mejoradas considerablemente con el contenido de PPSU, la cual disminuyó la fragilidad de los sistemas ensayados.

ABSTRACT

In this work we studied the effect of the addition of the linear thermoplastic polyphenyl sulfone (PPSU) on the cure kinetics and the thermal, dynamic mechanical, and ultimate mechanical properties of two resins based on diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA), cured with two amines with different central structures: 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM) and 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS). The kinetic study and the characterization process have been carried out by using differential scanning calorimetry, DSC, and temperature modulated DSC (TMDSC), under isothermal and dynamic conditions; dynamic mechanical analysis (DMA); infrared spectroscopy, IR; and with compression, hardness, and impact mechanical tests. The curing kinetics was discussed in the framework of four kinetics models: Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, order n , and the autocatalytic model developed by Kamal. To describe the cured reaction in its latter stage, we have used the semiempirical relationship proposed by Chern and Poehlein for take into account the influence of diffusion on reaction rate. When the curing agent was DDM the cure mechanism for the studied system remained broadly autocatalytic, and when the epoxy was cured with DDS the cure mechanism obeyed an order n reaction kinetics, both regardless of PPSU content, and all they become far more diffusion controlled at higher contents of PPSU and lower cure temperatures. The vitrification time of the resins was obtained with TMDSC by following the changes on the complex modulus of heat capacity, and exhibited a strong dependence on the PPSU content in the semi-IPN systems. Finally, the mechanical properties of the studied systems were significantly improved with the PPSU content.

INTRODUCCIÓN

Comúnmente, las mezclas de polímeros diferentes se preparan para obtener materiales con nuevas propiedades, o para mejorar las de uno de los componentes. Relativamente pocas parejas de polímeros son termodinámicamente miscibles y, de éstas, un gran número son sólo parcialmente miscibles. La miscibilidad parcial se observa cuando la mezcla es transparente y homogénea, en un intervalo limitado de temperatura y composición. A otras temperaturas y composiciones, en la mezcla coexisten fases de dos diferentes concentraciones de los componentes poliméricos [1,2]. Si, como es común, los polímeros tienen diferentes índices de refracción, entonces los dominios de diferentes concentraciones dispersarían la luz y la muestra sería turbia.

En todas las soluciones muy diluidas los polímeros de altos pesos moleculares modifican las propiedades reológicas de los fluidos de bajo peso molecular. Sorprendentemente, para aquellos sistemas de bajo peso molecular, las mezclas de polímeros son generalmente muestras claras (de una fase) a bajas temperaturas, y turbias (muestras de dos fases) a altas temperaturas.

Es bien conocido que la morfología de un sistema polimérico heterogéneo está influenciada por las propiedades de los componentes de la mezcla, de las propiedades interfaciales y reológicas, de la composición de la mezcla y de las condiciones del mezclado. La evolución de la morfología durante el procesamiento de mezclas no miscibles está controlado por dos procesos opuestos: (i) La deformación y descomposición de las partículas, y (ii) la combinación de ellas [3,4].

Por otra parte, el uso de los materiales poliméricos en red está muy extendido y puede hallar muchas aplicaciones en la explotación de sistemas poliméricos. La diferencia característica entre un material en red y un polímero convencional es la estructura molecular. Esta estructura puede ser el resultado de la unión covalente de moléculas o de una asociación simple de moléculas, pero cualquiera que sea la que esté presente, las propiedades son fuertemente influenciadas por la formación de la red. Conforme la red se forma es fuertemente influenciada por el método y las condiciones de preparación. Así, se tiene que, en comparación con los polímeros lineales, las propiedades de la red polimérica final están mucho más influenciadas por las variables de preparación, y por la

forma como las cadenas poliméricas se conectan entre sí, que por las estructuras químicas de las cadenas poliméricas individuales. Un ejemplo de estos materiales poliméricos en red son los termofijos (TF), generalmente formados por un sistema epoxi/amina.

En las últimas décadas, se han desarrollado extensas investigaciones para tener un mejor entendimiento del comportamiento del curado de sistemas termofijos (TF) de una fase. Estas investigaciones fueron extendidas a TF multicomponentes, particularmente a redes poliméricas interpenetradas (IPN) y a redes poliméricas semi-interpenetradas (Semi-IPN). Estos materiales han atraído el interés de muchos investigadores debido a la posibilidad de combinar las propiedades de diferentes componentes [5-7].

Las resinas epoxídicas han sido ampliamente utilizadas en la industria electrónica debido a sus superiores propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas. También se usan mucho como matrices en compuestos reforzados con fibras de carbón y de vidrio, los cuales han encontrado una amplia aplicación en la industria, por satisfacer los requerimientos de altos módulos y buen rendimiento a altas temperaturas. Sin embargo, estas excelentes propiedades requieren de un alto nivel de entrecruzamiento, lo cual usualmente resulta en un material frágil. En la mayoría de los casos, el realzamiento de estas características no se logra solamente por el mejoramiento de la estructura de la resina epoxídica y se han investigado las modificaciones con elastómeros y termoplásticos [8-12].

Durante mucho tiempo se conoce el uso de hule en la modificación de resinas epoxídicas para mejorar la resistencia a la fractura. Generalmente, estos sistemas epoxídicos modificados con hule presentan una disminución significativa tanto en los módulos mecánicos como en la temperatura de transición vítrea, T_g , de la resina epoxídica curada [13,14].

Afortunadamente una nueva tecnología de endurecimiento puede aumentar la resistencia a la fractura sin sacrificar las propiedades mecánicas del sistema de resina termofijo. Esta nueva tecnología usa termoplásticos (TP) con altos módulos mecánicos y altas temperaturas de transición vítrea, T_g , para endurecer los polímeros termofijos, obteniéndose una mezcla TF/TP [15-21]. Esta es la técnica de formación de una red polimérica semi-interpenetrada (Semi-IPN) en la cual se mezclan dos polímeros, uno entrecruzado y el otro lineal, mediante el mutuo enredamiento de sus redes sin uniones químicas entre

ellos. La formación de una estructura Semi-IPN hace posible la mezcla homogénea de la matriz epoxídica y el TP, o la dispersión microscópica del TP en la matriz epoxídica cuando se combinan polímeros inmiscibles. Podemos esperar que la mezcla, por la estructura de Semi-IPN, tenga las propiedades combinadas de los dos polímeros debido a que el material corresponde a una combinación de la estructura a nivel molecular. El uso de mezclas de TF/TP se ha estudiado como un medio para endurecer una red polimérica, para mejorar el acabado superficial de partes moldeadas, para reducir la deformación térmica y para introducir estructuras tales como microporos [1,22].

Ya que el endurecimiento con TP no depende de la ductilidad de la matriz, los TP de alto rendimiento no deberían poner significativamente en riesgo las propiedades mecánicas deseables de los polímeros TF, y aún su inherente dureza debería proporcionar un mejoramiento en las propiedades de fractura. A menudo, debido a su alta T_g y alta viscosidad, estos TP son muy difíciles de procesar cuando se les quiere moldear y, por lo general, sufren degradaciones a temperaturas en las cuales su viscosidad permite su procesamiento. La adición de un solvente reactivo apropiado, como el precursor TF, reduce significativamente la temperatura de ablandamiento o de procesamiento del TP [23,24].

Generalmente, la mezcla inicial es homogénea y, debido a la temperatura y al tiempo de reacción, hay un incremento del peso molecular del TF precursor, lo que origina que la entropía de la mezcla disminuya y ocurra una separación de fases a una conversión dada. La fase rica en material termofijo se denomina fase α , y la otra es llamada fase β y es rica en material termoplástico. Este proceso generalmente continúa hasta que la fase rica en TP se enriquece lo suficiente para tornarse vítrea. El proceso total se detiene cuando el TF ha reaccionado completamente o cuando ambas fases han alcanzado el estado vítreo.

Las mezclas TF/TP, o materiales Semi-IPN, tienen dos aplicaciones principales: (i) Mejorar la dureza de las redes TF/TP de alto rendimiento, y (ii) Proporcionar nuevas vías de procesamiento, las cuales reducen la viscosidad inicial de los TP de altas temperaturas que, de otra manera, serían muy difíciles de procesar, tales como: óxido de polifenileno (PPO), poliéter imida (PEI), polisulfona (PSU), poliéster (PS), entre otros. La primera aplicación ocurre a bajo porcentaje en peso del TP (< 20 %). La segunda aplicación involucra concentraciones de TP generalmente más grandes que el 30 % en peso.

En este caso ocurre la inversión de fases, dando como resultado una fase continua, fase β , rica en TP, con partículas ocluidas en una fase α , rica en TF. En este punto, como un resultado tanto de la separación de fases como por el avance de la reacción epoxídico/amina, la viscosidad aumenta rápidamente [25-27].

Los procesos de separación de fases, los cuales pueden ser por descomposición espino-dal o por nucleación y crecimiento, son de considerable interés tanto en términos de aumentar el entendimiento fundamental y la corroboración de la teoría existente como en el de proveer rutas potenciales para nuevas microestructuras. Actualmente, es bien conocido que el proceso de separación de fases es una condición necesaria para el mejoramiento de la resistencia a la fractura en matrices termofijas modificadas con termoplásticos [1-12].

Mientras se hace el procesamiento de materiales Semi-IPN hay parámetros que necesitan ser controlados. Un parámetro muy importante es el tiempo al cual comienza la separación de fases, es decir, el punto en el cual la viscosidad comienza a aumentar bruscamente. Por otra parte, el seguimiento del avance de la reacción del precursor TF y la historia tiempo-temperatura, tanto del comienzo de la separación de fases como del avance de la reacción, son importantes en el entendimiento y control de la morfología final del material.

OBJETIVO

El objetivo fundamental de este trabajo es estudiar el efecto del contenido de un termoplástico modificador (polifenilsulfona, PPSU) y el uso de dos agentes de curado (diaminodifenil metano, DDM, y diaminodifenil sulfona, DDS) con diferentes estructura central, en los parámetros cinéticos y en las propiedades dinámico mecánicas, térmicas y mecánicas finales de una resina epoxídica basada en diglicidil éter de bisfenol-A, DGEBA.

El logro del objetivo planteado se sustentará en la realización de las metas:

- (i) Selección de los materiales constituyentes del Semi-IPN.
- (ii) Preparación de muestras IPN y Semi-IPN.
- (iii) Selección de las técnicas experimentales para el análisis de las muestras.
- (iv) Investigar la influencia de la variación del contenido de TP en el Semi-IPN, tanto en la cinética del curado como en las propiedades térmicas, mecánicas y dinámico mecánicas finales de los semi-IPN.
- (v) Estudiar la influencia de la temperatura de curado en la cinética de curado.
- (vi) Validar, modificar o refutar modelos teóricos, publicados recientemente, para analizar los procesos de curado de materiales Semi-IPN; esto con la finalidad de correlacionar la composición, la morfología y las propiedades de estos sistemas.

ANTECEDENTES

Recientemente se ha reportado el estudio de resinas epoxídicas modificadas con polímeros termoplásticos (TP) de altas temperaturas de transición vítrea (T_g), altos módulos y gran rendimiento, tales como el poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno éter u óxido) (PPE o PPO) [28,43], la polisulfona (PSU) [32,38-42,45-47], la poliétersulfona (PES) [32,38,40], y la poliéterimida (PEI) [33-37], entre otros.

El análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha sido ampliamente usado en el estudio *in situ* de la cinética de curado y de las propiedades termodinámicas de materiales Semi-IPN sometidos a investigación, bajo condiciones isotérmicas y dinámicas [28-47]. Mediante la técnica de DSC se determina la evolución temporal de la T_g durante el curado del material Semi-IPN, encontrándose que al comienzo del curado existe sólo una T_g , lo cual es indicativo de un sistema de una fase, mientras que a etapas posteriores del curado están presentes dos T_g , manifestándose el carácter de dos fases en el material [28-34,38-41]. Con esta técnica se determinó que la reacción se hace más lenta con la presencia del termoplástico modificador en el Semi-IPN, lo que se explica en términos del aumento en la viscosidad o por la disminución en la concentración de los grupos reactivos. Los procesos de separación de fases y el desarrollo de las transiciones vítreas, con el tiempo de curado en cada una de las fases, se han observado claramente en las mediciones hechas con TMDSC (Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada con Temperatura) [32-35,38]. También se ha observado el efecto que produce en el Semi-IPN tanto el aumento del contenido del TP como la disminución de la temperatura de curado, manifestándose en la generación de estructuras menos perfectas en el material.

Como otra alternativa para evaluar los ciclos de curado de los materiales Semi-IPN, muchos investigadores han usado la técnica de análisis dinámico-mecánico (DMA), y su versión modulada en la temperatura (DMTA) [28,29,37-41,46]. Así, se obtiene la T_g , los módulos complejos, la viscosidad y las relajaciones como una función de la temperatura y del tiempo para mezclas con diferentes composiciones. Las mediciones dinámico-mecánicas permiten corroborar el carácter de dos fases y el grado de miscibilidad presentes en la muestra estudiada. La técnica produce más información acerca de la

composición de cada una de las fases, si se le compara con la adquirida mediante las mediciones con DSC.

Por otra parte, la espectroscopía infrarroja, o IR, ha demostrado ser una herramienta valiosa en el estudio de la cinética de curado de resinas epoxídicas, aunque la técnica por sí misma convencional no es capaz de monitorear las reacciones de curado en tiempo real [48-55]. La variación en los grupos funcionales, presentes en los prepolímeros, ha sido estudiada mediante el análisis de los picos obtenidos con esta técnica durante las diferentes etapas del proceso de curado de las resinas epoxídicas; permitiendo, de esta manera, el seguimiento de la evolución de los grupos reactivos del sistema en estudio.

Generalmente, los datos del espectro IR se han usado para determinar la cinética de reacción, de acuerdo a la metodología documentada en la literatura, determinando así el grado de la reacción en cualquier etapa del curado.

Para el estudio del endurecimiento de materiales epoxídicos altamente entrecruzados con termoplásticos de altos módulos, sin comprometer las propiedades mecánicas deseables de los polímeros termofijos, se han usado ensayos mecánicos tales como: resistencia a la fractura, tensión, dureza y resistencia al impacto, entre otros [37,42]. De esta manera se ha estudiado la influencia del termoplástico modificador en las propiedades mecánicas de la resina epoxídica. En general, la adición del termoplástico lineal a la matriz epoxídica mejora las propiedades térmicas y mecánicas finales de éstas.

CAPÍTULO 1 RESINAS EPOXÍDICAS

1.1 Redes poliméricas interpenetradas.

Las redes poliméricas interpenetradas (IPN) son un tipo de polimezclas únicas en su género, sintetizadas mediante el hinchamiento de un polímero entrecruzado (I) con un segundo monómero (II), juntos con agentes activadores y entrecruzantes y mediante la polimerización *in situ* del monómero (II). Se adoptó el término IPN ya que, en el caso límite de alta compatibilidad entre los polímeros entrecruzados I y II, ambas redes pueden visualizarse como si fueran interpenetradas y continuas por todas partes de la muestra macroscópica. Una interesante analogía de un IPN es dada por Gamow [7]: *Dos gusanos comen en túneles independientes en una manzana. Cada gusano puede cruzar su propio camino pero no el de su vecino. Si los túneles así formados son considerados cadenas poliméricas, entonces uno tiene un IPN.*

Como ocurre con otro tipo de polimezclas, si los componentes I y II consisten de polímeros químicamente distintos, generalmente resulta incompatibilidad y algún grado de separación de fases. Aún bajo estas condiciones, los dos componentes permanecen mezclados, estando las dimensiones del dominio de fase en el orden de los cientos de Angstrom. Si a la temperatura de uso, un polímero es elastomérico y, el otro, un plástico, la combinación tiende a comportarse sinérgicamente, y resultaría un hule reforzado o un plástico resistente al impacto, dependiendo de cuál fase predomine. Entre los otros tipos de mezclas que se podrían discutir, el tipo de copolímeros de injerto son los que más estrechamente se relacionan a los IPN.

1.2 Redes poliméricas semi-interpenetradas.

Una subclase importante de los IPN son las redes poliméricas semi-interpenetradas (Semi-IPN). Estas se pueden definir como un copolímero de injerto en el cual uno de los polímeros está entrecruzado y el otro esencialmente es lineal. Pueden distinguirse dos Semi-IPN (uno el inverso del otro):

- (1) Semi-IPN de primera clase, con el polímero I (primer polímero sintetizado) en forma de red y el polímero II (segundo polímero sintetizado) lineal, y
- (2) Semi-IPN de segunda clase, con el polímero I lineal y el polímero II entrecruzado.

Muchos sistemas relacionados contienen uno o ambos polímeros en forma de red. De acuerdo con la definición dada arriba, un copolímero de injerto puede considerarse como una forma límite con ninguno de los polímeros entrecruzados. Así, en los copolímeros de injerto, la cadena principal es generalmente el polímero I y las cadenas laterales comprenden el polímero II.

Existen diversos tipos de arquitecturas de IPN (Fig. 1). Estos sistemas difieren entre sí principalmente debido al número y tipo de entrecruzamientos que existen en el sistema. Un Semi-IPN no covalente es aquél en el cual solamente uno de los sistemas poliméricos está entrecruzado. Un completo IPN no covalente es aquél en el cual los dos polímeros, por separado, están entrecruzados independientemente. Un Semi-IPN covalente contiene dos sistemas poliméricos separados que están entrecruzados para formar una red polimérica simple.

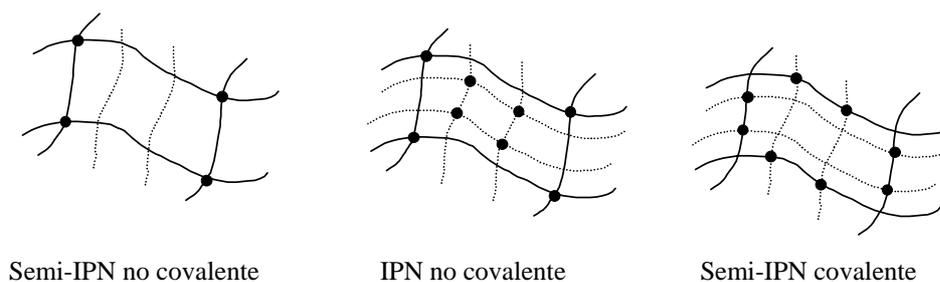


Fig. 1. Redes poliméricas interpenetradas (IPN).

Este Semi-IPN covalente es similar a un IPN no covalente debido a que uno de los sistemas poliméricos puede estar entrecruzado sin formar red con el segundo sistema lineal; sin embargo, los dos sistemas tienden a estar interconectados. Estos Semi-IPN covalentes son desarrollados usando compuestos orgánicos e inorgánicos.

El problema con los sistemas no covalentes, y a veces también con los sistemas covalentes, es la carencia de una interface efectiva. Este problema podría ser el resultado de diversos factores incluyendo fenómenos de energía superficial y falta de interacciones moleculares entre las fases.

1.3 Polímeros termoplásticos y polímeros termofijos.

La mayoría de los polímeros son moldeados en las formas deseadas después de haber sido suavizados o fundidos por calentamiento. Algunos, como los muy conocidos polietileno y poliestireno, pueden ser fundidos y remodelados una y otra vez; estos son los llamados polímeros *termoplásticos* (TP). Los polímeros *termofijos* (TF) son materiales poliméricos en forma de red tridimensional, generalmente formados por un sistema epoxídico-amina. Estos materiales se carbonizan o se queman cuando son recalentados antes de llegar a la temperatura en que pudieran moldearse. Ejemplos de ellos son la baquelita y el hule vulcanizado.

La diferencia estructural entre los polímeros TF y los TP es que los primeros tienen conexiones entre las cadenas y los segundos no. Cuando un TP es calentado, las cadenas tienen libertad de moverse, haciendo a la muestra menos rígida y, eventualmente, fundida. Esto no puede suceder con un TF, ya que las cadenas están unidas unas con otras por el entrecruzamiento (Fig. 2). Eventualmente, la energía térmica puede romper los enlaces conduciendo a la descomposición del polímero, resultando en una drástica disminución en el valor de las propiedades del material.

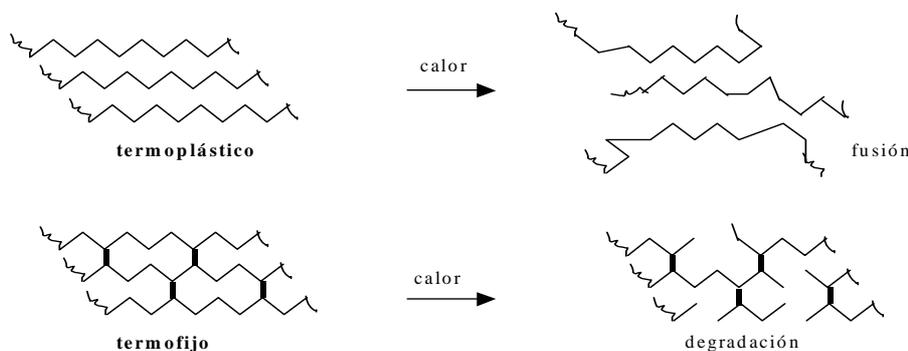


Fig. 2. Diferencias estructurales entre polímeros termofijos y termoplásticos.

La síntesis de los polímeros TF requiere de un proceso de polimerización en dos etapas: La primera etapa es realizada por el proveedor del material, lo cual resulta en un polímero de cadena lineal con porciones parcialmente reactivadas; la segunda es realizada por el procesador del moldeado, quien deberá controlar cuidadosamente el entrecruzamiento final. Cadenas cortas con mucho entrecruzamiento forman termofijos rígidos,

mientras que cadenas más largas con poco entrecruzamiento forman termofijos más flexibles. En todos los TF la polimerización es permanente e irreversible.

1.4 Resinas epoxídicas y mecanismos de curado.

Las resinas epoxídicas son compuestos, o mezclas de compuestos, que se caracterizan por la presencia de uno o más grupos epoxídicos u oxiranos (Fig. 3):

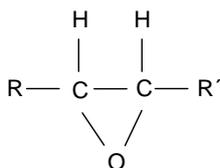


Fig. 3. Grupo epoxídico.

Las resinas comerciales más significativas son obtenidas mediante la glicidación de bisfenol A con epiclorohidrina, que es la formulación típica de una resina epoxídica tipo bisfenol – A. Se dispone de un amplio espectro de productos que pueden estar basados en estas resinas típicas. Generalmente las resinas comerciales son mezclas de oligómeros con valores promedio de n que varían esencialmente entre 0 y aproximadamente 25.

Las resinas epoxídicas son reactivos intermedios que, antes de que puedan ser productos de utilidad, deben de ser curados o entrecruzados mediante polimerización en una red infusible tridimensional con el uso de correactantes (agentes de curado). El entrecruzamiento de la resina puede ocurrir a través de los grupos epoxídicos o a través de los grupos hidroxilos, y procede básicamente sólo mediante dos tipos de mecanismos de curado: la asociación directa de las moléculas de la resina mediante una homopolimerización catalítica o la asociación a través de un reactivo intermedio.

La mayoría de las reacciones usadas para curar resinas epoxídicas ocurre con el anillo oxiránico (Fig. 4):

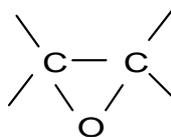


Fig. 4. Anillo oxiránico.

La capacidad de este anillo para reaccionar mediante un número de vías y con una variedad de reactantes les confiere a estas resinas su gran versatilidad. La química de la mayoría de los agentes de curado usados corrientemente con resinas epoxídicas está basada en las reacciones de poliadición que resultan en la asociación así como en el entrecruzamiento.

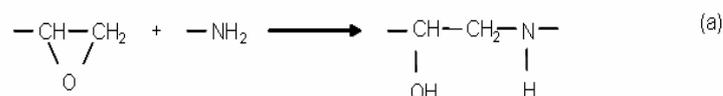
Comúnmente, las resinas epoxídicas y los agentes de curado contienen más de un sitio de reacción por molécula, y el proceso de curado, para formar una red tridimensional, resulta de múltiples reacciones entre las moléculas epoxídicas y el agente de curado. Las reacciones específicas de los diversos reactantes con los grupos epoxídicos han sido, en muchos casos, estudiados en considerable detalle y además han sido extensivamente revisados.

Todos los agentes de curado con aminas funcionales, por ejemplo, poliaminas alifáticas y sus derivados, aminas alifáticas modificadas y las aminas aromáticas, reaccionan con el anillo epoxídico mediante una reacción de adición sin la formación de subproductos. La reacción inicial entre las especies epoxi/amina ocurre primero por la adición de las aminas primarias a los grupos epoxídicos para producir aminas secundarias. Esta reacción produce un polímero de un alto peso molecular y altamente ramificado que contiene poco o nada de entrecruzamiento. Cuando las aminas primarias están agotadas, ocurre la adición de las aminas secundarias a los grupos epoxídicos, y esto es responsable de una dramática elevación de las propiedades mecánicas. Aunque estas dos reacciones dominan el proceso de curado del sistema epoxi/amina, también puede ocurrir la eterificación, a menudo por vía de ciclización interna.

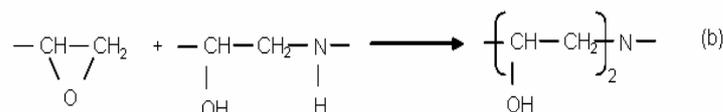
Es bien conocido que el mecanismo de curado del sistema epoxi/amina, no modificado, es de naturaleza autocatalítico; es decir, los grupos hidroxilos producidos durante el curado, así como aquellos inicialmente presentes, catalizan ellos mismos la reacción de curado, particularmente a bajas conversiones antes de la vitrificación. La ocurrencia de la reacción de eterificación depende de la temperatura y de la basicidad de la diamina.

Muchos autores han sugerido que las reacciones de adición de aminas se desarrollan en tres pasos, como se muestra en la Fig. 5. Generalmente, la reactividad de las aminas primarias y secundarias es diferente.

1.- *Reacción epoxi – amina primaria* (reacción del hidrógeno de la amina primaria con un grupo epoxídico) (fig. 5a):



2.- *Reacción epoxi – amina secundaria* (reacción del hidrógeno de la amina secundaria con otro grupo epoxídico) (fig. 5b):



3.- *Reacción epoxi – alcohol* (fig. 5c):

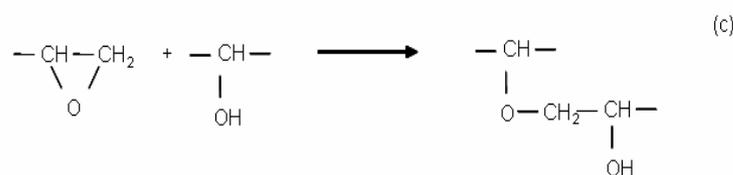


Fig. 5. Reacciones fundamentales en el curado de un sistema epoxi-amina.

Es bien conocido, desde hace algún tiempo, que los hidroxilos juegan un papel importante en la reacción epoxi/ amina. Los grupos hidroxilos contenidos en ciertas formulaciones, o producidos durante las reacciones de poliadición, como en el caso de los sistemas aquí estudiados, conducen a una reacción de eterificación con los grupos epoxídicos todavía presentes en el sistema reactivo (Fig. 5c). Es más, estos grupos hidroxilos pueden catalizar las reacciones mostradas en las Figs. 5a y 5b como resultado de la formación de un complejo ternario intermedio con los reactantes, tal como fue propuesto por Smith [56] o por Mika y Tanaka [57], dándole un carácter autocatalítico (autocatálisis) desde el comienzo de la polimerización como se describe en la Fig. 6.

La reactividad de un sistema particular epoxi/amina depende de la influencia de los factores estéricos y electrónicos asociados con cada uno de los reactantes. Por ejemplo, Shechter *et al.* [58] estudiaron las reacciones de dietilamina con fenilglicidil éter en soluciones concentradas. Ellos mostraron que la acetona y el benceno disminuyen la rapidez de reacción en una manera consistente con la disolución de los reactantes, pero que los solventes tales como 2-propanol, agua y nitrometano aceleraron la reacción (Fig. 7).

Estos autores hallaron también que la adición de 1 mol de fenol a esta reacción la aceleró en una magnitud aún más grande que con la adición de 2-propanol o agua.

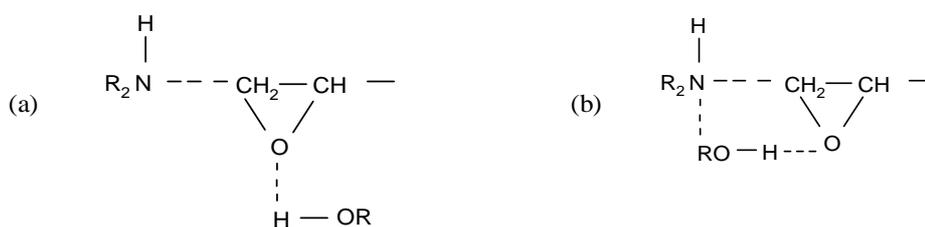


Fig. 6. Complejo ternario intermedio de los grupos hidroxilos con los reactantes en sistemas epoxídicos de acuerdo a Smith (a) y a Mika y Tanaka (b).

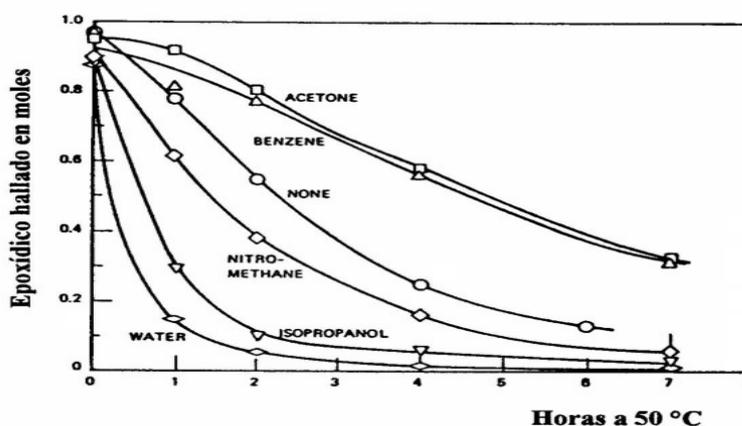


Fig. 7. Influencia del medio en la reacción de amina – glicidil éter.

La aceleración “modesta” de la reacción amina – epoxídico con nitrometano se atribuyó a la influencia de la alta constante dieléctrica del solvente. Muchos autores han sugerido que el fuerte efecto acelerante de los compuestos hidroxilados, sobre esta reacción, resulta de la formación de un complejo ternario intermedio de los reactantes con el material que contiene hidroxilo.

1.5 Composiciones del curado de resinas epoxídicas.

Las propiedades finales que pueden obtenerse en un sistema de resina epoxídica dependen de la naturaleza de la resina epoxídica y del agente de curado, así como del grado de entrecruzamiento que se obtiene durante el curado. El grado de entrecruzamiento es una función de la estequiometría de la resina epoxídica y del agente de curado, así como del grado de reacción logrado durante el curado. En realidad, para obtener un “curado”, la

reacción del agente entrecruzante con la resina epoxídica debe resultar en una red tridimensional. Una red tridimensional se forma cuando un componente tiene una funcionalidad mayor que dos y el otro componente tiene una funcionalidad mayor o igual que dos.

La importancia de la estequiometría en la formación de la red se puede ilustrar con un epoxídico difuncional y un agente de curado tetrafuncional, los cuales son representados esquemáticamente en la Fig. 8. Como se puede ver, se obtiene un espectro de productos cuando se tiene un exceso de epoxídico o un exceso de agente de curado, tal como una amina tetrafuncional. En un exceso de grupos epoxídicos sobre los sitios reactivos del agente de curado, el producto predominante es un aducto epoxi – amina. Conforme la estequiometría se aproxima a un equivalente epoxídico por equivalente de sitios reactivos de la amina, el peso molecular se aproxima a infinito y se obtiene una red polimérica tridimensional. A medida que se aumenta la razón del agente de curado respecto a los epoxídicos, el producto se aproxima a un polímero lineal (termoplástico) y, finalmente, con un exceso del agente de curado se obtiene un aducto epoxi/amina.

A nivel molecular, el curado de un sistema de una resina epoxídica involucra la reacción de los grupos epoxídicos (o grupos hidroxilos, en algunos casos) de las moléculas de la resina con un agente de curado para formar moléculas que aumentan de tamaño hasta construir una red infinita de moléculas entrecruzadas de resina y agente de curado. Conforme avanza el grado de reacción, las propiedades físicas de la resina en curación cambian con el tiempo desde un fluido a un sólido. Más específicamente, a medida que el curado avanza, la viscosidad del sistema reactante aumenta hasta que ocurre la gelación, donde la masa se convierte en un hule insoluble.

Eventualmente, las reacciones químicas posteriores convierten el gel huloso en un sólido vítreo. La gelación corresponde a la incipiente formación de una red infinita de moléculas poliméricas entrecruzadas, y la vitrificación involucra una transformación desde un estado líquido o huloso a un estado vítreo, como un resultado de un aumento en el peso molecular (Fig. 9). La vitrificación puede inhibir una reacción posterior.

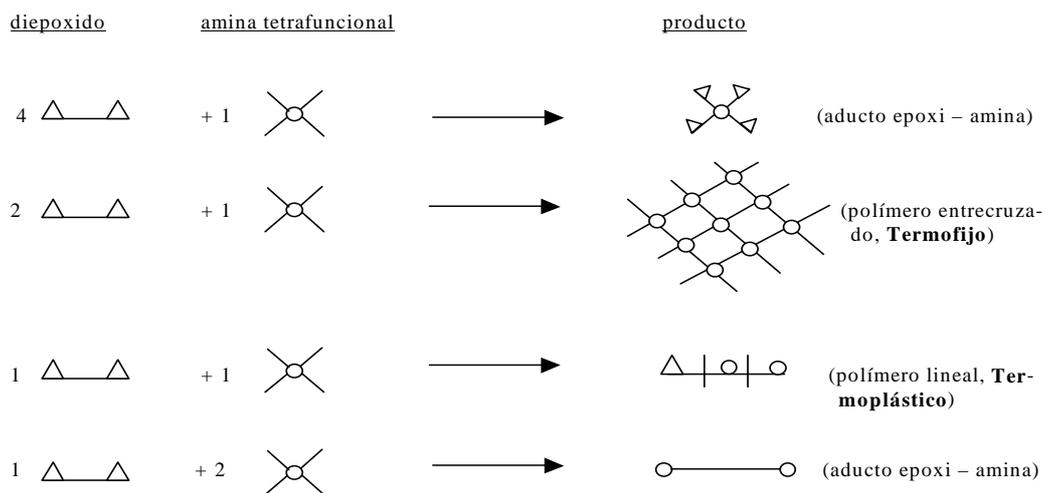


Fig. 8. Representación esquemática de la formación de una red.

