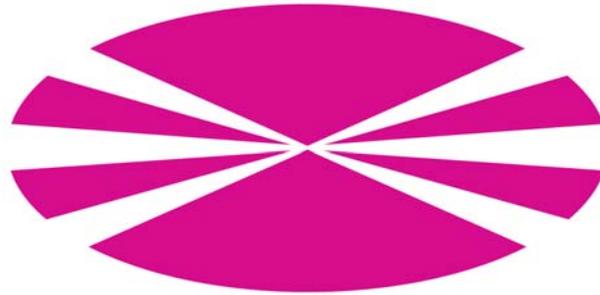


**UNIVERSIDADE DA CORUÑA
GRUPO DE POLÍMEROS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**



**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN PESO DE UN
SILSESQUIOXANO OLIGOMÉRICO POLIÉDRICO (POSS[®]) EN LAS
PROPIEDADES DE UN SISTEMA EPOXI/DIAMINA.**

***ANÁLISIS DE LA REACCIÓN DE CURADO. ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES
TÉRMICAS Y DE LA MORFOLOGÍA DEL SISTEMA.***

Memoria presentada por

M^a Belén Montero Rodríguez

**para optar al grado de Doctora
por la Universidade da Coruña.**

Ferrol, 20 de Enero de 2010.

D^a M^a Carmen Ramírez Gómez, Catedrática de Escuela Universitaria en el área de Física Aplicada

y

D. Luis Fernando Barral Losada, Catedrático de Universidad en el mismo área, pertenecientes ambos al Departamento de Física de la Universidade da Coruña,

AUTORIZAN:

A D^a M^a Belén Montero Rodríguez a presentar la memoria titulada: “**Estudio de la influencia del contenido en peso de un silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS[®]) en las propiedades de un sistema epoxi/diamina. Análisis de la reacción de curado. Estudio de sus propiedades térmicas y de la morfología del sistema**”, que ha realizado bajo nuestra dirección para optar al grado de Doctora por la Universidade da Coruña.

Ferrol, 20 de Enero de 2010

Fdo.: Dra. M^a Carmen Ramírez Gómez.
Departamento de Física
Universidade da Coruña

Fdo.: Dr. Luis F. Barral Losada.
Departamento de Física
Universidade da Coruña

A mi familia.

Este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda de todos aquellos que han estado a mi lado, de un modo u otro, durante este tiempo, por ello, en esta memoria no puede faltar un rincón en el que expresar mi más sincero agradecimiento a todos ellos:

En primer lugar, a mis directores de tesis, la Dra. M^a Carmen Ramírez Gómez y el Dr. Luis F. Barral Losada, por la confianza depositada en mi y por su constante apoyo y asesoramiento para la realización de este trabajo.

A D. Manuel Graña, Director de la Escuela Universitaria Politécnica de Ferrol, por el apoyo prestado al Grupo de Polímeros.

A la Dra. Carmen Ramírez, por haber sabido conjugar su labor como directora de esta tesis con la dirección del Departamento de Física durante los últimos años. Asimismo, quiero hacer extensivo este agradecimiento al Dr. Eulogio Jiménez, anterior Director del Departamento de Física, por todos los años dedicados al mismo.

A la Dra. Angels Serra, por su inestimable ayuda con el estudio de ATR-FTIR y a la Dra. Marina Galiá, por su asesoramiento con los ensayos de LOI, ambas miembros del Departament de Química Analítica i Química Orgánica de la Universitat Rovira y Virgili, Tarragona.

Al Dr. Roberto J. J. Williams, de la Universidad Nacional de Mar del Plata, por su valiosa aportación en la interpretación de los ensayos de Difracción de Rayos X.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Polímeros: Jesús, María, Quini, Javier, Ángeles, Ana, Maite, Rebeca, Rosa, Laura, Natalia, Santiago, Xoán y Aurora, por todos los momentos compartidos a lo largo de estos años, por vuestra valiosa ayuda, vuestro apoyo incondicional y por hacer el trabajo del día a día más ameno.

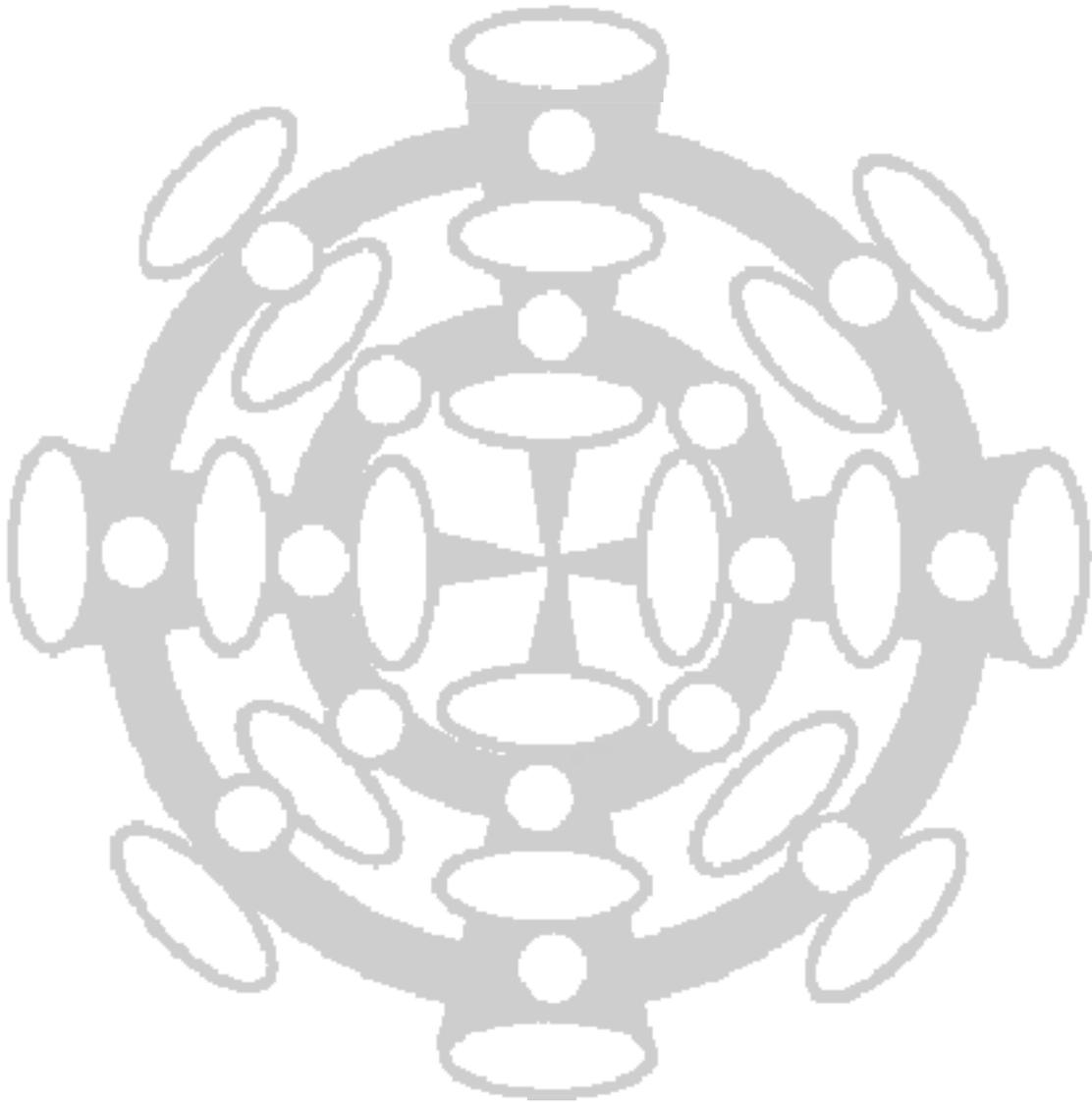
Quiero incluir un agradecimiento especial a Laura, por la ayuda prestada con los ensayos de FTIR que se incluyen en este trabajo, y a Vilariño, por los ensayos de GPC realizados en el Laboratorio de Química del Centro de Investigaciones Tecnológicas.

Me gustaría incluir en estos agradecimientos un cariñoso recuerdo a Mariano y a Sandra, que estuvieron aquí durante mis primeras andanzas por este laboratorio y de quienes guardo grato recuerdo.

Por último, quiero expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a mis padres, cuyo esfuerzo y sacrificio han hecho posible que yo haya llegado hasta aquí. A mi hermano, por su apoyo continuo y a mi marido, Roberto, que ha estado siempre a mi lado. Sin su aliento y cariño no hubiera podido culminar este trabajo.

No quiero terminar esta dedicatoria sin reiterar mi agradecimiento a Carmen Ramírez y a Luis Barral, por el apoyo y amistad brindados durante el desarrollo de esta tesis.

ÍNDICE



Capítulo 1: INTRODUCCIÓN Y ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA.

1.1. Introducción.	3
1.2. Organización de la memoria.	4
1.3. Bibliografía.	6

Capítulo 2: MATERIALES.

2.1. Polímeros termoestables.	9
2.1.1. Resinas epoxi.	10
2.1.2. Diglicidiléter de bisfenol A, DGEBA.	13
2.2. Agentes endurecedores.	15
2.2.1. (4,4'-(1,3-fenilendiisopropiliden)bisanilina), BSA.	15
2.3. Silsesquioxanos Oligoméricos Poliédricos, POSS®.	18
2.3.1. Octakis[2-(3,4-epoxiciclohexil)etildimetilsililoxi] POSS®, OECh.	20
2.3.2. Heptaisobutil-[2-(3,4-epoxiciclohexil)etil] POSS®, EChIb.	25
2.3.3. Heptaciclohexil-[2-(3,4-epoxiciclohexil)etil] POSS®, EChCh.	28
2.4. Preparación de las muestras y procesos de curado utilizados.	32
2.5. Bibliografía.	34

Capítulo 3: TÉCNICAS.

3.1. Calorímetro diferencial de barrido, DSC.	39
3.2. Termogravimetría, TGA.	42
3.3. Análisis dinamomecánico, DMA.	44
3.4. Microscopía electrónica de barrido, SEM.	45
3.5. Microscopía electrónica de transmisión, TEM.	47
3.6. Difracción de rayos X, RX.	48
3.7. Cromatografía de permeación en gel, GPC.	49
3.8. Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR.	50

3.9. Determinación del índice limitante de oxígeno, LOI.	52
3.10. Bibliografía.	55

Capítulo 4: ANÁLISIS DEL PROCESO DE CURADO.

4.1. Reacciones de las resinas epoxi.	59
4.1.1. Generalidades sobre las reacciones de las resinas epoxi.	59
4.1.2. Reacción de poliadición con poliaminas aromáticas.	61
4.1.3. Papel de la catálisis durante la polimerización de las resinas epoxi.	63
4.2. Transiciones durante la formación de la red entrecruzada.	65
4.2.1. Gelificación.	66
4.2.2. Vitrificación.	67
4.3. Análisis de las muestras binarias OECh/BSA mediante cromatografía de permeación en gel, GPC.	68
4.3.1. Preparación de las muestras para el análisis por GPC.	70
4.3.2. Resultados experimentales.	70
4.4. Cinética de la reacción de curado mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC.	72
4.4.1. Aspectos básicos de la cinética de curado de un sistema termoestable.	72
4.4.2. Análisis cinético dinámico.	74
4.4.2.1. Método diferencial de Kissinger.	75
4.4.2.2. Método integral de Flynn-Wall-Ozawa.	76
4.4.2.3. Desarrollo experimental.	77
4.4.3. Análisis cinético isoterma.	88
4.4.3.1. Modelo autocatalítico propuesto por Horie et al.	88
4.4.3.2. Modelo fenomenológico propuesto por Kamal.	91
4.4.3.3. Efecto de la difusión de las especies en la velocidad de reacción.	91

4.4.3.4. Desarrollo experimental.	94
4.5. Análisis del proceso de curado mediante ATR-FTIR.	107
4.5.1. Análisis mediante ATR-FTIR de los reactivos puros.	108
4.5.2. Estudio del curado de las diferentes muestras.	113
4.5.2.1. Análisis de los sistemas binarios.	114
4.5.2.2. Análisis de las muestras ternarias.	120
4.6. Conclusiones.	132
4.7. Bibliografía.	134
Capítulo 5: PROPIEDADES MECÁNICAS.	
5.1 Introducción a las propiedades dinamomecánicas de los materiales poliméricos termoestables.	141
5.2. Análisis dinamomecánico (DMA) de muestras DGEBA/BSA modificadas con diferentes porcentajes en peso de OECh.	145
5.2.1. Muestras ternarias sometidas al proceso de curado A.	145
5.2.2. Muestras ternarias sometidas al proceso de curado B.	149
5.3. Conclusiones.	152
5.4. Bibliografía.	154
Capítulo 6: ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA Y DEL COMPORTAMIENTO DURANTE LA COMBUSTIÓN.	
6.1. Mecanismos de degradación de los materiales poliméricos.	159
6.2. Análisis termogravimétrico de las muestras modificadas.	162
6.2.1. Análisis de las muestras binarias: OECh/BSA.	162
6.2.2. Análisis de las muestras ternarias: DGEBA/BSA/OECh.	165
6.2.2.1. Muestras sometidas al proceso de curado A.	166
6.2.2.2. Muestras sometidas al proceso de curado B.	170

6.3. Análisis cinético del proceso de degradación.	172
6.3.1. Métodos de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa.	174
6.3.2. Método de Kissinger-Akahira-Sunose.	176
6.3.3. Método de Coats & Redfern.	181
6.3.4. Método de Criado et al. Curvas Master teóricas.	187
6.3.4.1. Curvas master basadas en la forma diferencial de la ecuación cinética generalizada.	188
6.3.4.2. Curvas master basadas en la forma integral de la ecuación cinética generalizada.	189
6.3.4.3. Curvas master basadas en las formas diferencial e integral de la ecuación cinética generalizada.	190
6.3.4.4. Método de Criado et al.: Curvas master teóricas. Resultados experimentales.	191
6.4. Comportamiento frente a la combustión.	193
6.4.1. Introducción a la combustión de polímeros.	193
6.4.2. Resultados experimentales.	196
6.5. Conclusiones.	200
6.6. Bibliografía.	203

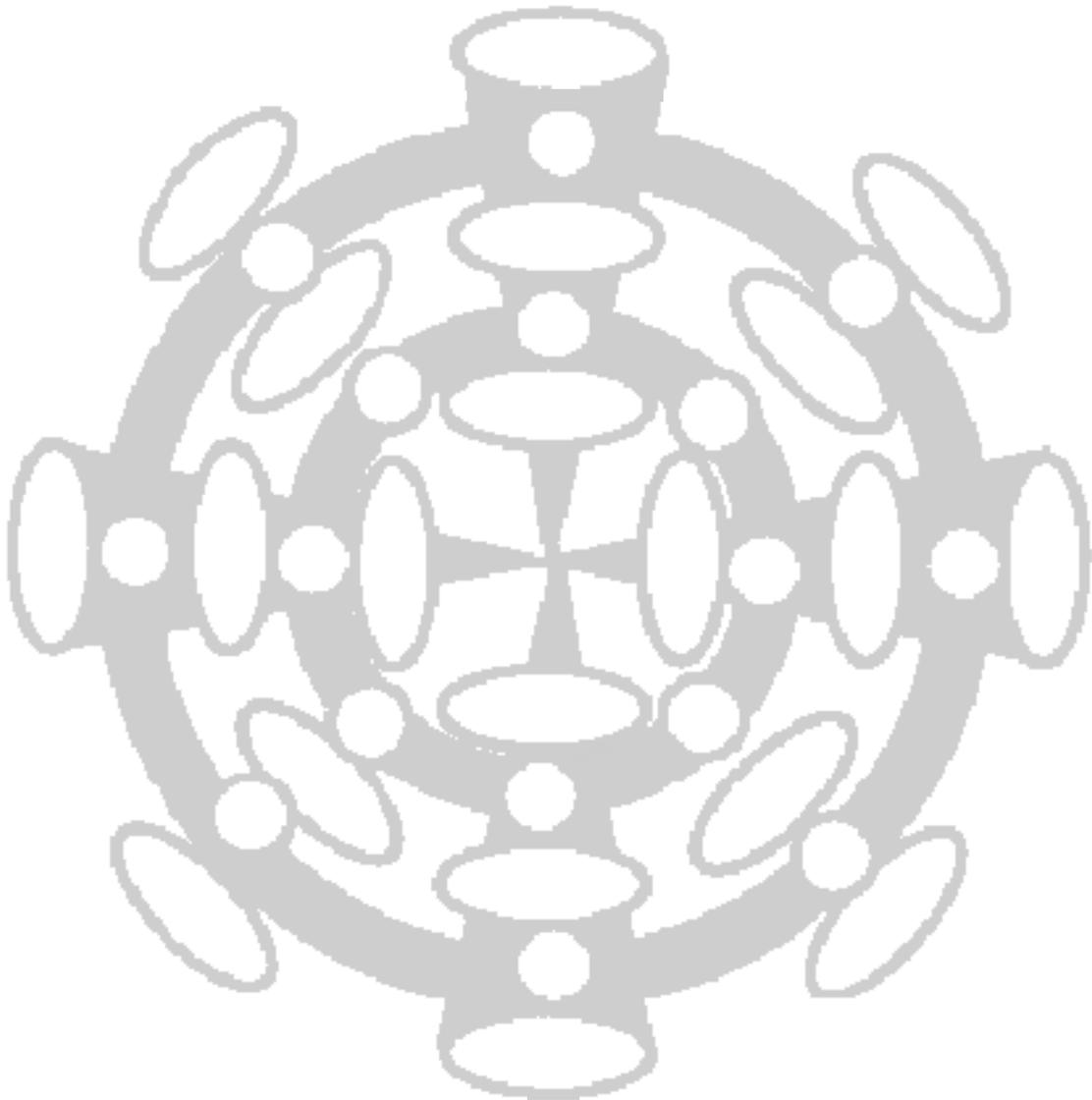
Capítulo 7: ANÁLISIS MORFOLÓGICO.

7.1. Análisis de los materiales puros.	209
7.2. Análisis de las muestras binarias epoxi-amina.	212
7.2.1. Curado A: (3h 130 °C + 4h 150 °C).	212
7.2.2. Curado B: (3h 130 °C + 4h 150 °C + 24h 180 °C).	215
7.3. Análisis de las muestras ternarias DGEBA/BSA/OECh sometidas al proceso de curado A.	218

7.3.1. Análisis mediante Difracción de rayos X (RX).	218
7.3.2. Análisis mediante Microscopía Electrónica.	219
7.4. Análisis de las muestras ternarias DGEBA/BSA/OECh sometidas al proceso de curado B.	222
7.4.1. Análisis mediante Difracción de rayos X (RX).	222
7.4.2. Análisis mediante Microscopía Electrónica.	223
7.5. Conclusiones.	225
7.6. Bibliografía.	226
Capítulo 8: CONCLUSIONES FINALES.	229
Anexo I: SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS.	235
Anexo II: PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS.	241

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA



1.1. INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo se centra en el estudio de las propiedades de un sistema basado en una resina epoxídica.^{1,2} Este tipo de resinas presentan diversas ventajas sobre otras:

- Se obtienen materiales con diferentes propiedades en función del grado de polimerización de la resina base y del agente de entrecruzamiento utilizado.
- Durante el proceso de curado no se emiten volátiles a la atmósfera.
- El nivel de contracción en estos sistemas es bajo.
- Poseen una resistencia química elevada.
- Presentan buena adhesión con diferentes tipos de rellenos y fibras.

Estas propiedades características de las resinas epoxídicas las convierten en adecuadas para la fabricación de recubrimientos, materiales reforzados (fibra-matriz), materiales de construcción y adhesivos.

Sin embargo, estos materiales poseen algunas carencias como su poca resistencia al impacto y la rapidez con la que se propagan las grietas generadas en ese impacto. El acabado superficial, además, suele ser pobre debido a que son materiales difíciles de reprocesar. Por esta razón, resulta complicado obtener un acabado aceptable en las piezas finales de materiales termoestables.

En los últimos años, la industria del plástico se ha desarrollado rápidamente y cada vez la demanda es mayor y más compleja. Se exigen requisitos tales como resistencia a temperaturas mayores, resistencia a la oxidación, etc. Por lo tanto, surge la necesidad de incorporar aditivos, rellenos o modificadores para atender estas demandas. Debido a esto, recientemente se ha desarrollado el interés por unos nuevos materiales poliméricos que poseen propiedades intermedias entre los sistemas orgánicos (polímeros) y los sistemas inorgánicos (cerámicos), llegando de este modo al campo de investigación de los materiales híbridos, que combinan ventajas de los materiales poliméricos tradicionales (procesabilidad, fortaleza, coste, etc.), con las de los materiales inorgánicos (estabilidad térmica y oxidativa, etc.).³ Partiendo de esta idea base, ha sido desarrollada una amplia variedad de materiales poliméricos híbridos, entre los que se incluyen los materiales híbridos modificados con Silsesquioxanos Oligoméricos Poliédricos, denominados POSS[®]. Los POSS[®] son materiales constituidos por partículas de tamaño muy reducido, aproximadamente 15 Å de diámetro, compuestas por una estructura de átomos de silicio y oxígeno, de geometría casi cúbica y muy robusta, que se denomina "cage". El tamaño de las mismas permite que la modificación de la resina epoxi pueda ser realizada a tamaños muy reducidos, pudiendo llegar a alcanzar dimensiones del orden de nanómetros.

Estas moléculas se incorporan fácilmente a las resinas epoxi debido a la existencia de cadenas hidrocarbonadas, enlazadas al “cage” de la molécula, que contienen uno o varios grupos funcionales. Estos grupos son seleccionados de forma que reaccionen con la resina epoxi o con el agente endurecedor. De este modo, el modificador queda químicamente enlazado a la estructura del material final.

En la bibliografía consultada para llevar a cabo el presente estudio,⁴⁻¹¹ la incorporación de un POSS® a un material termoestable puede producir las siguientes mejoras, en mayor o menor medida dependiendo de la naturaleza del sistema:

- Las temperaturas de utilización aumentan porque retrasan el proceso de degradación térmica.
- Mejoran las propiedades mecánicas.
- Provocan retardos en el proceso de combustión y reducen el calor generado.
- Disminuyen la conductividad térmica.
- La incorporación del aditivo a la resina termoestable es más favorable.
- Se obtienen materiales resistentes a la oxidación.
- Se obtienen materiales menos pesados y con densidades menores.

El objetivo del presente trabajo fue modificar un sistema termoestable, basado en una resina epoxi, con diferentes epoxi-POSS®, uno octafuncional y dos monofuncionales, con el fin último de mejorar las propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas del material final.

1.2. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA.

Los resultados del estudio realizado se presentan en esta memoria que está organizada del siguiente modo:

En el *capítulo 1* se introducen los temas objeto de investigación y se explica la organización de la presente memoria.

El *capítulo 2* se dedica a describir los materiales utilizados para obtener el sistema termoestable analizado, formado por una resina epoxídica y una diamina aromática como agente de curado, y modificado con diferentes porcentajes en peso de un POSS®. Todos los materiales fueron utilizados según se recibieron de la casa comercial, sin purificación previa. En este

apartado se incluyen diferentes análisis de cada uno de los materiales utilizados, realizados en el laboratorio del Grupo de Polímeros previo al inicio del estudio.

En el *capítulo 3* se incluye una descripción de las técnicas utilizadas a lo largo del presente estudio.

El *capítulo 4* se dedica al análisis de la reacción de curado del sistema termoestable modificado con POSS®. El estudio comienza con un breve análisis de la reacción en las muestras binarias formadas por resina epoxi-diamina y por POSS®-diamina. A continuación se analiza la muestra ternaria mediante diferentes técnicas. Con los resultados obtenidos se realiza el análisis de la cinética de la reacción mediante la aplicación de modelos teóricos.

En el *capítulo 5*, el trabajo se centra en las propiedades mecánicas del material termoestable modificado con POSS® y se presentan los resultados de análisis realizados a las muestras ternarias en un analizador dinamomecánico.

El *capítulo 6* se centra en la degradación térmica del material curado. Este capítulo describe los ensayos realizados a los diferentes materiales mediante termogravimetría en atmósferas inerte y oxidante. Asimismo, se analizan los resultados obtenidos con el fin de determinar el efecto del POSS® en el comportamiento durante la combustión del material termoestable. A partir de estos resultados, se realiza el estudio de la cinética del proceso de degradación aplicando diferentes modelos teóricos. Finalmente, se hace un breve análisis del comportamiento frente a la combustión del material con el fin de comprobar el efecto retardante atribuido a los POSS®.

En el *capítulo 7* se presentan los estudios realizados sobre la morfología del sistema mediante técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica.

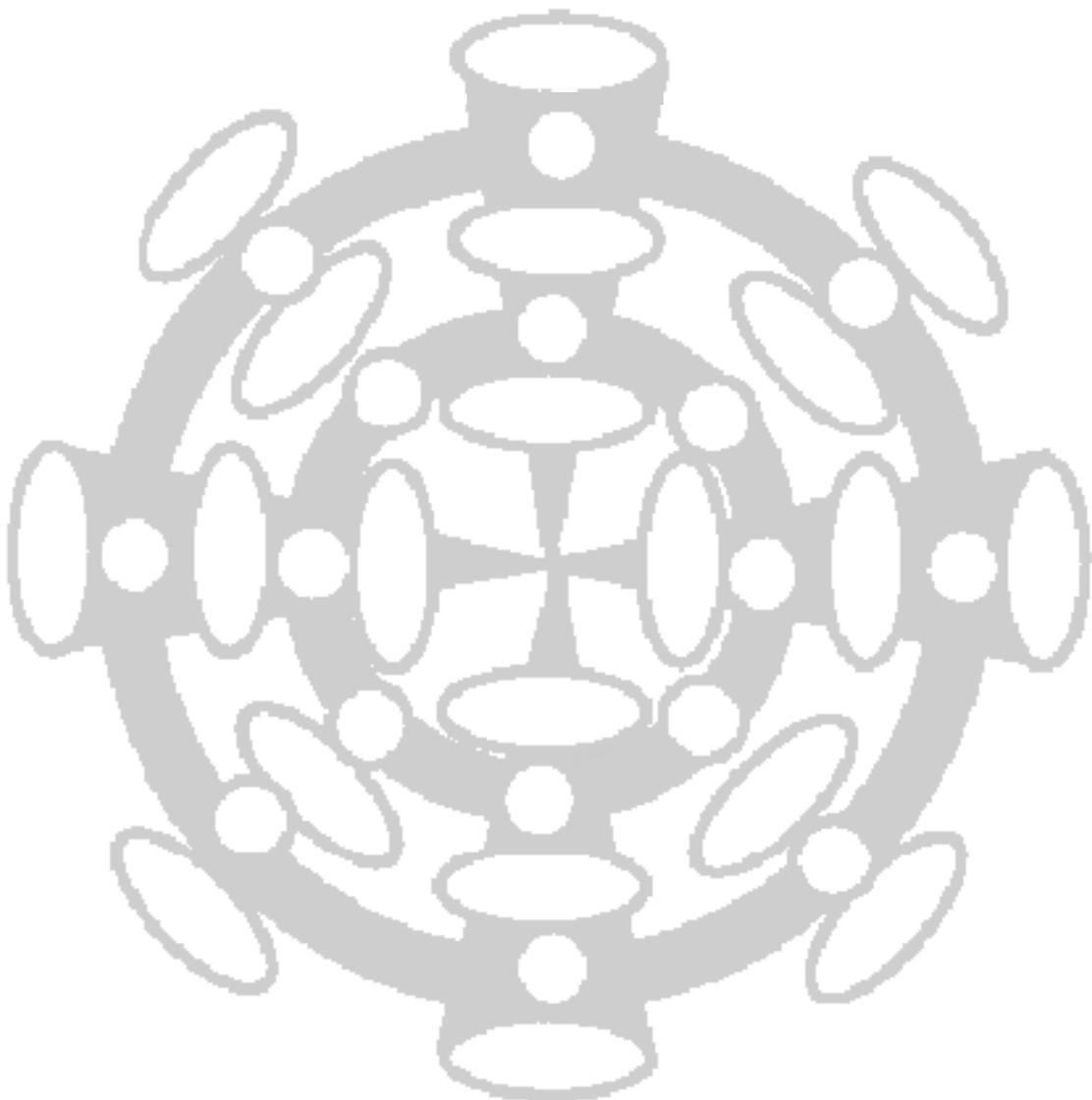
Finalmente, en el *capítulo 8* se presenta un resumen de las conclusiones generadas a lo largo del presente trabajo.

1.3. BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- C. A. May. *Epoxy resins. Chemistry and technology*. 2ª ed., Ed. por C. A. May, Marcel Dekker, New York. 1988.
- 2.- B. Ellis. *Chemistry and technology of epoxy resins*. Ed. Chapman & Hall, England. 1993.
- 3.- J. J. Schawb, J. D. Lichtenhan. "Polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS)-based polymers". *Appl. Organomet. Chem.* 12. 1998. 707-713.
- 4.- K. Pielichowski, J. Njuguna, B. Janowski, J. Pielichowski. "Polyhedral oligomeric silsesquioxanes(POSS)-containing nanohybrid polymers". *Adv. Polym. Sci.* 201. 2006. 225-296.
- 5.- G. Li, L. Wang, H. Li, C. U. Pittman Jr. "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review". *J. Inorg. Organomet. Polym.* 11. 2001. 123-153.
- 6.- S. H. Phillips, T. S. Haddad, S. J. Tomczak. "Developments in nanoscience: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) - polymers". *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* 7. 2008. 21-29.
- 7.- R. A. Mantz, P. F. Jones, K. P. Chaffee, J. D. Lichtenhan, J. W. Gilman. "Thermolysis of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) macromers and POSS-siloxane copolymers". *Chem. Mater.* 8. 1996. 1250 – 1259.
- 8.- A. Fina, D. Tabuani, F. Carniato, A. Frache, E. Boccaleri, G. Camino. "Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation". *Thermochim. Acta.* 440. 2006. 36 – 42.
- 9.- C. Bolln, A. Tsuchida, H. Frey, R. Mülhaupt. "Thermal properties of the homologous series of 8-fold alkyl-substituted octasilsesquioxanes". *Chem. Mater.* 9. 1997. 1475 – 1479.
- 10.- C. Marcolli, G. Calzaferri. "Monosubstituted octasilasesquioxanes". *Appl. Organometal. Chem.* 13. 1999. 213 – 226.
- 11.- C. Sánchez, G. J. De A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil. "Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks" *Chem. Mater.* 13. 2001. 3061 – 3083.

Capítulo 2

MATERIALES



El término polímero engloba una extensa variedad de materiales tanto naturales como sintéticos. Un polímero es un material de alto peso molecular, constituido por la agrupación de unidades estructurales repetidas. El número de unidades que se repiten a lo largo de una cadena determinada se llama grado de polimerización. Los átomos constituyentes de estos materiales son, esencialmente, los básicos de la materia orgánica (C, H, O, N, etc.).¹

Hoy en día existe una gran variedad de polímeros, que es posible agrupar de maneras diferentes, dependiendo del criterio de clasificación que se elija. Atendiendo a su agrupación molecular, los polímeros se pueden ordenar en tres grandes grupos: termoplásticos, termoestables y elastómeros. Nos centraremos en los termoestables por el interés que éstos adquieren en el presente trabajo.

2.1. POLÍMEROS TERMOESTABLES.

Los materiales termoestables, después de ser procesados y en su estado final, están constituidos por macromoléculas entrecruzadas que no se pueden ni fundir ni disolver. El entrecruzamiento se puede conseguir calentando, con o sin presión, o mediante reacciones químicas con aditivos y adecuadas condiciones de moldeo. Los productos resultantes son materiales de alto peso molecular, endurecidos y que forman redes tridimensionales, lo cual los hace muy resistentes a los disolventes. Estas moléculas gigantes solo pueden romperse por destrucción química de los puntos de entrecruzamiento, proceso en el que dan lugar a fragmentos más pequeños, susceptibles de fusión y dilución. La aplicación de calor a un polímero termoestable únicamente producirá su descomposición y carbonización.

Las propiedades de las resinas termoestables dependen de las unidades moleculares que componen la red y de la longitud y densidad de los entrecruzamientos. Lo primero depende de los componentes químicos iniciales y lo segundo del control de los procesos de entrecruzamiento involucrados durante el curado del material.² En la tabla 2.1 se muestran algunas de las características generales de los polímeros termoestables.

Tabla 2.1. Características generales de los polímeros termoestables.

Propiedades	Comportamiento
Formulación	Compleja
Viscosidad	Muy baja
Prepreg (Adherencia)	Buena
Ciclo de proceso	Largo
Temperatura de proceso	Baja a moderada
Presión de proceso	Baja a moderada
Coste de fabricación	Alto
Propiedades mecánicas	Buenas
Durabilidad en el medio ambiente	Alta
Resistencia a disolventes	Excelente
Tolerancia al daño externo	Variable

2.1.1. RESINAS EPOXI.

Las resinas epoxi, o epoxídicas, entran dentro del grupo de los polímeros termoestables porque son susceptibles de sufrir reacciones de entrecruzamiento. Se trata de productos que proceden de la química del petróleo. Pueden presentar forma líquida más o menos viscosa, o también forma sólida y son solubles y fusibles. Se caracterizan por contener dos o más anillos o grupos epoxi por molécula, figura 2.1, a través de los cuales se produce la reacción de polimerización.^{3,4}

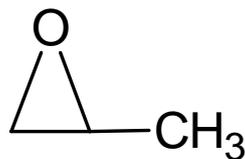


Figura 2.1. Anillo epoxi.

El término “resina epoxi” se aplica tanto al prepolímero como a la resina curada, aunque esta última puede no contener ya grupos epoxi en su estructura. Los anillos epoxídicos reaccionan fácilmente con nucleófilos dando lugar a estructuras poliméricas tridimensionales. Este proceso tiene lugar en presencia de catalizadores o endurecedores reactivos y en general durante la reacción no se desprenden sustancias volátiles.⁵ La síntesis de estos compuestos está basada fundamentalmente en

las especies características de la epiclorhidrina, figura 2.2, más reactiva que otros epóxidos relacionados, debido sobre todo al efecto inductivo del cloro.

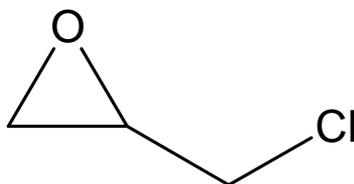


Figura 2.2. Epiclorhidrina.

La epiclorhidrina reacciona con compuestos dihidroxílicos, preferentemente de naturaleza fenólica, ya que el nucleófilo atacante, un anión fenoxi, está presente en concentraciones más altas que su equivalente alcoxi, dada la mayor acidez de los fenoles, figura 2.3.

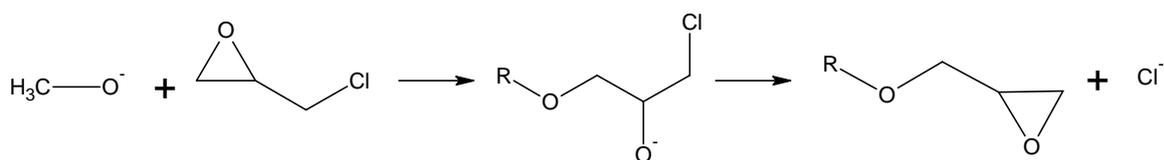


Figura 2.3. Reacción de la epiclorhidrina con un nucleófilo hidroxílico.

La característica peculiar de la epiclorhidrina es su capacidad para formar el aducto de la primera reacción, llegados a este punto, se forma el epóxido que aparece al final del proceso anterior y que, a su vez, es capaz de reaccionar con otra molécula de nucleófilo, aunque esta vez su reactividad sea menor. Se puede generar así un poliéter con grupos hidroxilo.

Aunque muchos difenoles y glicoles pueden reaccionar según el esquema anterior, lo cierto es que el más empleado es el bisfenol A. Esta reacción en la práctica habitual, se lleva a cabo con un exceso de epiclorhidrina, en medio alcalino y a temperatura moderadamente elevada, con lo que se obtienen moléculas lineales, de peso molecular, PM, entre 900 y 3000 g·mol⁻¹ y con grupos epoxídicos en sus extremos, figura 2.4.

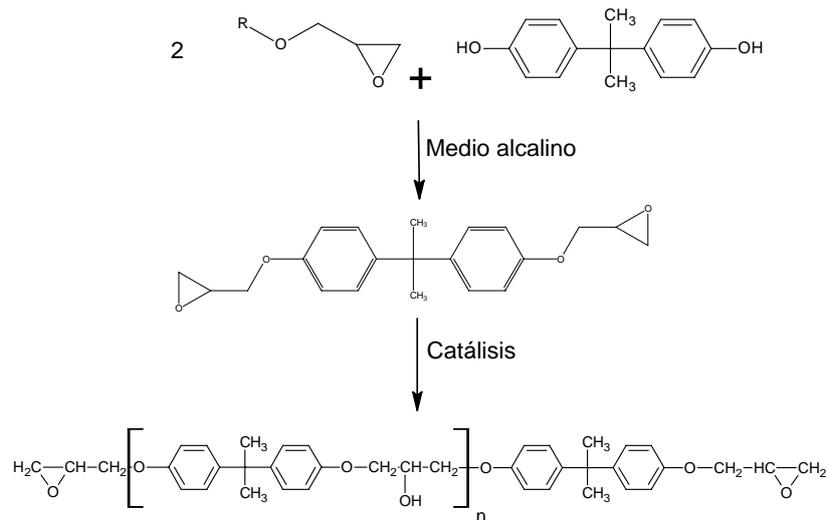


Figura 2.4. Formación de una resina primaria de diglicidil éter de bisfenol A.

Los prepolímeros, o resinas primarias, son compuestos lineales, no reticulados, líquidos viscosos, o bien sólidos susceptibles de fundir, que contienen grupos hidroxilo y epoxi que permiten una reticulación posterior mediante agentes químicos adecuados, conocidos como agentes reticulantes, agentes de curado o endurecedores.⁶

Las resinas epoxídicas se caracterizan por su elevada resistencia al agua, a los disolventes, ácidos y bases, así como a la mayoría de los agentes químicos. La presencia de numerosos grupos polares (OH) en sus cadenas moleculares favorece la adhesión, es decir, la resina “moja” bien a los materiales en contacto, por lo que se utilizan como adhesivos de buena calidad pero, en cambio, las piezas moldeadas desmoldan con grandes dificultades.

En cuanto a sus características mecánicas y térmicas, ofrecen una alta resistencia a la tracción (del orden de 103.0 MPa), pero reducida al calor (hasta temperaturas de deformación bajo carga de 120-180 °C).

Puede conseguirse una buena flexibilidad después del curado, cuando los grupos funcionales que producen la reticulación están suficientemente alejados entre sí.

Las resinas epoxi son fácilmente inflamables y, casi siempre, autoextinguibles. Admiten cargas de sílice que disminuye su coeficiente de dilatación, de metales atomizados que aumentan su conductividad y son compatibles con el poliestireno, que les proporciona una mayor capacidad para admitir cargas y pigmentos.

Sus principales aplicaciones están en el campo de los adhesivos especiales, de los revestimientos superficiales, estratificados y composites.

2.1.2. DIGLICIDILÉTER DE BISFENOL A, DGEBA.

Para llevar a cabo este estudio se utilizó un diglicidiléter de bisfenol A, DGEBA, denominado Araldite GY 260 de Ciba-Geigy cuya estructura puede verse en la figura 2.5.

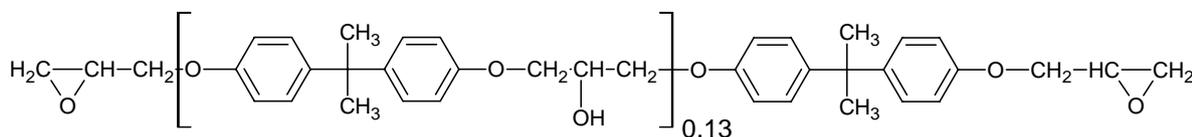


Figura 2.5. Estructura del DGEBA.

El DGEBA utilizado es un producto comercial que contiene diversas especies con valores de grado de polimerización, n , variables. El grado de polimerización definido por el fabricante para este producto es de $n = 0.13$ y se trata de un promedio de los grados de polimerización de todas las especies presentes en la mezcla. Será necesario pues determinar el equivalente epoxi, que viene dado en $[(g \text{ resina}) \cdot (\text{epoxi equivalente, ee})^{-1}]$, para poder calcular las cantidades epoxi/endurecedor y determinar la pureza y masa molecular de la resina. La determinación del equivalente epoxi se realizó, mediante análisis químico, siguiendo las indicaciones determinadas en la norma ASTM:D-1652-90.⁷ El valor obtenido fue de $188 \text{ g} \cdot \text{ee}^{-1}$.

En la tabla 2.2 se muestran algunas de las principales características de este compuesto.

Tabla 2.2. Propiedades del DGEBA utilizado.

Equivalente epoxi ($\text{g} \cdot \text{ee}^{-1}$)	194-209
Funcionalidad	2
Viscosidad a 25 °C (mPa.s)	10.000
Aspecto visual	Líquido viscoso
Color	Blanquecino
Riesgos	Potencialmente peligroso para el medio ambiente

Según las especificaciones aportadas por el proveedor, este producto puede ser bioacumulable, corrosivo, inflamable y tóxico. Puede ser peligroso para aguas corrientes en caso de vertido y la descomposición por fuego produce gases tóxicos que pueden provocar síntomas de intoxicación un tiempo después de la exposición. Este producto fue almacenado con protección de la luz solar y refrigerado para evitar su descomposición.

Según la bibliografía consultada,⁸ el DGEBA descompone en el rango de temperaturas de 250-350°C en atmósfera de nitrógeno, dejando trazas de un residuo carbonoso. Sin embargo, entre 250 y 320 °C,

exhibe una exoterma, en ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), que indica la existencia de auto-polimerizaciones por medio de la apertura del anillo epoxídico. La red de poliéter resultante de este proceso descompone probablemente al mismo tiempo que las moléculas de DGEBA libres. Para analizar el mecanismo de degradación térmica del producto comercial, se realizaron ensayos mediante análisis termogravimétrico (TGA) en el laboratorio del Grupo de Polímeros de la Universidad da Coruña. Los experimentos se realizaron tanto en atmósfera inerte (argon) como en atmósfera oxidante (oxígeno). Ambos fueron ensayos dinámicos y se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Los resultados obtenidos pueden verse en la figura 2.6.

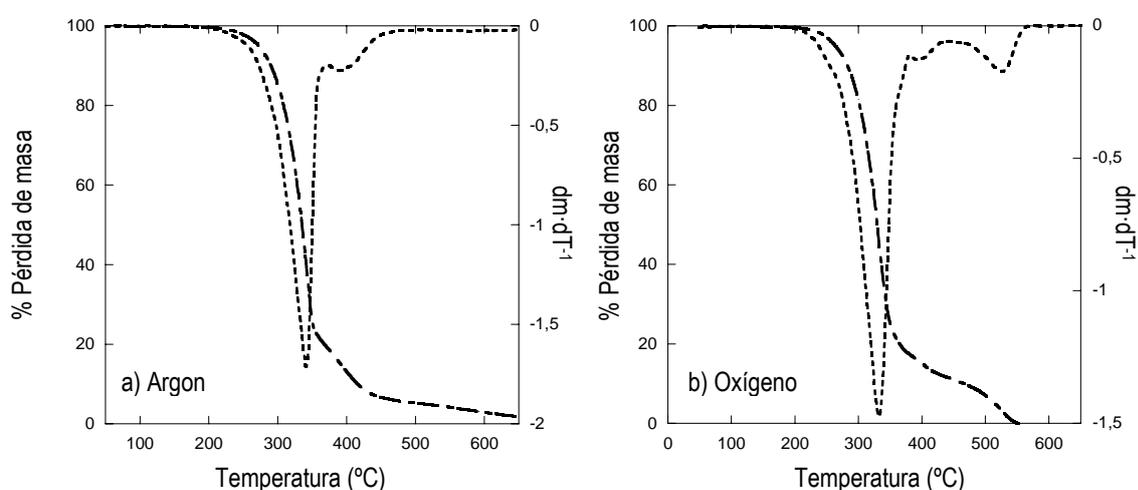


Figura 2.6. TGA del DGEBA comercial en atmósfera de a) argon y b) oxígeno. Velocidad de calentamiento: $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

El análisis termogravimétrico de cualquier material nos permite conocer cual es la temperatura en el onset de la caída en la curva termogravimétrica, T_o , que será la temperatura máxima hasta la cual se puede trabajar con él sin que degrade. La T_o es muy similar en ambas atmósferas y se encuentra en torno a los 300 °C , tabla 2.3. $T_{5\%}$ y $T_{50\%}$ indican las temperaturas a las cuales el material ha degradado en un 5%, y en un 50%, respectivamente. Tampoco existen diferencias significativas en estas temperaturas, sin embargo, la degradación en atmósfera oxidante presenta una segunda etapa que no aparece en atmósfera inerte, lo cual queda reflejado en la existencia de dos picos de degradación en la curva derivada, caracterizados por las temperaturas a las que la velocidad de degradación es máxima en cada caso, T_m .

Tabla 2.3 Resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico dinámico para el DGEBA comercial.

DGEBA	T _o (°C)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _m (°C)	% Residuo (650 °C)
Argon	301.1	272.6	335.9	345.2	0.0
Oxígeno	297.5	264.4	331.2	335.9/528.0	0.0

El residuo obtenido en ambas atmósferas a temperaturas elevadas (650 °C) es nulo, como era de esperar a la vista de los resultados expuestos en la bibliografía consultada.

2.2. AGENTES ENDURECEDORES.

Con ayuda de agentes de curado multifuncionales, que reaccionen fácilmente con los grupos finales epóxido existentes en el prepolímero, se puede conseguir un material termoestable cuya densidad de reticulación depende mucho de las proporciones empleadas.⁵ Los agentes de curado más utilizados para las resinas epoxi son los anhídridos o las aminas. Los sistemas curados con poliaminas aromáticas presentan una excelente resistencia a un amplio número de agentes químicos, por este motivo, se seleccionó una diamina aromática, la (4,4'-(1,3-fenilendiisopropiliden)bisanilina), BSA.

2.2.1. (4,4'-(1,3-FENILENDIISOPROPILIDEN)BISANILINA), BSA.

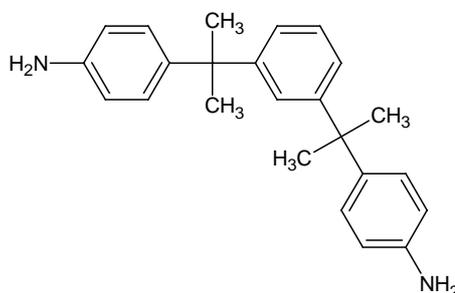


Figura 2.7. Estructura de la BSA.

Se utilizó un producto comercial adquirido a Sigma Aldrich®, S. A. con la estructura que se muestra en la figura 2.7 y de una pureza del 98%, según el fabricante. Las características proporcionadas por el fabricante son las que figuran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Propiedades de la BSA utilizada.

Fórmula	$C_{24}H_{28}N_2$
Funcionalidad	4
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	344.5
Estado físico/Aspecto visual	Sólido/Polvo
Color	Marrón oscuro
Punto de fusión ($^{\circ}C$)	110-114
Riesgos	Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias
Productos de descomposición peligrosos	Óxidos de Nitrógeno/Monóxido de Carbono/Dióxido de Carbono

El producto comercial fue caracterizado en el laboratorio del Grupo de Polímeros de la UDC mediante las técnicas de análisis térmico de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). El termograma obtenido por DSC puede verse en la figura 2.8.

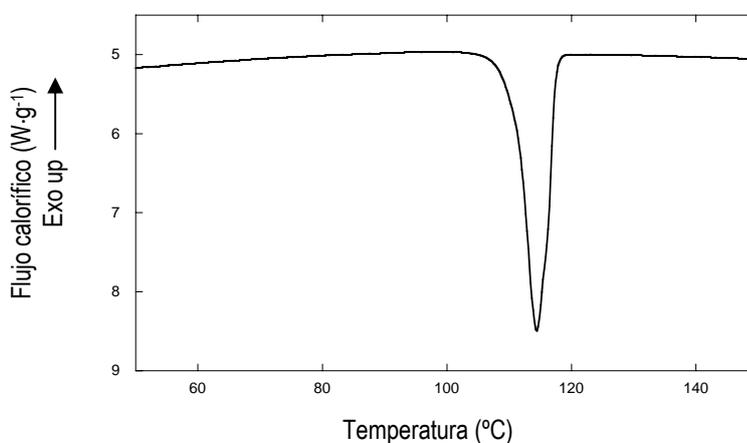


Figura 2.8. Calentamiento dinámico de una muestra de BSA por DSC a una velocidad constante de $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$.

El análisis por DSC de la muestra de BSA nos proporciona la temperatura de fusión del producto comercial que resultó ser de $114.5^{\circ}C$. Esta temperatura es la temperatura mínima con la que se puede trabajar con la BSA en estado líquido, pues en estado sólido no va a reaccionar con el anillo epoxídico. Para analizar el comportamiento del producto comercial cuando es sometido a degradación térmica se realizaron ensayos termogravimétricos tanto en atmósfera inerte (argon) como en atmósfera oxidante (oxígeno). Ambos fueron ensayos dinámicos y se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de

10 °C·min⁻¹. Como puede verse en la figura 2.9, en atmósfera inerte la degradación tiene lugar en una sola etapa, mientras que en atmósfera oxidante la degradación ocurre en dos etapas bien diferenciadas, lo cual indica que en presencia de oxígeno y a temperaturas elevadas ocurre un segundo proceso de descomposición.

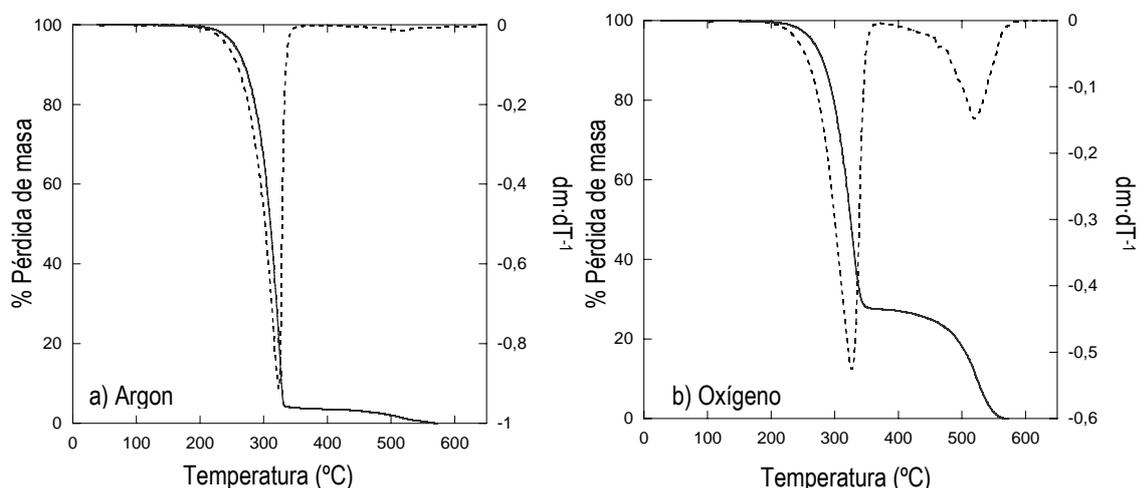


Figura 2.9. TGA de la BSA comercial en atmósfera de a) argon y b) oxígeno. Velocidad de calentamiento: 10 °C·min⁻¹.

En la tabla 2.5 podemos ver los datos obtenidos para la BSA comercial en el análisis termogravimétrico. Tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante el residuo obtenido es nulo, por lo tanto, la BSA ha sublimado completamente a los 650 °C sin dejar ningún residuo carbonoso.

Tabla 2.5. Resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico dinámico para la BSA comercial.

BSA	T_o (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_m (°C)	% Residuo (650 °C)
Argon	278.8	259.0	316.2	331.2	0.0
Oxígeno	282.2	269.4	329.3	333.1/520.2	0.0

La temperatura en el onset de la caída en la curva termogravimétrica, T_o , es de 278.8 °C en atmósfera inerte y de 282.2 °C en atmósfera oxidante, por tanto, no podremos sobrepasar estas temperaturas cuando queramos trabajar con la BSA sólida.

Existe variación en las temperaturas $T_{5\%}$ y $T_{50\%}$, de 10 y 13 °C por encima en atmósfera oxidante. Existe una única T_m , en atmósfera inerte, sin embargo, el mecanismo de degradación en atmósfera oxidante presenta dos etapas y por tanto dos saltos con sus respectivas T_m .

El residuo obtenido en ambos casos es, como para el caso del DGEBA, nulo.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) para ver la estructura de la BSA que aparece en la figura 2.10. En estas imágenes se aprecia la estructura cristalina de la BSA.

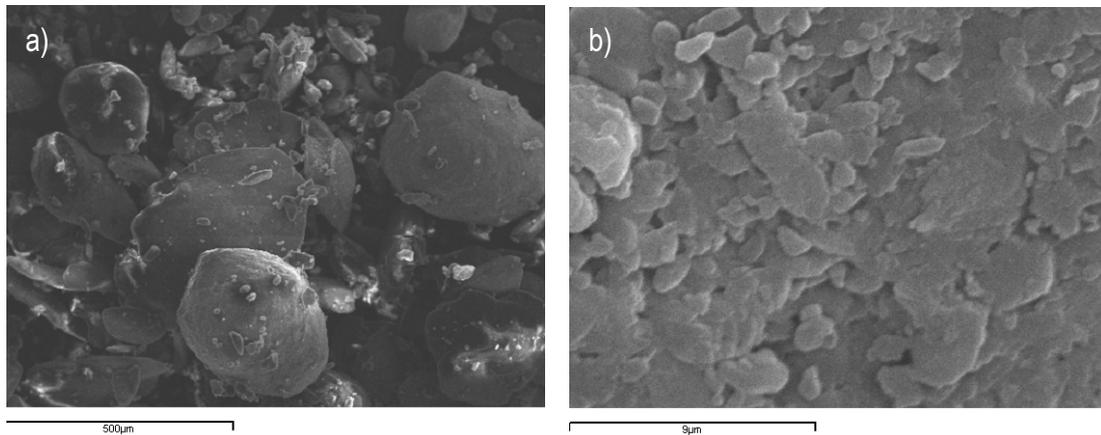


Figura 2.10. Imágenes de la BSA obtenidas en un SEM, a) 100X, b) 6000X.

2.3. SILSESQUIOXANOS OLIGOMÉRICOS POLIÉDRICOS, POSS®.

Los silsesquioxanos oligoméricos, SSQO, son compuestos híbridos inorgánico/orgánico, oligómeros y organosilíceos de fórmula empírica $(R_3SiO_{1.5})_n$ donde n es un número par y R es un grupo orgánico o un átomo de hidrógeno. Cada átomo de silicio está enlazado a un promedio de 1.5 átomos de oxígeno (estequiometría sesqui) y a un grupo hidrocarbonado.

Los silsesquioxanos pueden adquirir dos configuraciones diferentes: los silsesquioxanos puente y los silsesquioxanos oligoméricos poliédricos, POSS®. Los silsesquioxanos puente están constituidos por núcleos de Si-O unidos por una cadena orgánica que hace de puente entre ellos. En los POSS®, el núcleo de Si-O tiene geometría poliédrica y las cadenas orgánicas se encuentran unidas al clúster Si-O en su parte externa. Como podemos ver en la figura 2.11 el núcleo Si-O, también llamado “cage”, puede tener estructuras poliédricas con distintos grados de simetría, T_n , según sea el valor de n .⁹⁻¹⁷

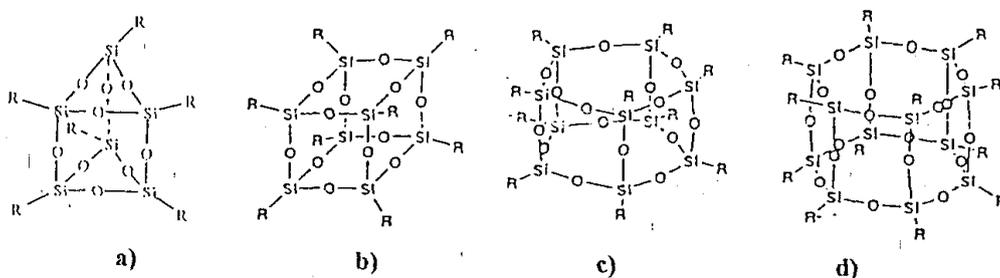


Figura 2.11. Estructura de SSQO poliédricos: a) T_6 , b) T_8 , c) T_{10} , d) T_{12} .

Existen también silsesquioxanos con estructuras abiertas parcialmente condensadas, descritas por la fórmula molecular $(\text{RSiO}_{1.5-x}(\text{OH})_{2x})_n$, (figura 2.12).

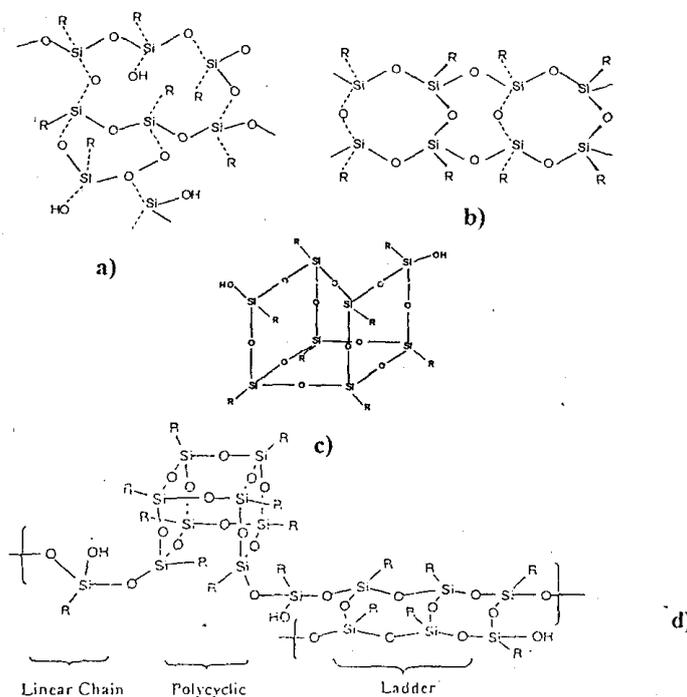


Figura 2.12. Estructura de SSQO parcialmente condensados: a) redes, b) estructuras de escalera, c) cubos y d) estructura general.

Los POSS[®] utilizados en este trabajo tienen la simetría T_8 y una estructura cerrada similar a un cubo. Aunque, cabe destacar que no es un cubo estrictamente porque los lados Si-O-Si no son rectos, sino que forman un cierto ángulo, como se puede ver en la figura 2.13.

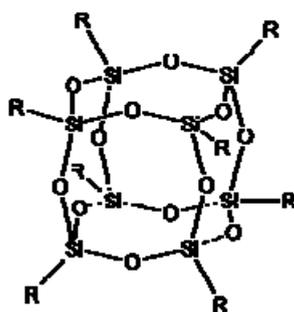


Figura 2.13. Estructura de un POSS[®] con simetría T_8 .

Estudios previos realizados por el Grupo de Polímeros de la Universidade da Coruña demostraron buena compatibilidad y mejoras notables en las propiedades de determinados materiales termoestables cuando éstos eran modificados con epoxi-POSS[®] monofuncionales¹⁸. Para llevar a cabo el presente

trabajo se ha seleccionado como modificador principal del material termoestable DGEBA/BSA, un octaepoxi-POSS[®], capaz de sustituir al DGEBA en su reacción con la diamina.

Con el fin de estudiar la influencia del número de grupos funcionales presentes en la molécula de silsesquioxano, se realizó el análisis de determinadas propiedades del material final cuando éste fue modificado con dos POSS[®] monofuncionales de estructura similar al octaepoxi-POSS[®]. A continuación se muestran las características de todos ellos.

2.3.1.OCTAKIS[2-(3,4-EPOXICICLOHEXIL)ETILDIMETILSILILOXI] POSS[®], OECh.

Como modificador principal de la resina termoestable DGEBA/BSA se seleccionó el POSS[®] octafuncional: Octakis[2-(3,4-epoxiciclohexil)etildimetilsililoxi]POSS[®], OECh, cuya estructura puede verse en la figura 2.14. Este compuesto fue adquirido a Hybrid Plastics[™], Fountain Valley, California.

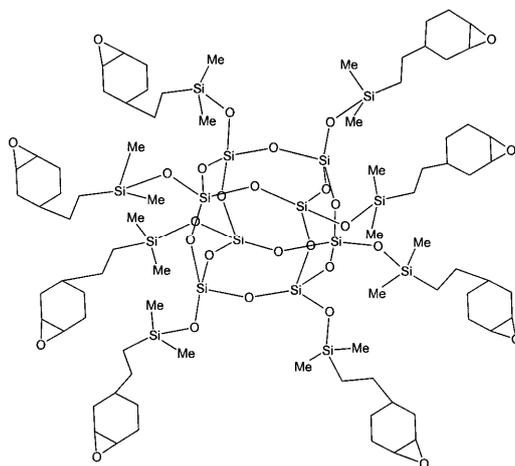


Figura 2.14. Estructura del OECh.

Se trata de un POSS[®] con un “cage” de simetría T₈. Cada átomo de silicio del “cage” lleva enlazada la misma cadena hidrocarbonada. Estas cadenas contienen un ciclohexilo terminal con un grupo epoxi. Los ocho grupos epoxi pueden sustituir a los grupos epoxi glicídicos del DGEBA en su reacción con la BSA. La funcionalidad del OECh será, por lo tanto, de ocho. En la tabla 2.6 se presentan las propiedades del OECh proporcionadas por el fabricante.

Tabla 2.6. Propiedades del OECh.

Fórmula	$C_{80}H_{152}O_{28}Si_{16}$
Composición	C: 47.77% H: 7.62% O: 22.27% Si: 22.34 %
Funcionalidad	8
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	2011.4
Estado físico/Aspecto visual	Sólido/Polvo
Color	Blanco
Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	1.21
Soluble en	THF y Hexano
Riesgos	Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias. Evitar la exposición continuada
Productos de descomposición peligrosos	Óxidos de Silicio/Monóxido de Carbono/Dióxido de Carbono

Este producto ha de ser almacenado en un lugar fresco y seco, herméticamente sellado.

Como en el caso de la BSA, se ha realizado la caracterización del OECh para determinar su punto de fusión y su comportamiento durante la degradación en atmósferas inerte y oxidante. También se ha observado el OECh a través de un microscopio electrónico de barrido. Los resultados de esta caracterización se muestran a continuación.

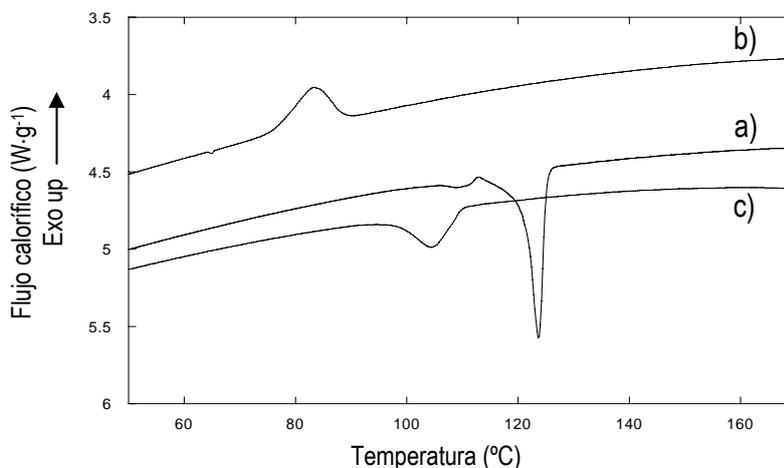


Figura 2.15. Ensayos en DSC, a $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, del OECh comercial, a) 1^{er} calentamiento, b) enfriamiento, c) 2^o calentamiento.

En la figura 2.15 se puede observar el análisis realizado a la muestra comercial mediante DSC a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Se realizó un primer barrido de calentamiento en el que se obtuvieron dos temperaturas de fusión diferentes. La primera, $T_f^1=111.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$, con una entalpía implicada en el proceso de $\Delta H_f^1= 1.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. La segunda, $T_f^2=123.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$, con una $\Delta H_f^2 = 21.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Esto se atribuye a la existencia de dos tamaños de cristal diferentes en el producto comercial, cada uno de ellos se correspondería con cada una de las fusiones encontradas. A continuación se realizó un barrido de

enfriamiento y se obtuvo un solo pico de cristalización, a una temperatura de 93.4 °C que se corresponde con el tamaño de cristal asociado a T_f^1 .