En un intento por entender los fenómenos de curado, Gillman [59] desarrolló el concepto de un diagrama de estado. Tal diagrama Transformación – Tiempo – Temperatura (TTT) es dado en la Fig. 10. Éste es un gráfico de los tiempos requeridos para alcanzar la gelación y la vitrificación durante curados isotérmicos, como una función de la temperatura de curado, y en éste se especifican los cuatro estados distintos del material (líquido, hule gelado, vítreo no gelado y vítreo gelado) que se encuentran durante el proceso de curado.

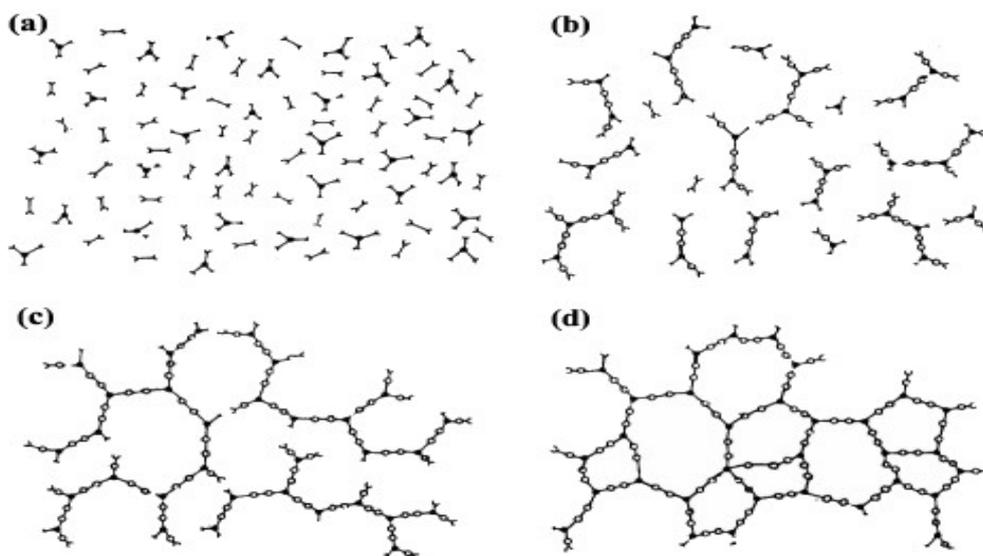


Fig. 9. El curado de un termofijo se desarrolla en tres etapas. Comienza con los monómeros en la etapa A (a); avanza vía crecimiento lineal y ramificación (etapa B), con el material por debajo del punto de gel (b); continúa con la formación d una red gelada pero entrecruzada incompletamente (c) y finaliza en la etapa C con el material completamente curado.

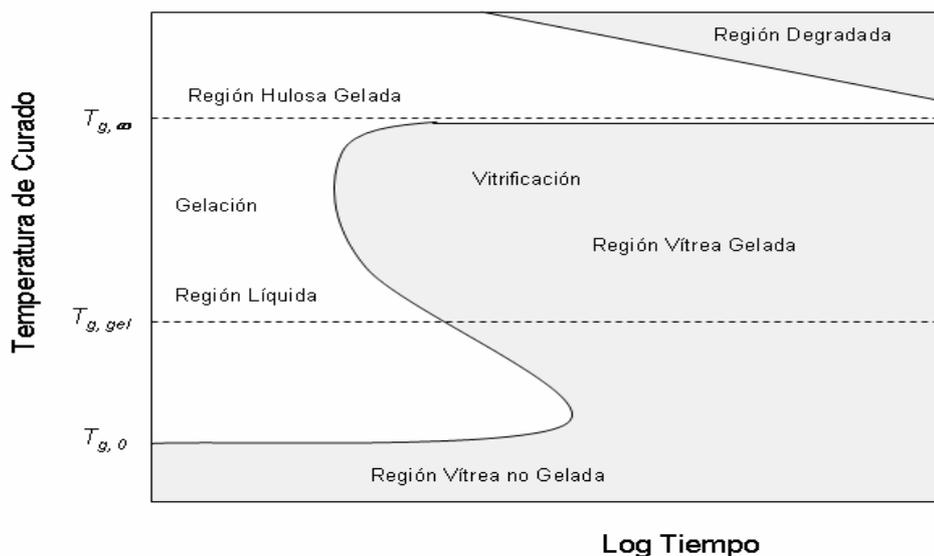


Fig. 10. Diagrama de curado generalizado TTT.

También se muestran en el diagrama las tres temperaturas críticas: *i*) $T_{g,\infty}$, la temperatura de transición vítrea máxima del sistema completamente curado; *ii*) $T_{g,gel}$, la temperatura isotérmica a la cual ocurren simultáneamente la gelación y la vitrificación; y *iii*) $T_{g,0}$, la temperatura de transición vítrea de los reactantes recién mezclados. Así, durante un curado isotérmico a una temperatura entre $T_{g,gel}$ y $T_{g,\infty}$, la resina primero se cura y después se vitrifica. Una vez que ocurre la vitrificación, generalmente se “congelan” las reacciones de curado, lo cual significa que la temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina igualará a la temperatura de curado (tal material no estará completamente curado). Sin embargo, la resina no se vitrificará en un curado isotérmico si la temperatura de curado está por encima de $T_{g,\infty}$, la T_g de la resina completamente curada. Por encima de $T_{g,\infty}$, el curado puede proseguir hasta finalizar y se obtiene la máxima T_g del sistema.

1.6 Aplicaciones de las resinas epoxídicas.

Las resinas epoxídicas tienen un amplio abanico de aplicaciones, principalmente debido a la selección apropiada de la resina, de los modificadores y del agente de curado o entrecruzante, lo que permite que las propiedades de la resina epoxídica curada sean confectionadas para alcanzar características específicas de rendimiento. Esta versatilidad ha sido el mayor factor en la sostenida rapidez de crecimiento en la producción de las resinas epoxídicas a través de los años. Además de esta versatilidad característica, las resinas epoxídicas apropiadamente curadas tienen otros atributos:

- 1.- Excelente resistencia química, particularmente a medios alcalinos.
- 2.- Excepcional adhesión a una variedad de sustratos.
- 3.- Muy alta resistencia tensil, a la compresión y la flexión.
- 4.- Poco encogimiento en el curado.
- 5.- Excelentes propiedades de aislamiento eléctrico y su conservación cuando están expuestas a ambientes agresivos.
- 6.- Remarcada resistencia a la corrosión.
- 7.- Un alto grado de resistencia al desgaste físico.
- 8.- Capacidad de curarse en un amplio intervalo de temperaturas.
9. Resistencia superior a la fatiga.

A pesar de que las resinas epoxídicas son un poco más caras que muchos materiales resinosos usados en recubrimientos, éstas han hallado aceptación comercial en una amplia variedad de recubrimientos de alto rendimiento en la decoración y protección de superficies. Las resinas epoxídicas para recubrimientos han sido establecidas como materiales de primera calidad, debido a su excelente resistencia química y a la corrosión, y a su excepcional adhesión en comparación con otros materiales.

Los recubrimientos epoxídicos obtienen sus excelentes propiedades de las reacciones con los agentes de curado. Los agentes de curado reaccionan con la funcionalidad de los epoxídicos e hidroxilos de las resinas epoxídicas, resultando en películas altamente resistentes a los agentes químicos y a los solventes debido a que todos los enlaces son relativamente estables: carbono-carbono, oxígeno-carbono (éter) y uniones nitrógeno-carbono (amina). Las aplicaciones de tipo estructural de las resinas epoxídicas están mucho más fragmentadas y más difíciles de simplificar que las referentes al área de recubrimientos. Existen, básicamente, cuatro grandes usos estructurales para los sistemas de resinas epoxídicas: 1) uniones y adhesivos; 2) “casting”, polvos para moldeados e instrumentación; 3) fondos, pavimentos y agregados; y 4) plásticos reforzados o compuestos (laminados eléctricos y filamentos).

CAPÍTULO 2 TERMODINAMICA DE POLIMERIZACIÓN

2.1 Mezclas poliméricas.

Una manera de endurecer polímeros termofijos es mediante la incorporación de un termoplástico. Se pueden obtener efectos realzados mediante la adaptación de la morfología a través del control de la separación de fases. Antes de que pueda examinarse la naturaleza detallada de esta ruta, es necesario entender las condiciones en las cuales los polímeros son capaces de mezclarse y cómo se puede controlar la separación de fases.

Con la finalidad de entender si dos polímeros pueden hacer una mezcla satisfactoria, primero es necesario entender la forma como los polímeros se solvatan y entonces extender la teoría para el caso de un solvente sólido, es decir una mezcla de dos polímeros.

La termodinámica determina si un polímero se disolverá en un solvente dado, pero no puede dar información acerca de la rapidez con que lo haga. Sin embargo, con base en la termodinámica se puede discriminar entre separación de fases espontánea y activada, lo que es el punto de partida para el entendimiento de la morfología de una mezcla con separación de fases.

2.2 Termodinámica de soluciones poliméricas.

La solubilidad polimérica puede variar desde insolubilidad total hasta hinchamiento por solvatación total. El comportamiento de los sistemas poliméricos puede ser entendido en términos de la termodinámica. El estado de equilibrio, en un sistema dado, está determinado tanto por la energía como por el orden, los cuales están incluidos en la relación fundamental que gobierna el cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG_{mix} , que ocurre en el mezclado:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

donde T es la temperatura absoluta, ΔH_{mix} y ΔS_{mix} son los cambios en la entalpía y la entropía, respectivamente. Para que el mezclado sea favorable, a presión constante, ΔG_{mix} debe ser negativo. El cambio de entalpía está dado por:

$$\Delta H_{mix} = \Delta E_{mix} + \Delta(PV) \quad (2)$$

donde ΔE_{mix} representa el cambio en la energía interna, P y V son la presión y el volumen, respectivamente.

Suponiendo un proceso a presión constante y volúmenes aditivos (suposiciones razonables para la mayoría de los métodos de caracterización y aplicaciones reales), esto se reduce a:

$$\Delta H_{mix} = \Delta E_{mix} \quad (3)$$

El cambio en la energía libre de Helmholtz, $\Delta F(T, V)$, está dado por:

$$\Delta F_{mix} = \Delta E_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (4)$$

y si $\Delta H_{mix} = \Delta E_{mix}$, entonces ΔG_{mix} puede identificarse con la energía libre de Helmholtz, ΔF_{mix} , la cual debe ser negativa para que el mezclado sea favorable a volumen constante, esta es la condición comúnmente menos encontrada.

2.3 Compatibilidad polímero – polímero.

La teoría de la solubilidad de polímeros puede ser extendida al caso de miscibilidad polimérica. Habiendo escogido dos polímeros cuyas propiedades individuales se puedan teóricamente combinar para proveer las características finales de uso deseadas, el requerimiento primario es la capacidad de los polímeros para formar una mezcla.

La aparición de la miscibilidad depende mucho de la técnica usada, por ejemplo, la dispersión de neutrones, la cual puede investigar dimensiones del orden de decenas de nanómetros, puede detectar una estructura de dominios mientras que la técnica simple de

dispersión de luz, con resoluciones del orden de micrones, puede ver una estructura uniforme.

Esencialmente, el requerimiento es que los polímeros tengan la miscibilidad requerida en cada etapa de su procesamiento para exhibir las propiedades finales deseadas para su uso. La compatibilidad para aplicaciones comerciales también requiere que la miscibilidad y que las propiedades deseadas no sean dependientes del tiempo. La mayoría de las mezclas poliméricas son débiles y usualmente surgen fallas mecánicas de la pobre interacción de frontera entre la fase dispersada y la matriz. Así, en el caso de mezclas no miscibles con una meso-estructura deseada, se necesita prestar una especial atención para aumentar la resistencia de la interface.

Si dos polímeros son miscibles entonces están gobernados por la termodinámica del mezclado. Como ya se ha dicho, una condición necesaria para el mezclado es que ΔG_{mix} , el cambio en la energía libre de Gibbs, sea negativo. Este cambio está dado por la ec.(1), donde el cambio en la entropía configuracional, ΔS_{mix} , es bastante pequeño y es una medida del número de maneras de acomodar dos especies poliméricas.

Debido a la naturaleza macromolecular de la mezcla, la entropía configuracional es mucho más pequeña que la que sería para el caso, digamos, de una mezcla de los monómeros correspondientes. Ya que ΔS_{mix} es pequeño y ΔG_{mix} debe ser negativa, el requerimiento para ΔH_{mix} es que sea cero o negativa o, como mínimo, numéricamente más pequeña que $T\Delta S_{mix}$.

Tal como en el caso de líquidos de bajos pesos moleculares, se puede demostrar que $\Delta H_{mix} \propto (\delta_A - \delta_B)^2$, donde δ_A y δ_B son los parámetros de solubilidad de los dos componentes poliméricos A y B ; por lo tanto, el mezclado favorable sólo puede ocurrir cuando $\delta_A \cong \delta_B$. Así, una comparación de los parámetros de solubilidad puede suministrar una indicación de si los dos polímeros pueden ser miscibles. Sin embargo, hay excepciones para la ley del parámetro de solubilidad debido a interacciones específicas, tales como los enlaces de hidrógeno, los cuales dan lugar a una ΔH_{mix} negativa y, por ende, a una mezcla miscible.

La ecuación de Flory – Huggins para el cambio en la energía libre por sitio para la mezcla polimérica está dada por:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{kT} = \chi\phi_A\phi_B + \left(\frac{\phi_A}{N_A}\right)\ln\phi_A + \left(\frac{\phi_B}{N_B}\right)\ln\phi_B \quad (5)$$

donde $\phi_{A,B}$ son las respectivas fracciones de volumen y χ es el parámetro de interacción; N_A y N_B son los grados de polimerización de A y B , respectivamente.

Para valores de χ tales que el gráfico en la Fig. 11 tenga una parte convexa, la mezcla puede disminuir su energía libre total mediante la separación en dos fases con diferentes composiciones ϕ'_A y ϕ'_B . El lugar geométrico de tales puntos, en un diagrama temperatura (ó χ) – composición como el mostrado en la Fig. 11, es conocido como la curva de punto de nube, ya que la mezcla, al ser llevada a la región de dos fases desde la región miscible, se torna turbia. En las composiciones entre los dos intervalos de ϕ'_A a ϕ'_S y de ϕ''_A a ϕ''_S (ϕ_S representa la composición en los puntos de inflexión de ΔG) la mezcla debe superar una barrera de potencial antes de que baje su energía libre por la separación de fases (se dice que estos intervalos de composición son metaestables).

Las mezclas enfriadas desde el estado metaestable se separan en fases a través de un proceso de nucleación y crecimiento, donde pequeñas regiones de polímero se encuentran espontáneamente y crecen por unión. La nucleación es el proceso de generar dentro de una fase madre metaestable los fragmentos iniciales de una nueva fase más estable.

Este fragmento inicial es llamado *núcleo* y su formación requiere un incremento en la energía libre. La nucleación es un proceso activado el cual forma embriones intermedios inestables; la tasa de determinación crítica embrionaria se llama núcleo. Un núcleo es diferente de un número igual de moléculas vecinas cercanas ya que posee un exceso de energía superficial lo cual produce el agregado como una nueva fase. Este exceso de energía es, según Gibbs, el trabajo para formar un “fluido de diferente fase dentro de cualquier fluido homogéneo”. Existen dos contribuciones a este trabajo: el trabajo gastado en formar la superficie y el trabajo ganado en formar la masa interior.

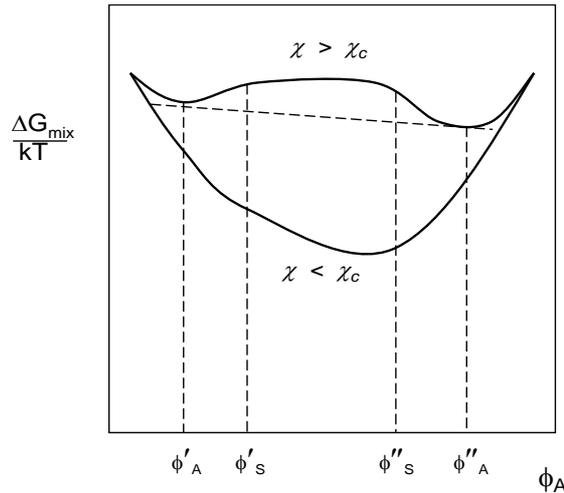


Fig. 11. Gráfico de energía libre para dos diferentes χ .

Una vez que estos núcleos se forman, el sistema se descompone con una disminución en la energía libre y los núcleos crecen. Este proceso de crecimiento así como la estructura de fases correspondientes pueden representarse mediante la Fig. 12. En el mismo periodo de tiempo, otros núcleos crecen dentro de la misma fase madre y resulta un sistema de dos fases. Los tamaños finales de las “gotitas” y las distancias entre ellas dependen de la escala de tiempo del experimento y de la rapidez de difusión.

Normalmente, la rapidez de difusión disminuye con la disminución de la temperatura mientras que la rapidez de formación de los núcleos aumenta; el resultado final es una máxima rapidez de crecimiento a varios grados por debajo de la binodal. Suponiendo, por lo tanto, que la rapidez de difusión es finita, la gotita aumenta en tamaño inicialmente por crecimiento y después por unión entre ellas, hasta que se forman en el material dos grandes fases.

Las composiciones entre ϕ'_S y ϕ''_S son completamente inestables en el estado mezclado, no existen barreras de potencial y el enfriamiento en esta región conduce a una descomposición espinodal. La descomposición espinodal es un proceso cinético de generar dentro de una fase madre inestable un crecimiento espontáneo y continuo de otra fase. El crecimiento se genera, no de núcleos, sino de pequeñas fluctuaciones en la amplitud de la composición, lo cual estadísticamente promueve el crecimiento rápido y continuo de la modulación senoidal en la composición con una cierta longitud de onda máxima. Así, el sistema descompuesto está caracterizado en algún punto por un alto nivel de interco-

nectividad de fases tanto en la fase mayor como en la menor – una estructura que puede poseer algunas características mecánicas y de permeabilidad poco comunes.

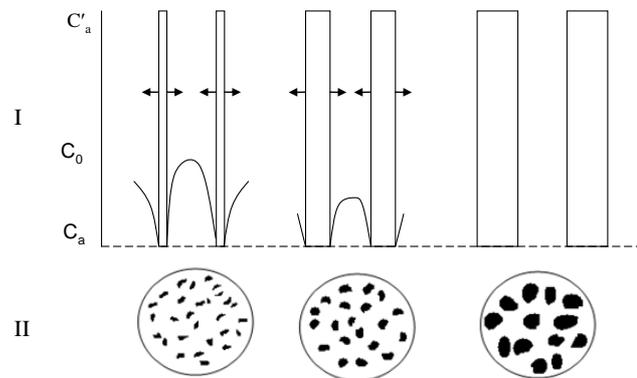


Fig. 12. Ilustración esquemática de una separación de fases por el mecanismo de nucleación y crecimiento: (I) evolución unidimensional de perfiles de concentración; (II) ilustración bidimensional de la estructura de fase resultante.

La ausencia de interconectividad en un sistema que se separa en fases no implica necesariamente que el mecanismo de descomposición sea por nucleación y crecimiento; originalmente una estructura entretejida puede madurar a una estructura algo dispersada.

Además, la presencia de fases interconectadas podría ser el resultado de cizallamiento durante el mecanismo de descomposición por nucleación y crecimiento. Por esta razón, la demostración más aceptada de un mecanismo de descomposición espinodal es la cinética espinodal, es decir, una observación del crecimiento continuo de una pequeña modulación en la amplitud de la composición. Este proceso de crecimiento y la estructura de fase correspondiente se muestran esquemáticamente en la Fig. 13.

El control de estos dos mecanismos es importante, ya que cada uno de los procesos, como se mencionó anteriormente, tiende a producir su propia distintiva morfología de las regiones con fases separadas. La nucleación y crecimiento produce dominios esféricos de la fase minoritaria mientras que la descomposición espinodal conduce a una estructura de “cinta” co-continua la que puede inducir propiedades mecánicas deseables.

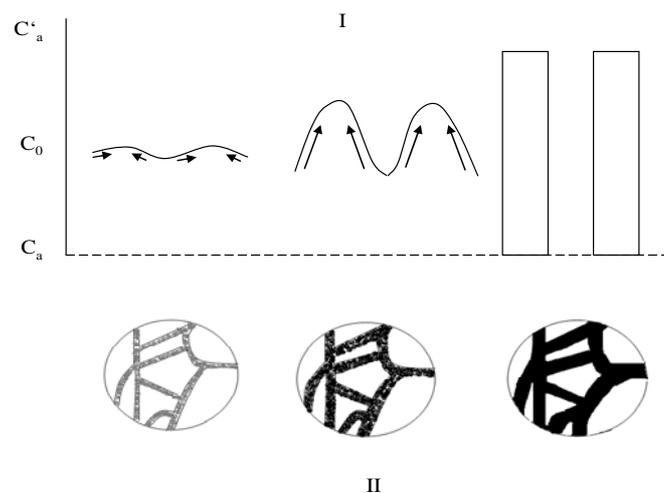


Fig. 13. Ilustración esquemática de la separación de fases por el mecanismo espinodal: (I) evaluación unidimensional de los perfiles de concentración; (II) ilustración bidimensional de la estructura de fase resultante.

2.4 Separación de fases inducida por polimerización.

Tradicionalmente, la separación de fases se ha estudiado mediante cambios en la temperatura en mezclas que pueden cambiar desde la región miscible a la no miscible del diagrama de fases. Una técnica alternativa, la cual está siendo cada vez más aplicada, es la de mezclar los componentes monoméricos juntos y permitir la polimerización *in situ*. El aumento en el peso molecular asociado a esto es, a menudo, suficiente para inducir la separación de fases sin la necesidad de cambios en la temperatura. Si uno, o ambos componentes son además entrecruzados, entonces la morfología del mezclado se congela debido a la formación del gel y de la red.

Después de que alguna separación de fases ha ocurrido (vía descomposición espinodal o por nucleación y crecimiento), tal como la aparición de regiones ricas en microestructuras *A* y *B*, es necesario considerar los efectos de la polimerización y del entrecruzamiento, por ejemplo, en mezclas de termofijos con termoplásticos.

Es posible que las regiones primarias se hagan inestables y resulte una separación de fases secundaria, donde islas ricas en *A* comiencen a crecer en las regiones ricas en *B* y viceversa (Fig. 14). La razón de esto es que las estructuras primarias separadas en fases son inicialmente estables, de otra manera no podrían aparecer en primer término; sin

embargo, la polimerización continua (el entrecruzamiento) cambia la composición (es decir, la distribución del peso molecular y, en particular, el peso molecular promedio aumenta) de las regiones primarias.

Debido a que la temperatura es a menudo constante, la composición y los pesos moleculares promedio son los factores que determinan si la mezcla será miscible o unmiscible. De allí que, si el peso molecular de cualquiera de los dos componentes cambia en una partícula primaria, por una posterior polimerización, la estructura primaria ya no es estable y ocurre una separación de fases secundaria. Este efecto es particularmente útil cuando se endurece hule con termoplástico; inclusiones más largas, ricas en hule, pueden crecer sin necesitar un aumento de la fracción del volumen total del hule en la mezcla inicial.

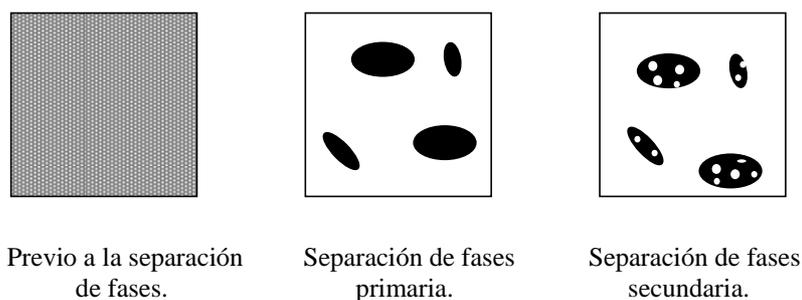


Fig. 14. Separación de fases secundaria.

CAPÍTULO 3 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CURADO

3.1 Mecanismo de Reacción.

La cinética del curado de sistemas epoxídicos, cuando no existe separación de fases durante la reacción, ha sido motivo de controversia en las discusiones publicadas en la literatura. Algunos de los problemas bajo discusión son: (i) la duda de cómo distinguir entre un régimen de reacción controlado por la masa (termomecánico) y un régimen de reacción controlado por difusión, (ii) el mecanismo de reacción en termofijos epoxídicos y, (iii) la relación entre la rapidez de reacción, los impedimentos estéricos y las relajaciones moleculares (medidas mediante espectroscopía de relajación).

La situación se complica aún más cuando, además del termofijo, se tiene un componente polimérico lineal en el sistema, ya que se requiere un parámetro adicional por la sistemática variación de la cinética de la reacción. Debido a su T_g más alta, el componente termoplástico conduce a un incremento en la viscosidad de la muestra que está reaccionando, lo cual, además, ocasiona una disminución de la concentración de los sitios reactivos en el material.

Por otra parte, la cinética asociada a un proceso químico no queda perfectamente caracterizada hasta que no se conoce lo que se denomina el triplete cinético: la energía de activación, el factor pre-exponencial y el modelo cinético, representados por las funciones diferencial $f(\alpha)$ o integral $g(\alpha)$. Conocido el modelo (funciones $f(\alpha)$ o $g(\alpha)$), la caracterización del proceso químico quedaría resuelta, pero en la mayoría de los casos o es desconocido o es demasiado complejo, y en cualquier caso se ha de recurrir a modelos simplificados que aproximen el comportamiento del sistema. Entre los modelos que podríamos usar para describir la cinética del proceso de curado de materiales Semi-IPN se pueden mencionar los siguientes: (i) Métodos de Kissinger [60] y de Flynn-Wall-Ozawa [61] y, (ii) Modelo Autocatalítico propuesto por M. R. Kamal [62].

3.2 Métodos cinéticos no isotérmicos.

El análisis cinético del proceso de curado de materiales Semi-IPN puede realizarse usando los modelos cinéticos conocidos como: el método de Kissinger y el método de

Flynn-Wall-Ozawa, los cuales tienen amplia aplicabilidad en comparación con otros métodos no isotérmicos, ya que no es necesario tener un conocimiento *a priori* del mecanismo de reacción para cuantificar los parámetros cinéticos.

Si uno supone que el grado de la reacción, α , es proporcional al calor generado durante la reacción, la rapidez de reacción, o rapidez de conversión, puede expresarse por medio de la ley general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (6)$$

donde t es el tiempo, $k(T)$ es la constante de rapidez y $f(\alpha)$ es una función dependiente de la conversión.

La dependencia de la constante de rapidez de la reacción con la temperatura, $k(T)$, puede describirse mediante la expresión de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

donde A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, y R es la constante universal de los gases.

Sustituyendo $k(T)$ en la ec.(6), se tiene para la rapidez de reacción:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (8)$$

En general, la rapidez de conversión depende de la presión parcial de los gases originados durante la reacción (gases producto), por lo que la expresión anterior debería incluir además alguna función dependiente de la presión. Sin embargo, como en la mayoría de los casos se usa un flujo de gas inerte a presión constante, la influencia de los gases producto puede ser despreciada.

Como en un régimen de calentamiento dinámico la temperatura varía con una rapidez constante y controlada, q , la variación en el grado de conversión puede ser analizada como una función de la temperatura. En estos casos la expresión para la rapidez de reacción se escribe de la forma siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = q \frac{d\alpha}{dT} \quad (9)$$

donde q es la rapidez de calentamiento constante viene dada por: $q = dT/dt$.

Reescribiendo la ec.(9) se tiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{q} \frac{d\alpha}{dt} \quad (10)$$

Ahora, combinando las ecs. (3) y (10) obtenemos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{q} A \exp(-E_a / RT) f(\alpha) \quad (11)$$

Si separamos variables e integramos esta ecuación desde una temperatura inicial T_0 , que corresponde a una conversión inicial α_0 , hasta la temperatura del pico T_p donde la conversión es α_p , se obtiene:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{q} \int_{T_0}^{T_p} \exp(-\frac{E_a}{RT}) dT \quad (12)$$

Si la temperatura T_0 es lo suficientemente baja, podemos suponer que la conversión a esta temperatura es cero, $\alpha_0 = 0$, y si consideramos que no existe reacción alguna en el intervalo de temperatura comprendido entre 0 y T_0 , se puede definir la función integral de conversión, $g(\alpha)$, como:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{q} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (13)$$

donde A , E_a y $f(\alpha)$ han de ser determinados experimentales, y $g(\alpha)$ es la función integral de conversión, y también ha de ser determinada por métodos experimentales.

3.3 Método de Kissinger (Método Diferencial).

La metodología isoconversional supone que el mecanismo de reacción depende únicamente del grado de conversión y no de la temperatura en experiencias isotérmicas, ni tampoco de la velocidad de calentamiento en experiencias dinámicas. La obtención de la energía de activación es sencilla, asumiendo la hipótesis del método isoconversional. Uno de los métodos diferenciales de análisis más utilizados para el estudio y determinación de parámetros cinéticos es el método de Kissinger. Este método se basa en que en la temperatura T_m , a la cual ocurre la máxima rapidez de reacción, es decir, cuando

$$\left[\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right]_{T_m} = 0, \text{ existe una relación entre } T_m \text{ y la rapidez de calentamiento constante,}$$

q , que nos permite obtener la energía de activación, E_a , envuelta en el proceso.

Kissinger diferenció la ecuación general de la rapidez de reacción, ec. (6), y obtuvo:

$$\left[\frac{d^2\alpha}{dt^2} \right]_{\alpha=\alpha_m} = k(t) \left[\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right]_{\alpha=\alpha_m} + \left[\frac{dk(T)}{dT} \right]_{\alpha=\alpha_m} f(\alpha_m) = 0 \quad (14)$$

Observemos que:

$$\frac{df(\alpha)}{dt} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = f'(\alpha)k(T)f(\alpha)$$

Usando la ec. (7), podemos escribir:

$$\frac{dk(T)}{dt} = \frac{dk(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} k(T) \frac{dT}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} q A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

De manera que la ec. (14) queda:

$$\left. \frac{d\alpha^2}{dt^2} \right]_{\alpha=\alpha_m} = \frac{E_a q}{RT_m^2} + A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) f'(\alpha_m) = 0 \quad (15)$$

Reordenando y tomando logaritmos, la ecuación anterior adquiere la forma:

$$\ln\left(\frac{q}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + \ln\left[f'(\alpha_m) \frac{AR}{E_a}\right] \quad (16)$$

El método de Kissinger, puede utilizarse independientemente de la conversión, con lo que no es necesario conocer el orden de reacción para determinar la energía de activación de la reacción. Por lo tanto, un gráfico de $\ln(q/T_m^2)$ contra $1/T_m$ da la energía de activación sin ninguna suposición específica acerca de la función dependiente de la conversión.

Ahora, si consideramos, por ejemplo, que el comportamiento general de los polímeros obedece a una función tipo $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, donde n es el orden de reacción, y repitiendo el proceso matemático anterior, se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} \exp(-E_a / RT) f(\alpha) = \frac{A}{q} \exp(-\frac{E_a}{RT}) (1-\alpha)^n \quad (17)$$

Derivando nuevamente, se halla:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\alpha}{dT^2} &= \frac{A}{q} \exp(-E_a / RT) \frac{E_a}{RT^2} (1-\alpha)^n - \frac{A}{q} \exp(-\frac{E_a}{RT}) n(1-\alpha)^{n-1} \frac{d\alpha}{dT} \\ &= \frac{A}{q} \exp(-E_a / RT) \frac{E_a}{RT^2} (1-\alpha)^n - \frac{A}{q} \exp(-\frac{E_a}{RT}) n \frac{(1-\alpha)^n}{(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \\ &= \frac{A}{q} \exp(-E_a / RT) (1-\alpha)^n \left[\frac{E_a}{RT^2} - \frac{n}{(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

Usando la ec.(17) podemos escribir:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left[\frac{E_a}{RT^2} - \frac{n}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT} \right] \quad (19)$$

En el punto de máxima rapidez de reacción se anula la segunda derivada, y a la temperatura de máxima conversión, se obtiene:

$$\frac{E_a}{RT_m^2} = \frac{n}{1-\alpha_m} \frac{d\alpha}{dT_m} \quad (20)$$

De manera que para conocer E_a deberíamos conocer n , ya que $d\alpha/dT_m$, α_m y T_m son datos experimentales evaluables a partir de ensayos calorimétricos.

Combinando las ecuaciones (17) y (20) para α_m se halla:

$$\frac{E_a}{RT_m^2} = \frac{A}{q} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) (1-\alpha_m)^n \frac{n}{1-\alpha_m} = \frac{A}{q} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) n(1-\alpha_m)^{n-1} \quad (21)$$

Como para un valor determinado de n , $(1 - \alpha_m)$ es constante, tenemos que despejando

$\frac{q}{T_m^2}$ y tomando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{q}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E_a} n(1-\alpha)^{n-1}\right] - \frac{E_a}{RT_m} \quad (22)$$

De esta forma, una representación de $\ln(q/T_m^2)$ frente a $1/T_m$, igual que antes, conduce al valor de la energía de activación, E_a , sin un conocimiento previo del mecanismo de reacción siempre que ésta sea de orden n .

3.4 Método de Flynn-Wall-Ozawa (Método Integral).

Los métodos integrales dan una estimación aproximada de la ec. (22) y uno de los más

usados es el método desarrollado por Flynn-Wall-Ozawa. De acuerdo con este método, se trata de integrar la expresión para $g(\alpha)$, dada en la ec.(13), para ello se introduce el cambio de variable: $x = E_a/RT$, de manera que: $dT = -(E_a/Rx^2)dx$.

Así, los límites de integración cambian a: $\begin{cases} T \rightarrow 0 \Rightarrow x \rightarrow \infty \\ T \rightarrow T \Rightarrow x \rightarrow \frac{E_a}{RT} \end{cases}$, y se obtiene para la

función integral $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \int_{\infty}^x \frac{A}{q} \left(-\frac{E_a}{R} \right) \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE_a}{qR} p(x) \quad (23)$$

donde

$$p(x) = \int_{\infty}^x \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (24)$$

Esta integral puede ser evaluada para varios valores de x y en la bibliografía se encuentran varias aproximaciones. Una de las series más comúnmente utilizada para la estimación del polinomio $p(x)$ es la expansión de Schlöilch, utilizada con buenos resultados por Doyle:

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{(1+x)x} = \left(1 - \frac{1}{x+2} + \frac{2}{(x+2)(x+3)} - \frac{3}{(x+2)(x+3)(x+4)} + \dots \right) \quad (25)$$

Doyle consideró suficiente tomar sólo los dos primeros términos de cada serie, con lo que:

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x(x+2)} \quad (26)$$

y comprobó que para $x > 20$ y tomando logaritmos podía expresar a $p(x)$ como:

$$\log p(x) \approx -2.315 - 0.457x.$$

Flynn, Wall y Ozawa desarrollaron un método en el que usaban la aproximación de Doyle para, sin necesidad de conocer el orden de la reacción, determinar la energía de activación. Según esto, la ec. (23) se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a \exp(-x)}{qR x(x+2)} \quad (27)$$

Si tomamos logaritmos y reordenamos:

$$\log q = \log \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 2.315 - \frac{0.457E_a}{RT_m} \quad (28)$$

De manera que un gráfico $\log q$ contra $1/T_m$ da la energía de activación, sin ninguna suposición acerca de la función integral.