En un segundo calentamiento, realizado a la muestra recién cristalizada y con la historia térmica borrada, se obtiene un solo pico de fusión de $T_f^2=110.1$ °C, ($\Delta H_f^2= 16.3$ J·g⁻¹), que se corresponde con el cristal asociado a T_f^1 y con la temperatura de cristalización obtenida en el enfriamiento.¹¹

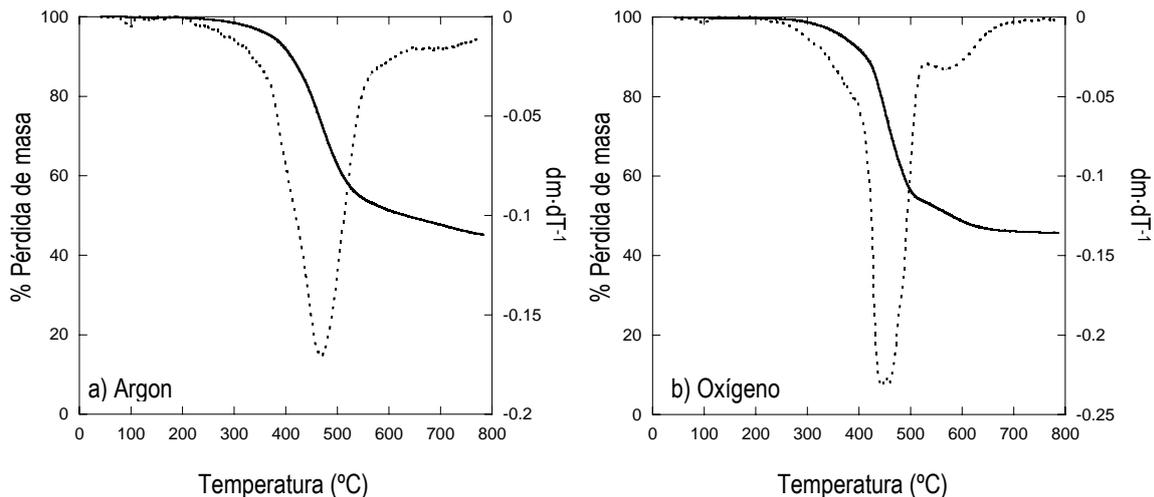


Figura 2.16. Termogramas del OECh a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ y en atmósfera a) inerte, b) oxidante.

En la figura 2.16 podemos ver los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico del OECh comercial en atmósfera inerte y oxidante. En atmósfera inerte la degradación tiene lugar en una sola etapa. Sin embargo en atmósfera de oxígeno, en los últimos pasos de la degradación, se observa un segundo salto en la curva que se puede atribuir a la formación de óxidos de silicio. La muestra degradada capta átomos de oxígeno de la atmósfera del horno que reaccionan con los átomos de silicio del “cage” para formar óxidos, esto se traduce en un pequeño hombro en la gráfica de pérdida de masa. En la siguiente tabla se pueden ver los resultados obtenidos para los dos análisis.

Tabla 2.7. Resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico dinámico para el OECh comercial.

OECh	T_o (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_m (°C)	% Residuo (800 °C)
Argon	278.8	386.2	647.5	478.7	45.3
Oxígeno	282.2	380.4	590.1	450.7/472.9	45.7

T_o indica la temperatura máxima a la que se puede trabajar con este material sin que degrade. En este caso es de 278.8 °C en atmósfera inerte y de 282.2 °C en atmósfera oxidante. $T_{5\%}$ y $T_{50\%}$ presentan

valores ligeramente inferiores en atmósfera oxidante que en atmósfera inerte. La degradación máxima se produce a temperaturas inferiores en atmósfera oxidante.

En ningún caso la muestra degrada completamente, sino que deja residuos. En atmósfera inerte el residuo obtenido es de color negro, esto indica que se trata de un residuo carbonoso, que probablemente contendrá carburo de silicio y/o carbono. El residuo en oxígeno es, sin embargo, blanco. Este es el color del óxido de silicio, que se forma por la presencia de exceso de átomos de oxígeno en la atmósfera.¹⁹

También se realizaron ensayos isotérmicos del OECh, y se muestran en la figura 2.17.

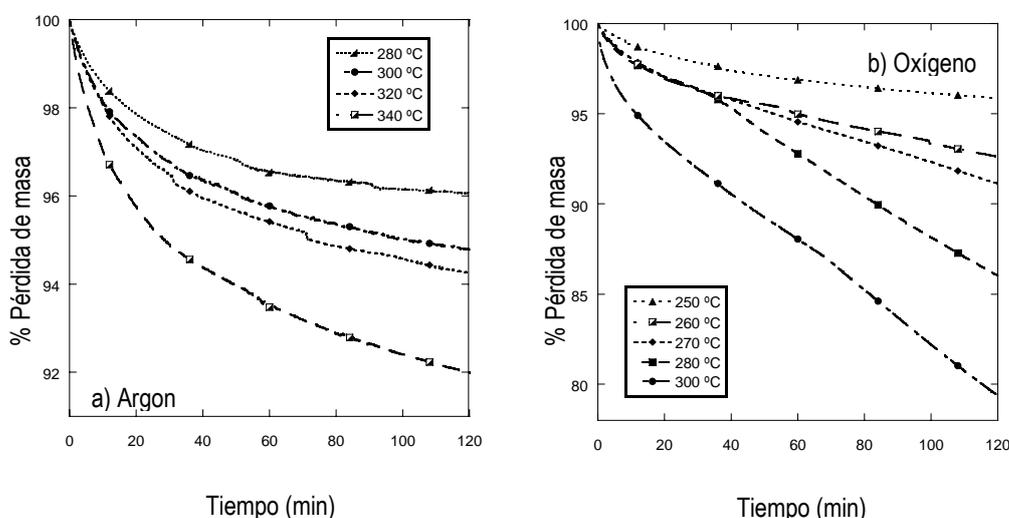


Figura 2.17. Ensayos isotérmicos del OECh en atmósfera a) inerte b) oxidante.

Los datos obtenidos a partir de estos ensayos se muestran en la tabla 2.8. Para comparar ambas atmósferas se estudia la isoterma de 300 °C, y el residuo obtenido a los 120 minutos es mucho menor en atmósfera oxidante que en atmósfera inerte, lo cual indica que en atmósfera oxidante la degradación es más acusada. $t_{5\%}$ indica el tiempo que tarda la muestra en degradarse un 5% a la temperatura de la isoterma.

Tabla 2.8. Resultados obtenidos mediante ensayos isotérmicos en TGA del OECh comercial.

ARGON			OXÍGENO		
Temperatura (°C)	t _{5%} (min)	% Residuo (120 min)	Temperatura (°C)	t _{5%} (min)	% Residuo (120 min)
280	0.73	96.1	250	0.95	95.7
300	0.88	94.8	260	1.03	92.5
320	0.88	94.2	270	1.47	91.0
340	0.73	92.0	280	1.91	85.9
			300	1.25	79.2

El OECh fue observado con un microscopio electrónico de barrido (SEM), figura 2.18, con el que se pudieron apreciar los dos tamaños de cristalización que se apreciaban en los ensayos de calorimetría diferencial de barrido.

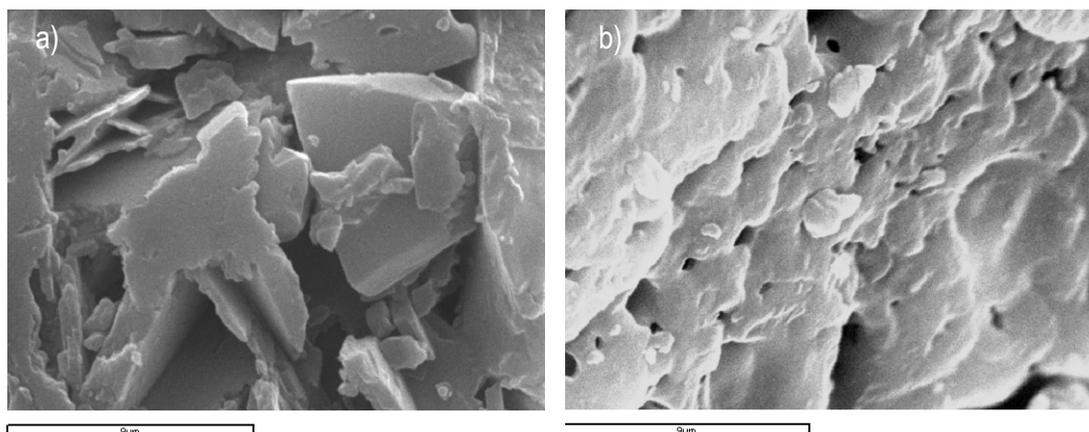


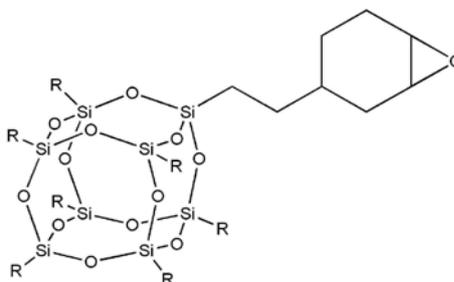
Figura 2.18. Imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido para el OECh a la misma escala.

Ambas fotografías están realizadas a los mismos aumentos y en consecuencia la escala de tamaños es igual. En la fotografía a) se aprecian cristales de OECh con simetría romboédrica. En la fotografía b) se observa otra zona de la muestra diferente, en la que los cristales no se aprecian con la misma definición que en la zona a). En esta zona se encontrarán por tanto, los cristales de menor tamaño.

En algunos aspectos del presente trabajo se utilizaron epoxi-POSS® monofuncionales para comprobar la influencia del número de grupos reactivos presentes en la molécula de modificador. A continuación se presentan las características de cada uno de ellos.

2.3.2. HEPTAISOBUTIL-[2-(3,4-EPOXICICLOHEXIL)ETIL] POSS®, EChIb.

Uno de los POSS® monofuncionales seleccionados fue el Heptaisobutil-[2-(3,4-epoxiciclohexil)etil] - POSS®, EChIb, cuya estructura puede verse en la figura 2.19. Al igual que el OECh, este compuesto fue adquirido a Hybrid Plastics™, Fountain Valley, California.



R= Isobutilo

Figura 2.19. Estructura del EChIb.

En este caso, siete de los ocho átomos de silicio del “cage”, de simetría T_8 , llevan enlazados un radical isobutilo, que carece de grupos funcionales capaces de participar activamente en la reacción de curado. Solo el octavo átomo de silicio contiene una cadena hidrocarbonada que posee un ciclohexilo terminal que contiene el grupo epoxídico activo. Se seleccionó este POSS® porque la estructura de esta cadena activa es muy similar a la de las cadenas hidrocarbonadas del OECh. La funcionalidad del EChIb será, por lo tanto, de 1.

En la tabla 2.9 se presentan las propiedades del EChIb proporcionadas por el fabricante.

Tabla 2.9. Propiedades del EChIb.

Fórmula	$C_{36}H_{76}O_{13}Si_8$
Composición	C: 46% H: 8% O: 22% Si: 24%
Funcionalidad	1
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	941.7
Estado físico/Aspecto visual	Sólido/Polvo
Color	Blanco
Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	1.17
Soluble en	THF, cloroformo y Hexano
Riesgos	Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias. Evitar la exposición continuada
Productos de descomposición peligrosos	Óxidos de Silicio/Monóxido de Carbono/Dióxido de Carbono

Este producto ha de ser almacenado en un lugar fresco y seco y herméticamente sellado. Mediante los ensayos de calorimetría diferencial de barrido se obtuvieron los termogramas que se muestran en la figura 2.20.

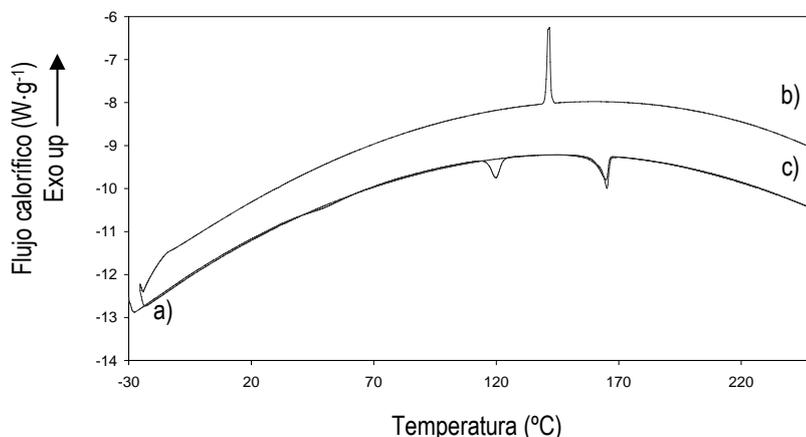


Figura 2.20. Ensayos en DSC, a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ del EChIb, a) 1^{er} calentamiento, b) enfriamiento y c) 2^o calentamiento.

En el primer calentamiento se obtienen dos picos de fusión a $119.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H_f^1 = 11.3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) y a $165.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H_f^2 = 15.5\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). Se aprecia, por tanto un comportamiento similar al del OECh, en el cual existían dos tamaños de cristalización. En el enfriamiento aparece un único pico de cristalización a $141.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H_c = 17.8\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). Este enfriamiento brusco provoca la desaparición de uno de los dos picos de fusión en el calentamiento posterior a $T_f^3 = 164.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una entalpía de $\Delta H_f^3 = 15.6\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. El enfriamiento brusco provoca que el material cristalice en una de las dos formas a una temperatura inferior, debido a la falta de tiempo para que la reordenación de las partículas de lugar a la forma correspondiente a la temperatura superior de fusión.

Al igual que al silsesquioxano octafuncional, se llevó a cabo el análisis termogravimétrico, TGA, en atmósferas inerte y oxidante. En la figura 2.21 se muestran los resultados obtenidos mediante ensayos dinámicos a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

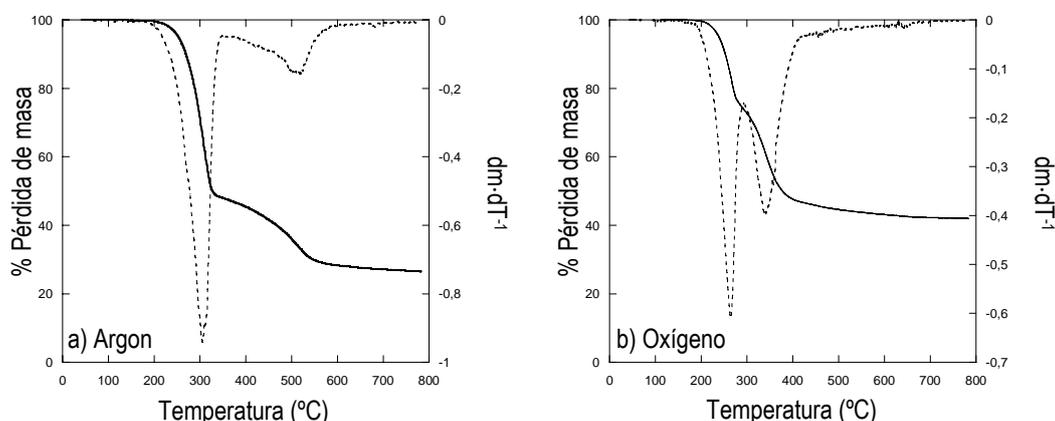


Figura 2.21. Ensayos dinámicos del EChIb a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en atmósfera a) inerte y b) oxidante.

En ambas atmósferas se observa que la degradación del EChIb ocurre en dos etapas, aunque la degradación da comienzo a una temperatura más baja en atmósfera oxidante. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.10.

Tabla 2.10. Resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico dinámico para el EChIb comercial.

EChIb	T ₀ (°C)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _m (°C)	% Residuo (800 °C)
Argon	252.6	253.0	327.4	306.4/512.3	26.5
Oxígeno	233.9	239.0	377.5	264.3/341.5	42.1

La degradación de este POSS[®] monofuncional tiene lugar a temperaturas más bajas que para el octafuncional, lo cual implica una disminución en el rango de temperaturas de uso del material modificado con éste.

El residuo obtenido en atmósfera inerte es inferior al del OECh, debido al menor contenido inorgánico en el EChIb. En atmósfera oxidante el material deja un residuo mucho mayor, lo que se atribuye a la formación de óxidos de silicio por reacción con la atmósfera de ensayo.

A continuación se presentan los termogramas obtenidos en ensayos isotérmicos realizados en ambas atmósferas y a diferentes temperaturas, figura 2.22.

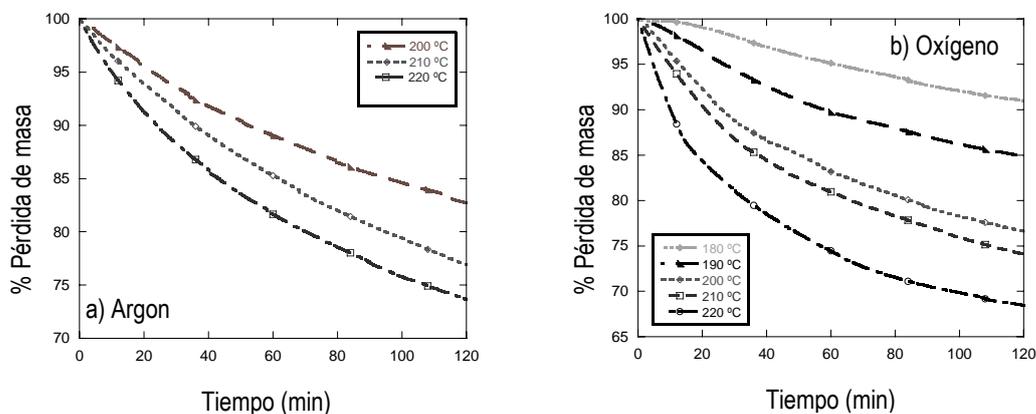


Figura 2.22. Ensayos isotérmicos del EChIb en atmósfera a) inerte b) oxidante.

Tabla 2.11. Resultados obtenidos mediante ensayos isotérmicos en TGA del EChIb comercial.

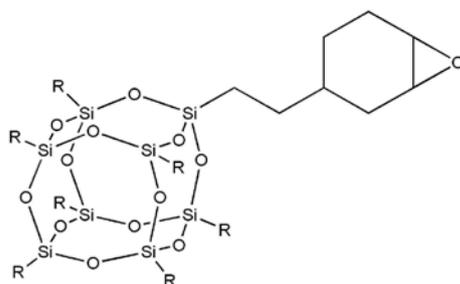
ARGON			OXÍGENO		
Temperatura (°C)	t _{5%} (min)	% Residuo (120 min)	Temperatura (°C)	t _{5%} (min)	% Residuo (120 min)
200	22.6	82.6	180	61.3	90.9
210	15.8	76.7	190	26.7	84.8
220	10.1	73.5	200	12.8	76.5
			210	9.6	73.9
			220	4.7	68.3

En la tabla 2.11 se muestran los tiempos que tarda el material en degradarse en un 5% y el residuo que se obtiene después de 120 minutos a cada temperatura. En atmósfera inerte el material soporta temperaturas ligeramente superiores que en atmósfera oxidante. Como ejemplo, si se toma como referencia la temperatura de 200 °C, se observa que el tiempo que tarda en degradarse un 5% es aproximadamente 10 minutos inferior en atmósfera oxidante. De igual modo el residuo obtenido tras 120 minutos a 200 °C es un 6% mayor en atmósfera inerte. El comportamiento es similar a las temperaturas de 210 y 220 °C.

Teniendo en consideración los resultados obtenidos, se toma como temperatura adecuada 180 °C para trabajar con el EChIb sin correr el riesgo de degradación del material.

2.3.3. HEPTACICLOHEXIL-[2-(3,4-EPOXICICLOHEXIL)ETIL] POSS®, EChCh.

El otro POSS® monofuncional seleccionado fue el Heptaciclohexil-[2-(3,4-epoxiciclohexil)etil] POSS®, EChCh, cuya estructura puede verse en la figura 2.23. Al igual que el OECh y el EChIb, este compuesto fue adquirido a Hybrid Plastics™, Fountain Valley, California.



R= Ciclohexilo

Figura 2.23. Estructura del EChCh.

Este POSS® mono funcional contiene siete de los ocho átomos de silicio del “cage”, enlazados a un grupo ciclohexilo, más voluminosos que los grupos isobutilo del EChIb y más parecidos a las cadenas

hidrocarbonadas del OECh. La cadena que contiene el grupo epoxídico reactivo es igual a la del EChIb. La funcionalidad del EChCh será, por lo tanto, de 1. En la tabla 2.12 se presentan las propiedades del EChCh proporcionadas por el fabricante.

Tabla 2.12. Propiedades del EChCh.

Fórmula	$C_{50}H_{90}O_{13}Si_8$
Composición	C: 53.43% H: 8.07% O: 18.51% Si: 19.99%
Funcionalidad	1
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1123.93
Estado físico/Aspecto visual	Sólido/Polvo
Color	Blanco
Soluble en	THF, cloroformo y Hexano
Riesgos	Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias. Evitar la exposición continuada
Productos de descomposición peligrosos	Óxidos de Silicio/Monóxido de Carbono/Dióxido de Carbono

Los ensayos realizados mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC, se muestran en la figura 2.24.

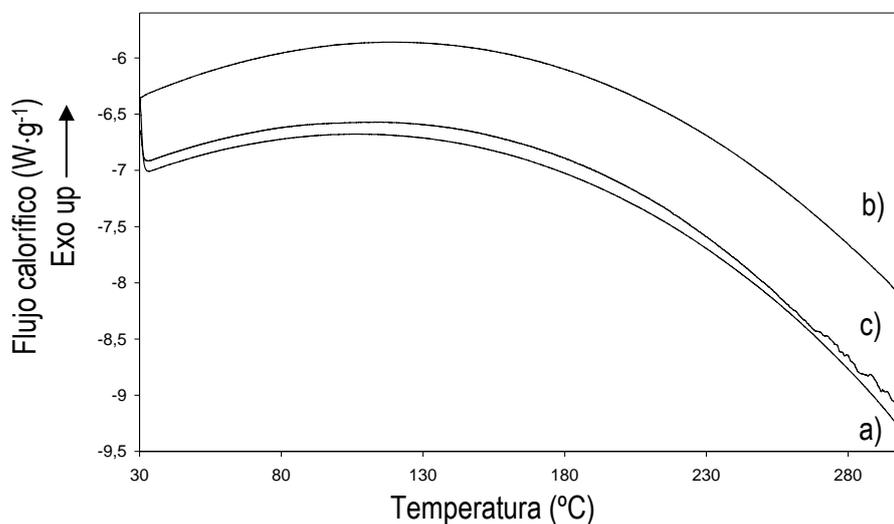


Figura 2.24. Ensayos en DSC, a $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, del EChCh comercial, a) 1^{er} calentamiento, b) enfriamiento y c) 2^o calentamiento.

En este caso, el EChCh no presenta ni sufre ningún proceso de fusión o cristalización en el rango de temperaturas analizado, lo que indica su estado amorfo.

Como en los casos anteriores, se llevó a cabo el análisis termogravimétrico, TGA, en atmósferas inerte y oxidante. En la figura 2.25 se muestran los resultados obtenidos mediante ensayos dinámicos a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

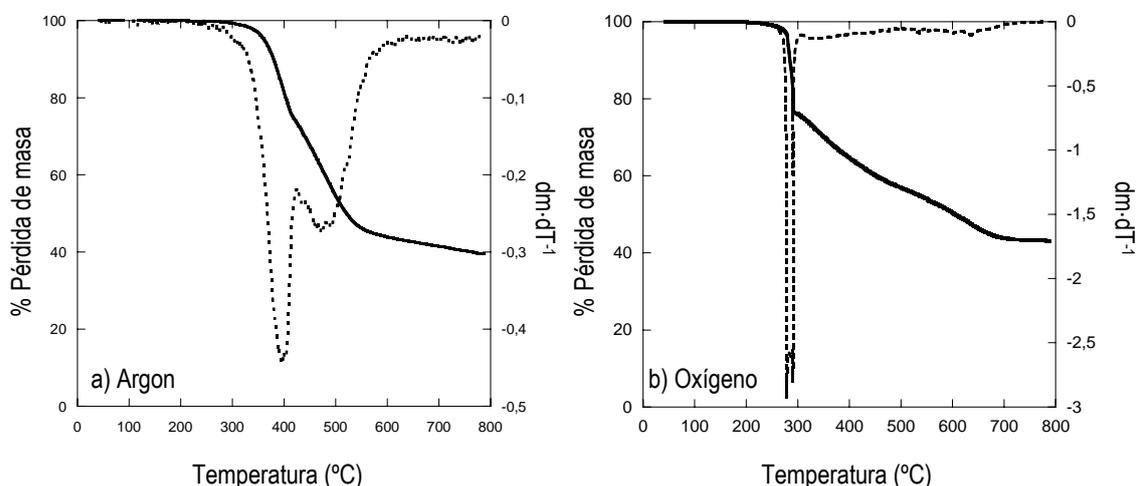


Figura 2.25 TGA del EChCh a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en atmósfera a) inerte y b) oxidante.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.13.

Tabla 2.13. Resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico dinámico para el EChCh comercial.

EChCh	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_o ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{50\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	% Residuo (800 $^{\circ}\text{C}$)
Argon	338.2	381.1	380.4	545.6	430.3/474.8	39.5
Oxígeno	263.2	285.1	287.8	617.0	289.7	43.1

De nuevo, la degradación de este POSS[®] monofuncional ocurre a temperaturas más bajas que para el octafuncional, sin embargo, con respecto al EChIb, éste resiste temperaturas mayores. Esto se atribuye a la mayor estabilidad térmica de los anillos ciclohexilo que forman la estructura del EChCh.

El residuo obtenido en atmósfera inerte es inferior al del OECh, como era de esperar debido al menor contenido inorgánico en el EChCh. En atmósfera oxidante el material deja un residuo mucho mayor, debido a la formación de óxidos de silicio por reacción con la atmósfera de ensayo.

A continuación se presentan los termogramas obtenidos en ensayos isotérmicos realizados en ambas atmósferas y a diferentes temperaturas, figura 2.26.

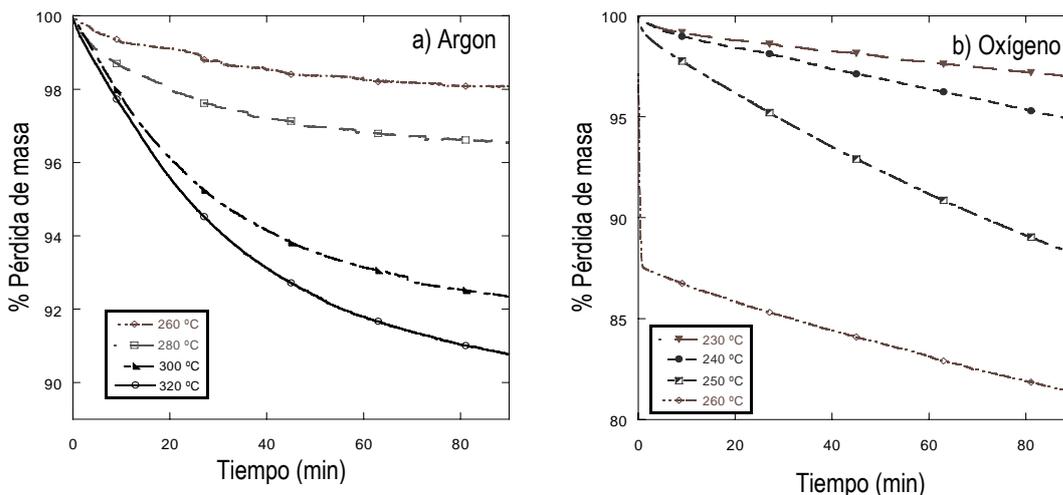


Figura 2.26. Ensayos isotérmicos del EChCh en atmósfera a) inerte b) oxidante.

Tabla 2.14. Resultados obtenidos mediante ensayos isotérmicos en TGA del EChCh comercial.

ARGON			OXÍGENO		
Temperatura (°C)	t _{5%} (min)	% Residuo (90 min)	Temperatura (°C)	t _{5%} (min)	% Residuo (90 min)
260	0.77	97.9	230	0.81	97.0
280	1.38	96.5	240	1.39	94.9
300	1.69	92.4	250	0.73	88.2
320	1.30	90.8	260	0.15	81.4

En la tabla 2.14 se muestran los tiempos que tarda el material en degradarse en un 5% y el residuo que se obtiene después de 90 minutos a cada temperatura. Como hasta ahora, la degradación en atmósfera oxidante es mayor que en atmósfera inerte a la misma temperatura. Para este POSS® las temperaturas analizadas fueron superiores a las utilizadas para el EChIb debido a la mayor resistencia a la degradación observada en los ensayos dinámicos. Considerando este hecho, se toma 180 °C como temperatura limitante para establecer los procesos de curado de las muestras ternarias, establecida para el EChIb, que resiste menores temperaturas que el EChCh y el OECh.

2.4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y PROCESOS DE CURADO UTILIZADOS.

A continuación se describe el modo de preparar las diferentes muestras implicadas en el presente estudio.

- DGEBA/BSA.

Para realizar la muestra binaria de DGEBA/BSA sin modificar, se pesaron las cantidades apropiadas de cada uno de los compuestos y se mezclaron mediante agitación manual. El polvo de BSA fue triturado en un mortero para obtener un polvo más fino y así facilitar su disolución en la resina viscosa. Se mezcló hasta que se observó, en un microscopio óptico de luz polarizada, que la mezcla era homogénea.

- OECh/BSA.

En este caso ambos reactivos están en forma de polvo en su estado puro. Para preparar la muestra binaria de OECh/BSA se pesaron las cantidades adecuadas de cada uno de los reactivos y se mezclaron mediante agitación manual con la ayuda de un mortero hasta que se observó una muestra homogénea. En el presente trabajo se utilizaron muestras de OECh/BSA en tres proporciones diferentes. Para ello, se definió el índice N como,

$$N = \frac{\text{Equivalentes}(NH_2)}{\text{Equivalentes}(epoxi)} \quad 2.1$$

De este modo, la muestra N = 1 contiene el mismo número de equivalentes de grupos epoxi que de grupos amina en el medio, mientras que las muestras N = 0.5 y N = 2 contienen cantidades en exceso de epoxi o de amina, respectivamente. La tabla 2.15 muestra las proporciones utilizadas en los tres casos.

Tabla 2.15. Proporciones de epoxi-amina utilizadas para preparar las muestras binarias.

ÍNDICE N (Equiv. Amina/Equiv. Epoxi)	Equivalentes amina	Equivalentes epoxi
1	1	1
2	2	1
0.5	1	2

● DGEBA/POSS®/BSA.

Se prepararon muestras ternarias con POSS®, bien sea OECh, EChIb o EChCh, como modificador en proporciones de 2.5, 5, 7.5, 10, 20, 30 y 50 % en peso. Las muestras fueron preparadas de modo que en todos los casos el número de equivalentes de grupos epoxi, procedentes tanto del DGEBA como del POSS®, fueran igual que el de grupos amina. Estas se realizaron siguiendo el siguiente procedimiento:

1. Se pesaron las cantidades adecuadas de DGEBA y POSS® y se mezclaron manualmente. A continuación se mantuvieron a 130 °C durante 30 minutos con el fin de disolver el POSS® en la resina.
2. Se dejó enfriar la mezcla y se le añadió la cantidad necesaria de BSA en cada caso. Se agitó de nuevo manualmente y se conservó la muestra en congelador a una temperatura de ≈ 4 °C hasta su uso. El tiempo de refrigeración nunca superó las 12 horas.

Los procesos de curado utilizados en el presente estudio fueron los siguientes:

CICLO DE CURADO A:

ETAPA	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)
1	130	3
2	150	4

CICLO DE CURADO B:

ETAPA	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)
1	130	3
2	150	4
3	180	24

Las temperaturas utilizadas para determinar estos procesos de curado fueron seleccionadas a partir de los resultados obtenidos en los ensayos de DSC y TGA de los materiales puros. Se tomaron temperaturas superiores a los puntos de fusión de los componentes para que la reacción de entrecruzamiento tuviese lugar en todo momento en estado líquido. Las temperaturas de inicio de degradación en atmósfera oxidante se tomaron como temperaturas máximas para el proceso de curado, con el fin de que la muestra final no degradase. En la elección de estos métodos de curado se tuvieron en cuenta también las temperaturas de transición vítrea de las diferentes mezclas como se indicará posteriormente.

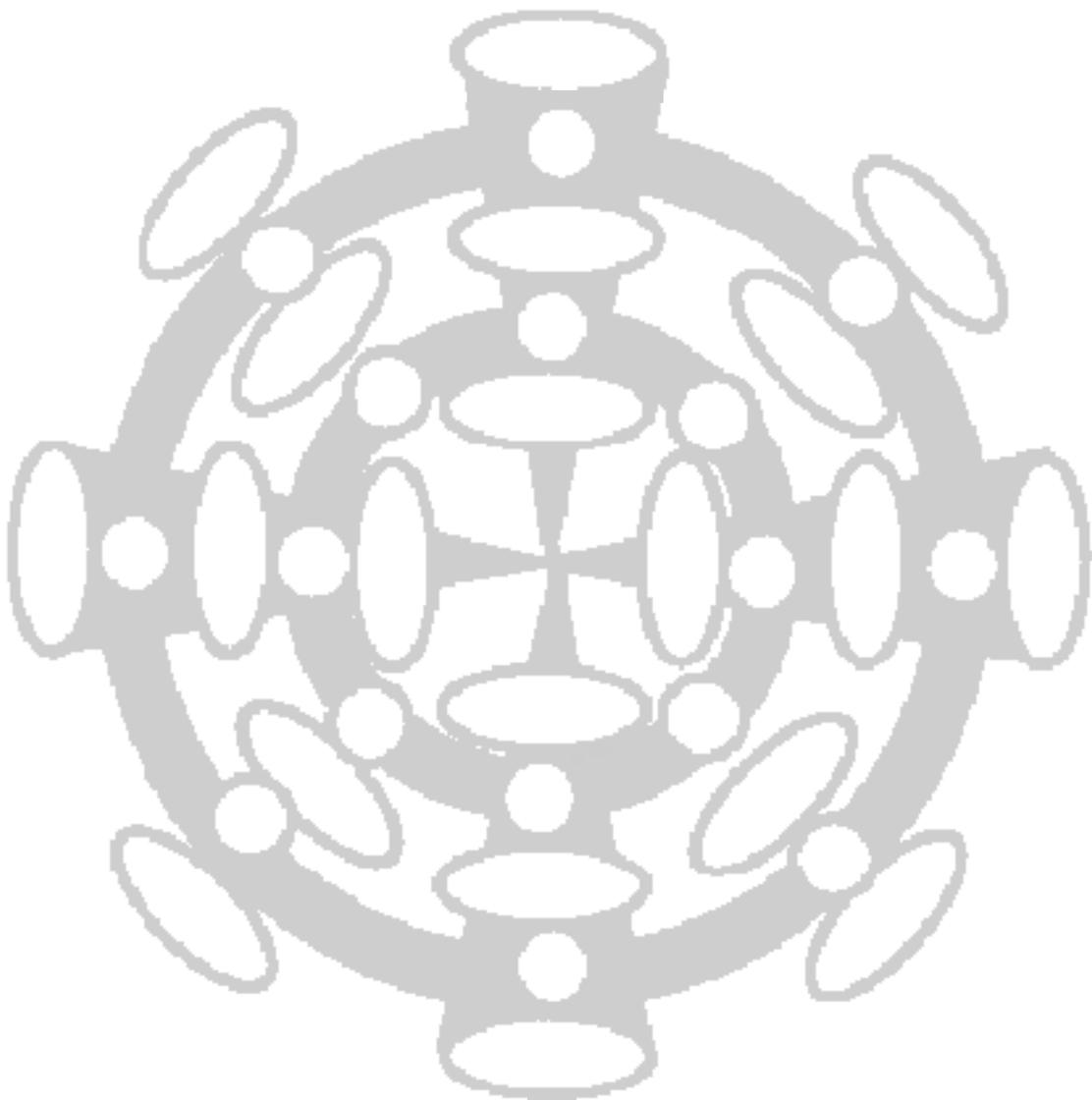
2.5. BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- J. A. de Saja. *Introducción a la física de los materiales poliméricos*. Ed. por A. de Saja. Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial, Universidad de Valladolid. 2000.
- 2.- D. Hull. *An introduction to composite materials*. Ed. Cambridge University Press. Gran Bretaña. 1981.
- 3.- C. A. May. *Epoxy resins. Chemistry and technology*. 2ª ed., Ed. por C. A. May, Marcel Dekker, New York. 1988.
- 4.- B. Ellis. *Chemistry and technology of epoxy resins*. Ed. Chapman & Hall, England. 1993.
- 5.- J. Areizaga, M. M. Cortázar, J. M. Elorza, J. J. Iruin. *Polímeros*. Ed. Síntesis. Madrid. 2002.
- 6.- Y. Tanaka y R. S. Bauer en *Epoxy resins. Chemistry and technology*. 2ª ed., Ed. por C. A. May, Marcel Dekker, New York. 1988.
- 7.- Norma ASTM D-1652-90, "Test methods for epoxy content of epoxy resins." Annual book of ASTM standards. Vol. 08. 01. 1990.
- 8.- J. Choi, J. Harcup, A. F. Yee, Q. Zhu, R. M. Laine. "Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes". *J. Am. Chem. Soc.* 123. 2001. 11420-11430.
- 9.- J. J. Schawb, J. D. Lichtenhan. "Polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS)-based polymers". *Appl. Organomet. Chem.* 12. 1998. 707-713.
- 10.- A. N. Mauri. "Materiales híbridos orgánico-inorgánico obtenidos mediante modificación de resinas epoxi con silanos funcionalizados". *Tesis doctoral*. Mar del Plata, 1999.
- 11.- K. Pielichowski, J. Njuguna, B. Janowski, J. Pielichowski. "Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers". *Adv. Polym. Sci.* 201, 2006, 225-296.
- 12.- G. Li, L. Wang, H. Li, C. U. Pittman Jr. "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review". *J. Inorg. Organomet. Polym.* 11. 2001. 123-153.
- 13.- S. H. Phillips, T. S. Haddad, S. J. Tomczak. "Developments in nanoscience: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) - polymers". *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* 7. 2008. 21-29.
- 14.- R. A. Mantz, P. F. Jones, K. P. Chaffee, J. D. Lichtenhan, J. W. Gilman. "Thermolysis of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) macromers and POSS-siloxane copolymers". *Chem. Mater.* 8. 1996. 1250 – 1259.
- 15.- C. Bolln, A. Tsuchida, H. Frey, R. Mülhaupt. "Thermal properties of the homologous series of 8-fold alkyl-substituted octasilsesquioxanes". *Chem. Mater.* 9. 1997. 1475 – 1479.
- 16.- C. Marcolli, G. Calzaferri. "Monosubstituted octasilsesquioxanes". *Appl. Organometal. Chem.* 13. 1999. 213 – 226.

- 17.- C. Sánchez, G. J. De A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil. "Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks". *Chem. Mater.* 13. 2001. 3061 – 3083.
- 18.- M. J. Abad, L. Barral, D. P. Fasce, R. J. J. Williams. "Epoxy networks containing large mass fractions of a monofunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)". *Macromolecules.* 36. 2003. 3128-3135.
- 19.- A. Fina, D. Tabuani, F. Carniato, A. Frache, E. Boccarelli, G. Camino. "Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation". *Thermochim. Acta.* 440. 2006. 36-42.

Capítulo 3

TÉCNICAS



En el presente capítulo se muestra una breve descripción de todas las técnicas empleadas para llevar a cabo el trabajo experimental descrito junto con las condiciones de medida utilizadas en cada caso.

3.1 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO, DSC.

En este trabajo se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido, DSC, serie 7 de Perkin-Elmer¹, figura 3.1. Se trata de un calorímetro de compensación de potencia. Dicha potencia se puede registrar como función del tiempo o como función de la temperatura. El diseño del DSC-7 mide directamente la energía de un proceso, proporcionando de este modo una información calorimétrica.



Figura 3.1. DSC 7 de Perkin Elmer.

La figura 3.2 muestra un diagrama esquemático del calorímetro, en el que se aprecian los portamuestras, uno de ellos conteniendo la cápsula con la muestra y el otro, la cápsula vacía.

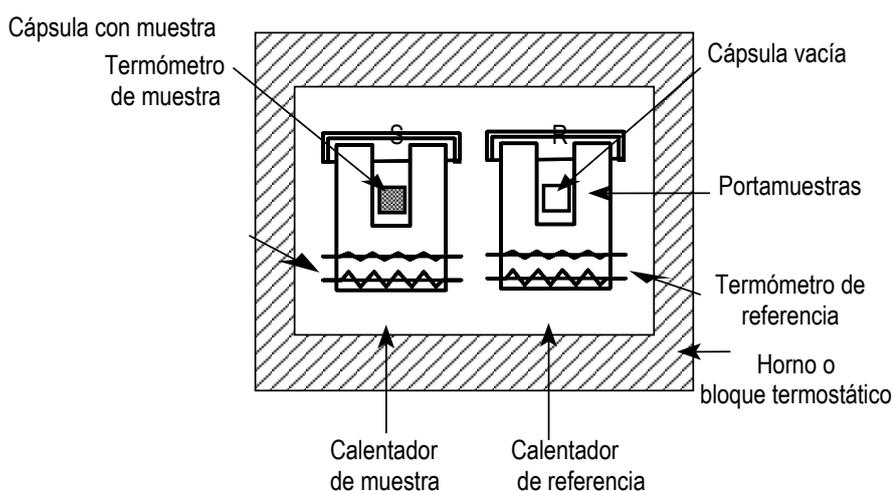


Figura 3.2. Esquema de los componentes del DSC.

Las especificaciones dadas por el fabricante son las que se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Especificaciones del DSC-7 de Perkin-Elmer.

Máxima sensibilidad	8 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}$
Rango dinámico	8 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 28 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}$
Ruido (R.M.S.)	2 μW
Exactitud calorimétrica	Mejor que el $\pm 1\%$
Precisión calorimétrica	Mejor que el $\pm 1\%$
Presentación de la temperatura	Pasos de 0,1 $^{\circ}\text{C}$
Velocidad de calentamiento	0.1 a 500 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en saltos de 0.1 $^{\circ}\text{C}$
Volumen disponible para la muestra	75 mm^3

El rango de temperatura disponible es de $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. La temperatura mínima depende, sin embargo, del dispositivo refrigerador. En ausencia de éste, los barridos empezarían a temperatura ambiente, $\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Utilizando un Intracooler modelo I, se puede bajar con fiabilidad hasta la temperatura de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Antes de realizar un ensayo, es muy importante tener en cuenta la calibración del equipo. En el DSC, tanto la temperatura, T , como la potencia, W , se determinan a partir de unas señales eléctricas mediante unas constantes de proporcionalidad. El valor de estas constantes depende de muchas variables y la mejor forma de determinarlas es mediante calibración. Para ello se utiliza un compuesto que presente una transición a una temperatura y con un calor de fusión conocido. El estándar que se ha utilizado en la calibración de nuestro equipo fue indio de gran pureza. En este material la transición que se produce es la fusión, a una temperatura de $156.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con un calor de fusión de $28.47\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Para la calibración de la temperatura se toma el punto de arranque de la transición "onset", T_0 . La calibración en energía se realiza a partir del área del pico. Estas operaciones se realizaron utilizando los programas suministrados por Perkin-Elmer (TAS 7 Calibration Program) con una muestra de indio de gran pureza.

Hay un gran número de factores² que afectan a los ensayos de análisis térmico diferencial que se engloban en dos grandes tipos:

- *Factores instrumentales*: material con el que están fabricados los hornos, tipo y diseño de los mismos, colocación de los termopares, atmósfera del horno (gas de purga) y velocidad de calentamiento, entre otros.
- *Características de la muestra*: masa de la muestra, tamaño de las partículas, capacidad calorífica, conductividad térmica, densidad de empaquetamiento y grado de cristalinidad.

Como ejemplo, se muestra en la figura 3.3 la influencia que tiene la velocidad de calentamiento en los ensayos dinámicos realizados a una muestra binaria de una resina epoxi curada con una diamina.

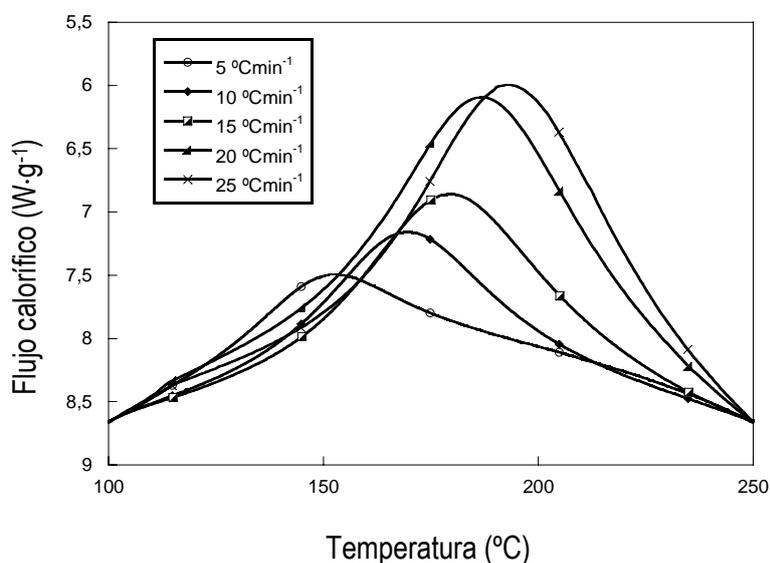


Figura 3.3. Influencia de la velocidad de calentamiento en los ensayos de DSC.

En la tabla 3.2, se muestra cómo diferentes parámetros influyen directamente en los datos que se obtendrán en el ensayo, en la resolución y en la sensibilidad del instrumento.

Tabla 3.2. Efectos de los distintos parámetros sobre la resolución y la sensibilidad del calorímetro.

Parámetro	Max. Resolución	Max. Sensibilidad
Tamaño muestra	pequeño	grande
Velocidad calentamiento	baja	rápida
Superficie de contacto muestra/volumen	grande	pequeña
Atmósfera horno	alta conductividad (He, N ₂)	baja conductividad (vacío)

Existen dos modos de operación:

- **Modo isoterma:** Es aquel que se realiza a una temperatura constante. Hay dos técnicas experimentales distintas, precalentar el DSC a la temperatura de la isoterma antes de colocar la muestra sin reaccionar en la celda calorimétrica, o bien, colocar la muestra en el DSC a una temperatura en la que no sufre reacción importante y luego calentar rápidamente el calorímetro hasta la temperatura del ensayo, elegir una u otra depende de la facilidad del DSC para alcanzar el equilibrio en un breve período de tiempo.

- **Modo dinámico:** Los métodos dinámicos recogen la respuesta de la muestra mientras es sometida a un barrido de temperaturas, generalmente a una velocidad de calentamiento constante. No parece cierto que un ensayo dinámico sea equivalente a un largo número de isoterms y tampoco que las teorías desarrolladas para determinar los parámetros cinéticos en ensayos isotérmicos sean válidos para los datos obtenidos en ensayos dinámicos.

3.2. TERMOGRAVIMETRÍA, TGA.

El sistema de análisis térmico de la TGA 7 ³⁻⁵ de Perkin Elmer y está compuesto por un analizador termogravimétrico TGA 7 y un ordenador, provisto del software correspondiente, figura 3.4.

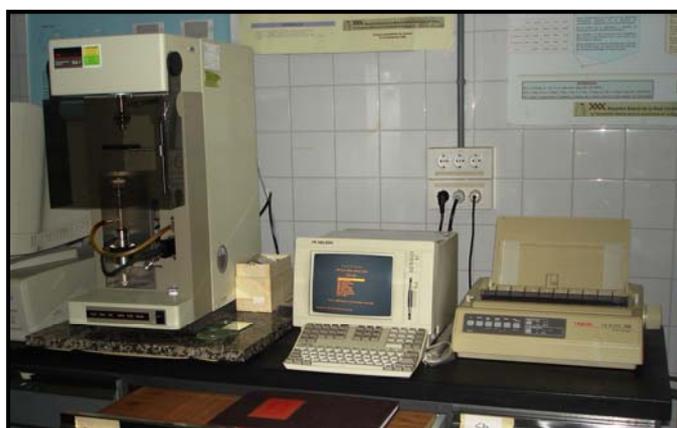


Figura 3.4. Sistema de Análisis Térmico TGA 7.

El sistema TGA 7 permite cuantificar el cambio de masa en una muestra como una función de la temperatura o del tiempo.

La TGA 7 está compuesta principalmente por dos elementos: una microbalanza y un horno. La microbalanza es extremadamente sensible, capaz de detectar cambios de masa tan pequeños como de 0.1 microgramos, con una capacidad máxima de 1300 miligramos.

El horno de la TGA 7 permite trabajar desde la temperatura ambiente hasta 900 °C y con velocidades de calentamiento entre 0.1 °C·min⁻¹ y 200 °C·min⁻¹, en incrementos de 0.1 °C.

Además de estos elementos, la TGA 7 está provista de un circuito de gas de purga (Argon) y de un gas neumático (Nitrógeno) para poder desplazar el horno.

La calibración del horno permite llevar a cabo la calibración de una temperatura entre el límite de dos temperaturas seleccionadas. Esta calibración establece un procedimiento lineal de las temperaturas del horno y de las temperaturas del termopar en el rango seleccionado.

La calibración de la temperatura consiste en utilizar las temperaturas en los puntos de Curie de metales y aleaciones. Los puntos de Curie utilizados fueron los del níquel y perkalloy, siendo las temperaturas de transición magnética 354 °C y 586 °C, respectivamente. En la figura 3.5, se muestran las temperaturas de Curie de los materiales patrón utilizados en la calibración de la termobalanza.

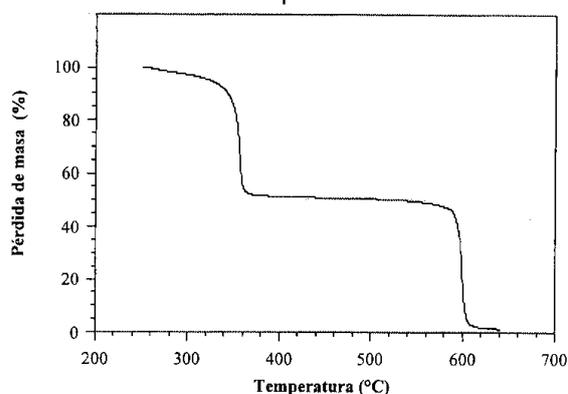


Figura 3.5. Ensayo dinámico mostrando las temperaturas de Curie del níquel y perkalloy a 354 °C y 586 °C.

La calibración en peso permite calibrar el eje de las ordenadas de la TGA 7 usando un patrón peso de 100 mg.

La cantidad de muestra tiene particular importancia en TGA. Para determinar la masa óptima en este tipo de ensayos se recomienda probar distintas masas. Analizadas diferentes masas se optó por tomar masas de 10 mg, aproximadamente, por tener un comportamiento más uniforme.

Las características dadas por el fabricante son las que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3.3. Especificaciones de la TG de Perkin Elmer

Sensibilidad	0.1 mg
Precisión	Mayor que 0.1%
Precisión en peso	Hasta 10 ppm
Capacidad de la muestra	Hasta 50 ml
Rango de temperatura	Desde el ambiente hasta 1000°C
Velocidad de enfriamiento/calentamiento	De 0.1 a 200°C·min ⁻¹ en incrementos de 0.1°C
Tiempo de enfriamiento	De 1000°C a 40°C en menos de 15 minutos
Tipo de muestra	Sólidos, líquidos, polvos, films o fibras
Atmósfera	Estática o dinámica

3.3. ANÁLISIS DINAMOMECÁNICO, DMA.

En la figura 3.6 se puede ver el analizador dinamomecánico utilizado en el presente trabajo. Se trata de un DMA-7 de Perkin Elmer.^{6,7}



Figura 3.6. Analizador dinamomecánico de Perkin-Elmer.

El analizador está conectado bajo el control de un ordenador PE 7700 equipado con el correspondiente programa que permite el análisis y obtención de resultados. El analizador y el ordenador van unidos mediante otro dispositivo, el controlador TAC 7/DX. Para realizar ensayos a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente se dispone de un intracooler.

El DMA-7 se compone de cuatro partes fundamentales: una carcasa central (montaje del sistema de medida), un detector de desplazamientos altamente sensible (LVDT), un motor que proporciona la fuerza precisa y un horno de poca masa y de respuesta rápida.

El LVDT es muy sensible y permite medidas muy precisas y repetibles para una gran variedad de piezas y geometrías. El motor de fuerza lineal controla de forma precisa todas las tensiones aplicadas en la muestra. El horno permite trabajar a altas o bajas temperaturas y producir un enfriamiento rápido una vez finalizado el ensayo.

La calibración completa del DMA es un proceso largo puesto que implica la ejecución de las rutinas de calibración en el siguiente orden:

- 1) Calibración del DMA: Calibra la fricción, la amplitud de la onda sinusoidal y el sistema de amortiguamiento e inercia.
- 2) Calibración de altura: Calibra el eje de alturas (ordenada) de DMA.
- 3) Calibración de fuerza: Calibra la fuerza estática y dinámica sobre la muestra.

- 4) Calibración de autodeformación: Almacena los valores de compliance del sistema y corrige los datos del DMA.
- 5) Calibración de temperatura (de uno o dos estándares): Permite una calibración de uno o dos puntos según se utilice uno o dos patrones (por ejemplo, indio y zinc).
- 6) Calibración del horno: Realiza una calibración ajustando la temperatura del horno a la indicación del termopar en nueve puntos, entre una temperatura máxima y mínima seleccionada por el ordenador.

Conviene comprobar, cada cierto tiempo, el estado de la calibración de temperatura realizando el ensayo de fusión de los patrones que se hayan empleado en calibraciones anteriores y se comparan las temperaturas obtenidas (media) con la esperada para el patrón (agua destilada 0.00 °C, indio 156.60 °C y zinc 419.47 °C). También se pueden detectar anomalías en el calibrado enviando el horno a una temperatura y observando en qué temperatura se estabiliza tras unos minutos.

Las características dadas por el fabricante son las que se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Características técnicas del DMA-7 de Perkin-Elmer.

Modos de operación	Siete: barrido de temperatura, de tiempo, de frecuencia, de tensión, creep, de relajación y fuerza constante (TMA).
Sistema de medida	Flexión en tres puntos (<i>3-Point Bending</i>), Voladizo doble (<i>Dual cantilever</i>), y simple (<i>Single cantilever</i>), Extensión y Platos paralelos (<i>Parallel plate</i>)
Rango de temperaturas	25-500 °C
Velocidad de calentamiento y enfriamiento	0.1-40 °C·min ⁻¹
Rango de módulos	10 ³ a 10 ¹² Pa
Rango de frecuencias	258 frecuencias seleccionables entre 0.01Hz y 51.0 Hz
Rango de amplitudes	3 décadas, desde 1µm hasta 1000 µm
Rango de $\tan\delta$	De 0.00003 a 10

3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, SEM.

El microscopio electrónico de barrido, SEM,⁸ permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, aportando información morfológica del material analizado.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50keV), sobre una muestra gruesa,

opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas, ver figura 3.7.

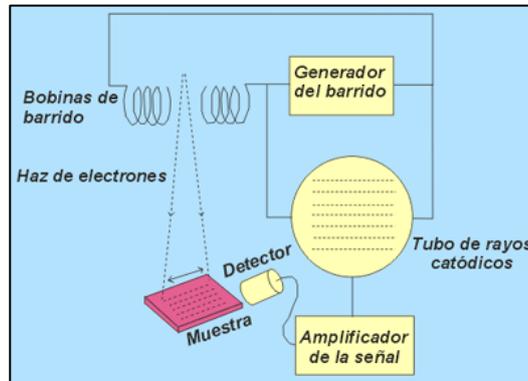


Figura 3.7. Esquema del funcionamiento de un SEM.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. El microscopio utilizado tiene un rango de aumentos que varía desde $\times 10$ hasta $\times 200.000$ con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.

Si la muestra no es buena conductora se recubre con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada.

Se utilizó un microscopio modelo JEOL JSM 6400, figura 3.8.

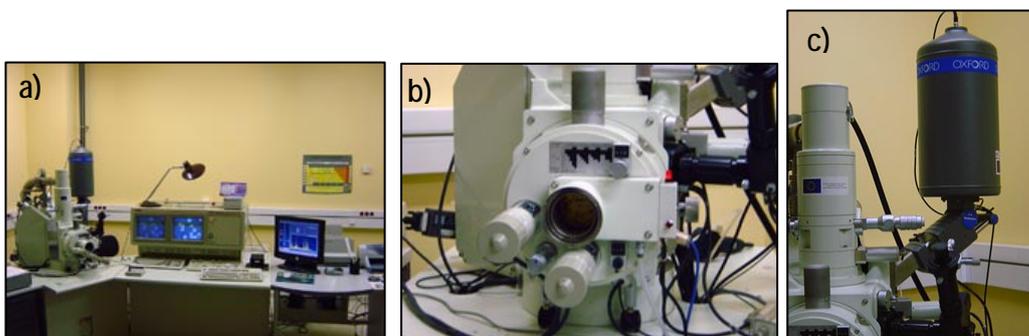


Figura 3.8. Microscopio electrónico de Barrido JEOL JSM-6400. a) equipo completo, b) consola principal, c) analizador de RX.

Dispone de un cañón de electrones termoiónico con un voltaje de aceleración de 0.2 a 30 kV. Aporta una resolución teórica de 3.5 nm a 8 mm de distancia de trabajo, con un rango de aumentos de 20X a 300.000X.

Dispone de tres modos de imagen:

Electrones secundarios.

Electrones retrodispersados.

Microanálisis (EDS): acoplado al microscopio se encuentra un sistema computerizado, modelo Oxford Inca Energy 200, de análisis de la energía de los rayos X dispersados, figura 3.8.C. Permite realizar mapeados de RX, análisis en línea y análisis semicuantitativo. El detector dispone de un rango de detección que abarca desde el Be hasta el U en la tabla periódica de los elementos.

La adquisición de imágenes puede ser digital (formatos .tiff, .jpg...) o bien mediante un sistema fotográfico, Polaroid y película de 120 mm.

3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, TEM.

A diferencia del anterior, este microscopio no explora superficies, por el contrario el haz de electrones incidente atraviesa la muestra y la sombra de detalles finos o ultra-estructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna.

El microscopio electrónico de transmisión utilizado en el presente trabajo es un modelo JEOL JEM-1010, con un cañón de electrones termoiónico, figura 3.9.



Figura 3.9. Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-1010.

La resolución puntual de este microscopio es de 0,4 nm, mientras que entre líneas alcanza una resolución de 0,2 nm. El rango de aumentos es de 50 - 600.000X. La adquisición de las imágenes se realiza en una placa fotográfica de 6,5 × 9 cm. La cámara digital de que dispone el equipo es del modelo Mega View III-10/12. De tipo: CCD Interline y tamaño de pixel de 6,45 mm × 6,45 mm.

El tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen. En este caso, las muestras fueron cortadas utilizando un Ultramicrotomo Leica AG Reichert Ultracut E 701704, figura 3.10.



Figura 3.10. Ultramicrotomo LEICA AG REICHERT ULTRACUT E 701704.

3.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X, RX.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, o las radiaciones ultravioleta e infrarroja, y lo único que los distingue de las demás radiaciones electromagnéticas es su llamada longitud de onda, que es del orden de 10^{-10} m (equivalente a la unidad de longitud que conocemos como Angstrom).

En el presente trabajo se utilizó un difractómetro de RX para muestras policristalinas modelo SIEMENS D5000, y las condiciones de medida fueron las siguientes:

Longitud de onda: 1,54 Å (CuK_{α}).

Parámetros de tubo: 40 kV, 30 mA.

Intervalo de barrido (2θ): 2 – 60°.

Tamaño de salto: 0,025°.

Tiempo de salto: 2.5 s.

Colimador de salida: 0,5°.

Colimador de recepción: 0,2°.

3.7. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL, GPC.

La cromatografía de permeación en gel (GPC), también llamada cromatografía de exclusión por tamaños, SEC, es la técnica más rápida y más usada para determinar la distribución de pesos moleculares y los distintos promedios de esa distribución.⁹

Consiste en separar las moléculas por tamaños. Para poder realizar esta separación, el elemento principal son las columnas. Éstas van rellenas de un material poroso, que consiste en un polímero reticulado en un disolvente, lo que nos proporciona un gel hinchado. Dependiendo del disolvente y polímero usados para hacer el relleno, varía el grado de reticulación de éste, y tendremos poros de diferente tamaño, que pueden ir desde 10 hasta 10^6 Amstrong.

En la figura 3.11 se muestra un diagrama esquemático del cromatógrafo. El equipo consiste en una serie de columnas rellenas de gel que se mantienen a una temperatura constante. Se inyecta una pequeña cantidad de muestra, que será una disolución del polímero, al comienzo de la serie de columnas y el disolvente (tetrahidrofurano, THF) arrastra las moléculas a través de las columnas a un caudal constante. Las moléculas pequeñas tienen fácil acceso a los poros de los sustratos y penetran en ellos. Las más grandes no pueden entrar en los poros por su tamaño y son arrastradas a través de los intersticios.¹⁰ Así las muestras son fraccionadas, saliendo del conjunto de columnas primero las moléculas más grandes y luego, las más pequeñas, es decir, a mayor tamaño de partícula, menor tiempo de retención.

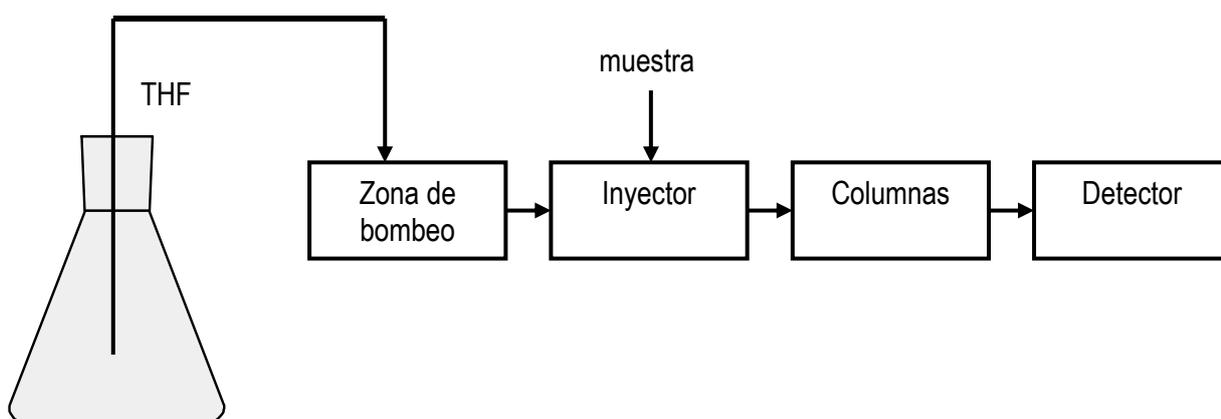


Figura 3.11. Esquema del cromatógrafo.

En este trabajo el equipo utilizado fue un Waters 2695 equipado con una bomba cuaternaria e inyector automático. La detección se realizó con un detector de red de fotodiodos Waters 996 UV/VIS. Los datos

se recogieron y trataron con el software Millenium, version 3.20 y la columna fue una Styragel HR 1 THF 7.8 × 300 mm.

Cromatograma: Una vez que la muestra sale de la columna, pasa directamente a un detector, del que se obtiene un cromatograma, figura 3.12, que es la representación de la señal en función del tiempo y del volumen.

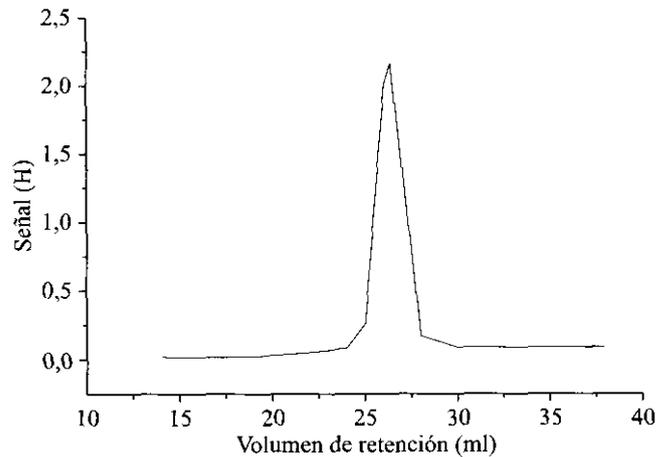


Figura 3.12. Ejemplo de un cromatograma obtenido por GPC.

Por lo tanto, lo que se obtiene en el cromatograma es una representación de la distribución de pesos moleculares de la muestra. Es decir, da una medida del número de moléculas de un tamaño determinado que existen en la muestra del polímero.

La forma del pico da una idea de la polidispersidad de la muestra, ésta es mayor cuánto más ancho es el pico.

Cuando una muestra contiene varios polímeros, cada vez que un polímero llega al detector, éste lo indica con la aparición de un pico. El pico que aparece primero (el situado más a la izquierda del cromatograma), corresponde con la molécula más grande (primera en salir de la columna) y el último a la más pequeña.

3.8. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER, FTIR.