Partiendo de esta ecuación, se puede obtener un valor más preciso para la energía de activación mediante las técnicas de iteración o mínimos cuadrados con la finalidad de mejorar la aproximación lineal en el término de integración de la temperatura.

Estos dos métodos tienen la ventaja, frente a otros, de no necesitar el conocimiento del mecanismo de reacción para la determinación de la energía de activación involucrada en el proceso. Muchos autores utilizan estos métodos basados en el análisis de resultados experimentales como referencia para la determinación del mecanismo de reacción mediante métodos integrales.

3.5 Modelos cinéticos de reacción isotérmicos.

Para tener una idea más amplia sobre la cinética de curado de los sistemas epoxídicos, en un primer paso, los datos de los gráficos conversión, $\alpha(t)$, contra el tiempo de curado, t_{curado} , son analizados mediante simplificados modelos de reacción.

En los sistemas Semi-IPN, el componente polimérico lineal produce un parámetro adicional por la variación sistemática de la cinética de reacción. Debido a su alta T_g , este

componente induce un incremento en la viscosidad de la muestra. Además, se produce una disminución de la concentración de sitios reactivos.

Como una primera aproximación, se desprecia la influencia que sobre la cinética de la reacción tengan los cambios en la morfología de las fases. Esto se justifica por la suposición de que el mecanismo de la reacción epoxi/amina no cambia considerablemente en la fase rica en polímero lineal, la cual también tiene una alta cantidad del componente epoxídico.

Así, en una reacción bimolecular donde una molécula A reacciona con una molécula B para producir una molécula AB uno puede, en ausencia de efectos catalíticos, asumir una cinética de reacción de segundo orden con una constante de rapidez k , dependiente de la temperatura, tal que:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -kC_A C_B \quad (29)$$

donde C_A y C_B denotan las concentraciones de las moléculas A y de las moléculas B , respectivamente.

Cuando se tiene una composición estequiométrica $C_A = C_B = C$. Por otra parte, una molécula A reacciona sólo con una molécula B cuando ellas se aproximan una cierta distancia (*radio de captura*) como resultado de su difusión aleatoria. Si los impedimentos por difusión se pueden despreciar, existe una alta probabilidad de que ambas moléculas se difundan apartándose una respecto a la otra sin reaccionar. En este caso, la constante de rapidez k no depende de la conversión y es, por lo tanto, una constante que depende exclusivamente de la probabilidad de que una molécula A y una molécula B reaccionen cuando ambas están dentro del radio de captura. Sí, no obstante, el impedimento por difusión es dominante, la constante de rapidez está determinada por la probabilidad de un encuentro entre las moléculas A y B .

Para considerar los efectos difusivos uno puede incorporar en la ec.(29) la dependencia de la constante k respecto al coeficiente de difusión D . En un régimen controlado por difusión se puede derivar la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{4\pi r_0 D}{C_0} \left[1 + \frac{1}{(\pi Dt / r_0^2)^{1/2}} \right] C^2 \quad (30)$$

donde r_0 es el radio de captura, D es el coeficiente de difusión promedio y C_0 es la concentración inicial de los grupos reactivos.

Como una primera aproximación, en la reacción estequiométrica epoxi/amina, se puede considerar que se sigue un mecanismo bimolecular simple de segundo orden donde los grupos epoxídicos se identifican con las moléculas A ($C_A = C_{epoxi} = C$) y los átomos de hidrógeno de la amina con las moléculas B ($C_B = C_{hidrog\ aminos} = C$).

Durante el crecimiento de la red los impedimentos estéricos se hacen más y más importantes y la viscosidad aumenta lo que ocasiona una disminución en el coeficiente D . Por lo tanto, la constante de rapidez (denotada como k_v para la reacción de segundo orden epoxi/amina) depende de la conversión y, equivalentemente, del tiempo de curado:

$$\frac{dC}{dt} = -k_v(t)C^2 \quad (31)$$

con $t = t_{curado}$. Al integrar la ecuación anterior se obtiene:

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + C_0 \int_0^t k_v(t) dt} \quad (32)$$

donde C_0 es la concentración inicial de grupos epoxídicos, a $t_{curado} = 0$.

La conversión, $\alpha(t)$, está relacionada a la concentración de grupos epoxídicos mediante la relación:

$$\alpha(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (33)$$

De las ecs.(32) y (33) se puede calcular la dependencia de k_v con el tiempo de curado:

$$C_0 k_v(t) = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{1/(\alpha(t) - 1)} \right] \quad (34)$$

Es bien conocido que la reacción epoxi/amina puede ser catalizada por los grupos hidroxilos formados durante la reacción química, lo cual normalmente es considerado en modelos más detallados. Sin embargo, en las consideraciones simples hechas aquí estos efectos catalíticos pueden, formalmente, también ser incorporados dentro de la constante $k_v(t)$.

Comentemos esto con un poco más de detalles; usualmente, un mecanismo de reacción complejo (como el que contiene efectos catalíticos) puede considerarse mediante una subdivisión de la constante de reacción en diferentes componentes donde una o varias de ellas están cambiando con la concentración y como ya se ha mencionado anteriormente, el mecanismo de reacción para el curado de sistemas epoxídicos aún se discute controversialmente y la dependencia funcional de los componentes no es conocida.

Por lo tanto, se supone alternativamente que el orden de la reacción, y la ecuación cinética correspondiente, casi no cambia sobre un intervalo limitado de tiempo de reacción (desde el comienzo del curado hasta antes de la gelación). En este concepto, todos los cambios de los componentes de la constante de rapidez están “formalmente incorporados” en $k_v(t)$. Esto se puede denotar como una “seudo cinética de segundo orden”, pudiéndose también extender el concepto a la última etapa del curado (después de la gelación) mediante la consideración formal de una “seudo cinética de primer orden”.

Después de que se han formado aglomeraciones de microgeles suficientemente largos o después de que se ha formado una red macroscópica (gelación) se puede asumir que uno de los dos grupos reactivos está fijo mientras que el otro aún puede estar difundándose. Es, por lo tanto, razonable asumir, en la etapa final del curado, una cinética de primer orden con una constante de rapidez dependiente del tiempo de curado $k_w(t)$ o “seudo cinética de primer orden”, de manera que:

$$\frac{dC}{dt} = -k_w(t)C \quad (35)$$

$k_w(t)$ nuevamente describe la velocidad de reacción la cual depende de la cinética química y del coeficiente de integración. Al integrar la ec.(35) se obtiene:

$$C(t) = C_0 \exp\left[-\int_0^t k_w(t)dt\right] \quad (36)$$

donde C_0 tiene el mismo significado que en la ec.(32).

De las ecs.(33) y (36) se obtiene:

$$k_w(t) = \frac{d}{dt} \left[\ln \frac{1}{1-\alpha(t)} \right] \quad (37)$$

Las constantes de rapidez para las cinéticas de segundo orden, $k_v(t)$, y para la constante de rapidez de primer orden, $k_w(t)$ son calculadas de los datos del gráfico conversión vs tiempo de curado mediante el uso de las ecs.(34) y (37), respectivamente.

3.6 Cinética de curado de orden n .

Para una reacción química de orden n que involucre una sustancia reactante simple, la ecuación de la rapidez puede escribirse como:

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 C^n \quad (38)$$

donde C es la concentración inicial del reactante y k_0 es la constante de rapidez para una temperatura dada. En términos de la conversión, α , la ec.(38) se puede escribir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{-1}{C_0} \frac{dC}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (39)$$

donde C_0 es la concentración inicial del reactante y k es la constante de rapidez aparente, la cual está relacionada con k_0 mediante la relación:

$$k = k_0 C_0^{n-1} \quad (40)$$

Como ya se ha mencionado, la constante de rapidez tiene una dependencia con la temperatura, dada por la ec. (7). Es conveniente expresar la ec. (39) en forma logarítmica:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k + n \ln(1 - \alpha) \quad (41)$$

La conversión en un proceso de curado es proporcional al cambio en la entalpía; por lo tanto, la conversión, α , y la rapidez de conversión, $d\alpha/dt$, pueden obtenerse de las mediciones de la variación del flujo de calor mediante la técnica de DSC tanto en el modo dinámico como en el isotérmico. Así, las ecs. (39) y (41) se pueden usar para el análisis de los datos experimentales obtenidos de corridas dinámicas e isotérmicas y así poder estimar los parámetros cinéticos k , n y E_a . En la literatura, el análisis de los datos, obtenidos mediante corridas DSC isotérmicas, usando el modelo cinético de orden n está limitado cuando se compara con el realizado con datos provenientes de corridas dinámicas. Esto se debe a dos razones: (i) Las corridas dinámicas son experimentalmente más convenientes que las mediciones isotérmicas y, (ii) teóricamente, las corridas dinámicas contienen toda la información cinética normalmente incorporados en una serie de experimentos isotérmicos.

De acuerdo con la ec. (41), para los datos isotérmicos, el orden de reacción, para un mecanismo de reacción de orden n , se puede obtener de la pendiente del gráfico lineal de $\ln(d\alpha/dt)$ contra $\ln(1 - \alpha)$ y la constante de rapidez se obtiene del intercepto con el eje vertical. En este punto, es conveniente señalar que la cinética de orden n es ampliamente usada en el análisis de los datos experimentales obtenidos mediante corridas DSC dinámicas y no isotérmicas.

Si los materiales semi-IPN siguen una cinética de orden- n , entonces da/dt es proporcional a la fracción de material sin reaccionar, tal como se puede apreciar en la ec (39). Los sistemas que obedecen cinéticas de este tipo tendrían una rapidez de reacción máxima para $t = 0$. Por otro lado, el orden de reacción, n , además describe la forma de la corrida isotérmica (función potencial) y su valor influye en la rapidez de reacción de la formu-

lación, lo cual a la vez permite la determinación de los ciclos de curado apropiados para el procesamiento del material compuesto.

3.7 Modelo de curado autocatalítico.

Una descripción mas detallada para la reacción epoxi/amina, en términos de una reacción autocatalítica ha sido desarrollada por Kamal. Este modelo considera explícitamente las reacciones de los grupos epoxídicos con aminas primarias y secundarias así como los efectos catalíticos (catalizadores o impurezas) y autocatalíticos (grupos hidroxilos generados).

Asumiendo igual reactividad de todos los hidrógenos amino, la rapidez de una mezcla estequiométrica de epoxi y amina se puede expresar como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^n)(1-\alpha)^m \quad (42)$$

donde k_1 es la constante de rapidez, asociada a la reacción química sin catálisis y k_2 es la constante de rapidez asociada a la reacción química con autocatálisis. Las dos constantes de rapidez, k_1 y k_2 , tienen diferentes energías de activación y diferentes factores pre-exponenciales.

Los exponentes cinéticos m y n son los órdenes de la reacción autocatalizada y normal respectivamente, son parámetros ajustables y pueden tener valores diferentes; y $m + n$ es el orden total de la reacción. En muchos casos $m = n = 1$ da una buena representación de la cinética de curado de resinas epoxídicas. Cuando éste es el caso, un gráfico de $((d\alpha/dt)/(1-\alpha))$ contra $\alpha(t)$ da una línea recta, en ciertas regiones, a partir de la cual se pueden determinar las constantes de rapidez k_1 y k_2 .

Por otro lado, la expresión generalizada de Kamal, ec.(42), incluye el comportamiento de orden- n y el comportamiento autocatalítico. La cinética de orden n se incluye cuando $k_2 = 0$, de manera que la ec. (42) adquiere la forma de la ec. (39).

La rapidez de reacción para reacciones de curado autocatalítico se describe mediante:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_2 \alpha^n (1 - \alpha)^m \quad (43)$$

donde m y n son los órdenes de reacción y k_2 es la constante de rapidez específica. De acuerdo con esta ecuación, la rapidez para una reacción autocatalítica es inicialmente cero ya que existe la posibilidad de que los reactantes se conviertan en productos mediante vías alternativas. El parámetro m controla la simetría de la curva y el parámetro n define el tipo de reacción mediante la forma de la curva.

Estos dos mecanismos de reacción coexisten en todo el intervalo de conversión y para todas las temperaturas de curado, por lo que ambos se ven afectados por el control que la difusión ejerce sobre la reacción. Por otro lado, es conveniente realizar un estudio por separado de ambos procesos, autocatalítico y de orden n , para así tener un mejor control sobre la cinética. Observando la forma de los gráficos de la rapidez de conversión, $d\alpha/dt$, contra el tiempo de curado, t , o contra la conversión, α , se puede visualizar cual de los dos mecanismos es el dominante en la reacción química.

Volviendo al modelo de Kamal, el orden total de la reacción, $m + n$, obviamente es más grande que el orden n de la cinética de reacción. Esto quiere decir que las formulaciones que tienen cinéticas de reacción de orden n y orden $m + n$, deben tratarse de forma diferente cuando se requiera de óptimos ciclos de curado para el procesamiento de compuestos.

La introducción de los parámetros k_1 , k_2 , m y n permite obtener buenos ajustes experimentales. Los exponentes m y n representan el número de átomos, moléculas o grupos reactivos cuya concentración determina la rapidez de reacción y no dependen de la temperatura, de modo que la relación dada por la ec. (42) se cumple en un amplio intervalo de temperaturas.

El modelo de Kamal supone que la reacción epoxi/amina está controlada por la cinética química, es decir, que la reacción de curado depende solo de la reactividad de los grupos funcionales. Sin embargo, los resultados experimentales demuestran que a una determinada conversión, los datos no se ajustan al modelo lo que sugiere la presencia de algún otro factor que controle la reacción de curado. Este desajuste se atribuye a que si

el mecanismo de curado fuese ideal, las constantes de rapidez, k_1 y k_2 , permanecerían invariables en toda la conversión y existiría una conversión limitante a la cual la reacción disminuiría drásticamente sin importar los niveles de reactantes presentes en el sistema. A esta conversión limitante, llamada conversión crítica o α_c , la viscosidad del fluido reactante es muy alta y la difusión de los grupos funcionales reactivos presenta mucha restricción.

3.8 Control por difusión.

Para considerar el efecto del control por difusión sobre la reacción de curado en un sistema epoxi/amina, Chern y Poehlein [63] utilizaron un modelo semiempírico basado en consideraciones de los volúmenes libres. El volumen libre es el espacio, en una muestra líquida o sólida, que no está ocupada por las moléculas del polímero, es decir, es el espacio intramolecular vacío. Se supone que este volumen libre es grande en muestras líquidas, de allí que los movimientos moleculares se den fácilmente. Antes de que ocurra la vitrificación, en un sistema epoxi/amina, la reacción de curado transcurre en estado líquido y las moléculas pueden cambiar sus configuraciones libremente por lo que se dice que la reacción está cinéticamente controlada.

A medida que avanza la reacción de curado disminuye el volumen libre y, al alcanzarse la conversión crítica, muchos grupos funcionales están encajados en la red y sus movilidades se ven parcial o totalmente restringidas. Es a partir de este momento cuando la difusión comienza a controlar la reacción y con el continuo refuerzo de la red tridimensional que se sigue formando las reacciones controladas por difusión son cada vez más importantes.

Los cambios en el volumen libre, que ocurren durante un proceso de curado, están relacionados con los cambios en la constante de la rapidez de reacción, debido al aumento del grado de conversión, a través de la relación:

$$\frac{k_d}{k_c} = \exp \left[-V^* \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fc}} \right) \right] \quad (44)$$

donde k_d es la constante de rapidez de difusión a una conversión dada; k_c es la constante de rapidez de la reacción controlada cinéticamente; V_f es el volumen libre fraccional del sistema reactivo para esa conversión; V_{fc} es el volumen libre fraccional crítico, cuando se forma la red tridimensional y V^* es una constante ajustable que puede considerarse como una medida del grado en que la reacción está controlada por la difusión.

Debido a que los volúmenes fraccionales libres no pueden ser medidos durante la reacción, se usa una relación semiempírica que relaciona el volumen libre del material con el grado de curado, dada por:

$$\frac{V_f^*}{V_f} = A_0 + A_1\alpha + A_2\alpha^2 + \dots \quad (45)$$

donde A_i ($i = 0, 1, 2$) son constantes que dependen del tipo de resina usada y de la temperatura isotérmica de curado.

Chern y Poehlein propusieron una relación lineal entre $1/V_f$ y α para estudiar reacciones de curado de resinas epoxídicas:

$$\frac{V_f^*}{V_f} = A_0 + A_1\alpha \quad (46)$$

De manera que combinando las ecs. (44) y (46) se obtiene:

$$\frac{k_d}{k_c} = \exp[-C(\alpha - \alpha_c)] \quad (47)$$

donde C es una constante y α_c es la conversión crítica, es decir, el valor de la conversión donde el efecto difusivo se hace presente.

Ahora, la constante de rapidez efectiva total, k_e , (o experimental) puede expresarse en términos de la constante de rapidez de la difusión, k_d , y de la constante de rapidez de la cinética química, k_c , mediante la relación:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_c} \quad (48)$$

Combinando la ec.(47) con la (48) se puede definir un factor de difusión, $F_d(\alpha)$, dependiente del grado de conversión y de la temperatura isotérmica de curado, mediante la relación:

$$F_d(\alpha) = \frac{k_e}{k_c} = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (49)$$

Cuando $\alpha \ll \alpha_c$, $F_d(\alpha)$ es aproximadamente igual a 1 y el control por difusión es despreciable. Cuando α se aproxima a α_c , $F_d(\alpha)$ comienza a disminuir, alcanzando el valor de 0.5 cuando $\alpha = \alpha_c$. Más allá de este punto, $\alpha > \alpha_c$, el factor de difusión continúa disminuyendo aproximándose eventualmente a cero, de manera que la reacción se hace muy lenta y efectivamente se detiene.

De esta manera, la rapidez de reacción efectiva (experimental) es igual a la rapidez de la reacción química, según la cinética de orden n o autocatalítica, multiplicada por el factor de difusión.

De manera que para la cinética de orden n, la rapidez de reacción efectiva está dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n F_d(\alpha) \quad (50)$$

Y para el mecanismo autocatalítico, la expresión correspondiente es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n F_d(\alpha) \quad (51)$$

El factor de difusión, $F_d(\alpha)$, se determina como la razón entre la rapidez de conversión experimental, $(d\alpha/dt)_{\text{exp}}$, y la rapidez de conversión calculada sobre la base del modelo

cinético químico, $(d\alpha/dt)_{\text{qui}}$, dada por la ec.(39) para la reacción de orden n y por la ec. (42) para el mecanismo autocatalítico, es decir:

$$F_d(\alpha) = \frac{(d\alpha/dt)_{\text{exp}}}{(d\alpha/dt)_{\text{chem}}} \quad (52)$$

Los valores del factor de difusión, obtenidos mediante la ec. (52) son graficados contra la conversión o grado de curado y, mediante el ajuste con la ec. (49) se determinan los parámetros C y α_c .

CAPÍTULO 4 MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) está relacionada con la medición de los cambios de energía en los materiales. Generalmente, ésta es uno de los métodos de análisis térmico más aplicado, debido a que cada cambio físico o químico involucra un cambio en la energía. La mayoría de los instrumentos de DSC están diseñados con flujo de calor, cuya representación esquemática se muestra en la Fig. 15. El esquema es similar al diseño de celda usado en los equipos de *TA Instruments*, pero las características son comunes para la mayoría de los instrumentos [64]. Muestras pequeñas planas están contenidas en platillos poco profundos, con el objetivo de hacer un buen contacto térmico entre la muestra, el platillo y la placa de flujo de calor. El calentamiento simétrico de la celda, y por lo tanto de *S* y *R*, se logra construyendo el horno con un metal de alta conductividad térmica, en el caso del diseño de *TA Instruments*, el metal usado es constantán. Al proveer el establecimiento de un flujo de calor a través de la celda, para sacar sustancias volátiles, se suministra la atmósfera requerida y se ayuda en la transferencia de calor. El control del horno, la adquisición de las señales y el almacenamiento y análisis de los datos son, por supuesto, controlados por un computador.

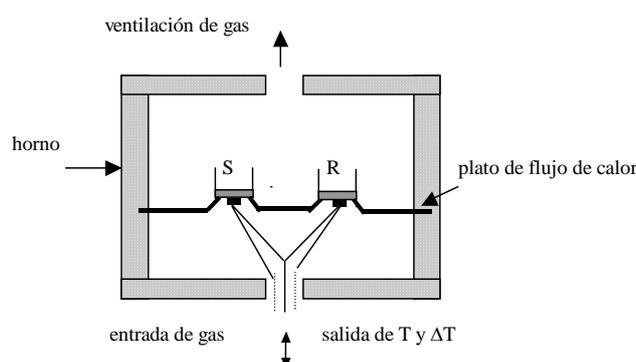


Fig. 15. Diagrama esquemático de la celda en un equipo de DSC de *TA Instruments*.

La aplicabilidad casi universal de la técnica DSC la ha llevado a ser usada en casi todos los campos de la ciencia, con un fuerte énfasis en la solución de problemas en tecnología e ingeniería de materiales, así como en la investigación científica “pura”. El ejemplo más común, y el área de mayor aplicación del DSC, es la determinación de la transición

vítrea (T_g) vista en polímeros amorfos. Esta importante región, en la cual el material cambia desde el estado vítreo rígido al estado huloso, o estado líquido muy viscoso, puede ser analizada para dar una rica información acerca del material.

La temperatura T_g puede ser usada para identificar polímeros, también se puede estudiar su variación sobre un amplio intervalo para materiales usados comúnmente. La cantidad o la efectividad de un plastificante puede juzgarse por la forma cómo éste reduce la T_g o cómo afecta la forma de la transición. El examen de las transiciones T_g en mezclas poliméricas proporciona información sobre su compatibilidad. Las reacciones de curado resultan en un incremento en la T_g y las mediciones se pueden usar para seguir el grado del curado. La T_g también varía con la longitud de la cadena para un grupo de polímeros. Similares rasgos adicionales ocurren en la región de transición vítreo, a menudo un pico endotérmico superpuesto, están relacionados al envejecimiento experimentado por el material en el estado vítreo, y algunas veces puede ocultar la transición, haciendo difícil, o inútil, la medición precisa de la temperatura. La técnica TMDSC ofrece considerables beneficios en este respecto, siendo capaz de separar los dos efectos.

Una técnica estandarizada es importante para las mediciones de la T_g , ya que los valores medidos dependen de la historia térmica del material. La T_g cambia con la rapidez de enfriamiento desde el fundido y, por lo tanto, no es un valor fijo. Para propósitos de comparación, es común registrar el evento en un primer calentamiento, fundir la muestra, enfriar a una rapidez estándar seleccionada y entonces recalentar a través de la transición.

4.2 Calorimetría diferencial de barrido modulada con temperatura (TMDSC).

La calorimetría diferencial de barrido modulada con temperatura (TMDSC) es una extensión de la técnica de DSC que suministra la misma información que un DSC estándar más una nueva información que permite una penetración única en la estructura y el comportamiento de los materiales. Las limitaciones asociadas con las mediciones con la técnica de DSC estándar caen en tres categorías generales las cuales, en orden de importancia, son: (1) El análisis de transiciones complejas, (2) la necesidad de incrementar la sensibilidad y, (3) la necesidad de aumentar la resolución. La necesidad de extender las capacidades de la DSC tradicional, a través de la TMDSC, es obvia a partir de una revi-

sión de las limitaciones de la primera. La TMDSC supera todas estas limitaciones y es, por lo tanto, la técnica a escoger cuando éstas son observadas en experimentos con DSC tradicional.

Tradicionalmente, la temperatura del horno de una celda DSC es subida o bajada de una manera lineal y el flujo de calor diferencial resultante, para la muestra y la referencia, es controlado mediante los termopares colocados debajo de la plataforma que sirve de soporte a las charolas que contienen a la muestra y a la referencia. Estos termopares están conectados en serie y miden el flujo de calor diferencial usando el equivalente térmico de la Ley de Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad (53)$$

donde dQ/dt es el flujo de calor, ΔT es la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia y R_D es la resistencia térmica del disco de constantán.

En DSC modulado (TMDSC) se usa la misma la misma celda de flujo de calor (Fig. 15), pero una temperatura oscilatoria sinusoidal (modulación) es extendida sobre la convencional rampa lineal de temperatura. Algunas veces, la rapidez de calentamiento resultante es más rápida que la tasa de calentamiento lineal fundamental. Las variaciones reales en la rapidez de calentamiento dependen de tres variables experimentales. Estas son: la rapidez de calentamiento fundamental, la amplitud de la modulación y el periodo (frecuencia) de la modulación.

Para apreciar el impacto que estas variables pueden tener en los resultados obtenidos en el flujo de calor necesitamos examinar la ecuación general que describe la respuesta calorimétrica. Una manera de representar matemáticamente el flujo de calor en DSC es:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) + f(t, T) \quad (54)$$

donde dQ/dt es el flujo de calor, dT/dt es la rapidez de calentamiento, C_p la capacidad calorífica de la muestra, t el tiempo y $f(t, T)$ es una función del tiempo y la temperatura

la cual gobierna la respuesta cinética de cualquier transición física o química observada en DSC.

Esta ecuación muestra que el flujo de calor total está compuesto de dos componentes: uno que es dependiente de la rapidez de calentamiento [$C_p(dT/dt)$] y otro que depende sólo de la temperatura absoluta [$f(t, T)$]. En otras palabras, hay una componente (la componente de la capacidad calorífica) que sigue directamente la rapidez de calentamiento modulada y otra componente que no sigue la rapidez de calentamiento (componente cinética). La técnica TMDSC mide el flujo de calor total y lo separa en estas dos componentes.

Por otra parte tenemos que, cuando se realizan mediciones con la técnica TMDSC, el programa usual, cómo se ha mencionado, consiste de una modulación de temperatura senoidal, la cual se puede representar mediante la expresión:

$$T(t) = T_0 + q_0 t + T_a \sin(\omega_0 t) \quad (55)$$

donde T_0 es la temperatura inicial, q_0 es la rapidez de calentamiento (en los experimentos isotérmicos: $q_0 = 0$), T_a es la amplitud de la temperatura y ω_0 es la frecuencia angular de la perturbación senoidal.

De la misma forma, la variación periódica de la rapidez de calentamiento está dada por la ecuación:

$$q(t) = q_0 + T_a \omega_0 \cos(\omega_0 t) \quad (56)$$

Como resultado de la modulación en la temperatura, la señal resultante del flujo de calor también es periódica y está desplazada por un ángulo de fase con respecto a la rapidez de calentamiento periódica. Este desplazamiento resulta de la transferencia de flujo de calor entre el sistema de la charola que contiene la muestra y los procesos cinéticos en la muestra. El ángulo de fase es muy pequeño en el caso de un proceso de relajación asociado con la región de transición vítrea, como es el caso de la vitrificación. El flujo de

calor en la muestra puede determinarse, luego de algunas calibraciones de la señal medida mediante la ecuación:

$$\phi(t) = c_q m q_0 + A_\phi \cos(\omega_0 t - \varphi) \quad (57)$$

donde A_ϕ es la amplitud de la parte oscilatoria del flujo de calor y φ es el correspondiente ángulo de fase con respecto a la señal de entrada $dT(t)/dt$; m es la masa de la muestra y c_q es la capacidad calorífica específica subyacente, la cual puede evaluarse del flujo de calor subyacente. Este último es el flujo de calor promediado sobre un periodo y corresponde a la señal de un DSC convencional.

A través del análisis de Fourier de los ciclos del flujo de calor y de la rapidez de calentamiento, se obtienen las siguientes cantidades:

(1) El flujo de calor total o promedio $\langle \phi \rangle$, el cual da una capacidad calorífica promedio $\langle C_p \rangle = \langle \phi \rangle / q_0$, y corresponde a la capacidad calorífica obtenida mediante DSC convencional.

(2) Una capacidad calorífica compleja definida como $C_p^* = C_p' - iC_p''$, donde C_p' y C_p'' son las partes real e imaginaria de la capacidad calorífica, respectivamente. Estas cantidades se determinan mediante las siguientes ecuaciones:

$$C_p' = |C_p^*| \cos \varphi \quad (58)$$

$$C_p'' = |C_p^*| \sin \varphi \quad (59)$$

(3) El módulo de la capacidad calorífica, el cual es definido mediante la razón entre la amplitud del flujo de calor, A_ϕ , y la amplitud de la rapidez de calentamiento: $A_q (= A_T \omega_0)$:

$$|C_p^*| = \sqrt{(C_p')^2 + (C_p'')^2} = \frac{A_\phi}{A_q} \quad (60)$$

Como los valores de $|C_p^*|$ y C_p' son casi indistinguibles, consecuentemente, C_p'' y el ángulo de fase tienen formas muy similares.

4.3 Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA).

Los métodos de prueba no destructivos son particularmente útiles para la evaluación de las propiedades físicas de materiales poliméricos, cuando es importante un entendimiento de su desempeño a nivel molecular. Las técnicas precedentes para la medición de las propiedades mecánicas son métodos transitorios o no periódicos y típicamente abarcan intervalos de tiempo por encima de 10^6 s. Para la información relacionada con tiempos cortos, se ha usado ampliamente el análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Este método es un tipo particular de espectroscopía de relajación en la cual la muestra es perturbada por una fuerza senoidal mecánica y se mide la respuesta del material sobre un intervalo de temperatura y a diferentes frecuencias del estímulo aplicado. Del análisis de la respuesta del material es posible extraer información acerca de los movimientos moleculares en la muestra y la manera en que estos pueden afectar al módulo, a las características del amortiguamiento y a las transiciones conformacionales. Esta técnica se puede usar para investigar los movimientos moleculares en polímeros líquidos o sólidos.

4.4 Comportamiento dinámico mecánico.

El comportamiento de un polímero bajo condiciones dinámicas puede conducir a la determinación de diversas propiedades características, debido a que estos materiales pueden mostrar todas las etapas de comportamiento, desde viscoso a elástico, dependiendo de la temperatura y de la frecuencia de la prueba. A altas temperaturas y bajas frecuencias los polímeros muestran un comportamiento viscoso mientras que el comportamiento elástico domina a bajas temperaturas y altas frecuencias. Pueden ocurrir rápidos cambios en las propiedades de un polímero si las resonancias o las relajaciones son estimuladas a frecuencias y temperaturas particulares, estos cambios incluyen la transición

vítrea. Los experimentos mecánico dinámicos someten al espécimen a una deformación senoidal de baja amplitud y registran el esfuerzo senoidal resultante, caracterizado por el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdidas y la diferencia de fase entre los dos (una medida del amortiguamiento del material).

En la técnica experimental dinámico mecánica se aplica una deformación senoidal de baja amplitud al material y se halla que el esfuerzo generado en el material es también senoidal, pero está desfasado un ángulo δ respecto a la deformación aplicada.

En términos matemáticos, si la deformación, ε , aplicada al material está dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{ sen } \omega t \quad (61)$$

Entonces, el esfuerzo, σ , generado es:

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad (62)$$

donde ε_0 y σ_0 representan la deformación y el esfuerzo iniciales, respectivamente ω es la frecuencia de la oscilación.

Una expansión de la expresión para el esfuerzo conduce a:

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \text{ sen } \omega t + \sigma_0 \text{ sen } \delta \cos \omega t \quad (63)$$

En esta ecuación, la primera componente, de magnitud $\sigma_0 \cos \delta$, está en fase con la deformación y la segunda, de magnitud $\sigma_0 \text{ sen } \delta$, está desfasada 90° respecto de ε .

El esfuerzo puede escribirse en términos del módulo de almacenamiento, E' (o G'), y el módulo de pérdidas, E'' (o G''):

$$\sigma = E' \varepsilon_0 \text{ sen } \omega t + E'' \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (64)$$

donde:

$$E' = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \cos \delta \quad \text{y} \quad E'' = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \operatorname{sen} \delta \quad (65)$$

La expresión para el esfuerzo es análoga a la relación entre la corriente y el voltaje en un circuito eléctrico y, por lo tanto, sugiere el uso de notación compleja. Si establecemos que:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_o \mathbf{exp} (i \omega t) \quad (66)$$

y que:

$$\sigma^* = \sigma_o \mathbf{exp} i(\omega t + \delta) \quad (67)$$

Entonces, el módulo complejo, E^* , puede ser escrito como:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \exp i \delta = E' + i E'' \quad (68)$$

Así, el módulo de almacenamiento (o elástico), E' , es la parte real del módulo y describe la componente del esfuerzo, σ , en fase con la deformación, ε , y representa la energía almacenada debido a la deformación. El módulo de pérdidas (o viscoso), E'' , es la parte imaginaria del módulo y describe la componente de σ desfasada 90° con respecto a ε y representa la energía disipada por ciclo.

La tangente del ángulo de fase, $\tan \delta$, se escribe como:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (69)$$

Cuando se quiere mapear la respuesta viscoelástica, estos parámetros deben determinarse en función de la frecuencia.

Como ya hemos dicho, en una curva dinamicomecánica se puede observar como evoluciona el estado del material durante un experimento dinámico. Los métodos dinámicos proporcionan más información que un simple experimento de relajación de tensión porque cubren intervalos de temperatura y frecuencia mucho más amplios, siendo los resultados de estos experimentos muy sensibles a la estructura molecular del material en estudio. Respecto a la determinación de la temperatura de transición vítrea mediante las mediciones con la técnica DMA, existen diversos criterios en la asignación de los valores de temperatura que caracterizan a la transición α , asociada a la T_g del material. Aunque hay pequeñas diferencias entre los diferentes criterios, éstas se reducen a considerar cuan definida se presente la transición, cuanto menor sea el intervalo de tiempos o temperaturas y cuanto mayor sea el grado de curado.

La T_g puede tomarse como la temperatura correspondiente al máximo en el pico de $\tan\delta$ o $\log E''$, o también la temperatura del punto medio de la transición en $\log E'$, o como aquella resultante de la intersección entre las tangentes a la curva de $\log E'$ antes de la transición y en la disminución que caracteriza a la transición. La asignación de uso más frecuente corresponde al máximo en la curva de $\tan\delta$ contra la temperatura. También es algo frecuente tomar la T_g como el valor de la temperatura correspondiente al pico de la curva de E'' contra la temperatura, aunque el valor obtenido, en general, suele ser entre 20 – 30 °C inferior a la del pico de $\tan\delta$. Parece ser que las temperaturas del pico en $\tan\delta$ se aproximan a las del punto de inflexión en la caída de E' , mientras que las del pico en E'' se acercan más a las del criterio de intersección.