La espectroscopia infrarroja, IR, es una técnica ampliamente usada para identificar polímeros. En este sentido se utiliza como técnica de análisis tanto cuali- como cuantitativo. Cuando la radiación perteneciente a la región del espectro del infrarrojo alcanza las moléculas se producen tránsitos espectroscópicos entre los niveles de energía vibracional. Como vibraciones se entienden las

oscilaciones de los átomos, unidos a través de enlace químico, en torno a sus posiciones de reposo. A temperatura ambiente, las moléculas se hallan, por lo general, en el estado vibracional fundamental. Si llamamos ν al número cuántico cuyos valores van dando los distintos niveles de energía vibracional, $\nu = 0, 1, 2, \dots$, el estado fundamental es el correspondiente a $\nu = 0$. Por absorción de energía electromagnética, de longitud de onda adecuada, la molécula se excita a niveles superiores. El margen de longitudes de onda dentro del cual se da absorción¹ se indica en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Zonas del espectro de infrarrojo.

Región	Transición característica	Longitud de onda, (nm)	Número de onda (cm^{-1})
Infrarrojo cercano (NIR)	Sobretonos y combinaciones	700-2.500	14.300-4.000
Infrarrojo medio (IR)	Vibraciones fundamentales	2.500-50.000	4.000-200
Infrarrojo lejano	Rotaciones	50.00-1000.000	200-10

Cuando la radiación incide sobre la muestra, ésta puede ser reflejada, dispersada, transmitida o absorbida. En función del tipo de radiación que se mida se definen diferentes tipos de espectroscopia de infrarrojo. Si la radiación medida es la absorbida por la muestra, se habla de espectroscopia de absorción y en cambio, si la radiación medida es la transmitida por la muestra, se trata de espectroscopia de transmisión. Éstos son los tipos más comunes, pero se han desarrollado espectroscopias basadas en el fenómeno de la reflexión como la reflectancia total atenuada (ATR). El concepto de espectroscopia de reflexión interna se origina a partir del siguiente hecho: la radiación durante su propagación sobre un medio denso con índice de refracción η_1 sufre una reflexión total interna en una superficie adyacente que tenga una densidad óptica menor (el índice de refracción, η_2 será menor que η_1). La onda generada se denomina “*evanescente*”, que proviene del latín “*evanescere*”, que significa: “desaparecer como el vapor”. Este fenómeno ocurre únicamente cuando excede de un determinado valor denominado ángulo crítico, θ_c , determinado por el cociente:

$$\text{sen}\theta_c = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad 3.1$$

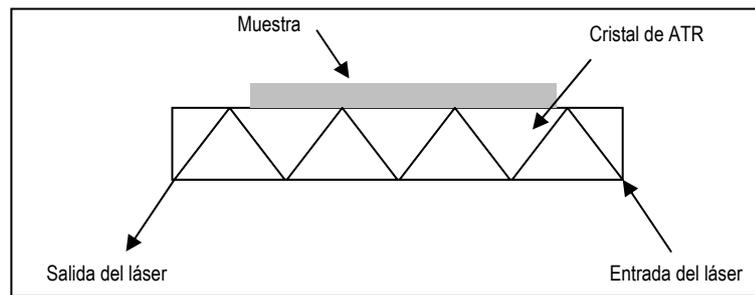


Figura 3.13. Geometría de un cristal de ATR.

En la figura 3.13 podemos ver la geometría de un cristal de ATR. La radiación penetra más allá de la superficie del cristal donde ocurre la reflexión total, en forma de onda evanescente. Si en el lado exterior del cristal se coloca la muestra, que es un material adsorbente, la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada y se puede registrar el espectro de la muestra.

Para llevar a cabo los experimentos se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo medio de marca Bruker y modelo Vector 22, equipado con un accesorio de ATR Specac Golden Gate Figura 3.14.

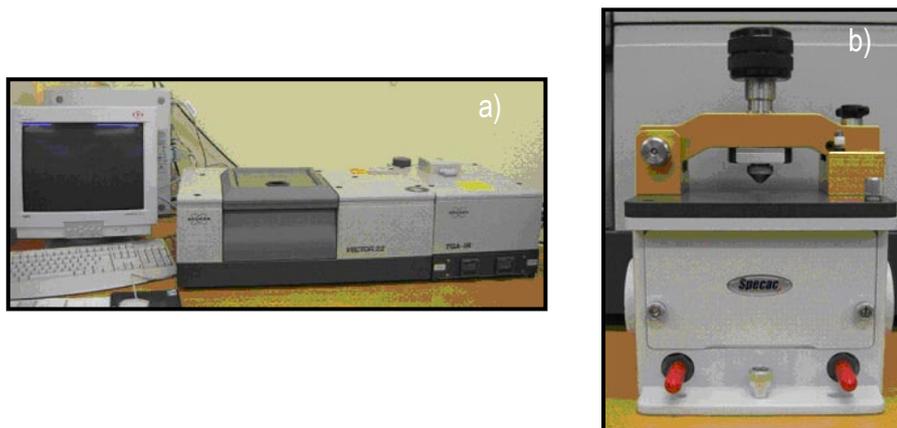


Figura 3.14. a) Espectrofotómetro de IR broker Vector 22, b) ATR

3.9. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE LIMITANTE DE OXÍGENO, LOI.

Según la norma UNE-EN ISO4589-2:1996, se define el *índice limitante de oxígeno, LOI*, como la mínima concentración de oxígeno, expresada en porcentaje en volumen, en una mezcla de oxígeno y nitrógeno, introducidos a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, que soportará la combustión de un material en las condiciones de ensayo especificadas en el método de ensayo.¹¹

Según esta norma, una probeta pequeña se somete, verticalmente, a una mezcla de oxígeno y nitrógeno que fluye hacia arriba a través de una chimenea transparente.

Para realizar estos ensayos se utilizó un equipo Stanton Redcroft adecuado para la realización de los ensayos de índice limitante de oxígeno bajo normas UNE-EN ISO 4589 y ASTM D-2863-91. Figura 3.15.



Figura 3.15. Equipo Stanton Redcroft para la determinación del LOI.

Este equipo requiere de una rutina de calibración que consta de tres pasos:

- ✓ *Ensayos de fuga:* deben llevarse a cabo con todo cuidado en todas las juntas donde las fugas podrían cambiar los niveles de concentración de oxígeno en la chimenea.
- ✓ *Concentración de oxígeno y de nitrógeno.*
- ✓ *Calibración:* se realiza con un estándar certificado de poliestireno con un valor de LOI conocido de 17.3 ± 0.15 .

Para realizar el ensayo se necesitan al menos, 15 probetas de las dimensiones adecuadas. Las probetas deben ser acondicionadas al menos durante 88 horas a $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $50 \% \pm 5 \%$ de humedad relativa (RH) hasta el momento de ser ensayadas.

Se utilizarán probetas tipo IV (o tipo A en el caso de la norma ASTM D2863), definidas para materiales de moldeo o en forma de hoja que se sujetan por sí mismos. En nuestro caso las probetas fueron de $100 \times 6 \times 4 \text{ mm}^3$, que son las medidas que tienen las probetas del estándar de calibrado certificado. Se marcan en dos caras adyacentes a 50 mm del final del extremo donde se vaya a iniciar la ignición.

Existen distintos procedimientos de ignición:

- ✓ *Procedimiento A: Ignición en la superficie superior.* Se aplica la parte visible más baja de la llama a la parte superior de la probeta empleando un movimiento de barrido.
- ✓ *Procedimiento B: Ignición por propagación.* Se utiliza el encendedor para producir una combustión a lo largo de la parte superior y parcialmente hacia la parte inferior de las caras verticales de la probeta.

Para las probetas tipo IV, el procedimiento de ignición adecuado es el procedimiento A, ignición de la parte superior.

La medición del periodo de combustión se inicia inmediatamente después de que la probeta se haya encendido, y se observa su comportamiento de combustión. En el caso de que la duración y la extensión de la combustión no excede de los límites correspondientes especificados en la tabla 3.6 para la probeta aplicable, se anotan ambas. Se indica como respuesta "O". Alternativamente, si la duración o la extensión de la combustión exceden los límites correspondientes especificados en la tabla 3.6, se anota el comportamiento de combustión correspondiente, denominado comportamiento "X" y se apaga la llama.

Tabla 3.6. Criterios para la medición del índice de oxígeno.

Forma de las probetas	Procedimiento de ignición	Criterios alternativos	
		Duración de la combustión (s)	Extensión de la combustión
I, II, III, IV y VI	A Ignición de la parte superior	180	50 mm por debajo de la parte superior de la probeta
	B Ignición de propagación	180	50 mm por debajo de la marca superior de referencia
V	B Ignición de propagación	180	80 mm por debajo de la marca superior de referencia (en el marco)

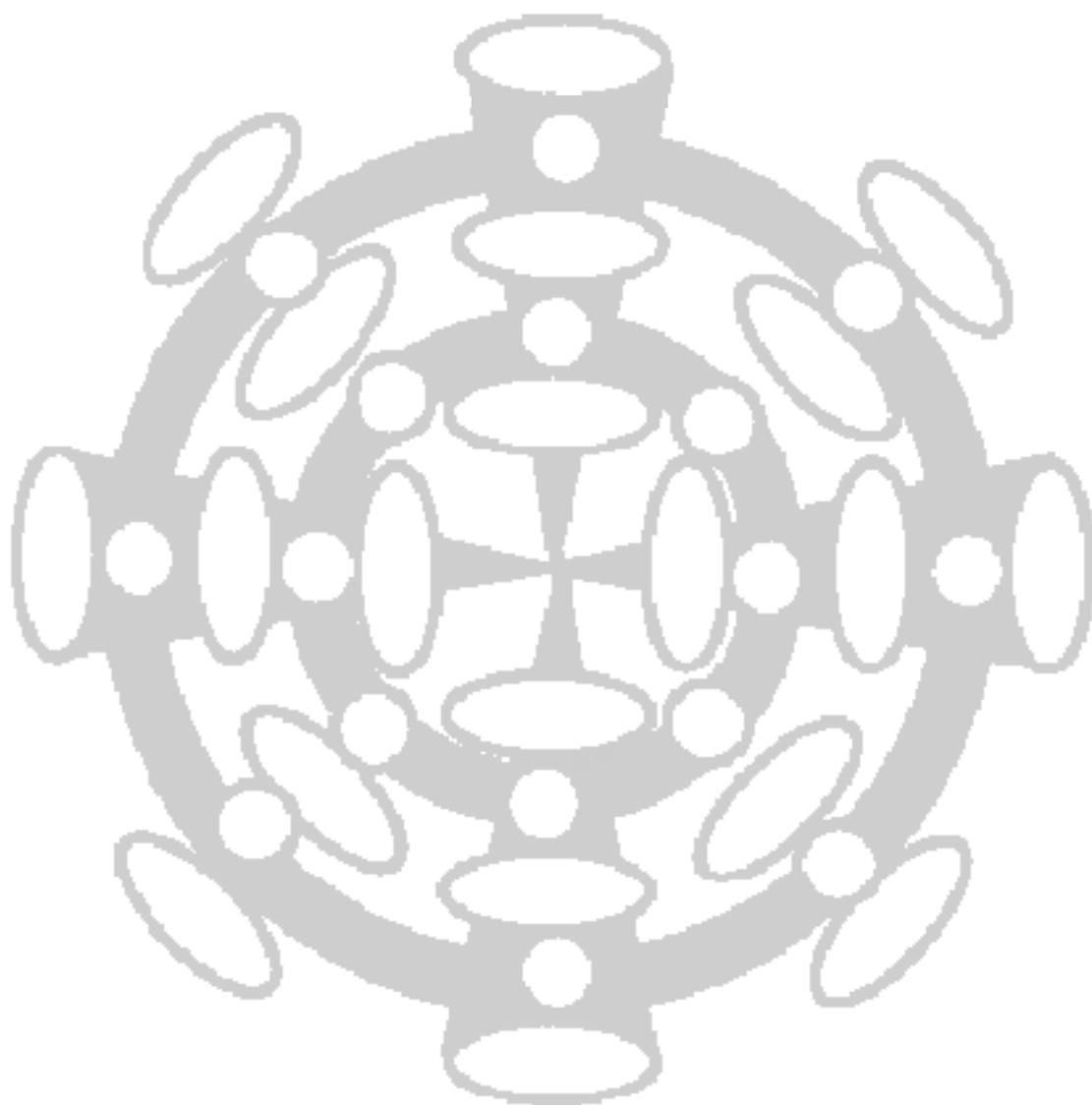
Según la norma ASTM D2863, el índice limitante de oxígeno se corresponde con la concentración de oxígeno mayor que haya dado respuesta "O". La norma UNE-EN ISO 4589-2:1996 define esta concentración como la *concentración preliminar de oxígeno* y la utiliza como concentración inicial en una serie de ensayos destinados a calcular el LOI de la muestra.

3.10. BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Perkin-Elmer. *Manual del DSC differential scanning calorimeter 7 series thermal analysis system*, 1990.
- 2.- G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim. *Differential scanning calorimetry. An introduction for practitioners*. Ed. Springer. Alemania. 1996.
- 3.- Perkin-Elmer, *Manual de la TGA7. Thermal gravimetric analyzer, 7 Series thermal analysis system*, 1993.
- 4.- J. M. Pereña, R. Benavente, M. L. Cerrada, *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos. Volumen I*. Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. España. 2004.
- 5.- R. Balart, J. López, D. García, F. Parres. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Ed. UPV. España. 2003
- 6.- Perkin-Elmer, *Manual del DMA-7. Dynamic mechanic analyzer, 7 series thermal analysis system*, 1989.
- 7.- K. P. Menard. *Dynamic mechanical analysis. A practical introduction*. Ed. CRC Press. Estados Unidos. 1999.
- 8.- M. G. Zegarra, S. Montesinos. *Ciencia abierta*. Revista interactiva. Chile, 2007.
- 9.- C. S. Renamayor, I. Esteban, I. Fernández, A. Horta, E. Morales, V. Moreno, A. Pérez. *Laboratorio de macromoléculas y técnicas de caracterización de polímeros*. Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED. España. 2000.
- 10.- H. Pasch, B. Trathnigg. *HPLC of polymers*. Ed. Springer, New York, 1999.
- 11.- Norma UNE-EN ISO 4589-2:1996: *Determinación del comportamiento al fuego mediante el índice de oxígeno*. Ed. Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR. 2001.

Capítulo 4

ANÁLISIS DEL PROCESO DE CURADO



En el presente capítulo se analiza el proceso de curado de los diferentes sistemas objeto de estudio. Para ello se utilizan diferentes técnicas de análisis: Cromatografía de Permeación en Gel, GPC, Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR. En la primera parte del capítulo se muestran los resultados obtenidos mediante GPC para muestras binarias de OECh/BSA en diferentes proporciones. Este estudio inicial se hizo con el fin de seleccionar la relación epoxi/amina más adecuada para preparar las muestras ternarias, además de para comprobar si la reacción entre ambos compuestos realmente tiene lugar. A continuación se detalla el análisis de la cinética del proceso de curado en las muestras modificadas con OECh realizado por DSC. Finalmente, se utiliza la espectroscopía de IR para seguir el proceso de curado de las diferentes muestras y aclarar ciertos puntos que quedan sin resolver por las técnicas anteriores.

4.1. REACCIONES DE LAS RESINAS EPOXI.

4.1.1. GENERALIDADES SOBRE LAS REACCIONES DE LAS RESINAS EPOXI.

En términos generales, los procesos de polimerización se pueden clasificar basándose en el comportamiento cinético de las reacciones. Así, existen dos tipos bien diferenciados: polimerización por etapas, o *stepwise* y polimerización en cadena, o *chainwise*, figura 4.1. En el primer caso, todos los monómeros existentes en el medio de reacción pueden participar estadísticamente en la formación de las futuras cadenas desde el principio, es decir, no se crean centros reactivos nuevos durante el proceso. El tamaño de las cadenas va creciendo lentamente con el tiempo (o con el grado de conversión de la reacción) y la concentración de los monómeros de partida como tales, cae prácticamente a cero a los pocos instantes del comienzo de la reacción. En el otro grupo de reacciones se incluyen aquellas en las que, por algún procedimiento se van generando continuamente pequeñas concentraciones de centros activos (radicales, cationes, aniones, etc.), que adicionan monómeros hasta formar una cadena completa. De forma que, transcurrido un tiempo importante de polimerización, el medio de reacción contiene todavía una concentración grande de entidades monoméricas que no han podido adicionarse a los pocos centros activos generados y una cierta cantidad de cadenas polimerizadas. Con el paso del tiempo, lo que crece es la concentración de esas cadenas pero no el tamaño medio de las mismas, disminuyendo al mismo tiempo la concentración de monómero.^{1,2}

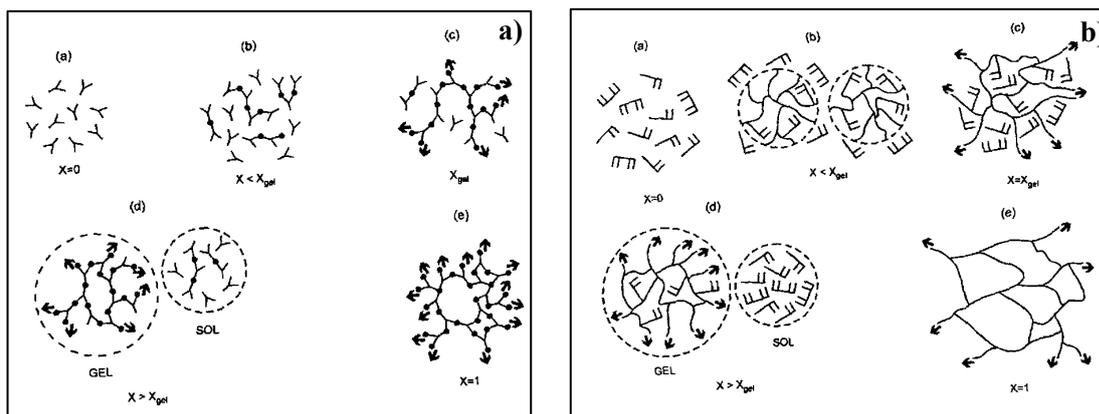


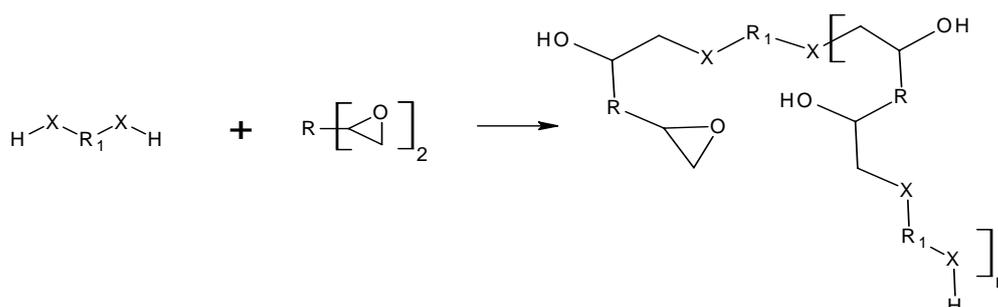
Figura 4.1. a) Homopolimerización por etapas de un monómero con funcionalidad tres, A_3 y b) crecimiento en cadena durante la copolimerización de un monómero difuncional con uno tetrafuncional.

Durante el proceso de polimerización de un material termoestable, las cadenas de monómeros son capaces de ramificar y unirse entre si, dando lugar a un polímero reticulado. El grado de polimerización alcanzado influye en las propiedades finales del polímero.³

El término curado se utiliza para describir el proceso por el cual uno o más tipos de reactantes, por ejemplo, una resina epoxi y un agente de curado, son transformados de materiales de bajo peso molecular a redes tridimensionales altamente entrecruzadas. La polimerización o curado de una resina epoxi puede transcurrir mediante la reacción entre grupos epoxi y otro tipo de reactivos o agentes de curado, esta reacción se denomina poliadición, o bien, mediante la interacción de moléculas de epóxido consigo mismas, también denominada homopolimerización.

En condiciones básicas o neutras, todas las reacciones de apertura del anillo son, en esencia, similares, e implican el ataque de un agente nucleófilo al anillo epoxídico. En general, la presencia de un agente nucleófilo en el medio de reacción provoca la reacción de apertura del anillo epoxídico. En este caso se puede hablar de catálisis aniónica.

Los agentes de curado utilizados para llevar a cabo las reacciones de poliadición contienen al menos un hidrógeno activo, susceptible de ser arrancado, por grupo epoxi de la resina. El ataque del grupo nucleófilo, presente en el agente de curado, se produce en el carbono terminal del anillo epoxídico que esté más favorecido. Durante este proceso, el hidrógeno activo es captado por el oxígeno del grupo epoxi, convirtiéndose así en un grupo hidroxilo, esquema 4.2.



Esquema 4.2. Reacción de poliadición de una resina epoxi con un agente de curado.

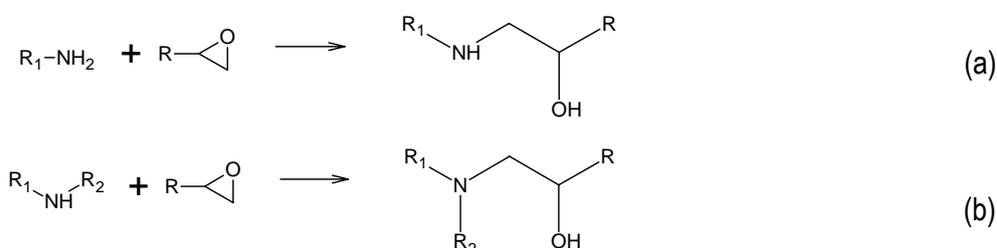
X es un heteroátomo (O, S, N...) con la electronegatividad adecuada para abrir el anillo epoxídico. R y R₁ son cadenas orgánicas diferentes.

Cuando la reacción se lleva a cabo en medio ácido, la adición de nucleófilos es acelerada por la presencia de especies ácidas o electrófilas debido a la formación del ácido conjugado del epóxido. La rotura del anillo epoxi se produce mediante mecanismos iónicos. El enlace que rompe es el altamente polar C-O, y puede ser acelerado por la adición de agentes polares. En este caso, se habla de catálisis catiónica.

En la práctica, pueden ocurrir reacciones secundarias de diversa naturaleza, tales como la homopolimerización de las resinas epoxi o el ataque de un agente nucleófilo presente en el medio, diferente al del agente de curado. Estos procesos desequilibran la estequiometría de la reacción de curado, dando lugar a redes menos entrecruzadas o con defectos y afectando de manera global a las propiedades finales del material termoestable.⁴ En general, cuando la concentración de grupos epoxi es igual o menor a la de grupos amina, las reacciones laterales no tienen lugar.²

4.1.2. REACCIÓN DE POLIADICIÓN CON POLIAMINAS AROMÁTICAS.

El proceso de curado que tiene lugar entre una poliamina y una resina epoxi se muestra en el siguiente esquema:



Esquema 4.3. Reacciones de un sistema epoxi-amina: Adición de una amina primaria (a), o secundaria (b) al epoxi.

En el caso de los sistemas epoxi-diamina, se parte de un monómero difuncional, el DGEBA, que contiene dos grupos epoxi, y de uno tetrafuncional, la diamina, que contiene cuatro hidrógenos reactivos.

El agente de curado utilizado para llevar a cabo este trabajo ha sido una diamina aromática. En comparación con las aminas alifáticas, la estequiometría, las variables que afectan a la polimerización y el mecanismo de reacción de las poliaminas aromáticas son similares. Sin embargo, la presencia del anillo bencénico en las aromáticas, provoca variaciones en el comportamiento de éstas durante la adición nucleófila con respecto al de las alifáticas. El par electrónico libre del nitrógeno entra en resonancia con los electrones π del anillo aromático, aumentando la carga parcial negativa en el anillo y la carga parcial positiva del nitrógeno.⁵ Esto se traduce en un menor carácter nucleófilo de las aminas aromáticas y una mayor acidez. Por este motivo, la adición nucleófila de poliaminas aromáticas a resinas epoxi transcurre a menor velocidad que si se utilizan poliaminas alifáticas, por lo cual es necesario utilizar temperaturas elevadas para curar una resina con una amina aromática, mientras que con una alifática la temperatura ambiente es suficiente. Una ventaja de este fenómeno es que resulta más sencillo controlar el grado de reacción entre un epóxido y una poliamina aromática. A una temperatura y un tiempo determinados, la reacción con una poliamina aromática transcurre en un menor grado que con una alifática. En este punto, se puede obtener una mezcla de productos que todavía sea soluble y fusible, es decir, que no haya gelificado, a una temperatura y un tiempo en los que la resina curada con una alifática sería una mezcla insoluble e infusible, ya gelificada.⁴

Los dos hidrógenos reactivos de una amina tienen inicialmente la misma reactividad, pero una vez haya reaccionado el primero, la amina secundaria formada será menos reactiva debido a impedimentos estéricos.⁶ Aunque en el caso de las aminas alifáticas, tanto el hidrógeno de la amina primaria como el de la amina secundaria tienen la misma reactividad, para las aromáticas, la reactividad de la amina secundaria es del orden de 2 a 5 veces menor que la reactividad de la amina primaria. Este cambio en la reactividad se conoce como "efecto de sustitución".²

Las propiedades del producto final están relacionadas con la estructura obtenida en la red tridimensional tras el curado y con su grado de entrecruzamiento. Los factores básicos que afectan a la estructura de la red son, la composición del sistema inicial, la relación molar en la que son mezclados los reactivos, su funcionalidad y el mecanismo de reacción.⁶

4.1.3. PAPEL DE LA CATÁLISIS DURANTE LA POLIMERIZACIÓN DE LAS RESINAS EPOXI.

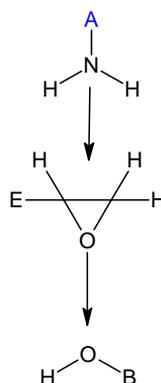
En el apartado anterior se ha descrito la reacción de poliadición de las resinas epoxi en presencia de compuestos que contienen hidrógenos susceptibles de ser arrancados durante la reacción. En este caso, la poliadición transcurre a través de un mecanismo de crecimiento por etapas (*stepwise*), porque las cadenas poliméricas crecen a expensas de centros reactivos presentes en el medio de reacción desde el comienzo de ésta, estamos hablando de los grupos amino y los grupo epoxi.

La reacción de poliadición, sin embargo, puede ser catalizada de diversas formas. Los grupos epoxi pueden reaccionar tanto con especies nucleófilas como electrófilas. En estos casos, la reacción de poliadición transcurre a través de un mecanismo de crecimiento en cadena (*chainwise*), es decir, las cadenas poliméricas crecen gracias a la aparición de nuevos centros reactivos durante el proceso que no existían inicialmente. Los catalizadores usados pueden ser ácidos o bases de Lewis, numerosas sales y complejos catalíticos. Aunque las bases y los ácidos de Lewis dan lugar a catálisis aniónica y catiónica respectivamente, en ambos casos se obtiene una estructura de poliéter, aunque el modo en que se inicia y se propaga la reacción es diferente.⁴

Catálisis aniónica:

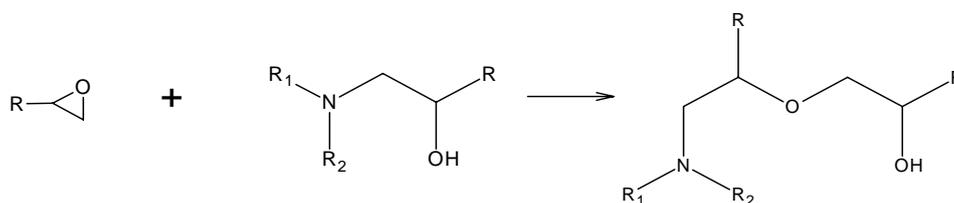
La polimerización aniónica puede ser inducida por hidróxidos presentes en el medio de reacción, aminas secundarias y terciarias.

Durante la reacción de poliadición de una amina a un anillo epoxídico, éste se abre originando grupos hidroxilo secundarios que catalizan la reacción. Se dice por tanto que la reacción de adición de una amina a una resina epoxi está autocatalizada. Los grupos hidroxilo, procedentes de la apertura del anillo epoxídico o del agua presente en el medio, etc., actúan como bases de Lewis catalizando la reacción a través de la formación de un complejo trimolecular, esquema 4.4. En este caso, el átomo de carbono del anillo epoxi se hace más sensible al ataque de un nucleófilo.



Esquema 4.4. Complejo trimolecular que cataliza la reacción de adición.

Cuando existe un exceso de grupos epoxi o cuando la reactividad de los grupos amino secundarios es baja, puede ocurrir otra reacción que compita con la adición de la amina, esquema 4.5.



Esquema 4.5. Reacción de eterificación.

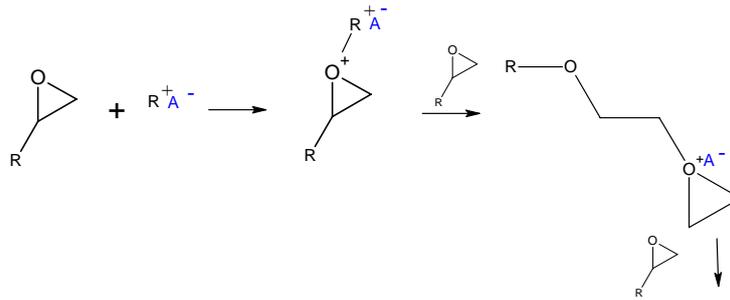
La reacción de eterificación, o reacción del grupo hidroxilo con el anillo epoxi, se produce en presencia de iniciadores específicos o a altas temperaturas y modifica la relación estequiométrica entre el anillo epoxi y el grupo amino. Se trata de una reacción de adición nucleófila al anillo epoxídico, al igual que ocurría con las aminas, pero en este caso, el nucleófilo atacante es el hidroxilo⁶ porque durante la formación de los complejos donador-aceptor de la amina con los compuestos que contienen grupos hidroxilo (A₁...HOR), la amina está desactivada como reactivo nucleófilo, por tanto sólo las aminas que no estén unidas al complejo actuarán como nucleófilos.⁷

El agua y los grupos alcohol aceleran la reacción. En ausencia de estos, la reacción es sensible a la fuente de protones y la velocidad es proporcional a las concentraciones de oxirano y de donador de protones.

Catálisis catiónica:

Las adiciones catiónicas transcurren a través de un mecanismo de crecimiento en cadena que pasa por tres etapas, iniciación, propagación y terminación. Este tipo de catálisis se produce en medio ácido y para llevarla a cabo pueden utilizarse ácidos de Lewis, por ejemplo BF₃, o triflatos de metales de transición.^{1,8}

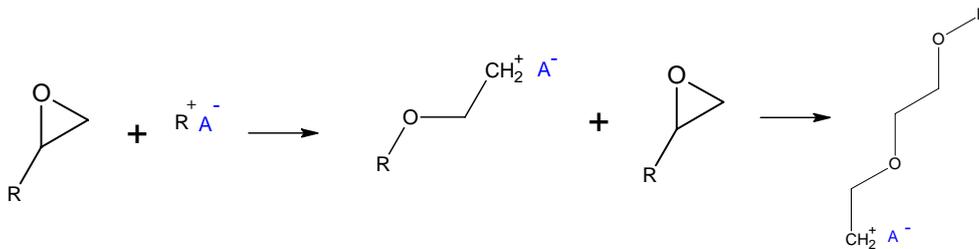
Cuando existe un defecto de amina en el medio, la catálisis catiónica puede dar lugar a reacciones de grupos epoxi entre si, denominadas homopolimerizaciones. Se consideran dos posibles mecanismos generales para la propagación de la cadena durante la apertura iónica de un anillo. El primer mecanismo sugiere una primera interacción del sistema catalítico con el monómero, formándose un carbocatión, o ión oxonio. Éste será estabilizado con un contraión colocado en sus proximidades, que también procede del catalizador, esquema 4.6.



Esquema 4.6. Reacción de homopolimerización. Catálisis catiónica. Primer mecanismo posible.

Este carbocatión formado actúa, a su vez, como la especie iniciadora de la polimerización. La etapa de propagación se produce mediante un mecanismo de sustitución nucleófila bimolecular, S_N^2 .

En el segundo mecanismo, se considera que el catalizador abre el anillo para formar una especie iónica. A continuación, otro monómero atacará al carbocatión formado, abriendo su anillo y regenerando el centro activo, esquema 4.7.



Esquema 4.7. Reacción de homopolimerización. Catálisis catiónica. Segundo mecanismo posible.

En ambos casos, el mecanismo de terminación tiene lugar mediante una reacción entre el contraión y la cadena en crecimiento, que de esta forma, concluye su vida activa. En el proceso se regenera el iniciador que puede dar comienzo a la polimerización de una nueva cadena.²

Como las aminas terciarias están impedidas estéricamente, pueden actuar como iniciadores de la reacción de homopolimerización de los grupos epoxi, aunque esto ocurre tan solo cuando las aminas utilizadas son alifáticas, pero no con aminas aromáticas.

4.2. TRANSICIONES DURANTE LA FORMACIÓN DE LA RED.

El tipo de reacción que ocurre durante el proceso de polimerización influye en la estructura reticulada obtenida. Cuando la polimerización ocurre por etapas la red crece suavemente. Si en cambio, la polimerización es en cadena, se generan especies de elevada masa molecular desde el principio de la reacción. Aunque, en la realidad, las polimerizaciones exhiben un tipo de crecimiento de la red diferente. Se pueden clasificar entre polimerizaciones en cadena, porque siempre es el monómero el

que reacciona adicionándose a las cadenas en crecimiento, pero, sin embargo, el crecimiento de las cadenas primarias ocurre suavemente, como en el caso de las polimerizaciones por etapas.

Una red polimérica generada a partir de monómeros líquidos a temperatura constante, experimenta un aumento inicial de su viscosidad seguido de un cambio al estado gel. Dependiendo de la naturaleza del sistema y la temperatura de curado el sistema puede vitrificar, obteniéndose así el sistema en estado vítreo. Esta transición podría suceder antes o después de la gelificación, produciéndose una transición de estado líquido a vítreo o de goma a vítreo respectivamente.⁹

4.2.1. GELIFICACIÓN.

Un hecho característico que ocurre durante la formación de la red entrecruzada es la presencia de una transición crítica llamada gelificación, que consiste en una transformación repentina de un líquido viscoso a un gel elástico. Este proceso marca la formación de una red tridimensional que se extiende a través de toda la muestra. En termoestables la gelificación es un proceso irreversible, la única manera de destruir el gel formado es rompiendo los enlaces covalentes generados en la reacción química. Antes de alcanzar el punto de gel, el material es soluble en los disolventes adecuados pero después de gelificar coexisten el material soluble (sol) y una fracción insoluble (gel). A medida que la reacción avanza la fracción gel crece a expensas de la fracción sol. Desde el punto de vista del procesado del material, la gelificación es crítica porque el polímero pierde su fluidez.²

La gelificación tiene lugar a una conversión crítica, X_{gel} , a la cual en el sistema existe una única macromolécula gigante. Esto significa que la contribución de esta macromolécula al número total de moléculas es insignificante y por tanto, ésta no contribuye al valor de la masa molecular promedio en número del polímero, M_n . Esto se ve reflejado en el hecho de que M_n no varía durante la gelificación. La situación es completamente diferente para la masa molecular promedio en peso, M_w . La masa de la molécula gigante es considerable y su contribución al valor de M_w es mayor que la de especies más pequeñas presentes en el medio. Cuando $X = X_{gel}$, M_w tiende a infinito.

La gelificación se produce en una fase de la reacción química bien definida y calculable, y depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los reactivos. Suele tener lugar entre el 55 y el 88 % de conversión (grado de curado, $0.55 < \alpha < 0.88$), y no inhibe el proceso de curado, es decir, la velocidad de reacción no varía. Una vez sobrepasado el punto de gel, la reacción continúa hacia la formación de una red tridimensional infinita con un incremento sustancial en la densidad de entrecruzamiento.^{3,10}

El valor de la conversión crítica, X_{gel} , depende principalmente del número y de la distribución de los sitios reactivos (funcionalidades) por molécula, aunque también se ve influenciada por la competición entre las reacciones intermoleculares y las ciclaciones intramoleculares, y por otros sucesos no

esperados como por ejemplo, efectos de sustitución. Además de las reacciones esperadas entre el diepóxido y la diamina mostradas en el esquema 4.3, durante el proceso de curado pueden producirse reacciones de polieterificación de grupos epoxi, esquema 4.5, que ocurre en presencia de iniciadores específicos o a temperaturas elevadas una vez que la concentración de los hidrógenos de la amina se ha reducido considerablemente. También pueden suceder efectos de sustitución, que son relevantes para sistemas con exceso de grupos epoxi sobre la relación estequiométrica. Para un sistema epoxi-diamina, en ausencia de efectos de sustitución o cualquier otro proceso diferente a los definidos en el esquema 4.3, la conversión crítica² en el punto de gel vale $X_{gel} = 0,577$.

4.2.2. VITRIFICACIÓN.

Otro fenómeno, diferente de la gelificación, que puede ocurrir en cualquier estado de la reacción de curado es la vitrificación de las cadenas en crecimiento o de la red. Mientras que la gelificación es un proceso isoconversional e independiente de la frecuencia, la vitrificación es observada como una transición dependiente de la frecuencia, y por tanto se podrá distinguir en un análisis dinamomecánico (DMA) o en un analizador dieléctrico (DEA).

La vitrificación se corresponde con la transformación reversible de un líquido o un material gomoso a un material en estado vítreo. Esta transición se caracteriza por la temperatura a la que tiene lugar, denominada temperatura de transición vítrea, T_g . Por debajo de la T_g , el material exhibe las propiedades típicas de un material vítreo, por encima, la movilidad molecular es suficiente para que el material adquiera características del estado gomoso o líquido.

La transición vítrea juega un papel importante a la hora de determinar las propiedades físicas de los polímeros semicristalinos, cuyas partes amorfas “funden”, o “reblandecen” a la T_g mientras que las partes cristalinas permanecen “sólidas” hasta que se alcanza su temperatura de fusión, T_m . Un polímero semicristalino puede ser considerado como un sólido a temperaturas inferiores a la T_g , como un composite formado por una fracción sólida y otra gomosa cuando la temperatura está entre la T_g y la T_m , y como un fluido por encima de la T_m . El efecto de la T_g en las propiedades físicas de los polímeros semicristalinos disminuye al aumentar la proporción de polímero cristalino en la muestra.¹¹

Cuando un sólido es calentado hasta su T_g , adquiere la suficiente energía térmica para vencer dos tipos de resistencia a los movimientos a gran escala de las cadenas poliméricas:

1. Las fuerzas cohesivas que mantienen a los diferentes componentes juntos.
2. La contribución de los componentes individuales, que en el caso de un polímero, son los segmentos de las cadenas, los cuales se resisten a fluir.¹¹

Para el caso de los termoestables, la transición vítrea es una consecuencia directa de la reacción de curado, y se produce cuando la T_g , en continuo crecimiento, alcanza la temperatura de curado del sistema, T_c . En el estado vítreo la velocidad de reacción sufre un descenso significativo debido a que la reacción pasa a ser controlada por la difusión de los reactantes. Cuando el material vitrifica, el curado se hace extremadamente lento y, a efectos prácticos se puede considerar que la reacción se detiene.

La vitrificación es un proceso reversible, y el control químico del curado puede ser reestablecido mediante calentamiento para desvitrificar el termoestable parcialmente curado.

El cambio de control químico a control por difusión de la reacción se observa como una caída en la velocidad de la reacción, la cual tiene lugar cuando se alcanza una temperatura sobre unos 10-15°C por encima de la temperatura de curado, T_c .

4.3. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS BINARIAS OECh/BSA MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL, GPC.

Como paso previo al análisis de las muestras ternarias formadas por DGEBA, OECh y BSA, se llevó a cabo el seguimiento de la reacción que tiene lugar entre el OECh y la BSA, en ausencia de resina epoxídica, DGEBA, mediante Cromatografía de Permeación en Gel, GPC.^{12,13} Mediante esta técnica se puede determinar la distribución de pesos moleculares existentes en una muestra. La separación se realiza en la columna cromatográfica, que está rellena de una red uniforme de poros. La muestra es introducida en una disolución del disolvente adecuado (Tetrahidrofurano, THF), y recorre toda la columna cromatográfica hasta que en el final de la misma alcanza el detector. Las diferentes especies existentes en el medio de reacción quedarán más o menos tiempo atrapadas en función de su tamaño, o lo que es lo mismo, de su peso molecular. Así, las especies más ligeras, o de menor peso molecular, pasarán continuamente de la fase móvil (THF) a la fase fija (relleno de la columna) durante todo su recorrido y tardarán más tiempo en alcanzar el detector, tiempo de retención mayor, que las especies de mayor peso molecular, que no quedarán retenidas en la fase fija por tener un tamaño mayor al tamaño de poro y alcanzarán el detector en primer lugar. En este caso se utilizó un detector de UV-Visible, que recogerá la señal de absorción de la BSA, presente en el medio de reacción, de este modo podremos diferenciar entre las diferentes especies del esquema 4.8 que se formen en el proceso.

Se prepararon tres muestras de OECh/BSA con relaciones estequiométricas diferentes y se definió el índice N como,

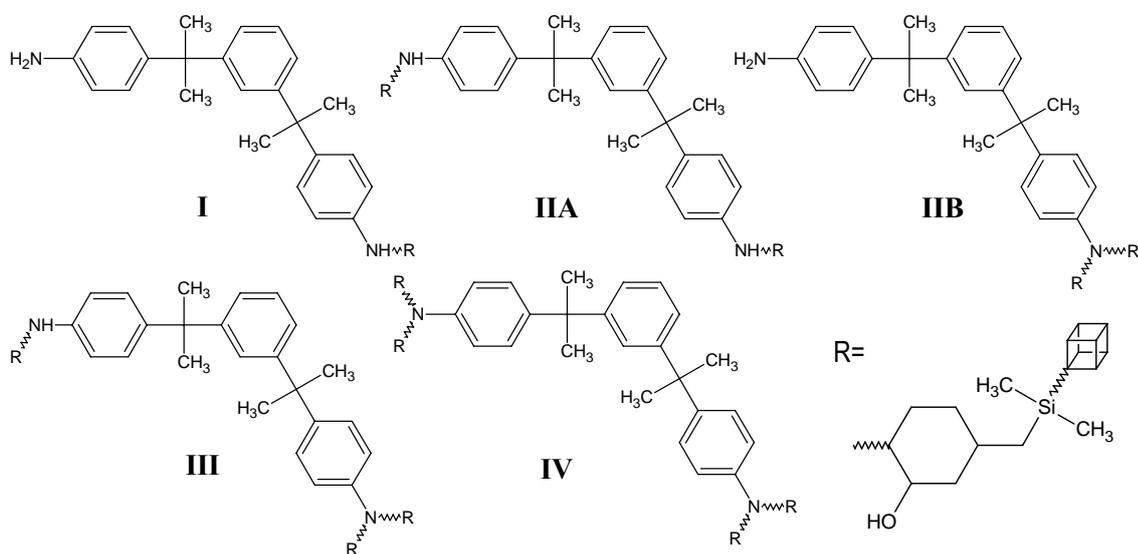
$$N = \frac{\text{Equivalentes}(\text{NH}_2)}{\text{Equivalentes}(\text{epoxi})} \quad 4.1$$

De este modo, la muestra N = 1 contiene el mismo número de equivalentes de grupos epoxi que de grupos amina, mientras que las muestras N = 0.5 y N = 2 contienen cantidades en exceso de epoxi o de amina, respectivamente. En la tabla 4.1 se muestran las proporciones utilizadas para los tres casos.¹⁴

Tabla 4.1. Proporciones de epoxi/amina utilizadas para preparar las muestras binarias.

N	Equivalentes amina	Equivalentes epoxi
1	1	1
2	2	1
0.5	1	2

Como resultado de la reacción del OECh con la BSA se pueden generar las estructuras moleculares descritas en el esquema 4.8. Cuanto mayor sea el contenido de OECh en la muestra, es previsible la formación mayoritaria de las aminas menos sustituidas.



Esquema 4.8. Estructuras que pueden aparecer durante la reacción entre BSA y OECh.

4.3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS POR GPC.

Para preparar las muestras se mezclaron las cantidades correspondientes de BSA y OECh, según el N de la muestra que se deseara obtener y a continuación, se sometieron a agitación manual. Se introdujeron aproximadamente 20 mg de cada muestra en viales de vidrio y se llevaron a una estufa convencional a la temperatura de curado seleccionada.

La temperatura de reacción es un factor importante y será seleccionada en función de varias características. Ha de ser superior a la temperatura de fusión de ambos reactivos, 123.9 °C para el OECh y 114.5 °C para la BSA, con el fin de favorecer la mezcla. Por otra parte, la temperatura de reacción ha de ser inferior a la temperatura de degradación inicial del OECh (236.9 °C) y de la BSA (201.9 °C), respectivamente. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se estableció el intervalo de trabajo entre 130 y 200 °C. Se realizaron análisis mediante GPC de muestras a diferentes temperaturas para observar la dependencia de la reacción con la misma. Se estableció de este modo una temperatura de reacción de 160 °C como la más adecuada.

A una serie de tiempos previamente determinados, se fueron extrayendo los viales de la estufa y sumergiéndolos bruscamente en una mezcla de agua-hielo para detener la reacción. El tiempo final de cada serie se selecciona como aquel al que se observa la gelificación de la muestra y, en consecuencia, ésta no se disuelve en el disolvente, THF.

A cada vial se le adicionó un volumen de 5mL de THF y se guardó en el congelador hasta su análisis en el cromatógrafo. De este modo, se realizó el seguimiento de las especies que surgen durante la reacción en función del tiempo transcurrido cuando ésta se lleva a cabo a una temperatura constante.

4.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En la figura 4.9 se muestran los cromatogramas obtenidos para la muestra OECh/BSA con diferentes estequiometrías. En los tres casos, a tiempo cero el pico obtenido se corresponde con la elución de la amina sin reaccionar, BSA, con un tiempo de retención, t_R , de 25.4 minutos para N = 1, 25.2 minutos para N = 0.5 y 25.4 minutos para N = 2. Este pico se hace menor a medida que aumenta el tiempo de reacción, a la vez que aparecen los picos de elución de las diferentes especies generadas durante el proceso. Este fenómeno da evidencia de la existencia de reacción entre el OECh y la BSA, sin embargo, la distribución de los picos no está lo suficientemente clara como para poder asignar cada uno de ellos a los posibles productos de la reacción mostrados en el esquema 4.8.¹⁴ El pico de la BSA nunca desaparece del todo, lo cual indica que la reacción no se completa.

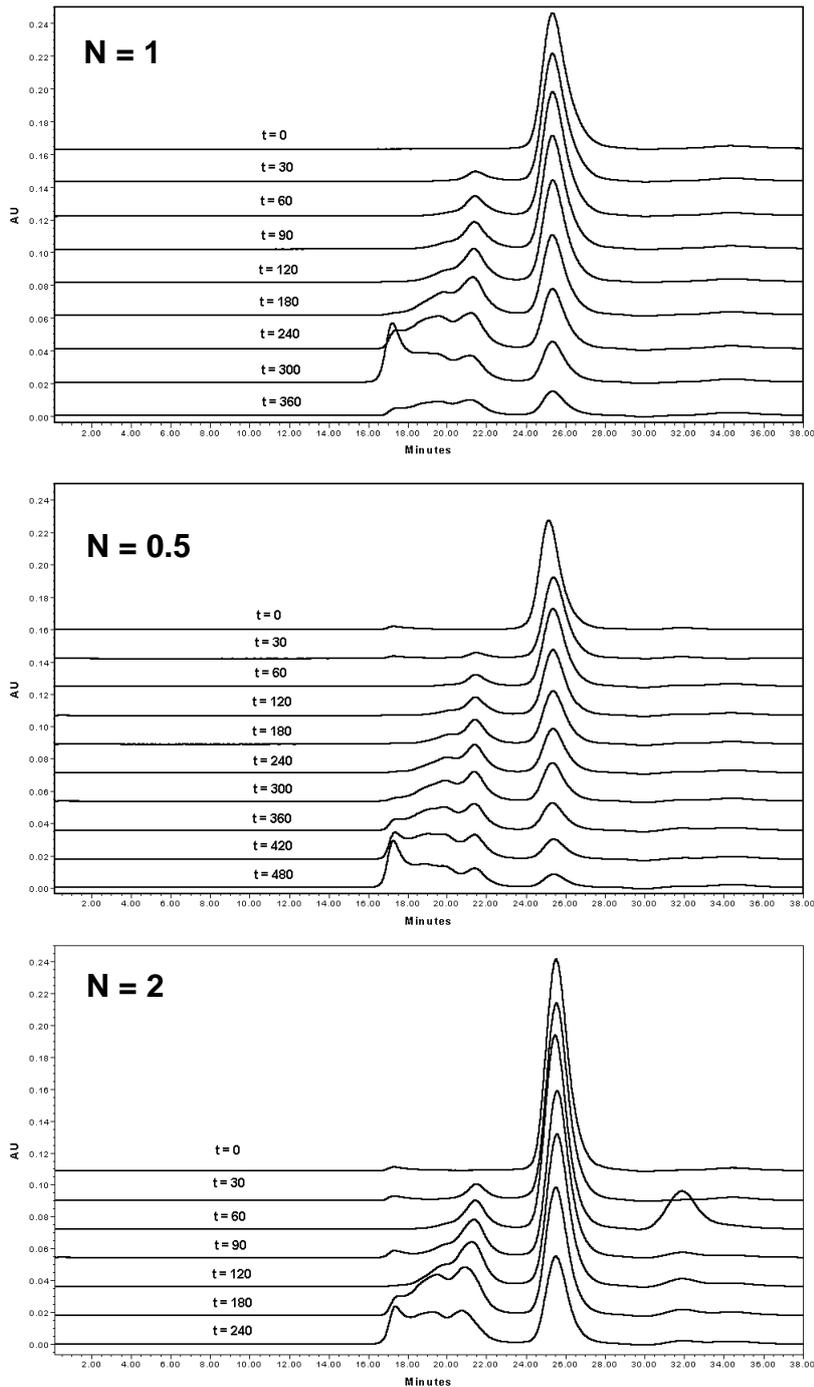


Figura 4.9. Cromatogramas obtenidos para las muestras OECh/BSA con diferentes N a 160 °C.

Los tiempos finales de cada estudio están seleccionados en función del comportamiento de la muestra durante el curado. Éste se da por finalizado cuando la muestra presenta evidencias de gelificación y en consecuencia deja de disolverse en THF. En este punto el análisis deja de ser viable porque la muestra no puede ser introducida en la columna cromatográfica. Para la relación rica en BSA (N = 2), la gelificación ocurre antes que para las muestras estequiométrica (N = 1) y rica en OECh (N = 0.5), y por tanto, se descarta esta proporción para la preparación de las muestras ternarias DGEBA/BSA/OECh.

En cuanto a los otros dos casos, la gelificación se produce a tiempos mayores en la muestra rica en POSS®, sin embargo, como se verá más adelante en esta memoria, esta proporción presenta menor estabilidad térmica cuando es analizada por TGA. Debido a ello, se selecciona finalmente la mezcla estequiométrica para preparar las muestras ternarias.

4.4. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE CURADO MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO, DSC.

El objetivo de este apartado es la obtención de un modelo cinético capaz de describir el avance de la reacción de curado en todo el rango de conversión,¹⁵ para ello se hará uso de métodos empíricos ampliamente estudiados en la bibliografía¹⁶⁻¹⁸ en combinación con una de las técnicas de análisis térmico más usadas para este fin, la calorimetría diferencial de barrido, DSC.

4.4.1. ASPECTOS BÁSICOS DE LA CINÉTICA DE CURADO DE UN SISTEMA TERMOESTABLE.

Una característica común a todos los termoestables es la liberación de calor que acompaña al proceso de curado. Este calor liberado puede ser determinado mediante DSC. Las hipótesis de partida para aplicar esta técnica al estudio de la cinética de una reacción de polimerización son las siguientes:

1.- La potencia diferencial que suministra el calorímetro, relativa a la línea de base instrumental, es proporcional a la velocidad de reacción. Mediante la integración de la señal, el calor total generado durante el ensayo es idéntico al calor global implicado en la reacción de curado.

Si hay N moléculas reaccionando con un calor de reacción por molécula constante, es razonable suponer que el flujo de calor liberado es proporcional a la velocidad de desaparición de las moléculas,

$$\frac{dQ}{dt} \propto -\frac{dN}{dt} \implies \frac{1}{Q_o} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = \frac{1}{N_o} \left(\frac{-dN}{dt} \right) = \frac{d\alpha}{dt} \quad 4.5$$

donde Q_o es el calor total de reacción y N_o es el número total de moléculas reactivas iniciales.

Esta hipótesis sólo es válida para materiales con una reacción de curado simple y ningún otro evento entálpico, tales como la evaporación de disolventes o componentes volátiles de la muestra, entalpías de relajación o cambios significantes en la capacidad calorífica con la conversión.

2.- El gradiente de temperatura en la muestra debe de ser lo más pequeño posible. Esto se consigue con muestras pequeñas y planas.³

Se llevarán a cabo dos estudios diferentes, según los ensayos de DSC sean realizados en condiciones dinámicas, donde la muestra es calentada a una velocidad de calentamiento constante hasta que el curado es completo, o en condiciones isoterma, en cuyo caso, la muestra se mantiene a una temperatura constante durante el tiempo necesario para que se complete la reacción.

La forma habitual en la que se analiza la cinética de curado de los materiales termoestables utilizando experimentos de DSC, dinámicos o isotérmicos, consiste en obtener primero la curva de velocidad experimental y ajustar los datos experimentales a un modelo válido para el mecanismo de la reacción de curado. En estos modelos, la reacción de curado global se estudia como si fuera un proceso cinético simple, de modo que los diferentes procesos reactivos o los diferentes estados, a través de los cuales evoluciona el sistema, no se tienen en cuenta. Esta es la razón por la cual los parámetros cinéticos obtenidos usando estos métodos no tienen una interpretación físico-química, sino que tan solo son parámetros ajustables que dan una descripción formal del proceso de curado.¹⁶

El avance de la reacción de curado se describe cuantitativamente en términos del grado de conversión fraccional de los grupos epoxi, designado por α . Por lo general, el cálculo de parámetros cinéticos se basa en la hipótesis de que la velocidad de reacción se puede expresar mediante la siguiente expresión,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad 4.6$$

donde t es el tiempo, $f(\alpha)$ es una función que depende del mecanismo de reacción y que se supone independiente de la temperatura y $k(T)$ es la constante de velocidad que presenta la dependencia tipo Arrhenius con la temperatura,

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad 4.7$$

donde A es una constante denominada factor pre-exponencial o factor de frecuencia, E es la energía de activación del proceso, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Desde el punto de vista mecanístico, la cinética de curado de los sistemas termoestables se divide en dos categorías en función del mecanismo de reacción.

- *Cinéticas de orden n .*

Se caracterizan porque el máximo de la velocidad de conversión se encuentra a tiempo cero y su mecanismo de reacción obedece a la siguiente expresión,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1-\alpha)^n \quad 4.8$$

- *Cinéticas autocatalíticas.*

Al inicio del proceso, es decir a tiempo cero, la velocidad de reacción es nula. El máximo de la velocidad de conversión se encuentra a un tiempo, t , posterior al comienzo de la reacción. En este caso, el mecanismo viene definido por la expresión,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^m (1-\alpha)^n \quad 4.9$$

donde m y n son los órdenes de reacción.

4.4.2. ANÁLISIS CINÉTICO DINÁMICO.

Existen dos tipos de procesos para el análisis cinético dinámico. El primer tipo se conoce como model-fitting y consiste en obtener los parámetros cinéticos a partir de un solo experimento dinámico mediante el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético determinado. Este método sobreestima los parámetros cinéticos y no es recomendable para reacciones tan complejas como las de las resinas epoxi. Otra desventaja de este método es que no será aplicable si la energía de activación del proceso no es conocida.

El segundo tipo de procesos se basan en la utilización de métodos isoconversionales. Éstos están basados en experimentos realizados a diferentes velocidades de calentamiento. La principal ventaja de estos métodos es que, estableciendo una relación entre las velocidades de calentamiento usadas y las temperaturas a un valor de conversión constante, nos permiten conocer la energía de activación aunque se desconozca el modelo de reacción. Esto solo será válido para sistemas en los que la energía de activación sea independiente de la temperatura, pero que pueda variar con el grado de avance de la reacción. Con estos métodos se obtienen buenos resultados tanto para cinéticas de orden n como para cinéticas autocatalíticas.^{17,18}

En estos métodos, la temperatura varía con respecto al tiempo a una velocidad constante, β , que vendrá definida por,

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad 4.10$$

Combinando esta ecuación con las ecuaciones 4.6 y 4.7, se llega a la expresión,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \left(\exp^{\frac{-E}{RT}} \right) \cdot f(\alpha) \quad 4.11$$

Los parámetros de Arrhenius (A , E) junto con el modelo de reacción ($f(\alpha)$), constituyen lo que se conoce como triplete cinético.

Los métodos de análisis dinámico pueden ser diferenciales o integrales, según el tratamiento matemático que se le de a la ecuación 4.11.

4.4.2.1. MÉTODO DIFERENCIAL DE KISSINGER.

Kissinger desarrolló el método para cinéticas de orden n , aunque es válido también para los otros dos tipos.¹⁹ Se trata de un método diferencial y la ecuación de partida será, por lo tanto, la ecuación 4.8.

Derivando esta expresión respecto del tiempo, se obtiene

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = A \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} \exp\left[\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n\right] - A \exp\left[\left(-\frac{E}{RT}\right)n(1-\alpha)^{n-1}\right] \frac{d\alpha}{dt} \quad 4.12$$

Considerando la expresión 4.10,

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left(\frac{E\beta}{RT^2} - \frac{n}{(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dt} \right) \frac{d\alpha}{dt} \quad 4.13$$

En el pico de la exoterma obtenida experimentalmente la velocidad de reacción es máxima, y por tanto la segunda derivada será cero

$$\frac{E\beta}{RT_p^2} = \frac{n}{(1-\alpha_p)} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\max} \quad 4.14$$

donde T_p , α_p y $(d\alpha \cdot dt^{-1})_{\max}$ son datos obtenidos experimentalmente. Considerando la ecuación 4.8, la expresión anterior queda del siguiente modo

$$\frac{\beta}{T_p^2} = \frac{AR}{E} n(1-\alpha_p)^{n-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad 4.15$$

Estudios empíricos han demostrado que el grado de conversión es constante en el pico de la exoterma e independiente de la temperatura.

Aplicando logaritmos neperianos a la ecuación 4.15 se obtiene

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} + \ln[n(1-\alpha_p)^{n-1}] \quad 4.16$$

Kissinger hizo la aproximación de $n(1-\alpha_p)^{n-1} \approx 1$, lo cual es cierto si $n = 1$, es decir, en cinéticas de orden 1. Prime²⁰ demostró que este factor tiene un valor entre un 2 y un 4 % mayor que la unidad, en cinéticas de orden n para sistemas epoxi. Por tanto la expresión 4.16 queda

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad 4.17$$

Se obtienen los valores del triplete cinético a partir de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen de la recta obtenida al representar $\ln(\beta \cdot T_p^{-2})$ frente a la inversa de T_p .

4.4.2.2. MÉTODO INTEGRAL DE FLYNN-WALL-OZAWA.

Integrando la ecuación 4.11 se obtiene,²¹⁻²³

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad 4.18$$

El tratamiento matemático se simplifica haciendo el siguiente cambio de variable en la ecuación 4.18

$$x = \frac{E}{RT} \text{ y diferenciando, } dx = -\frac{E}{R} \frac{1}{T^2} dT.$$

$$\text{Despejando, } dT = -\frac{dx}{\frac{E}{RT^2}} = -\frac{E}{R} \frac{dx}{x^2} \quad 4.19$$

$$\text{Se fijan los límites para } T = 0 \Rightarrow x = \infty \text{ y para } T = T \Rightarrow x = \frac{E}{RT} \quad 4.20$$

Sustituyendo en la función integral,

$$g(\alpha) = \int_0^T \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} \frac{E}{R} \int_x^\infty \exp(-x) \frac{dx}{x^2} \quad 4.21$$

Llegados a este punto, se define $p(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx$, como una función polinomial. Para resolver esta integral el procedimiento habitual es usar una aproximación, en este caso se ha utilizado la aproximación de Doyle,²⁴ que tiene la siguiente forma: $\log p(x) \approx -2.315 - 0.457x$ y es válida si $x = E/RT > 20$.

Tomando logaritmos en la ecuación 4.21

$$\log[g(\alpha)] = \log\left(\frac{AE}{\beta R}\right) + \log p(x) \quad 4.22$$

Para la función polinomial definida, a una conversión constante se llega a la ecuación,

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 - \frac{0.457E}{RT} \quad 4.23$$

La hipótesis que se baraja en este método es la de que $g(\alpha)$ es constante en el pico de la exoterma. Al igual que en el método de Kissinger, se pueden obtener los valores del triplete cinético a partir de la ecuación de la recta formada al representar $\log(\beta)$ frente al inverso de la temperatura en el pico de la exoterma.

4.4.2.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Excepto si se utilizan masas muy elevadas, las poliaminas aromáticas no exhiben exotermas apreciables a temperatura ambiente debido a que los productos iniciales de la poliadición son sólidos. Sin embargo, por encima del punto de fusión de los productos iniciales de la reacción, se aprecian reacciones exotérmicas entre el epóxido y la poliamina aromática.⁴

Para llevar a cabo el estudio cinético en régimen no-isotérmico se realizaron ensayos de calentamiento en DSC en un rango de 30 a 300 °C, a velocidades de calentamiento desde 5 hasta 20 °C·min⁻¹, en intervalos de 5°C. Se tomaron los valores de temperatura en el pico de la exoterma a cada velocidad de calentamiento, para determinar la energía de activación del sistema mediante el análisis cinético descrito en los apartados anteriores.

Las muestras, de entre 2 y 5 mg, fueron encapsuladas e introducidas en el DSC, previamente estabilizado a una temperatura de 30 °C. Después de un periodo de recuperación del equilibrio de 5 min, se inició la adquisición de los datos. Dado que el tiempo que las muestras permanecieron en el DSC antes de iniciarse el ensayo fue corto, y la temperatura a la que se encontraban era lo suficientemente baja, se puede considerar que la probabilidad de que el curado diera comienzo antes del inicio del ensayo es muy baja y por tanto, el error experimental debido al calor no detectado por el calorímetro se considera despreciable.

Como gas de purga se utilizó nitrógeno a un flujo de 20 mL·min⁻¹. Como referencia, se utilizó una cápsula de aluminio vacía igual a las usadas para contener las muestras. El equipo fue calibrado con indio certificado, con valores de temperatura de fusión es de 156.60 ± 0.01 °C y de calor de fusión de 28.45 ± 0.01 kJ·g⁻¹.

Para comprobar que el curado era completo, se enfriaron las muestras ensayadas de forma brusca a 30 °C y se realizó un segundo barrido dinámico. En ningún caso se obtuvo calor residual. En este segundo barrido se observó un salto en la señal que fue atribuido a la T_g del sistema. Debido a la ausencia de calor residual en este segundo ensayo, se considera el valor de T_g obtenido como la temperatura de transición vítrea del sistema completamente curado que habíamos definido en el apartado 4.2.3) como T_{g^∞} .

Se llevó a cabo el análisis cinético dinámico, tanto por el método diferencial de Kissinger como por el integral de Flynn-Wall-Ozawa, de los siguientes sistemas:

- DGEBA curado con BSA, sin modificar.
- DGEBA curado con BSA modificado con diferentes porcentajes en peso de octaepoxi-silsesquioxano (OECh).

- DGEBA curado con BSA modificado con diferentes porcentajes en peso de monoepoxi-silsesquioxano (EChCh).

En todas las muestras analizadas existe una relación 1:1 entre el número de grupos epoxi y el número de hidrógenos amínicos presentes en la mezcla. Todas las muestras fueron preparadas y mantenidas en el congelador hasta el momento de realizar el ensayo con el fin de evitar que la reacción de curado comenzase antes del análisis. Ninguna de las muestras fue almacenada más de 12 horas.

• **SISTEMA DGEBA/BSA.**

La muestra fue preparada como se describe en el capítulo 2, apartado 2.5. Se procedió a la preparación de las cápsulas necesarias para llevar a cabo los ensayos a las diferentes velocidades de calentamiento y se mantuvieron en el congelador mientras no fueron analizadas. Todos los análisis se realizaron el mismo día con el fin de no almacenar la muestra un tiempo superior a 12 horas y así evitar el inicio de la reacción previo al estudio.

En la figura 4.10 pueden verse los termogramas obtenidos para la muestra DGEBA/BSA a diferentes velocidades de calentamiento. En ella se representa el flujo de calor, normalizado con la masa de la muestra, frente a la temperatura.

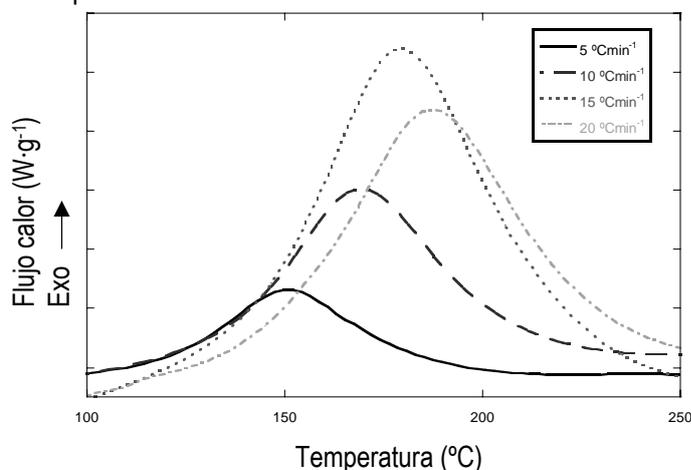


Figura 4.10. Dinámicos obtenidos para las cuatro velocidades de calentamiento analizadas.

Se observa que, cuanto mayor es la velocidad de calentamiento utilizada, mayor es la temperatura en el pico de la exoterma, T_p .

Se realizaron segundos barridos a cada una de las velocidades de calentamiento para comprobar que no existe ningún calor residual. Se consideró ese segundo barrido como la línea de base del ensayo.

Para obtener los valores de calor de reacción, ΔH . Se superpuso este segundo barrido al primero y se integró el área debajo de la curva tomando como límites los puntos en que la exoterma se desvía de la

línea de base, al inicio de la reacción, T_{inicio} , y el punto en que la exoterma vuelve a coincidir con la línea base, T_{final} , como final de la reacción, figura 4.11.

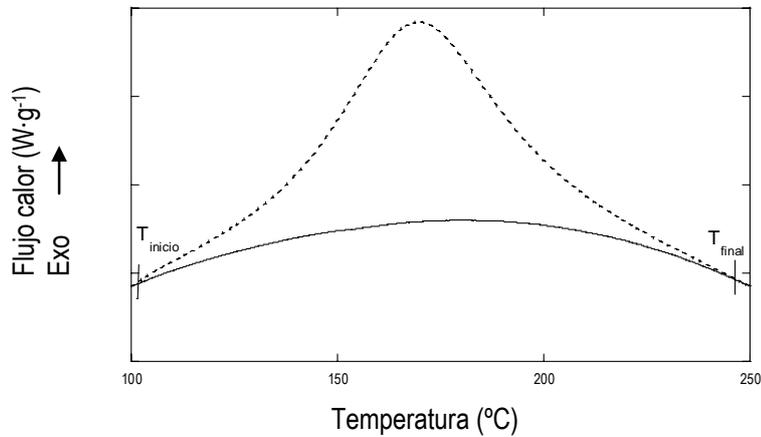


Figura 4.11. Ejemplo de cálculo de la entalpía de reacción.

El calor teórico de reacción³ de un sistema epoxi con una diamina aromática como agente entrecruzante es de 107 ± 4 kJ·(moles equivalente epoxi, ee)⁻¹. Los valores obtenidos experimentalmente se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Valores de temperatura en el pico de la exoterma, T_p , entalpía de la reacción, ΔH , y temperatura de transición vítrea del sistema curado, $T_{g\infty}$, para cada velocidad de calentamiento.

β (°C·min ⁻¹)	T_p (°C)	ΔH (J·g ⁻¹)	ΔH (kJ·ee ⁻¹)
5	151.4	359.9	98.7
10	170.7	376.2	103.1
15	180.1	355.1	97.3
20	188.2	362.6	99.4

Se consideró el calor global de la reacción de curado como el valor obtenido al hacer la media aritmética de los calores correspondientes a cada velocidad de calentamiento. El resultado fue de 367.2 J·g⁻¹ (desviación típica de 10.3).

Los valores de temperatura en el pico de la exoterma que figuran en la tabla 4.2, tomados en las curvas de calentamiento, fueron los utilizados para calcular la energía de activación del proceso de curado mediante los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa previamente descritos.

Los datos obtenidos experimentalmente se ajustaron a la ecuación 4.17 para el método de Kissinger, y a la ecuación 4.23 para el método de Flynn-Wall-Ozawa obteniendo los siguientes resultados:

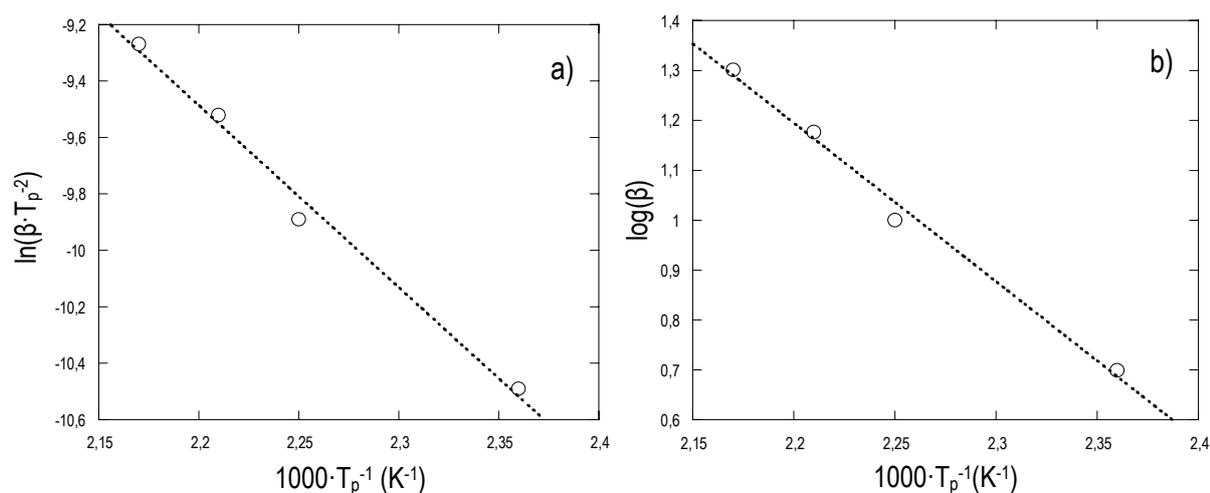


Figura 4.12. Ajustes obtenidos para los métodos de a) Kissinger y b) Flynn-Wall-Ozawa.

Los valores de energía de activación fueron de $54.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, según el método de Kissinger, y de $59.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, según el método de Flynn-Wall-Ozawa. Son valores acordes con los obtenidos en otros estudios realizados a sistemas epoxídicos similares.²⁵⁻²⁷

• **SISTEMA DGEBA/BSA MODIFICADO CON DIFERENTES PORCENTAJES EN PESO DE OECh.**

Las muestras fueron preparadas según el procedimiento descrito en el capítulo 2, apartado 2.5.

Los porcentajes en peso de OECh utilizados fueron de 2.5 %, 5 %, 7.5 % y 10 %. Porcentajes superiores no mostraron exoterma de reacción y por tanto el seguimiento cinético no fue posible.

A continuación se presentan los termogramas obtenidos para cada porcentaje de OECh a las cuatro velocidades de calentamiento seleccionadas, figura 4.13.

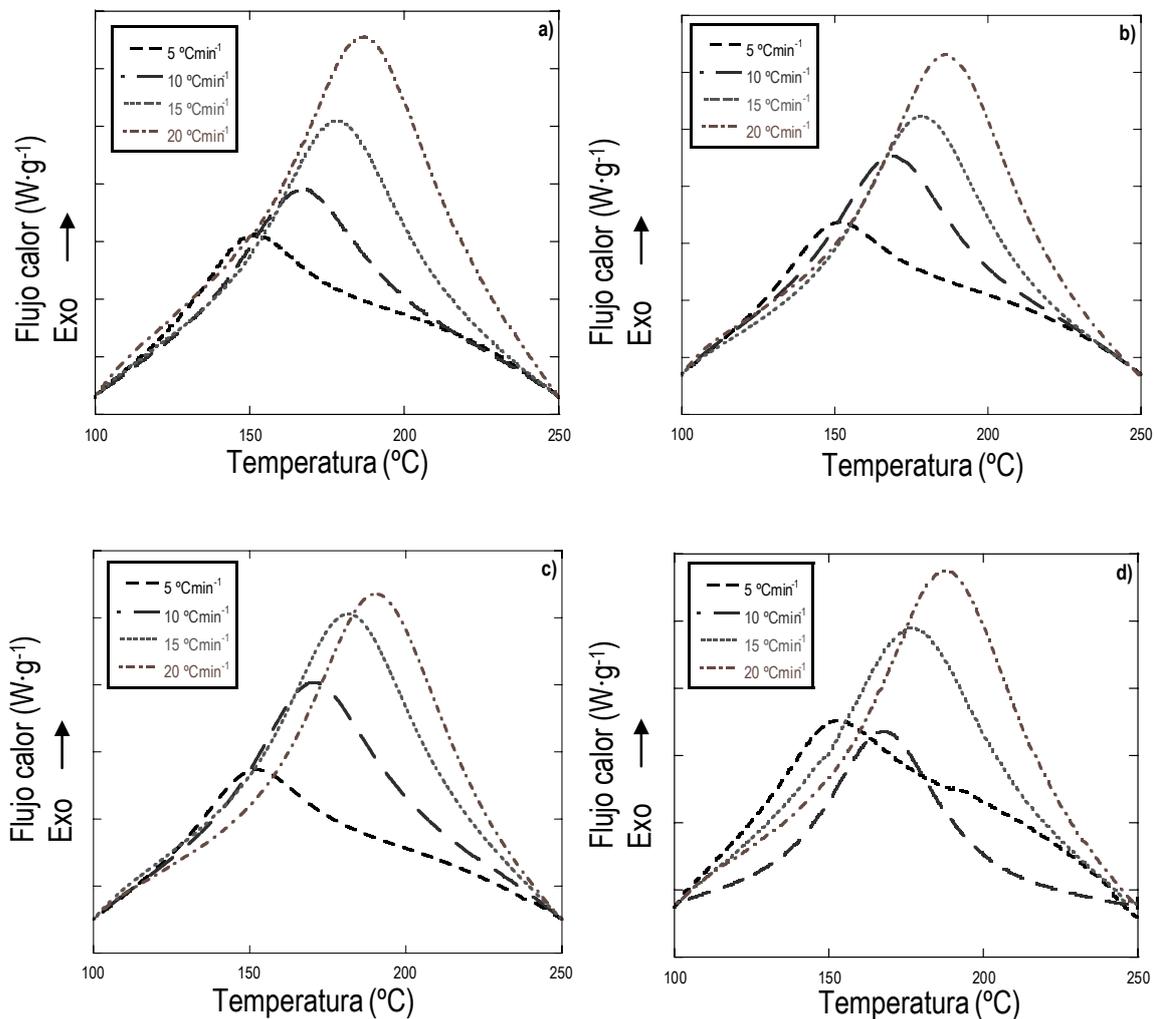


Figura 4.13. Ensayos dinámicos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento para muestras con a) 2.5 % b) 5 %, c) 7.5 % y d) 10 % de OECh.

Al igual que sucedía en el sistema neto, al aumentar la velocidad de calentamiento el pico de la exoterma se desplaza a valores de temperaturas mayores. Sin embargo, al aumentar la cantidad de modificador presente en la mezcla, los picos de la exoterma no sufren un desplazamiento que pueda ser considerado significativo, como puede verse en la figura 4.14.

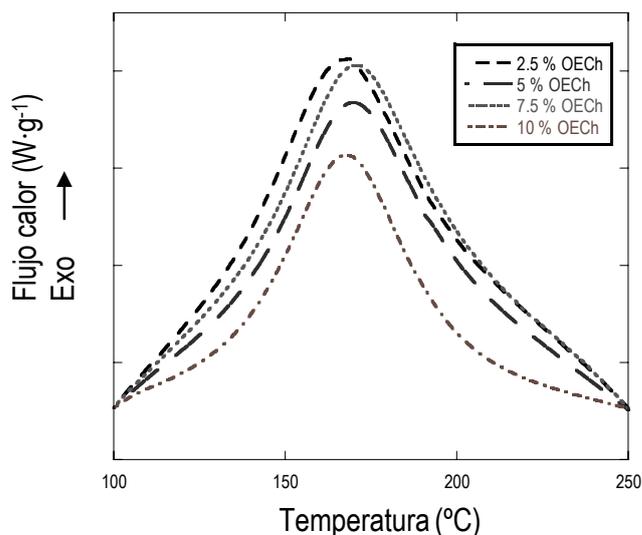


Figura 4.14. Ensayos dinámicos a velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ obtenidos para los diferentes porcentajes de OECh en la muestra.

En la tabla 4.3 se presentan los datos obtenidos de temperatura del pico y entalpía de reacción para las muestras modificadas.

Tabla 4.3. Temperatura máxima y entalpía de reacción en función de la velocidad de calentamiento y el contenido de OECh.

T_p ($^{\circ}\text{C}$)				
% OECh	β ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)			
	5	10	15	20
0	151.4	170.7	180.1	188.2
2.5	150.3	168.3	178.9	188.2
5	150.2	170.5	178.7	186.6
7.5	150.6	170.7	182.2	191.8
10	151.8	167.7	177.5	188.2
ΔH ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)				
% OECh	β ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)			
	5	10	15	20
0	359.9	376.2	355.1	362.6
2.5	338.8	363.1	369.9	348.2
5	379.2	395.7	363.4	383.8
7.5	392.7	351.3	325.3	345.5
10	377.4	357.9	368.7	388.9

No se observa una tendencia clara en cuanto a los valores de la temperatura máxima o de la entalpía de la reacción con respecto al contenido de OECh en la muestra. Además, los valores obtenidos son similares a los que presenta la muestra neta, lo cual indica que el POSS® no afecta al proceso de curado del sistema.

En cuanto a la velocidad de calentamiento, la temperatura del pico es mayor a medida que esta aumenta, pero el calor de reacción apenas se ve modificado, manifestándose un comportamiento similar al de la muestra neta.

Como en el apartado anterior, se consideró el calor total de la reacción de curado para cada sistema como la media aritmética de los calores obtenidos a las diferentes velocidades de calentamiento, tabla 4.4. Los valores de calor de reacción en función de los equivalentes epoxi son acordes con el teórico esperado de $100.7 \text{ kJ}\cdot\text{ee}^{-1}$, ya mencionado.

Tabla 4.4. Valores medios de calor de reacción en función del contenido de POSS® y energías de activación determinadas aplicando el método de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa.

% OECh	$\Delta H \text{ (J}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	$\Delta H \text{ (kJ}\cdot\text{ee}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ Kissinger}$	$E_a \text{ F-W-O}$
2.5	355.0	97.9	52.5	56.8
5	380.5	105.5	54.4	58.6
7.5	353.7	98.8	48.0	52.6
10	373.2	105.0	55.7	59.9

Las temperaturas del pico de la exoterma, tomadas para cada velocidad de calentamiento, fueron utilizados para calcular la energía de activación del proceso de curado mediante los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa del mismo modo que se hizo en el apartado anterior.

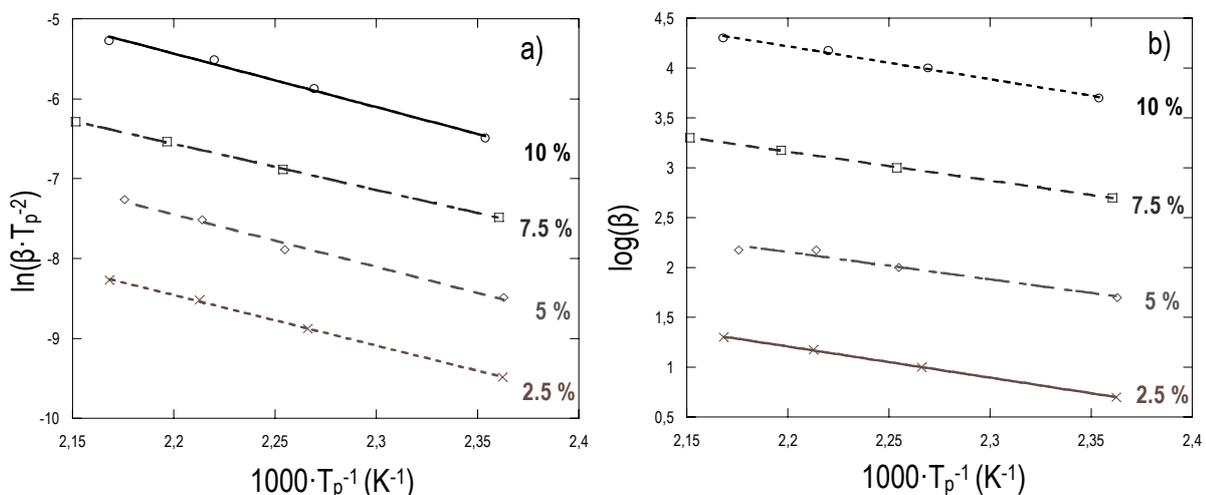


Figura 4.15. Ajustes al modelo de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa para los distintos para las muestras modificadas con distintos porcentajes de OECh en peso.

Los valores de la energía de activación determinados por ambos métodos presentan un ligero aumento con respecto a los obtenidos para el sistema neto, salvo para la muestra con un 7.5% en peso de OECh. La variación no es demasiado grande y por tanto, se puede pensar que los grupos epoxídicos del DGEBA y del OECh reaccionan a través del mismo mecanismo con la BSA, sin afectar al proceso de curado.²⁸

● **SISTEMA DGEBA/BSA MODIFICADO CON DIFERENTES PORCENTAJES EN PESO DE EChCh.**

Se ha realizado un estudio cinético comparativo con un material modificado por un POSS[®] monofuncional, el EChCh, que contiene un grupo epoxídico unido a un ciclohexilo del mismo modo que el OECh. Es de esperar que la reactividad del EChCh con el agente entrecruzante sea similar a la del OECh. La diferencia radica en su funcionalidad, OECh tienen ocho grupos epoxi susceptibles de ser abiertos por la BSA, por tanto, se podrán formar puntos de entrecruzamiento en el seno de la reacción y es de esperar la formación de una red tridimensional. En el caso del EChCh, éste es monofuncional, y por tanto, la estructura a la que se llegará durante la reacción de curado será lineal. El material obtenido debería tener por tanto, características diferentes que el anterior.

Para preparar la muestra de DGEBA/BSA modificada con el POSS[®] monofuncional, EChCh, se procedió de modo similar que con la muestra modificada por OECh. En este caso el POSS[®] monofuncional utilizado no es cristalino, pero se comprobó que la temperatura utilizada, 130 °C, era suficiente para que la mezcla fuera homogénea. Los porcentajes en peso de EChCh utilizados fueron de 2.5 %, 5 %, 7.5 %, 10 %, 20 %, 30 %, y 50 %, sin embargo, sólo se presentan los resultados de 2.5 %, 5 %, 7.5 % para que el estudio sea similar al del material con el octaepoxi-POSS. La muestra sin resina, es decir, EChCh/BSA, no mostró exoterma de reacción y por tanto el seguimiento cinético por DSC no fue posible. A continuación se presentan los termogramas obtenidos para cada porcentaje de EChCh a cuatro velocidades de calentamiento diferentes, figura 4.16.

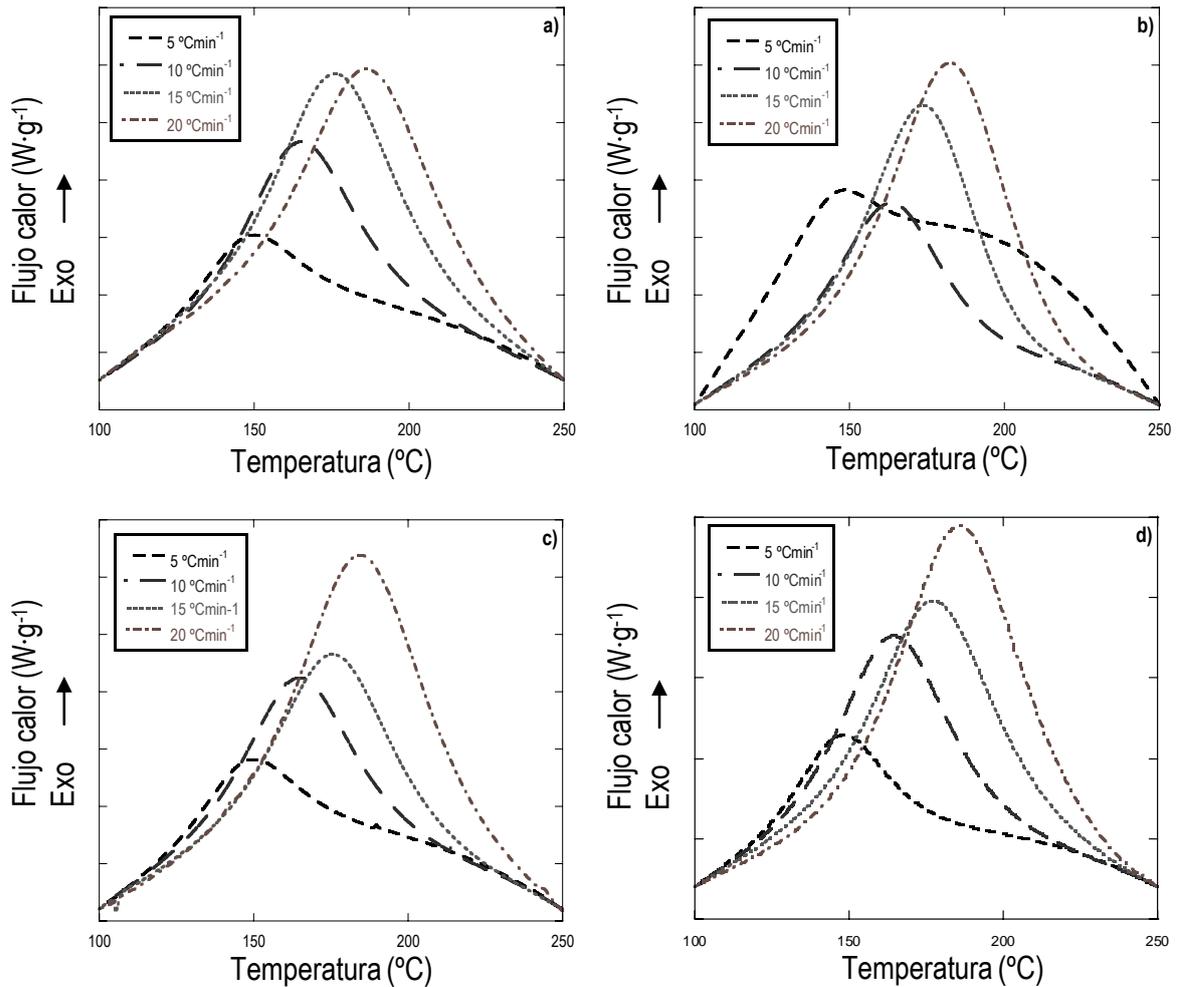


Figura 4.16. Ensayos dinámicos obtenidos a diferentes velocidades en muestras con a) 2.5%, b) 5%, c) 7.5% y d) 10% de EChCh.

Como era de esperar, con la velocidad de calentamiento aumenta el valor de la temperatura del pico de la exoterma. La cantidad de modificador no parece afectar a la posición del pico, figura 4.17.

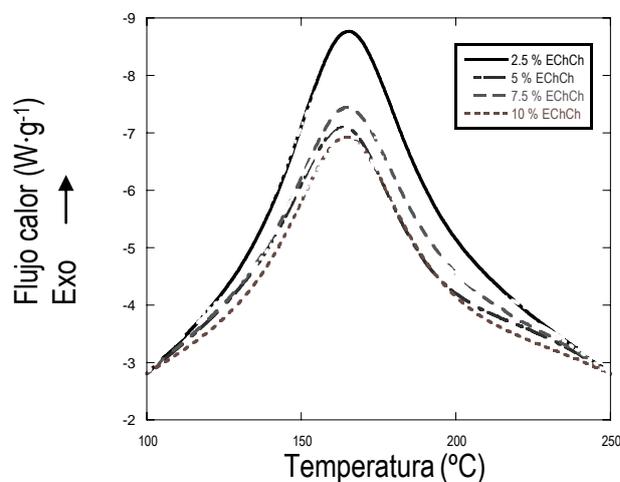


Figura 4.17. Ensayos dinámicos a velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ obtenidos para los diferentes % de EChCh.

En la tabla 4.5 figuran los valores obtenidos del calor de reacción además de las temperaturas máximas.

Tabla 4.5. Temperatura máxima y entalpía de reacción en función de la velocidad de calentamiento y el contenido de EChCh.

T_p (°C)				
% EChCh	β (°C·min ⁻¹)			
	5	10	15	20
0	151.4	170.7	180.1	188.2
5	145.1	162.8	173.8	182.7
7.5	148.6	164.4	175.4	184.4
10	147.3	164.1	176.8	185.7

ΔH (J·g ⁻¹)				
% EChCh	β (°C·min ⁻¹)			
	5	10	15	20
0	359.9	376.2	355.1	362.6
2.5	402.5	504.9	438.8	387.4
5	331.6	361.3	460.8	433.7
7.5	377.9	468.8	364.1	493.9
10	292.2	397.0	352.2	385.3

Como en el apartado anterior, se consideró el calor total de la reacción de curado para cada sistema la media aritmética de los calores obtenidos a las diferentes velocidades de calentamiento, tabla 4.6.

Tabla 4.6. Valores medios de calor de reacción en función del contenido de POSS® y energías de activación determinadas por los métodos de Kissinger y de Flynn-Wall y Ozawa.

% EChCh	ΔH (J·g ⁻¹)	ΔH (kJ·ee ⁻¹)	E_a Kissinger	E_a F-W-O
2.5	433.4	121.4	52.6	56.9
5	396.8	113.5	51.3	55.7
7.5	426.2	124.6	55.1	59.3
10	356.6	106.6	50.4	54.8

Los valores de entalpía de reacción disminuyen a medida que aumenta el contenido de EChCh en la muestra, aunque, para la muestra con contenido de EChCh de un 7.5% en peso, se obtienen valores desplazados de la tendencia general.

Los valores de la temperatura en el punto máximo de la exoterma, tomados para cada velocidad de calentamiento, fueron los utilizados para calcular la energía de activación del proceso de curado mediante los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa.

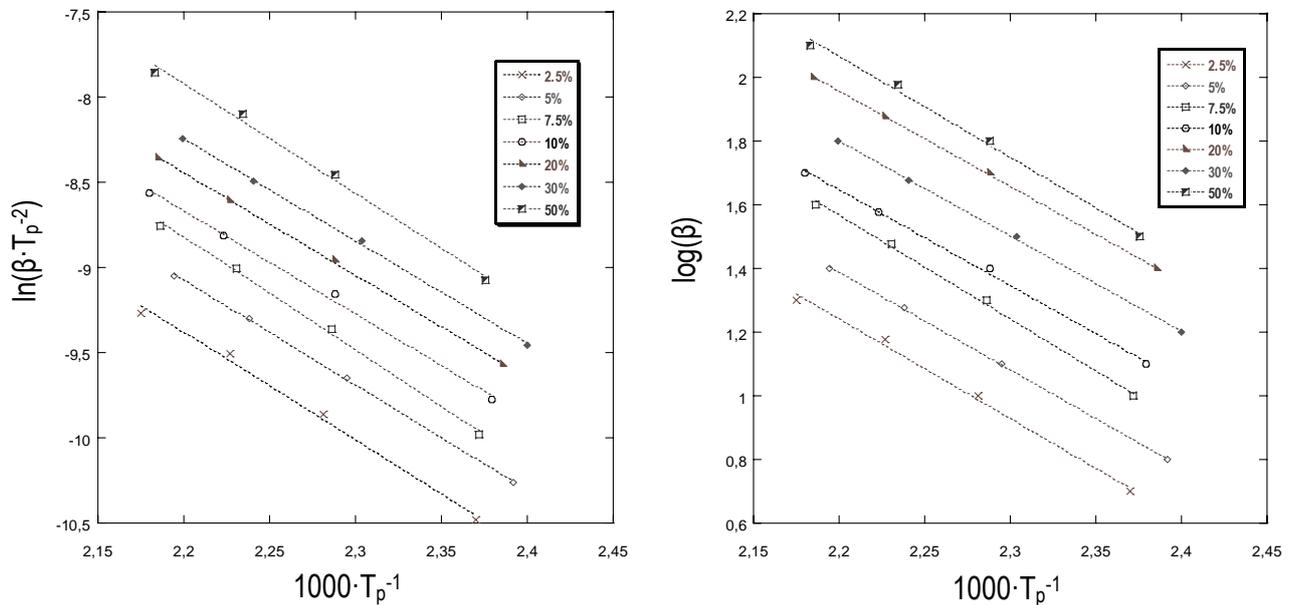


Figura 4.18. Ajustes al modelo de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa para las muestras modificadas con distintos porcentajes de EChCh en peso.

Los valores obtenidos para las energías de activación concuerdan con los de la muestra neta y con otros sistemas modificados con otros POSS[®].²⁹

● **INFLUENCIA DEL MODIFICADOR EN LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.**

Aunque no influye en el mecanismo de curado, la presencia de POSS[®] sí disminuye la $T_{g\infty}$ del sistema con respecto al sistema neto. Las cadenas presentan mayor movilidad en presencia del POSS[®]. Este fenómeno puede explicarse atendiendo a la estructura del modificador. La presencia de las cadenas orgánicas laterales aumenta el volumen libre dentro de la red, y por tanto la movilidad es mayor y la T_g del sistema disminuye. Una T_g baja implica un menor entrecruzamiento, que puede ser atribuido a impedimentos estéricos, que impiden el acercamiento de la molécula de POSS[®] a la diamina aromática.^{11,29} Los valores de T_g fueron tomados como la temperatura que se corresponde con la mitad del incremento en el calor específico durante la transición vítrea.³⁰

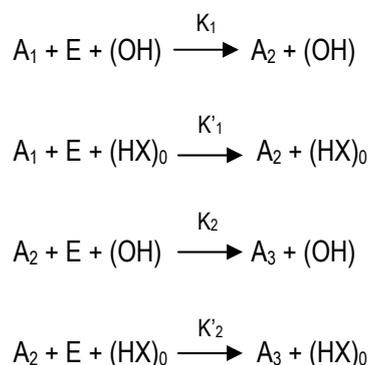
4.4.3. ANÁLISIS CINÉTICO ISOTÉRMICO.

El método seleccionado ha sido aquel en el que la velocidad o extensión de la reacción son monitorizadas de forma continua en el calorímetro. Este método está basado en la capacidad del calorímetro de monitorizar, simultáneamente, la velocidad de reacción (da/dt) y la extensión de ésta (α) durante el curso completo de la reacción.

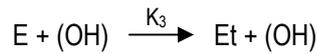
Para determinar la función de velocidad $f(\alpha)$ presente en la ecuación (4.11) durante la reacción de curado de una resina epoxi en régimen isotérmico, pueden realizarse utilizando aproximaciones *mecanísticas* o *fenomenológicas*. Con las primeras se proponen mecanismos de reacción a partir del balance de especies que participan en ella. Los modelos fenomenológicos, sin embargo, no tienen en cuenta reacciones individuales sino sólo los hechos más destacables de la reacción. Las ecuaciones de velocidad que se obtienen son por lo tanto, puramente empíricas.

4.4.3.1. MODELO AUTOCATALÍTICO PROPUESTO POR HORIE ET AL.

Horie et al. (1970),³ desarrollaron un modelo para analizar la cinética del curado en régimen isoterma de un sistema epoxi-amina. El mecanismo de reacción propuesto fue el siguiente,



E, A_1 , A_2 y A_3 representan el epóxido, la amina primaria, la secundaria producida por la adición del epóxido a la amina primaria y la terciaria como producto final, respectivamente. (OH) representan los grupos hidroxilo generados durante la reacción de apertura del anillo epoxi y que actúan de catalizadores internos. $(\text{HX})_0$ son los hidroxilos presentes inicialmente en el medio de reacción en forma de impurezas o catalizadores externos. Según este esquema de reacción, la etapa que controla el consumo del epóxido es la reacción entre las aminas primarias y secundarias con el grupo epoxi que a su vez, es catalizada por los grupos hidroxilo generados durante la reacción o añadidos externamente. Este modelo no considera la posibilidad de reacciones de eterificación y de homopolimerización. El esquema de reacción correspondiente al proceso de eterificación podría representarse según el esquema que figura a continuación,



Donde Et simboliza el éter generado durante la apertura del anillo epoxi por el grupo hidroxilo.

La velocidad de consumo de grupos epoxi, se expresa del siguiente modo,

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \cdot a_1 \cdot e \cdot x + K_1' \cdot a_1 \cdot e \cdot c_0 + K_2 \cdot a_2 \cdot e \cdot x + K_2' \cdot a_2 \cdot e \cdot c_0 \quad 4.24$$

e , a_1 y a_2 son las concentraciones molares del grupo epoxi, la amina primaria y la amina secundaria a un tiempo determinado, t , respectivamente, e_0 y a_0 serán las concentraciones iniciales de los reactivos de partida, el grupo epoxi y la amina primaria, c_0 es la concentración de $(\text{HX})_0$ presentes en el medio de reacción. x es la concentración de epóxido consumido o bien la concentración de grupos (OH) generados durante la adición de la amina al anillo.

Asumiendo que en la reactividad de todos los hidrógenos amínicos, se puede hacer la siguiente

simplificación: $\frac{K_2}{K_1} = \frac{K_2'}{K_1'} = 0.5$, porque la relación de hidrógenos de la amina primaria a la secundaria

es de 2:1. La ecuación 4.24 queda

$$\frac{dx}{dt} \cong (K_1 \cdot x + K_1' \cdot c_0) \cdot \left(a_1 - \frac{a_2}{2} \right) e \quad 4.25$$

y teniendo en cuenta que el número de epoxis presentes en el medio a un tiempo t , es igual a la concentración inicial menos el número de epoxis que ya han sido consumidos a ese tiempo, es decir: $(e = e_0 - x)$, la ecuación 4.25 se transforma en

$$\frac{dx}{dt} \cong (K_1 \cdot x + K_1' \cdot c_0) \cdot (e_0 - x) \cdot \left(a_1 - \frac{a_2}{2} \right) \quad 4.26$$

Atendiendo a la estequiometría de la reacción, el número de grupos epoxi consumidos en un tiempo, t , se puede considerar igual a: $x = a_2 + 2 \cdot a_3 = (a_2 + a_3) + a_3$ y además: $(a_2 + a_3) = (a_0 - a_1)$ y $a_3 = a_0 - a_1 - a_2$, con lo que se llega a la relación

$$\left(a_1 + \frac{a_2}{2} \right) = \left(a_0 - \frac{x}{2} \right) \quad 4.27$$

De este modo, la ecuación 4.26 se transforma en

$$\frac{dx}{dt} \cong (K_1 \cdot x + K_1' \cdot c_0) \cdot (e_0 - x) \cdot \left(a_0 - \frac{x}{2} \right) \quad 4.28$$

Para seguir el avance de la reacción con el tiempo, se define el grado de conversión, α , como $\alpha = \frac{x}{e_0}$.

Así, se puede obtener una expresión matemática para la velocidad de consumo de anillos epoxi

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{e_0} (K_1 \cdot x + K_1' \cdot c_0) \cdot (e_0 - x) \cdot \left(a_0 - \frac{x}{2}\right) = (K_1 \cdot x + K_1' \cdot c_0) \cdot (1 - \alpha) \cdot \left(a_0 - \frac{x}{2}\right) \quad 4.29$$

Multiplicando y dividiendo por $2 \cdot e_0^2$, la ecuación anterior queda como sigue

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{1}{2} \cdot K_1 \cdot \alpha \cdot e_0^2 + \frac{1}{2} \cdot K_1' \cdot c_0 \cdot e_0\right) \cdot (1 - \alpha) \cdot \left(2 \cdot \frac{a_0}{e_0} - \alpha\right) \quad 4.30$$

Llamando

$$k_1 = \frac{1}{2} \cdot K_1 \cdot e_0^2 \quad 4.31$$

$$k_2 = \frac{1}{2} \cdot K_1' \cdot c_0 \cdot e_0 \quad 4.32$$

$$B = 2 \cdot \frac{a_0}{e_0} \quad 4.33$$

La ecuación 4.30 queda

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 \cdot \alpha + k_2) \cdot (1 - \alpha) \cdot (B - \alpha) \quad 4.34$$

El parámetro B indica la relación entre los equivalentes de epoxi y amina. Si se trabaja con estequiometría 1:1, $B=1$, y por tanto

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 \cdot \alpha + k_2) \cdot (1 - \alpha)^2 \quad 4.35$$

La ecuación 4.35 es aplicable cuando las reactividades de las aminas primaria y secundaria son similares y las reacciones de eterificación son poco significativas. Esta ecuación es una expresión mecanística que ha sido muy utilizada por otros autores³¹ además de Horie et al., que observaron que el modelo se ajustaba en la región controlada por la reacción química, pero para conversiones superiores ($\alpha > 70\%$), el sistema ya no está controlado por la cinética química observando desviaciones del modelo.

4.4.3.2. MODELO FENOMENOLÓGICO PROPUESTO POR KAMAL.

Kamal et al.^{31,32} desarrollaron la modificación semiempírica del modelo que se muestra a continuación

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad 4.36$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de la reacción catalizada externamente a través de un mecanismo de orden n , k_2 es la constante de velocidad de la reacción autocatalizada, m y n son parámetros ajustables que representan los órdenes cinéticos de reacción.

El modelo anterior fue aplicado con éxito a numerosas reacciones de polimerización autocatalíticas^{33,34} donde uno de los productos del proceso de curado actúa como catalizador de la reacción como es el caso del curado de epoxis con aminas. En este caso la influencia de los productos de la reacción sobre la velocidad de la misma viene dada por el término $(k_2 \cdot \alpha^m)$.

El modelo de Horie et al. va implícito en esta expresión cuando m vale 1 y n vale 2. En este caso, la ecuación de Kamal representa las dos maneras de enfocar el problema (enfoque mecanístico y fenomenológico). La ecuación cinética propuesta refleja lo observado experimentalmente, puesto que, el máximo de velocidad de la reacción autocatalítica en una isoterma, y por tanto el pico de la exoterma, se desplaza a un tiempo distinto de cero y la velocidad de reacción a tiempo cero es finita.

4.4.3.3. EFECTO DE LA DIFUSIÓN DE LAS ESPECIES EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Hay dos fases diferentes en el curado isotérmico de un termoestable. En el estado inicial la reacción es controlada químicamente y continúa bajo el control químico hasta que algún proceso difusional comienza a ralentizar su velocidad. En realidad, cuando la reacción de curado alcanza una conversión elevada, la movilidad de los grupos reactivos se ve restringida, así, la única forma de que la reacción avance es por medio de la difusión de las especies reaccionantes en el medio de reacción. El mismo fenómeno puede ocurrir durante el curado no-isotérmico, donde el "onset" del control por difusión es dependiente de la velocidad de calentamiento utilizada. En muchos materiales termoestables³¹, y en particular en las resinas epoxi, el control por difusión comienza una vez el sistema ha vitrificado. En este momento, los datos experimentales dejan de ajustarse al modelo de Sourour y Kamal cuando se alcanzan conversiones mayores del 55-75%, en función de la temperatura de curado. Esto es debido a que el modelo está desarrollado bajo la hipótesis de que la reacción de curado está gobernada por la cinética química en todo el rango de conversión.

Llegados a este punto, se hace necesario introducir un factor de conversión con el que se contemple este fenómeno de difusión a valores altos de conversión. Chern y Poehlein^{3,35} propusieron un modelo semiempírico, basado en consideraciones de volúmenes libres. El volumen libre es el espacio en una

muestra sólida o líquida que no está ocupado por moléculas de polímero, es decir, el “espacio vacío” entre moléculas. En el estado líquido se supone que el volumen libre es grande y por tanto los movimientos moleculares pueden tener lugar fácilmente puesto que las moléculas tienen espacio suficiente para moverse y cambiar sus conformaciones libremente. En las etapas iniciales del curado, antes de que tengan lugar la vitrificación o la gelificación, la reacción transcurre en estado líquido y por tanto, las moléculas tendrán libertad de movimiento y la reacción estará gobernada por la reactividad de los grupos funcionales presentes en el medio (cinética química). A medida que la reacción de polimerización avanza, las cadenas poliméricas que pasen a formar parte de la red verán sus movimientos restringidos, quedando cada vez un volumen libre menor en el material hasta que se alcanza un cierto valor crítico de conversión, α_c , en el cual pasa a ser la difusión de las especies la que gobierna la reacción.

La ecuación 4.37 relaciona los cambios que se producen en las constantes de velocidad debidos al aumento del grado de conversión con los cambios en el volumen libre del material,

$$\frac{k_d}{k_c} = \exp\left[-V^* \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fc}}\right)\right] \quad 4.37$$

Donde k_d es la constante de velocidad real, que se observa a un valor dado de conversión, k_c es la constante de velocidad que se observaría si la reacción estuviera únicamente controlada por la cinética química. V_f es el volumen libre fraccional del sistema reactivo para ese valor de la conversión, V_{fc} es el volumen libre fraccional cuando $\alpha = \alpha_c$, y V^* es un parámetro ajustable. Este último puede considerarse como índice del grado en que la reacción está controlada por la difusión.

Chern et al.^{3,35} proponen la siguiente relación lineal entre el volumen libre y la conversión,

$$\frac{V^*}{V_f} = A_0 + A_1\alpha \quad 4.38$$

Donde A_0 y A_1 son constantes experimentales, que dependen del material y de la temperatura de polimerización.

Sustituyendo en la ecuación 4.37,

$$\frac{k_d}{k_c} = \exp[-C(\alpha - \alpha_c)] \quad 4.39$$

donde α_c es el valor crítico de la conversión y C es una constante. Esta ecuación supone que hay un paso abrupto entre el control cinético de la reacción y el control por difusión cuando $\alpha = \alpha_c$. En realidad, la transición del régimen cinético al régimen controlado por difusión es más gradual y hay una región donde ambos coexisten. Por ello, se introduce el concepto de velocidad efectiva, que se expresa en

términos de la constante de velocidad controlada por la cinética química, k_c , y de la constante de la reacción controlada por la difusión, k_d ,

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_c} \quad 4.40$$

Con esta expresión se considera la siguiente hipótesis: “el tiempo necesario para que desaparezca uno de los reactivos es igual al tiempo necesario para que se produzca la difusión más el tiempo para que tenga lugar la reacción química.”

Combinando las ecuaciones 4.39 y 4.40 se define el factor de difusión, $F(\alpha)$,

$$F(\alpha) = \frac{k_e}{k_c} = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad 4.41$$

Para valores de α significativamente menores que α_c , $F(\alpha)$ es aproximadamente 1 y el efecto de la difusión es despreciable. A medida que α se acerca a α_c , $F(\alpha)$ empieza a decrecer, alcanzando un valor de 0.5 cuando $\alpha = \alpha_c$. A partir de este valor, $F(\alpha)$ tiende a cero y por tanto, la reacción llega a hacerse muy lenta y acaba por detenerse. En este punto la reacción está controlada completamente por la difusión de las especies reactivas. Hay que tener en cuenta que α_c no es una cantidad observable experimentalmente y que la transición de régimen químico a control por difusión es gradual.

El parámetro C mide cuán importante es el papel de la difusión en el control de la reacción de polimerización del sistema, puesto que a medida que aumenta su valor, la velocidad efectiva tiende a cero más rápidamente con el grado de conversión, es decir, más importante es el papel de la difusión en el control de la reacción.

Según esto, la velocidad efectiva de reacción para cualquier valor de conversión, vendrá dada por el producto de la velocidad de reacción controlada cinéticamente (ecuación 4.36) y el factor de difusión (ecuación 4.41), quedando de la siguiente forma,

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{efectiva} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{cinética} \cdot F(\alpha) \quad 4.42$$

4.4.3.4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Las muestras utilizadas para llevar a cabo el análisis isotérmico fueron preparadas del mismo modo que para los ensayos dinámicos.

Se realizaron ensayos isotérmicos a diferentes temperaturas de curado seleccionadas en función de los resultados obtenidos en los ensayos dinámicos. En todos los casos, la temperatura de curado es inferior a la $T_{g\infty}$ que presenta cada una de las muestras. Se mantuvo esta temperatura el tiempo suficiente para obtener una señal estacionaria en el termograma.

Las muestras encapsuladas se introdujeron en el DSC previamente estabilizado a 30 °C. Después de un periodo de recuperación del equilibrio de 5 min, se inició la adquisición de los datos. Se programó el ensayo en dos etapas. La primera, para que el horno alcanzara la temperatura de curado seleccionada en un tiempo lo más corto posible pero controlado (30 s), y la segunda etapa en la que se dejó la muestra a la temperatura de ensayo el tiempo necesario para obtener una señal estacionaria.

A temperaturas de curado por debajo de la $T_{g\infty}$ la resina no cura completamente en régimen isotérmico debido al efecto de la vitrificación y por ello, se ha de tomar como calor global el determinado mediante ensayos dinámicos. A partir de los termogramas obtenidos durante el curado isotérmico y el valor de calor global antes mencionado es posible calcular la velocidad de reacción, da/dt , a partir de los valores de la ordenada del termograma. Integrando da/dt , respecto al tiempo, se obtiene el grado de conversión, α .

Existen dos problemas importantes en el análisis cinético llevado a cabo a partir de ensayos isotérmicos:

- *Determinación de la línea de base.*

En la primera etapa de calentamiento de la muestra hasta alcanzar la temperatura de curado, la señal de potencia sube de forma brusca para luego bajar y alcanzar un valor constante. Este rebote inicial impide ver el comienzo de la reacción de curado, perdiéndose así el comienzo de la exoterma. Para evitar esto, se determina la línea de base de la isoterma. Para ello, se deja estabilizar la señal el tiempo suficiente para superar la reacción de curado y que la señal de potencia sea estable. Se toma como referencia la zona final del ensayo en que la potencia tiene un valor fijo y se extrapola a tiempo cero. La integración de la señal para obtener los valores de conversión en función del tiempo se harán utilizando esta línea de base.

- *Determinación del origen de tiempos.*

El ensayo isoterma se programa con un periodo inicial de calentamiento hasta alcanzar la temperatura de curado de 30 s, durante este tiempo la muestra no está a la temperatura de curado elegida y por tanto los puntos iniciales correspondientes a este calentamiento previo han de ser eliminados,

determinando un nuevo origen de tiempo. Para calcular el nuevo origen se utiliza la línea de base ya mencionada. El nuevo origen de tiempo será el punto en que se cortan la isoterma experimental y la línea de base trazada al comienzo de la reacción de curado.

Una vez definida la línea de base y eliminados los puntos correspondientes al calentamiento inicial de la muestra obtenemos la curva de la reacción de curado. La velocidad de la reacción es directamente proporcional a la ordenada de la curva de curado normalizada por la masa e inversamente proporcional al calor total de la reacción obtenido previamente en los ensayos dinámicos. Integrando la curva entre $t=0$ y un instante t cualquiera, se obtiene el grado de conversión en función del tiempo, $\alpha(t)$. Una vez calculados los valores de $\alpha(t)$ para cada isoterma, podemos representar las curvas de velocidad de reacción, $d\alpha/dt$, en función de la conversión, α , y ajustar éstas al modelo de Horie-Kamal.

La extrapolación de la función de la velocidad en todo el rango de conversión se representa para cada temperatura de curado utilizando los valores de k_1 , k_2 , m y n obtenidos en cada ajuste a la expresión de Horie-Kamal, ecuación 4.36. Se aprecia de este modo el efecto del control por difusión sobre la velocidad de consumo de epoxi. Si el curado estuviese controlado en todo el rango por la cinética química, la velocidad de consumo de epoxi seguiría la curva extrapolada y se alcanzaría la conversión total puesto que $d\alpha/dt$ extrapolada se hace cero para valores de α inferiores a 1. El efecto del control por difusión sobre la velocidad de reacción se engloba en un "factor de difusión, $f(\alpha)$ " cuya dependencia de la conversión viene dada por la expresión 4.41. $f(\alpha)$ se calcula dividiendo los valores de $d\alpha/dt$ experimentales entre los valores de $d\alpha/dt$ obtenidos a partir de la ecuación de Kamal. Una vez calculados los valores de $f(\alpha)$ para cada isoterma, se pueden representar las curvas del factor de difusión, $f(\alpha)$ en función de la conversión, α . Ajustando estas curvas a la ecuación 4.41 obtenemos los valores de C y α_c para cada temperatura de curado. Una vez conocidos estos valores, se construye la curva $(d\alpha/dt)_{efectiva}$ frente a la conversión según la expresión 4.42. Se comprueba así si la reacción de curado se ajusta al modelo teórico se propone.

● **SISTEMA DGEBA/BSA.**

Se realizaron ensayos a temperaturas de curado entre 90 y 140 °C en incrementos de 10 °C, figura 4.19.

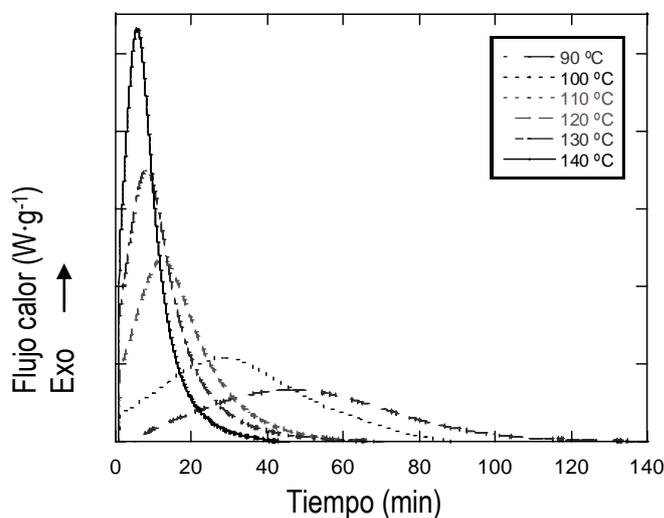


Figura 4.19. Ensayos obtenidos para el sistema neto.

Se calcularon los valores del área bajo las distintas curvas para cada temperatura de curado seleccionada. Éstas se corresponden con las entalpías de la reacción de polimerización, ΔH_r . Se tomaron también los valores del tiempo en el máximo de la curva, t_p . Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.8.

Se observa que, a medida que la temperatura de curado, T_c , aumenta, la entalpía se hace mayor y el tiempo en el que la reacción es máxima disminuye.

Tabla 4.8. Valores de la entalpía de reacción y tiempo en que la reacción es máxima obtenidos en los ensayos isotérmicos.

T_c (°C)	ΔH_r (J/g)	t_p (min)
90	195.2	45.8
100	206.2	29.2
110	291.3	19.0
120	291.8	12.2
130	336.6	7.9
140	344.5	5.8

La ordenada de la curva obtenida es proporcional a la velocidad de reacción cuando dividimos da/dt por el calor total de la reacción, Q_0 , y normalizamos con respecto a la masa. Una vez hecho esto, se obtienen las gráficas de da/dt frente al tiempo que se pueden ver en la figura 4.20.

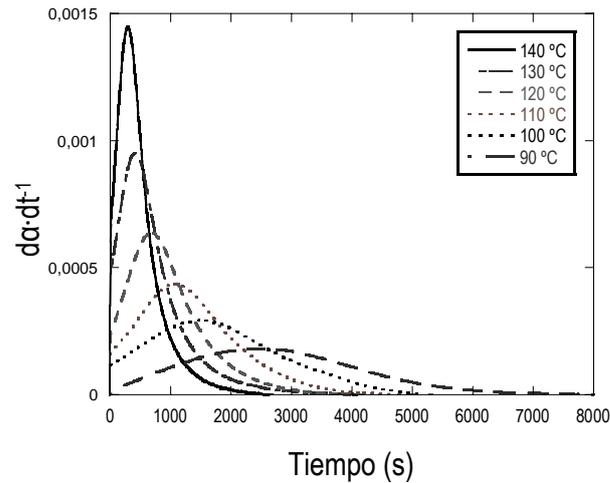


Figura 4.20. Velocidad de reacción en función del tiempo obtenida a partir de los ensayos isotérmicos realizados al sistema neto a las temperaturas de curado seleccionadas.

La velocidad de reacción parte de un valor inicial distinto de cero y crece rápidamente hasta alcanzar un máximo. Este comportamiento es característico de una reacción autocatalizada. En este caso, son los grupos hidroxilo generados durante el proceso los que actúan como catalizadores. Tras el punto máximo, la velocidad cae lentamente a cero. La reacción se detiene sin haber alcanzado el valor máximo de conversión ($\alpha=1$). Este comportamiento es propio de las reacciones que se rigen por una cinética autocatalítica, como se veía en el apartado 4.3.1. La forma de la curva es diferente en función de la temperatura de curado utilizada. Cuanto mayor sea la temperatura de curado mayor es el máximo alcanzado para α y más brusca es la caída posterior.

Integrando el valor de la ordenada en función del tiempo se obtiene el valor de α para cada instante de reacción, figura 4.21.

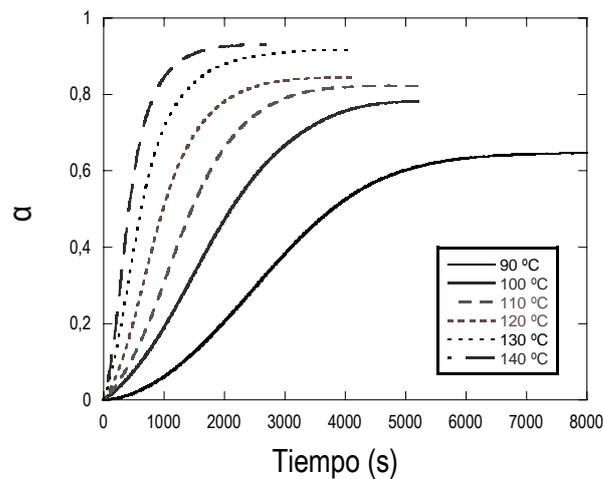


Figura 4.21. Velocidad de reacción en función del tiempo obtenida a partir de los ensayos isotérmicos realizados al sistema neto a las temperaturas de curado seleccionadas.

α crece rápidamente desde valor cero hasta un valor máximo, α_m , en los primeros minutos de la reacción. Una vez alcanzado el valor máximo, éste se mantiene constante durante el resto del proceso. En la figura se observa que al aumentar la temperatura de curado la α_m que se alcanza es mayor y el tiempo que se tarda en alcanzarla es más pequeño. En ningún caso se alcanza la conversión máxima ($\alpha=1$).

Una vez obtenidos los valores de α para cada instante de la reacción, se representa la velocidad de reacción, $d\alpha/dt$, frente a α para ajustarla a continuación a la ecuación de Kamal, ecuación 4.36, y obtenemos así los parámetros cinéticos k_1 , k_2 , m y n . Los parámetros cinéticos calculados para este sistema son similares a los obtenidos con anterioridad para materiales termoestables basados en la misma resina y diferentes agentes de curado.^{33,34}

Tabla 4.9. Resultados obtenidos aplicando el modelo de Horie-Kamal.

T_c (°C)	$k_1 \times 10^5$ (s ⁻¹)	$k_2 \times 10^4$ (s ⁻¹)	m	n	$m + n$	R^2
90	3.30	0.85	0.82	1.88	2.70	0.9992
100	1.24	1.84	1.14	1.96	3.10	0.9991
110	1.87	3.00	1.35	2.21	3.56	0.9990
120	2.76	5.60	1.27	2.26	3.53	0.9991
130	5.05	6.90	1.22	2.04	3.26	0.9997
140	6.92	8.80	1.16	1.90	3.06	0.9997

Con los valores de k_1 , k_2 , m y n , de la tabla 4.9 se representa la curva extrapolada según el modelo de Kamal de la función de la velocidad en todo el rango de conversión $(d\alpha/dt)_{Kamal}$, figura 4.22.

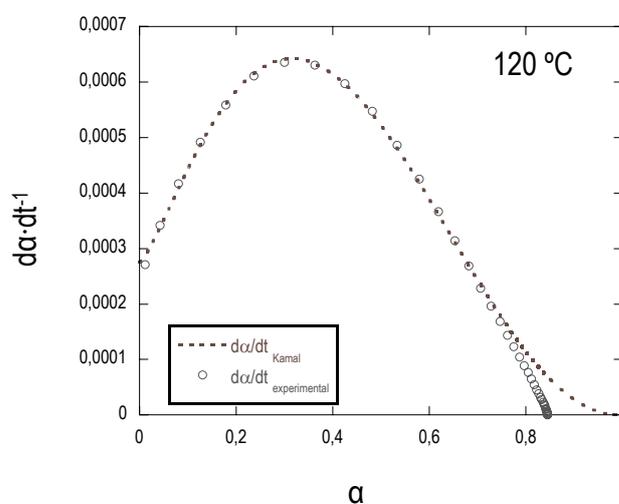


Figura 4.22. $d\alpha/dt_{experimental}$ y $d\alpha/dt_{Kamal}$ para la muestra neta a una T_c de 120 °C.

En la curva extrapolada, $d\alpha/dt$, cae a cero para el valor de $\alpha=1$. Sin embargo, en la curva experimental que hemos ajustado al modelo de Horie-Kamal, donde $d\alpha/dt_{\text{experimental}}$ se hace cero a un valor de conversión inferior a uno, puesto que a partir de este instante aparece el mecanismo de difusión. Para corregir esta desviación, se aplica el modelo de difusión.

Esto permitirá ajustar la curva de $d\alpha/dt_{\text{Kamal}}$ a todo el rango de conversiones, $(d\alpha/dt)_{\text{efectiva}}$, obteniendo así los valores para los parámetros α_c y C , tabla 4.10.

Tabla 4.10. Parámetros obtenidos tras aplicar el factor de difusión a la ecuación de Kamal.

T_c (°C)	C	α_c	R^2
90	21.05	0.60	0.999
100	19.06	0.78	0.995
110	35.62	0.81	0.999
120	30.96	0.83	0.999
130	52.98	0.90	0.985
140	43.91	0.92	0.997

Finalmente, sustituyendo los valores de los parámetros cinéticos obtenidos en la ecuación de $(d\alpha/dt)_{\text{efectiva}}$, ecuación 4.42 se puede conocer la ecuación que rige la cinética de reacción a cada temperatura de curado. La curva resultante se muestra en la figura 4.23.

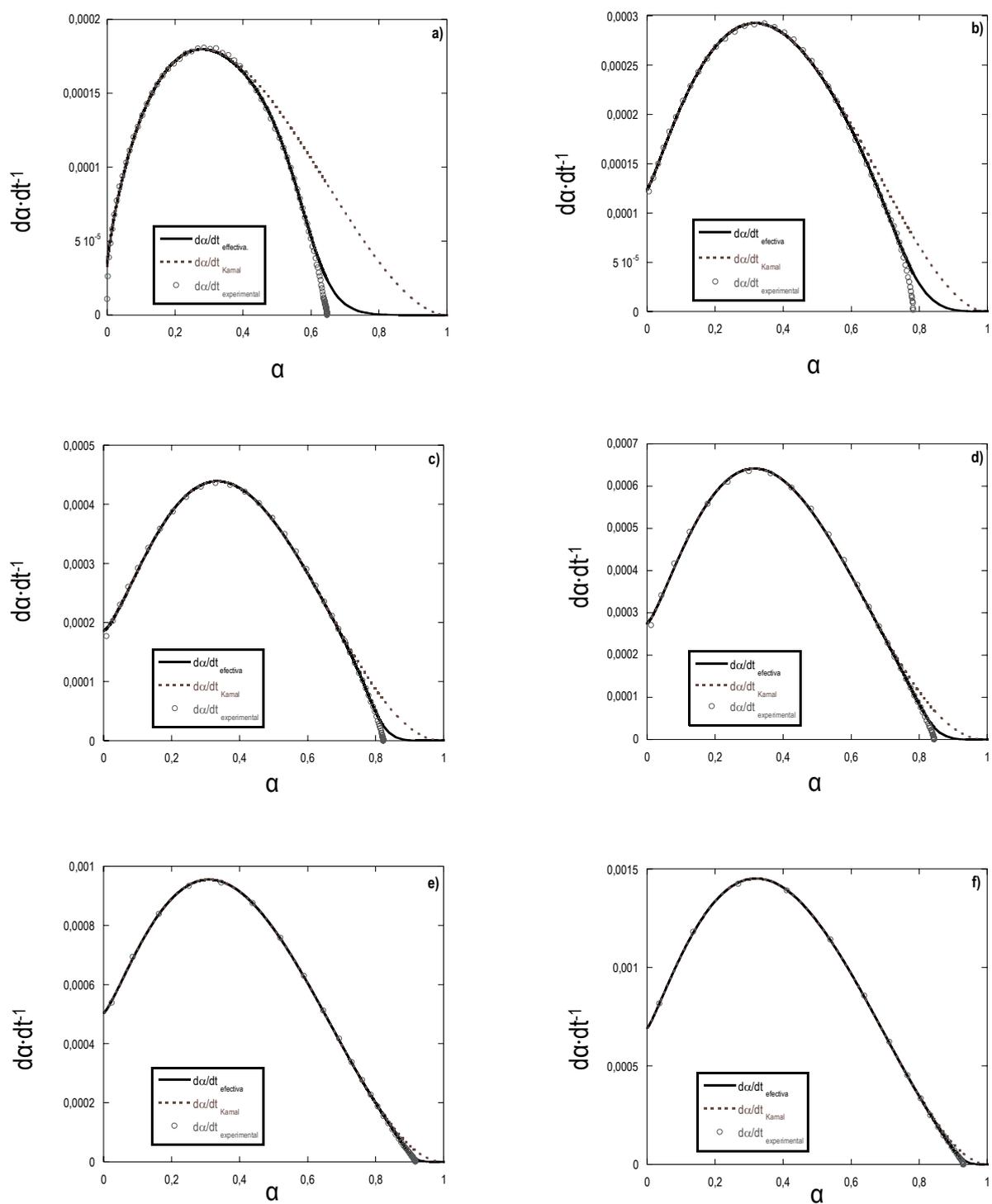


Figura 4.23. $da/dt_{experimental}$, da/dt_{Kamal} y $da/dt_{efectiva}$ para la muestra neta para a) 90 °C, b) 100 °C, c) 110 °C, d) 120 °C, e) 130 °C y f) 140 °C.

Finalmente, se comprueba que efectivamente, en el rango en que la velocidad de reacción está gobernada por la cinética química, las constantes k_1 y k_2 obtenidas por el modelo de Kamal siguen una relación tipo Arrhenius con la temperatura.³³

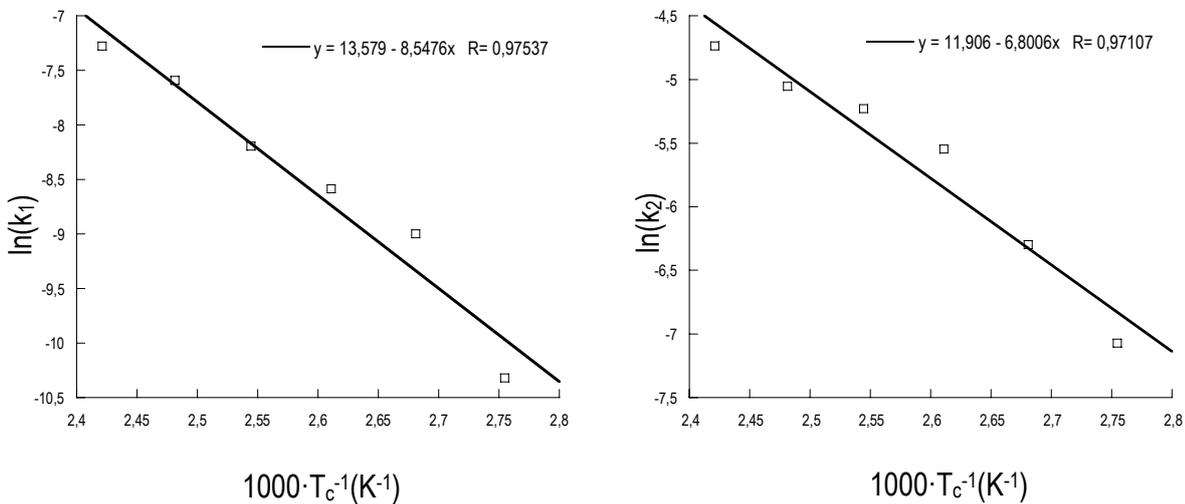


Figura 4.24. Ajustes de las constantes k_i a la ecuación de Arrhenius.

Los valores obtenidos para las energías de activación E_1 y E_2 fueron de 71.1 y 56.6 kJ·mol⁻¹, respectivamente. Como viene descrito por el modelo de Kamal, E_1 es la energía de activación del proceso catalizado externamente y E_2 es la energía del proceso autocatalizado. La segunda es menor, y por tanto el proceso autocatalizado es el más favorable para este caso.

● **SISTEMA DGEBA/BSA MODIFICADO CON DIFERENTES PORCENTAJES EN PESO DE OECh.**

En este caso se realizaron ensayos a temperaturas de curado 110 °C, 120 °C y 130 °C. Para cada temperatura se calcularon los valores del área bajo la curva, ΔH_r , y del tiempo en el máximo de la curva, t_p . El procedimiento es el mismo que para el sistema neto, así que en este apartado se presentan únicamente los resultados obtenidos. Los porcentajes de OECh añadidos a la muestra fueron de 2.5, 5, 7.5 y 10 % en peso.