4.5 Comportamiento viscoelástico durante el curado de polímeros termofijos.

Los materiales termofijos exhiben cinco regiones de comportamiento viscoelástico que pueden observarse en un diagrama del módulo contra la temperatura, como se muestra en la Fig. 16. En la región vítrea, (1) en la Fig. 16, el polímero tiene un módulo relativamente grande y exhibe una alta resistencia al flujo. La región de transición vítrea, (2), representa una región intermedia entre el comportamiento vítreo y la explanada hulosa del comportamiento viscoelástico. Esta región se caracteriza por una marcada disminución en el módulo elástico del polímetro. Para un termofijo no curado, esta caída no alcanza la región plana hulosa; en cambio, el polímero se comportaría de forma similar

a un líquido simple. Esto es también característico de los polímeros termoplásticos de bajo peso molecular. Un segundo plató en el módulo de relajación del esfuerzo con el aumento de la temperatura, caracteriza a la región hulsosa (3). la cuarta fase del comportamiento viscoelástico en los polímeros es la región de flujo hulsoso (4). Esta región también es distinguible por la disminución del módulo. Finalmente, la región de fluido líquido muestra la más marcada reducción en el módulo de relajación del esfuerzo debido al comienzo del flujo viscoso en el polímero (5).

Durante el desarrollo del curado, el polímero inicialmente exhibe los comportamientos vítreo y de fluido líquido con el cambio de temperatura. La región plana hulsosa comienza a formarse y se alarga durante el progreso del curado. En el punto de gelación, la región de transición vítrea comienza a desplazarse hacia temperaturas más altas. Concurrantemente, el módulo de la región plana hulsosa aumenta y la región de fluido líquido desaparece. Los efectos físicos del entrecruzamiento en el polímero termofijo que se han descrito se representan en la Fig. 17.

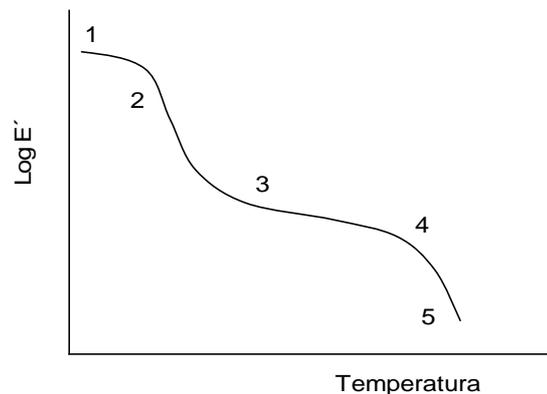


Fig. 16. Las cinco regiones del comportamiento viscoelástico de un polímero.

Los eventos del curado descritos son un resultado directo del entrecruzamiento químico que ocurre en el termofijo. Conforme aumenta la densidad del entrecruzado en un polímero, hay una disminución en la flexibilidad y en la movilidad de las cadenas poliméricas. Por consiguiente, conforme en entrecruzado aumenta, las cadenas poliméricas son menos capaces de autoalinearse en una conformación que reduzca los esfuerzos internos que son producidos. El resultado es un módulo elástico alto en la red polimérica. Como se puede ver de la Fig. 16, este concepto se manifiesta a sí mismo en las regiones plana

hulosa y de flujo huloso del comportamiento viscoelástico dentro del polímero. Microscópicamente, el polímero se hace más rígido conforme aumenta la densidad de entrecruzamiento.

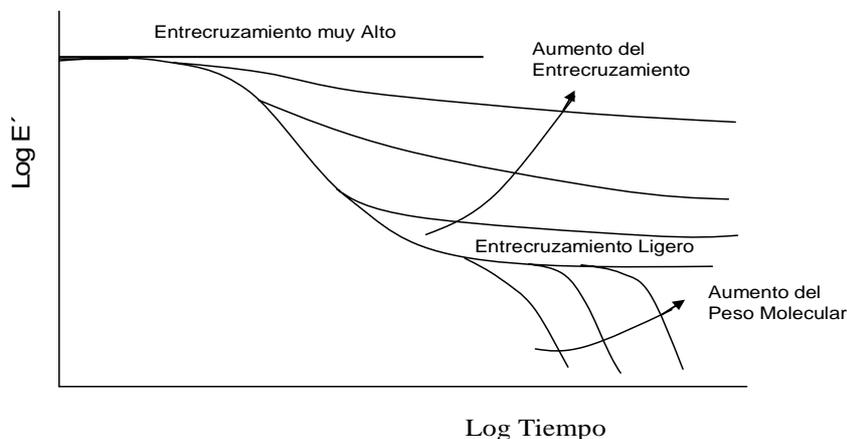


Fig. 17. Efecto del entrecruzamiento sobre el módulo de un polímero termofijo.

4.6 Espectroscopía infrarroja (IR).

Cuando los átomos o las moléculas absorben luz, la energía de esta excita una estructura cuantizada a niveles de energía más elevados. El tipo de excitación depende de la longitud de onda de la luz. Los electrones son ascendidos a orbitales más grandes por la luz ultravioleta o la luz visible, las vibraciones y otros movimientos interatómicos son excitados por la luz infrarroja y las rotaciones son excitadas por las microondas. Un espectro de absorción es la absorción de la luz como una función de la longitud de onda. El espectro de un átomo o molécula depende de la estructura de sus niveles energético. Estos espectros son muy útiles en la identificación de compuestos [52].

La espectroscopía infrarroja, o IR, es un tipo de *espectroscopía vibracional* donde se analizan las vibraciones moleculares. Es una técnica analítica sumamente simple que mide, predominantemente, las vibraciones de grupos funcionales y de los enlaces polares. Así, estas “huellas digitales” químicas están pintadas de todos los componentes de la muestra que se analiza. Los espectrómetros infrarrojos registran la interacción de la radiación IR con las muestras experimentales, midiendo las frecuencias a las cuales la muestra absorbe la radiación y las intensidades de las absorciones. La determinación de estas frecuencias permite la identificación de los componentes químicos de la muestra,

ya que se conoce que los grupos funcionales químicos absorben luz a frecuencias específicas.

Generalmente, los experimentos de infrarrojo pueden clasificarse en dos categorías:

- 1.- *Análisis Cualitativo*, cuyo objetivo fundamental es la identificación de la muestra y,
- 2.- *Análisis Cuantitativo*, donde la intensidad de una absorción (o de las absorciones más comunes) es relacionada con la concentración del componente y, de esta forma, se puede hacer una imagen de “mapa topológico” de la muestra.

La espectroscopía infrarrojo suministra, *in situ*, un análisis de la muestra con un mínimo de esfuerzo técnico y es una sencilla y confiable rutina de medición en línea. Con ésta técnica de análisis se pueden investigar los cambios estructurales que ocurren durante el proceso de curado de un termofijo.

A menudo, el espectro tiene bandas de absorción bien aisladas para algunos grupos funcionales. Esto es un resultado del matiz y de la combinación de bandas observadas. Estas bandas de absorción tienen diferentes intensidades dependiendo de la desarmonía de las vibraciones debido a los átomos de hidrógeno, incluyendo: C – H, N – H, C – O y O – H. Por lo tanto, la espectroscopia infrarrojo es una técnica útil para la investigación de materiales poliméricos y para estudiar el comportamiento de la cinética y del curado de los sistemas epoxi/resina [52-54].

El espectro vibracional provee información de los fenómenos físicos y químicos que acompañan la formación de la red mediante la identificación del tipo y concentración de los diferentes grupos en varias etapas del curado, las interacciones entre ellas y las cinéticas de la reacción.

Los cambios progresivos en el espectro pueden conducir a un análisis cuantitativo preciso. Se puede analizar los picos de relevancia característicos de la absorción de los grupos epoxídicos, aminas primarias y secundarias. Con esta información se puede obtener el grado deseado de curado en el termofijo.

4.7 Interpretación del espectro infrarrojo.

La habilidad para interpretar un espectro infrarrojo y, por lo tanto, identificar la presencia o la ausencia de grupos funcionales orgánicos y el medio ambiente que los rodea, es vital para cualquiera que use un espectrómetro infrarrojo. La identificación de las bandas de absorción características, causadas por diferentes grupos funcionales, es la base para la interpretación del espectro infrarrojo. Así, por ejemplo, las frecuencias de estiramiento de los grupos O – H proporcionan fuertes bandas de absorción en la región de 3350 cm^{-1} . La presencia de una banda fuerte en la región de 3350 cm^{-1} del espectro infrarrojo de un compuesto es una fuerte sugerencia de que las moléculas contienen el grupo funcional O – H. En la tabla 1 se dan algunas de las absorciones infrarrojas típicas y dónde aparecen en un espectro.

Tabla 1. Absorciones típicas en el infrarrojo.

Tipo de vibración	Intervalo de número de onda (cm^{-1})
<i>Tensión del Carbonilo, C = O</i>	1870 – 1650
<i>Alcoholes</i>	
tensión del O – H	3640 – 3250
tensión del C – OH	1160 – 1030
flexión en el plano del C – OH	1440 – 1260
deformación del C – OH	700 – 600
<i>Aminas</i>	
estiramiento del N – H	3460 – 3280
deformación del NH_2	1650 – 1590
estiramiento del C – N	1190 – 1130
tijereteo del C – N – C	510 – 480
<i>Sulfonas</i>	
tensión simétrica del SO_2	1170 – 1120
tensión asimétrica del SO_2	1360 – 1290
tijereteo del SO_2	610 – 545
<i>Grupo epoxídico</i>	1300 – 1250 y 900 – 775

4.8 Propiedades de los materiales.

Los tipos de propiedades de los materiales, más generales, se pueden clasificar de la siguiente manera: (i) Propiedades mecánicas, que son las propiedades donde el material

tiene una respuesta a la aplicación de una fuerza de naturaleza mecánica, (ii) Propiedades térmicas, que son aquellas que provienen de energías internas, que introducen movimientos tanto atómicos como electrónicos; esas energías térmicas de manera general tienen gran influencia sobre el comportamiento mecánico y sobre las propiedades mecánicas de los materiales y, (iii) Propiedades eléctricas son las que tienen dos fuentes primarias como son los movimientos de los electrones y de los desplazamientos de las cargas [65]. En lo sucesivo, nos referiremos a las primeras.

Cuando un material sólido es sometido a la acción de fuerzas mecánicas, este puede cambiar su forma y en algunos casos llegar a la ruptura o a la fractura; esas respuestas definen las propiedades mecánicas de ese material debido a que éstas determinan el comportamiento ingenieril de los materiales bajo la aplicación de fuerzas o cargas. La respuesta que tienen los materiales a la aplicación de esas fuerzas dependerá de características del material tales como: tipo de enlace, arreglos estructurales de los átomos, y tipo y número de imperfecciones que siempre están presentes en los materiales sólidos. De igual manera, la microestructura es otra característica muy importante en sus efectos sobre esa respuesta; por estas razones, las propiedades mecánicas son muy sensibles a las operaciones y a los procesos de manufactura. Cuando se quiere conocer el comportamiento mecánico de un material, es necesario tener conocimiento de propiedades como: Módulo de Elasticidad, Resistencia, Ductilidad, Tenacidad, Dureza, Maleabilidad, y Resiliencia. Desafortunadamente, las propiedades mecánicas para diseño no pueden ser deducidas solamente a partir de consideraciones de la estructura cristalina o de los enlaces interatómicos, sino que también hay que tomar en cuenta las diferencias en tratamientos térmicos, en las condiciones de servicio, y en la capacidad de deformación de los materiales.

4.9 Ensayos mecánicos.

Un ensayo mecánico es un tipo de ensayo que se realiza con el objetivo de determinar una o varias de las propiedades mecánicas de un material. Los ensayos mecánicos básicamente se ejecutan a los materiales por las siguientes cuatro razones: para determinar si se cumple o no con especificaciones escritas; para ayudarnos a mejorar un diseño; para controlar la calidad de manufactura de una aleación; y para proveer un lenguaje

mediante el cual los ingenieros se puedan comunicar. Los ensayos normales ejecutados en el laboratorio, pueden considerarse clasificados en tres categorías generales que son:

- 1.- *Ensayos estáticos*, son aquéllos en los cuales las cargas o las fuerzas son aplicadas lo suficientemente lentas como para considerarse que se mantiene el equilibrio cuasi-estático, es decir que cambian muy lentamente con el tiempo.
- 2.- *Ensayos cíclicos*, son aquéllos en los cuales las cargas o las fuerzas son dinámicas y se aplican al cuerpo, ya sea (a) parcialmente o totalmente y se les remueve, o (b) se les invierte un suficiente número de veces, lo que hace que el material se comporte de manera diferente a cuando las cargas son estáticas.
- 3.- *Ensayos de Impacto*, en los cuales las cargas o las fuerzas son dinámicas y se aplican al cuerpo de una manera rápida, de forma tal que el material debe absorber energía cinética en vez de oponer resistencia a la fuerza.

La mayoría de estos ensayos son arbitrarios, aún cuando estén normalizados (estandarizados) y se realicen bajo condiciones específicas. En muchos casos, los valores reportados son nominales en vez de ser exactos. Para ejecutar ensayos que garanticen reproducibilidad y constancia de los resultados, de manera que reflejen con exactitud las propiedades del material y no se vean influenciados por las condiciones de ensayo, es necesaria la conservación de ciertas reglas denominadas “Condiciones de Semejanza”, las cuales son: (i) *Condiciones de semejanza geométrica*, que radican en que las muestras a ser sometidas a ensayo deben tener una geometría similar, (ii) *Condiciones de semejanza mecánica*, lo cual quiere decir que deben mantenerse las mismas condiciones de esquema y de aplicación de las fuerzas y, (iii) *Condiciones de semejanza física*; entre las más importantes están: la velocidad de aplicación de las fuerzas, el acabado superficial de las probetas a ensayar, y la temperatura de ensayo.

4.10 Compresión mecánica.

La compresión es una presión que tiende a causar una reducción de volumen. Cuando se somete un material a una fuerza de flexión, cizalladura o torsión, actúan simultáneamente fuerzas de tensión y de compresión. Este ensayo se realiza para la determinación de las propiedades mecánicas de algunos materiales sometidos a compresión y mediante la prueba se obtienen datos para la construcción del gráfico de esfuerzo contra deforma-

ción unitaria. Por medio de dicho diagrama se determinan los límites convencionales de proporcionalidad (elasticidad), fluidez y resistencia.

De esta manera, el esfuerzo se define como la intensidad de la fuerza aplicada sobre un material y corresponde a la fuerza por unidad de área. Si P es una fuerza uniforme, que actúa sobre la sección transversal de un material de área inicial A , la intensidad de la carga o el esfuerzo, σ , que actúa es: $\sigma = \frac{P}{A}$; donde σ se denomina el Esfuerzo de Ingeniería; este es un concepto simplista y conveniente para los diseños ingenieriles, debido a que representa un promedio de los esfuerzos aplicados.

4.11 Dureza de un material.

Podríamos definir la dureza de un material como la propiedad de la capa superficial de un material de resistir la deformación elástica, plástica o de destrucción, en presencia de esfuerzos de contacto locales inferidos por otro cuerpo, más duro, el cual no sufre deformaciones residuales. La dureza de los materiales no es una propiedad fundamental de la materia, más bien el índice de dureza obtenido por ensayos para aplicaciones industriales son ensayos arbitrarios que se efectúan bajo condiciones normalizadas.

Para la mayoría de los ensayos de dureza, se aplica una carga de manera lenta para que comprima la superficie lisa en ángulos rectos; una vez que se quita la fuerza, se mide la profundidad de la penetración o el diámetro de la huella y se calcula el área para dar una indicación de la resistencia a la carga. Los números de dureza resultantes son empíricos y pueden ser calculados a partir de fórmulas apropiadas si se conoce la carga aplicada y el área de la sección transversal o la profundidad de la impresión.

Generalmente, los números o índices de dureza obtenidos cuando se usan los métodos microscópicos y macroscópicos no producen resultados comparables. Existen tres métodos de ensayo de dureza por indentación comúnmente usados para el ensayo de materiales: a) Ensayos de Dureza Brinell; b) Ensayos de Dureza Rockwell, y c) Ensayos de Dureza Vickers.

a) *Dureza Brinell* (HB). Este ensayo se basa en el hecho que penetradores esféricos de diferentes tamaños producen huellas geoméricamente similares cuyos diámetros gene-

ran el mismo número de dureza Brinell; hay que tener presente que las cargas aplicadas son proporcionales al cuadrado de los diámetros de los penetradores.

b) *Dureza Rockwell (HR)*. Este método consiste en medir el incremento en la profundidad de un penetrador cónico de diamante que ha sido forzado a penetrar plásticamente el material bajo la acción de una carga primaria y de una carga secundaria o mayor. El equipo usado automáticamente mide la profundidad diferencial producida por la carga inicial, de 10 Kg, y la carga mayor, puede ser de 50, 90, o 140 Kg, que dependen del tipo de penetrador que sea utilizado, se mantiene durante un mínimo de tiempo de 10 s, aunque que puede ser mayor, y, al retirar la carga principal, se produce una recuperación de la profundidad de la huella, para que, finalmente, la deformación plástica tenga una profundidad diferencial, que se indica en el instrumento de lectura del aparato. Existen dos escalas de medida muy comúnmente utilizadas en la industria: Rockwell B y Rockwell C. La escala Rockwell B, indicada como HRB, utiliza un penetrador esférico, de diamante, de (1/16) de pulgada de diámetro y 100 Kg de carga total. Su intervalo se encuentra entre los valores 0 y 100. La escala Rockwell C, indicada como RC, requiere del uso de un indentador Brale que es esferocónico de diamante fabricado con tolerancias dimensionales muy precisas.

c) *Dureza Vickers (HV)*. En este método, el equipo utilizado es de gran precisión y requiere de extremo cuidado en su operación, semiautomática, en el sentido que una vez que el penetrador toca la muestra, la carga es aplicada por un determinado tiempo que oscila entre 10 y 30 s, para que después la carga sea automáticamente separada.

4.12 Ensayos de choque o impacto.

Los ensayos de choque o impacto determinan la tenacidad o fragilidad de un material, la cual nos proporciona la capacidad del material para absorber cargas instantáneas antes de fracturarse. Los resultados de estos ensayos no manifiestan una propiedad definida del material, sino que constituyen un índice comparativo de su plasticidad, con respecto a las obtenidas en otros ensayos realizados en idénticas condiciones, por lo que se debe de tener muy en cuenta los distintos factores que inciden sobre ella. Resumiendo, diremos que el objetivo del ensayo de choque, o de impacto, es comprobar si un material dado fallará por fragilidad bajo las condiciones que le impone su empleo, muy espe-

cialmente cuando las piezas experimentan concentración de tensiones, por cambios bruscos de sección, maquinados incorrectos, fileteados, etcétera, o bien verificar el correcto tratamiento térmico del material ensayado.

Los ensayos dinámicos de choque se realizan generalmente en máquinas denominadas péndulos o martillo pendulares, en las que se verifica el comportamiento de los materiales al ser golpeados por una masa conocida a la que se deja caer desde una altura determinada, realizándose la experiencia, en la mayoría de los casos, de dos maneras distintas: el método Izod (choque sobre muestras simplemente apoyadas) y el método Charpy (choque de barras empotradas). En ambos casos la fractura se produce por flexionamiento de la probeta, por lo que se los denomina flexión por choque.

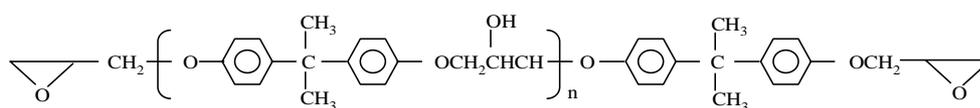
Los valores obtenidos en estos ensayos son únicamente comparables, en materiales con propiedades similares, cuando se realizan sobre el mismo tipo de probeta y en idénticas condiciones de ensayo. La máquina de ensayo determinará el trabajo absorbido por el material cuando éste es roto de un solo golpe por la masa pendular y su valor, en unidades de energía, nos indicará la resistencia al choque o capacidad del material para absorber cargas dinámicas de impacto (resiliencia). Las cargas y aditivos reforzantes proporcionan una mayor resistencia a la fractura, a la tracción, al desgarre y al impacto. La tenacidad se aumenta usualmente por inclusión de pequeñas partículas de goma en la masa de los polímeros frágiles (PS, SAN y PVC, por ejemplo) que absorben por sí mismas, o en la interfase, la energía del impacto.

CAPÍTULO 5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

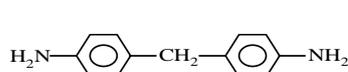
5.1 Materiales.

Los materiales usados en este trabajo fueron el prepolímero epoxídico diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), curado con dos diaminas: diaminodifenilsulfona (DDS) y diaminodifenilmetano (DDM). Estos materiales se escogieron debido a sus estructuras relativamente simples y además de que ellos son comúnmente usados tanto en matrices para materiales semi-IPN como en materiales compuestos. El termoplástico lineal fue polifenilsulfona (PPSU), el cual fue escogido por las remarcadas propiedades que éste presenta cuando se le compara con otros termoplásticos de alto rendimiento.

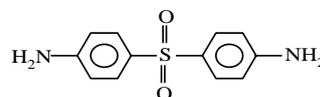
Respecto a la PPSU, es interesante mencionar que no se han encontrado reportes, en la literatura revisada, sobre investigaciones en que se use como se plantea en el presente trabajo. Todos los materiales fueron adquiridos de Aldrich Chemical Co (St. Louis, MO, U.S.A). En la Fig. 18 se presentan las estructuras químicas de los materiales, y en la Tabla 2 se dan algunas características importantes de estos materiales.



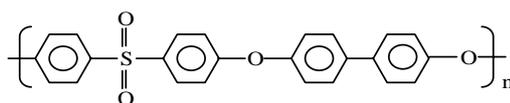
Diglicidil éter de bisfenol-A



Diaminodifenilmetano



Diaminodifenilsulfona



Polifenilsulfona

Fig. 26. Estructura química de los materiales usados.

Tabla 2. Algunas características, suministrada por Aldrich Chemical Co., de los materiales usados.

Material	M _n	Densidad	T _g (°C)	T _f (°C)	Funcionalidad	Eq g ⁻¹
DGEBA	374	1.170	-	-	2	187.0
DDS	248.31	-	-	175 - 179	4	62.1
DDM	198.27	-	-	89 - 91	4	49.6
PPSU	21 - 23 x10 ³	1.290	208	-	0	0

5.2 Descripción y características de la polifenilsulfona.

Con la finalidad de justificar el uso de la polifenilsulfona en este trabajo, se presentará, de manera muy general, las características y propiedades que indujeron la escogencia de este termoplástico como material modificador de las resinas epoxídicas.

Para aquellas aplicaciones que precisen requerimientos únicos, los polímeros de alto rendimiento proveen el material efectivo y la solución de diseño requeridos. Debido a sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, los termoplásticos de alto rendimiento (termoplásticos de ingeniería) ofrecen valiosas opciones de uso.

La polifenilsulfona (PPSU) es un termoplástico amorfo de alto desempeño que ofrece mejor resistencia al impacto y superior resistencia química que muchos otros termoplásticos amorfos de alto rendimiento, tal como se muestra en las Tablas 3 y 4. Así, este termoplástico es muy resistente a los ácidos y bases comunes (incluyendo soluciones comerciales para lavado) en un amplio intervalo de temperatura; y, entre otras ventajas, posee excelentes propiedades mecánicas y térmicas, en comparación con muchos otros termoplásticos de ingeniería.

La PPSU ofrece una resistencia superior a la hidrólisis cuando es comparado a otros termoplásticos de alto rendimiento, presentando una resistencia a la esterilización al vapor virtualmente ilimitada (ver Tabla 5), por lo que puede ser usado ampliamente como autoclave a vapor para la esterilización de dispositivos médicos en general. Por último, debemos señalar que existe una relación proporcional entre el rendimiento que presenta un material termoplástico y su costo, es decir, mientras las propiedades del material sean superiores mayor será el costo del mismo. En la Tabla 6 se presenta una

relación rendimiento – costo para una variedad de termoplástico amorfos. Podemos ver que la PPSU se sitúa muy cerca de la cúspide de la pirámide. Tal vez el alto costo de este termoplástico es lo que pudiera limitar su uso en las diferentes aplicaciones en las que puede ser usado.

Tabla 3. Propiedades típicas de algunos termoplásticos de alto rendimiento.

Propiedad	PPSU	PSU	PES	PEI	PPO
Densidad (g/cm ³)	1.30	1.24	1.37	1.28	1.08
Absorción de agua, 24 hrs (%)	0.4	0.3	0.54	0.25	0.07
Módulo de Tensión, (x10 ³ psi)	340	360	385	475	350
Módulo de Flexión (x10 ³ psi)	345	400	420	500	360
Módulo de Compresión (x10 ³ psi)	280	375	388	480	-
Impacto Izod (ft-lb/in)	2.5	1.3	1.6	0.5	5.0
Temperatura de Deformación por calor (°C)	207	171	204	200	129
Temperatura de Transición Vítre (°C)	208	190	224	215	-
Máxima Temperatura de Operación (°C)	149	149	160	171	105
Constante Dieléctrica (1 MHz)	3.44	3.0	3.5	3.2	-
Factor de Disipación (1 MHz)	0.0017	0.0030	0.0056	0.0040	-
Resistividad de Volumen (ohm-cm)	> 10 ¹⁵	> 10 ¹⁵	> 10 ¹²	1.0x10 ¹⁷	-

Tabla 4. Comparación de propiedades para polímeros sulfonados.

	PSU	PES	PPSU	PEI	PC	Metal
Estabilidad Térmica/Resist. al Calor	A	A	A	A	B	A
Inflamabilidad/Liberación de Calor	B	A	A	A	C	A
Resistencia al Impacto	B	B	A	B	A	A
Estabilidad Dimensional	A	A	A	A	A	A
Estabilidad Hidrolítica	A	B	A	B	C	B
Tolerancia a Esterilización de Vapor	A	B	A	B	C	A
Resistencia a Químicos Orgánicos	C	C	B	B	C	A
Resistencia a Ácidos	A	A	A	B	C	C
Resistencia a Bases	A	A	A	C	C	B

A : Buen funcionamiento o satisface las necesidades de la mayoría de las aplicaciones

B : Adecuado para muchas aplicaciones pero puede mostrar algunas limitaciones

C : Rendimiento limitado o muy pobre

Tabla 5. Resistencia al vapor en autoclave para polímeros sulfonados.

Termoplástico Sulfonado	Ciclos para alterarse
PPSU	> 2000
PEI	900
PSU	50
PES	45

En base a las excelentes propiedades que presenta la PPSU, podemos suponer que las resinas epoxídicas modificadas con este termoplástico mejorarán sus propiedades térmicas, químicas y mecánicas finales.

Tabla 6. Relación Costo/Rendimiento para algunos polímeros.

Costo/Rendimiento 	Polímeros de Alto Rendimiento	PI PAI PEEK FP <u>PPSU</u> PVDF PEI LCP PES PPS PSU PPA
	Intermedios	PPC PT
	Polímeros de Medio Alcance	PC PET PA-6/6,6 PPO POM PE-UHMW
	Intermedios	ABS PMMA PP
	Polímeros Comunes	PS HDP PVC LDPE

5.3 Preparación de las muestras.

Para la preparación de las muestras de termofijos (sistema epoxi/amina) y de semi-IPN se usó una proporción estequiométrica 1:1, para ello se determinó el equivalente químico ($e.q$), en peso, tanto del compuesto epoxídico como del agente de curado, usando la relación:

$$e.q = \frac{M_n}{\text{funcionalidad}} \quad (70)$$

donde M_n es el peso molecular del material y la funcionalidad es el número de grupos reactivos presentes en el mismo.

Así, se pesaron cantidades de los prepolímeros (epoxídicos y endurecedores) manteniendo la relación 1:1 y se mezclaron de la siguiente manera:

1.- *Preparación de la resina pura* (sistemas sin termoplásticos): Una vez pesadas las requeridas cantidades estequiométricas de los prepolímeros, la resina epoxídica DGEBA, se calentó a 100 °C (para el sistema DGEBA/DDM) y a 135 °C (para el sistema DGEBA/DDS) y luego se añadió, el respectivo agente endurecedor con agitación mecánica continua durante 5 min, el cual fue suficiente tiempo para obtener una mezcla homogénea.

2.- *Preparación de sistemas semi-IPN* (sistema termofijo/termoplástico): Diferentes cantidades pesadas de PPSU, necesarias para obtener 5, 10 y 15 phr de PPSU en las respectivas mezclas, se disolvieron en 50 ml de diclorometano a temperatura ambiente; donde phr significa partes por ciento de la resina DGEBA. El material epoxídico, DGEBA, fue entonces añadido lentamente y agitado mecánicamente y de manera continua hasta obtener la completa disolución de la resina. Después, el solvente fue removido calentando a 80 °C por 24 h en vacío.

Para agregar la requerida cantidad estequiométrica del agente de curado respectivo, se realizaron los dos siguientes procedimientos: (i) la mezcla DGEBA/PPSU se calentó 100 °C y el DDM, previamente calentado a la misma temperatura, se añadió lentamente y bajo agitación continua durante 5 min; (ii) la mezcla DGEBA/PPSU y el DDS se calientan, por separado, a 135 °C y luego el agente de curado se agrega a la mezcla de la misma manera descrita para el sistema DGEBA/DDM/PPSU.

Con la finalidad de usos subsecuentes, todas las mezclas preparadas (termofijos y semi-IPN) fueron rápidamente enfriadas y mantenidas en refrigeración a 0 °C, para prevenir cualquier reacción química hasta su posterior uso.

A manera de ilustración, una composición típica de las muestras preparadas contiene 3.77 g de DGEBA y 1.00 g de DDM (ó 1.24 g de DDS) para la resina pura, y 0.185, 0.377 y 0.566 g de PPSU para las mezclas que contienen 5, 10 y 15 phr de este termoplástico lineal, respectivamente.

5.4 Caracterización.

Las técnicas de análisis aplicadas son: La calorimetría diferencial de barrido (DSC), la espectroscopía de infrarrojo (IR) y el análisis dinámico mecánico (DMA). Las razones por las que fueron seleccionadas han sido discutidas con anterioridad. Todo el instrumental necesario para el análisis y caracterización de los sistemas presentados en el siguiente trabajo se encuentran en el Área de Polímeros del Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.

5.5 Mediciones calorimétricas

Las mediciones calorimétricas, estándar (o convencional) y modulada, fueron realizadas usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) 2980 fabricado por la *TA Instruments* (New Castle, DE, USA). Este calorímetro es controlado mediante el software *Thermal Advantage* a través de una interface GPIB y los resultados fueron analizados con el *Universal Analysis*, ambos de la misma compañía e integrados al instrumento. Las calibraciones para la temperatura y el flujo de calor se realizaron con una muestra estándar de indio usando charolas herméticas de aluminio de la *TA Instruments*. La calibración para la capacidad calorífica, C_p , se realizó con zafiro.

Los experimentos isotérmicos y no isotérmicos (dinámicos) se realizaron con muestras de aproximadamente 10 mg, en un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. Para las mediciones dinámicas (DSC convencional) se realizaron corridas a diferente rapidez de calentamiento (2.5, 5, 10, 15 y 20 °C /min) en un intervalo de temperatura desde 30 hasta 300 °C, para los sistemas curados con DDM, y hasta 350 °C para los sistemas donde se usó el DDS como agente de curado.

Para las mediciones isotérmicas moduladas (TMDSC) se llevaron a cabo corridas a diferentes temperaturas, a saber: 80, 100, 120 y 140 °C para los sistemas con DDM como agente de curado, y 140, 160, 180 y 200 °C para los sistemas con DDS como endurecedor. En todos los casos, la amplitud de la oscilación de temperatura fue de 1 °C y el periodo de 60 s.

5.6 Técnicas de análisis para los datos DSC.

Para la adquisición de los datos necesarios para el análisis de la cinética de curado de materiales termofijos y semi-IPN, mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se usaron dos métodos experimentales: La técnica isotérmica y la técnica de barrido dinámico de temperatura.

5.7 Técnica isotérmica.

Una manera directa para medir el grado de curado, o extensión de la conversión, α , en función del tiempo durante una reacción química, es monitoreando el cambio de calor durante la reacción en función del tiempo a una temperatura constante a la cual la muestra reacciona dentro de la celda prevista en un equipo DSC. El grado de curado, o simplemente, la conversión, de una resina termofija se relaciona con el calor de reacción mediante la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_0} \quad (71)$$

donde $\Delta H(t)$ es el calor generado a un cierto tiempo en un experimento isotérmico y ΔH_0 es el calor de reacción total, obtenido de experimentos dinámicos. Además, durante el proceso de curado se supone que el calor generado es proporcional al consumo del equivalente epoxídico a un tiempo dado.

5.8 Técnica de barrido dinámico de temperatura (no-isotérmica).

La técnica de barrido dinámico de temperatura, o DSC dinámico, monitorea el flujo de calor conforme la temperatura varía linealmente con el tiempo. Usualmente, el uso de esta técnica involucra la suposición de un calor específico constante o una variación lineal del calor específico con un barrido de temperatura. En el barrido dinámico de temperatura, tanto la temperatura de curado como la conversión varían simultáneamente.

5.9 Mediciones dinámico – mecánicas.

Como se ha dicho anteriormente, la técnica de análisis dinamicomecánico se emplea para determinar la variación de las propiedades dinamicomecánicas de los polímeros, especialmente la temperatura de transición vítrea, T_g , y el módulo de almacenamiento, E' , del material. El interés industrial en torno de este tipo de análisis se basa fundamentalmente en el conocimiento de la T_g del material y su comportamiento a largo plazo. Esto es lógico ya que la T_g es el parámetro más importante para la determinación indirecta de los tiempos de vida media y la degradación química, entre otros. Es importante señalar que aunque la T_g se puede determinar mediante otras técnicas de análisis térmico, como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) o el análisis térmico diferencial (DTA), las mediciones con DMA son muy usadas en la industria debido a que permite estudiar las contribuciones de distintas fases, componentes o refuerzos en el material, así como la compatibilidad, tiempo de vida de materiales no polimerizados, resistencia a factores ambientales, entre otros.

Las técnicas antes señaladas, DSC y DTA, no detectan de manera sensible la transición vítrea, o no detectan en absoluto transiciones menores debido a los efectos térmicos asociados. La transición vítrea es una propiedad fundamental en el estudio del comportamiento mecánico de los polímeros, lo cual se debe, por una parte, a las relaciones existentes entre la T_g y la equivalencia temperatura – tiempo, y por otra, a que se puede estudiar a nivel molecular el material utilizando las relajaciones dinamicomecánicas. Así, es posible conocer el origen de la viscoelasticidad que presente la muestra en estudio. Por otra parte, y debido a que las propiedades esfuerzo – deformación presentan cambios profundos en la región de transición vítrea, la T_g puede considerarse como la característica más importante de un material con respecto a sus propiedades mecánicas, sobre todo en polímeros amorfos.