En la figura 4.25 se presentan las gráficas obtenidas de velocidad de reacción en función del tiempo para a) una muestra con un 10 % en peso de OECh a las tres temperaturas de curado y b) para una temperatura de curado de 120 °C y todos los contenidos de OECh estudiados.

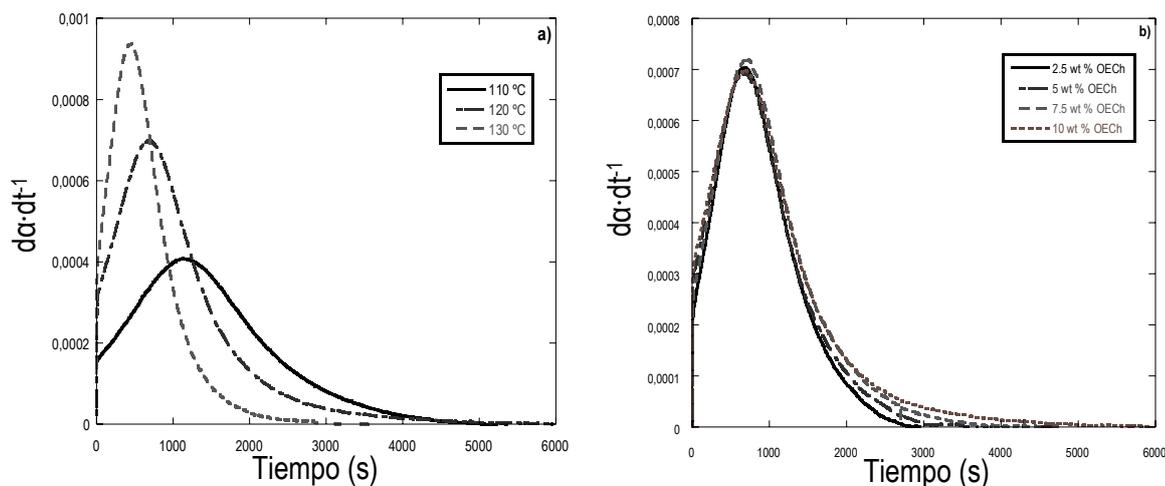


Figura 4.25. a) da/dt de 10 % en peso de OECh a las tres temperaturas de curado, b) da/dt a la temperatura de curado de 120 °C para todos los contenidos de OECh.

Al igual que para el sistema neto se observa que la cinética presenta caracter autocatalítico. El POSS® no afecta al mecanismo de curado de la muestra neta. A medida que aumenta la temperatura de curado seleccionada, la velocidad de reacción alcanza su punto máximo a tiempos menores, como ocurría en el sistema neto. En cuanto al contenido de OECh, no se aprecian variaciones considerables en el punto máximo de la velocidad.²⁸

Integrando el valor de la ordenada en función del tiempo se obtiene la representación de la conversión en función del tiempo que se puede ver en la figura 4.26.

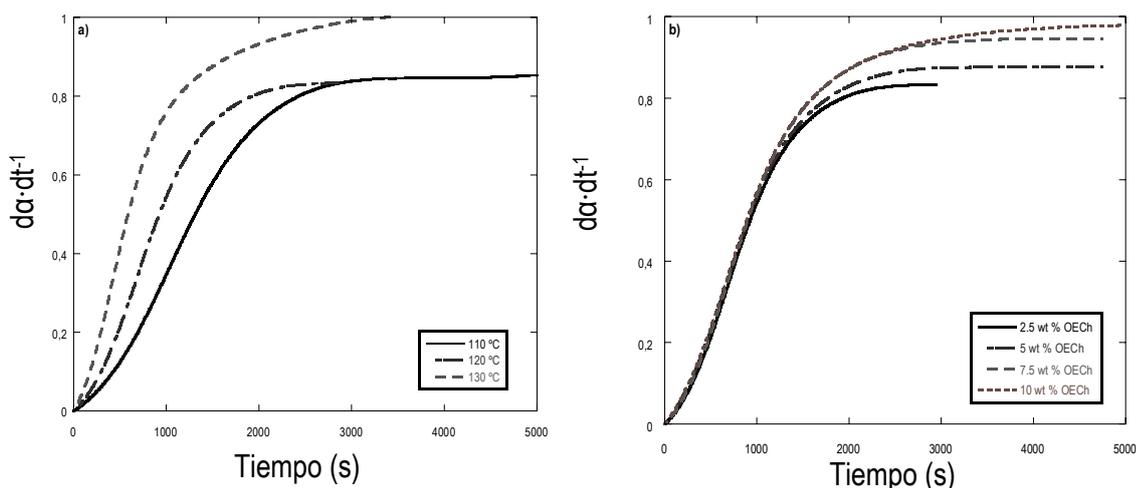


Figura 4.26. a) α de 2.5 wt % OECh a las tres temperaturas de curado, b) α a la temperatura de curado de 120 °C para todos los contenidos de OECh.

Se observa que la conversión alcanzada es mayor a medida que aumenta la temperatura de curado, mientras que el contenido de OECh no le afecta.

A continuación se realizan los ajustes de las representaciones de da/dt vs α y se ajustan a la ecuación 4.36. Los resultados obtenidos para los parámetros k_1 , k_2 , m y n , pueden verse en la tabla 4.11.

Tabla 4.11. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la ecuación de Kamal para cada temperatura de curado utilizada y todos los contenidos de OECh.

T_c:110 °C					
wt % OECh	k₁×10⁴ (s⁻¹)	k₂×10³ (s⁻¹)	m	n	m + n
2.5	2.1	4.1	1.4	2.0	3.4
5	1.6	3.6	1.2	2.1	3.3
7.5	1.6	2.3	1.1	1.7	2.8
10	1.8	3.6	1.4	2.2	3.6
T_c:120 °C					
2.5	2.6	5.2	1.2	2.1	3.3
5	3.3	5.5	1.3	2.0	3.3
7.5	2.7	3.8	1.1	1.6	2.7
10	3.3	3.6	1.2	1.6	2.8
T_c:130 °C					
2.5	4.2	6.6	1.1	2.0	3.1
5	3.9	6.5	1.1	2.4	3.5
7.5	4.5	8.5	1.3	2.4	3.7
10	4.4	8.0	1.3	2.3	3.6

De nuevo, el modelo de Kamal no ajusta los datos experimentales a valores altos de conversión, por tanto se procede a realizar la corrección con el factor de difusión, obteniendo los datos que figuran en la tabla 4.12.

Tabla 4.12. Parámetros obtenidos tras aplicar el factor de difusión a la ecuación de Kamal a las muestras con diferente contenido de OECh y a las temperaturas de curado seleccionadas.

T_c:110 °C			
wt % OECh	C	α_c	R²
2.5	39.9	0.81	0.995
5	23.8	0.82	0.993
7.5	52.4	0.82	0.998
10	31.7	0.82	0.997
T_c:120 °C			
2.5	26.8	0.82	0.992
5	45.2	0.87	0.994
7.5	125.6	0.94	0.989
10	418.6	0.98	0.995
T_c:130 °C			
2.5	20.1	0.86	0.996
5	19.7	0.72	0.994
7.5	39.6	0.79	0.997
10	29.5	0.81	0.998

Finalmente sustituyendo los valores de los parámetros cinéticos obtenidos en la ecuación de $(d\alpha/dt)_{efectiva}$, ecuación (4.42), figura 4.27, se conocen las ecuaciones que rigen la cinética de cada una de las muestras analizadas a las tres temperaturas de curado usadas.

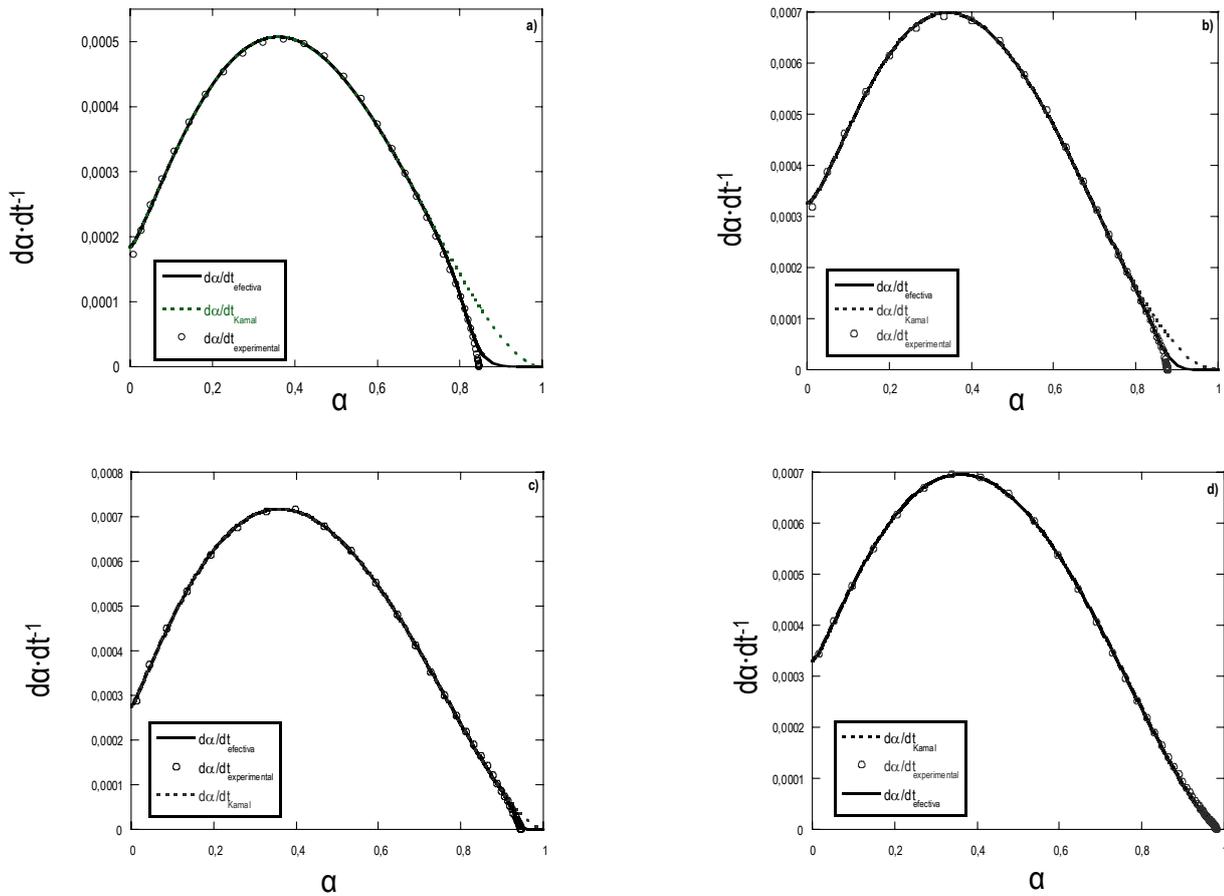


Figura 4.27. $da/dt_{experimental}$, da/dt_{Kamal} y $da/dt_{efectiva}$ a la T_c de 120 °C para las muestras con un contenido de OECh de a) 2.5 %, b) 5 %, c) 7.5 % y d) 10 %.

Para terminar, se comprueba que efectivamente, en el rango en que la velocidad de reacción está gobernada por la cinética química, las constantes k_1 y k_2 obtenidas por el modelo de Kamal siguen una relación tipo Arrhenius con la temperatura.³⁶

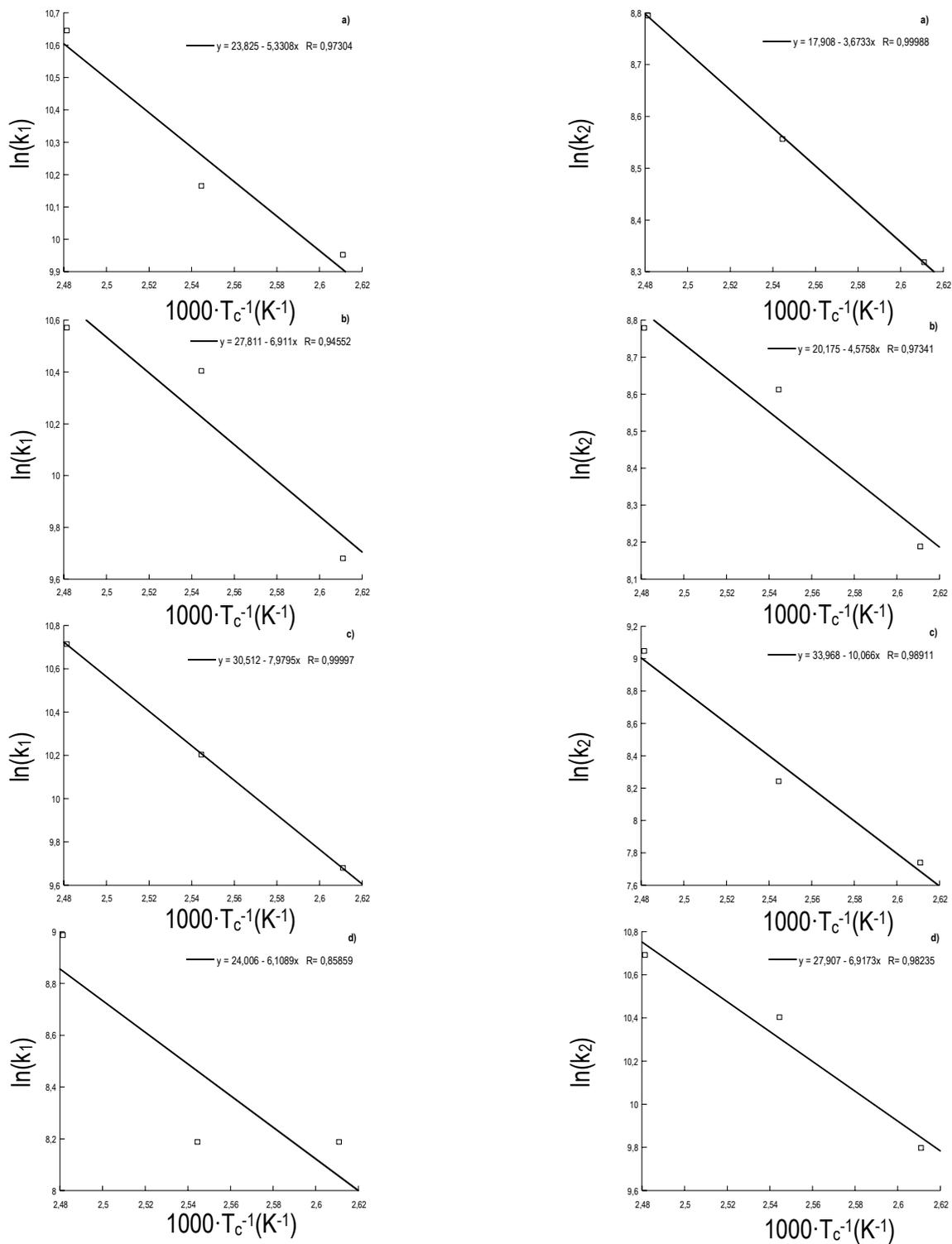


Figura 4.28. Ajustes de las constantes k_i a la ecuación de Arrhenius para a) 2.5 %, b) 5 %, c) 7.5 % y d) 10 % OECh.

En todos los casos existe la relación lineal supuesta inicialmente entre k_i y la temperatura de curado. Los valores obtenidos para las energías de activación E_1 y E_2 pueden verse en la tabla 4.13.

Tabla 4.13. Valores de energías de activación obtenidos aplicando la ecuación de Arrhenius para el sistema modificado con diferentes cantidades de OECh.

% OECh	2.5	5	7.5	10
E_1 (kJ·mol ⁻¹)	44.3	57.5	66.3	50.8
E_2 (kJ·mol ⁻¹)	30.5	38.0	83.7	57.5

Se observa que al aumentar el contenido de OECh en la muestra, la energía del proceso autocatalítico aumenta hasta superar la del proceso catalizado externamente. La presencia del POSS[®] provoca un cambio en el mecanismo de reacción de curado. Si bien, hasta un porcentaje en la muestra del 5% el proceso más favorable es el autocatalítico, a contenidos mayores, el proceso pasa a ser catalizado por impurezas procedentes del exterior.

4.5. ANÁLISIS DEL PROCESO DE CURADO MEDIANTE ATR-FTIR.

Dado que, mediante calorimetría diferencial de barrido, no fue posible analizar la reacción de curado con contenidos de OECh superiores al 10 % en peso, debido a que no se aprecian calores de reacción, se recurrió al análisis mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, FTIR, en el rango del espectro correspondiente al infrarrojo medio (4000-400 cm⁻¹). La muestra se colocó en un accesorio de ATR (reflectancia total atenuada).

Este estudio abarca el análisis del material temoestable tanto sin modificar como modificado con diferentes porcentajes de los POSS[®] utilizados en el presente trabajo, el octafuncional, OECh, y el monofuncional, EChCh.

Como primera etapa en el estudio mediante ATR-FTIR, se analizaron los reactivos comerciales: DGEBA, BSA, OECh y EChCh, por separado, con el fin de asignar las bandas correspondientes a cada uno de ellos en los espectros de las muestras complejas.

A continuación, se llevaron a cabo los análisis mediante ATR-FTIR de las muestras binarias DGEBA/BSA, OECh/BSA y EChCh/BSA, preparadas según el procedimiento descrito en el capítulo 2, apartado, 2.5. De este modo se analizó el comportamiento de los tres reactivos epoxídicos con el agente entrecruzante durante la reacción de curado de forma individual. Para llevar a cabo este análisis se introdujeron pequeñas cantidades de cada una de ellas en un horno convencional y se sometieron al proceso de curado A, descrito también en el apartado anteriormente mencionado. Las muestras fueron retiradas a los tiempos seleccionados a lo largo del proceso de curado, tabla 4.14, y sometidas a

congelación, para detener la reacción. Cada muestra fue analizada posteriormente mediante ATR-FTIR, con el fin de obtener la secuencia de espectros de infrarrojo durante todo el proceso de curado.

Tabla 4.14. Relación de muestras analizadas mediante ATR-FTIR para el seguimiento del proceso de curado.

T_{amb}	Primera etapa de curado: 3 h a 130 °C						Segunda etapa: 4 h a 150 °C					
Tiempo (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	300	360	420

Finalmente, se sometieron al mismo procedimiento las muestras ternarias formadas por DGEBA/BSA y diferentes porcentajes de OECh o EChCh. Estas muestras fueron preparadas según el procedimiento descrito en el capítulo 2, apartado, 2.5. Los porcentajes de POSS[®] utilizados, tanto de OECh como de EChCh, fueron de 2.5, 5, 7.5, 10, 20, 30 y 50 % en peso. En todos los casos, las muestras fueron preparadas en relación estequiométrica. Igual que en los sistemas binarios, cada muestra fue analizada posteriormente mediante ATR-FTIR, a los mismos tiempos definidos en la tabla 4.14, con el fin de analizar el proceso de curado.

Todos los espectros fueron corregidos con un patrón interno. Para ello se utilizó una banda correspondiente a un grupo funcional que no participe en la reacción, de forma que su intensidad se mantenga constante durante todo el proceso de curado.

4.5.1 ANÁLISIS MEDIANTE ATR-FTIR DE LOS REACTIVOS PUROS.

- **DIGLICIDILÉTER DE BISFENOL A, DGEBA.**

El análisis del DGEBA comercial da como resultado el espectro de la figura 4.29.

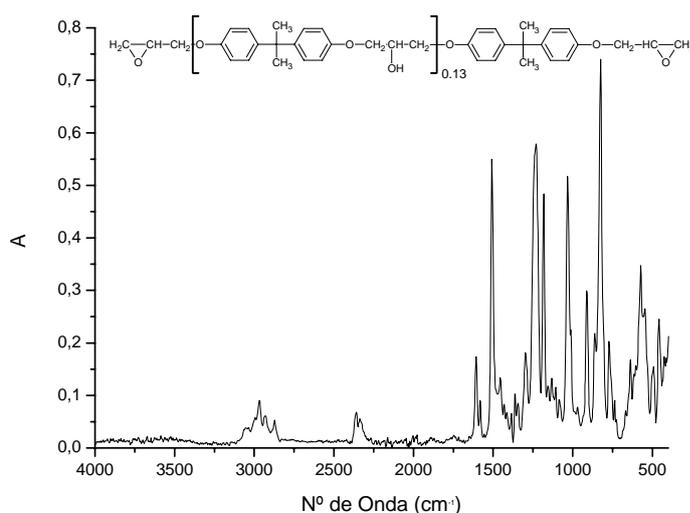


Figura 4.29. Espectro obtenido mediante ATR-FTIR del DGEBA comercial.

La asignación de bandas^{7,37-41} en este caso es la siguiente:

- **3050 a 2990 cm^{-1}** : Banda asociada a las vibraciones de tensión asimétrica (ν_{as}) y simétrica (ν_s), del enlace C-H perteneciente al anillo epoxi.
- **1608 y 1510 cm^{-1}** : Vibración de tensión (ν) de dobles enlaces C=C aromáticos pertenecientes al esqueleto de los anillos bencénicos de la molécula de DGEBA. La primera de las bandas es débil, la segunda es más fuerte. Durante el proceso de curado estas bandas no varían y por tanto, se utilizarán como estándar interno a la hora de analizar los espectros de las muestras binarias y ternarias.
- **1248 cm^{-1}** : Banda de intensidad media producida por la vibración de tensión asimétrica (ν_{as}) del enlace C-O correspondiente a un éter de estructura: $\text{C}_{aromático}\text{-O-C}_{alifático}$. Esta banda puede solaparse con la correspondiente a la vibración de tensión (ν) del enlace C-O procedente del anillo epoxídico.
- **913 cm^{-1}** : Banda asociada a la vibración de tensión, ν , de los anillos epoxi de la resina. Durante el curado de la resina epoxídica, esta banda debe desaparecer, mientras que aparecen y van en aumento las bandas correspondientes a los grupos hidroxilo generados por la apertura del anillo epoxídico.

● **(4,4'-(1,3-FENILENDIISOPROPILIDEN)BISANILINA), BSA.**

El análisis de la BSA comercial da como resultado el espectro de la figura 4.30.

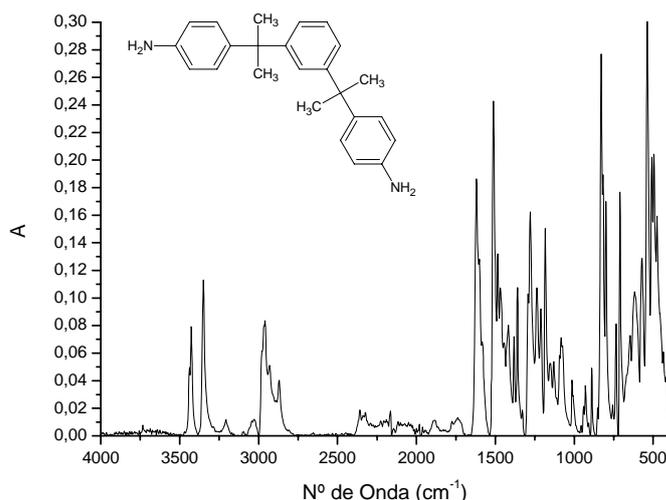


Figura 4.30. Espectro obtenido mediante ATR-FTIR de la BSA comercial.

La asignación de bandas³⁹ en este caso es la siguiente:

- **3426 y 3350 cm⁻¹**: Doblete de intensidad moderada a débil, característico de una amina aromática primaria y producido por las vibraciones de tensión simétrica (ν_s) y asimétrica (ν_{as}) de los enlaces N-H en el grupo NH₂. Aparece en el intervalo de 3500-3000 cm⁻¹ para las aminas primarias y en el intervalo de 3450-3300 cm⁻¹ para las aminas secundarias y desaparece en el caso de aminas terciarias.
Estas vibraciones son sensibles a la formación de enlaces de hidrógeno. Cuando hay equilibrio entre las formas libres y las asociadas se pueden observar 4 bandas en el espectro. En general, cuando los enlaces N-H son equivalentes, se encuentra una relación constante entre estas frecuencias de $\nu_s = 0.98 \times \nu_{as}$. Las aminas secundarias presentan solo una banda de tensión para la especie libre y otra para la asociada.
- **1620 cm⁻¹**: Vibración de deformación simétrica en el plano, δ_s , del grupo -NH₂ de la amina aromática primaria. Aparece en el intervalo de 1650-1550 cm⁻¹. Es un pico característico de absorbancia fuerte. La vibración equivalente en aminas secundarias aromáticas se observa como una banda de absorbancia débil cercana a 1515 cm⁻¹.
- **1469 a 1513 cm⁻¹**: Banda correspondiente a la vibración de tensión (ν) de los dobles enlaces C=C presentes en los anillos aromáticos de la BSA. Se presentan como dos picos de intensidad fuerte, mayor el de menor número de onda.
- **1279 a 1360 cm⁻¹**: Banda correspondiente a la vibración de tensión (ν) del enlace C-N de una amina aromática primaria. Se trata de una banda de intensidad fuerte. Este intervalo es de 1340-1320 cm⁻¹ y 1315-1250 cm⁻¹ para las aminas aromáticas secundarias y de 1380-1265 cm⁻¹ para las aminas aromáticas terciarias.
- **900 a 650 cm⁻¹**: Aparecen varias bandas que se corresponden con las vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces N-H en las aminas primarias. Cuando son aminas secundarias, este intervalo pasa a ser de 750-700 cm⁻¹.
- **800 a 829 cm⁻¹**: En las aminas primarias y secundarias aparecen las bandas producto de la vibración esquelética del enlace N-H en la zona de frecuencias bajas, en el intervalo de 850-700 cm⁻¹. En las aminas primarias aparecen como dos bandas de intensidad media.

● **OCTAKIS[2-(3,4-EPOXICICLOHEXIL)ETILDIMETILSILILOXI]POSS[®], OECh.**

El análisis del OECh comercial da como resultado el espectro de la figura 4.31.

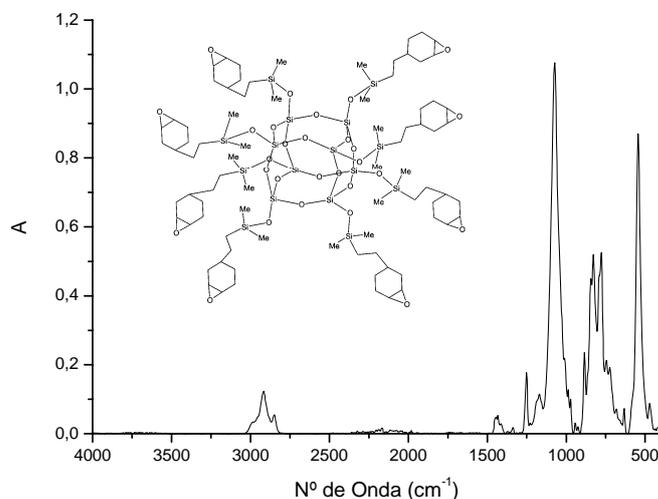


Figura 4.31. Espectro obtenido mediante ATR-FTIR del OECh comercial.

La asignación de bandas⁴² en este caso es la siguiente:

- **3000 a 3050 cm⁻¹**: Banda correspondiente a la tensión del epóxido cicloalifático. En nuestro caso, aparece como hombro de la banda anterior.
- **2840 a 3000 cm⁻¹**: Picos correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces C-H de los ciclohexilos. Aparecen a menudo como varias bandas y de intensidad variable.
- **1253 cm⁻¹**: Pico correspondiente a la vibración de deformación del grupo Si-(CH₃)₂. Se trata de una banda típica y muy intensa.
- **1075 cm⁻¹**: Banda correspondiente a la vibración de tensión (ν) del enlace Si-O-Si. Esta banda se corresponde con la tensión de la estructura tipo cage del POSS[®]. Considerando que ésta no rompe durante el proceso de curado, se toma esta banda como estándar interno.
- **650 a 850 cm⁻¹**: Banda correspondiente a la vibración de tensión (ν) del enlace Si-C.
- **846 cm⁻¹**: Vibración esquelética del grupo Si-(CH₃)₂.
- **748 cm⁻¹**: Pico correspondiente a la tensión simétrica, ν_s , del anillo epoxi del OECh. Si la reacción de curado transcurre con normalidad, esta banda debe desaparecer a medida que el epoxi reacciona con la BSA. La disminución de esta banda debe ir asociada con el aumento de la banda correspondiente a los grupos hidroxilo.
- **547 cm⁻¹**: Banda correspondiente a la vibración de tensión (ν) del enlace Si-O-Si.

● **HEPTACICLOHEXIL-[2-(3,4-EPOXICICLOHEXIL)ETIL] POSS[®], EChCh.**

El análisis del EChCh comercial da como resultado el espectro de la figura 4.32.

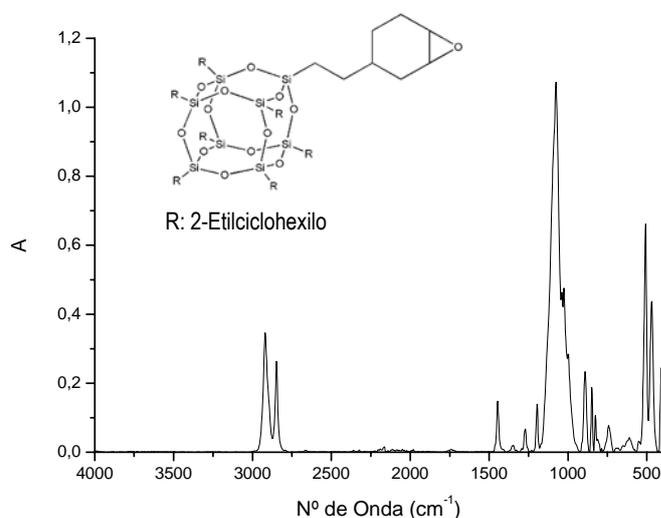


Figura 4.32. Espectro obtenido mediante ATR-FTIR del EChCh comercial.

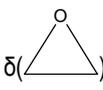
La asignación de bandas en este caso es la siguiente:

- **2917 y 2847 cm⁻¹**: Picos correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces C-H de los ciclohexilos. Aparecen a menudo como varias bandas, en este caso dos, y de intensidad variable.
- **1446 cm⁻¹**: Vibración de deformación de los grupos CH₂ de la cadena lateral que contiene el grupo epoxídico.
- **1076 cm⁻¹**: Banda correspondiente a la vibración de tensión (ν) del enlace Si-O-Si. Esta banda se corresponde con la tensión del cage del POSS[®]. Considerando que éste no rompe durante el proceso de curado, se toma esta banda como estándar interno.
- **1000 a 1055 cm⁻¹**: Banda correspondiente a la vibración del esqueleto de los ciclohexilos.
- **892 cm⁻¹**: Vibración esquelética de los grupos CH₂ del grupo etenilo contenido en la cadena lateral.
- **650 a 850 cm⁻¹**: Banda correspondiente a la vibración de tensión (ν) del enlace Si-C.
- **743 cm⁻¹**: Pico correspondiente a la vibración de tensión simétrica, ν_s , del anillo epoxi del EChCh. Si la reacción de curado transcurre con normalidad, esta banda debe desaparecer a medida que el epoxi reaccione con la BSA. La disminución de esta banda debe ir asociada con el aumento de la banda correspondiente a los grupos hidroxilo.
- **508 cm⁻¹**: Banda correspondiente a la vibración de tensión (ν) del enlace Si-O-Si.

4.5.2. ESTUDIO DEL CURADO DE LAS DIFERENTES MUESTRAS.

La utilización de ATR-FTIR para el análisis de la reacción de curado se realiza mediante el seguimiento, por un lado de las bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes en los reactivos que toman parte en la polimerización, y por otro lado, de las bandas correspondientes a grupos funcionales que surgen como productos de dicha reacción. En la tabla 4.15 se muestra un resumen de las vibraciones correspondientes a los grupos utilizados para analizar el proceso.

Tabla 4.15. Bandas correspondientes a los grupos funcionales que toman parte en la reacción de curado.

REACTIVOS		PRODUCTOS
	DGEBA: ν_{as} 917 cm^{-1}	$\nu_{s, as}$ (OH): 3670-3580 cm^{-1} (libre)
	OECh: ν_s : 745 cm^{-1}	$\nu_{s, as}$ (OH): 3550-3230 cm^{-1} (enlace de hidrógeno)
	EChCh: ν_s : 743 cm^{-1}	ν_{as} (éter alifático): 1150-1060 cm^{-1}
	$\nu_{s, as}$ (amina 1 ^{aria} , NH ₂): 3426 y 3350 cm^{-1}	$\nu_{s, as}$ (amina 2 ^{aria} , NH): 3450-3300 cm^{-1}
	δ_s (amina 1 ^{aria} , NH ₂): 1620 cm^{-1}	δ_s (amina 2 ^{aria} , NH): 1515 cm^{-1}
BANDAS UTILIZADAS COMO ESTÁNDAR INTERNO		
	DGEBA	ν_s (C=C) bencénico: 1510 cm^{-1} (Más intensa)
		ν_{as} (C=C) bencénico: 1608 cm^{-1}
	OECh	ν (Si-O-Si): 1075 cm^{-1}
	EChCh	ν (Si-O-Si): 1076 cm^{-1}

El análisis del proceso de curado se fundamenta en el hecho de que las bandas correspondientes a los reactivos que se consuman durante la reacción deberán ver disminuida su intensidad a medida que ésta avanza. Además, la magnitud en la que la intensidad de cada una de las bandas disminuye es proporcional a la cantidad de reactivo que es consumido. Por otra parte, deberán aparecer y aumentar durante el transcurso de la reacción de polimerización las bandas correspondientes a los productos. De igual modo que en el caso anterior, cuanto mayor sea la intensidad de la banda, mayor será la cantidad de producto obtenido durante el proceso. Basándose en esto, se determinará qué reactivos toman parte realmente en el proceso y en qué medida lo hace cada uno de ellos. ⁴³⁻⁴⁷

4.5.2.1 ANÁLISIS DE LOS SISTEMAS BINARIOS.

• DGEBA/BSA.

En la figura 4.33 se observa el espectro obtenido mediante ATR-FTIR para la muestra DGEBA/BSA en las dos etapas del curado. En todos los casos, se utilizó como estándar interno la banda a 1508 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión (ν) de los dobles enlaces C=C del anillo aromático.^{37,48,49}

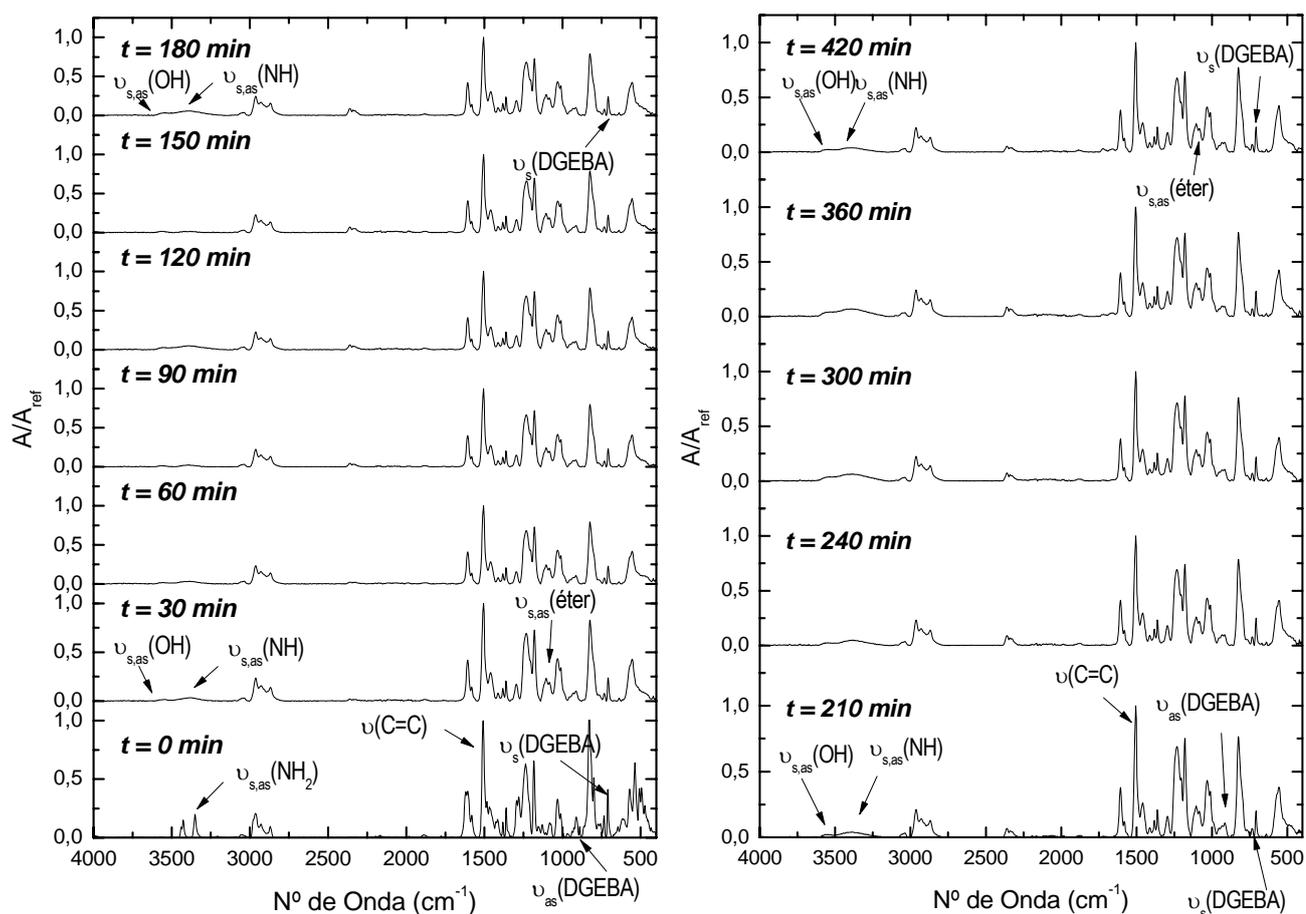


Figura 4.33. Espectros obtenidos para la muestra DGEBA/BSA durante la 1ª etapa a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la 2ª etapa a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En el intervalo de $3426\text{ a }3350\text{ cm}^{-1}$ aparece, a tiempo cero, el doblete característico de una amina aromática primaria. Después de los 30 primeros minutos a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, este doblete desaparece dando lugar a una banda ancha entre $3565\text{ y }3391\text{ cm}^{-1}$. Esta banda puede ser atribuida a los siguientes factores:

- La conversión de la amina primaria aromática a secundaria, que se manifiesta con una banda ancha desplazada a valores mayores de número de onda, como es el caso.
- La apertura del anillo epoxídico provoca la formación de grupos hidroxilo durante la reacción de curado que también originan una banda ancha en este intervalo.

A medida que avanza el curado, la absorbancia de dicha banda va en aumento. Este fenómeno se atribuye a la formación de grupos hidroxilo libres, consecuencia de la apertura del anillo durante la polimerización. Estos grupos dan lugar a una banda de vibración tensional en torno a $3670\text{-}3580\text{ cm}^{-1}$, que se desplaza a valores comprendidos entre $3550\text{-}3230\text{ cm}^{-1}$ en caso de formar enlaces de hidrógeno. Sin embargo, el aumento de esta banda no es constante a medida que transcurre la reacción, las disminuciones de la banda se pueden atribuir a la desaparición de los grupos amina secundarios para generar aminas terciarias durante la polimerización, o por el consumo de grupos hidroxilo como consecuencia de reacciones de homopolimerización, donde los grupos OH generados durante el proceso de apertura del anillo epoxídico, atacan a otros anillos epoxídicos de la molécula de DGEBA, que hayan quedado sin reaccionar, formando grupos éter alifáticos.⁴⁰ Como consecuencia, al cabo de 30 minutos de curado, aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica, ν_{as} , y simétrica, ν_s , a $1150\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ y $1140\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, de los éteres alifáticos obtenidos.

A 1620 cm^{-1} aparece el pico característico de la vibración de flexión del grupo NH_2 en una amina aromática primaria. Se observa como un pico muy débil a modo de hombro de la banda vecina que disminuye a partir de los 30 minutos de curado.

Las bandas características del anillo epoxídico del DGEBA, a 917 cm^{-1} , pierden intensidad los 30 primeros minutos. A partir de ahí, la disminución es inapreciable, y se puede decir que la segunda etapa de curado no influye en el avance de la reacción porque no llegan a desaparecer del todo ninguna de las dos bandas. La baja influencia de esta segunda etapa de curado se puede atribuir al proceso de vitrificación del sistema, puesto que la temperatura de curado utilizada, $150\text{ }^\circ\text{C}$, está cercana a la T_g del mismo.

• OECh/BSA.

Se prepararon muestras con tres estequiometrías diferentes, de igual forma que se hizo para el análisis de curado mediante Cromatografía de Permeación en Gel, GPC, descrito en el apartado 4.3. Las estequiometrías utilizadas fueron las descritas en la tabla 4.1.

Para preparar las muestras binarias OECh/BSA se mezclaron las cantidades correspondientes de ambos reactivos en un mortero para que la mezcla fuese homogénea. A continuación se sometieron al mismo proceso que el resto de muestras antes de ser analizadas mediante ATR-FTIR. En todos los casos, se utilizó como estándar interno la banda a 1075 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión (ν) del enlace Si-O-Si del OECh.^{14,50}

● SISTEMA OECh/BSA CON N = 1.

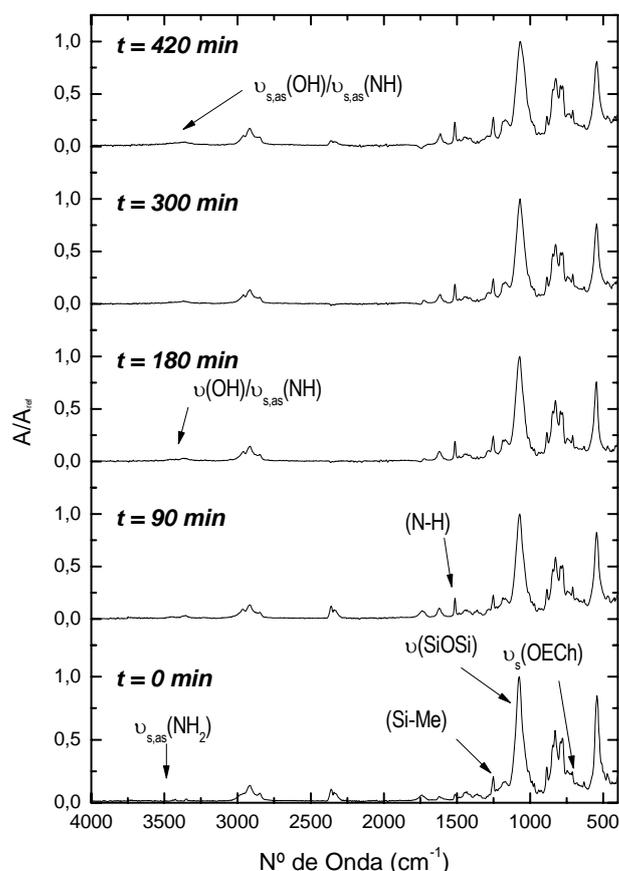


Figura 4.34. Espectros obtenidos para la muestra OECh/BSA con N = 1 durante el proceso de curado.

A tiempo cero, apenas se observa el doblete característico de la vibración tensional, simétrica y asimétrica, de una amina aromática primaria en los valores de 3426 y 3352 cm^{-1} . La banda ancha correspondiente a la vibración tensional de dos productos de la reacción, los grupo hidroxilo y las aminas aromáticas secundarias, se observa ligeramente una vez finalizada la primera etapa de curado (180 minutos a 130 °C).

Además de la banda ancha en torno a los $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$, se observa la presencia de aminas secundarias ya a los 90 minutos de curado, con la banda de vibración de deformación del enlace NH correspondiente a aminas secundarias aromáticas a 1515 cm^{-1} .

La banda del anillo epoxídico del OECh (745 cm^{-1}), se caracteriza por tener una intensidad muy débil. Además, en este caso, aparece parcialmente solapada a un grupo de bandas mucho más intensas, por este motivo es difícil observar su evolución, y si bien sí se aprecia un descenso en su intensidad en algunos casos, no se considera determinante.

No resulta posible deducir si existe homopolimerización en el sistema, dado que las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica, ν_{as} , y simétrica, ν_s , de los éteres alifáticos

producto de la reacción, en caso de que existiesen, aparecerían en torno a $1150-1060\text{ cm}^{-1}$ y $1140-900\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, coincidiendo con la banda del enlace Si-O-Si.

• SISTEMA OECh/BSA CON $N = 0.5$.

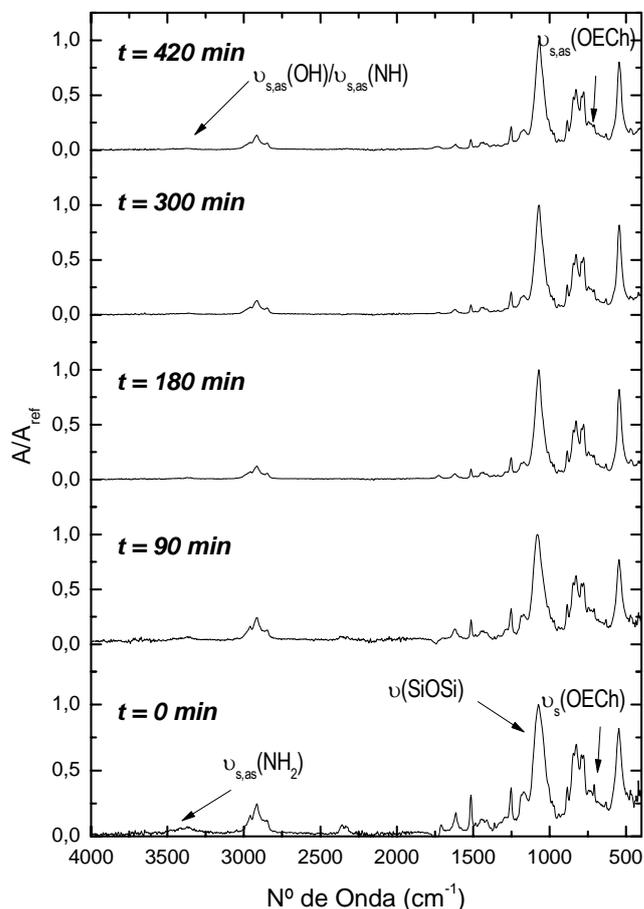


Figura 4.35. Espectros obtenidos para la muestra OECh/BSA con $N = 0.5$ durante el proceso de curado.

Esta muestra contiene OECh en exceso, por tanto, no es posible ver el doblete característico de la amina aromática primaria, al contrario de lo que ocurre con la banda del anillo epoxídico del OECh (745 cm^{-1}). Aunque se trata de una banda de intensidad también muy débil, en este caso, se puede apreciar a tiempo cero con relativa facilidad. Se observa, incluso, una ligera disminución de dicha banda a medida que el curado avanza, lo que indica que la reacción entre la BSA y el OECh a esta proporción tiene lugar.

Al igual que en el caso anterior, resulta imposible asegurar si existe homopolimerización en el sistema, dado que las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica, ν_{as} , y simétrica, ν_s , de los éteres alifáticos producto de la reacción, en caso de que existiesen, saldrían en torno a $1150-1060\text{ cm}^{-1}$ y $1140-900\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

● SISTEMA OECh/BSA CON N = 2.

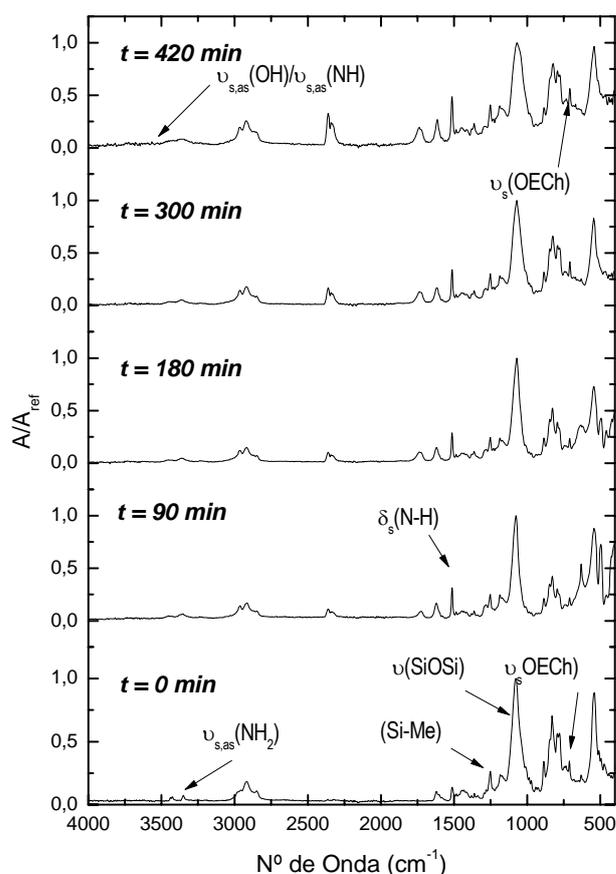


Figura 4.36. Espectros obtenidos para la muestra OECh/BSA con N = 2 durante el proceso de curado.

En este sistema, en que la amina está en exceso, el doblete característico de la amina primaria aromática se manifiesta con mayor claridad. Éste no pierde su forma hasta el final de la etapa de curado (420 min), aunque sí se aprecia un ensanchamiento continuado de los picos. A los 30 minutos de curado aparece el pico correspondiente a la deformación de aminas aromáticas secundarias a 1515 cm^{-1} , y aumenta durante el proceso. La reacción transcurre hasta la formación de las aminas secundarias, pero no hasta las aminas terciarias con amina en exceso, puesto que la amina primaria es más nucleófila que la secundaria y por tanto, toda la amina que se puede esperar es secundaria. La banda correspondiente al epoxi del OECh, se aprecia débilmente al inicio del proceso de curado y no se observa con claridad su disminución, por tanto no es posible sacar una conclusión clara de su evolución durante el proceso de curado.

• EChCh/BSA.

Al igual que en el caso anterior, para preparar las muestras binarias EChCh/BSA se mezclaron las cantidades correspondientes de ambos reactivos utilizando un mortero para que la mezcla fuese homogénea. En la figura 4.37 se observa el espectro obtenido mediante ATR-FTIR durante el curado. La estequiometría utilizada en este caso fue la definida en la tabla 4.1 como $N=1$. Se utilizó como estándar interno la banda a 1076 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión (ν) del enlace Si-O-Si del EChCh.

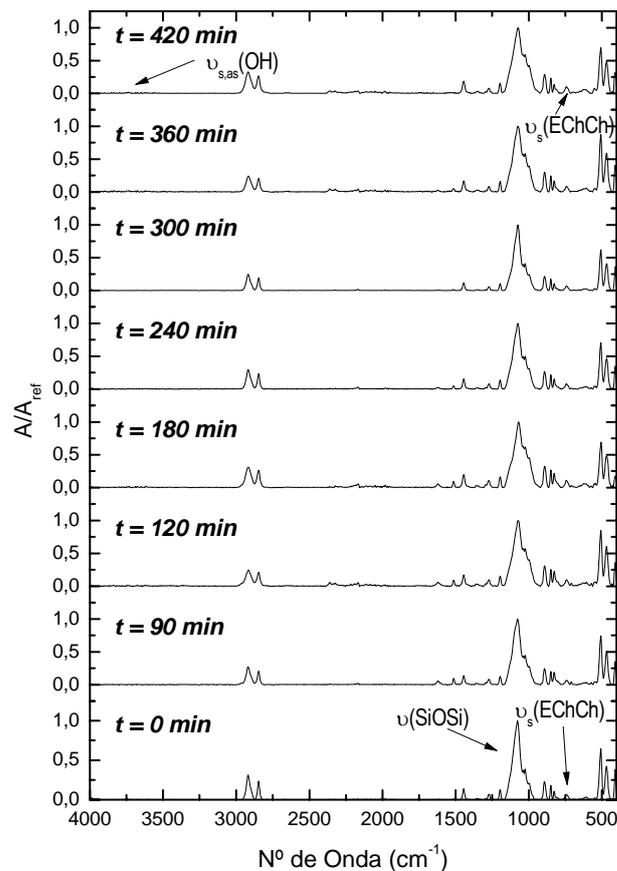


Figura 4.37. Espectros obtenidos para la muestra EChCh/BSA durante el proceso de curado.

No aparece el doblete de la amina aromática primaria, ni tampoco se observa la banda de las aminas aromáticas secundarias. Para preparar esta muestra en relación estequiométrica es necesario añadir una cantidad muy superior de EChCh que de BSA, y por ello, es posible que las bandas de la BSA estén enmascaradas por las del EChCh.

La banda correspondiente al epoxi del EChCh (743 cm^{-1}) muestra un descenso durante el proceso de curado, aunque no llega a desaparecer del todo. Si el epóxido abriese, se tendría que ver la formación de un enlace C-N o N-H, y en el espectro no se aprecia, por lo tanto, no se puede asegurar que este descenso sea debido a la reacción del EChCh con la BSA. Considerando que no se observa calor de

reacción en los ensayos por calorimetría diferencial de barrido de estas muestras, se puede deducir que no hay reacción o que es mínima.

4.5.2.2 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS TERNARIAS.

En el análisis de las muestras ternarias se utilizó como estándar interno la banda a 1508 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión (ν) de los dobles enlaces C=C del anillo aromático.

Para mayor simplicidad en el análisis de los resultados, las muestras han sido clasificadas en dos grupos en función del porcentaje de OECh presente en las mismas. De este modo, se analiza un grupo de muestras con bajos contenidos de OECh, de 2,5 %, 5% y 7,5%, y otro grupo con contenidos altos de OECh, de 10 %, 20 %, 30 % y 50 %. En todos los casos se utiliza una relación estequiométrica epóxido/amina.

● SISTEMA DGEBA/BSA MODIFICADO CON BAJAS PROPORCIONES DE OECh.

Los espectros obtenidos para las muestras de contenido de OECh desde 2,5 % hasta 7,5 % se muestran en la figura 4.38.

● DGEBA/2,5 % OECh/BSA.

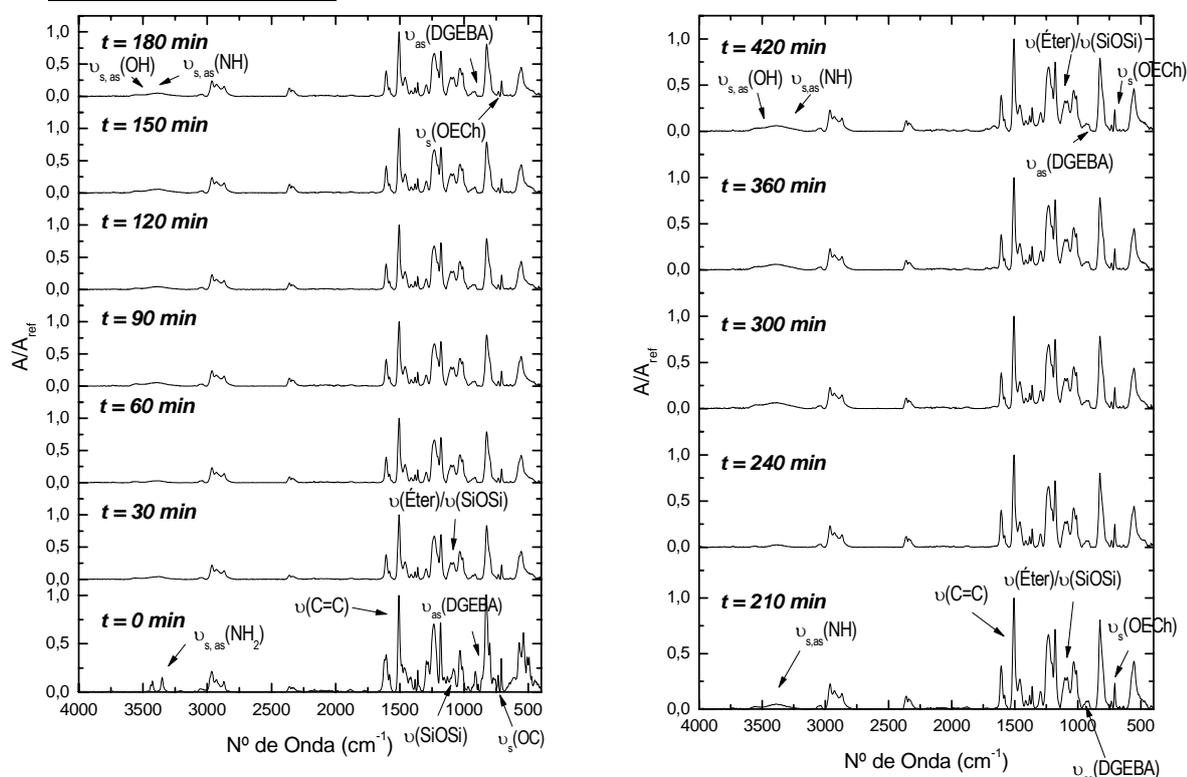


Figura 4.38. Espectros obtenidos para la muestra DGEBA/BSA con un 2,5-7,5 % en peso de OECh durante la 1ª etapa de curado a 130 °C y la 2ª etapa de curado a 150 °C.

El doblete característico de la amina aromática primaria que aparece en 3426 y 3350 cm^{-1} a tiempo cero, con la misma forma que en la amina pura, desaparece dando lugar a una banda ancha a número de onda ligeramente inferior al cabo de 30 minutos a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto indica que la BSA reacciona con alguno de los grupos epoxídicos presentes en el medio con relativa facilidad, dando lugar a grupos amina secundaria que muestran esa banda ancha a menor número de onda. Como consecuencia de la apertura del anillo epoxi, deberá aparecer la banda de los grupos hidroxilo generados en la apertura del anillo epoxídico en torno a $3670\text{-}3580\text{ cm}^{-1}$. Ésta se puede observar a partir de los 60 primeros minutos para las muestras con 2,5 y 5 % de OECh, y a los 30 minutos para la muestra con 7,5 % de POSS®. Sin embargo, a medida que avanza la reacción, esta banda se solapa con la de las aminas secundarias dando lugar a una única banda ancha que aumenta o disminuye durante todo el proceso de curado igual que ocurría en la muestra binaria. El aumento se atribuye a la formación de aminas secundarias y la disminución a la reacción secundaria de los grupos hidroxilo obtenidos con los anillos epoxídicos sin reaccionar. En el segundo caso, pueden ocurrir procesos de homopolimerización, por tanto, deberían aparecer dos picos correspondientes a la vibración de tensión de éteres alifáticos en torno a $1140\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, en caso de tensión simétrica (ν_s) y $1150\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$, para la tensión asimétrica (ν_{as}). Estos dos picos aparecen también al cabo de 30 minutos de reacción y no desaparecen durante todo el proceso. Sin embargo, no se puede atribuir toda la intensidad de esas bandas a los éteres alifáticos, pues a 1075 cm^{-1} , contribuye la banda de tensión del enlace (Si-O-Si) del OECh, que se mantendrá constante durante todo el proceso, puesto que la estructura tipo “cage” del OECh no rompe en el proceso de curado.

La banda de las aminas secundarias no llega a desaparecer. Esto contrasta con la presencia de la banda correspondiente a la vibración de deformación de aminas secundarias, que aparecería en torno a los 1515 cm^{-1} . La cercanía de dicha banda con la del estándar interno ($\nu(\text{C}=\text{C})$: 1510 cm^{-1}) hace que sea difícil ver este pico con claridad.

En cuanto a los grupos epoxídicos, se observa que la banda correspondiente al anillo oxirano del DGEBA (917 cm^{-1}) disminuye considerablemente en los primeros 30 minutos de reacción. Esa disminución se mantiene durante todo el proceso de curado, por lo tanto la reacción entre la BSA y el DGEBA tiene lugar de forma favorable. Con respecto al anillo oxirano del OECh, se observa su banda débil a tiempo cero en torno a los 745 cm^{-1} . No se aprecia disminución de su banda a lo largo del proceso en la muestra con un 2,5 % en peso de OECh. Se puede decir que, en este caso, la reacción de la BSA transcurre únicamente con el DGEBA y mediante dos procesos: la reacción del grupo amina con el epoxi por un lado, y la eterificación por el otro. Para las muestras con mayores contenidos de OECh, se aprecia una disminución en la banda a 745 cm^{-1} al cabo de los 30 minutos de reacción, a

diferencia de la muestra anterior. La intensidad de esta banda sigue haciéndose menor a medida que aumenta el tiempo de curado, pero no llega nunca a desaparecer del todo. Al aumentar el contenido de OECh en la muestra y disminuir el de DGEBA, se ve favorecida la reacción de la BSA con los grupos epoxi del OECh.

● **SISTEMA DGEBA/BSA MODIFICADO CON ALTAS PROPORCIONES DE OECh.**

A continuación, en la figura 4.39 se muestran los espectros obtenidos para la muestra DGEBA/BSA modificada con porcentajes de 10-50 % en peso de OECh.

● DGEBA-10 % OECh-BSA.

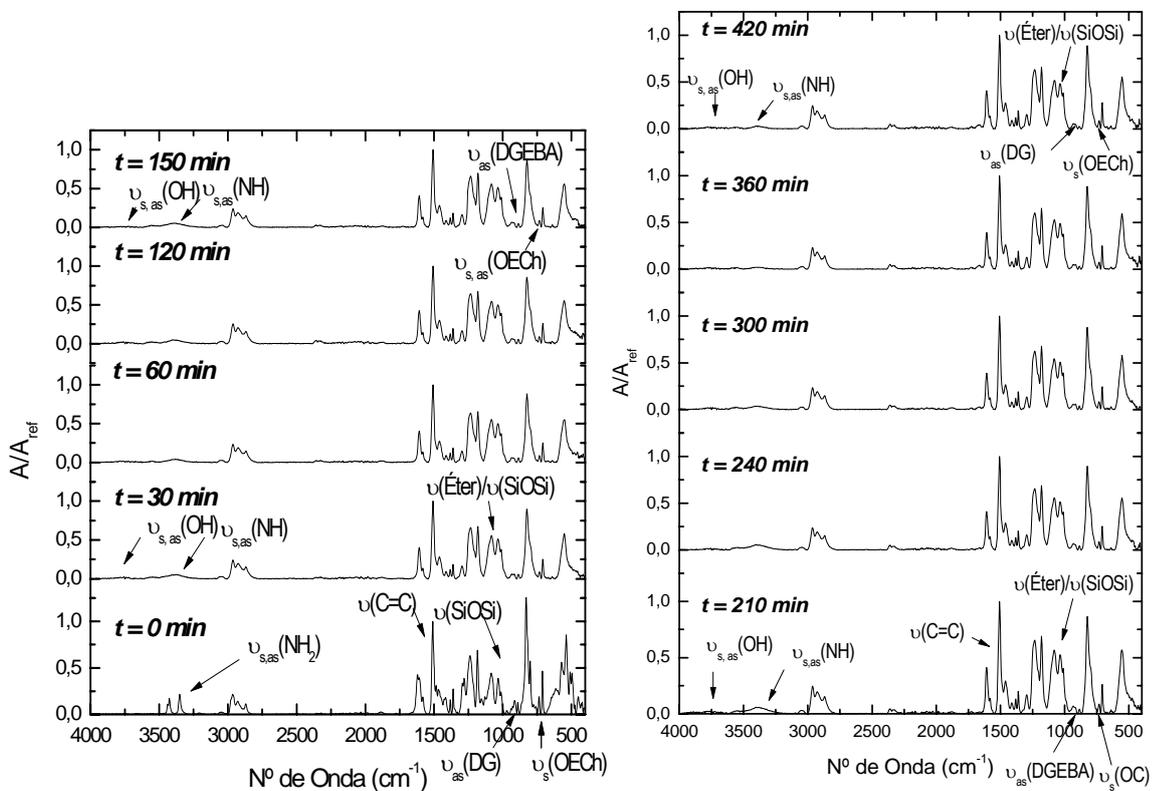
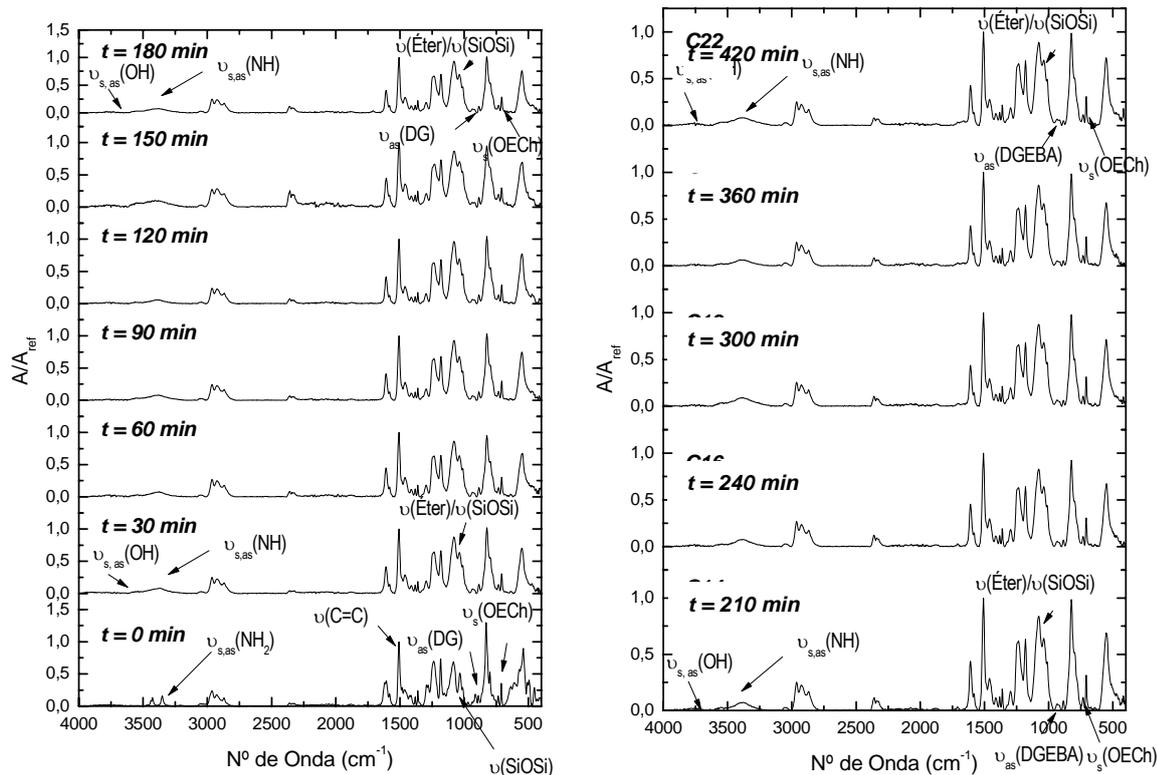


Figura 4.39. Espectros obtenidos para la muestra DGEBA/BSA con un 10-50 % en peso de OECh durante la 1ª etapa de curado a 130 °C y la 2ª etapa de curado a 150 °C.

● DGEBA-20 % OECh-BSA.



● DGEBA-30 % OECh-BSA.

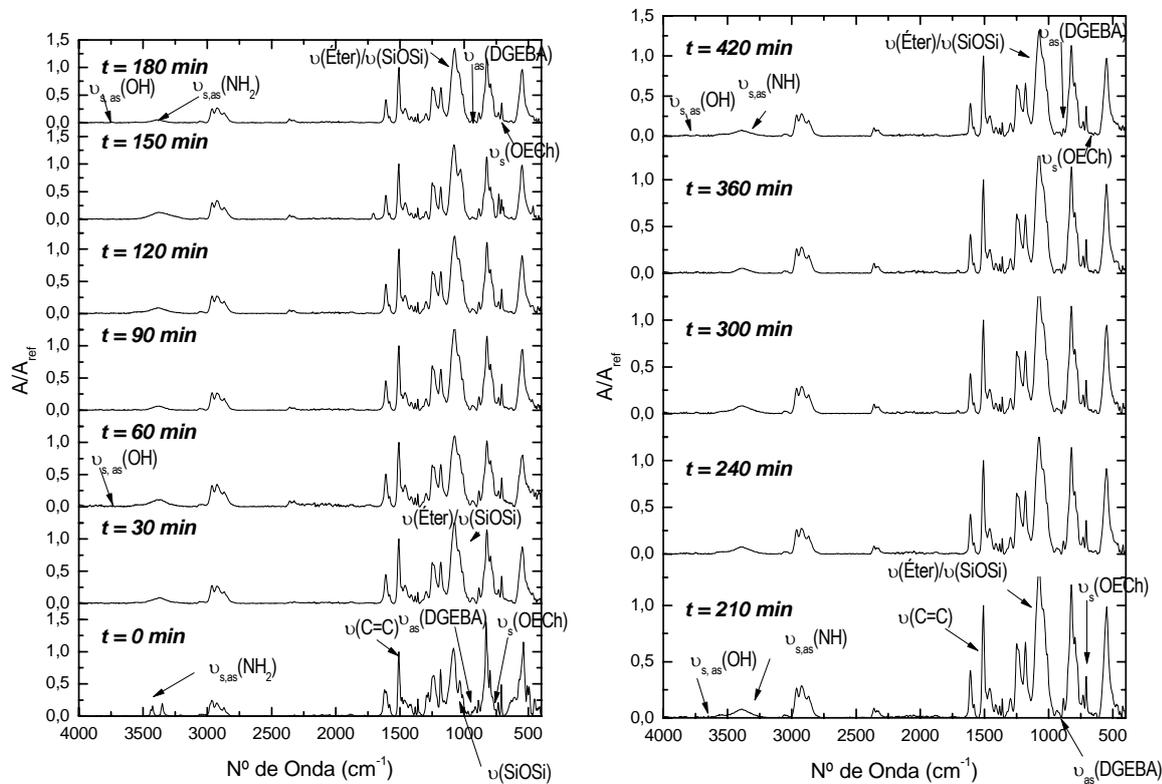


Figura 4.39. Espectros obtenidos para la muestra DGEBA/BSA con un 10-50 % en peso de OECh durante la 1ª etapa de curado a 130 °C y la 2ª etapa de curado a 150 °C.

● DGEBA-50 % OECh-BSA.

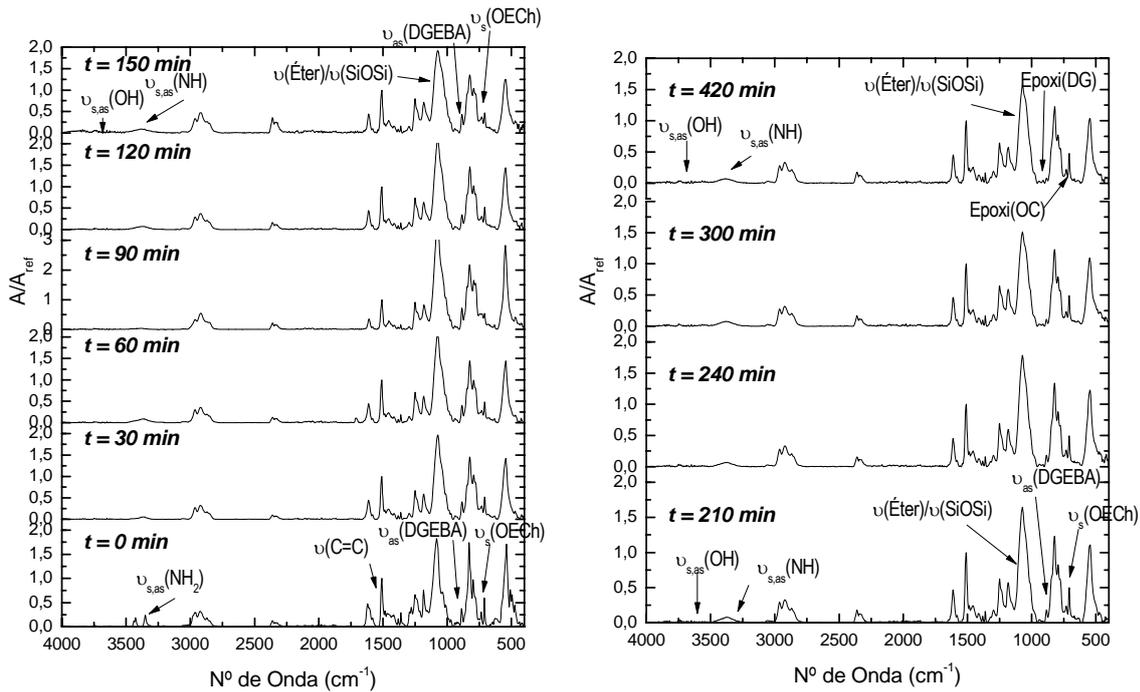


Figura 4.39. Espectros obtenidos para la muestra DGEBA/BSA con un 10-50 % en peso de OECh durante la 1ª etapa de curado a 130 °C y la 2ª etapa de curado a 150 °C.

En los espectros anteriores se observa que, al cabo de 30 minutos de curado, se produce la transformación de amina aromática primaria a secundaria. En consecuencia, aparece también la banda correspondiente a los grupos hidroxilo generados durante la apertura de los anillos epoxi. Esta apertura se produce por una parte, gracias al ataque de las aminas, como se ha visto, pero, por otra parte, al ataque de los grupos hidroxilo a los anillos oxirano. En este último proceso, se forma la banda correspondiente a la vibración de tensión de grupos éter alifáticos, productos de la posible reacción secundaria de homopolimerización de los grupos hidroxilo generados con los anillos epoxídicos sin reaccionar, cuya banda disminuye. Sin embargo, no se puede atribuir toda la intensidad de esas bandas a los éteres alifáticos, pues a 1075 cm^{-1} , aparece la banda de tensión del enlace (Si-O-Si) del OECh, que se mantendrá constante durante todo el proceso, con lo cual se hace difícil asegurar que realmente tiene lugar la homopolimerización.

En cuanto a los grupos epoxídicos, de nuevo se observa que el pico del anillo perteneciente al DGEBA desaparece a lo largo del proceso en mayor medida que el del OECh. A pesar del aumento del contenido de OECh en la muestra, sigue siendo más favorable la reacción con el DGEBA.

En resumen, en los materiales modificados con el epoxi-POSS[®] octafuncional (OECh) se observa que la BSA reacciona en mayor medida con el DGEBA que con el OECh. Este fenómeno se puede explicar debido a la dificultad del ataque nucleófilo al anillo cicloalifático del OECh con una conformación de silla tensionada. El acercamiento de la BSA al anillo es más difícil debido a impedimentos estéricos que al DGEBA lineal. La reacción de la BSA no llega a completarse con ninguno de los dos epoxi presentes, dado que ninguna de las dos bandas llega a desaparecer por completo.

En líneas generales se observa la formación de grupos hidroxilos que indican el transcurso de la reacción. La aparición de la banda correspondiente a grupos éteres alifáticos indica la existencia de la reacción de homopolimerización entre los hidroxilos formados y los anillos epoxi sin abrir. En las muestras con menor contenido de OECh, esta banda crece durante más tiempo a lo largo del curado.

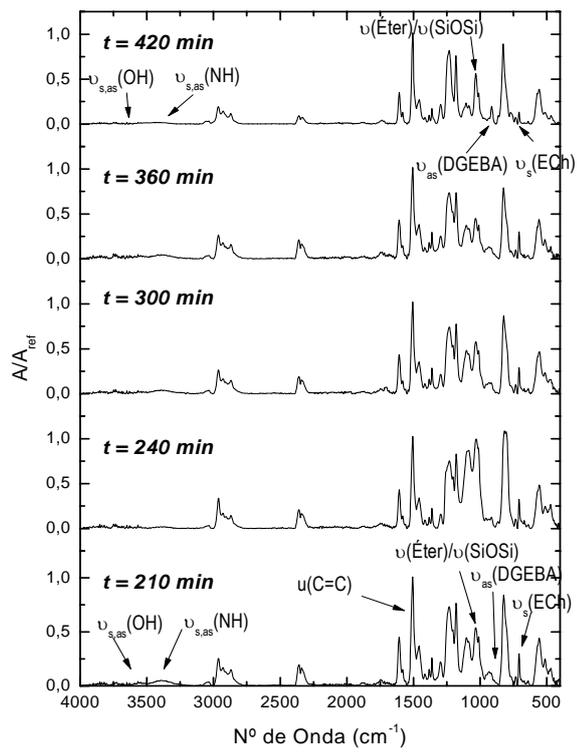
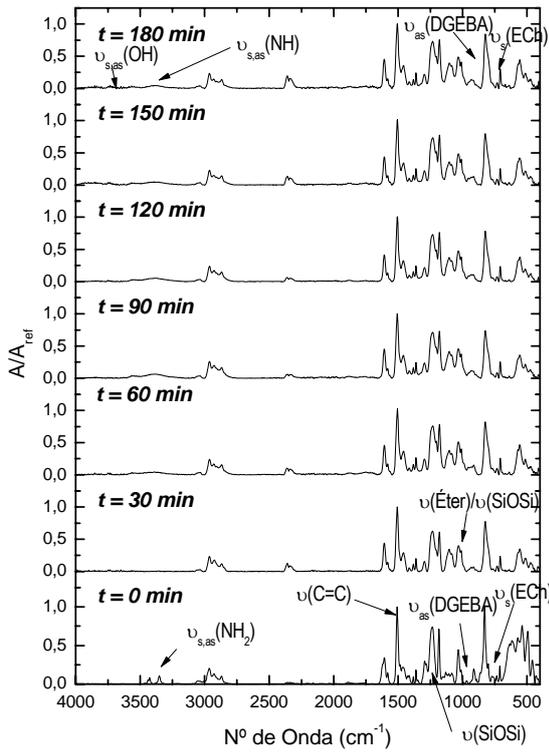
La BSA reacciona generando aminas secundarias, pero en ningún momento se observa la aparición de aminas terciarias, puesto que las bandas tensional y de deformación del enlace N-H de la amina aromática primaria no llegan a desaparecer. Este fenómeno se explica por el menor carácter nucleófilo de la amina secundaria frente a la primaria. Además, el mayor tamaño de la amina secundaria provoca que el impedimento estérico aumente, disminuyendo, en consecuencia la reactividad de la misma.

Se observa un aumento en la banda del éter a lo largo de la reacción, pero debido a que ésta se solapa parcialmente con la banda del grupo Si-O-Si, no es determinante de la existencia de homopolimerización en el medio.

- **SISTEMA DGEBA/BSA MODIFICADO CON DIFERENTES PORCENTAJES EN PESO DE EChCh.**

A continuación pueden verse los espectros obtenidos para el sistema DGEBA/BSA modificado con bajos contenido del epoxi-POSS[®] monofuncional, figura 4.40.

● DGEBA-2,5 % EChCh-BSA.



● DGEBA-5 % EChCh-BSA.

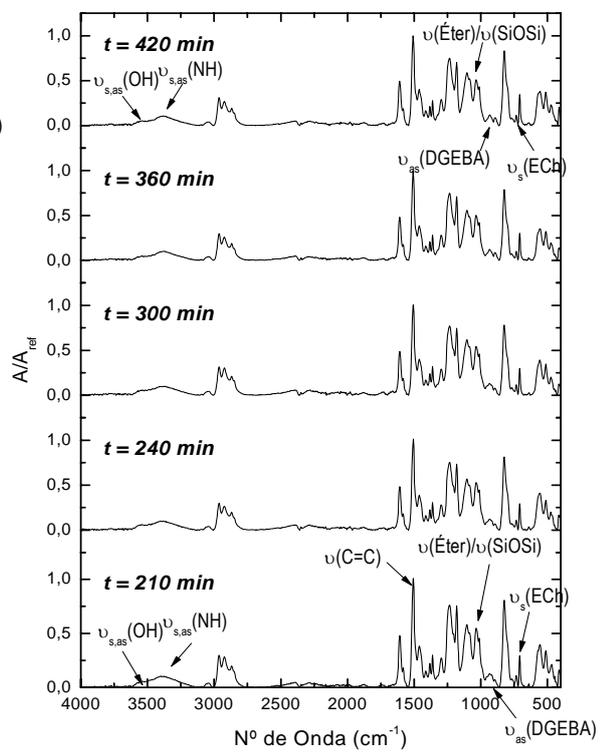
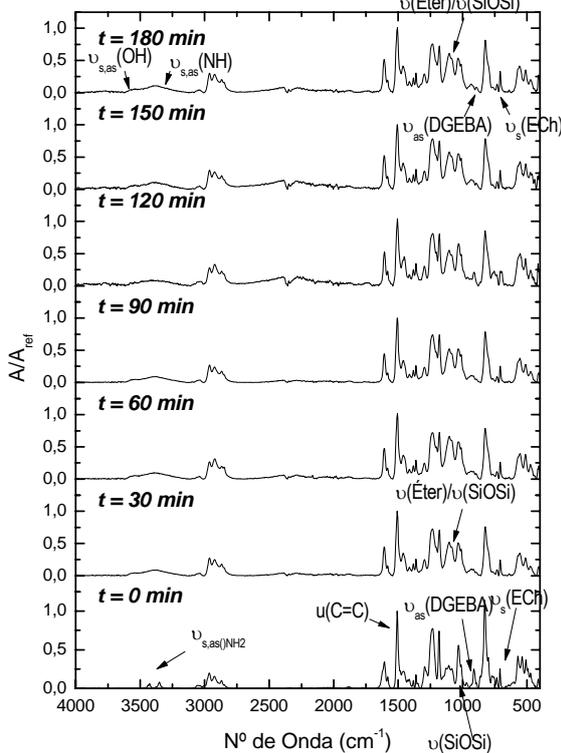


Figura 4.40. Espectros de la muestra DGEBA/BSA con 2,5-7,5 % durante la 1ª etapa a 130 °C y la 2ª etapa 150 °C.

● DGEBA-7,5 % EChCh-BSA.

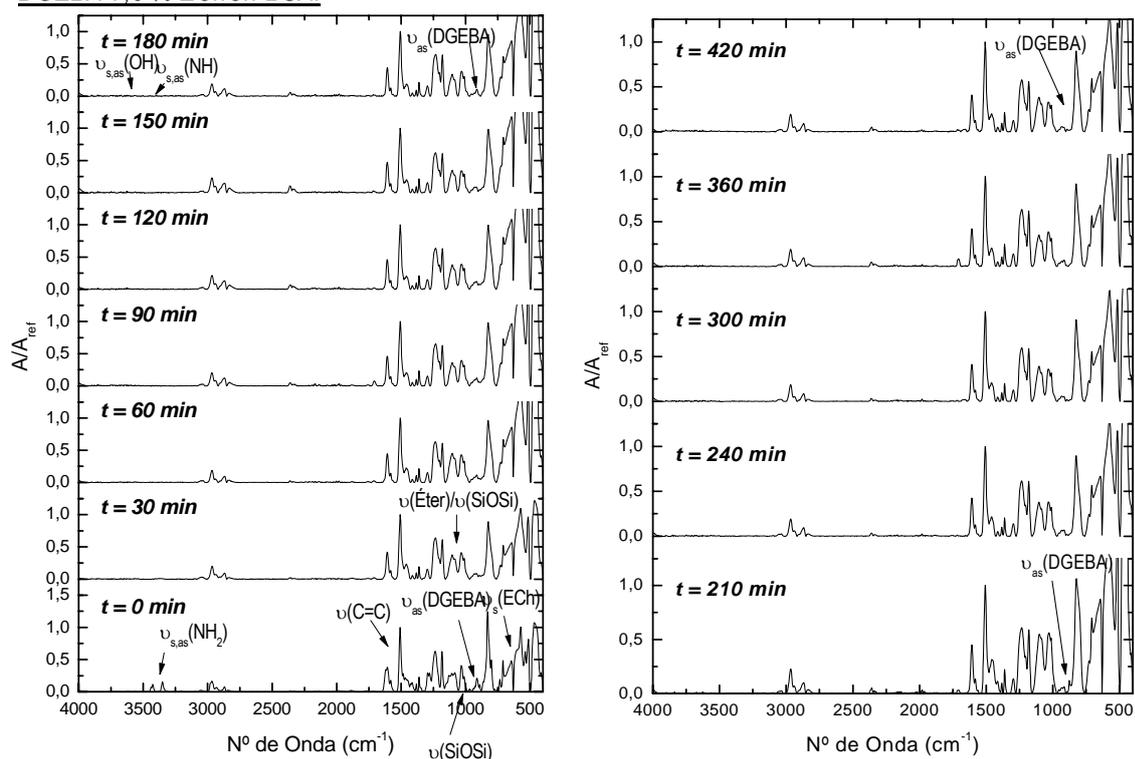


Figura 4.40. Espectros de la muestra DGEBA/BSA con 2,5-7,5 % durante la 1ª etapa a 130 °C y la 2ª etapa 150 °C.

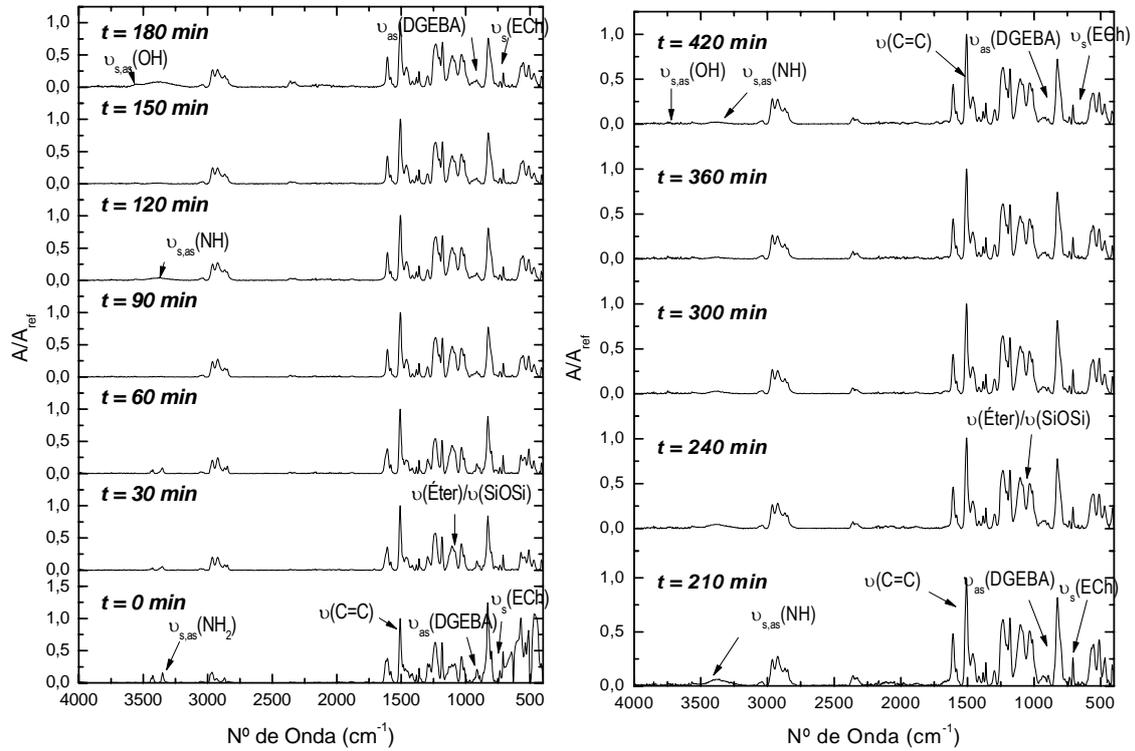
En las muestras con porcentajes entre 2,5% y 7,5%, ambos inclusive, el comportamiento es igual y muy similar al que presentaba las muestras con OECh. Es decir, se observa el doblete de la amina primaria a tiempo cero y éste desaparece al cabo de los 30 minutos dejando la banda correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces N-H en una amina secundaria y de los grupos OH, productos ambos de la reacción de la BSA con el EChCh y el DGEBA.

Las bandas de deformación del grupo epoxi de ambos reactivos, DGEBA y EChCh, disminuyen su intensidad a lo largo del proceso. Al igual que ocurría con el OECh, la banda del DGEBA disminuye en mayor medida que la del EChCh. Sin embargo, en proporción, la disminución de la banda del EChCh es mayor que la del OECh en el apartado anterior. La existencia de un único sustituyente epoxídico parece favorecer en mayor medida la reacción con la BSA.

De nuevo aparece a los 30 primeros minutos del curado la banda correspondiente a la vibración de tensión de grupos éter alifáticos que indica homopolimerización, sin embargo, esta banda no se puede seguir con fiabilidad debido a la existencia de la banda del grupo Si-O-Si que se solapa con ella.

Para las muestras con mayor contenido de OECh, 10-50%, se obtienen los espectros de la figura 4.41:

● DGEBA-10 % EChCh-BSA.



● DGEBA-20 % EChCh-BSA.

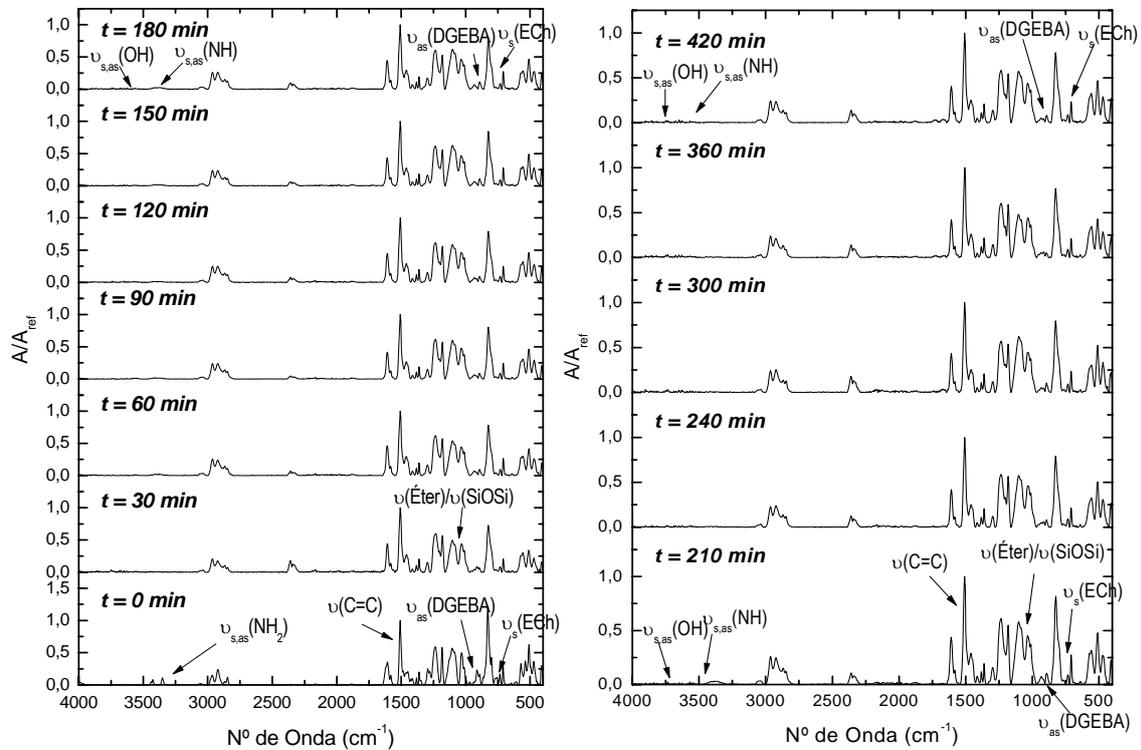
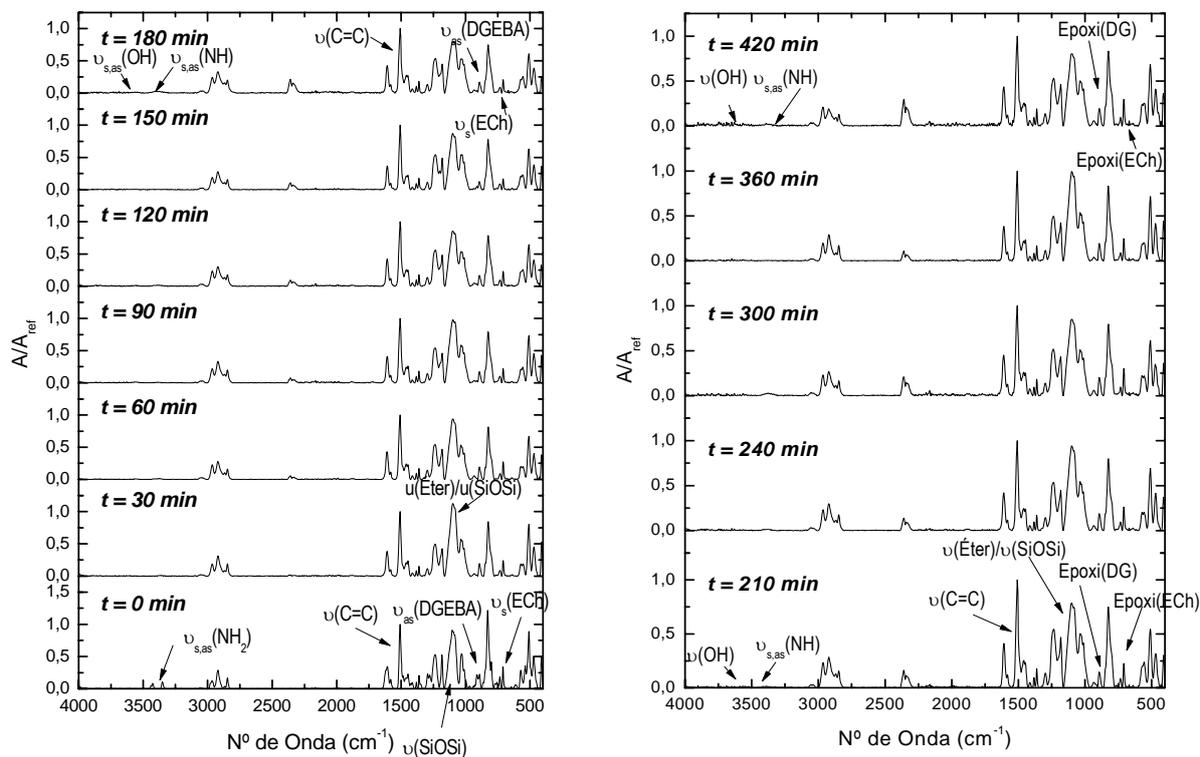


Figura 4.41. Espectros de la muestra DGEBA/BSA con 10-50 % durante la 1ª etapa a 130 °C y la 2ª etapa 150 °C.

● DGEBA-30 % EChCh-BSA.



● DGEBA-50 % EChCh-BSA.

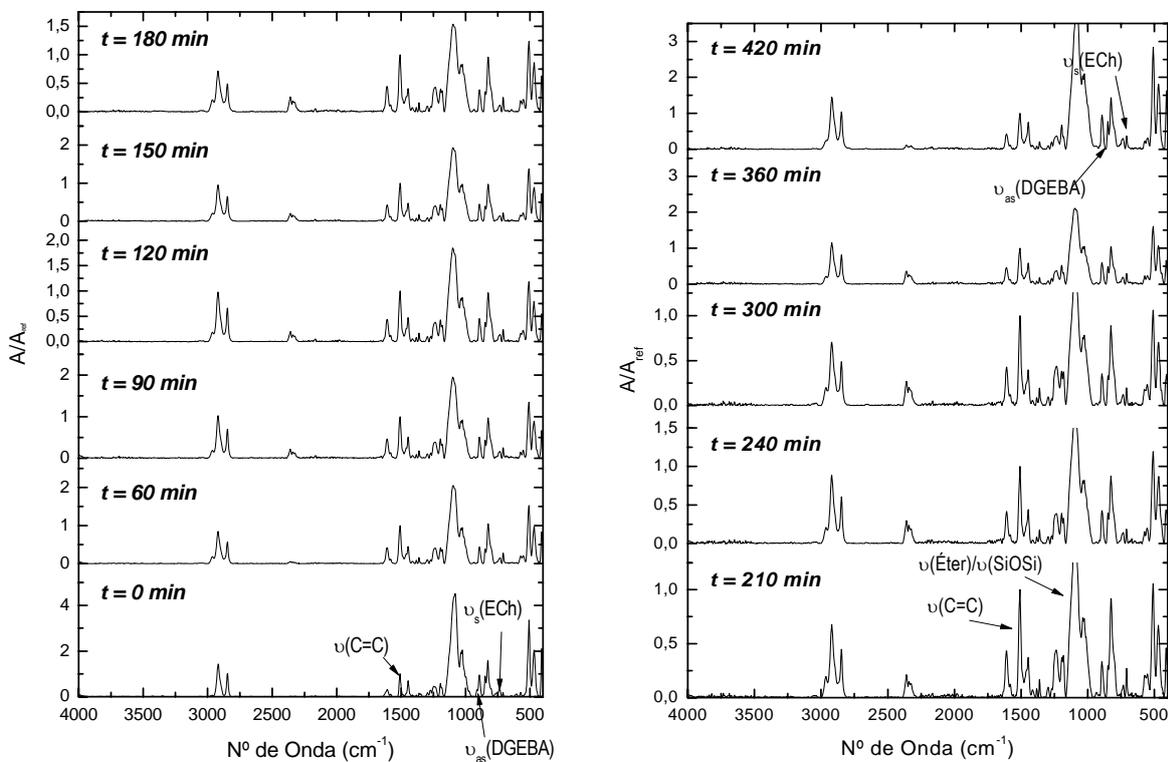


Figura 4.41. Espectros de la muestra DGEBA/BSA con 10-50 % durante la 1ª etapa a 130 °C y la 2ª etapa 150 °C.

En este caso, el doblete de la amina primaria en la muestra con 10 % de EChCh se mantiene durante los 60 primeros minutos. A partir de 90 minutos, desaparece dejando la banda correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces N-H en una amina secundaria y de los grupos hidroxilo. La reacción de la BSA transcurre de forma más lenta que en la misma muestra con OECh. Este fenómeno sólo ocurre en este porcentaje, para contenidos de 20, 30 y 50 % desaparece a los 30 primeros minutos como venía sucediendo hasta ahora.

Las bandas de deformación del grupo epoxi del DGEBA disminuyen su intensidad a lo largo del proceso, mientras que la del EChCh sufre una disminución inicial hasta los primeros 90 minutos de reacción y a continuación se mantiene constante. A medida que aumenta el contenido de EChCh en la muestra y disminuye el de DGEBA, se hace más difícil ver la banda del segundo hasta que en la muestra con 50 % de EChCh, deja de ser un pico par convertirse en el hombro de la banda contigua, lo que impide su seguimiento.

La reacción de eterificación se produce durante el proceso. La banda correspondiente a la vibración de tensión de los grupos éter alifático aparece a los 30 primeros minutos y se mantiene aproximadamente constante durante el resto del curado.

En resumen, en los materiales modificados con el epoxi monofuncional (EChCh) se observa que la BSA reacciona en mayor medida con el DGEBA que con el EChCh, a pesar de que al aumentar el contenido de EChCh en la muestra, aumenta su reactividad, a la vez que la del DGEBA disminuye. Este fenómeno se puede explicar en términos de rigidez y volumen de la molécula. El acercamiento, y la consecuente reacción de la BSA, será más favorable con el DGEBA por contener un epoxi glicidílico, debido a que el EChCh contiene un epoxi cicloalifático cuya conformación dificulta el ataque del nucleófilo al anillo epoxídico. Por otra parte, la reactividad con el EChCh es mayor que con el OECh debido a que el primero es monofuncional y se enlazarán a la cadena con relativa facilidad, cortando el crecimiento de ésta, mientras el segundo contiene 8 grupos epoxi que pueden reaccionar. Una vez haya reaccionado el primero los ataques posteriores serán más desfavorables.

No se observa la aparición de aminas terciarias puesto que las bandas tensional y de deformación del enlace N-H de la amina aromática secundaria no llegan a desaparecer. Este fenómeno puede explicarse por la competencia entre los grupos hidroxilo generados en el proceso y los grupos amina secundaria por la apertura del anillo epoxídico, que es más favorable a los primeros debido a su mayor carácter nucleófilo. La aparición de la banda correspondiente a grupos éteres alifáticos indica la existencia de la reacción entre los hidroxilos formados y los anillos epoxi sin abrir.

A medida que disminuye la banda de los dos grupos epoxi presentes, DGEBA y EChCh, aumenta la banda del éter. Una vez que ésta última se hace constante, las bandas correspondientes a 917 y 743 cm^{-1} no disminuyen más.

4.6. CONCLUSIONES.

ANÁLISIS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL, GPC, DE LAS MUESTRAS BINARIAS OECh/BSA:

- La aparición de nuevos picos de elución, correspondientes con especies de mayor peso molecular, a lo largo del proceso de curado a 160 °C, evidencian que la reacción entre el POSS[®] octafuncional, OECh, y la diamina, BSA tiene lugar. La extensión de la reacción se desconoce debido a que los picos obtenidos no están lo suficientemente separados para poder asignarlos a los productos de reacción previamente planteados.
- La muestra seleccionada para preparar las mezclas ternarias DGEBA/BSA/OECh fue la estequiométrica (N = 1), puesto que la muestra con exceso de BSA (N = 2) presenta una gelificación temprana y la muestra con exceso de OECh (N = 0.5) no es tan estable térmicamente como la estequiométrica.

ANÁLISIS MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO, DSC:

- Las energías de activación obtenidas por los métodos de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa para las muestras modificadas, tanto con OECh como con EChCh, no presentan variaciones considerables con respecto a la obtenida para el sistema neto, salvo para la muestra con un 7.5% de POSS[®], para la cual se obtienen valores anómalos.
- La temperatura de transición vítrea del sistema modificado con POSS[®] es inferior a la del sistema neto. Este fenómeno se atribuye a un aumento del volumen libre de la red polimérica por la presencia de las cadenas orgánicas laterales del modificador. Por otra parte, una disminución de la T_g implica un menor entrecruzamiento, debido efectos estéricos de la molécula de POSS[®] que impide el acercamiento de la molécula de POSS[®] a la diamina aromática.
- La cinética de curado del sistema modificado con OECh responde a un comportamiento autocatalítico. A su vez, se observa la influencia del factor de difusión en el mecanismo de curado. Al aumentar la cantidad de OECh en la muestra, la energía del proceso autocatalítico

aumenta hasta superar la del proceso catalizado externamente. La presencia del modificador favorece el proceso de catálisis externa frente al autocatalítico.

ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO, ATR-FTIR:

- Se completó el análisis de la reacción de curado mediante estudios de ATR-FTIR de las muestras con diferentes contenidos de OECh y EChCh. En ambos casos, la reacción de la diamina aromática con el DGEBA se ve favorecida con respecto a la reacción con cualquiera de los dos POSS[®]. Este fenómeno se atribuye a dificultades de acercamiento de las moléculas de POSS[®] y de agente de entrecruzamiento.
- Mediante FTIR se comprueba la formación de grupos éter en el medio de reacción durante el proceso de curado, lo cual indica la existencia de reacciones de homopolimerización originadas por la presencia de grupos hidroxilo durante el proceso.
- La reacción de la BSA transcurre hasta la formación de aminas secundarias, las terciarias no llegan a formarse debido al menor carácter nucleófilo de las secundarias con respecto a las primarias y al aumento de impedimento estérico debido a su mayor tamaño.
- La reacción transcurre de forma más lenta cuando el modificador es el POSS[®] monofuncional, que con el octafuncional.

4.7. BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- J. Areizaga, M. Milagros Cortázar, J. M. Elorza, J. J. Iruín. *Polímeros*. Ed. Síntesis S. A. **2002**. Madrid.
- 2.- J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams. *Thermosetting polymers*. Ed. Marcel Dekker, Inc. **2002**. Nueva York.
- 3.- R. Bruce Prime en *Thermal characterization of polymeric materials*. Volumen 2. Ed. Edith A. Turi. Academic Press, Inc. **1997**. Nueva York.
- 4.- C. A. May. *Epoxy resins. Chemistry and technology*. 2ª ed., Ed. Clayton A. May, Marcel Dekker. **1988**. New York.
- 5.- K. Peter C. Volhardt. *Química orgánica*. Ed. Omega S. A. **1990**. Barcelona.
- 6.- C. C. Ricardi, R. J. J. Williams en *Crosslinked epoxies*. Ed. B. Sedláček y J. Kahovec. Walter de Gruyter. **1987**. Berlín.
- 7.- B. A. Rozenberg en *Advances in polymer science. N° 75: Epoxy resins and composites*. Ed. K. Dusek. Springer-Verlag. **1985**. Praga.
- 8.- J. M. G. Cowie. *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*. Ed. Blackie Academic and Professional. **1991**. Londres.
- 9.- R. F. T. Stepto. *Polymer networks. Principles of their formation structure and properties*. Ed. Blackie Academic Professional. **1998**. Londres.
- 10.- J. Cano Malagón. "Propiedades dinamomecánicas y mecánicas del sistema epoxídico Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA) y 1,3 – Bisaminometilciclohexano (1,3 – BAC). Efecto de la degradación térmica y de la absorción de agua sobre estas propiedades". *Tesis Doctoral*. Universidad de Santiago de Compostela. **1995**. Santiago de Compostela.
- 11.- J. Vicerano. *Prediction of polymer properties*. Ed. Marcel Dekker, Inc. **1993**. Nueva York.
- 12.- J. Choi, J. Harcup, A. F. Yee, Q. Zhu, R. M. Laine. "Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes". *J. Am. Chem. Soc.* 123. **2001**. 11420-11430.
- 13.- C. Ramírez, M. Rico, J. M. L. Vilariño, L. Barral, M. Ladra, B. Montero. "Study of an octaepoxysilsesquioxane cured with a diamine". *J. Therm. Anal. Cal.* 80. **2005**. 153-157.
- 14.- H. Pasch, B. Trathnigg. *HPLC of Polymers*. Ed. Springer. **1999**. Alemania.
- 15.- A. J. López Díaz. "Cinética de la reacción y diagrama TTT de curado para el sistema Epoxídico Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA) Y 1,3 – Bisaminometilciclohexano (1,3 – BAC). *Tesis Doctoral*. Universidad de Santiago de Compostela. **1995**. Santiago de Compostela.
- 16.- J. M. Salla, X. Ramis. "Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures". *Polym. Eng. Sci.* 36. N° 6. **1996**. 835-851.

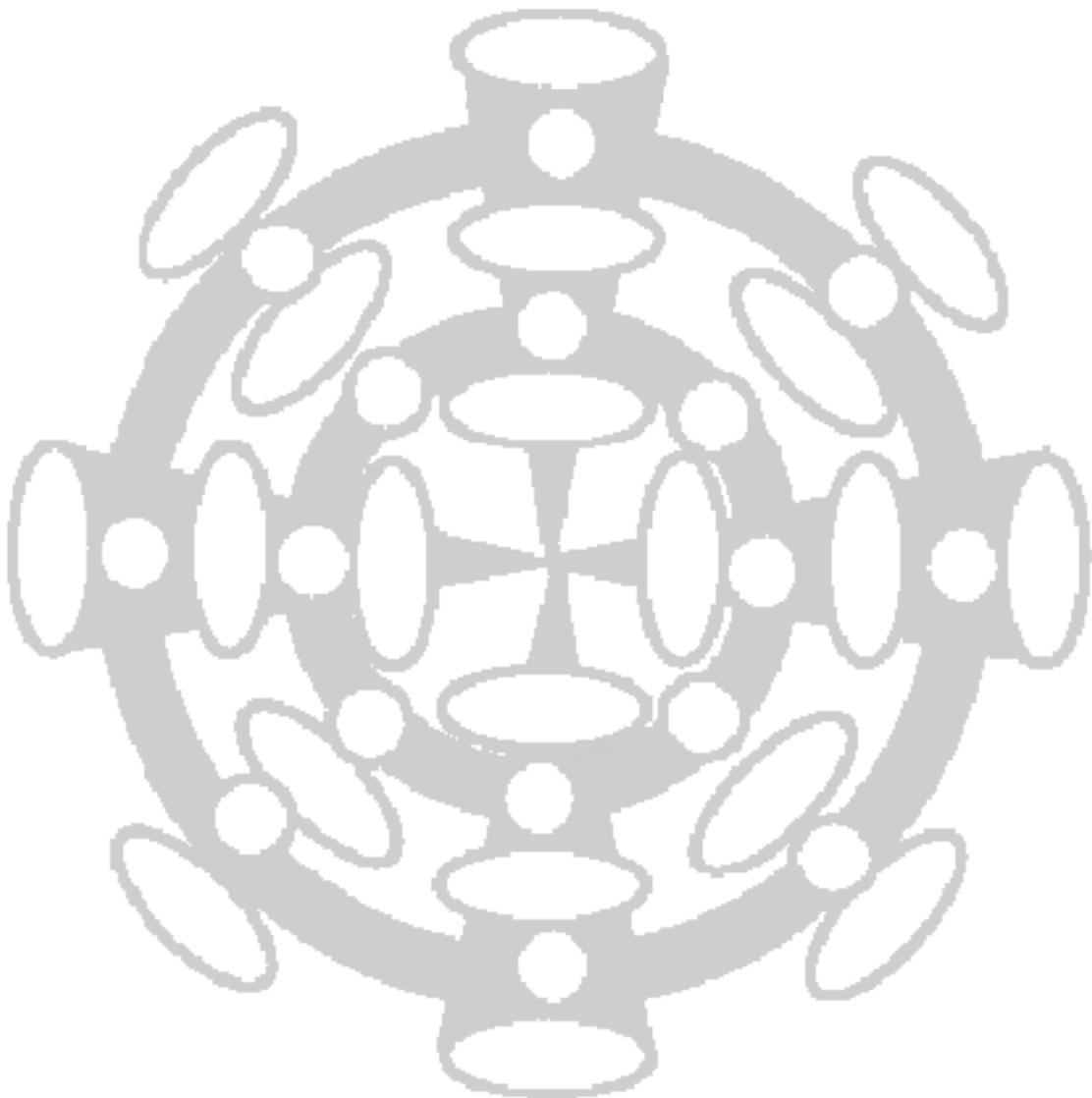
- 17.- L. A. Mercado Roca. "Resinas epoxi sililadas retardantes a la llama, síntesis, caracterización y propiedades". *Tesis doctoral*. Universitat Rovira & Virgili. **2005**. Tarragona.
- 18.- C. Ramírez, M. Rico, J. López, B. Montero, R. Montes. "Study of an epoxy system cured with different diamines by differential scanning calorimetry". *J. Appl. Polym. Sci.* 103. **2007**. 1759-1768.
- 19.- H. E. Kissinger. *Anal. Chem.* 47. **1975**. 1702-1706.
- 20.- R. B. Prime. "Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction". *Polym. Eng. Sci.* 13. **1973**. 365-371.
- 21.- Michael E. Brown. *Introduction to thermal analysis and applications*. Ed. Chapman and Hall. **1988**. Nueva York.
- 22.- H. Flynn. "A general differential technique for the determination of parameters for $d(\alpha)/dt=f(\alpha)A \exp(-E/RT)$ ". *J. Therm. Anal.* 37. **1991**. 293-305.
- 23.- J. H. Flynn. "Thermal analysis kinetics-problems, pitfalls and how to deal with them". *J. Therm. Anal.* 34. **1988**. 367-381.
- 24.- C. D. Doyle. "Kinetic analysis of thermogravimetric data". *J. Appl. Polym. Sci.* 5. **1961**. 285-292.
- 25.- L. Barral, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, P. Nogueira, A. Torres, C. Ramírez, M. J. Abad. "Mechanical behavior of tetrafunctional/phenol novolac epoxy mixtures cured with a diamine". *J. Appl. Polym. Sci.* 77. **2000**. 2305-2313.
- 26.- L. Barral, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, P. Nogueira, M. J. Abad, C. Ramírez. "Thermal properties of amine cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy blended with poly(etherimide)". *Thermochim. Acta.* 344. **2000**. 127-136.
- 27.- J. López, I. López-Bueno, P. Nogueira, C. Ramírez, M. J. Abad, L. Barral, J. Cano. "Effect of poly(styrene-co-acrylonitrile) on the curing of an epoxy/amine resin". *Polymer.* 42. **2001**. 1669-1677.
- 28.- C. Ramírez, M. Rico, A. Torres, L. Barral, J. López, B. Montero. "Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies". *Eur. Polym. J.* 44. **2008**. 3035-3045.
- 29.- Y. Liu, S. Zheng. "Inorganic-organic nanocomposites of polybenzoxazine with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane". *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 44. **2006**. 1168-1181.
- 30.- Y. Ni, S. Zheng, K. Nie. "Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes". *Polymer.* 45. **2004**. 5557-5568.
- 31.- S. Sourour, M. R. Kamal. "Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics". *Thermochim. Acta.* 14. **1976**. 41-59.
- 32.- R. Kamal, Musa R. "Thermoset characterization for moldability analysis". *Polym. Eng. Sci.* 14. **1974**. 230-238.

- 33.- L. Barral, J. Cano, A. J. López, P. Nogueira, C. Ramírez. "Isothermal cure kinetics of a diglycidyl ether of bisphenol A/1,3-bisaminomethylcyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) epoxy resin system". *J. Appl. Polym. Sci.* 56. **1995**. 1029-1037.
- 34.- L. Barral, J. Cano, A. J. López, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez. "Kinetics of curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A/1,3-bisaminomethyl-cyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) epoxy resin system". *J. Therm. Anal.* 46. **1996**. 387-395.
- 35.- C. S. Chern, G. W. Poehlein. "A kinetic model for curing reactions of epoxides with amines". *Polym. Eng. Sci.* 27. **1987**. 788-795.
- 36.- M. R. Keenan. "Autocatalytic cure kinetics from DSC measurements: Zero initial cure rate". *J. Appl. Polym. Sci.* 33. **1987**. 1725-1734.
- 37.- I. Jaramillo, C. Morales, A. Betancur, J. Cruz, P. Gañán. *Dyna, Revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia., Año 71.* 143. **2004**. 67-80.
- 38.- A. N. Mauri. "Materiales híbridos orgánico-inorgánico obtenidos mediante modificación de resinas epoxi con silanos funcionalizados". *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de Mar del Plata. **1999**. Mar del Plata. Argentina.
- 39.- J. Castells, F. Camps. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. Ed. Alhambra. S. A., **1980**. España.
- 40.- G. Socrates. *Infrared characteristic group frequencies*. Ed. Wiley & Sons, Ltd. **1980**. Gran Bretaña.
- 41.- G. Rajagopalan, K. M. Immordino, J. W. Gillespie Jr., S. H. McKnight. "Diffusion and reaction of epoxy and amine in polysulfone studied using Fourier transform infrared spectroscopy: experimental results". *Polymer*. 41. **2000**. 2591-2602.
- 42.- C. Marcolli, G. Calzaferri. "Monosubstituted octasilasesquioxanes". *Appl. Organomet. Chem.* 13. **1999**. 213-226.
- 43.- Y. Ni, S. Zheng, K. Nie. "Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes". *Polymer*. 45. **2004**. 5557-5568.
- 44.- Y-L. Liu, G-P. Chang. "Novel approach to preparing epoxy/polyhedral oligometric silsesquioxane hybrid materials possessing high mass fractions of polyhedral oligometric silsesquioxane and good homogeneity". *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* 44. **2006**. 1869-1876.
- 45.- W-Y. Chen, Y-Z. Wang, S-W. Kuo, C-F. Huang, P-H. Tung, F-C. Chang. "Thermal and dielectric properties and curing kinetics of nanomaterials formed from POSS-epoxy and meta-phenylenediamine". *Polymer*. 45. **2004**. 6897-6908.

- 46.- C. Mas, A. Mantecon, A. Serra, X. Ramis, J. M. Salla. "Cationic copolymerization of cycloaliphatic epoxy resin with a spirobis lactone with lanthanum triflate as initiator: I. Characterization and shrinkage". *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 43. **2005**. 3421-3432.
- 47.- X. Fernandez, J. M. Salla, A. Serra, A. Mantecon, X. Ramis. "Improved thermosets obtained from cycloaliphatic epoxy resins and γ -butyrolactone with lanthanide triflates as initiators. I. Study of curing by differential scanning calorimetry and Fourier transform infrared". *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 43. **2005**. 2337-2343.
- 48.- J. Cañavate, X. Colom. "Study of the curing process of an epoxy resin by FTIR spectroscopy". *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 39(5). **2000**. 937-943.
- 49.- F. Carrasco, P. Pagés, T. Lacorte, K. Briceño. "Fourier transform IR and differential scanning calorimetry study of curing of trifunctional amino-epoxy resin". *J. Appl. Polym. Sci.* 98. **2005**. 1524-1535.
- 50.- H. Xu, B. Yang, X. Gao, C. Li, S. Ghuang. "Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid polymers with a well-defined structure from diamines and epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes". *J. Appl. Polym. Sci.* 101. **2006**. 3730-3735.

Capítulo 5

PROPIEDADES MECÁNICAS



En el presente capítulo se analiza la influencia del octaepoxy-silsesquioxano, OECh, en las propiedades mecánicas del material epoxídico sometido a los diferentes procesos de curado.

5.1. INTRODUCCIÓN A LAS PROPIEDADES DINAMOMECÁNICAS DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS TERMOESTABLES.

Las resinas epoxídicas presentan una gran variedad de aplicaciones en la industria. Una de las propiedades requeridas por estas aplicaciones es que el material debe convertirse en un sólido rígido a temperatura ambiente, aunque, dependiendo de la aplicación, también puede ser necesario un cierto grado de flexibilidad. Dada la importancia que tiene el comportamiento mecánico en las prestaciones técnicas en los materiales poliméricos, es necesario conocer cómo se ven afectadas las propiedades mecánicas en función de la temperatura. Para que una resina sea aplicable en estos casos, su temperatura de transición vítrea, T_g , deberá ser superior a la temperatura de uso, T_u , que va a tener ese material durante su vida útil.¹

Sin embargo, las propiedades mecánicas y dinamomecánicas de una resina epoxídica están gobernadas, además de por la temperatura, por la estructura adquirida durante el proceso de curado y la extensión del mismo. A su vez, la estructura final de la resina y el grado de entrecruzamiento vienen determinados por el tipo de reacción de curado que se haya producido y por la naturaleza de los grupos funcionales del agente entrecruzante.²

El análisis dinamomecánico (DMA) es una de las técnicas más utilizadas para analizar la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros y permite estudiar la variación de algunas propiedades mecánicas en función de la temperatura, pudiendo utilizar estos valores en el diseño y cálculo de piezas en determinadas condiciones térmicas. En resinas epoxi, este tipo de análisis sirve para obtener información sobre la temperatura de transición vítrea, otras transiciones menores y la densidad de entrecruzamiento.

Las transiciones térmicas en polímeros pueden ser descritas en términos relacionados, tanto con el volumen libre como con tiempos de relajación. Los cambios en el volumen libre del polímero pueden ser monitorizados como cambios volumétricos en el polímero, mediante la pérdida de rigidez y el aumento de fluidez asociados a dicho cambio a partir de ensayos dinamomecánicos. Cuando se aumenta la temperatura de un material polimérico, la macromolécula pasa de estar rígida a calentarse y expandirse, aumentando así su volumen libre y en consecuencia, comienzan los movimientos dentro de la macromolécula. En primer lugar, se producen movimientos de enlaces, tensiones y deformaciones, y de cadenas laterales, que se corresponden con la denominada transición γ , T_γ , durante la cual también pueden tener lugar asociaciones con moléculas de agua. A medida que la temperatura aumenta, y en

consecuencia el volumen libre dentro de la molécula, la totalidad de las cadenas laterales y los grupos localizados de entre 4 y 8 átomos entre nudos, comienzan a tener suficiente espacio para moverse y el material empieza a desarrollar cierta fortaleza. Esta transición se denomina transición β , T_β , y no aparece definida claramente. A temperaturas todavía mayores se observa la transición α o también llamada transición vítrea, T_g , durante la cual las cadenas en dominios amorfos del material comienzan a coordinar movimientos a gran escala. Esta transición solamente tiene lugar en materiales amorfos. Si el material contiene algún dominio cristalino, presenta a temperaturas mayores a la T_g una transición asociada a la fusión de esos dominios, en este momento, se produce una ruptura de cadenas y el material fluye. A medida que se aumenta la temperatura de un material termoestable más allá de la transición vítrea, da comienzo la degradación térmica del mismo.³

Los materiales plásticos presentan un comportamiento que depende en gran medida del tiempo de duración del estado tensional. Cuando un material viscoelástico se desplaza de su equilibrio mediante la aplicación de una tensión, el sistema tiende a volver a su estado inicial al cesar ésta. Este proceso hacia el equilibrio llamado relajación, se desarrolla a lo largo de un tiempo denominado tiempo de relajación, que caracteriza a cada uno de los diferentes tipos de movimientos macromoleculares. Para tiempos cortos, estos materiales muestran un comportamiento de sólido elástico que precisamente se tiene en cuenta para utilizarlo como material de ingeniería, pero por otro lado para tiempos largos, manifiesta un comportamiento de líquido fluido, de ahí que se dice que los polímeros presentan un comportamiento *viscoelástico*.⁴ Asimismo, la energía suministrada a un material elástico se almacena en su totalidad, y un líquido viscoso la disipa íntegramente. Los materiales poliméricos, almacenan una parte de la energía que se les suministra en su componente elástica y disipan otra parte, calentándose o deformándose de forma permanente, debido a su parte viscosa.

Mediante análisis dinámomecánico la muestra se somete a una tensión oscilatoria senoidal a frecuencia constante y se determinan las deformaciones que se producen en el material, en función de la temperatura. La tensión aplicada en DMA se expresa del siguiente modo,

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen} \omega t \quad 5.1$$

donde σ_0 es la amplitud máxima de la tensión aplicada y ω la frecuencia angular durante un tiempo t .

En los materiales puramente elásticos, la respuesta del material es inmediata, de tal manera que las tensiones y las deformaciones están en fase. En un fluido ideal existe un retardo de 90° con respecto a la tensión aplicada.

La deformación producida también oscila de forma senoidal con un cierto ángulo de desfase, δ , con respecto a la tensión aplicada, de forma que,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad 5.2$$

donde ε_0 es la amplitud máxima de la deformación producida.

Como los materiales poliméricos presentan un comportamiento intermedio entre un sólido elástico ideal y un líquido viscoso ideal, se determina el ángulo de desfase entre tensiones y deformaciones, δ , con el fin de cuantificar el comportamiento del material. Cuánto más pequeño sea el ángulo de desfase, el material tenderá más hacia el comportamiento de un sólido elástico, mientras que a ángulos de desfase elevados, el material tendrá un comportamiento viscoso.

La relación ε_0 / σ_0 se conoce como módulo del material y sirve para cuantificar la proporción de parte elástica y de parte viscosa del material bajo estudio. Debido a la forma compleja de las expresiones de tensión y deformación, el módulo adopta forma compleja, definiéndose como

$$E^* = E' + j \cdot E'' \quad 5.3$$

donde E' es la parte real o módulo elástico y proporciona una medida de la energía almacenada elásticamente. E'' es la parte imaginaria o módulo de pérdidas y representa la pérdida de energía por disipación viscosa.^{5,6}

Como medida de desfase se emplea la tangente del ángulo de desfase, que se determina como el cociente entre el módulo de pérdidas y el de almacenamiento.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad 5.4$$

La curva de la tangente de pérdidas, $\tan \delta$, es la relación entre la componente viscosa y la componente elástica del material, de este modo, es un reflejo directo de la movilidad de las cadenas poliméricas así como de su grado de entrecruzamiento.

Para ángulos de desfase pequeños, el valor de $\tan \delta$ es muy bajo y el material presenta, por tanto, un comportamiento bastante elástico y su módulo elástico será considerablemente mayor que el de pérdidas. Un valor de $\tan \delta$ alto indica que la componente del módulo de pérdidas tiene un peso apreciable en relación a la componente elástica.

En las curvas de $\tan \delta$, el rango de temperaturas que abarca el pico se corresponde con el rango de temperaturas en el que sucede la transición vítrea. La temperatura tomada en el onset del inicio del pico nos indica el comienzo de la transición. La presencia del modificador provoca un desplazamiento del pico hacia temperaturas menores, por tanto, la transición vítrea da comienzo antes a medida que aumenta la cantidad de POSS® adicionado.

La transición vítrea define el rango de temperatura de uso del polímero. Dependiendo del uso final del polímero se toma el rango de temperaturas inferior o superior a la T_g . Si el uso final del polímero va a requerir que se mantenga con resistencia y rigidez elevadas, la T_g marca la temperatura máxima de uso

del mismo. En cambio, si se requiere que el material sea gomoso para la aplicación del mismo, la T_g será la temperatura mínima a la que ha de ser utilizado.

Existen distintas formas de medir la T_g del sistema en los termogramas obtenidos por análisis dinamomecánico:

- En la curva E' vs T , tomar el valor en el punto de intersección entre la tangente a la curva antes de que tenga lugar la transición y la tangente a dicha curva en el punto de inflexión de la caída durante la transición.
- En la curva $\tan\delta$ vs T , tomar el valor de temperatura en el máximo del pico o bien en el onset al inicio del pico.
- En la curva de E'' vs T , tomar el valor de temperatura en el máximo del pico o bien en el onset al inicio del pico.

La intensidad del pico de $\tan\delta$ está relacionada con la densidad de entrecruzamiento del material, la altura del pico será mayor cuanto mayor sea la movilidad de las cadenas y mayor número de especies sean susceptibles de experimentar la relajación.

Cuando la medida se realiza a una temperatura inferior a la temperatura a la que sucede la transición del sistema, la $\tan\delta$ presenta valores bajos. Esto es debido a que la velocidad a la cual el material se reordena para alcanzar el equilibrio es menor que la frecuencia fijada, es decir, su tiempo de relajación es mayor. La estructura se comporta de forma rígida y elástica y en consecuencia, presentará valores altos de E' . En el caso de que los ensayos se realicen a temperaturas mayores a la de la transición, el sistema alcanza el equilibrio más rápido que la frecuencia del ensayo, es decir, el tiempo de relajación es menor, por lo que $\tan\delta$ y E' tienen valores bajos. En la zona de transición, a medida que la temperatura va en aumento, aumenta también el movimiento molecular. Se disipa así mayor cantidad de energía y el módulo de pérdidas, E'' , en consecuencia, experimenta un ascenso. Esta situación se mantiene hasta que la frecuencia del experimento coincide con la velocidad con la que el sistema alcanza el equilibrio. En este caso, E'' presenta un máximo, correspondiente al máximo de energía disipada por el material. Superado éste, la estructura tiene mayor movilidad y tiende al equilibrio con mayor facilidad y más rápidamente que la que impone la frecuencia de deformación, por tanto, se disipa menos energía y E'' presenta cada vez valores más pequeños.³

La transición vítrea está relacionada con el movimiento de los segmentos de cadena laterales presentes en la red polimérica. El rango de temperaturas en el cual ocurre este proceso depende del grado de polimerización hasta que es alcanzado el valor conocido como T_g crítica, temperatura a la cual se obtiene el peso molecular crítico. Por encima de este valor, la T_g se vuelve menos dependiente del peso molecular alcanzado durante el entrecruzamiento.

El análisis dinamomecánico puede realizarse tanto en función de la frecuencia como en función de la temperatura. En el primer caso, el módulo de almacenamiento aumenta en la zona de relajación, mientras que el módulo de pérdidas presenta un máximo, observable igualmente en los valores del desfase a frecuencias ligeramente menores. Si se estudia la variación de los módulos y de $\tan\delta$ en función de la temperatura, manteniendo fija la frecuencia, el módulo de almacenamiento disminuye al aumentar la temperatura. Esta disminución es más acusada en las zonas de relajación, en las cuales el módulo de pérdidas presenta máximos de intensidad variable. Estos máximos aparecen también al representar la variación del desfase, $\tan\delta$, en función de la temperatura, aunque a temperaturas más elevadas.

5.2. ANÁLISIS DINAMOMECÁNICO (DMA) DE MUESTRAS DGEBA/BSA MODIFICADAS CON DIFERENTES PORCENTAJES EN PESO DE OECh.

A continuación se muestran los análisis de las propiedades dinamomecánicas realizados a las muestras ternarias con diferentes contenidos en peso del POSS[®] octafuncional (OECh) sometidas a los curados⁷ A y B descritos previamente en el capítulo 2, apartado 2.5. Para ello se utilizó un analizador dinamomecánico de Perkin Elmer (DMA-7) en régimen dinámico aplicando una velocidad de calentamiento constante de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en el rango de temperaturas de $25\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de Helio. Se utilizaron tensiones de 700 mN, como fuerza dinámica y 900 mN como fuerza estática y una frecuencia constante de 1 Hz. El modo de operar utilizado para realizar los ensayos fue el de flexión en tres puntos, las probetas se prepararon de aproximadamente 3 mm de altura, 6 mm de ancho y 15 mm de longitud.

5.2.1. MUESTRAS TERNARIAS SOMETIDAS AL PROCESO DE CURADO A.

En la figura 5.1 se muestran los termogramas obtenidos experimentalmente para los sistemas con diferentes porcentajes de OECh, sometidos al proceso de curado A (3 h $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ + 4 h a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) y comparadas con el sistema neto (DGEBA/BSA).