Las mediciones dinámico mecánicas se realizaron con un analizador dinámico mecánico (DMA) modelo 2980 fabricado por la *TA Instruments* (New Castle, DE, USA). El DMA 2980 es un instrumento analítico usado para estudiar las propiedades dinámico mecánicas de los materiales, abarcando un amplio intervalo de valores de rigidez. La muestra es colocada en una mordaza, la cual se escoge de acuerdo a la medición seleccionada y a las propiedades del material a estudiar, y entonces es sometida a cambios en el esfuer-

zo/deformación mientras que se sigue un cambio en la temperatura o la frecuencia de la oscilación aplicada.

El DMA mide el módulo o rigidez, E' , y el amortiguamiento o disipación de energía, E'' , de la muestra. El DMA 2980 trabaja con el software controlador *Thermal advantage* y los resultados obtenidos son analizados con el software *Universal Analysis*, ambos de la *TA Instruments*.

Para nuestros experimentos dinámicos mecánicos, con las muestras completamente curadas, se escogió la mordaza *dual cantilever*, debido a las características del material y las muestras, con una geometría rectangular de dimensiones 50.0x10.0x2.5 mm; los especímenes fueron caracterizados usando una rapidez de calentamiento de 3 °C /min, la amplitud de la deformación senoidal aplicada a la muestra fue de 15 μm y la frecuencia usada fue de 1.0 Hz.

5.10 Mediciones IR.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron con un *FT-IR GX System 2000* de *Perkin Elmer* (Shelton, CT, USA). Para los análisis, películas delgadas de las muestras se depositaron sobre discos de KBr, previamente secados a 150 °C durante 6 h en vacío, y estas se colocaron en una estufa a una temperatura de 100 °C, para las muestras con DDM, y a una temperatura de 200 °C, para los sistemas donde el agente entrecruzante fue DDS, y a diferentes tiempos (15, 30, 45, y 60 min) y analizadas en modo de transmisión. Se promediaron 60 corridas entre 4000 y 400 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} para cada espectro.

5.11 Ensayos mecánicos.

Las mediciones mecánicas reportadas en este trabajo no persiguen dar una certificación de las propiedades de los materiales objeto de investigación en esta tesis, sino, más bien, observar el comportamiento del material cuando es sometido al ensayo respectivo, para así dilucidar la influencia de la incorporación del termoplástico lineal en la resina epoxídica en cuestión cuando el material es sometido a ensayos de compresión, dureza y tenacidad. Es por esto que en los ensayos de compresión y de impacto no se siguió es-

trictamente la norma, en relación a la forma y dimensiones de las probetas usadas. En cada ensayo se hicieron 5 mediciones para cada tipo de material y el resultado reportado es el promedio de ellas. Todos los ensayos se realizaron con probetas rectangulares de dimensiones 14.0x35.0x3.0 mm.

Para los ensayos de compresión se usó una Máquina Universal de Ensayo con Accesorios, fabricada por *Sabin St. Germain & Associates*, NY, USA, con una capacidad de carga de 20 Ton. La carga es aplicada a una velocidad constante de 2.0 Kg/s.

Los ensayos de dureza se realizaron con un Durómetro Rockwell Universal, modelo Testor HT1a, con punta de tungsteno, fabricado por *Otto-Wolpert-Werke*, Alemania. Debido a las características del material bajo ensayo se usó el método Rockwell B. La precarga aplicada sobre el material bajo estudio es de 10 Kg y la carga total aplicada es de 31.25 Kg. La dureza Rockwell B es obtenida directamente en la escala del durómetro.

Los ensayos de tenacidad se realizaron con el método Izod con probeta sin entalla. El ensayo se realizó con un equipo para pruebas de impacto pendular para plásticos, modelo IT 503, fabricado por *Tinius - Olsen*, PA, USA. Las medidas de la tenacidad son obtenidas directamente del instrumento.

CAPÍTULO 6 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

6.1 Resultados experimentales y discusión.

En lo sucesivo, se llamará *sistema 1* al material DGEBA/DDM/PPSU; y *sistema 2* al material DGEBA/DDS/PPSU, teniendo en cuenta las diferentes cantidades del termoplástico lineal usado (0, 5, 10 y 15 phr). Los resultados experimentales, así como su discusión, se presentarán en cada sección según la técnica que se haya usado para su obtención.

6.2 Resultados obtenidos con las técnicas DSC y TMDSC.

En las Figs. 19a y 19b se muestran los gráficos del flujo de calor de reacción en función del tiempo para los diferentes sistemas con 0, 5, 10 y 15 phr del termoplástico lineal PPSU, durante el curado isotérmico a diferentes temperaturas de curado. En ambas figuras, y para efectos de claridad, sólo se muestran tres de las cuatro temperaturas de curado usadas en cada sistema estudiado. Como puede verse, para el *sistema 1* el calor total disminuye ligeramente con el contenido de PPSU para las temperaturas de curado de 100 y 120 °C, y disminuye más notoriamente cuando el curado se efectúa a 140 °C (Fig. 19a); en el *sistema 2* se observa el mismo efecto (Fig. 19b), pero a temperaturas de curado mayores: 160, 180 y 200 °C, respectivamente. Otra observación interesante es que para el *sistema 1*, las temperaturas de reacción son más bajas que para el *sistema 2*. Esto se explica al tomar en cuenta que el mecanismo de reacción entre los grupos epoxi y las aminas es del tipo S_N2 , durante el cual la amina ataca a uno de los carbonos (con carga parcial positiva) del epoxi por la parte de atrás del epoxi, y, al formar el enlace N – C se elimina el H de la amina y se combina con el oxígeno del grupo epoxi por la parte de adelante, como paso 2, para formar el grupo hidroxilo. Con base en esto, y debido a que el grupo sulfona es atractor de electrones, mientras que el grupo metileno es inductor de electrones, se tendrá una menor densidad electrónica en el N de la DDS que en el N de la DDM, resultando esta última más reactiva que la primera.

Es importante destacar el hecho de que el tiempo de curado prácticamente no fue sensible al contenido del termoplástico lineal (Figs. 19a y 19b). Este comportamiento indica que el PPSU no reacciona en estos sistemas, tal como se esperaba, y sólo afecta ligera-

mente la completa conversión de los reactantes en las respectivas resinas epoxídicas. Para el *sistema 1*, puede observarse además que el incremento en la temperatura de curado hace que la rapidez de reacción de los reactantes aumente notoriamente, lo cual se traduce en una fuerte reducción del tiempo de curado. Para el *sistema 2* también se observa un aumento en $d\alpha/dt$ al aumentar la temperatura de curado, pero el tiempo de curado aparece invariante. Esto posiblemente se deba a la mayor viscosidad del *sistema 2*, lo cual dificulta las reacciones químicas en el proceso de curado.

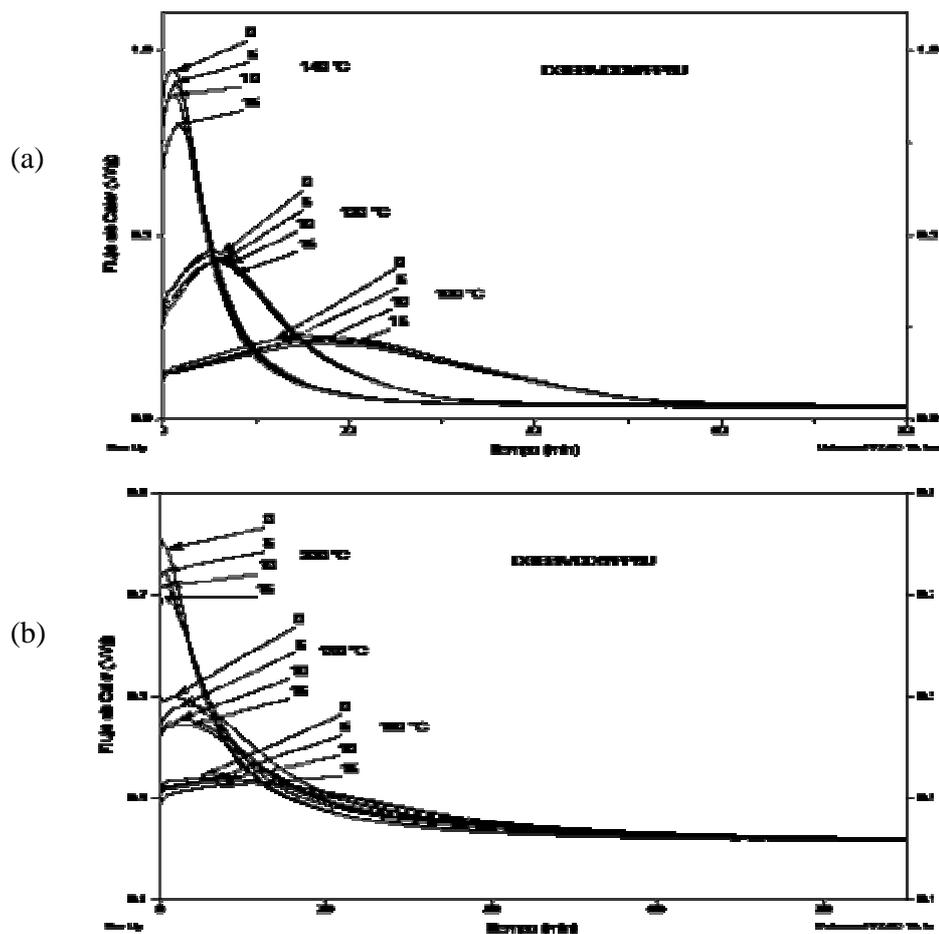


Fig. 19. Dependencia del flujo de calor con el tiempo del curado isotérmico, medido con TMDSC, para la resina pura y para los sistemas semi-IPN con 5, 10 y 15 phr de PPSU, para los dos sistemas estudiados: (a) *sistema 1* y (b) *sistema 2*. Las temperaturas de curado están indicadas.

Por otro lado, el método DSC isotérmico permite identificar dos tipos de reacción: (i) el mecanismo de reacción de orden n y, (ii) el mecanismo de reacción autocatalítica. Como ya sabemos, si el pico máximo de la isoterma, gráfico del flujo de calor contra el tiempo de curado, es cercano a $t = 0$, es decir, a una conversión $\alpha \sim 0$, el sistema obedece una cinética de orden n y puede ser estudiada tanto por el método dinámico como por

el método isotérmico. En el caso cuando el pico máximo de la isoterma se forma más allá de $t = 0$, es decir, a una conversión $\alpha > 0$, el mecanismo de curado es autocatalítico y debe ser estudiado exclusivamente mediante el método isotérmico.

Como puede observarse de la Fig. 19a, para el *sistema 1*, el rápido aumento en la rapidez de reacción, seguido de una disminución exponencial en la rapidez de conversión y la posterior cesación de la reacción son indicativos de una autoaceleración en la reacción, la cual es resultado de un efecto catalítico que tienen los grupos hidroxilos sobre la reacción entre los grupos epoxídicos y las aminas [9,25-27,30]; dichos grupos hidroxilos se van produciendo conforme avanza la reacción: un hidroxilo por cada anillo oxirano que se abre. De esta misma figura se puede observar que la máxima evolución del calor de reacción ocurre para $t > 0$, lo que ratifica el comportamiento autocatalítico de estas reacciones. Para el *sistema 2*, Fig. 19b, se puede observar que la máxima evolución del calor de reacción, o reacción de rapidez máxima $(d\alpha/dt)_{max}$, ocurre al comienzo de la reacción, es decir para $t = 0$, lo que corresponde a una conversión aproximadamente igual a cero, $\alpha \sim 0$. Por lo tanto, este sistema obedece a una cinética, o mecanismo, de curado de orden n . Costa *et al.* [66] reportaron que, efectivamente, el sistema DGEBA/DDM es de naturaleza autocatalítico mientras que el sistema DGEBA/DDS sigue un mecanismo de reacción de orden n .

Suponiendo que el calor desprendido durante la reacción de polimerización está directamente relacionado con la desaparición de los grupos epoxídicos durante el curado, el área debajo de las exotermas a diferentes tiempos de reacción, que corresponde a la entalpía de reacción evaluada a diferentes valores de tiempo, $\Delta H(t)$, se usó para calcular la conversión fraccionaria, $\alpha(t)$, de la resina epoxídica usando la ec.(71). Para determinar el calor total de la reacción, ΔH_0 , las resinas puras (termofijos) y los sistemas semi-IPN fueron calentados desde 30 hasta 300 °C para las diferentes muestras del *sistema 1*, y desde 30 hasta 350 °C para el *sistema 2*; en ambos casos a diferente rapidez de calentamiento (2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min).

La Fig. 20 exhibe la dependencia del flujo de calor con la temperatura para los dos sistemas estudiados, medidos mediante DSC convencional. El calor total de reacción, ΔH_0 , se determina mediante la integración del área entre el máximo del termograma y la línea

recta que conecta la curva antes y después del máximo. De estas mediciones se obtuvieron los valores de ΔH_0 , necesarios para la determinación del grado de curado.

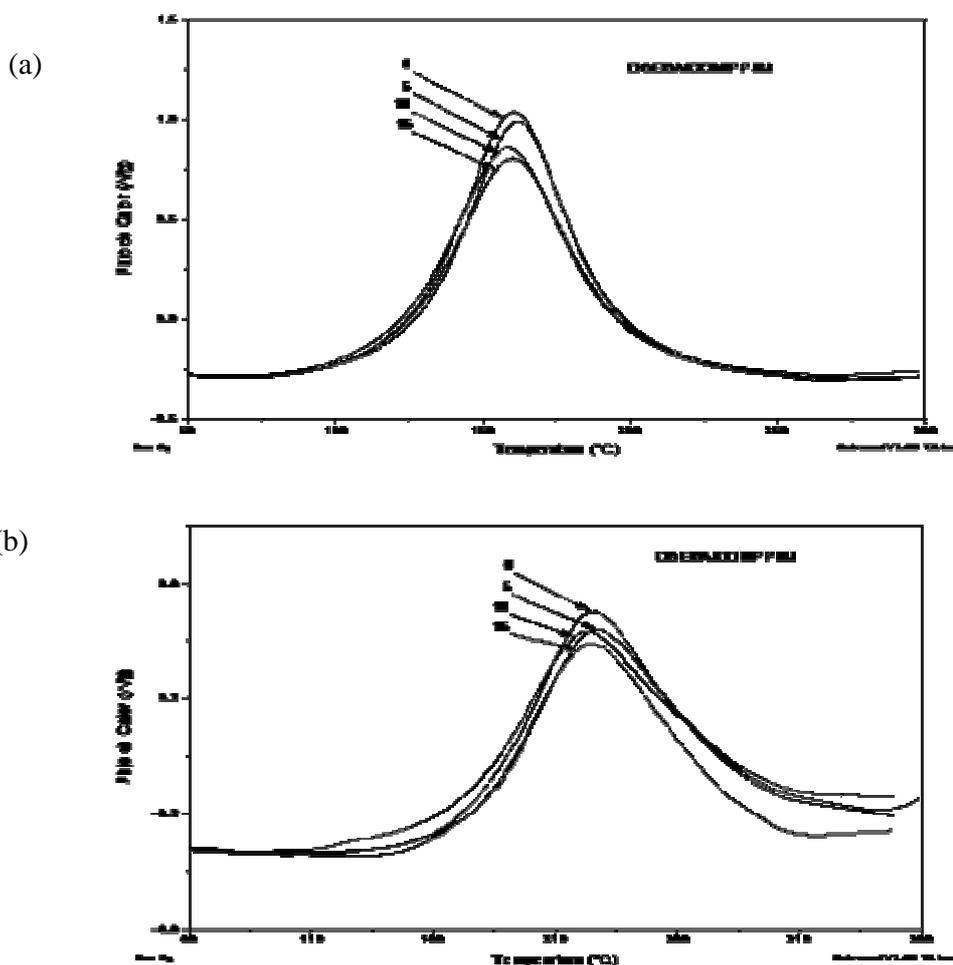


Fig. 20. Termogramas de DSC dinámicas para los sistemas estudiados, obtenidos mediante DSC convencional a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min. Se indican las diferentes cantidades (phr) de PPSU.

De estas corridas dinámicas se puede notar que los sistemas curados con DDM presentan valores del calor de reacción más altos al comienzo de la exoterma, en el pico y en la temperatura final de la reacción que aquéllos sistemas donde se usó la DDS como agente entrecruzante. Así, la cantidad de calor total desprendido en la reacción del *sistema 1* es mayor que la desprendida en el *sistema 2*, como ya se había señalado. Esto sugiere que las formulaciones curadas con DDM serán más sensibles a los efectos de un curado acelerado que aquéllas curadas con DDS. Por lo tanto, en la determinación de los ciclos de curado en el procesamiento de materiales compuestos, las condiciones del proceso deben de ser más controladas cuando se usa DDM como agente de curado. Usando

la ec.(71) y los datos mostrados en las figuras 19 y 20, se calculó la conversión, $\alpha(t)$, para todos los sistemas estudiados. En la Fig. 21 se muestran los gráficos del grado de conversión, y de la rapidez de conversión, contra el tiempo de curado para una temperatura de 80 °C (*sistema 1*) y 140 °C (*sistema 2*). En ambos sistemas puede observarse claramente que la conversión o grado de curado aumenta rápidamente en las primeras etapas del curado hasta aproximarse asintóticamente a un valor máximo, α_{max} . También puede verse que ninguno de los dos sistemas alcanza a reaccionar completamente (generalmente, la conversión máxima resultó menor que la unidad) para las temperaturas de curado usadas en esta investigación, y esto es causado por la vitrificación que sufre el sistema en altos valores de conversión.

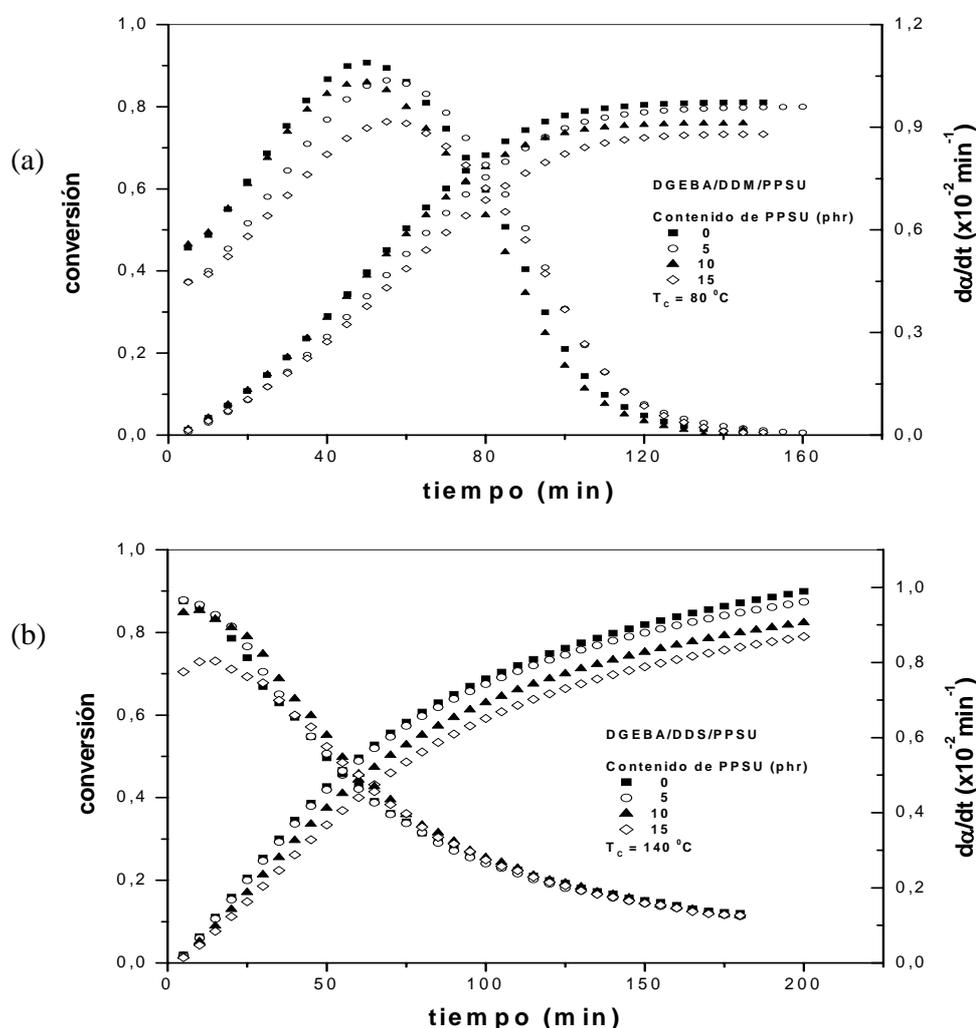


Fig. 21. Gráficos de conversión de curado, α , y de la rapidez de conversión, $d\alpha/dt$, contra el tiempo para los dos sistemas durante el curado a una temperatura de: (a) 80 °C (*sistema 1*) y (b) 140 °C (*sistema 2*).

En efecto, la Fig. 21 muestra que el grado de curado final, o conversión final, disminuye conforme aumenta el contenido de PPSU, lo cual corresponde a redes con estructuras más imperfectas. Este efecto es más notorio en el *sistema 1*, y dicha conversión final se logra en menor tiempo en el *sistema 1* que en el *sistema 2*. Esto puede deberse a una posible mayor contribución viscosa de la PPSU en el *sistema 2*. Este comportamiento de la conversión con el contenido de termoplástico lineal fue observado en todos los sistemas curados para todas las temperaturas aplicadas. Por otro lado, en la Fig. 21a se observa que las curvas de la conversión, α , contra el tiempo de curado muestran claramente un punto de inflexión, aproximadamente a los 50 min, lo cual se puede interpretar como una autoaceleración y esto ratifica el carácter autocatalítico de las reacciones químicas del *sistema 1*. En contraste, en la Fig. 21b no se observa el punto de inflexión sino más bien que las curvas siguen un crecimiento potencial lo que evidencia aún más que la cinética de reacción para el *sistema 2* corresponde a un mecanismo de reacción de orden n . Por otra parte, debemos tener presente de que ambos mecanismos de reacción, orden n y autocatalítico, deben tratarse de manera independiente para el óptimo procesamiento de materiales compuestos.

6.3 Aplicación del modelo cinético.

En la aplicación del modelo cinético elegido el primer paso a seguir es el ajuste de los datos experimentales para así obtener los parámetros incluidos en el modelo (k y n ; para la cinética de orden n y, k_1 , k_2 , m y n ; para el modelo autocatalítico). Estos parámetros se determinan a partir del ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales de la rapidez de conversión, $d\alpha/dt$, contra la conversión, α , sin imponer ninguna restricción. A continuación, y usando los parámetros cinéticos hallados se procede a hallar los parámetros C y α_c , mediante el ajuste de la función $F_d(\alpha)$ contra α .

Cuando se hace el ajuste de los datos experimentales de la rapidez de conversión frente a la conversión, hay que considerar tres factores muy importantes: *i*) El experimento debe prolongarse el tiempo necesario para disponer, al comienzo del mismo, de suficientes datos experimentales, recordando que la distribución de puntos no es uniforme frente al grado de curado, aunque si lo es frente al tiempo; *ii*) Los datos experimentales al inicio de la reacción se ven afectados por el calentamiento del calorímetro al alcanzar

la temperatura de curado y, *iii*) El ajuste sólo debe realizarse en la porción de la curva donde la cinética química controla la reacción, y esto es hasta aproximadamente el 60 % de la conversión total, ya que según Flory [67] a esta conversión se produce la gelación en los sistemas epoxídicos, lo cual ocasiona que la cinética química se detiene debido al efecto por difusión.

6.4 Mecanismo de curado autocatalítico.

Para el análisis de la cinética de curado, según el modelo autocatalítico de Kamal, ec.(42), es necesario ver el comportamiento de la rapidez de conversión, $d\alpha/dt$, en función del tiempo de curado y de la conversión misma. En la Fig. 21a se muestran las curvas de la rapidez de conversión contra el tiempo de curado para el *sistema 1*, correspondiente a una temperatura de curado de 80 °C. De esta figura se puede ver claramente que las curvas de la rapidez de conversión tienen una forma similar a la de los sistemas reactantes de naturaleza autocatalítica, para los cuales se ha reportado un incremento adicional en la rapidez de reacción antes del máximo de conversión [10,43]. El comportamiento autocatalítico se evidencia en que el máximo de la rapidez de reacción ocurre a un tiempo de curado posterior al inicio de la reacción, es decir, para $t > 0$. En estas curvas se puede observar que el máximo en la rapidez de conversión se presenta a un tiempo de curado de aproximadamente 53 min, para todas las temperaturas de curado usadas. Esta conversión máxima para las isotermas está relacionada tanto a los mecanismos de reacción autocatalítico como a las reacciones de orden n . En general, el comportamiento autocatalítico no fue modificado por la presencia del termoplástico, y solamente el máximo en la rapidez de conversión disminuye con el contenido de PPSU. Esto resulta de la contribución adicional que hace el PPSU al incremento de la viscosidad del sistema reactante, debido a su peso molecular relativamente alto, en comparación con el peso molecular de los componentes de la red que se está formando; es decir, cuanto más grande sea el contenido de PPSU, más bajo es el valor del grado de reacción a la cual ocurre el punto aparente de gelación de la resina.

En la Fig. 22 se presenta la rapidez de reacción experimental contra el tiempo de curado, para las diferentes temperaturas isotérmicas usadas en el presente trabajo, correspondientes al *sistema 1*. Puede observarse que la rapidez de reacción, a cualquier temperatura, aumenta con el tiempo en la etapa inicial del curado y pasa a través de un máxi-

mo. El pico de la rapidez de conversión se hace más grande y se desplaza a tiempos más cortos cuando se incrementa la temperatura isotérmica de curado.

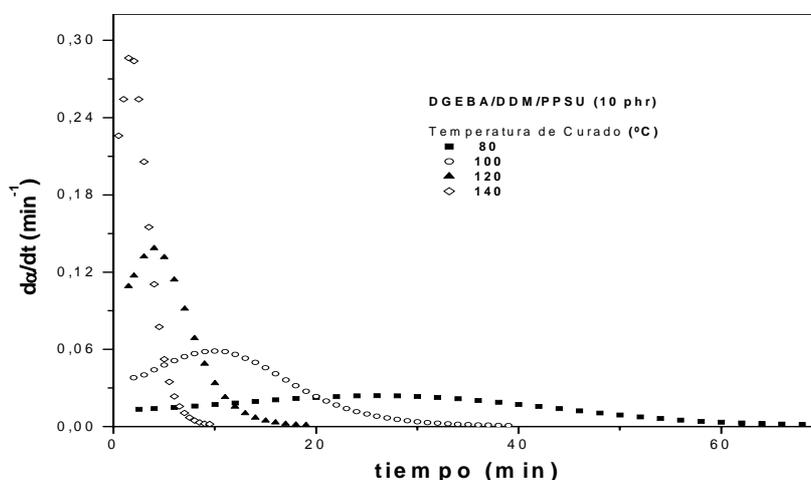


Fig. 22. Gráficos de la rapidez de conversión contra el tiempo de curado para el sistema 1 con 10 phr de PPSU, a diferentes temperaturas de curado isotérmico.

La rapidez de conversión, $d\alpha/dt$, graficada como una función de la conversión, α , para los mismos datos de la Fig. 19a, es mostrada en la Fig. 23, para dos temperaturas de curado: (a) 120 °C y (b) 140 °C, respectivamente. En estas curvas se confirma que la reacción de curado avanza a través de un mecanismo cinético autocatalítico con una rapidez de conversión máxima aproximadamente a un 30 % de conversión lo cual sugiere que cuando la reacción de curado alcanza su rapidez de conversión más alta, 30 % del total de los grupos epoxídicos ha sido consumido.

Como es de suponerse, la rapidez de conversión aumenta significativamente con la temperatura de curado, como puede verse al comparar el valor máximo de $d\alpha/dt$, para el curado de 140 °C (Fig. 23b) y 120 °C (Fig. 23a), cuyos valores son 0.09 y 0.05, respectivamente, para el sistema DGEBA/DDM/PPSU conteniendo 15 phr de PPSU. Comparando los mismos datos para la resina pura (sistema DGEBA/DDM/PPSU con 0 phr de PPSU) en estas figuras: 0.13 (en la Fig. 23b) y 0.06 (en la Fig. 23a), se puede ver que el termoplástico lineal sólo produce un desplazamiento del valor máximo de $d\alpha/dt$ hacia valores más bajos de conversión sin ningún otro efecto adicional, debido a que no reacciona químicamente con los componentes de las resinas epoxídicas aquí estudiadas.

De las curvas de la Fig. 23, se puede hallar la conversión máxima, α_{max} , como el intercepto de la curva con el eje de conversión. Los valores resultantes de α_{max} para el *sistema 1*, y a todas las temperaturas de curado usadas, son presentados en la Tabla 7, en la cual se puede ver que la conversión máxima nunca alcanza la unidad, y que además disminuye con el contenido de PPSU en la mezcla. Esto puede atribuirse a la ocurrencia prematura del control de la reacción por difusión debido a la presencia del termoplástico lineal (PPSU).

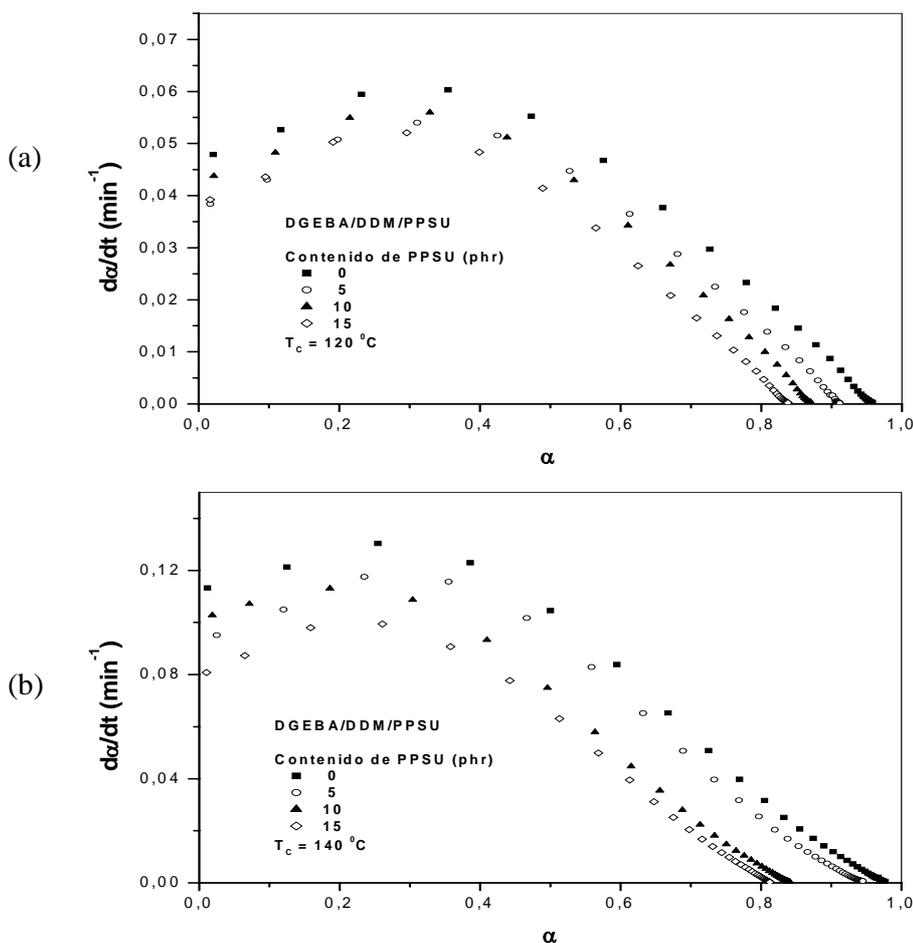


Fig. 23. Rapidez de conversión isotérmica, $d\alpha/dt$, en función de la conversión, α , para el *sistema 1*, a 120 °C (a) y 140 °C (b). Se indican los contenidos de PPSU.

Los parámetros cinéticos k_1 , k_2 , m y n , correspondientes a un mecanismo de curado autocatalítico, fueron calculados para el *sistema 1* mediante el ajuste de los datos experimentales a través de la ec.(42) en todo el intervalo de conversión. Estos parámetros ci-

néticos, ajustados mediante el modelo propuesto por Kamal, y estimados a través del método de los mínimos cuadrados, son listados en la Tabla 8.

Tabla 7. Conversiones máximas halladas de los gráficos experimentales para *el sistema 1*.

PPSU (phr)	T_{Curado} (°C)	Conversión máxima, α_{max}			
		80	100	120	140
0		0.81	0.94	0.95	0.97
5		0.80	0.89	0.91	0.94
10		0.76	0.81	0.87	0.90
15		0.73	0.79	0.84	0.86

Tabla 8. Parámetros cinéticos k_1 , k_2 , m y n , determinados de experimentos isotérmicos mediante el modelo de Kamal, para el *sistema 1*.

	T (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	m	n	$m+n$
0 phr	80	0.0057	0.093	1.54	1.84	3.38
	100	0.0177	0.148	1.38	1.41	2.79
	120	0.0469	0.215	1.19	1.38	2.57
	140	0.1125	0.532	1.21	1.71	2.92
5 phr	80	0.0051	0.112	1.66	2.01	3.67
	100	0.0150	0.228	1.58	1.82	3.40
	120	0.0385	0.304	1.37	1.67	3.04
	140	0.0960	0.869	1.43	2.13	3.56
10 phr	80	0.0061	0.131	1.72	2.24	3.96
	100	0.0152	0.286	1.65	2.24	3.89
	120	0.0451	0.488	1.56	2.10	3.66
	140	0.1083	1.259	1.59	2.69	4.28
15 phr	80	0.0050	0.137	1.77	2.41	4.18
	100	0.0143	0.328	1.67	2.53	4.20
	120	0.0409	0.662	1.64	2.59	4.23
	140	0.0854	1.524	1.65	3.00	4.65

Puede verse de esta tabla que los valores obtenidos de m son muy cercanos a 1.5, mientras que n varía desde 1.38 a 3.00. El orden de reacción total, $m+n$, está en el intervalo de 2.57 a 4.65. En la Tabla 8 se pueden apreciar algunas diferencias entre los parámetros cinéticos. La diferencia más notoria está en los valores de k_1 y k_2 . Para destacar estas diferencias cinéticas, graficamos los valores de k_1 y k_2 , en función del contenido del termoplástico lineal para todas las temperaturas de curado (Fig. 24). Por ejemplo, analicemos el comportamiento de estos parámetros para la resina pura (0 phr de PPSU) y para la mezcla con 10 phr de PPSU, respectivamente.

De la Tabla 8 y de la Fig. 24, se puede observar que k_2 aumenta 5.7 y 9.6 veces, sin y con PPSU respectivamente, con la temperatura desde 80 hasta 140 °C. Respecto a k_1 , vemos que prácticamente sufre el mismo aumento en su valor -entre 18 y 19 veces- con el incremento de la temperatura, sin y con PPSU. De esta manera, y tomando en cuenta estos parámetros cinéticos hallados, los datos experimentales fueron ajustados al modelo de Kamal y, como puede apreciarse en la Fig. 25, para el *sistema 1*, los datos se ajustan muy bien con este modelo.

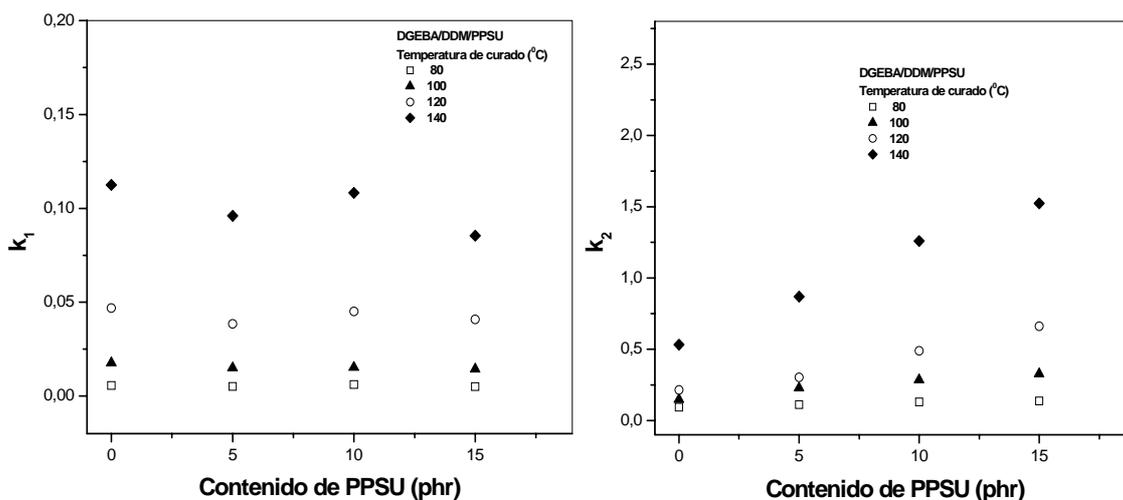


Fig. 24. Parámetros cinéticos k_1 y k_2 contra el contenido de PPSU para todas las temperaturas de curado, correspondientes al *sistema 1*.

Más allá de lo presentado en la Fig. 25, en general, el ajuste no fue muy bueno para altas conversiones, $\alpha > 0.7$, debido a la vitrificación, la cual ocasiona que el mecanismo de reacción sea controlado por la difusión en vez de la propia reactividad química de los reactantes.

Para considerar el efecto de la vitrificación, se usa la relación semiempírica propuesta por Chern y Poehlein, ec.(49), de manera que podemos obtener los valores del factor de difusión para todas las muestras correspondientes al *sistema 1*. Así, en la Fig. 26 se muestran los valores para $F_d(\alpha)$, obtenidos con la ec.(49), graficados contra la conversión, α , para el *sistema 1* a una temperatura de curado de 100 °C.

De estas curvas puede verse que $F_d(\alpha)$ tiene un valor aproximado de 1 en las primeras etapas del curado, independientemente del contenido de PPSU, lo cual evidencia que la

reacción química está controlada por la reactividad química de los grupos funcionales, es decir, la reacción es químicamente controlada.

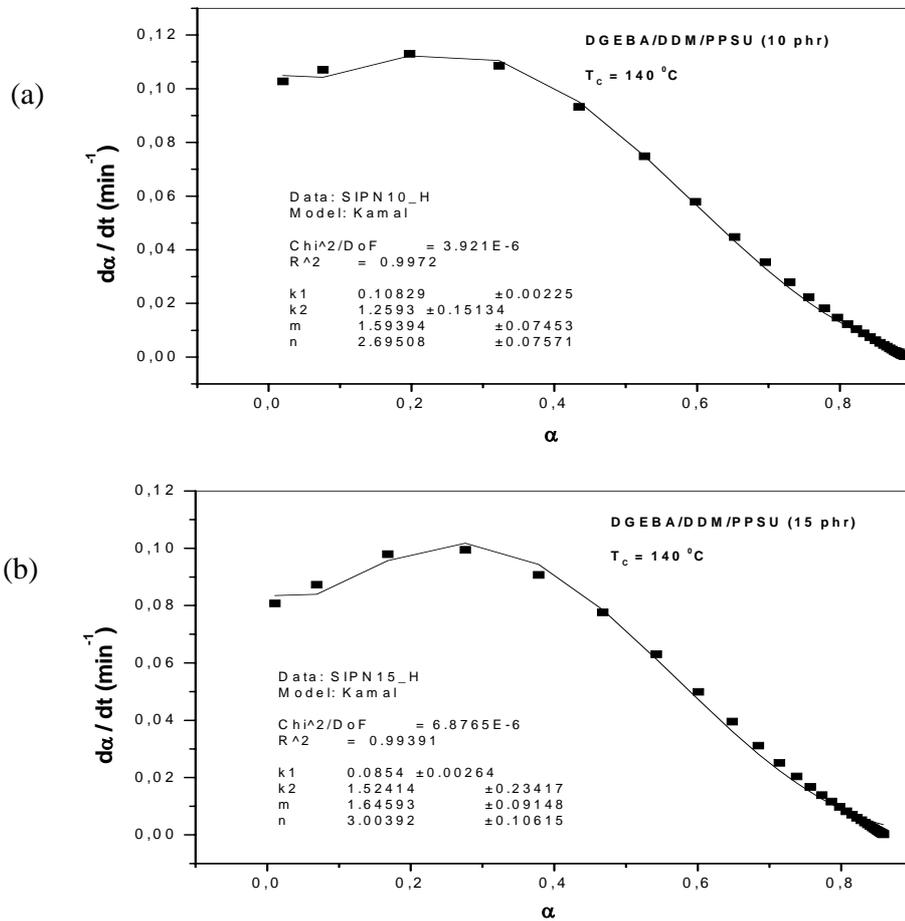


Fig. 25. Ajuste de los datos experimentales, mediante el modelo de Kamal, para la rapidez de conversión, como una función de la conversión para el sistema 1, a 140 °C y a dos diferentes contenidos de PPSU: (a) 10 phr y (b) 15 phr.

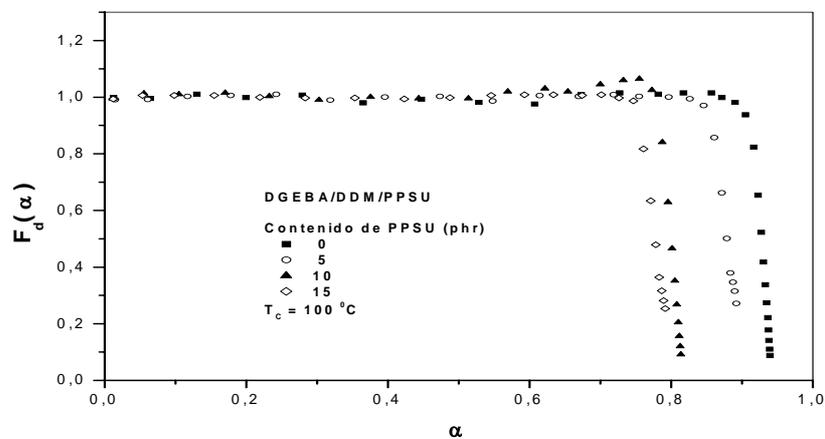


Fig. 26. Gráficos del factor de difusión, $F_d(\alpha)$, contra la conversión, α , para sistema 1 curado a 100 °C. Se indica el contenido de PPSU.

Conforme el curado progresa, puede observarse una disminución en el factor de difusión, $F_d(\alpha)$, y, por lo tanto, en la rapidez de reacción, debido al comienzo del control por difusión. Es importante notar que $F_d(\alpha)$ cae a bajas conversiones de curado a medida que aumenta el contenido del termoplástico lineal, PPSU. Los valores de los parámetros C y α_c , que aparecen en la relación semiempírica de Chern y Poehlein, fueron obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales, mostrados en la Fig. 26, a través de la ec.(49), y ellos son presentados en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de la conversión crítica, α_c , y del parámetro C para los materiales estudiados, a todas las temperaturas de curado usadas, correspondientes al *sistema 1*.

<i>Material</i>	T(°C)	α_c	C
DGEBA/DDM	80	0.79	76.68
	100	0.92	175.05
	120	0.94	143.12
	140	0.97	197.08
DGEBA/DDM/PPSU (5 phr)	80	0.77	78.39
	100	0.83	99.43
	120	0.85	102.06
	140	0.94	96.03
DGEBA/DDM/PPSU (10 phr)	80	0.74	89.14
	100	0.80	141.62
	120	0.85	154.47
	140	0.81	112.09
DGEBA/DDM/PPSU (15 phr)	80	0.71	76.86
	100	0.78	97.96
	120	0.82	145.34
	140	0.79	61.72

De esta tabla, puede verse que el valor de la conversión crítica, α_c , aumenta con la temperatura de curado y disminuye con el contenido de PPSU, mientras que para el parámetro C no se halla ninguna tendencia apreciable, en concordancia con los estudios de Cole *et al.* [50] y Barral *et al.* [33,34] en sistemas epoxi/aminas.

En la Fig. 27 se muestra el ajuste de los datos experimentales a través de la relación de Chern y Poehlein, para el *sistema 1*, correspondiente a una temperatura de curado de 140 °C y a dos diferentes porcentajes de PPSU: (a) 10 phr y (b) 15 phr. Se observa un buen ajuste para todas las temperaturas de curado y para todas las composiciones de las muestras.

La inclusión del factor de difusión en el modelo de Kamal, ec.(51), nos permite el ajuste de los datos experimentales para todo el intervalo de conversión. En la Fig. 28 se presentan las curvas de la rapidez de conversión contra la conversión, a una temperatura de curado de 80 °C, ajustadas mediante la ec.(51).

Puede observarse el excelente acuerdo de este modelo con los resultados experimentales, en todo el intervalo de conversión. Se halló un buen ajuste entre los datos experimentales y el modelo autocatalítico con difusión en todo el intervalo de temperatura, para cada una de las concentraciones de PPSU, y para todas las temperaturas de curado usadas.

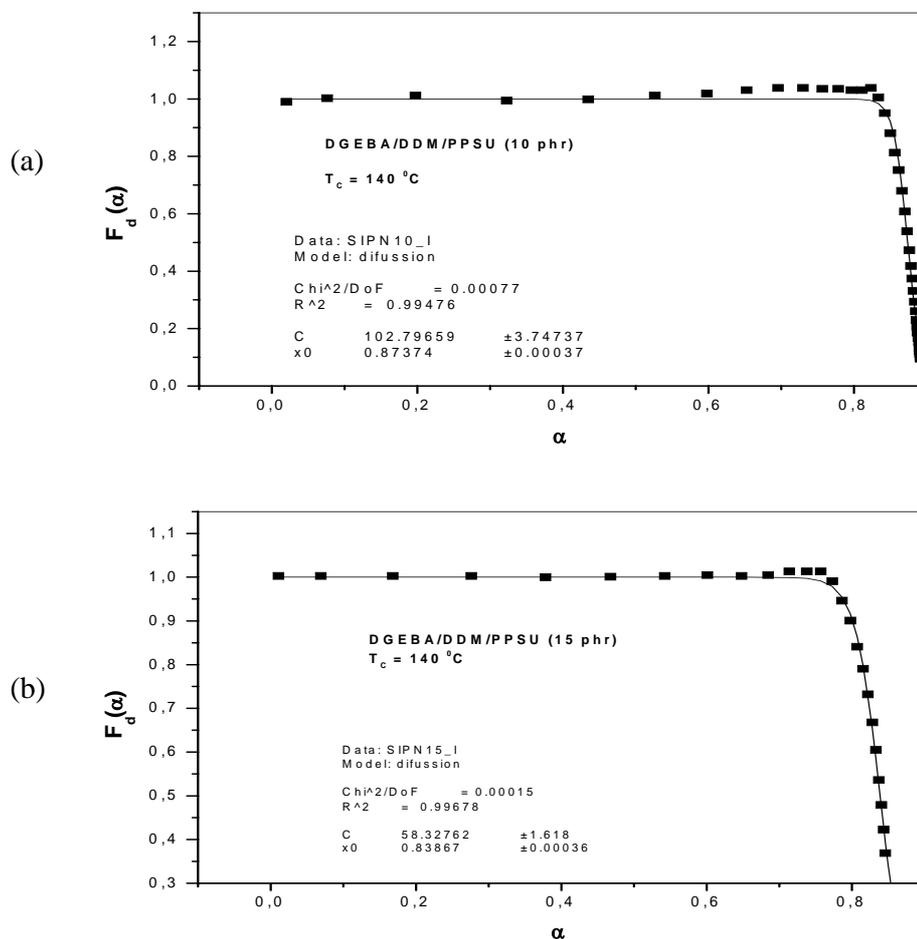


Fig. 27. Ajuste de los datos para el factor de difusión, $F_d(\alpha)$, para la conversión isotérmica a 140 °C para el *sistema I*, conteniendo 10 (a) y 15 (b) phr de PPSU, respectivamente.

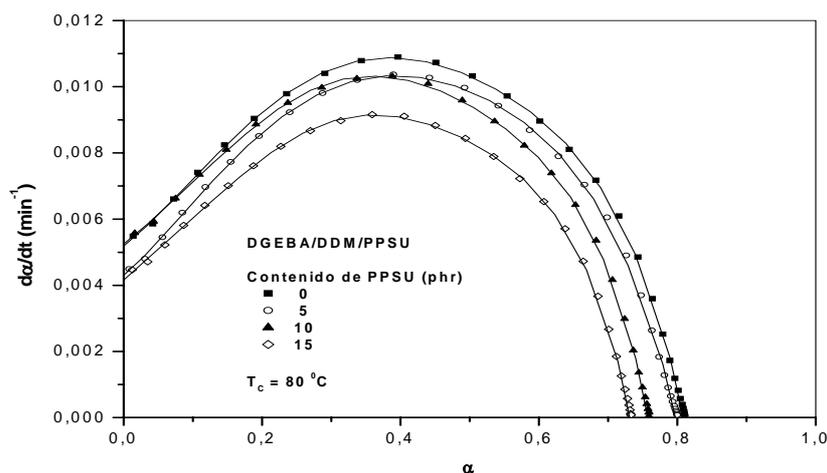


Fig. 28. Comparación de los datos experimentales con la predicción dada por el modelo de Kamal acoplado con el factor de difusión, a una temperatura de curado de 80 °C

6.5 Cinética de curado de orden n .

Como ya hemos mencionado, el mecanismo de curado para al *sistema 2* corresponde a una cinética de orden n . En la Fig. 21b se muestran las curvas de la rapidez de conversión, $d\alpha/dt$, contra el tiempo de curado para el *sistema 2*, correspondiente a una temperatura de curado de 180 °C. Estas curvas muestran el comportamiento típico de los sistemas con mecanismo de reacción de orden n , donde la rapidez de reacción parte de un valor máximo a un tiempo muy próximo a cero y luego comienza a disminuir. En estas curvas el máximo de reacción se presenta a tiempos de curado más cortos, lo cual es debido a la naturaleza del mecanismo de reacción para este sistema. Como ya hemos mencionado anteriormente, el máximo que presentan las curvas $d\alpha/dt$ vs t (o $d\alpha/dt$ vs α) son típicas tanto de los sistemas autocatalíticos como de aquéllos que siguen un mecanismo de reacción de orden n . En la Fig. 29 se presenta la rapidez de reacción experimental contra el tiempo de curado, para las diferentes temperaturas isotérmicas usadas en el presente trabajo, correspondientes al *sistema 2*. En estas curvas se verifica que la temperatura de curado tiene una pronunciada influencia en la rapidez de conversión. A la temperatura más baja, 140 °C, la curva tiene una pendiente más pequeña que a las temperaturas más altas, y la rapidez de reacción toma más tiempo en alcanzar su valor máximo. Al igual que para el *sistema 1*, puede observarse que la rapidez de reacción, a cualquier temperatura, aumenta con el tiempo en la etapa inicial del curado y pasa a través de un máximo. El pico de la rapidez de conversión se hace más grande y se des-

plaza a tiempos más cortos cuando se incrementa la temperatura isotérmica de curado. A las temperaturas más altas, 180 y 200 °C, las curvas se hacen más inclinadas al comienzo de la reacción química y alcanzan la máxima rapidez de reacción. Por lo tanto, al comienzo del procesamiento de materiales compuestos, son deseables las temperaturas más bajas una vez que ellas ayudan a un adecuado control en la manipulación, moldeo y curado de estos materiales. Esto evita las rápidas e incontrolables reacciones que pueden comprometer la calidad y las propiedades del producto.

La rapidez de conversión, $d\alpha/dt$, graficada como una función de la conversión, α , para los mismos datos de la Fig. 19b, es mostrada en la Fig. 30, para el *sistema 2*, a dos temperaturas de curado: 160 y 180 °C, respectivamente. Estas figuras confirman las observaciones tomadas de las Figs. 21b y 29, en relación al comportamiento de orden n que presentan estas reacciones químicas. En las curvas de la Fig. 30 se muestra que la rapidez de reacción, $d\alpha/dt$, presenta un máximo aproximadamente a un 25 % de conversión, sugiriendo, como antes, que en este punto se ha consumido el 25 % del total de los grupos epoxídicos del sistema.

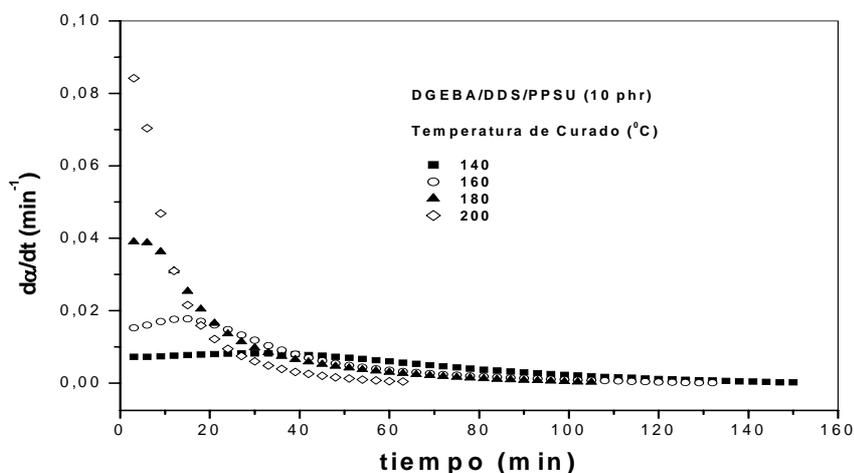


Fig. 29. Gráficos de la rapidez de conversión contra el tiempo de curado para las mezclas del *sistema 2* con 10 phr de PPSU, a todas las temperaturas de curado isotérmico usadas.

De las curvas mostradas en la Fig. 30 se hallan las conversiones máximas, α_{max} , con el intercepto de la curva con el eje de conversión. En la Tabla 10 se presentan los valores hallados para el *sistema 2*, a todas las temperaturas de curado isotérmicas usadas. Similarmente al *sistema 1*, la conversión máxima nunca alcanza la unidad y además disminuye con el contenido del termoplástico en la mezcla. Lo cual, como se comentó ante-

riormente, puede atribuirse a la ocurrencia prematura del control por difusión ocasionado por la PPSU.

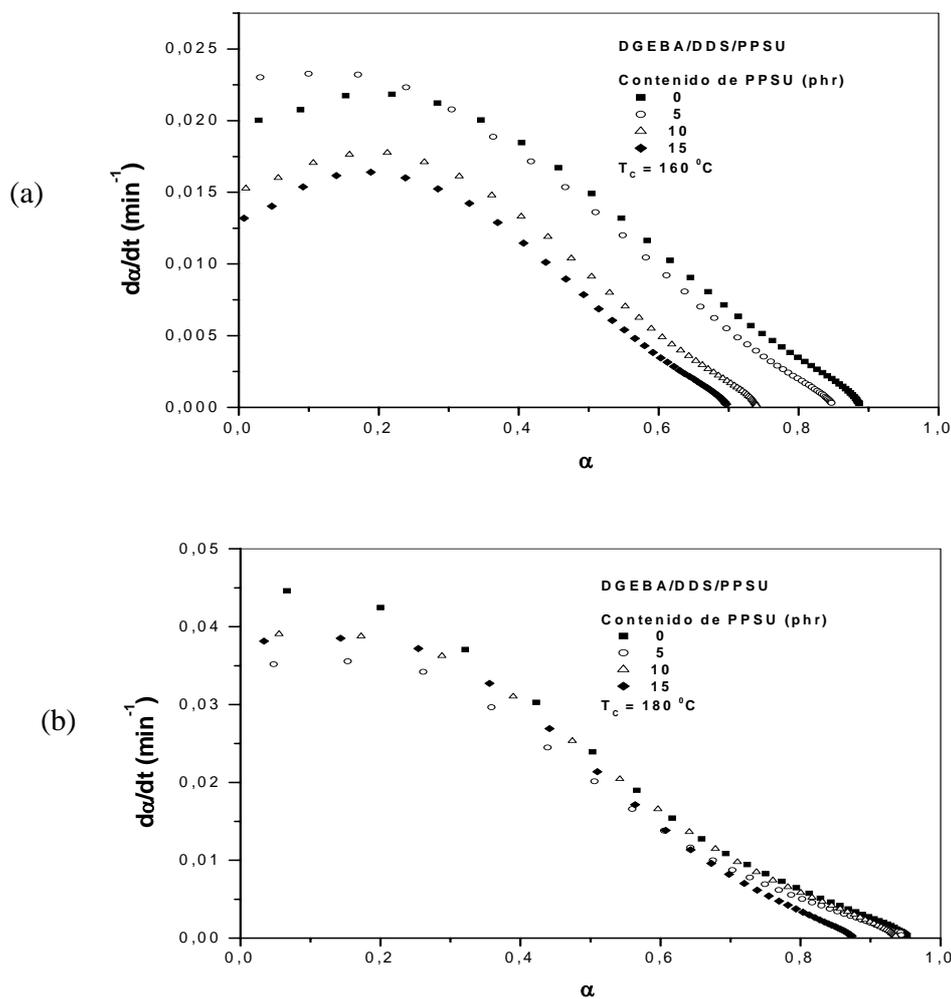


Fig. 30. Gráficos $d\alpha/dt$ contra α , para el sistema 2, a un curado de: 160 °C (a) y 180 °C (b).

Tabla 10. Conversiones máximas halladas de los gráficos experimentales para las mezclas del sistema 2.

PPSU (phr)	T_{Curado} (°C)	Conversión máxima, α_{max}			
		140	160	180	200
0		0.90	0.92	0.96	0.98
5		0.87	0.89	0.93	0.95
10		0.82	0.85	0.89	0.91
15		0.79	0.81	0.83	0.88

Como ya hemos visto, basados en el modelo de la cinética de orden n , un gráfico de $\ln(d\alpha/dt)$ contra $\ln(1-\alpha)$ debe representar una línea recta en el intervalo de conversión

donde la cinética esté gobernada por dicho mecanismo de reacción. En la Fig. 31 se muestran los gráficos de $\ln(d\alpha/dt)$ contra $\ln(1-\alpha)$ para las diferentes muestras, curadas a una temperatura de 180 °C.

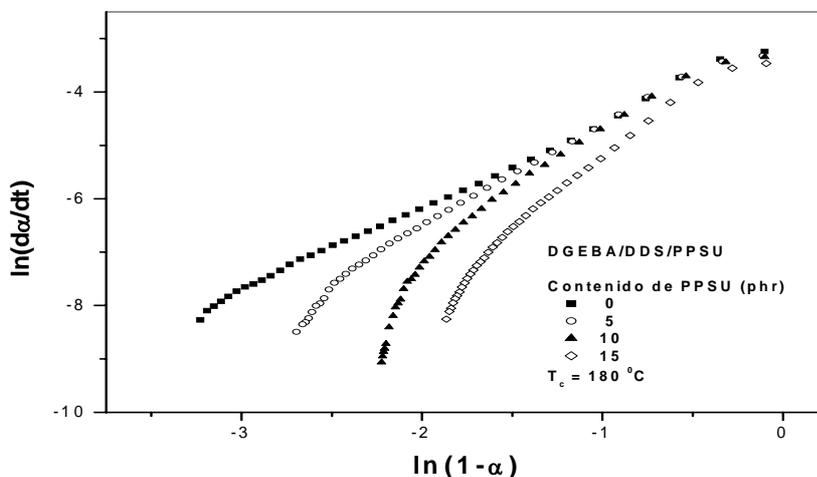


Fig. 31. Gráficos de $\ln(d\alpha/dt)$ contra $\ln(1-\alpha)$, basados en la rapidez de reacción de orden n , a una temperatura de curado de 180 °C para todas las muestras correspondientes al *sistema 2*.

Puede observarse, efectivamente, que la cinética de curado obedece un comportamiento de orden n , en un amplio intervalo de conversión, y que éste no es modificado por la presencia del termoplástico que se adicionó. El mismo comportamiento fue observado para todas las temperaturas de curado correspondientes al *sistema 2*.

Por otro lado, recordemos que los parámetros cinéticos k y n , se pueden obtener mediante el ajuste lineal de las curvas de la Fig. 31. Los valores de los parámetros k y n , obtenidos de esta manera, son presentados en la Tabla 11. Puede verse de esta tabla que la constante de rapidez, k , y el orden de reacción, n , aumentan conforme aumenta la temperatura de curado, para todas las mezclas.

En la Fig. 32 se presentan los valores del parámetro cinético k , tomados de la Tabla 11, en función del contenido de PPSU para todas las temperaturas de curado para el *sistema 2*. Puede observarse el efecto de la temperatura de curado sobre k , donde, por ejemplo, para el material con 10 phr de PPSU, este parámetro cinético pasa de un valor de 0.012 min^{-1} , a 140 °C, a 157 min^{-1} cuando la temperatura de curado es 200 °C.

Tabla 11. Parámetros cinéticos k y n , determinados de experimentos isotérmicos mediante el mecanismo de orden n para el *sistema 2*.

	T_c (°C)	k (min ⁻¹)	n
0 phr	140	0.011	0.67
	160	0.029	1.55
	180	0.050	1.59
	200	0.120	1.71
5 phr	140	0.012	0.93
	160	0.033	1.84
	180	0.079	2.07
	200	0.115	2.53
10 phr	140	0.012	1.08
	160	0.046	2.38
	180	0.135	2.78
	200	0.157	3.06
15 phr	140	0.010	1.15
	160	0.041	2.50
	180	0.086	2.87
	200	0.136	2.93

Con los valores de los parámetros cinéticos hallados, los datos experimentales fueron ajustados al modelo correspondiente a la cinética de orden n y, como puede apreciarse en la Fig. 33, los datos se ajustan muy bien con este modelo. Igual como ocurrió para el *sistema 1*, en general el ajuste no fue muy bueno para altas conversiones, $\alpha > 0.7$ ya que, como se ha mencionado anteriormente, el mecanismo de reacción es controlado por la difusión en vez de la propia reactividad química de los reactantes.

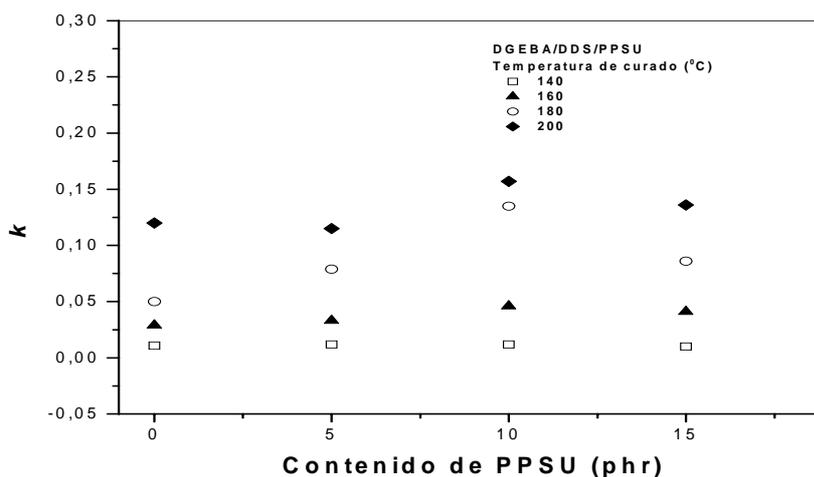


Fig. 32. Parámetro cinético k contra el contenido de PPSU para todas las temperaturas de curado, correspondientes al *sistema 2*.

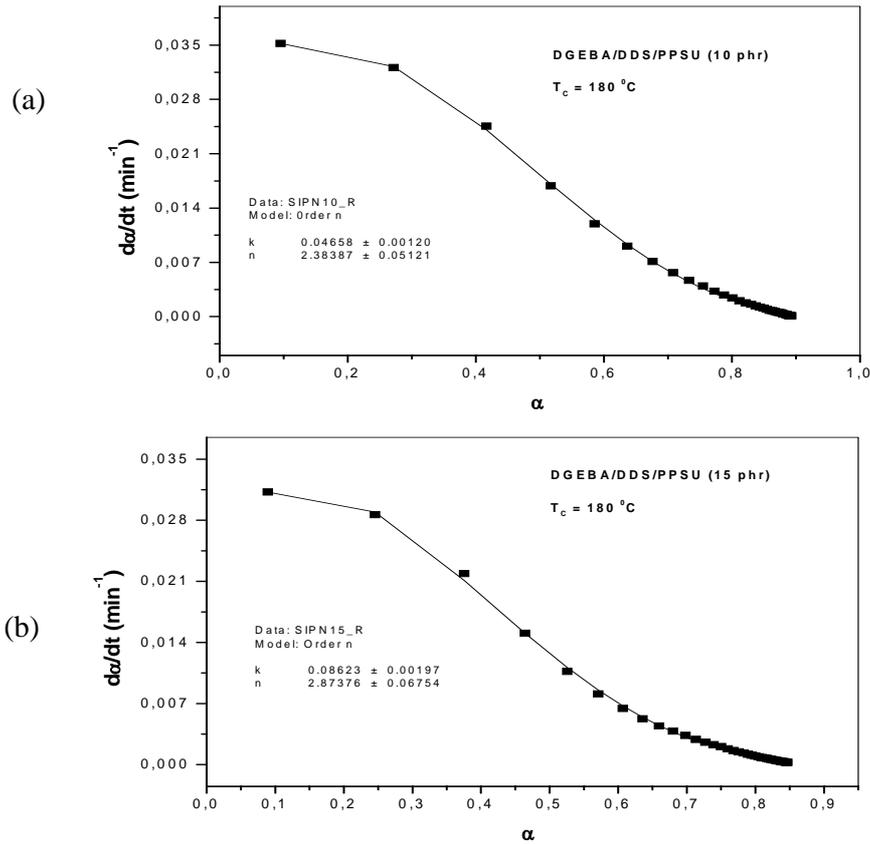


Fig. 33. Ajuste de los datos experimentales, mediante el modelo de orden n , para la rapidez de conversión isotérmica, $d\alpha/dt$, como una función de la conversión, α , para el sistema 2, a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ y a dos diferentes contenidos de PPSU: (a) 10 phr y (b) 15 phr.

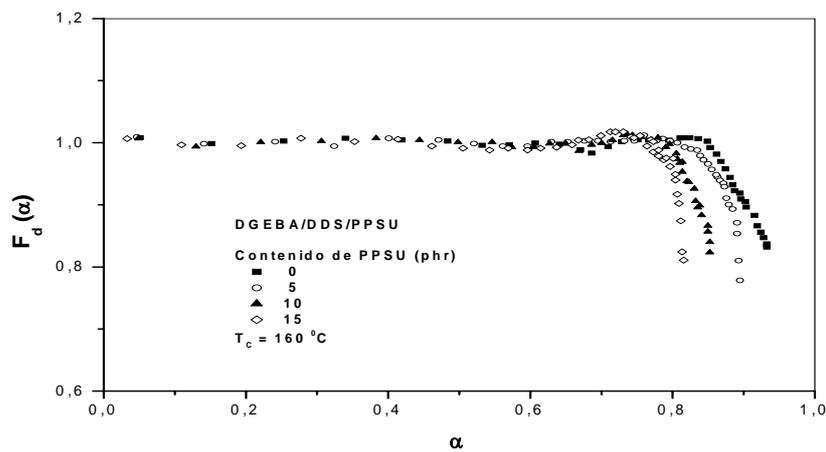


Fig. 34. Gráficos del factor de difusión, $F_d(\alpha)$, contra la conversión, α , para el sistema 2, para la temperatura de curado de $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Se indica el contenido de PPSU.

En la Fig. 34 se presentan los valores hallados para el factor de difusión, $F_d(\alpha)$, obtenidos para el sistema 2, correspondiente a una temperatura de curado de $160 \text{ }^\circ\text{C}$. El análisis

sis de estas curvas es similar al realizado para el *sistema 1*. Ajustando los datos experimentales se determinan los valores de los parámetros C y α_c , los cuales son presentados en la Tabla 12. Igual que para el *sistema 1*, el valor de α_c aumenta con la temperatura de curado y disminuye con el contenido de PPSU, mientras que para el parámetro C no se halla ninguna tendencia apreciable.

Tabla 12. Valores de la conversión crítica, α_c , y del parámetro C para los materiales estudiados, a todas las temperaturas de curado usadas, correspondientes al *sistema 2*.

<i>Material</i>	T(°C)	α_c	C
DGEBA/DDS	140	0.93	26.40
	160	0.95	21.32
	180	0.98	85.67
	200	0.99	132.77
DGEBA/DDS/PPSU (5 phr)	140	0.89	24.93
	160	0.91	120.03
	180	0.94	121.25
	200	0.95	217.45
DGEBA/DDS/PPSU (10 phr)	140	0.81	46.86
	160	0.86	130.32
	180	0.89	147.63
	200	0.92	284.86
DGEBA/DDS/PPSU (15 phr)	140	0.81	39.46
	160	0.83	114.49
	180	0.85	86.68
	200	0.92	104.89

La Fig. 35 muestra el ajuste de los datos experimentales a través de la relación de Chern y Poehlein, correspondiente a una temperatura de curado de 180 °C y para dos contenidos de PPSU: (a) 10 phr y (b) 15 phr. El ajuste fue muy bueno, en todo el intervalo de conversión para todas las temperaturas y composiciones usadas.