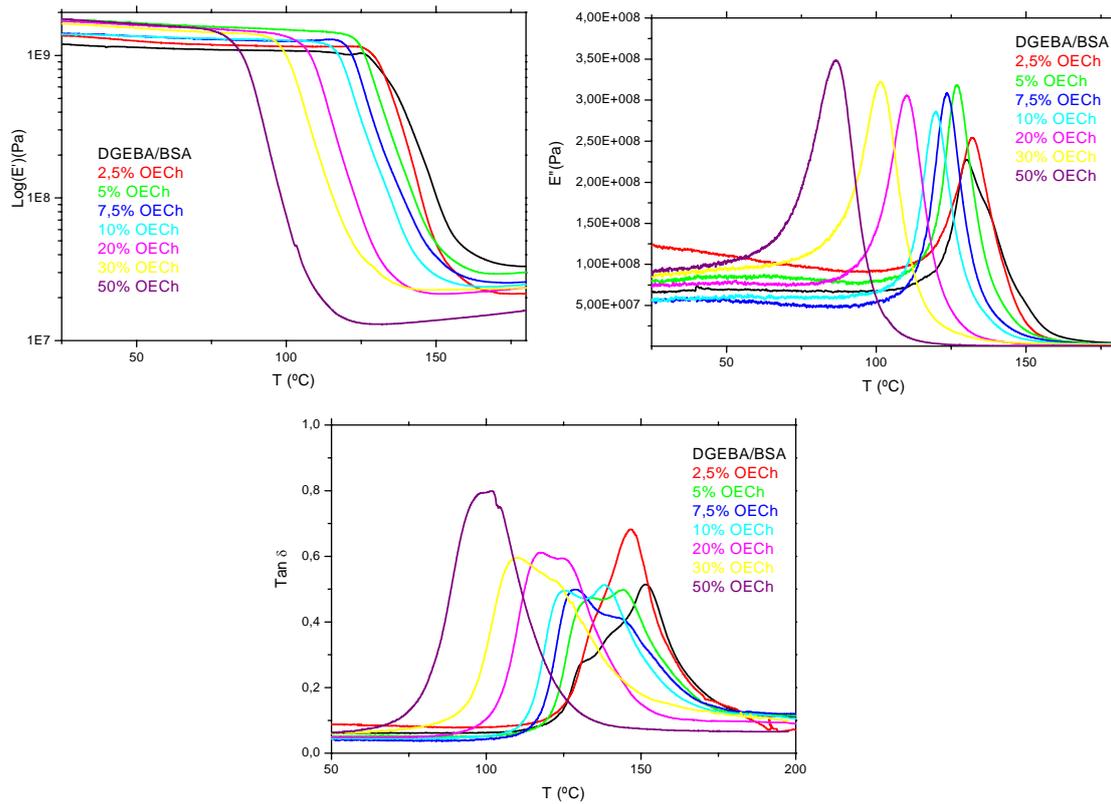


Figura 5.1. Análisis dinamomecánico de las muestras ternarias sometidas al curado A.

Algunas muestras presentan un pico de relajación en el onset de la curva de E' . Al aumentar el volumen libre durante la transición, tiene lugar el reordenamiento de las cadenas poliméricas con el fin de aliviar tensiones existentes en el material. Este pico impide trazar con exactitud la tangente a la curva antes de la transición. En la curva de $\text{tan } \delta$, para algunas muestras aparecen hombros en el pico, lo que dificulta definir el máximo del pico con precisión, y por tanto es más correcta la medida de T_g en el onset al inicio del pico. Para la curva de E'' , la T_g se puede tomar con precisión tanto en el punto máximo del pico en la curva como en el onset al inicio de dicho pico.

En la tabla 5.1 se muestran los resultados calculados en el onset de la curva de E' y en los puntos máximos para E'' y $\text{tan } \delta$, junto con los valores de E' , $\text{tan } \delta$ y E'' , asociados a esas temperaturas y comparados con los valores obtenidos para el sistema neto.

Tabla 5.1. Medidas obtenidas por análisis dinamomecánico para las muestras ternarias sometidas al proceso de curado A.

% OECh	E'		E''			tan δ			
	E' (25 °C) 10 ⁹ Pa	Onset		Máximo		Máximo 1		Máximo 2	
		E' 10 ⁹ Pa	T (°C)	E'' 10 ⁸ Pa	T (°C)	tan δ_1	T ₁ (°C)	tan δ_2	T ₂ (°C)
0	1.20	1.06	125.5	2.27	130.5			0.51	151.5
2,5	1.37	1.16	128.8	2.54	132.2			0.68	146.8
5	1.78	1.45	123.5	3.19	126.9	0.47	133.8	0.50	144.4
7,5	1.42	1.30	120.6	3.08	123.5	0.50	128.5	0.41	141.8
10	1.40	1.26	114.9	2.85	119.7	0.50	125.2	0.51	137.9
20	1.74	1.43	102.5	3.05	110.2	0.61	117.8	0.59	125.0
30	1.67	1.40	96.1	3.22	101.9	0.60	110.1	0.53	122.1
50	1.80	1.51	79.5	3.48	86.7			0.80	100.1

Se toma como T_g el valor obtenido en el pico de la curva E'' vs T , por ser el dato más identificable. Al introducir el POSS[®] en la muestra en un porcentaje de 2,5% en peso, se observa un pequeño incremento en el valor de la T_g . Esto ocurre también con los valores tomados en el onset de las curvas E' , E'' y $\tan\delta$, pero no en la temperatura tomada en el punto máximo de la curva de $\tan\delta$. A medida que el porcentaje de OECh aumenta, se observa una clara tendencia a la disminución de la T_g , que se atribuye al aumento del volumen libre del sistema debido a la inclusión de los “cage” del POSS[®] a nivel de nanoescala en la matriz polimérica. Esto produce un efecto plastificante que es similar al de la inserción en la matriz de una componente de bajo peso molecular.⁸

En general, distintas explicaciones sobre la variación de la T_g de los sistemas modificados con POSS[®], son admitidas:

- Por un lado, el “cage” del POSS[®] supone un punto de unión covalente de las cadenas que forman la red polimérica. Su rigidez y la fortaleza del enlace provocan una disminución de la movilidad de las cadenas, y en consecuencia, la T_g del sistema aumenta con respecto al material neto.
- Por otro lado, el “cage” introduce volumen libre dentro de la estructura de la red, y por tanto, favorece en este sentido el movimiento de las cadenas y en consecuencia, disminuye la T_g del sistema con respecto a la del material neto.

Por tanto, el comportamiento viscoelástico de una resina termoestable modificada con un POSS[®] se considera como un equilibrio entre ambos factores.⁹⁻¹²

Con respecto al módulo de almacenamiento se observa que, a temperatura ambiente el valor del material modificado es siempre mayor que el del material neto, por tanto, el modificador provoca que el material tenga una mayor capacidad para almacenar la energía elástica y en consecuencia, se vuelva

más rígido en el estado vítreo. El aumento del módulo según Ni et al.⁹ puede ser atribuido a dos factores.

- En el caso de que tenga lugar la separación de fases tras la polimerización, puede ocurrir que la matriz epoxi se vea reforzada por las partículas del POSS[®], dispersadas en dicha matriz en forma de aglomerados.
- En el caso de que el POSS[®] se distribuya de forma homogénea y a nivel nanoscópico en la matriz polimérica, ésta se verá reforzada por esa distribución homogénea del POSS[®].

Sea cual sea el caso, ambos provocan un aumento de E' , sin embargo, el módulo no aumenta de forma uniforme, esto puede ser debido a que los grupos R alifáticos del OECh podrían dar movilidad a las cadenas poliméricas, y en consecuencia, disminuiría el valor del módulo, en especial en las muestras con contenidos altos de OECh.⁸ Este comportamiento se repite con los valores del módulo obtenidos en el onset de la caída originada por la transición, es decir, el efecto que produce el modificador en la resistencia a la deformación del material se mantiene hasta la transición, sin embargo, la temperatura a la que se produce la caída disminuye a medida que se añade mayor cantidad de OECh. Por lo tanto, un aumento del contenido de POSS[®] en la muestra aumenta la rigidez del material pero disminuye su temperatura máxima de uso. Estos dos factores han de ser tenidos en cuenta para las posibles aplicaciones del material. El contenido seleccionado para cada aplicación vendrá condicionado por el aumento que se requiera de la rigidez del material y por la temperatura de uso de la pieza final.

El valor de E' en el estado caucho, también denominado *rubbery plateau*, es proporcional al número de entrecruzamientos generados durante la reacción de polimerización y a la longitud de las cadenas situadas entre nudos de la red,³ según

$$E' \cong \frac{(\rho RT)}{M_e} \quad 5.5$$

donde E' es el valor del módulo de almacenamiento en la región de caucho, ρ es la densidad del polímero, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura de la región gomosa a la que está tomado el valor del módulo y que se toma como la $T_g + 30$ °C, y M_e es la masa molecular situada entre nudos. En la práctica, el valor de E' en la región gomosa indica los cambios relativos en M_e o, lo que es lo mismo, en el número de entrecruzamientos con respecto a un estándar, en este caso, la muestra neta. En este sistema se observa una ligera disminución del valor de E' a medida que aumenta la cantidad de POSS[®] adicionado y, a su vez, con respecto a la muestra neta. Esto indica que el entrecruzamiento es menor a medida que aumenta la cantidad de modificador adicionado, lo cual concuerda a su vez con la disminución observada de la temperatura de transición vítrea del sistema. Esta disminución en la densidad de entrecruzamiento del sistema se puede atribuir a la existencia de

enlaces más largos y flexibles en la estructura final debido a la incorporación del OECh. El elevado peso molecular del OECh también puede influir en la disminución de la densidad de entrecruzamiento y, en consecuencia, en la disminución del módulo en el estado gomoso.¹³⁻¹⁶

En el estado caucho se observa el mismo comportamiento en la curva del módulo de pérdidas, E'' , es decir, los valores del módulo disminuyen y en consecuencia, la densidad de entrecruzamiento es menor con la presencia del modificador. Esa disminución se hace más acusada a contenidos de OECh mayores y se atribuye a la flexibilidad de los enlaces Si-O.

Con respecto a la curva de la tangente de pérdidas, $\tan\delta$, los sistemas modificados muestran, en todos los porcentajes, una intensidad mayor que la neta. Además, a medida que aumenta la cantidad de OECh adicionado, la tendencia es que la intensidad aumente, salvo la muestra con 2.5 % en peso de OECh. Esto indica, de nuevo, una disminución de la densidad de entrecruzamiento del material a medida que aumenta el contenido en OECh.¹⁷

La anchura del pico de $\tan\delta$ indica el grado de homogeneidad de la muestra y no manifiesta ninguna variación en el comportamiento de las muestras modificadas con respecto a la muestra neta, por tanto, se puede pensar que el OECh se mezcla homogéneamente con la resina neta. A pesar de ello, no se obtiene un pico simple, en alguna de las muestras analizadas. Esto puede ser atribuido a dos factores:

- *A un curado incompleto del material.* Para ver esta posibilidad, se analizaron muestras sometidas al curado B, que incluye una tercera etapa de calentamiento a una temperatura superior. Los resultados obtenidos se muestran en el siguiente apartado.
- *A la existencia de dos fases.* De este modo, cada uno de los picos está relacionado con una transición de cada una de las fases.

5.2.2. MUESTRAS TERNARIAS SOMETIDAS AL PROCESO DE CURADO B.

A continuación se muestran los termogramas obtenidos experimentalmente para los sistemas con diferentes porcentajes de OECh sometidos al proceso de curado B, figura 5.2, en donde las muestras del curado A fueron postcuradas durante 24 h a 180 °C, y se compararon con el sistema neto (DGEBA/BSA).

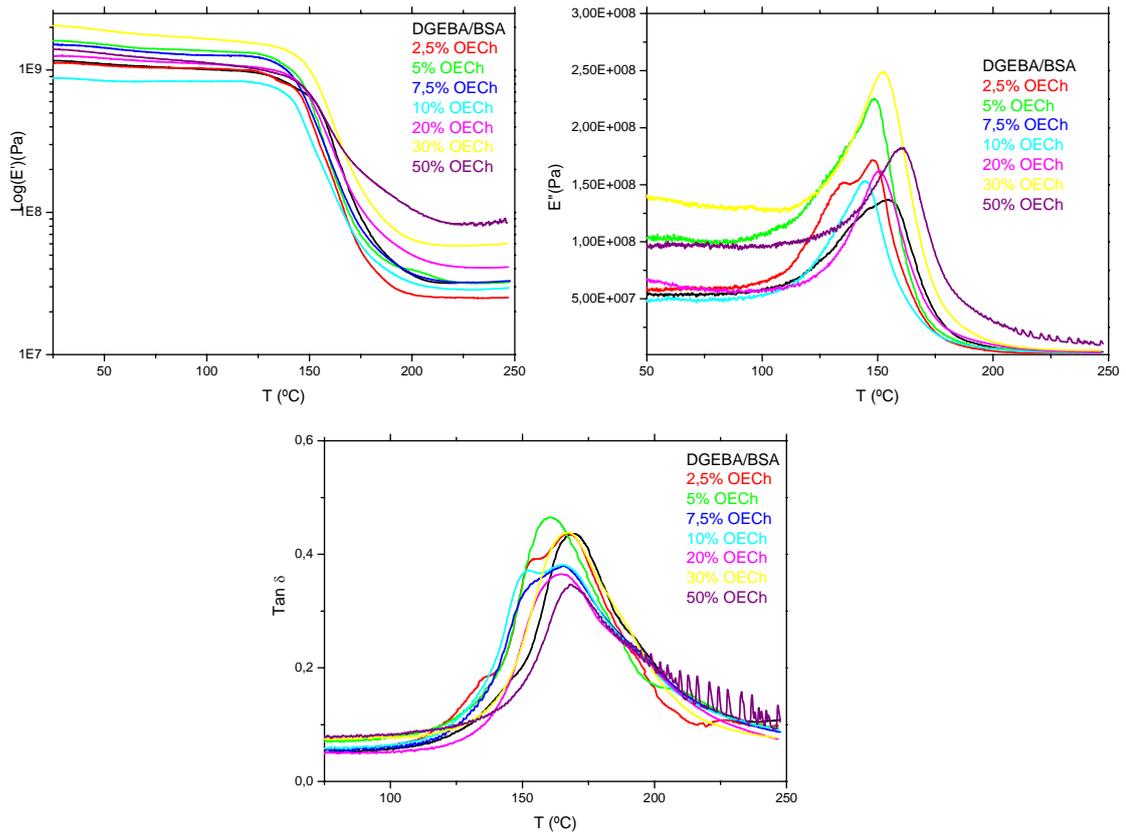


Figura 5.2. Análisis dinámomecánico de las muestras ternarias sometidas al curado B

De la figura 5.2 se obtienen los parámetros que se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Medidas obtenidas por análisis dinámomecánico para las muestras ternarias sometidas al proceso de curado B.

% OECh	E'			E''		tanδ			
	E' (25 °C) 10 ⁹ Pa	Onset		Máximo		Máximo 1		Máximo 2	
		E' 10 ⁸ Pa	T (°C)	E'' 10 ⁸ Pa	T (°C)	Tanδ ₁	T ₁ (°C)	tanδ ₂	T ₂ (°C)
0	1.17	9.80	128.0	1.37	155.1			0.44	169.6
2,5	1.12	9.96	136.4	1.38	148.4	0.40	154.4	0.43	167.9
5	1.61	13.08	132.8	2.31	148.4	0.47	160.4		
7,5	1.52	12.56	132.6	2.10	146.0	0.35	154.7	0.38	165.7
10	0.88	8.44	135.0	1.56	144.7	0.37	152.4	0.38	165.1
20	1.25	10.35	139.6	1.67	150.1			0.37	164.8
30	2.05	14.55	140.5	2.57	152.5			0.44	167.1
50	1.43	9.63	140.2	1.54	152.2			0.31	161.0

Las muestras sometidas a la etapa de postcurado de 180 °C durante 24 horas presentan algunas diferencias con respecto a las muestras sometidas al proceso de curado A, como se puede ver en la figura 5.3. La principal diferencia observada reside en el valor de la temperatura de transición vítrea del sistema. En este caso, el rango de temperaturas es similar tanto para las muestras modificadas como sin modificar. Es decir, se ha elevado el valor de la T_g del sistema modificado hasta alcanzar el valor del sistema neto. El efecto del POSS® en la transición vítrea debe ser analizado en términos de movilidad de las cadenas.

Con la etapa de post-curado se ha logrado aumentar la rigidez de la red polimérica y eso se atribuye a una mayor densidad de entrecruzamiento.

El hecho de que la densidad de entrecruzamiento de la resina aumente con la etapa de post-curado se ve corroborado por un aumento en los valores de ambos módulos, almacenamiento, E' , y pérdidas, E'' , en el estado gomoso, así como por la disminución de la intensidad del pico de la $\tan\delta$, a medida que aumenta la cantidad de modificador en la muestra.

Los valores del módulo de almacenamiento en estado vítreo correspondientes a las muestras modificadas son mayores que para el sistema neto, a excepción de la muestra con un 10 % de POSS®, que se considera anómala. Con respecto al contenido de OECh, se observa que se obtienen mayores módulos con menores contenidos de OECh. A partir del 10 % de OECh, el módulo baja aunque sigue siendo mayor al correspondiente al sistema neto. Esto se explica en términos de dispersión del POSS® en la matriz polimérica. En el apartado anterior se vio que el aumento de rigidez del material podía ser debido a la incursión de las moléculas de POSS® en la matriz polimérica, bien fuera a nivel nanoscópico o bien en forma de agregados. Sin embargo, la presencia del “cage” a su vez, aumentaba el volumen libre de la red provocando una mayor movilidad de las cadenas poliméricas y en consecuencia, una disminución del módulo de almacenamiento en la región vítrea. Cuanto mayor sea la cantidad de POSS® adicionado, habrá mayor número de “cages” en la muestra y por tanto el volumen libre será más alto disminuyendo así la rigidez.

En cuanto al onset de la curva del módulo de almacenamiento, se observa que la temperatura, a la que da comienzo la transición vítrea, aumenta ligeramente con el contenido de OECh y con respecto a la muestra neta, al contrario de lo que ocurría con las muestras sin postcurado. Con este tratamiento se reduce por tanto, el efecto plastificante del POSS® en la matriz que veíamos en el apartado anterior.

Por último, se observa que los picos de $\tan\delta$ se hacen más agudos en las muestras que han sido sometidas a la etapa de postcurado. Se habían apuntado dos posibles explicaciones para los dos picos que se veían en algunas de las curvas de $\tan\delta$ de las muestras sin postcurar. La primera de ellas, era la posibilidad de un curado insuficiente. El aumento de la T_g de los sistemas modificados hasta alcanzar el

valor del sistema neto indica que esta posibilidad era cierta, y que el material no estaba del todo entrecruzado, sin embargo, algunos picos todavía presentan hombros, y por lo tanto, es factible pensar que, la segunda suposición, basada en la existencia de dos fases en el material, pueda manifestarse y que las moléculas de POSS[®], que se encuentren enlazadas a la red, formen pequeños agregados que den lugar a esa segunda transición que se aprecia en las curvas de $\tan\delta$.

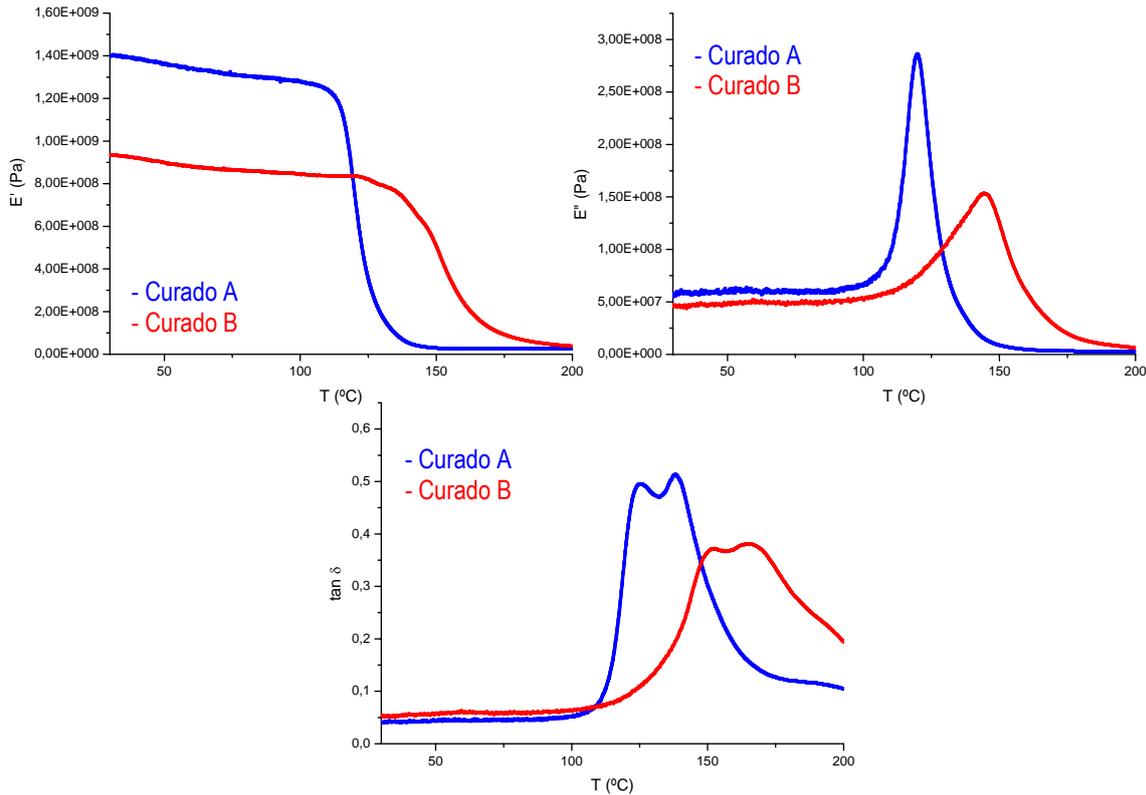


Figura 5.3. Gráficas de a) E' , b) $\tan\delta$ y c) E'' en función de la temperatura para muestras con un contenido de OECh de 10 % en peso y sometidas a ambos procesos de curado.

5.3. CONCLUSIONES.

- La presencia del modificador provoca una disminución en el valor de la T_g en las muestras sometidas al curado A, que se atribuye al aumento del volumen libre del sistema debido a la inclusión de los “cage” del POSS[®] a nivel de nanoescala en la matriz polimérica. Esto produce un efecto plastificante que es similar al de la inserción en la matriz de una componente de bajo peso molecular.
- La rigidez de la muestra aumenta con la cantidad de modificador adicionado. Este fenómeno es atribuido a dos factores:

- En el caso de que tenga lugar la separación de fases tras la polimerización, puede ocurrir que la matriz epoxi se vea reforzada por las partículas esféricas y rígidas del POSS[®], dispersadas en dicha matriz en forma de aglomerados.
- En el caso de que el POSS[®] se distribuya de forma homogénea y a nivel nanoscópico en la matriz polimérica, ésta se verá reforzada por esa distribución homogénea del POSS[®].
- El entrecruzamiento es menor a medida que aumenta la cantidad de modificador adicionado, lo cual concuerda a su vez con la disminución observada de la temperatura de transición vítrea del sistema. Esta disminución en la densidad de entrecruzamiento del sistema debe a la existencia de enlaces más largos y flexibles en la estructura final debido a la incorporación del OECh. Aunque, el elevado peso molecular del OECh también puede influir en la disminución de la densidad de entrecruzamiento y, en consecuencia, en la disminución del módulo en el estado gomoso.
- El pico de la $\tan\delta$ presenta un pico ancho con dos máximos en la mayoría de los casos, que se atribuyen a la existencia de dos fases.
- Cuando se aplica la etapa de postcurado, el valor de la T_g aumenta, hasta alcanzar el del sistema neto. Se observan valores del módulo mayores que implican un aumento de la rigidez y de la densidad de entrecruzamiento. Finalmente, el pico de la $\tan\delta$ se hace más agudo, lo que indica que la etapa de postcurado favorece el entrecruzamiento.

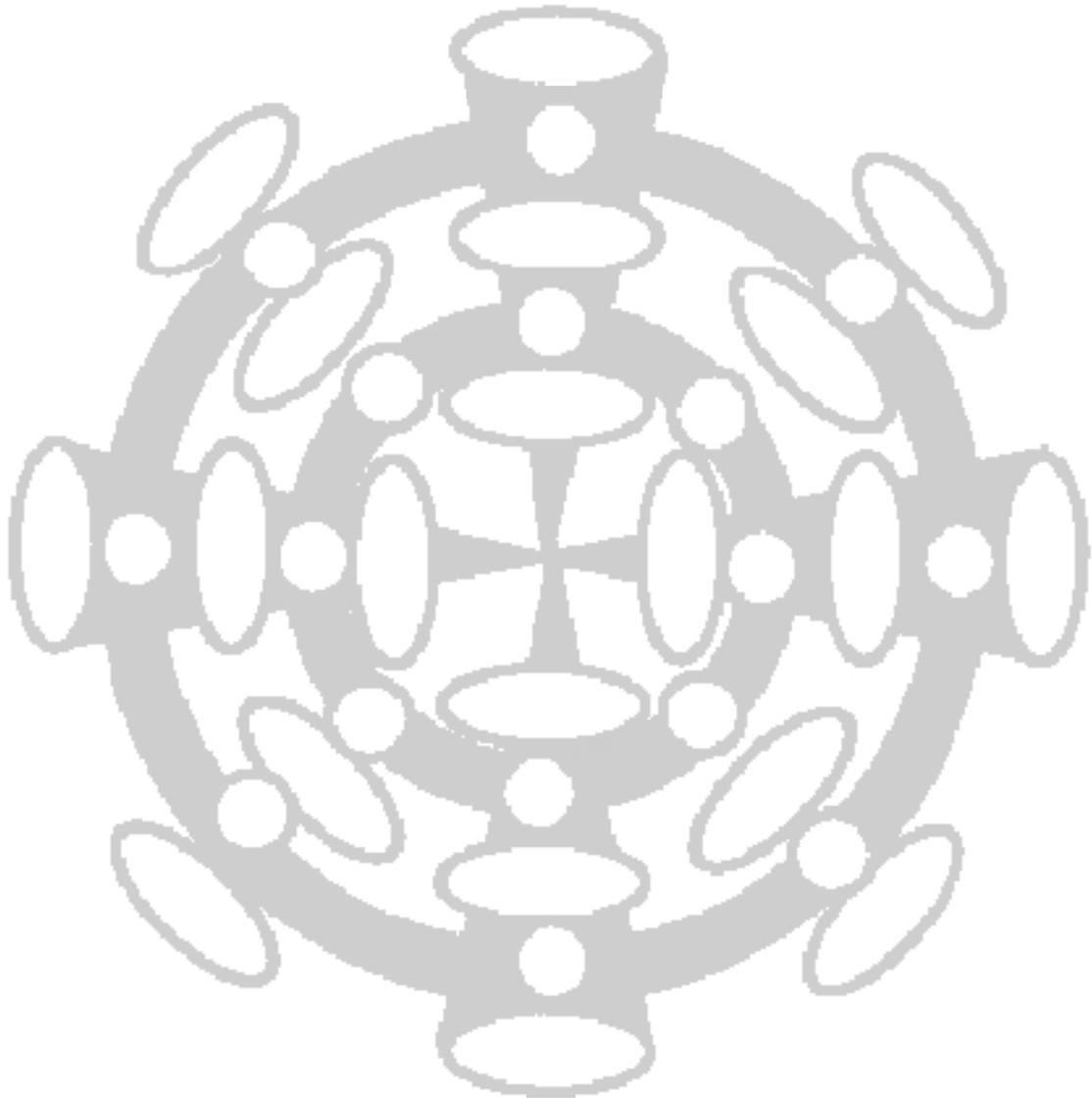
5.4. BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- B. Ellis. *Chemistry and technology of epoxy resins*. Ed. Chapman & Hall. **1993**. Glasgow.
- 2.- E. F. Oleinik. *Advances in Polymer Science. Vol. 80, Epoxy resins and composites*. Ed. Springer-Verlag. **1986**. Berlin.
- 3.- Kevin P. Menard. *Dynamic mechanical analysis. A practical introduction*. Ed. CRC Press LLC. **1999**. Estados Unidos de América.
- 4.- R. Balart, J. López, D. García, F. Parrés. *Técnicas experimentales de análisis térmico en polímeros*. Ed. Univ. Politécnica de Valencia. **2003**. Valencia.
- 5.- A. N. Mauri. "Materiales híbridos orgánico-inorgánico obtenidos mediante modificación de resinas epoxi con silanos funcionalizados". *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de Mar del Plata. **1999**. Mar del Plata. Argentina.
- 6.- J. Cano Malagón. "Propiedades dinamomecánicas y mecánicas del sistema Epoxidico Diglicidil Eter de Bisfenol a (DGEBA) y 1,3 – Bisaminometilciclohexano (1,3 – BAC). Efecto de la degradación térmica y de la absorción de agua sobre estas propiedades". *Tesis Doctoral*. Universidad de Santiago de Compostela. **1995**. Santiago de Compostela.
- 7.- B. Montero, C. Ramírez, M. Rico, A. Torres, F. J. Díez. "Thermomechanical analysis of an epoxy-amine system modified with an octaepoxy-silsesquioxane". *J.Nanostr. Polym. Nanocomp.* 5. **2009**. 9-13.
- 8.- Y. Liu, S. Zheng, K. Nie. "Epoxy nanocomposites with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane". *Polymer*. 46. **2005**. 12016-12025.
- 9.- S. H. Phillips, T. S. Haddad, S. J. Tomczak. "Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers". *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8, **2004**. 24 - 32
- 10.- Z. Zhang, G. Liang, J. Wang, P. Ren. "Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: Viscoelastic, mechanical properties and micromorphologies". *Polym. Comp.* 28. **2007**. 175 - 179.
- 11.- H. Liu, S. Zheng, K. Nie. "Morphology and thermomechanical properties of organic-inorganic hybrid composites involving epoxy resin and an incompletely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxane". *Macromolecules*. 38. **2005**. 5088 - 5097.
- 12.- R. M. Laine, J. Choi, I. Lee. "Organic-inorganic nanocomposites with completely defined interfacial interactions". *Adv. Mater.* 13. **2001**. 800 – 803.
- 13.- Y. Ni, S. Zheng, K. Nie. "Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes". *Polymer*. 45. **2004**. 5557-5568.
- 14.- J. Choi, A. F. Yee, R. M. Laine. "Organic/Inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes. epoxy resins of octa(dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxide) silsesquioxane". *Macromolecules*. 36. **2003**. 5666-5682.

- 15.- J. Huang, C. He, X. Liu, J. Xu, C. S. S. Tay, S. Y. Chow. "Organic–inorganic nanocomposites from cubic silsesquioxane epoxides: direct characterization of interphase, and thermomechanical properties". *Polymer*. 46. **2005**. 7018-7027.
- 16.- F. Xiao, Y. Sun, Y. Xiu, C. P. Wong. "Preparation, thermal and mechanical properties of POSS epoxy hybrid composites". *J. Appl. Polym. Sci.* 104. **2007**. 2113-2121.
- 17.- I. E. Dell'Erba, D. P. Fasce, R. J. J. Williams, R. Erra-Balsells, Y. Fukuyama, H. Nonami. "Epoxy networks modified by a new class of oligomeric silsesquioxanes bearing multiple intramolecular rings formed through Si-O-C bonds". *Macromol. Mater. Eng.* 289. **2004**. 315-323.

Capítulo 6

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA Y DEL COMPORTAMIENTO DURANTE LA COMBUSTIÓN



Este capítulo se dedica al estudio de los procesos que tienen lugar durante la degradación térmica del sistema DGEBA/BSA modificado con el octaepoxisilsesquioxano, OECh. En primer lugar se analiza la influencia del modificador en la estabilidad térmica del material y a continuación se aplican distintos métodos matemáticos para caracterizar la cinética de termodegradación. Finalmente, se analiza la influencia del silsesquioxano en el comportamiento frente a la combustión.

6.1. MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS.

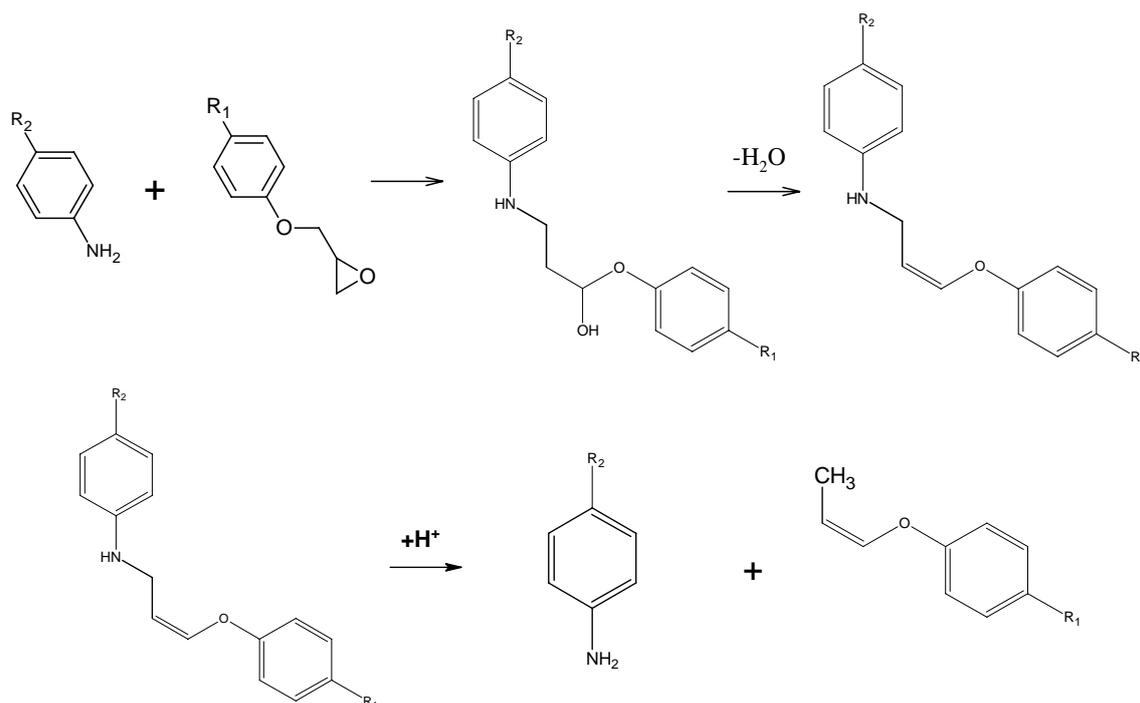
Un polímero puede degradarse durante dos períodos bien establecidos en su vida operativa. Uno durante su transformación en el objeto útil que se vaya a fabricar, las altas temperaturas utilizadas y la presencia del oxígeno contribuyen a procesos de modificación química del polímero que varían su comportamiento. El segundo periodo implica un deterioro a tiempos más largos, con un proceso gradual durante la vida útil del objeto, principalmente causado por la acción de la luz o de la temperatura a la que puede ser sometida una pieza durante su servicio. El mecanismo que contribuye al deterioro ambiental de la mayoría de los polímeros se basa en un proceso de oxidación.¹

Las reacciones que tienen lugar durante la degradación de un material polimérico se dividen principalmente en dos clases: reacciones de “despolimerización” y reacciones de “sustitución”. Las primeras se caracterizan por la ruptura de los puntos de unión en la cadena principal, de modo que, en cualquier estado intermedio, los productos son similares al material de partida, en el sentido de que las unidades monoméricas son todavía distinguibles. Los productos finales pueden ser monómeros o fragmentos de cadenas volátiles.

Durante las reacciones de sustitución, la estructura de la cadena principal permanece intacta mientras que las cadenas laterales sufren la modificación de su estructura química. Los productos volátiles que puedan ser generados en este caso no son cadenas hidrocarbonadas.²

Las resinas epoxi constituyen uno de los polímeros termoestables más importantes por su gran rendimiento, principalmente en aplicaciones en la industria aeroespacial. Para este uso, las resinas deben presentar resistencia frente a la degradación térmica y a la combustión, además de unas buenas propiedades mecánicas. Aunque las resinas termoestables poseen altos módulos y fuerzas de tensión y una excelente resistencia a agentes químicos y disolventes, estos materiales son generalmente frágiles debido a las altas densidades de entrecruzamiento alcanzadas.

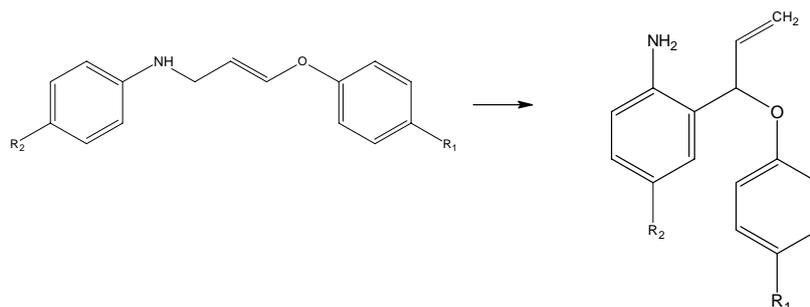
La descomposición de cualquier resina epoxi comienza por la deshidratación del alcohol secundario formado durante la reacción de polimerización, en el sistema estudiado con una amina aromática como agente entrecruzante, esquema 6.1.



Esquema 6.1. Deshidratación del alcohol secundario formado durante la reacción de polimerización.

El enlace C-N alílico resultante es poco estable térmicamente, y por lo tanto, la escisión ocurrirá preferentemente en la posición alílica mediante rotura, homolítica o heterolítica de las cadenas.³ Sea del modo que sea, el resultado es el mismo, esquema 6.1.

Podría también esperarse una segunda escisión de la cadena que contiene el grupo amino secundario (C-NH), que da como resultado la liberación del agente de entrecruzamiento. Sin embargo, parece no ser el caso, dado que las aminas normalmente volatilizan como parte de los fragmentos de cadena polimérica o permanecen en el residuo sólido y carbonizan. A medida que avanza el proceso de descomposición, los extremos de las cadenas alifáticas rompen y producen gases volátiles ligeros, aminas alílicas e hidrocarburos variados. Alternativamente, las amidas alílicas formadas después del proceso de deshidratación pueden sufrir una transposición de Claisen⁴, esquema 6.2, que cambia el grupo parafenileno a un benceno 1,2,4-trisustituído. Esta estructura es parcialmente responsable de un mayor entrecruzamiento y de una mayor carbonización de las resinas epoxi.



Esquema 6.2. Transposición de Claisen.

Además de los principales procesos de rotura de cadena discutidos hasta ahora, tienen lugar procesos secundarios, que originan productos minoritarios durante la descomposición térmica, como la formación de ciclos por unión de los extremos de las cadenas poliméricas en lugar de su separación. Esto contribuye a la carbonización y la consecuente inhibición de la ignición.

Si la descomposición del material es en atmósfera oxidante, descomposición termooxidativa, esta puede ocurrir mediante tres posibles mecanismos:

- ✓ Ataque del oxígeno al grupo metileno.
- ✓ Oxidación de los carbonos terciarios existentes en la porción alifática de la cadena. Se produce un entrecruzamiento tipo éster en las resinas curadas con anhídridos.
- ✓ Ataque del oxígeno al nitrógeno. Frecuente en los materiales epoxídicos curados con aminas.³

La incorporación de ciertos agentes modificadores ha demostrado tener una gran influencia en la estabilidad térmica de los polímeros individuales, debido a que éstos pueden producir efectos inesperados, en la estabilidad térmica, que no pueden ser predichos simplemente basándose en el comportamiento de los componentes y sus proporciones relativas. La estabilidad térmica de las resinas epoxi, así como su inflamabilidad, depende de la estructura de los monómeros base, de la estructura del agente endurecedor y de la densidad de entrecruzamiento que se alcanza durante el proceso de curado, además de las interacciones que tengan lugar entre sus componentes individuales, y por lo tanto, las mejoras en las propiedades mecánicas del material en ocasiones, se producen a expensas de su estabilidad.

La presencia de un esqueleto siloxano en la resina epoxídica retrasa el comienzo de la degradación térmica del material, siendo requerida una mayor cantidad de energía térmica para alcanzar un determinado grado de pérdida de peso en comparación con el sistema sin modificar. El retraso mencionado se atribuye a la estabilidad de la estructura inorgánica de la cadena de siloxano. La energía correspondiente al enlace Si-O es mayor que la de los enlaces C-C o C-O. Este suceso, y su carácter parcialmente iónico hace responsable a la cadena de siloxano de la estabilidad térmica del

material que la contiene. Además se ha observado que el tipo de curado y el porcentaje añadido de siloxano a la resina neta tienen una influencia específica en la degradación térmica.²

6.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS MUESTRAS MODIFICADAS.

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico, TGA, realizado a los diferentes sistemas objeto de estudio, considerando los siguientes parámetros:

T_o : Es la temperatura del onset de la primera caída observada en el termograma.

$T_{5\%}$ y $T_{50\%}$: Temperatura a la cual ha transcurrido el 5 % y el 50 % de la degradación, respectivamente. Se toma el valor de la temperatura cuando el porcentaje de masa restante es del 95 % y del 50 %, respectivamente. Además, se ha considerado $T_{5\%}$ como la temperatura a la que comienza la degradación del material.²

T_m : Temperatura a la que la velocidad de degradación térmica (dm/dT) es máxima y coincide con el punto mínimo del pico obtenido para la curva termogravimétrica derivada (dm/dT vs. T).

% R: Masa de la muestra que permanece al finalizar el ensayo.

Se realizó un estudio inicial del proceso de degradación térmica de muestras de octaepoxi-POSS® y BSA mezclados en diferentes proporciones. El objetivo final del mismo fue establecer la relación POSS®/BSA que presentase la mayor estabilidad térmica. Dicha proporción fue la seleccionada para realizar las muestras ternarias DGEBA/OECh/BSA, con distintos porcentajes en peso de silsesquioxano. A partir del análisis termogravimétrico de estas muestras, se determinó la influencia del POSS® en la degradación térmica del sistema neto.

6.2.1. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS BINARIAS: OECh/BSA.

Las proporciones epoxi-amina utilizadas se describen en la tabla 6.1. Para preparar las muestras se mezclaron las cantidades correspondientes de BSA y OECh y se sometieron a agitación manual. El ciclo de curado seleccionado fue el descrito en este trabajo como curado A (3h a 130°C y 4h a 150°C).

Tabla 6.1. Proporciones de epoxi-amina utilizadas para preparar las muestras binarias.

ÍNDICE N (Equiv. Amina/Equiv. Epoxi)	Equivalentes amina	Equivalentes epoxi
1	1	1
2	2	1
0.5	1	2

En la muestra N = 1, en el medio de reacción están presentes el mismo número de equivalentes de grupos epoxi que de grupos amina por tanto, no deben quedar grupos en exceso libres después de que la muestra sea sometida al proceso de curado. Las otras dos formulaciones contienen cantidades en exceso de epoxi (N = 0.5) o de amina (N = 2). Es de esperar que en estas composiciones el grado de entrecruzamiento sea menor debido a la presencia de grupos reactivos libres que constituyan defectos en la estructura final del material.

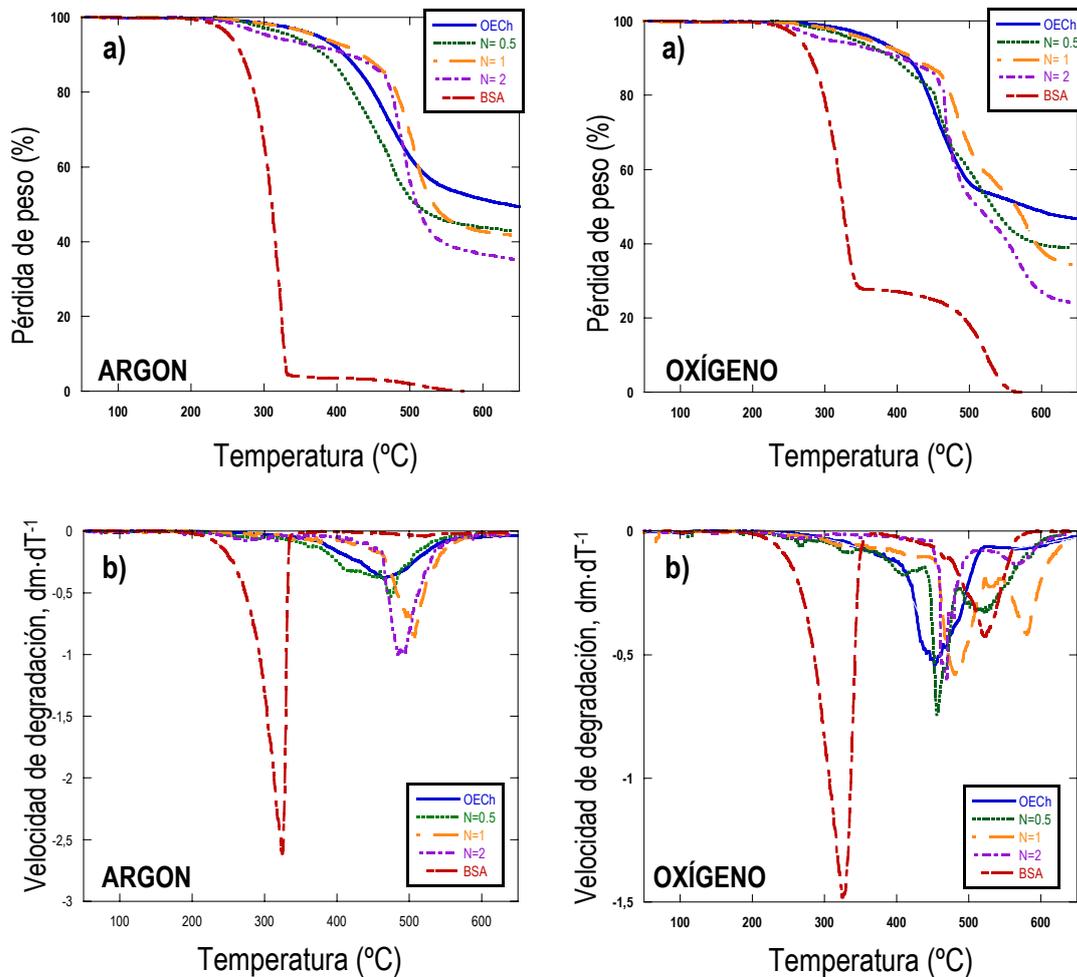


Figura 6. 3. a) Termogramas obtenidos para las muestras binarias OECh/BSA a diferentes proporciones en atmósfera inerte y oxidante y a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹. b) Velocidad de degradación vs. temperatura.

Los termogramas que se presentan en la figura 6.3 se obtuvieron realizando ensayos de termogravimetría en régimen dinámico, tanto en atmósfera inerte como oxidante, a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹.

En todos los casos se han comparado las curvas de degradación térmica correspondientes a las tres composiciones analizadas, con las curvas obtenidas para los materiales de partida, el octaepoxi-silsequioxano, OECh, y la diamina aromática, BSA, con el fin de definir a cual de los dos reactivos se debe el comportamiento observado en cada caso.

Tabla 6.2. Resultados obtenidos para las muestras de OECh/BSA en diferentes proporciones mediante TGA en atmósfera inerte y oxidante a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹.

ARGON							
MUESTRA	T _o (°C)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _m (°C)	% Residuo teórico	% Residuo (700 °C)	
BSA	278.8	259.0	316.2	331.2	0.0	0.0	
N = 2	511.4	344.5	556.7	531.3	26.46	35.4	
N = 1	522.5	414.6	582.1	555.7	33.21	41.8	
N = 0.5	408.1	377.0	558.8	525.2	38.07	43.0	
OECh	404.4	386.2	647.5	478.8	44.60	45.3	
OXÍGENO							
MUESTRA	T _o (°C)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _m (°C)	% Residuo teórico	% Residuo (700 °C)	
BSA	282.0	269.4	329.3	333.1	520.2	0.0	0.0
N = 2	505.8	338.4	562.8	516.1	28.35	24.3	
N = 1	508.3	397.3	616.6	483.3	527.3	35.58	34.3
N = 0.5	497.1	378.0	585.2	502.9	40.79	38.9	
OECh	423.8	380.4	590.1	450.7	472.9	47.77	45.7

En las muestras N = 2 y N = 0.5, el inicio de la degradación tiene lugar a temperaturas menores que en la muestra N = 1, tabla 6.2. Este hecho es indicativo de un mayor entrecruzamiento en la mezcla estequiométrica con respecto a las muestras con exceso de grupos amina o epoxi. En estas últimas, existen moléculas de BSA u OECh, en cada caso, que quedan sin reaccionar o parcialmente

reaccionadas, dando lugar a defectos en la estructura tridimensional de la red y por tanto, disminuyendo la densidad de entrecruzamiento de la misma.

Para la muestra con exceso de grupos amina, se aprecia una caída inicial que puede ser atribuida a la descomposición, rotura o volatilización de las moléculas de BSA libres o parcialmente reaccionadas. El onset de la degradación en la muestra $N = 0.5$, con exceso de OECh, es el más cercano al del silsesquioxano puro. Esto es debido a que las moléculas de OECh en exceso que hayan quedado sin incorporar a la red polimérica, pueden permanecer intactas hasta que comiencen a descomponerse.

La degradación se produce en una sola etapa cuando la atmósfera es inerte. Durante los ensayos en los que se utiliza atmósfera oxidante, la degradación de los materiales binarios transcurre en general, en dos etapas. Esta segunda etapa es atribuida, a la combustión de la materia orgánica, y a la formación de óxidos de silicio procedentes de la rotura del núcleo inorgánico del POSS[®]. La formación de estos óxidos requiere la captación de oxígeno atmosférico, lo que se traduce en un aumento de masa, que se observa como un pequeño pico a valores de temperatura elevados en el termograma.

Los residuos obtenidos para estos materiales aumentan con el contenido de OECh en la muestra, independientemente de que la atmósfera utilizada sea inerte u oxidante. Esto se debe a la naturaleza inorgánica que el POSS[®] introduce en el material.

En la tabla 6.2 se pueden comparar los residuos obtenidos mediante ensayos de TGA y los calculados teóricamente atendiendo al contenido inorgánico de la muestra. Los residuos obtenidos experimentalmente cuando los ensayos se realizan en atmósfera inerte, son, en todos los casos, mayores que los calculados teóricamente. Éste fenómeno es indicativo de la existencia de una fracción de carbono libre embebido en la estructura amorfa del residuo.⁵ Esta diferencia entre el residuo teórico y el calculado, es mucho menor en los ensayos realizados bajo atmósfera oxidante. Se puede deducir que en este caso se produce la combustión de todo el carbono restante del proceso de degradación, en forma de CO_2 y H_2O , dejando únicamente la fracción inorgánica del material como residuo final.

6.2.2. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS TERNARIAS: DGEBA/BSA/OECh.

Para realizar las muestras ternarias se utilizó la estequiometría $N = 1$, que presentó la mayor estabilidad térmica en el análisis de las muestras binarias. De este modo, las muestras preparadas contienen el mismo número de equivalentes de grupos amina que de grupos epoxi, pudiendo éstos últimos proceder tanto del DGEBA como del OECh. Si la reacción de entrecruzamiento transcurre en su totalidad, en el material final no habrá grupos amina o epoxi libres o parcialmente reaccionados y en consecuencia, la red tridimensional no presentará defectos que disminuyan su estabilidad térmica.

Se realizó el análisis termogravimétrico bajo condiciones dinámicas de muestras curadas en atmósfera inerte y oxidante a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ del mismo modo que en el apartado anterior. Para preparar las muestras ternarias se siguió el procedimiento descrito en el capítulo 2 del presente trabajo. Se sometieron a los ciclos de curado A (3h a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 4h a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) y de curado B (3h a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4h a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 24h a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$) con el fin de analizar como afecta la densidad de entrecruzamiento en la estabilidad térmica del material.

6.2.2.1. MUESTRAS TERNARIAS SOMETIDAS AL PROCESO DE CURADO A.

En la figura 6.4 se presentan los termogramas obtenidos para los materiales modificados con diferentes porcentajes en peso de POSS[®] sometidos al proceso de curado A.

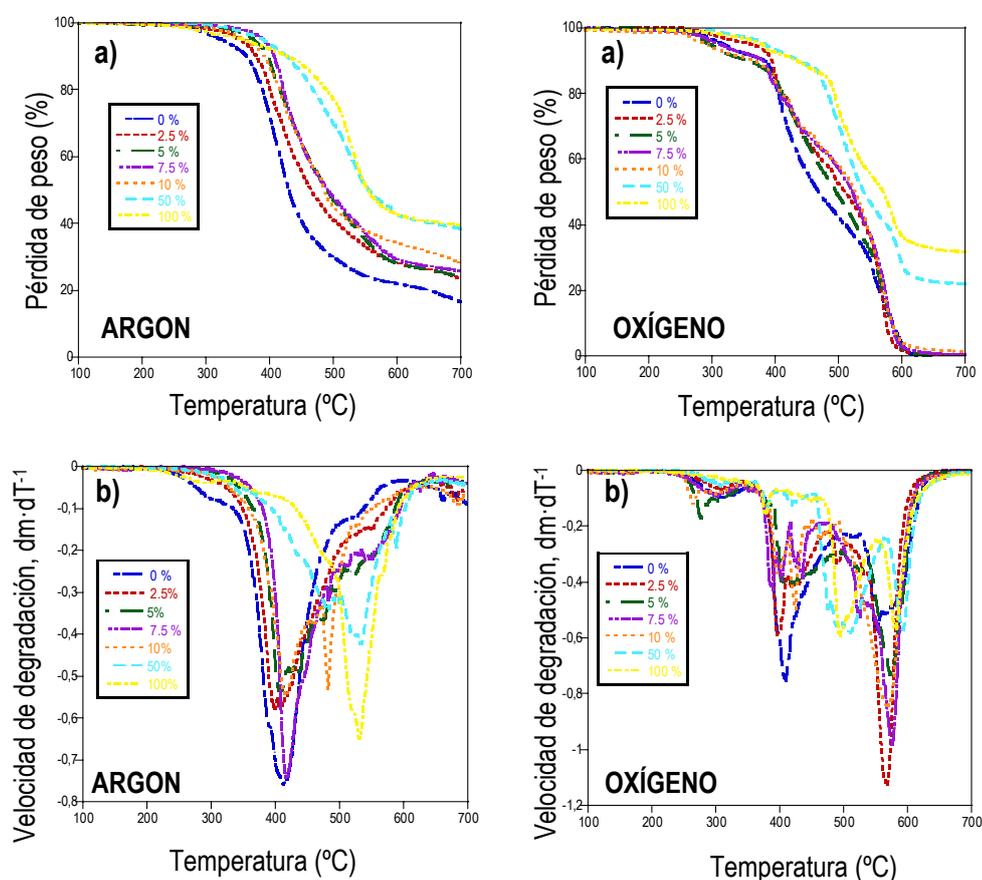


Figura 6.4.a) Termogramas obtenidos para las muestras ternarias con diferentes proporciones de OECh, en atmósfera inerte y oxidante a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, b) Velocidad de degradación vs. temperatura.

Estas curvas son comparadas con las obtenidas para los composites denominados “de control”, formados por cada uno de los reactivos donadores de grupos epoxi, DGEBA u OECh, entrecruzados con la BSA de forma individual.

Tabla 6.3. Resultados obtenidos para las muestras ternarias con diferentes contenidos en OECh sometidas al curado A. El análisis fue realizado en atmósfera inerte y oxidante, a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹.

ARGON								
MUESTRA	T _o (°C)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _m (°C)		% Residuo teórico	% Residuo (700 °C)	
0 wt % DGEBA/BSA (N = 1)	376.1	342.5	432.5	416.9		0.0	16.0	
2,5 wt % OECh	380.5	360.4	466.0	415.2		1.2	24.0	
5 wt % OECh	381.8	376.6	483.3	408.1		2.2	24.1	
7,5 wt % OECh	391.5	379.0	482.9	415.9		3.4	25.2	
10 wt % OECh	385.7	371.6	492.4	415.6	476.5	4.5	27.9	
50 wt % OECh	407.8	388.8	560.4	480.6	542.2	22.3	39.5	
100 wt % OECh/BSA (N = 1)	522.5	414.6	582.1	555.7		33.2	41.8	
OXÍGENO								
MUESTRA	T _o (°C)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _m (°C)		% Residuo teórico	% Residuo (700 °C)	
0 wt % DGEBA/BSA (N = 1)	395.4	321.6	471.4	414.6	549.6	0.0	0.0	
2,5 wt % OECh	325.0	323.7	486.7	396.3	490.5	564.3	1.2	0.2
5 wt % OECh	383.2	315.0	494.8	306.9	401.4	570.9	2.4	0.5
7,5 wt % OECh	386.7	322.7	508.5	389.3	436.4	577.0	3.6	1.3
10 wt % OECh	390.2	290.7	523.2	262.0	425.7	564.8	4.8	1.3
50 wt % OECh	472.4	383.1	536.4	276.2	492.7	588.2	23.9	21.2
100 wt % OECh/BSA (N = 1)	508.3	397.3	616.6	483.3	527.3		35.6	34.3

En atmósfera inerte, la degradación tiene lugar en una sola etapa y las curvas termogravimétricas de las resinas epoxi modificadas son similares a las obtenidas para la resina sin modificar (DGEBA/BSA). Esto se cumple en las muestras de bajo contenido de silsesquioxano (< 10 % en peso), en las que el modificador se supone disperso en la matriz inorgánica a nivel nanométrico y por tanto, la pérdida de peso en el material híbrido epoxi es debida, en su mayor parte, a la degradación de la resina base,⁶ que tiene lugar en torno a los 400 °C.

Cuando la cantidad de modificador añadida es igual o mayor al 10 % en peso, la degradación se produce en dos etapas. El primer salto en la curva de pérdida de peso tiene lugar entre 400 y 500 °C y se atribuye a la degradación de la matriz epoxídica. La segunda etapa da comienzo a temperaturas superiores a 500 °C y cercanas a la de la muestra OECh/BSA. Debido al contenido elevado de POSS® en la muestra, es posible que la dispersión de éste en la matriz epoxídica empeore formándose agregados de silsesquioxano a nivel microscópico, bien sin reaccionar o bien enlazado a la BSA. Este segundo salto en la curva de pérdida de peso será, por tanto, atribuido al proceso de degradación de estos agregados. A nivel macroscópico este fenómeno se observa en la apariencia de las muestras, pues a medida que aumenta la cantidad de POSS® adicionado a la muestra, ésta pasa de ser totalmente transparente a presentar una ligera opacidad.⁷

Si la degradación transcurre en atmósfera oxidante las muestras de control presentan dos etapas de degradación mientras que en los termogramas obtenidos para las muestras ternarias aparece un tercer escalón. Según la bibliografía consultada,⁸ la última etapa de degradación en atmósfera oxidante es atribuida a la oxidación del residuo formado durante el proceso de descomposición térmica de la resina. A temperaturas mayores de 500 °C las cadenas orgánicas del POSS® se degradan formando dióxido de carbono y agua, a la vez que se forman óxidos de silicio. Estos últimos pueden formar una estructura laminar de sílica (SiO₂), inerte, que va creciendo a medida que la degradación del material avanza y retardando, a su vez, el propio proceso de degradación. Cuando el contenido de POSS® es suficiente para que se forme esta estructura laminar en toda la superficie del material, éste se vuelve más resistente a la degradación y las temperaturas de inicio de la misma son mayores a medida que aumentan los contenidos de OECh.

La influencia del modificador conduce, en ambas atmósferas, a un aumento en la temperatura a la que comienza a degradar el material. Los valores de T_o y $T_{5\%}$ aumentan al incorporar el OECh en la muestra, esto implica que el POSS® octafuncional mejora la estabilidad térmica de la resina epoxi.⁹ Esta mejora es atribuida a la rigidez que incorporan, por un lado, los grupos ciclohexilo y por otro, las estructuras cúbicas inorgánicas del POSS® en la estructura flexible del polímero orgánico sin modificar.¹⁰ Además, el “cage” inorgánico presente en la estructura del OECh proporciona una capacidad calorífica adicional que permite que el material se mantenga intacto a temperaturas más elevadas que si no existiese contenido inorgánico en la muestra. Esto contribuye a mejorar la resistencia a la oxidación del producto final.

Una buena dispersión, incluso a nivel nanométrico, del POSS® en la resina epoxídica también conduce a una mejora considerable en la estabilidad térmica de la misma, puesto que, en un nanocompuesto, el movimiento de las cadenas se ve restringido y por tanto, la ruptura y consecuente liberación de

fragmentos pequeños y volátiles se ve impedida. En el caso de que el POSS® no se introduzca en la matriz epoxídica a nivel nanométrico, se obtendrá un compuesto con fases separadas en su estructura, el POSS® formará agregados inorgánicos que pueden ser convertidos en partículas inorgánicas a elevadas temperaturas a través de una condensación de los grupos Si-OH que hayan quedado libres al no enlazarse con la matriz en el proceso de curado. Estas partículas cerámicas serán de todas formas térmicamente estables, hasta que la matriz orgánica comience a descomponerse, y por tanto la presencia del POSS® tendrá igualmente un efecto de mejora en la estabilidad térmica global del material.^{11,12} Otro factor al que se puede atribuir esta mejora es la formación de cadenas aromáticas entre la matriz epoxídica y el “cage” del POSS®, que aportarán resistencia al material.

En el ensayo realizado en atmósfera inerte de la muestra DGEBA/BSA aparece un residuo experimental del 16 %, donde teóricamente el residuo debería de ser nulo, puesto que están formadas en su totalidad por materia orgánica. El aspecto del mismo, negro nacarado, indica que se trata de un residuo de negro de carbón procedente de una combustión incompleta de estas cadenas aromáticas térmicamente estables.¹³ Esto mismo ocurre con la otra muestra de control, OECh/BSA, y con las muestras ternarias, para las que se obtienen residuos finales considerablemente mayores que los teóricos calculados a partir del contenido inorgánico de cada muestra, tabla 6.3. La dispersión homogénea del POSS® en la matriz polimérica se considera el motivo de estos valores elevados.¹⁴ Todos ellos tienen el mismo aspecto que el residuo obtenido para ambas muestras de control, es decir todos ellos producen tras su degradación térmica, un residuo carbonoso cuando la atmósfera utilizada es inerte. En estos casos la parte inorgánica del material, compuesta por silicio y oxígeno en estequiometría sesqui (1.5 Oxígeno por cada Silicio), daría lugar en el residuo final a la formación de óxido de silicio, que tiene un color blanquecino. Experimentalmente no se observa un residuo de este color en ningún caso, por tanto es de suponer que los átomos de Si y O quedarán embebidos en la estructura del negro de carbón resultado de una deficiente combustión del material orgánico. La presencia de esta estructura inorgánica del POSS® explica el aumento progresivo del residuo obtenido a medida que es mayor el porcentaje de OECh presente en la muestra.

Cuando la degradación térmica se realiza en presencia de una atmósfera oxidante, la muestra sin modificar se degrada en su totalidad obteniendo en este caso un residuo final nulo, propio de un material orgánico. En este caso los residuos teóricos son mayores que los experimentales para todas las muestras analizadas salvo en la muestra que contiene un 50 % en peso de modificador. El color de los residuos obtenidos cuando el ensayo es realizado en atmósfera oxidante es blanco, como era de esperar si consideramos que está formado de óxido de silicio.

6.2.2.2. MUESTRAS TERNARIAS SOMETIDAS AL PROCESO DE CURADO B.

En la figura 6.5 se presentan los termogramas obtenidos para los materiales modificados con diferentes porcentajes en peso de POSS[®] sometidos al proceso de curado B. Estas curvas son comparadas con las obtenidas para los composites denominados “de control”, formados por cada uno de los reactivos donadores de grupos epoxi, DGEBA u OECh, entrecruzados con la BSA de forma individual.

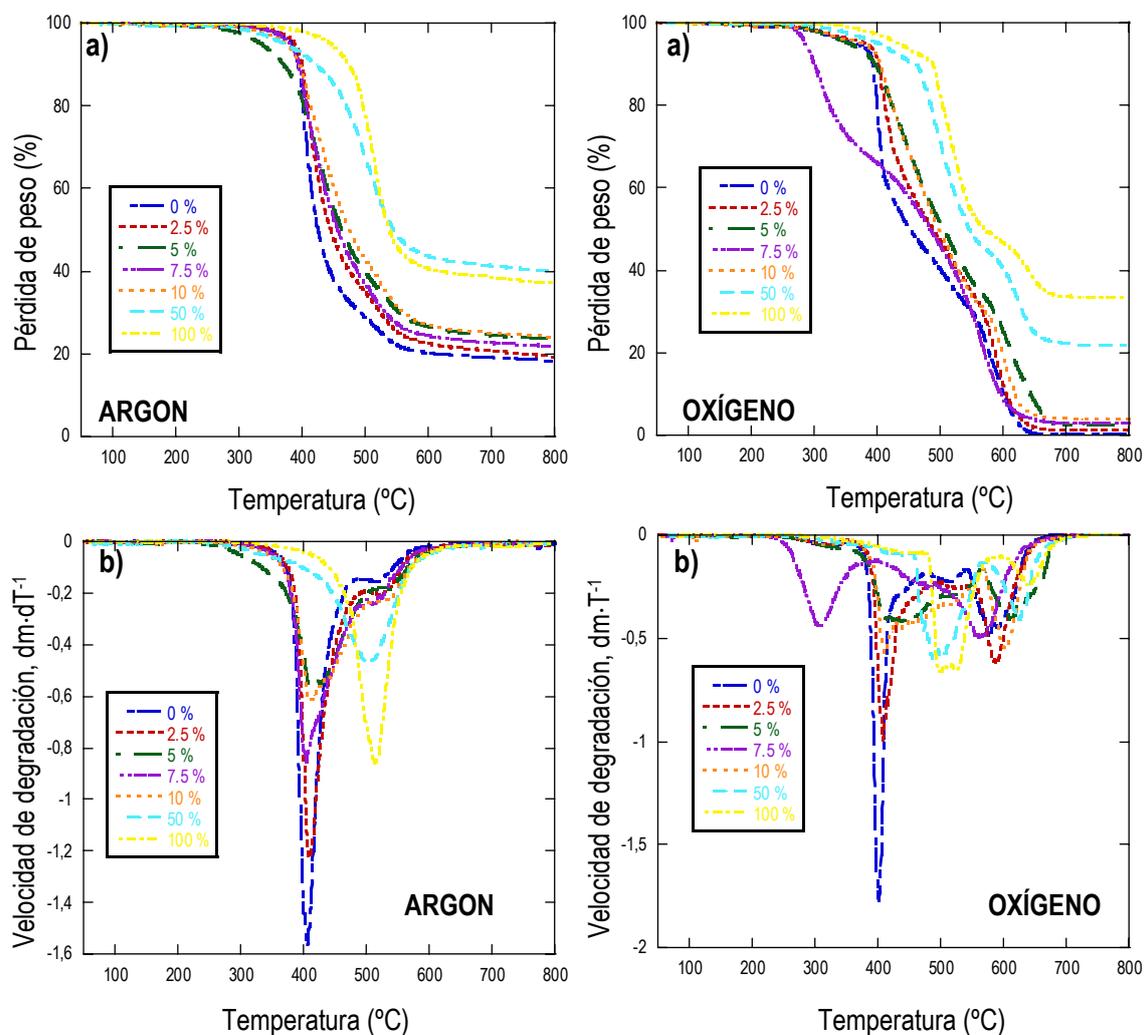


Figura 6.5.a) Termogramas obtenidos para las muestras ternarias con diferentes proporciones de OECh a 10 °C·min⁻¹, b) Velocidad de degradación de las muestras frente a la temperatura. En atmósfera inerte y oxidante.