Con la finalidad de obtener un buen ajuste en todo el intervalo de conversión, el factor de difusión se acopló a la cinética de reacción de orden n . Este procedimiento se obtiene a partir de la ec. (50). En la Fig. 36 se presenta el ajuste para las curvas de la rapidez de conversión contra la conversión, a una temperatura de curado de 140 °C. En esta gráfica también puede observarse que los datos experimentales se ajustan muy bien con el modelo descrito a través de la ec. (50). El ajuste fue muy bueno para todas las temperaturas y composiciones usadas en este trabajo.

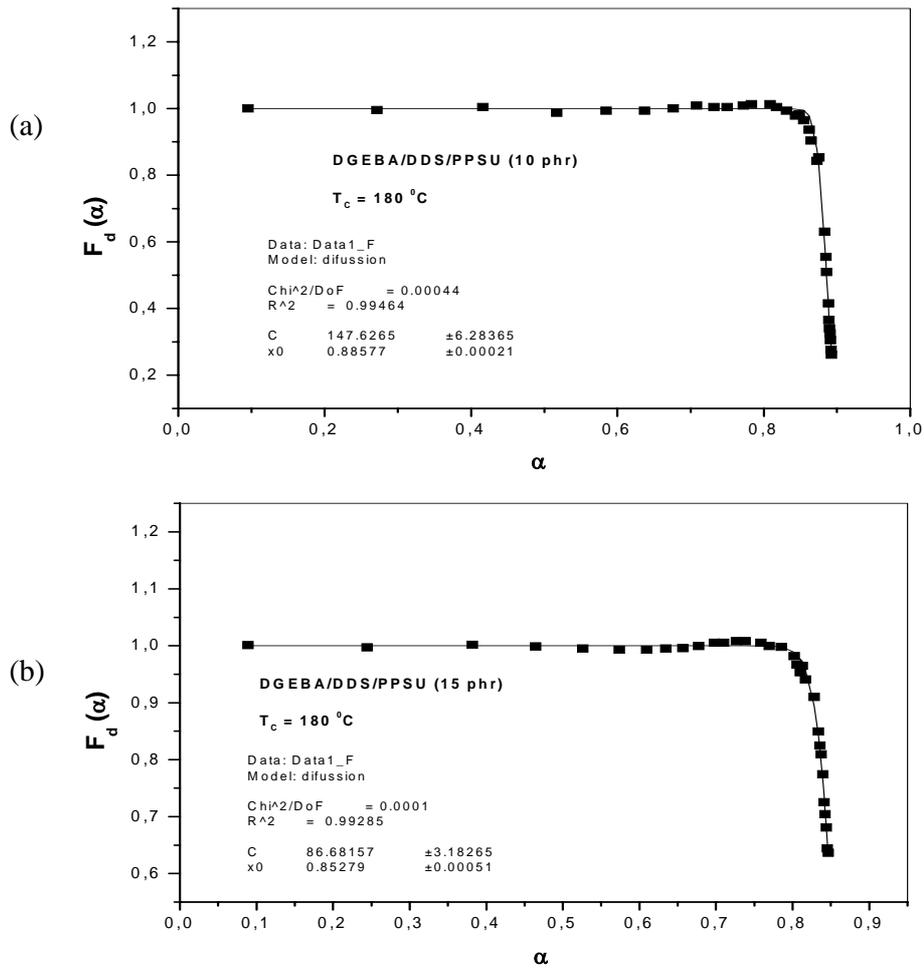


Fig. 35. Ajuste de los datos para el factor de difusión, $F_d(\alpha)$, para la conversión isotérmica a $180\text{ }^\circ\text{C}$ para el *sistema 2*, conteniendo 10 (a) y 15 (b) phr de PPSU, respectivamente.

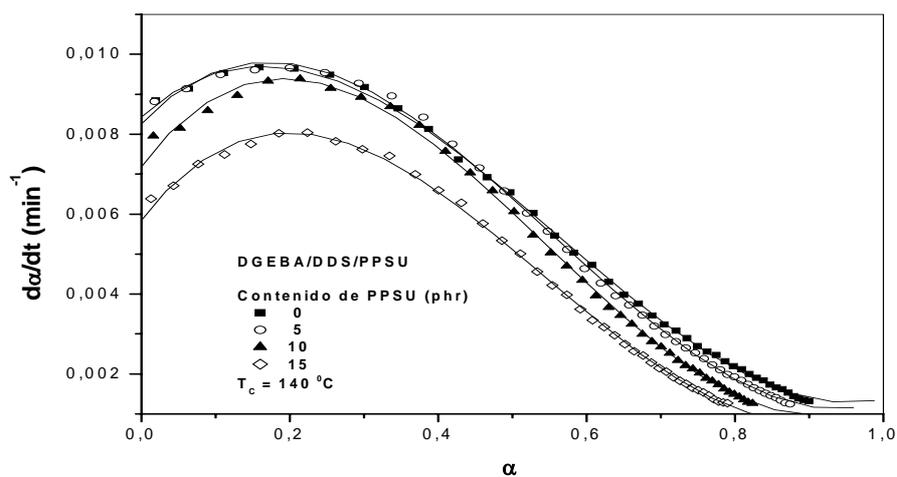


Fig. 36. Comparación de los datos experimentales con la predicción dada por el modelo de reacción de orden n acoplado con el factor de difusión, a una temperatura de curado de $140\text{ }^\circ\text{C}$

6.6 Determinación experimental del tiempo de vitrificación.

Como se ha dicho anteriormente, una ventaja de la técnica TMDSC es el hecho de que la señal de la capacidad calorífica pueda separarse de la señal del flujo de calor, lo cual permite obtener información adicional cuando se realizan experimentos con curado isotérmico, en contraste con las mediciones realizadas con DSC convencional (Fig. 19) en la cual el desarrollo de la capacidad calorífica está enmascarado por el flujo de calor de la reacción. En la Fig. 37 se presenta el cambio del módulo de la capacidad calorífica compleja, $|C_p^*|$, para el *sistema 1* (Fig. 37a) y para el *sistema 2* (Fig. 37b) con 10 phr del termoplástico lineal a las temperaturas de curado seleccionadas. Como en otros sistemas de reacción de epoxi/aminas [9,24,31-35], el $|C_p^*|$ aumenta inicialmente, permanece constante y después disminuye y se nivela, como se muestra en la Fig. 37.

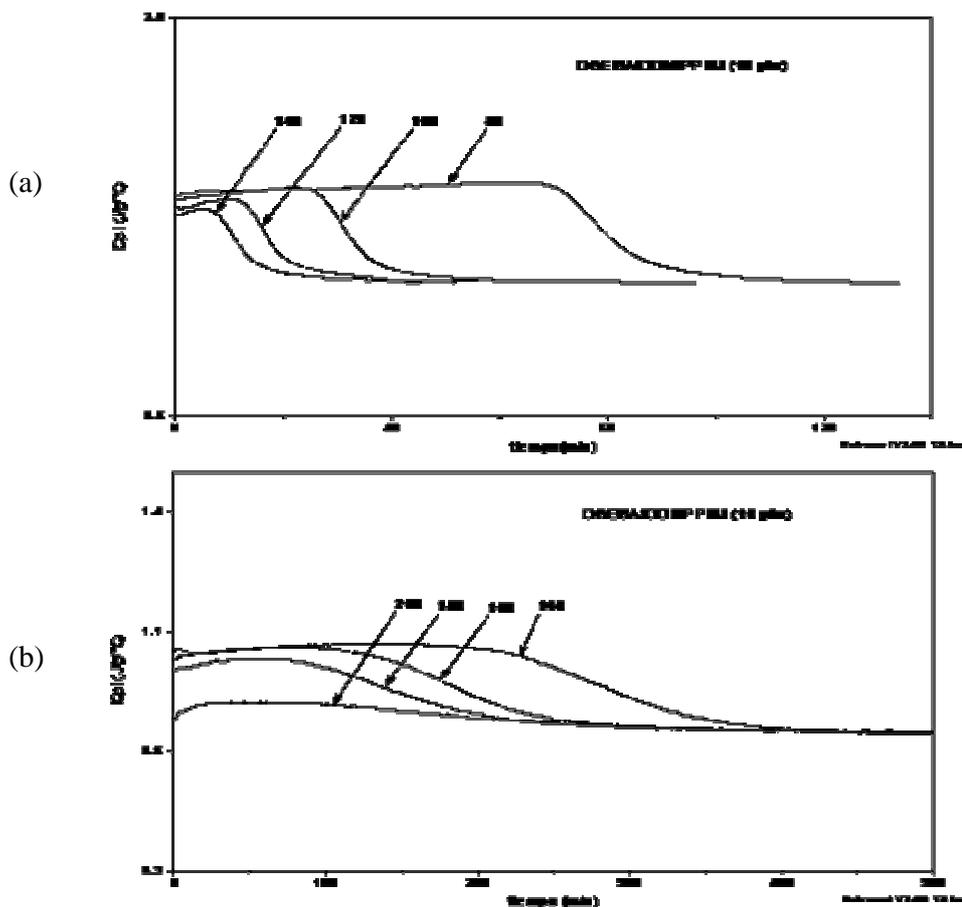


Fig. 37. Módulo de la capacidad calorífica compleja correspondiente al curado isotérmico de los *sistemas 1* y *2* con 10 phr de PPSU, medido con TMDSC y con condiciones de modulación de 1 °C de amplitud y periodo de 60 s. Se indican las temperaturas de curado.

El aumento inicial en $|C_p^*|$ implica un incremento en el número de estados configuracionales o un incremento de los modos vibracionales durante el crecimiento de las cadenas lineales. Conforme los grupos aminos secundarios reaccionan, conllevando a la formación de una estructura entrecruzada, ocurre una disminución en el número de estados configuracionales, lo cual induce una disminución en $|C_p^*|$, tal como ocurre en muchos sistemas epoxy-amina.

En los sistemas acá estudiados, el módulo de la capacidad calorífica tiende a ser constante, lo cual se deba probablemente a las dificultades que presenten los grupos aminos secundarios para reaccionar con los grupos epoxídicos. Después de este suave cambio, se observa una drástica disminución en $|C_p^*|$, la cual se atribuye a la vitrificación del sistema [3-12]. A medida que progresa la estructura entrecruzada y el sistema vitrifica, existe un tiempo característico donde el número de estados configuracionales disminuye significativamente y, consecuentemente, hay una abrupta disminución en la capacidad calorífica del sistema. La reacción continúa hasta que la estructura en forma de red que se está formando prácticamente se congela y $|C_p^*|$ adquiere un valor constante. El sistema es sometido a una relajación estructural, yendo desde el estado líquido, donde $|C_p^*|$ tiene el más alto valor, a otro estado que es típico de un material vítreo y donde $|C_p^*|$ presenta su más bajo valor. Este proceso corresponde a la vitrificación del sistema, donde la cinética está controlada por la difusión de los grupos reactivos y, por consiguiente, el grado de conversión parece tender a un valor limitante prácticamente constante, α_{max} , tal como se muestra en la Fig. 21 para todas las temperaturas de curado y para todos los porcentajes de PPSU para los dos sistemas acá estudiados.

El punto de inflexión de las curvas de la Fig. 37 corresponde a un tiempo de relajación característico, llamado *tiempo de vitrificación*, t_v , donde, como ya se ha mencionado, el número de estados configuracionales disminuye considerablemente y surge una abrupta disminución en la capacidad calorífica del sistema. En este tiempo el sistema logra una temperatura de transición vítrea, T_g , superior a la temperatura de polimerización que se aplica al sistema en estudio. De estas curvas también se pueden determinar el comienzo y el final del proceso de vitrificación, obteniendo así el intervalo de vitrificación. El

tiempo de vitrificación, calculado de esta manera, es muy similar a aquél obtenido mediante el método de curado parcial, donde t_v es el tiempo al cual el punto medio de la región de transición vítrea, T_g , de la resina es igual a la temperatura de curado, T_c .

En la Fig. 37 se puede observar que las curvas de $|C_p^*|$ vs t , presentan formas algo diferentes para los dos sistemas estudiados. En efecto, la Fig. 37a muestra claramente la drástica disminución en $|C_p^*|$, mientras que en la figura correspondiente al *sistema 2* (Fig. 37b) la disminución es muy suave; este comportamiento nos indica que el proceso de vitrificación en el *sistema 1* es mucho más rápido que en el *sistema 2*, lo cual puede deberse a que las temperaturas de curado, T_c , para el *sistema 1* son mucho menores a la temperatura de transición vítrea de la red entrecruzada, lo que no ocurre con el *sistema 2* donde las T_c son más próximas a la T_g del material.

En la Tabla 13 se dan los tiempos de vitrificación para los dos sistemas, determinados como el punto de inflexión de la curva. De la Fig. 37 y de la Tabla 13, se puede observar que los tiempos de vitrificación para los sistemas estudiados disminuyen significativamente con el aumento de la temperatura de curado, debido al aumento de la rapidez de reacción, y también disminuyen, de manera más moderada, con el contenido de PPSU. Este último resultado puede atribuirse a una intensificación de la viscosidad del sistema debido a la presencia de las cadenas del termoplástico lineal en la mezcla reactante. También se puede notar que los tiempos de vitrificación son mucho más grandes para el *sistema 2* que para el *sistema 1*, lo cual se debe a que las redes poliméricas formadas tienen una densidad de entrecruzamiento mayor cuando el agente de curado es la DDS, debido a su estructura química.

Tabla 13. Tiempos de vitrificación calculados para los *sistemas 1* y *2*.

		Tiempo de Vitrificación, t_v (min)							
		<i>Sistema 1</i>				<i>Sistema 2</i>			
PPSU (phr)	T_{Curado} (°C)	80	100	120	140	140	160	180	200
	0		102.55	49.47	29.64	18.92	298.26	184.08	125.64
5		101.61	45.43	24.03	18.58	292.88	181.84	121.66	110.35
10		83.19	39.00	22.04	17.31	287.45	176.44	119.82	107.05
15		82.98	37.69	22.00	17.02	280.21	174.93	115.71	105.65

6.7 Obtención de la energía de activación.

Como se ha visto previamente, se pueden obtener las energías de activación, E_a , de los procesos de curado de los sistemas aquí presentados usando los modelos simples de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa. En la Fig. 38 se muestra la dependencia con la temperatura de los experimentos con la técnica de barrido dinámico de temperatura convencional, realizado a diferentes valores de rapidez de calentamiento (2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min) para los sistemas analizados y con un contenido de 10 phr de PPSU.

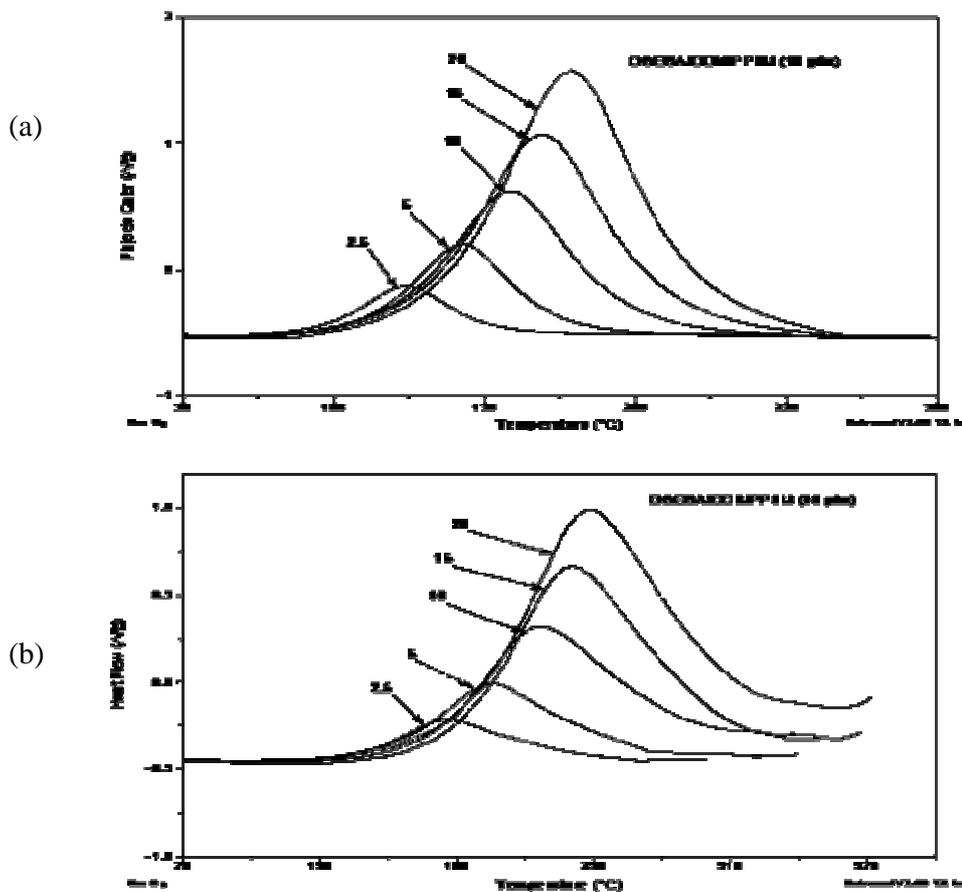


Fig. 38. Dependencia con la temperatura del flujo para los semi-IPN con 10 phr de PPSU para los materiales en estudio: (a) *sistema 1* y (b) *sistema 2*. Se indican las diferentes rapidezces de calentamiento.

De estos termogramas de DSC se obtiene la temperatura correspondiente a la posición máxima del pico exotérmico, T_m , la cual presenta un desplazamiento hacia las temperaturas más altas, mientras que hay una disminución en el calor de polimerización, ΔH_0 , cuando se incrementa la rapidez de calentamiento. Las energías de activación, obtenidas

por los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa, para los mismos datos de la Fig. 38, son mostrados en la Fig. 39, para ambos sistemas.

Los valores de las energías de activación, obtenidos para todas las mezclas analizadas, son listados en la Tabla 14, en la cual puede verse que, como en otros sistemas epoxi/termoplástico reportados [21,38-42], los valores obtenidos por ambos métodos son muy similares, siendo, no obstante, ligeramente más grandes los valores obtenidos por el método de Flynn-Wall-Ozawa que por el método de Kissinger.

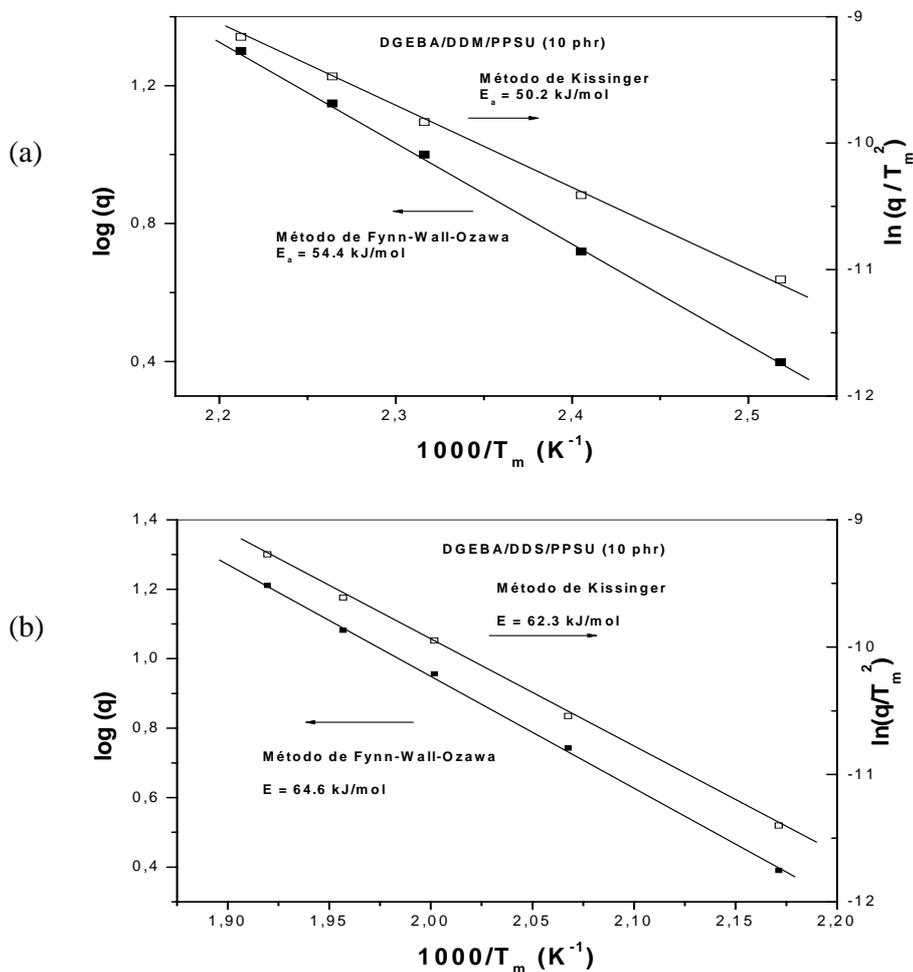


Fig. 39. Energías de activación calculadas mediante los métodos de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa para los *sistemas 1* (a) y *sistemas 2* (b) usando los datos graficados en la Fig. 28.

Por otro lado, se puede observar que los valores de la E_a son mayores para el *sistema 2* en comparación con el *sistema 1*, lo cual se puede explicar en función de la mayor densidad de entrecruzamiento que presenta la resina curada con DDS debido a la presencia

del grupo funcional sulfona. Así, la energía de activación es más pequeña para el material con la amina más reactiva. Los resultados obtenidos permiten concluir que la energía de activación no presenta un marcado cambio con el contenido del termoplástico lineal para todos los sistemas estudiados, cuando se comparan los valores obtenidos para los materiales semi-IPN con los de la resina pura, lo que nos comprueba que la presencia de la PPSU no interviene en la reacción epoxi-amina. Las pequeñas diferencias de las E_a con el contenido de PPSU, dentro de cada sistema, pueden ser debido a la incertidumbre experimental.

Tabla 14. Energías de activación para todos los sistemas analizados usando el método de Kissinger (E_1) y el método de Flynn-Wall-Ozawa (E_2).

PPSU (phr)	<i>Sistema 1</i>		<i>Sistema 2</i>	
	E_1 (kJ/mol)	E_2 (kJ/mol)	E_1 (kJ/mol)	E_2 (kJ/mol)
0	47.7	52.1	57.3	60.9
5	48.1	52.4	59.9	61.7
10	50.2	54.4	62.3	64.5
15	51.5	55.3	64.1	66.9

6.8 Determinación de la temperatura de transición vítrea.

En adición al monitoreo del curado isotérmico, se usó la técnica DSC en el modo convencional para determinar la temperatura de transición vítrea, de cada una de las mezclas analizadas usando el método dinámico. Previo a las mediciones de la T_g , todos los sistemas, estudiados en el presente trabajo, fueron curados completamente en el equipo DSC mediante una corrida dinámica a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min y en el intervalo de temperatura de 30 a 300 °C para el *sistema 1*, y de 30 a 350 °C para el *sistema 2*, seguido de un enfriamiento hasta temperatura ambiente.

La determinación de la T_g se realizó en un segundo barrido a las muestras previamente curadas, a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min y se ejecutó inmediatamente después del curado. Este segundo barrido no presentó ningún calor de curado residual. Los valores de la temperatura de transición vítrea, aquí reportados, corresponden a la temperatura del punto medio de la transición. En la Tabla 15 se presentan los valores de la T_g para cada una de las muestras estudiadas. De esta tabla puede observarse que el valor de

la T_g no se ve modificado por el contenido del termoplástico lineal para cada uno de los sistemas analizados.

Los valores de la temperatura de transición vítrea son mayores para las muestras del *sistema 2* en comparación con aquellas correspondientes al *sistema 1*. Esto es una consecuencia de la estructura química de la diaminodifenilsulfona, la cual imparte una mayor rigidez a la red entrecruzada, en comparación con la diaminodifenilmetano.

Tabla 15. Valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , obtenidos mediante DSC convencional para todos los sistemas estudiados.

PPSU (phr)	<i>Sistema 1</i>				<i>Sistema 2</i>			
	0	5	10	15	0	5	10	15
T_g (°C)	190	188	189	191	219	218	215	218

6.9 Resultados experimentales obtenidos con la técnica FT-IR.

Basados en los resultados FTIR uno puede, cualitativamente, tratar el efecto del PPSU en la rapidez de reacción. En efecto, para el *sistema 1*, se puede observar claramente que la intensidad de la banda de los grupos hidroxilos, a 3450 cm^{-1} aumenta de una manera más lenta para la resina epoxídica que contiene 10 phr de PPSU (Fig. 40a) que la correspondiente a la resina pura, 0 phr, mostrada en la Fig. 41a.

Cuando se compara el espectro # 4 de ambas figuras, se puede observar que, tomando la banda de los grupos metilo a 2960 cm^{-1} como una referencia interna, la banda de los grupos hidroxilos a 3450 cm^{-1} es más baja en intensidad para el sistema que contiene PPSU que aquella de la resina pura.

Este resultado está de acuerdo con la disminución observada para la conversión con el contenido de PPSU. Para el *sistema 2*, muestras de DGEBA/DDS/PPSU (Figs. 40b y 41b), el comportamiento de la banda de los grupos hidroxilos es similar al discutido previamente.

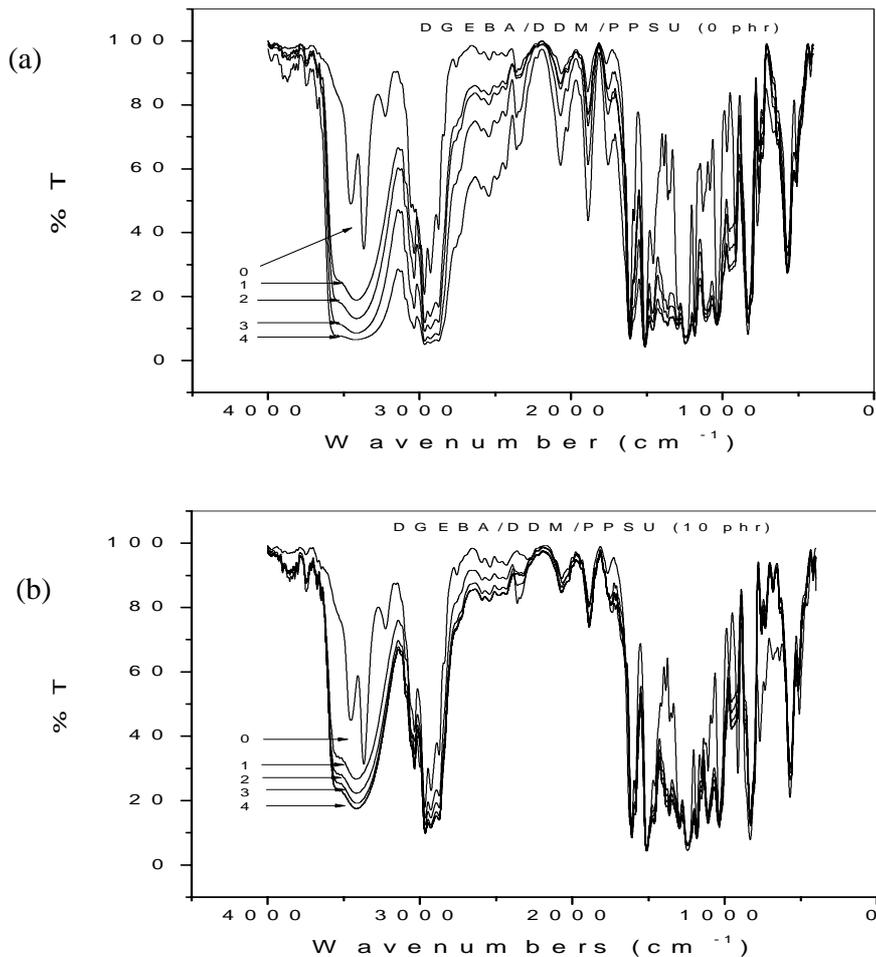


Fig. 40. Espectros FTIR para el sistema 1 con 0 (a) y 10 (b) phr de PPSU, respectivamente; curados a 100 °C y a diferentes tiempos: 0 (0 min), 1 (15 min), 2 (30 min), 3 (45 min) y 4 (60 min).

6.10 Resultados experimentales obtenidos con la técnica DMA.

La mayoría de las matrices epoxídicas modificadas con termoplásticos tienen una cierta cantidad de cadenas de termoplástico disueltas en la matriz epoxídica. En la mezcla, las propiedades intrínsecas del epoxi han sido cambiadas y su dureza intrínseca no es la misma del epoxi original. El cambio en la dureza intrínseca del epoxi depende del tipo y de la cantidad de cadenas disueltas. Si éstas provienen de un material flexible y dúctil, la dureza intrínseca de la matriz epoxídica se verá aumentada y si las cadenas disueltas provienen de una material rígido y quebradizo, la dureza intrínseca de la matriz se verá disminuida.

La técnica de modificación de resinas epoxídicas con termoplásticos ofrece dos ventajas sobre la mayoría de los procesos convencionales de endurecimiento con hules: (i) actúa en resinas termofijas que están muy entrecruzadas y les permite absorber cantidades significativas de energía antes de fracturarse y, (ii) evita la pérdida del valor del módulo d almacenamiento, lo cual es una consecuencia necesaria cuando el endurecimiento se hace con hules.

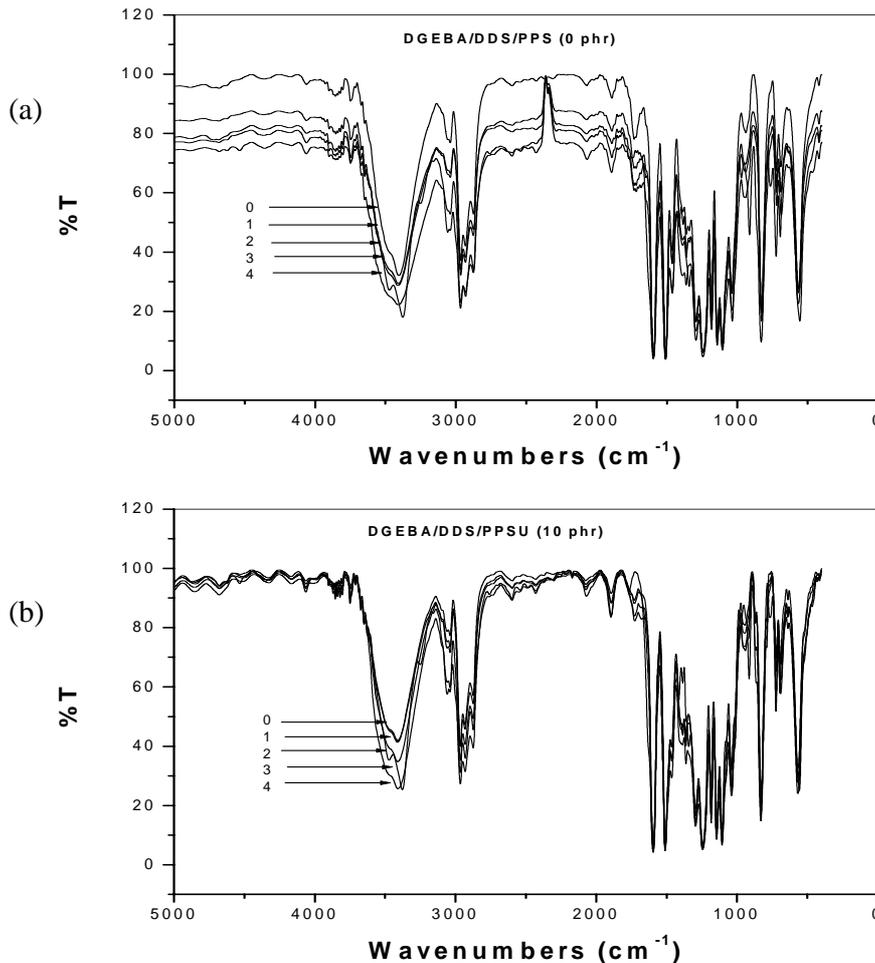


Fig. 41. Espectros FTIR para el sistema 2 con 0 (a) y 10 (b) phr de PPSU, respectivamente; curados a 180 °C y a diferentes tiempos: 0 (0 min), 1 (15 min), 2 (30 min), 3 (45 min) y 4 (60 min).

En las Figs. 42, 43, y 44 se presentan los gráficos del módulo de almacenamiento, G' ; el módulo de pérdidas, G'' y de la $\tan\delta$ contra la temperatura para las muestras de semi-IPN de composición variada. En estas gráficas se puede distinguir claramente la zona de transición vítrea, caracterizada por la presencia de destacados picos en las curvas de $\tan\delta$ y del módulo de pérdidas; además de una brusca caída en el valor del módulo de

almacenamiento. Esta brusca caída de G' , en la región de la T_g (Fig. 42), es debida al movimiento micro-Browniano de las cadenas poliméricas que conforman la red.

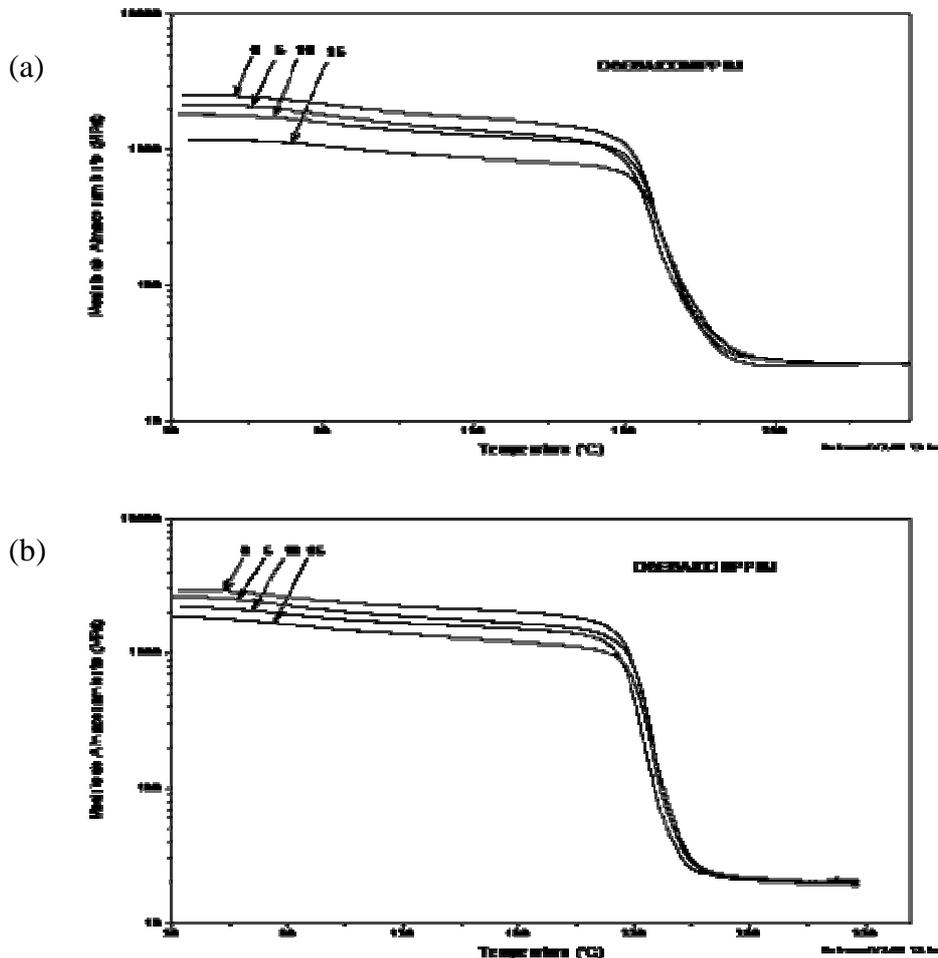


Fig. 42. Módulo de almacenamiento, G' , para el *sistema 1* (a) y para el *sistema 2* (b) en función de la temperatura. Se indica el contenido de PPSU en cada mezcla.

Puede observarse que en el estado vítreo (región en G' situada antes de la transición vítrea), el valor del módulo de almacenamiento, identificado como G'_g , disminuye con el contenido de PPSU para ambos sistemas en comparación con la resina pura, lo cual significa que el material se suaviza, es decir, se hace menos frágil. También puede observarse que esta disminución en el valor de G' es mayor en el *sistema 1* que en el *sistema 2*; lo cual podría deberse a una menor interacción de la PPSU con la resina curada del *sistema 1*, en concordancia cualitativa con la discusión relacionada con los valores de k_1 presentada anteriormente.

En los valores del módulo elástico en la región hulosa, G'_r , definida como la región en G' situada después de la región de transición vítrea, no se observa ningún cambio con el contenido de PPSU para ninguno de los dos sistemas estudiados. En relación a las curvas de la Fig. 43, donde se presentan el módulo de pérdidas contra la temperatura para todos los sistemas, no se observa ninguna variación significativa de la posición de los picos respecto del contenido de termoplástico. Este mismo comportamiento se puede observar en los gráficos de $\tan\delta$ contra la temperatura, dados en la Fig. 44. La presencia de un pico único, en las curvas de las Fig. 43 y 44, es un indicativo de la completa disolución del termoplástico en la matriz epoxídica ya que, como se ha discutido previamente, la PPSU no tiene ningún grupo funcional que reaccione con la resina epoxídica y, por ende, no se incorpora a las redes epoxídicas.

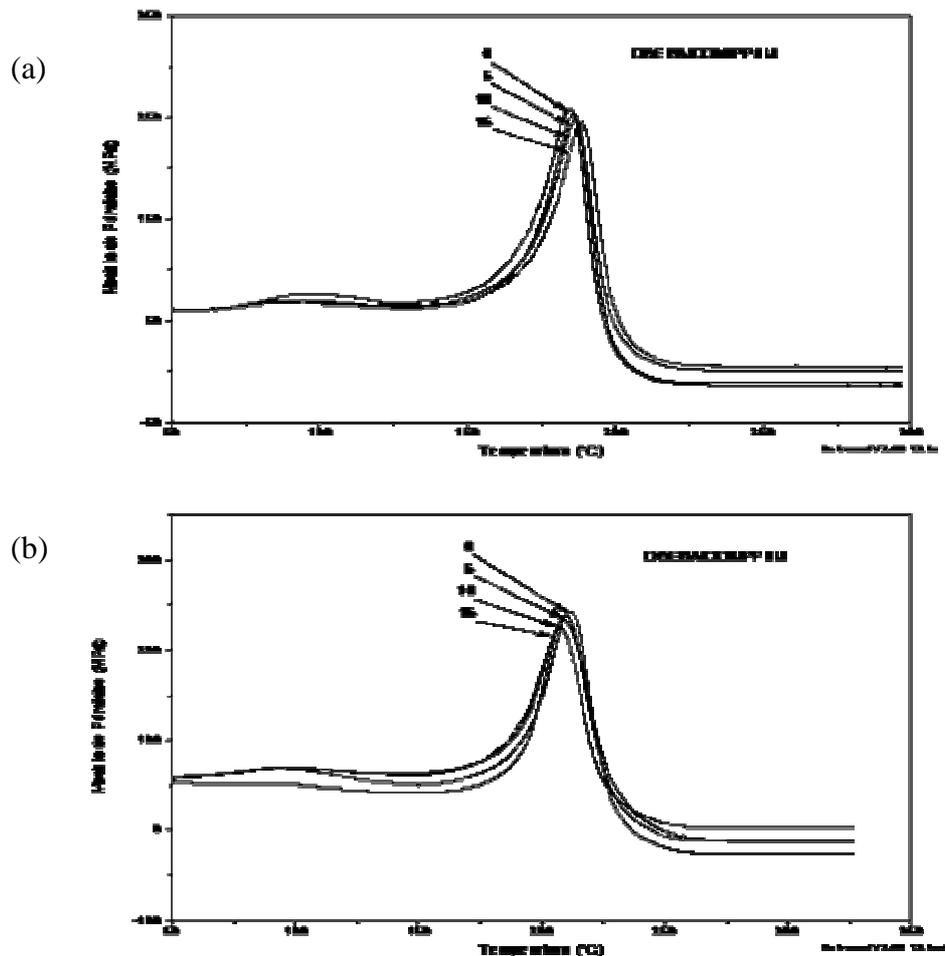


Fig. 43. Módulo de pérdidas, E'' , para el *sistema 1* (a) y para el *sistema 2* (b) en función de la temperatura. Se indica el contenido de PPSU en cada mezcla.

La Tabla 16 muestra los valores de la temperatura de transición vítrea encontrados con la técnica DMA, usando el valor del pico máximo de las curvas de $\tan\delta$ contra la temperatura, para todos los sistemas estudiados. En esta tabla también se muestra la temperatura correspondiente al pico máximo de la curva E'' contra T y la diferencia entre estas dos temperaturas.

Puede observarse que la diferencia entre los valores de las temperaturas, correspondientes a los picos máximos de las curvas dadas en las Figs. 43 y 44, está entre 7 – 10 °C; es decir, en promedio, no hay una marcada diferencia entre ambos y, por lo tanto, cualquiera de ellos puede escogerse para representar la temperatura de transición vítrea del material, dentro del margen de error experimental.

Los valores del módulo de almacenamiento (o módulo elástico) E' , medidos a una temperatura de 50 °C, son presentados en la Tabla 11. De la Fig. 42 y de la Tabla 16, puede apreciarse que el módulo de almacenamiento se mantiene en un valor alto en toda la región del estado vítreo; es decir, en el intervalo de temperatura comprendido entre 50 y 180 °C, para el *sistema 1*; y entre 50 y 220 °C, para el *sistema 2*.

Comparando los valores de la T_g , dados en la Tabla 16, con aquéllos obtenidos mediante la técnica con DSC (Tabla 15), se puede observar que, en promedio, hay una buena correlación entre ellos. Por la manera misma de cómo determinar la T_g , mediante las técnicas DSC y DMA, podemos concluir que la segunda nos da un valor más confiable para la temperatura de transición vítrea.

De la Fig. 44, se puede observar que el pico máximo de $\tan\delta$, ubicado alrededor de 192 °C (para el *sistema 1*), y alrededor de 220 °C (para el *sistema 2*), permanece independiente del contenido de PPSU, lo cual puede indicar que el sistema es homogéneo; es decir, que no ocurre separación de fases durante el proceso de curado, y, por lo tanto, se puede esperar que las propiedades mecánicas últimas de los materiales preparados no disminuyan debido a la incorporación del termoplástico de ingeniería.

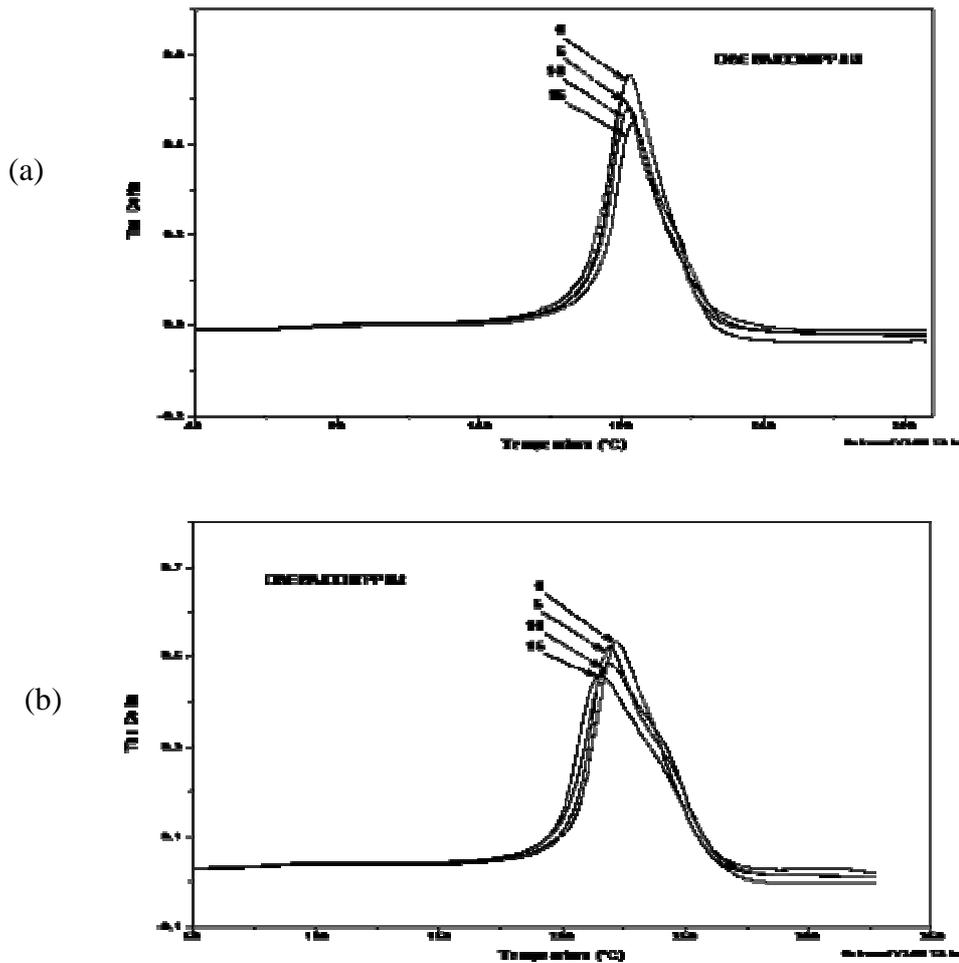


Fig. 44. Gráficos de $\tan\delta$ en función de la temperatura, para el *sistema 1* (a) y para el *sistema 2* (b). Se indica el contenido de PPSU en cada mezcla.

Tabla 16. Valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , y del módulo elástico, E' (a 50 °C), para los sistemas estudiados.

PPSU (phr)	<i>Sistema 1</i>				<i>Sistema 2</i>			
	0	5	10	15	0	5	10	15
T_g (°C) ^a	193	191	192	194	221	219	217	220
T (°C) ^b	185	184	185	187	213	212	209	210
ΔT (°C) ^c	8	7	7	7	8	7	8	10
E' (MPa) (50 °C)	2973	2686	2287	2170	2771	2301	2270	2172

^a Valor máximo del pico de la curva $\tan\delta$ vs T .

^b Valor máximo del pico de la curva E'' vs T .

^c $\Delta T = (T_g)^a - (T)^b$

Sin embargo, una minuciosa inspección de la Fig. 44a permite alentar la sospecha de una posible separación de fases en el *sistema 1*. Efectivamente, una ligera asimetría se

puede apreciar en los picos correspondientes a las mezclas que tienen 10 y 15 phr de PPSU, para el *sistema 1* (Fig. 44a); el pequeño hombro localizado a 215 °C es muy cercano al valor reportado para la T_g (208 °C) del PPSU. La proximidad de estos valores con el valor de T_α de la resina pura, junto con el pequeño contenido de PPSU en los sistemas pudieran ser la causa para la aparente ausencia de efectos que el PPSU pueda ocasionar en los valores de la T_g ; es decir, ambos valores podrían estar superpuestos y enmascarados.

Para el *sistema 2* (Fig. 44b), también se puede observar una asimetría, pero localizándose el pequeño hombro a 243 °C, muy distante del valor de la T_g reportada para el termoplástico lineal y, por lo tanto, se puede decir categóricamente que el sistema no presenta separación de fases. La asimetría que se observa en este sistema pudiera deberse a la presencia en el material de pequeñas redes más entrecruzadas.

Por otra parte, la anchura exhibida por los mencionados picos, en ambos sistemas, podría ser el resultado de una reacción de curado incompleta, ya que, como se ha dicho anteriormente, la reacción de curado es detenida cuando el valor de la T_g de la resina supera el valor de la temperatura de curado, como ocurre en los presentes casos, si se supone que la T_α da una buena estimación para el valor de la T_g de la resina; es decir: para el *sistema 1*, la T_α de 195 °C es más grande que la T_{curado} de 180 °C, y para el *sistema 2*, la T_α de 220 °C es más grande que la T_{curado} de 200 °C, tal como se ejecutó en el presente trabajo. Por tal razonamiento, el calor de reacción total, ΔH_0 , fue medido después de un calentamiento hasta 300 °C, para el *sistema 1* (hasta 350 °C, para el *sistema 2*) con la finalidad de garantizar una completa reacción de curado de la resina.

6.11 Resultados experimentales obtenidos mediante ensayos mecánicos.

Como ya hemos comentado anteriormente, a través de ensayos mecánicos evaluamos la influencia que tiene la incorporación de la PPSU en los sistemas epoxi/amina, mediante pruebas de compresión, dureza y tenacidad.

En la Tabla 17 se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de compresión, dureza y tenacidad para los dos sistemas estudiados. Para los ensayos de compresión mecánica, se presenta las cargas máximas, P , que soportan las probetas antes de la fractura

por compresión, así como el esfuerzo máximo, σ , a dicha carga. Estos mismos datos son graficados en función del contenido de PPSU, para ambos sistemas, tal como se muestra en las Figs. 45, 46 y 47.

Para el ensayo de compresión, puede observarse, en las muestras con 0 y 15 phr de PPSU, como la resistencia a la fractura por compresión aumenta hasta 3 veces su valor (300 %) con el contenido de PPSU. Este resultado es aplicable a ambos sistemas. Para efectos de análisis, los datos presentados en la Tabla 17 se presentan, en función del contenido de termoplástico, en las Figs. 45, 46 y 47.

Tabla 17. Resultados experimentales obtenidos mediante ensayos mecánicos para los dos sistemas.

	phr de PPSU	P (Kg)	σ (Kg/mm ²)	Dureza Rockwell B	Tenacidad (ft-lb/in)
<i>Sistema 1</i>	0	250	0.51	10.8	0.5
	5	350	0.71	11.3	0.6
	10	600	1.22	12.5	0.8
	15	800	1.63	14.3	1.0
<i>Sistema 2</i>	0	350	0.71	13.8	0.6
	5	500	1.02	17.2	0.7
	10	850	1.73	19.3	0.9
	15	1000	2.04	22.5	1.4

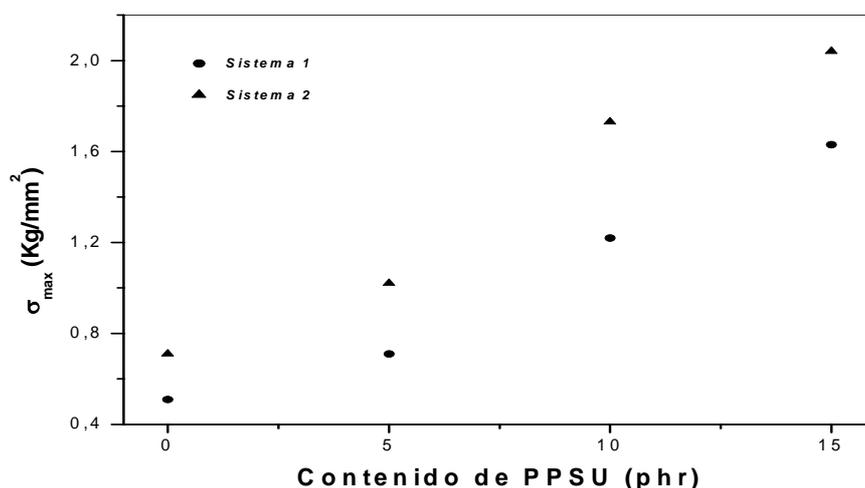


Fig. 45. Esfuerzo máximo contra el contenido de termoplástico para los dos sistemas estudiados.

Los resultados experimentales obtenidos para los ensayos de dureza y de tenacidad también destacan un fuerte incremento con el contenido de termoplástico lineal. Así, la du-

reza Rockwell presenta un incremento de hasta un 75 %, para el *sistema 1*, y de hasta un 61 %, para el *sistema 2*. Respecto a la tenacidad, se observa un incremento de hasta un 200 %, para el *sistema 1*, y de hasta un 230 %, para el *sistema 2*, en relación al aumento del contenido de PPSU.

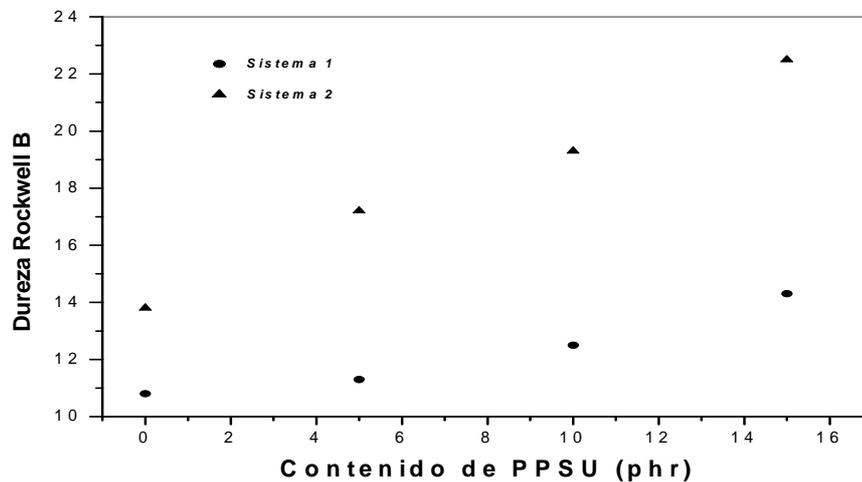


Fig. 46. Representación de la dureza, en la escala Rockwell B, en función del contenido de termoplástico, para los dos sistemas estudiados en el presente trabajo.

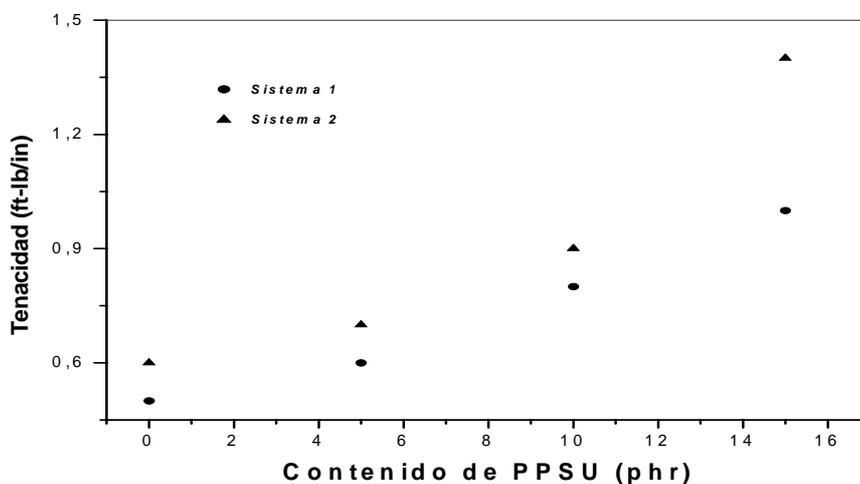


Fig. 47. Representación de la tenacidad, obtenida mediante ensayos de impacto Izod, contra el contenido de termoplástico para los sistemas estudiados.

De esta manera, podemos concluir que las propiedades mecánicas de resistencia a la compresión, dureza y tenacidad se incrementan considerablemente con la presencia de la PPSU en los sistemas epoxi/amina estudiados en el presente trabajo. También podemos ver que estos valores son mayores en el *sistema 2* que en el *sistema 1*, siendo este último un sistema más frágil, lo cual nos confirma la interacción, o miscibilidad parcial,

existente entre la PPSU y la DDS durante el proceso de curado de la resina tal como se discutió en el caso de los resultados obtenidos para el análisis cinético y del módulo de almacenamiento. Por otra parte, tomando como referencia las excelentes propiedades químicas, térmicas y mecánicas de la polifenilsulfona, es de esperar que las propiedades finales de los semi-IPN se vean mejoradas con la inclusión de la PPSU.

En este punto de la discusión, es conveniente recalcar que las propiedades térmicas y mecánicas finales de los semi-IPN no dependen exclusivamente de los materiales que forman la mezcla, sino que dichas propiedades son fuertemente influenciadas por las condiciones establecidas para el proceso de curado, especialmente lo referente a la temperatura. Esto significa que es necesario referir las condiciones del curado cuando se realicen investigaciones de compatibilidad en mezclas de termofijos modificados, como una consecuencia de que los factores termodinámicos y cinéticos controlan el estado final de estas mezclas.

La importancia del control de las condiciones de precurado es también un factor fundamental cuando se quiere obtener materiales con diversos grados de heterogeneidad con la misma composición, lo cual se puede lograr sólo cambiando las condiciones de precurado. De esta manera, se pueden obtener mezclas totalmente transparentes usando grandes tiempos de curado a bajas temperaturas de precurado mientras que se obtienen mezclas opacas con tiempos de precurado cortos debido a que la gelación impide la completa separación de fases.

Podemos señalar que, en general, el grado de mejoramiento en las propiedades mecánicas, para ambos sistemas es mayor que aquellos reportados, por ejemplo, por Mimura *et al.* [40], para resinas epoxídicas modificadas con poliétersulfona (PES), donde se encontró que la resistencia a la fractura aumentó hasta un 170 % respecto a la resina no modificada, para un contenido de 15 phr de PSU en la mezcla. En estos sistemas, la resistencia a la flexión tuvo un incremento en el mismo orden de la resistencia a la fractura. Por otro lado, Wu *et al.* [28] reportaron que usando óxido de polifenileno (PPO) como agente modificador, las propiedades mecánicas tuvieron un aumento de 90 % respecto a la resina pura.

También podemos señalar que los valores de las propiedades mecánicas aquí reportados son inferiores a aquellos obtenidos cuando el termoplástico usado fue la poliéterimida (PEI) [18,68], los cuales mostraron que el efecto en el endurecimiento de la resina epoxídica fue muy elevado, hallándose que para un contenido de 25 phr de PEI se logró una mejora en un factor de 800 % respecto a la resina pura.

CONCLUSIONES.

Algunas conclusiones importantes de este trabajo se pueden resumir como sigue:

1. Debido a que la DDM es más reactiva que la DDS, la cantidad de calor de reacción generada por el *sistema 1* es mayor que la generada por el *sistema 2*.
2. Se determinó que la energía de activación requerida por los sistemas semi-interpenetrados, en relación al sistema puro, presenta un aumento marginal debido a la presencia del termoplástico lineal. Las energías de activación para ambos sistemas fueron muy cercanas entre sí, y los valores obtenidos están dentro del intervalo de los encontrados en la literatura para este tipo de sistemas.
3. Para el *sistema 1*, el mecanismo de curado mostró ser de naturaleza autocatalítica, en la etapa controlada por la cinética, y puede ser descrito muy bien mediante el modelo cinético propuesto por Kamal. Sin embargo, el mecanismo de curado para el *sistema 2*, sigue una cinética de curado de orden n , la cual es aplicable en la etapa controlada por la cinética.
4. Las formulaciones para el *sistema 1* tienen un orden de reacción, $m + n$, mayor que las formulaciones para el *sistema 2* y, como consecuencia, tienen una rapidez de conversión más grande. Esto significa que durante la preparación de las mezclas con DDM es necesario tener un estricto control del ciclo de curado.
5. La presencia de la PPSU incrementa casi al doble la reactividad autocatalítica del *sistema 1*.
6. La PPSU interactúa con la DDS durante el proceso de curado de la resina, disminuyendo, de esta forma, su reactividad no catalizada con el precursor epoxídico DGEBA; y la separación de fases, si ocurre, sería probablemente muy incipiente en el *sistema 2*.

7. Para ambos sistemas, el mecanismo de curado se pudo describir muy bien mediante el modelo correspondiente al sistema, acoplado con el factor de difusión, propuesto por Chern y Poehlein, en todo el intervalo de temperatura de curado.
8. Se halló que la conversión final, en todos los sistemas, disminuía con el incremento del contenido de PPSU y con la disminución de la temperatura de curado, lo cual conduce a redes con estructuras menos perfectas.
9. La temperatura de transición vítrea, T_g , obtenida mediante las técnicas de DSC y DMA, tuvo un valor más alto para las muestras del *sistema 2* en comparación con el *sistema 1*. Esto es debido, entre otros factores, a la menor flexibilidad que ésta le imparte al *sistema 2*, en comparación con la DDM.
10. Mediante la técnica DMA se determinó el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas para todos los sistemas, encontrándose que, antes de la transición vítrea, los valores de G' disminuían con el contenido de PPSU, debido a que este polímero limita parcialmente la conversión y, como consecuencia, también limita el grado de entrecruzamiento.
11. Juzgando con base en los valores de $\tan\delta$, todas las mezclas preparadas en este trabajo podrían, en principio, no presentar una separación de fases. Sin embargo, el hecho de que las resinas termofijas obtenidas presentaron un valor de T_α muy cercano a la T_g del PPSU (208 °C), imposibilita concluir con certeza al respecto.
12. La presencia de la PPSU disminuye considerablemente la fragilidad de las resinas modificadas, siendo el efecto más pronunciado en los semi-IPN curados con DDS; lo cual indica que la PPSU tiene afinidad por la DDS en comparación con la DDM, poniendo de manifiesto una posible miscibilidad parcial entre el termoplástico lineal y la resina preparada con diaminodifenilsulfona.
13. Los valores encontrados para las propiedades mecánicas resultaron ser mayores que aquéllos reportados en la literatura cuando el termoplástico modificador fue

la PSU, la PES y el PPO; y resultaron menores cuando el termoplástico usado fue la PEI.

Con base en las propiedades de las resinas epoxídicas y del termoplástico, usados en el presente trabajo, y en los resultados experimentales hallados podemos sugerir algunas posibles aplicaciones de los materiales semi-IPN estudiados. Estas aplicaciones podrían ser como recubrimientos en dispositivos que requieran, entre otras características, presentar un buen desempeño al ser empleados en:

- 1.- Aislantes eléctricos sometidos a esfuerzos de carga y a intemperie.
- 2.- Esterilización a vapor en autoclave.
3. Envases que contienen medios agresivos, como ácidos y bases. En esta aplicación podría ser ventajoso el que se haya podido disminuir la fragilidad, y disminuir, así la fractura del recubrimiento por deformación del envase

Perspectivas de continuación del trabajo.

1. Estudiar la cinética de curado mediante el cambio de las propiedades dinámico mecánicas y dieléctricas en condiciones dinámicas e isotérmicas.
2. Comparar esta metodología con la aplicada en este trabajo para determinar cuál sería la más conveniente.
3. Realizar ensayos mecánicos aplicando los estándares internacionales, de manera tal que podamos hallar, entre otras características, por ejemplo, el comportamiento esfuerzo – deformación a diferentes temperaturas.
4. Medir la resistencia de estos materiales a la acción de medios agresivos, tales como: intemperie, ácidos, bases, autoclave a vapor, etc., para determinar el tipo de aplicaciones posibles.
5. Por último, se pueden estudiar más detalladamente las muestras mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) para investigar la morfología de los materiales estudiados.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- R. J. Williams, B. A. Rosemberg and J. P. Pascualt, *Adv. Polym. Sci.*, **128**, 95 (1996).
- 2.- E. Girard, H. Sautreau and J. P. Pascualt, *Polymer*, **39**, 2269 (1998).
- 3.- C. Gómez and C. B. Bucknall, *Polymer*, **34**, 2111 (1993).
- 4.- E. Girard, H. Sautreau and C. C. Riccardi, *Macromolecules*, **28**, 7608 (1995).
- 5.- L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, New York, Plenum Press (1981).
- 6.- D. Klempner, L. H. Sperling and L. A. Utracki, *Interpenetrating Polymer Networks, ACS Advances in Chemistry*, Washington D.C:ACS (1993).
- 7.- J. A. Manson and L. H. Sperling, *Polymer Blends and Composites*, New York, Plenum Press (1973).
- 8.- E. H. Rowe and A. R. Drake, *Mod. Plast.*, **47**, 110 (1970).
- 9.- W. D. Bascom and R. L Cottington, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2545 (1975).
- 10.- A. I. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
- 11.- K. Yumanaka and T. Inone, *J. Mater. Sci.*, **25**, 241 (1990).
- 12.- Y. Huang and A. J. Kinloch, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2763 (1992).
- 13.- C. Meeks, *Polymer*, **15**, 675 (1974).
- 14.- S. Kunz, J. Sayre and R. Assink, *Polymer*, **23**, 1897 (1982).
- 15.- C. B. Bucnall and J. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
- 16.- J. A. Cecere and J. E McGrath, *Polym. Prepr.*, **27**, 299 (1986).
- 17.- J. K. Partridge, *Polymer*, **26**, 54 (1986).
- 18.- C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
- 19.- R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1051 (1993).
- 20.- R. A. Pearson and A. F. Yee, *Polymer*, **34**, 3658 (1993).
- 21.- B. S. Kim, T. Chiba and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 43 (1995).
- 22.- C. K. Riew and A. J. Kinloch, *Toughened Plastics: Science and Engineering*, Am. Chem. Ser. 223, Washington D.C (1993).
- 23.- H. Eklind and F. Mauer, *Polymer*, **38**, 1047 (1995).
- 24.- R. Venderbosch and H. Meijer, *Polymer*, **35**, 4349 (1994).
- 25.- E. B. Stark and J. C. Seferis, *Polym. Prepr.*, **26**, 23 (1985).
- 26.- J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1429 (1986).
- 27.- J. Galy, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1514 (1986).

- 28.- S. Wu, T. Lin and S. Shyu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 26 (2000).
- 29.- P. M. Remiro, C. Riccardi and M. Corcuera, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 772 (1999).
- 30.- N. Régnier and M. Fayos, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 637 (1999).
- 31.- A. Goodwin and J. Hay, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **36**, 851 (1998).
- 32.- J. Alig and W. Jenninger, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **36**, 2461 (1998).
- 33.- L. Barral, J. Cano and J. López, *Polymer*, **41**, 2657 (2000).
- 34.- L. Barral, J. Cano and J. López, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 351 (2000).
- 35.- A. Bonnet, J. Pascualt and H. Sautereau, *Macromolecules*, **32**, 8517 (1999).
- 36.- A. Bonnet, J. Pascualt and H. Sautereau, *Macromolecules*, **33**, 3833 (2000).
- 37.- D. J. Hourston and J. M. Lane, *Polym. Int.*, **42**, 349 (1997).
- 38.- W. Jenninger and J. E Schawe, *Polymer*, **41**, 1577 (2000).
- 39.- I. Martínez and M. Martín, *Polymer*, **41**, 1027 (2000).
- 40.- K. Mimura, H. Ito and H. Fujioka, *Polymer*, **41**, 4451 (2000).
- 41.- P. A. Oyanguren and C. C. Riccardi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **36**, 1349 (1998).
- 42.- P. A. Oyanguren and M. Galante, *Polymer*, **40**, 5249 (1999).
- 43.- S. Poncet, G. Boiteux and J. P. Pascualt, *Polymer*, **40**, 6811 (1999).
- 44.- R. J. Varley and J. H. Hodgkin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **35**, 153 (1997).
- 45.- R. J. Varley and J. H. Hodgkin, *Polymer*, **41**, 3425 (2000).
- 46.- G. Rajagopalan and K. M. Immordino, *Polymer*, **41**, 2591 (2000).
- 47.- W. Li and L. J. Lee, *Polymer*, **41**, 697 (2000).
- 48.- R. Bauer, *Applied Polymer Science*, ACS Symposium Series, 931 (1985).
- 49.- R. Myers and C. Knauss, *Applied Polymer Science*, ACS Symposium Series, Second Edition, 749 (1985).
- 50.- K. C. Cole, J. Hechler, D. and Noel, *Macromolecules* **24**:3098 (1991)
- 51.- J. M. Cowie, *Polymer: Chemistry and Physics of Modern Materials*, London, Blackie Academic & Professional (1991).
- 52.- C. J. Creswell, O. A. Runquist, and M. M. Campbell, *Spectral Analysis of Organic Compounds*, Burgess Publishing Company, Minn.
- 53.- S. J. Park and G. H. Kwak, *J. Polym. Sci., Polymer Phys.*, **39**, 326 (2000).
- 54.- Y. Ngono and I. Maréchéll, *J. Polym. Sci., Polymer Phys.*, **38**, 329 (2000).
- 55.- S. Montserrat, F. Roman and P. Colomer, *Polymer*, **44**, 101 (2003).
- 56.- Smith IT, *Polymer* **2**:95 (1961).
- 57.- Y. Tanaka and T.F. Mika, *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, ed by May CA and Tanaka Y, Dekker, New York (1973).

- 58.- L. Shechter, J. Wynstra, and R. Kurkky, *Ind. Eng. Chem.*, **48**(1), 94 (1956).
- 59.- J. Gillman, *Developments in Polymer Characterization*; Dawkins, J. V., Ed.; Applied Science: England (1982).
- 60.- H. Kissinger, *Anal Chem.*, **29**, 1702 (1957).
- 61.- T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
- 62.- M. R. Kamal, *Polym Eng Sci* **14**:231 (1974).
- 63.- C. Chern and G. Poehlein, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 782 (1987).
- 64.- Thermal Analysis & Rheology, *Operator's Manual*, T. A. Instruments (1998).
- 65.- O. Quintero S., *Apoyo Docente para Laboratorio de Materiales II*, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela 2002.
- 66.- M. L. Costa, L. Pardini and M. Redenze, *Mat. Res.*, **8**, 65 (2005)
- 67.- P. L. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, 15 ed., Cornell Uni. Press. Ithaca (1992).
- 68.- Y. Yu, Z. Zhang and W. Gan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3250 (2003)