En la figura 6.5 se muestran los termogramas obtenidos para las muestras sometidas al curado B junto con las curvas de velocidad de degradación en todo el rango de temperatura. No se aprecia un aumento considerable de la resistencia a la degradación con la etapa de postcurado de 24 horas a 180 °C, puesto que las temperaturas de inicio de degradación, del onset y de degradación al 50 % no presentan variaciones importantes, tabla 6.4.

Tabla 6.4. Resultados obtenidos para las muestras ternarias con diferentes contenidos en OECh sometidas al curado B. El análisis fue realizado en atmósfera inerte y oxidante, a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹.

ARGON								
MUESTRA	T _o (°C)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _m (°C)		% Residuo teórico	% Residuo (700 °C)	
0 wt % DGEBA/BSA (N = 1)	389.8	388.6	428.4	408.5		0.0	19.2	
2,5 wt % OECh	395.3	390.9	447.1	412.0		1.2	20.8	
5 wt % OECh	375.6	338.2	464.7	414.3		2.2	24.6	
7,5 wt % OECh	387.5	383.9	455.3	402.6		3.4	22.7	
10 wt % OECh	390.2	379.2	478.8	415.5	536.2	4.5	25.2	
50 wt % OECh	434.3	376.9	544.4	503.4		22.3	41.3	
100 wt % OECh/BSA (N = 1)	471.8	446.0	536.2	516.3		33.2	38.6	
OXÍGENO								
MUESTRA	T _o (°C)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _m (°C)		% Residuo teórico	% Residuo (700 °C)	
0 wt % DGEBA/BSA (N = 1)	388.2	367.5	449.5	400.3	578.4	0.0	0.2	
2,5 wt % OECh	395.6	385.1	385.1	407.3	584.2	1.2	1.3	
5 wt % OECh	390.1	358.1	504.6	442.5	604.1	2.4	2.7	
7,5 wt % OECh	274.0	286.6	480.0	307.7	562.0	3.6	2.9	
10 wt % OECh	389.9	378.0	496.4	317.1	470.8	599.4	4.8	4.0
50 wt % OECh	454.1	406.1	546.7	507.0	626.4	23.9	22.2	
100 wt % OECh/BSA (N = 1)	480.1	437.8	572.5	498.7	642.8	35.6	33.7	

La etapa de postcurado provoca la desaparición de uno de los saltos en los termogramas obtenidos tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante. Cuando se utiliza argón para realizar los ensayos, casi todas las muestras degradan en una única etapa bien diferenciada, aunque se aprecia una transición en las muestras con 10 % en peso de OECh. Cuando el contenido de OECh es menor que 10 % la temperatura a la que la velocidad de degradación es máxima está en torno a los 400 - 415 °C, en las muestras con 10 % en peso de OECh se aprecian dos picos en la curva derivada, el primero en torno a las temperaturas mencionadas y el segundo en torno a los 530 °C. Al igual que en las muestras

sometidas al curado A, se observa un cambio de comportamiento cuando el contenido de OECh es igual o mayor al 10 % en peso. Las muestras que contienen mayores cantidades presentan únicamente el segundo pico, que en estos casos cae en torno a los 510 °C. Los valores obtenidos en atmósfera inerte son similares a los de las muestras que no fueron sometidas al postcurado, e incluso, para las muestras con contenidos elevados son algo menores.

En atmósfera oxidante se aprecian dos saltos en todas las muestras, a diferencia de las muestras sin postcurar, incluso en los dos controles. El primero de los escalones tiene lugar en torno a los 400 °C para la muestra sin modificar y aumenta hasta 500 °C en las muestras con altos contenidos de OECh, el segundo salto sucede a 578 °C en la muestra sin modificar y sube hasta 626 °C en la muestra con un 50 % de OECh.

El postcurado de la muestra suaviza los termogramas disminuyendo el número de etapas de la degradación, sobre todo en atmósfera inerte. Este tratamiento favorece por lo tanto, la dispersión del POSS® en la matriz epoxídica.

En cuanto a los residuos obtenidos, no se aprecian diferencias notables entre las muestras que fueron sometidas a la etapa de postcurado y las que no lo fueron.

6.3. ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN.

Debido a que la degradación térmica de un material polimérico consta generalmente de varias etapas, más o menos simultáneas, se pone de manifiesto la dificultad de llevar a cabo estudios cinéticos de este tipo, puesto que, la existencia de diferentes procesos reactivos dificulta la caracterización de una única energía de activación. En este tipo de análisis, se registra la pérdida de peso en función de la temperatura, en ensayos dinámicos, o en función del tiempo, en ensayos isotérmicos. Para llevar a cabo este estudio se define previamente el grado de conversión como,

$$\alpha = \frac{m_0 - m(T)}{m_0 - m_\infty} \quad 6.1$$

donde m_0 es la masa inicial, $m(T)$ es la masa correspondiente a la temperatura T y m_∞ es la masa al final del ensayo. Atendiendo a esta expresión, se pueden convertir los termogramas obtenidos de porcentaje de masa perdida en función de la temperatura, en gráficos de α vs T . Teniendo en cuenta que los ensayos dinámicos se realizan a una velocidad de calentamiento, $\beta = dT/dt$, constante, se puede obtener con facilidad el gráfico de α vs t , y a partir de éste, la velocidad con la que la muestra pierde peso.

La velocidad de descomposición de materiales en estado sólido, da/dt , puede ser descrita por la siguiente expresión,

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k(T) \cdot f(\alpha) \quad 6.2$$

donde α es el grado de descomposición en cada instante, $k(T)$ es la constante de reacción e indica la dependencia del cambio de masa con respecto a la temperatura. Esta dependencia viene determinada por la ecuación de Arrhenius,^{15,16}

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad 6.3$$

donde A es el factor preexponencial de Arrhenius, E es la energía de activación involucrada en el proceso de degradación y R es la constante universal de los gases ideales. $f(\alpha)$ es la función de dependencia de la conversión y refleja el mecanismo del proceso de degradación.

Considerando esto, la ecuación 6.3 queda,

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = f(\alpha) \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad 6.4$$

La principal implicación de la ecuación 6.4 es que la función de conversión, $f(\alpha)$, a un valor de α determinado, se mantiene constante para cualquier temperatura o régimen de temperaturas, es decir, el mecanismo de reacción depende únicamente de α y no de la temperatura.

En los casos en los que la muestra sea calentada a una velocidad constante, β , se tiene,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad 6.5$$

Y la ecuación 6.4 se transforma en

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad 6.6$$

Reordenando y separando variables,

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad 6.7$$

Integrando entre los límites $\alpha = 0$ para $T = T_0$ y $\alpha = \alpha$ para $T = T$

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad 6.8$$

La ecuación 6.8 se puede expresar de forma integrada del siguiente modo,

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)t \quad 6.9$$

Y por tanto,

$$g(\alpha) = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \int_0^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad 6.10$$

A y E son variables conocidas, y las formas $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ han de determinarse a partir de medidas experimentales.

En el estudio de la estabilidad térmica de un material, el intervalo de temperaturas que contiene un máximo en la velocidad de pérdida de peso se asocia a una etapa de degradación térmica. Los métodos isoconversionales,¹⁷ tales como el método de Kissinger, el de Flynn-Wall-Ozawa o el de Kissinger-Akahira-Sunose, utilizan estos valores experimentales para calcular los parámetros cinéticos implicados. Para obtener estos valores, se realizaron ensayos de termogravimetría tanto de los sistemas de control, DGEBA/BSA y OECh/BSA, como de las muestras ternarias DGEBA/BSA/OECh sometidas al proceso de curado A.¹⁸ Se utilizó atmósfera inerte en todos los casos y se seleccionaron cuatro velocidades de calentamiento, β , de 5, 10, 15, y 20 °C·min⁻¹.

6.3.1. MÉTODOS DE KISSINGER Y DE FLYNN-WALL-OZAWA.

El desarrollo de estos dos métodos fue explicado en detalle en el capítulo 4 del presente trabajo.¹⁵

El método de Kissinger²⁰ es un método diferencial cuya ecuación básica tiene la forma,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m} \quad 6.11$$

donde T_m es la temperatura a la que velocidad de pérdida de peso es máxima. Con este método se calcula la energía de activación global del proceso a partir del valor de la pendiente de la recta obtenida mediante ajuste por mínimos cuadrados de los valores de $\ln(\beta \cdot T_m^{-2})$ vs T_m^{-1} .

Por otra parte, el método de Flynn-Wall-Ozawa, F-W-O,^{20,21} es un método integral cuya ecuación básica tiene la forma,

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 - \frac{0.457E}{RT_m} \quad 6.12$$

Al igual que en el caso anterior, la energía de activación del proceso se calcula a partir de la pendiente de la recta obtenida mediante ajuste por mínimos cuadrados de los datos de $\log(\beta)$ vs T_m^{-1} .

En la figura 6.6 se presentan los resultados obtenidos al aplicar ambos métodos para la resina epoxídica modificada con diferentes contenidos de POSS®, así como para los sistemas de control.

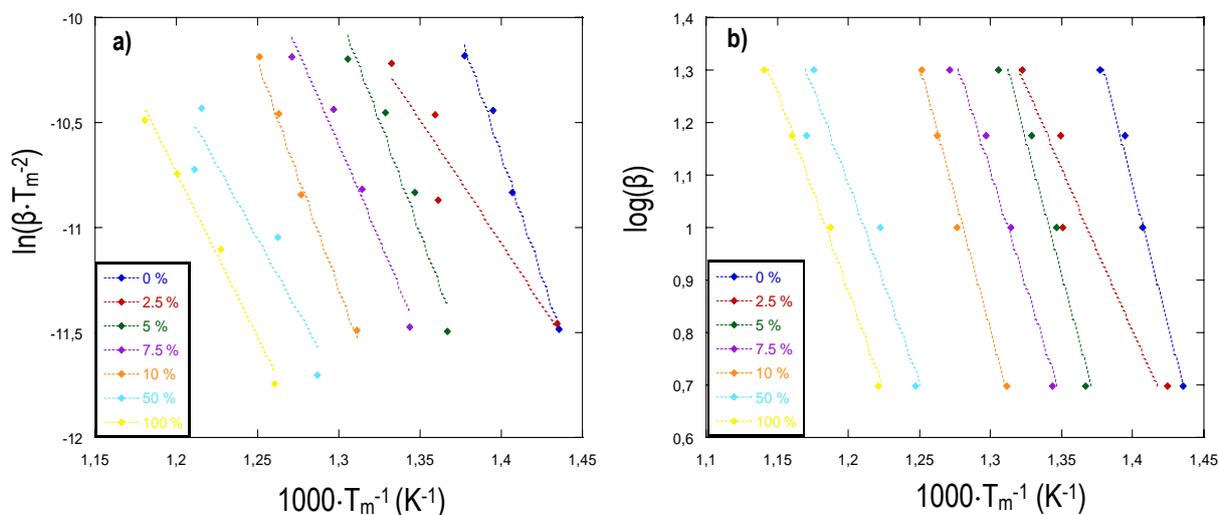


Figura 6.6. Ajuste lineal mediante los métodos de a) Kissinger y b) Flynn-Wall-Ozawa de los datos obtenidos mediante análisis termogravimétrico para los sistemas de control y los modificados con diferentes contenidos de OECh.

Las diferencias en los valores de energía obtenidos por ambos métodos son muy pequeñas.²² Utilizando el método de Kissinger, los valores obtenidos de energía de activación oscilan entre 97.8 y 191.5 J·mol⁻¹. Según el método de Flynn-Wall-Ozawa, los valores se sitúan entre 104.2 y 193.3 J·mol⁻¹. En ambos casos se observan variaciones con la presencia del OECh en la muestra, aunque no siguen una tendencia clara. Esto indica que el modificador hace variar el proceso de degradación del sistema neto.

Los modelos isoconversionales de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa presentan la ventaja de que no es necesario conocer el mecanismo de degradación del sistema, y en consecuencia la función $g(\alpha)$, para obtener el valor de la energía implicada en el proceso. La desventaja es que el valor calculado es el de la energía de activación global, entendida para todo el proceso de degradación, desde su principio hasta su fin. Este valor se define como “energía de activación aparente”. Cabe la posibilidad de que la energía de activación varíe a medida que el proceso de degradación avanza. Es posible obtener más información del progreso de la degradación térmica mediante el análisis del comportamiento de la energía de activación a medida que progresa la reacción, para ello se aplicó el método de Kissinger-Akahire-Sunose, K-A-S.

6.3.2. MÉTODO DE KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE.

Se trata de un método isoconvensional y se basa en la forma integral de la ecuación general utilizada para explicar la cinética del proceso.²³ Su forma matemática básica es la siguiente,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_i^2}\right) = \left[\ln\left(\frac{AR}{E_i}\right) - \ln g(\alpha_i) \right] - \frac{E_i}{RT_i} \quad 6.13$$

Para aplicar este método se tomaron los valores de temperatura, T_i , para las cuatro velocidades de calentamiento, β , a diferentes valores de conversión previamente seleccionados, α_i , comprendidos entre 0.05 y 0.95 en intervalos de 0.05. Representando el $\ln(\beta \cdot T_i^{-2})$ frente a T_i^{-1} , se obtiene una línea recta para cada material de cuya pendiente se calcula la energía de activación para cada valor de conversión, E_i , figura 6.7.

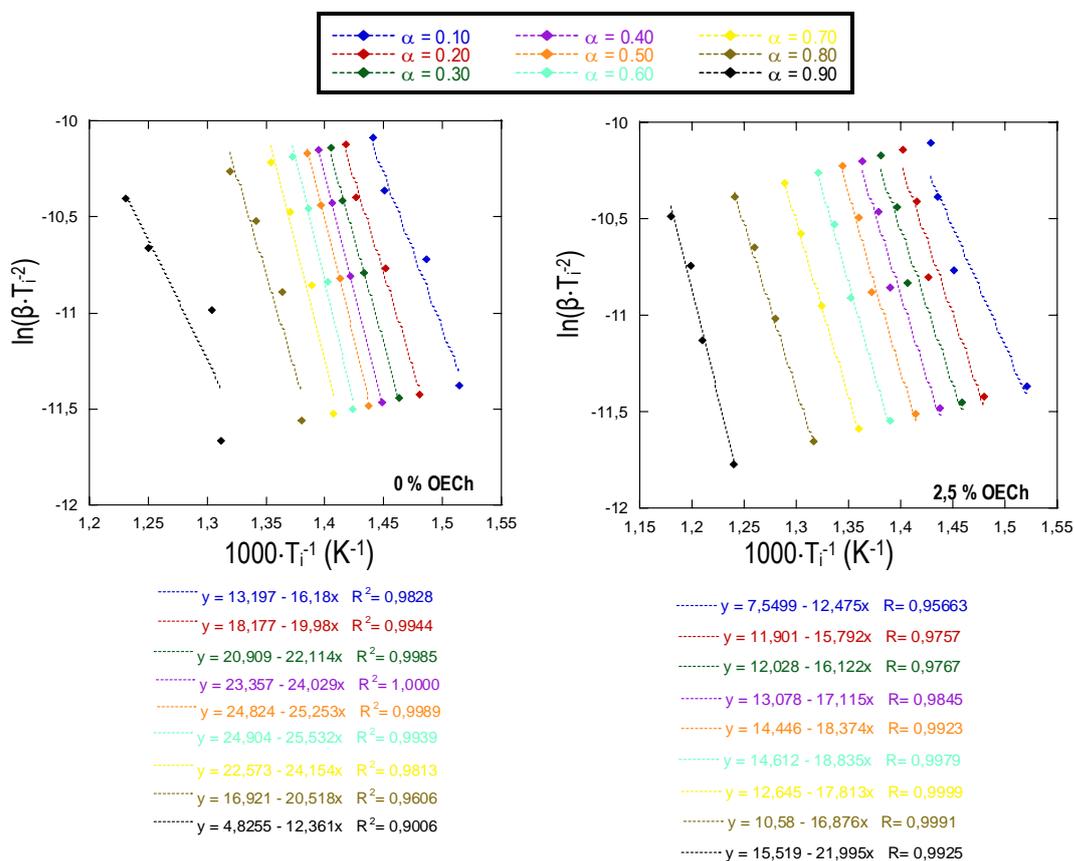


Figura 6.7. Ajustes obtenidos para los diferentes materiales a las conversiones consideradas

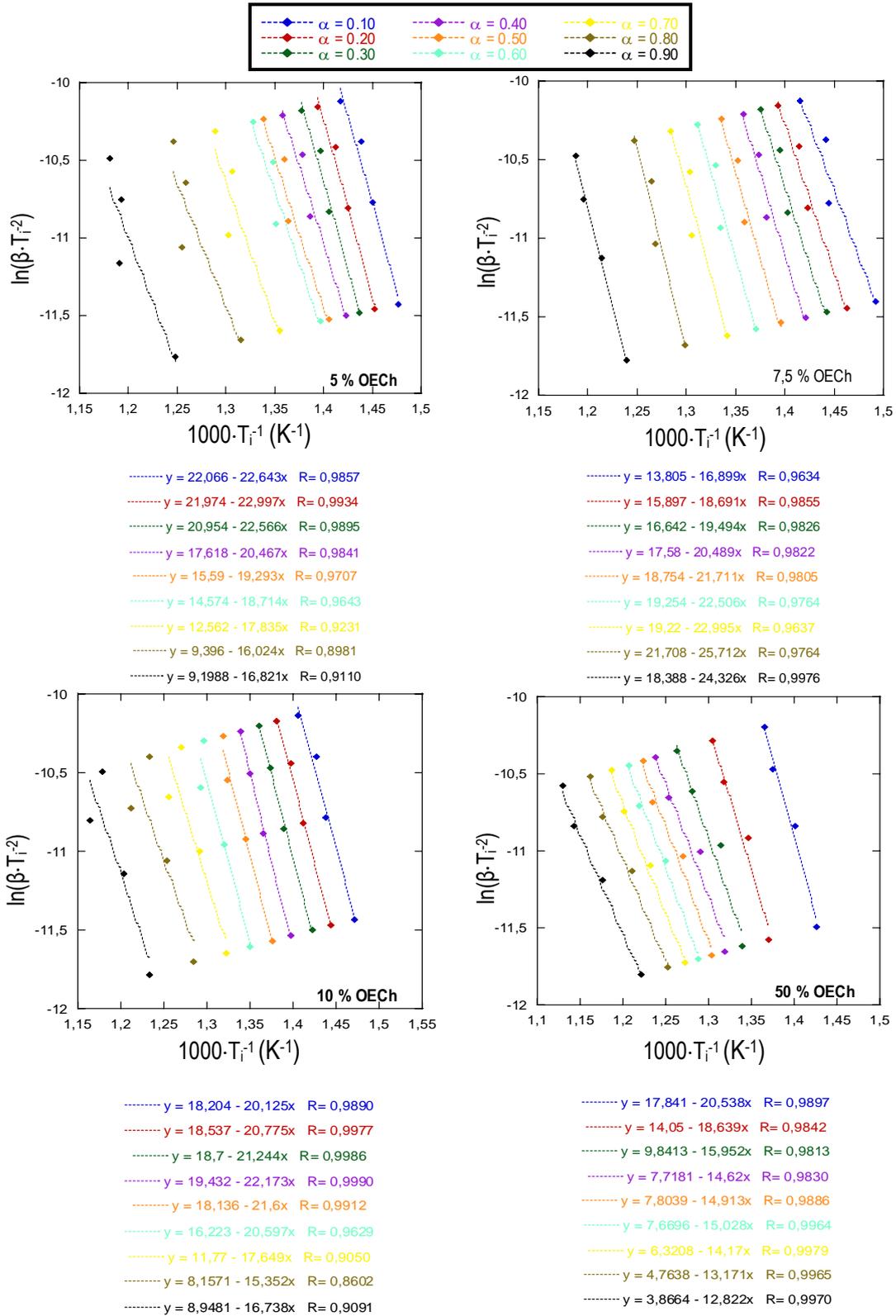


Figura 6.7. Ajustes obtenidos para los diferentes materiales a las conversiones consideradas.

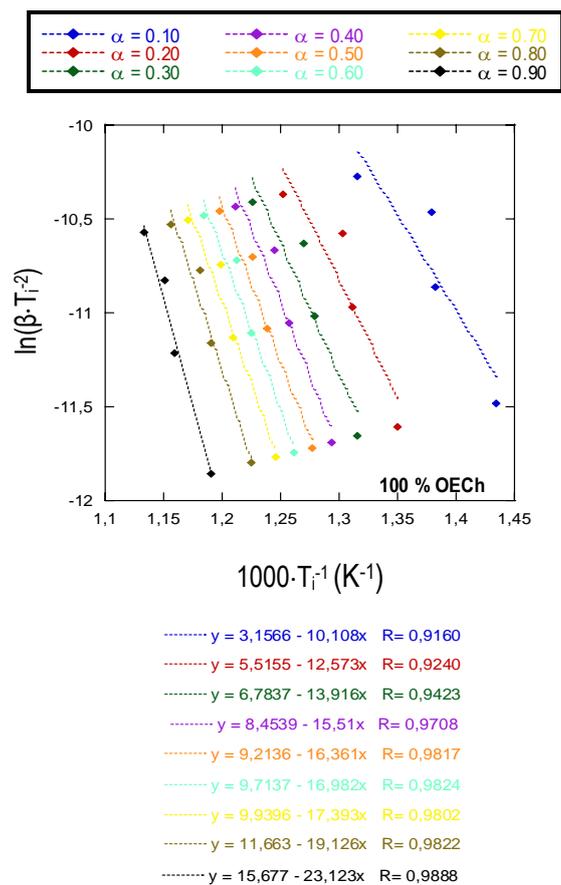


Figura 6.7. Ajustes obtenidos para los diferentes materiales a las conversiones consideradas.

Los datos obtenidos en este procedimiento se presentan en la siguiente tabla 6.5.

Tabla 6.5. Valores de E_i (kJ·mol⁻¹) obtenidos aplicando el método de K-A-S a los materiales con diferentes contenidos de OECh.

α_i	% OECh							
	0	2.5	5	7.5	10	30	50	100
0.10	134,46	103,67	188,16	140,43	167,24	141,13	170,67	84,00
0.15	154,30	124,14	188,15	151,00	174,15	212,30	163,08	99,89
0.20	166,03	131,23	191,11	155,32	172,64	275,72	154,89	104,48
0.25	175,57	132,41	189,33	158,37	171,73	270,05	143,42	108,76
0.30	183,77	133,97	187,52	162,00	176,54	250,51	132,56	115,64
0.35	195,24	137,46	175,05	165,58	179,70	219,65	124,23	122,02
0.40	199,68	142,23	170,08	170,26	184,26	187,52	121,49	128,89
0.45	205,96	146,80	167,46	174,93	181,37	161,50	122,90	134,66
0.50	209,85	152,69	160,32	180,42	179,50	134,80	123,93	135,96
0.55	209,87	155,62	155,51	182,59	176,10	101,86	125,18	139,72
0.60	212,17	156,52	156,34	187,02	171,16	82,33	124,88	141,12
0.65	206,55	155,43	152,52	196,14	159,15	74,38	122,01	143,02
0.70	200,72	148,03	148,21	191,09	146,66	82,40	117,75	144,54
0.75	187,46	143,14	143,24	201,33	133,94	99,64	112,31	149,74
0.80	170,50	140,25	133,16	213,67	127,58	117,03	109,45	158,94
0.85	141,74	150,33	130,75	211,85	125,85	119,57	105,20	169,86
0.90	102,72	182,78	139,78	202,15	139,09	122,25	106,55	192,15
0.95	153,08	224,82	154,70	218,00	147,49	129,64	113,32	227,84

En la figura 6.8 se representan los valores obtenidos de energía de activación en función de la conversión para los diferentes materiales analizados.

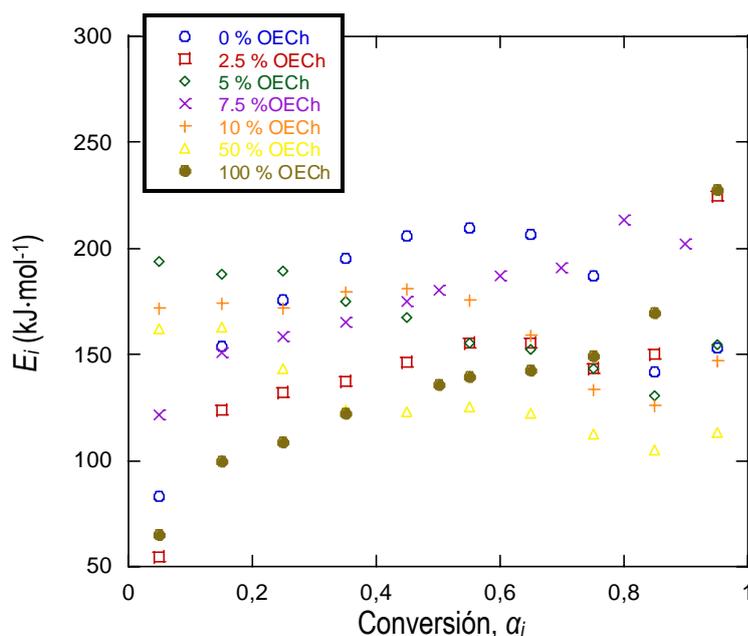


Figura 6.8. Valores de E_i obtenidos a cada conversión definida para todos los materiales analizados.

En las muestras en las que el contenido de OECh es bajo, hasta un 10 % en peso, se obtienen valores de energía de activación similar y aproximadamente constantes en el rango de conversión de 0.3 a 0.8. Cuando el contenido de modificador aumenta hasta un 30 %, se observan dos regiones claramente definidas, la primera tiene lugar en el intervalo de $0.05 < \alpha < 0.50$ y la segunda en el intervalo $0.50 < \alpha < 0.95$. En ambos casos a $\alpha = 0.50$ se aprecia una bajada brusca en el valor de energía de activación. La existencia de dos regiones indica que el mecanismo de degradación transcurre en dos etapas. Esto está directamente relacionado con la aparición de dos picos en la gráfica de la velocidad de degradación en función del tiempo obtenida a partir de los termogramas realizados en atmósfera inerte que aparecen en la figura 6.4.b) y a los cuales hemos hecho referencia en el análisis de la degradación térmica del material sometido al proceso de curado A.

Este comportamiento no se manifiesta en las muestras con 50 y 100 % de OECh, siendo los valores de E de éstas últimas inferiores en todo el rango de conversión a los observados para las muestras con bajo contenido de OECh. Esta disminución en la energía de activación indica que el proceso de degradación con contenidos altos de OECh transcurre más fácilmente. De nuevo, se puede atribuir este comportamiento a la menor dispersión del POSS® en la matriz polimérica cuando está presente en cantidades elevadas.

El hecho de que la energía de activación permanezca aproximadamente constante en un intervalo de conversión significa que los procesos que controlan la pérdida de peso no varían de forma significativa en todo el intervalo.²³ Para este estudio se consideró de forma general que el intervalo en el cual la E es constante es $0.3 < \alpha < 0.8$.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que a contenidos bajos de modificador (menores del 10 % en peso) el mecanismo de degradación no varía notablemente y por tanto, los valores de energía de activación se mantienen aproximadamente constantes. A medida que el contenido inorgánico aumenta, se observa un cambio en el mecanismo de degradación. La adición del POSS® en la resina epoxídica encabeza la formación de una estructura laminar de sílica (SiO₂), que es inerte, en la superficie del material a medida que el proceso de degradación avanza. Esto provoca que el mecanismo de degradación térmica que sufre el epóxido inicial varíe.⁸

Una vez conocida la variación de la energía de activación durante degradación, el siguiente paso será determinar que mecanismos de reacción dirigen el proceso, es decir, la forma de la función $f(\alpha)$. Para ello se utiliza el método de Coats & Redfern, CR.

6.3.3. MÉTODO DE COATS & REDFERN.

A diferencia de los métodos anteriores, para aplicar este método es necesario hacer una suposición acerca de la forma que $f(\alpha)$ o $g(\alpha)$ adopta el sistema epoxídico como mecanismo de degradación.²⁴

En la tabla 6.7 se muestran los posibles mecanismos que han sido considerados en este estudio. Los materiales poliméricos suelen presentar un mecanismo de degradación de tipo sigmoideal o deceleratorio.²⁵

Tabla 6.6. Mecanismos de degradación de una material en estado sólido.

Función	$f(\alpha)=1/g'(\alpha)$	Ecuación $g(\alpha) = kt$	Proceso
Curvas sigmoidales			
A ₂	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt$	Nucleación y crecimiento de Avrami 1
A ₃	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$	Nucleación y crecimiento de Avrami 2
A ₄	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4} = kt$	Nucleación y crecimiento de Avrami 3
Curvas deceleratorias			
R ₂	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$	Contracción del área
R ₃	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{2/3} = kt$	Contracción del volumen
D ₁	$1/2\alpha$	$\alpha^2 = kt$	Difusión unidimensional
D ₂	$\frac{1}{[- \ln(1-\alpha)]}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha = kt$	Difusión bidimensional
D ₃	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt$	Difusión tridimensional Jander
D ₄	$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]}$	$(1-\frac{2}{3}\alpha)-(1-\alpha)^{2/3} = kt$	Difusión tridimensional Ginstling
F ₁	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha) = kt$	Nucleación, un núcleo en cada partícula.
F ₂	$(1-\alpha)^2$	$\frac{1}{(1-\alpha)} = kt$	Nucleación, dos núcleos en cada partícula.
F ₃	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^3$	$[\frac{1}{(1-\alpha)}]^2 = kt$	Nucleación, tres núcleos en cada partícula.

En el método de Coats & Redfern se hace uso de una expansión asintótica²⁶ para resolver la integral de la temperatura de la ecuación 6.10, obteniendo la siguiente expresión

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \exp\left(-\frac{E}{RT} \right) \quad 6.14$$

Asumiendo que²⁶ $\log\left(\frac{AR}{\beta E}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \approx cte$, la ecuación 6.14 queda como sigue

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad 6.15$$

Representando $\ln[g(\alpha) \cdot T^{-2}]$ frente a T^{-1} , se obtiene el valor de la energía de activación si la forma elegida de $g(\alpha)$ es la correcta. Este método fue aplicado a un ensayo realizado en atmósfera inerte a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Del termograma obtenido se calcula la curva de α vs T , según la ecuación 6.1. A partir de ésta, y basándose en las posibles formas de $g(\alpha)$ mencionadas en la tabla 6.6, se obtienen los gráficos de $\ln[g(\alpha) \cdot T^{-2}]$ frente a T^{-1} , de cuya pendiente se calcula a energía de activación. Se llevó a cabo este análisis para las dos muestras control, DGEBA/BSA y OECh/BSA, y para las muestras ternarias con diferentes contenidos de OECh. De los resultados obtenidos, se puede establecer como mecanismo de reacción que rige el proceso de degradación aquel con el que se obtengan los valores de E más cercanos a los valores obtenidos aplicando los métodos de Kissinger o FWO. En la figura 6.9 se muestran los gráficos obtenidos para cada mecanismo de reacción propuestos.

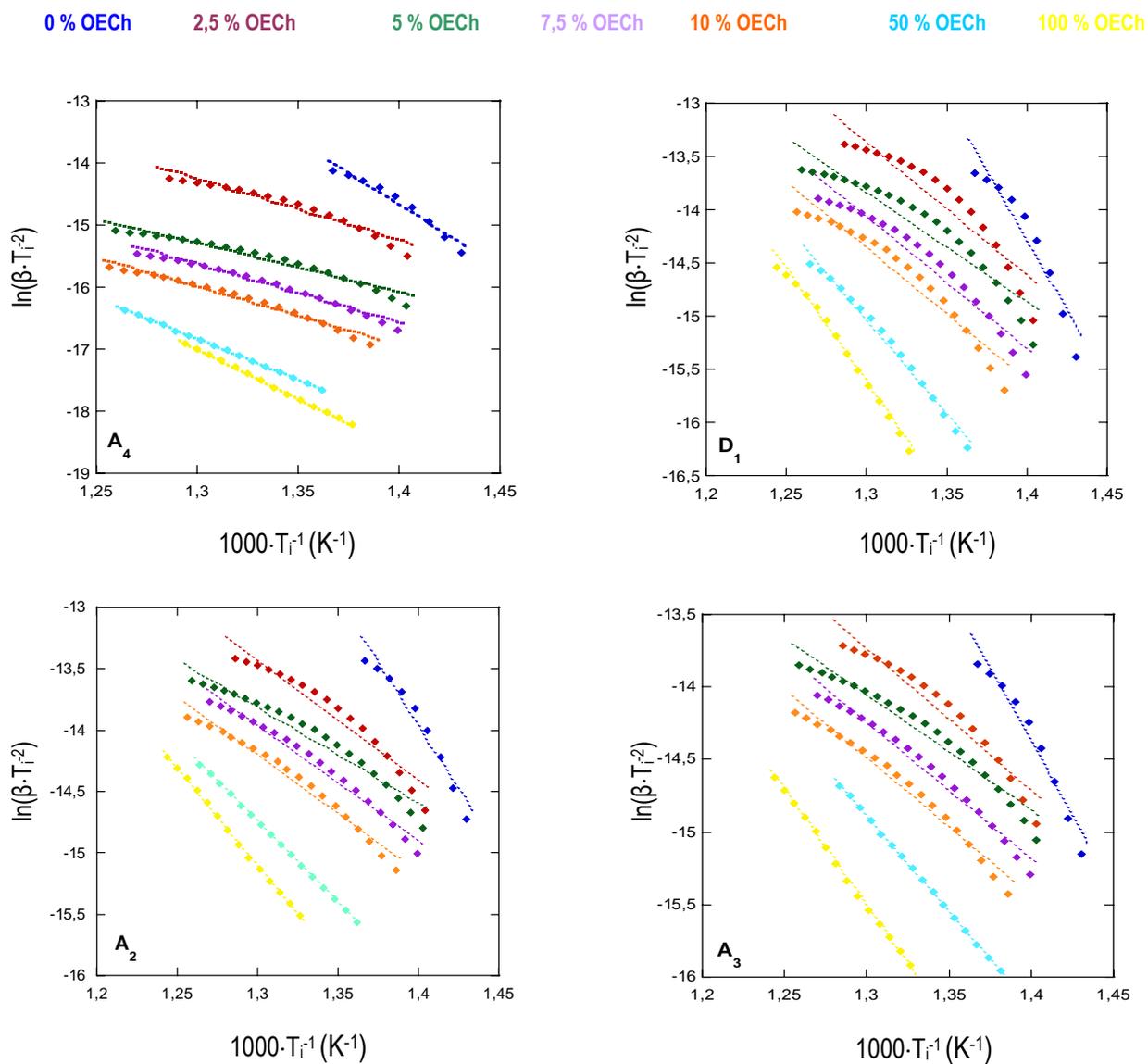


Figura 6.9. Gráficos de $\ln(g(\alpha) \cdot T^{-2})$ vs T^{-1} con sus respectivos ajustes a mínimos cuadrados para los diferentes porcentajes de OECh, obtenidos a partir de los resultados del análisis termogravimétrico a $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ y en atmósfera inerte.

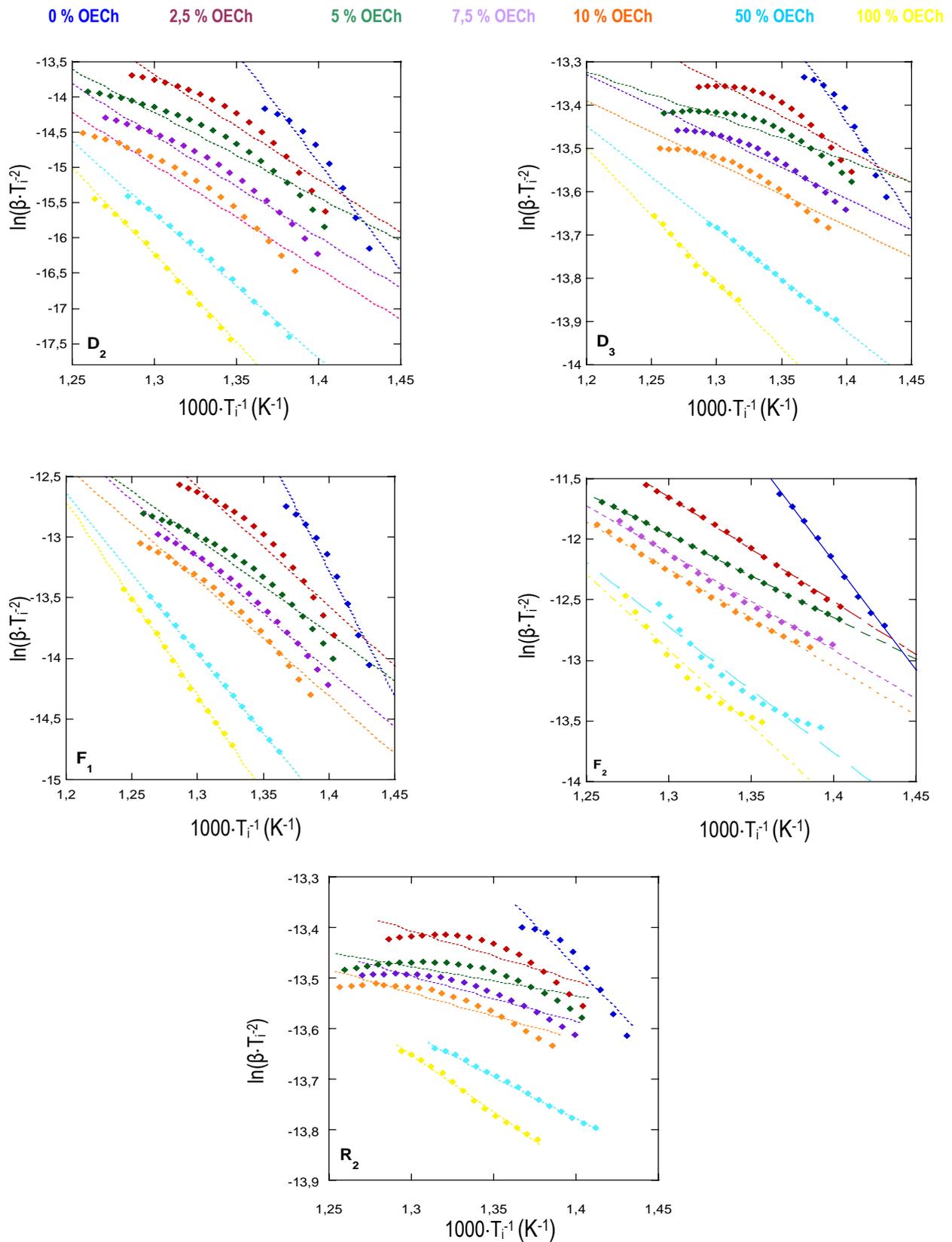


Figura 6.9 Gráficos de $\ln(g(\alpha) \cdot T^{-2})$ vs T^{-1} con sus respectivos ajustes a mínimos cuadrados para los diferentes porcentajes de OECh, obtenidos a partir de los resultados del análisis termogravimétrico a $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ y en atmósfera inerte.

Se ha seleccionado el intervalo de conversión de 0.3 a 0.8, en el que se ha visto, aplicando el método de K-A-S, que la energía de activación permanece aproximadamente constante. Los resultados numéricos obtenidos para la energía de activación aplicando el método de CR se muestran en la tabla 6.7. Estos resultados se comparan con los obtenidos por los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa vistos en los apartados 6.3.1 y 6.3.2, con el fin de encontrar la forma de $g(\alpha)$ que mejor explique el comportamiento durante la degradación del material objeto de estudio.

Tabla 6.7. Resultados obtenidos aplicando el método de Coats y Redfern en los ensayos realizados a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, comparados con los valores obtenidos por Kissinger y FWO.

% wt OECh	E (kJ·mol ⁻¹)						
	COATS & REDFERN ($\alpha = 0.3 - 0.8$)						
	0	2.5	5	7.5	10	50	100
A ₂	170.32	81.76	65.06	78.08	78.66	109.09	132.14
A ₃	170.15	81.22	65.06	77.89	78.87	109.09	132.14
A ₄	121.85	142.90	65.41	77.89	78.66	95.09	81.53
R ₂ *	28.19	8.37	4.70	7.54	7.60	13.94	18.28
R ₃ *	12.52	∅	∅	∅	∅	3.24	6.07
D ₁	218.02	105.55	85.08	101.95	103.31	146.95	177.52
D ₂	254.93	124.48	101.08	120.25	121.75	170.29	205.57
D ₃	36.93	12.96	8.49	11.89	11.99	19.65	25.61
D ₄	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0
F ₁	170.15	81.76	65.06	77.89	78.66	109.09	132.14
F ₂	147.86	72.27	56.92	104.16	66.40	86.43	104.16
F ₃	308.43	156.77	126.39	144.90	145.38	139.07	221.78
KISSINGER	191.54	97.77	174.61	149.77	180.05	114.70	129.44
FWO	193.34	104.19	177.35	153.63	182.46	121.74	136.01

* Los ajustes realizados utilizando los mecanismos señalados con asterisco dan coeficientes de regresión lineal no aceptables.

∅ En este caso no existe valor de energía porque la relación es claramente no lineal.

< 0 Se obtiene en el ajuste un valor de energía de activación negativo

Cuando se utilizan los mecanismos R₂ y R₃ para calcular el valor de $g(\alpha)$, se observa que la relación entre $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ y $\frac{1}{T}$ no es lineal, por tanto, queda descartado que la degradación se produzca a través de una contracción, bien sea del área (mecanismo R₂) o del volumen (mecanismo R₃). Lo mismo sucede con el mecanismo de difusión tridimensional Ginstling, D₄, para el cual se obtienen valores de

energía negativos. También dentro de los mecanismos de difusión, el D₃, difusión tridimensional Jander, produce valores muy bajos comparados con los obtenidos mediante los métodos de Kissinger y F-W-O, por tanto, este tampoco puede ser el mecanismo que dirige el proceso de degradación de nuestro sistema. Nos quedan como posibles los siguientes:

Curvas sigmoidales: Cualquiera de los mecanismos de nucleación y crecimiento de Avrami, A_i.

Curvas deceleratorias:

- Dentro de los *mecanismos de difusión*, quedan como posibles el mono y el bidimensional, D₁ y D₂, respectivamente.
- *Mecanismos de nucleación*, F_i.

Ante estos resultados, para poder dilucidar con más exactitud cuál es el mecanismo que dirige el proceso de degradación del sistema estudiado, es necesario utilizar el método desarrollado por Criado et al.,²⁶ en el cual, a partir de las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ mostradas en la tabla 6.7, se construyen las *curvas master teóricas*. Estas son comparadas con la curva master obtenida a partir de los ensayos experimentales, de este modo, aquel mecanismo cuya curva master tenga la forma más parecida a la curva experimental será el que dirija el proceso de degradación.

6.3.4. MÉTODO DE CRIADO ET AL. : CURVAS MASTER TEÓRICAS.

Partiendo de la ecuación cinética general 6.4, definida para los procesos de degradación de materiales en estado sólido, se puede escribir la ecuación de velocidad de reacción a temperatura infinita²⁷. Para ello se introduce el concepto de tiempo generalizado, Θ , que se define como,

$$\Theta = \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad 6.16$$

donde Θ denota el tiempo de reacción necesario para alcanzar una conversión, α , determinada a temperatura infinita. La ecuación diferencial que define la velocidad de reacción, 6.6, queda por tanto

$$\frac{d\alpha}{dt} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad 6.17$$

Combinando esta ecuación con la 6.6 se obtiene la expresión correspondiente a la velocidad de reacción generalizada, $d\alpha/d\Theta$, resultado de extrapolar la velocidad de reacción en tiempo real, da/dt , a temperatura infinita,

$$\frac{d\alpha}{d\Theta} = A \cdot f(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad 6.18$$

La forma integrada de la ecuación de la velocidad de reacción se obtiene a partir de la ecuación anterior,

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{\Theta} A \cdot d\Theta = A \cdot \Theta \quad 6.19$$

6.3.4.1. CURVAS MASTER BASADAS EN LA FORMA DIFERENCIAL DE LA ECUACIÓN CINÉTICA GENERALIZADA.

Para construir las curvas master se utiliza como referencia la conversión de 0.5,

$$\frac{d\alpha/d\Theta}{(d\alpha/d\Theta)_{\alpha=0.5}} = \frac{A \cdot f(\alpha)}{A \cdot f(0.5)} = \frac{f(\alpha)}{f(0.5)} \quad 6.20$$

Expresión que hace referencia a la velocidad de reacción reducida.²⁴ El primer término, se corresponde con la velocidad de reacción reducida calculada experimentalmente. El segundo término da la velocidad de reacción reducida teórica, una vez se aplica la función $f(\alpha)$ apropiada al proceso al que responde el comportamiento del material bajo estudio. Ambos términos dependen únicamente de la conversión, α , y por tanto es posible comparar la curva experimental obtenida representando $\frac{d\alpha/d\Theta}{(d\alpha/d\Theta)_{\alpha=0.5}}$ en función

de α , con las curvas teóricas obtenidas representando $\frac{f(\alpha)}{f(0.5)}$ en función de la conversión α , para cada uno de los mecanismos, $f(\alpha)$, planteados en la tabla 6.7. Para todas las formas de $f(\alpha)$, se cumple que las curvas master coinciden en el mismo punto cuando $\alpha = 0.5$, donde $\frac{f(\alpha)}{f(0.5)} = 1$. Para valores de $\alpha <$

0.5 las curvas se dispersan.

Tomando como $T_{0.5}$ la temperatura a la cual $\alpha = 0.5$, la ecuación 6.20 nos queda,

$$\frac{d\alpha/d\Theta}{(d\alpha/d\Theta)_{\alpha=0.5}} = \frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{\alpha=0.5}} \times \frac{\exp(E/RT)}{\exp(E/RT_{0.5})} \quad 6.21$$

Para hacer el cálculo de la velocidad reducida experimentalmente se tienen en cuenta las condiciones en las que han sido tomados los datos cinéticos. Para los datos experimentales obtenidos a partir de ensayos isotérmicos, los términos exponenciales en la ecuación 6.21 son iguales porque $T = T_{0.5}$. Así que la curva master puede ser derivada directamente de una curva isotérmica simple del gráfico da/dt vs α . Para calcular la velocidad de reacción generalizada reducida, a un valor dado de conversión, a partir de datos cinéticos obtenidos de una medida simple, se debe conocer el valor de la energía de activación del proceso, E . En estos casos es necesario por lo tanto hacer uso del valor de E obtenido aplicando métodos diferenciales que no requieran conocer $f(\alpha)$ para poder llegar a la energía de activación del proceso. Los métodos que nos permiten hacer esto último son los descritos en los apartados 6.3.1) método de Kissinger y 6.3.2) método de Flynn-Wall-Ozawa.

6.3.4.2. CURVAS MASTER BASADAS EN LA FORMA INTEGRAL DE LA ECUACIÓN CINÉTICA GENERALIZADA.

En este caso se parte de la ecuación 6.9. Se utiliza, de nuevo, como punto de referencia $\alpha = 0.5$, del

$$\text{siguiente modo, } \frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = \frac{\Theta}{\Theta_{0.5}} \quad 6.22$$

$\Theta_{0.5}$ denota el tiempo generalizado cuando la conversión alcanza es del 50 % ($\alpha = 0.5$). Las curvas master basadas en la ecuación integral de la velocidad a temperatura infinita pueden ser construídas de

forma teórica a partir del cociente, $\frac{g(\alpha)}{g(0.5)}$. Estas curvas teóricas pueden ser comparadas con las

curvas obtenidas experimentalmente a partir de la expresión, $\frac{\Theta}{\Theta_{0.5}}$. Las curvas master coinciden para

todas las formas de $g(\alpha)$ cuando $\frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = 0$, lo cual se cumple cuando $\alpha = 0$, y cuando $\frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = 1$, es

decir cuando $\alpha = 0.5$. Cuando los valores de α son mayores a 0.5 se observan diferencias importantes entre las curvas teóricas representadas a partir de las diferentes formas de $g(\alpha)$.

Cuando se realizan ensayos isotérmicos, la ecuación 6.16 se puede expresar

$$\Theta = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot t \quad 6.23$$

El factor exponencial $\left(-\frac{E}{RT}\right)$ es constante durante el curso de la reacción. El valor de $\Theta/\Theta_{0.5}$ para un

valor de α dado es equivalente a $t/t_{0.5}$ y por tanto,

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = \frac{\Theta}{\Theta_{0.5}} = \frac{t}{t_{0.5}} \quad 6.24$$

Una curva cinética simple de la conversión frente al tiempo, obtenida a partir de un ensayo isotérmico, puede ser suficiente para obtener la curva master experimental de $\Theta/\Theta_{0.5}$ vs α . En condiciones no

isotérmicas, resolver la integral indefinida de la ecuación 6.16, requiere conocer la relación temperatura - tiempo. Cuando los datos se obtienen a partir de un ensayo realizado a velocidad de calentamiento, β , constante, el valor de Θ , a una α dada, puede ser calculada del siguiente modo,

$$\Theta = \frac{1}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad 6.25$$

Como $\beta = \frac{dT}{dt}$ y $x = \frac{E}{RT}$, se obtiene: $\frac{dx}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ y por tanto, $dT = \frac{RT^2}{E} dx$.

La ecuación 6.25 se transforma en

$$\Theta = \frac{1}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT = \frac{E}{\beta R} \int_x^\infty \exp(-x) \cdot dx \cdot \frac{RT^2}{E} \frac{R}{E} = \frac{E}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{E}{\beta R} p(x) \quad 6.26$$

La función $p(x)$ no puede ser expresada de una forma cerrada, aunque existen varias series convergentes para su aproximación.^{24,27,28} Una de ellas es la cuarta expresión racional de Senum y Yang, corregida por Flynn, permite una exactitud mayor a 10⁻⁵ % para $E/RT = 20$

$$p(x) = \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{e^{-x}}{x} \Pi(x) \text{ donde}$$

$$\Pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad 6.27$$

Para una velocidad de calentamiento lineal el valor de $\Theta/\Theta_{0.5}$

$$\frac{\Theta}{\Theta_{0.5}} = \frac{p(x)}{p(0.5)} \quad 6.28$$

Para calcular la curva master experimental de $\Theta/\Theta_{0.5}$ vs. α a partir de datos experimentales obtenidos a una velocidad de calentamiento lineal, es necesario conocer el valor de α en función de la temperatura y la energía de activación del proceso.

6.3.4.3. CURVAS MASTER BASADAS EN LAS FORMAS DIFERENCIAL E INTEGRAL DE LA ECUACIÓN CINÉTICA GENERALIZADA.

Se puede obtener una forma alternativa para la ecuación cinética multiplicando la forma diferencial de la ecuación cinética, 6.18, por la ecuación cinética integral, 6.19.

$$\Theta \frac{d\alpha}{d\Theta} = f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad 6.29$$

Como ambos términos de la ecuación 6.29 dependen únicamente de α , se puede construir una curva master alternativa, comparando la curva master experimental de $\Theta \frac{d\alpha}{d\Theta}$ vs α con las curvas master teóricas de $f(\alpha) \cdot g(\alpha)$ vs α , dibujadas asumiendo los modelos cinéticos definidos en la tabla 6.6.

Las curvas teóricas, denominadas $Z(\alpha)$ y calculadas a partir del producto $f(\alpha) \cdot g(\alpha)$, se muestran en la figura 6.10. Se distinguen claramente las correspondientes a los diferentes mecanismos comparando la forma, la altura del pico y la posición del máximo.

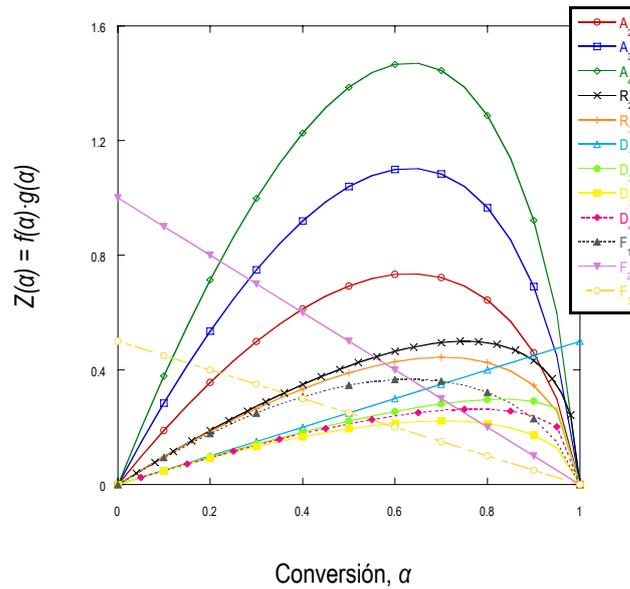


Figura 6.10. Curvas master teóricas $Z(\alpha) = f(\alpha) \cdot g(\alpha)$ frente a α .

Tomando como valor de referencia de nuevo $\alpha = 0.5$, se obtiene que,

$$\frac{d\alpha/d\Theta}{(d\alpha/d\Theta)_{0.5}} \times \frac{\Theta}{\Theta_{0.5}} = \frac{f(\alpha) \cdot g(\alpha)}{f(0.5) \cdot g(0.5)} \quad 6.30$$

La curva master experimental se obtiene multiplicando los valores de $\frac{d\alpha}{d\Theta}$ y Θ a una conversión dada, α , que han sido calculados previamente para construir las curvas master diferencial integral respectivamente.

6.3.4.4. MÉTODO DE CRIADO ET AL.: CURVAS MASTER TEÓRICAS. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Se trazaron las curvas master experimentales para los ensayos de termogravimetría realizados a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en atmósfera inerte. El intervalo de conversiones seleccionado fue el también utilizado para el desarrollo del método de Coats & Redfern, $\alpha = 0.3-0.8$.

Para calcular las curvas experimentales es necesario conocer el valor de la energía de activación asociada al proceso. Este valor debe ser determinado previamente mediante un método en el que no sea necesario conocer el mecanismo de reacción para obtener dicho dato. Se utilizó la energía obtenida por el método de Kissinger, apartado 6.3.2) para cada muestra de resina epoxídica con diferentes contenidos de OECh. Los resultados son mostrados en la figura 6.11.

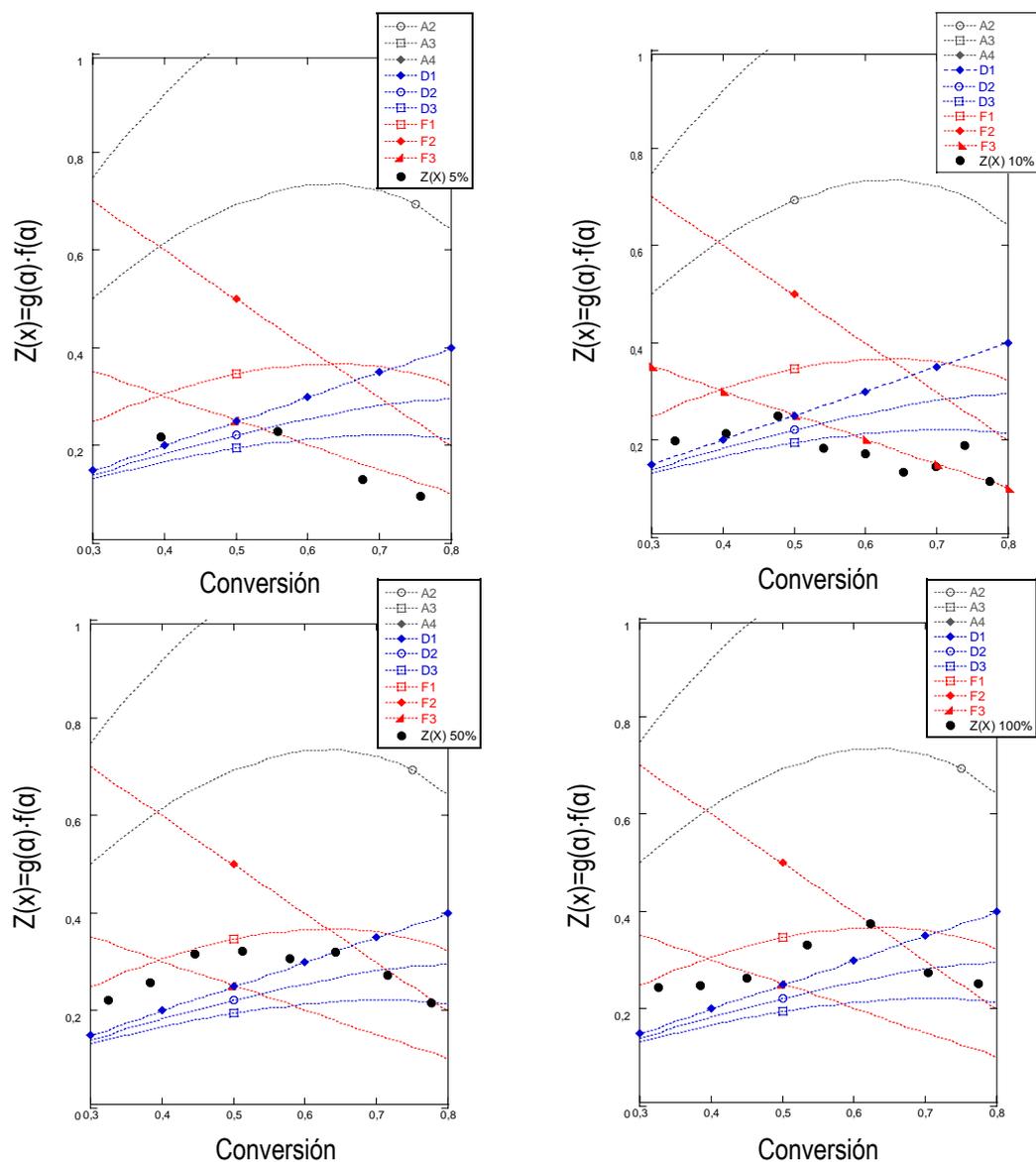


Figura 6.11. Comparación de las curvas master experimentales y teóricas para las muestras ternarias DGEBA/BSA/OECh con un contenido de POSS® de 5, 10, 50 y 100% respectivamente.

En las muestras con muy bajo contenido en OECh, no se aprecia claramente un tipo de mecanismo. Para contenidos entre un 5% y un 10% en peso, los sistemas muestran una tendencia hacia el mecanismo F_3 , nucleación con tres núcleos por partícula. Para las muestras con contenido de OECh mayor, a partir de 10% en peso, el mecanismo que mejor se adapta a la curva master teórica es el F_1 , nucleación con un único núcleo por partícula. Los sistemas epoxídicos estudiados aquí el comportamiento de la degradación es de tipo deceleratorio. Se confirma por lo tanto, la variación de mecanismo de degradación que se apreciaba al aplicar el método de Kissinger-Akahira-Sunose.

6.4. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA COMBUSTIÓN.

Cuando un material orgánico se quema, desprende humo y gases tóxicos perjudiciales para la salud humana. A esto se ha de añadir la consecuente pérdida de propiedades que la combustión ocasiona en el material. Por todo ello, va en aumento el interés hacia los procesos de inhibición de la combustión en todos los materiales orgánicos, entre ellos los poliméricos. El modo más común de alcanzar este objetivo es introducir un agente retardante de la combustión en la estructura del material polimérico. Los silsesquioxanos pertenecen a este grupo, y por este motivo, se ha introducido en el presente trabajo un estudio del comportamiento del sistema DGEBA/BSA modificado con OECh cuando éste es sometido a un proceso de combustión.

6.4.1. INTRODUCCIÓN A LA COMBUSTIÓN DE POLÍMEROS.

Todos los polímeros, sean naturales o sintéticos, cuando son expuestos a una fuente de calor suficiente, se descomponen o pirolizan, desarrollando sustancias volátiles inflamables. Estas sustancias entran en contacto con el aire y, si la temperatura es lo suficientemente elevada, se produce la ignición, que puede ocurrir simultáneamente (auto ignición) o puede ser provocada por la presencia de una llama o una chispa en el medio. Si el calor de la llama producida durante la ignición es lo bastante alto para mantener la concentración de los volátiles combustibles dentro de los límites de inflamabilidad del sistema, será establecido un ciclo de auto sustento de la combustión.²³

La combustión de un material polimérico se produce fundamentalmente a través de dos procesos químicos consecutivos: en primer lugar ocurre la descomposición o pirólisis, durante la cual las cadenas orgánicas que forman el material polimérico rompen para dar lugar a cadenas más cortas. Posteriormente se produce la combustión de esas cadenas cortas generadas durante el proceso de pirólisis. Para que la combustión tenga lugar, ha de darse el proceso de ignición de los productos de la descomposición del polímero. Puede verse descrito el proceso global en el esquema 6.12.



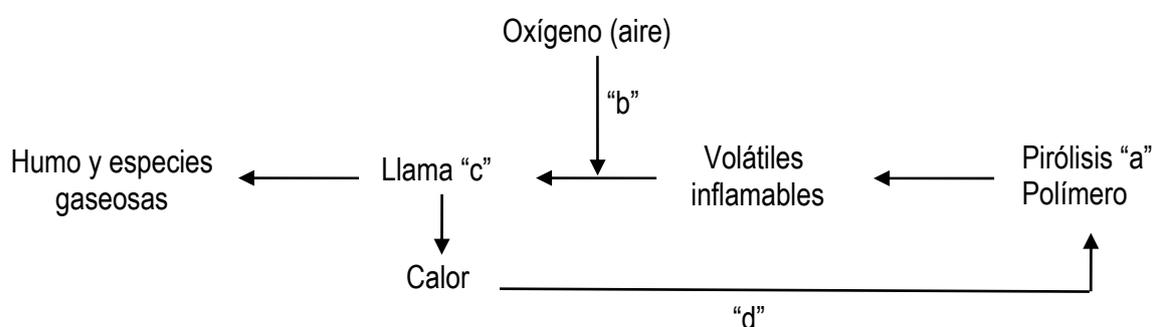
Esquema 6. 12. Mecanismo de combustión de los materiales poliméricos.

La pirólisis es un proceso endotérmico que requiere, por tanto, la entrada de energía suficiente para superar las energías de disociación, de los enlaces existentes en la molécula del polímero, que suelen estar entre valores de 200-400 kJ·mol⁻¹. Este aporte energético ha de ser suficiente para superar estas energías, tanto de disociación como de activación del proceso.

Los productos inflamables provienen de la descomposición del polímero mezclado con el oxígeno del aire. Cuando se alcanza el límite inferior de inflamabilidad de la muestra, ésta experimenta ignición debido a la presencia de una llama o chispa, o bien sufre auto ignición en caso de que la temperatura supere la temperatura de auto ignición del material. La ignición depende de numerosas variables como la disponibilidad de oxígeno, la temperatura, y las propiedades físico-químicas del polímero. Una vez producida la ignición, el proceso de combustión es exotérmico. La llama se mantiene por la acción de radicales libres (H· y OH·) en la fase gaseosa, que descomponen las moléculas produciendo carbono libre. Este carbono puede reaccionar con el oxígeno atmosférico y originar CO₂, liberando a su vez calor. Si la energía producida en tal proceso es suficiente, podrá cubrir las necesidades endotérmicas de la pirólisis del polímero y se iniciará la extensión de la llama, es decir, ambos procesos, pirólisis y combustión, están conectados entre si por un *feedback térmico*.

Para que un material polimérico sea resistente a la combustión se requiere un calor elevado en el proceso de degradación (Q₁ alto) y se desprenderá poco calor en el proceso de combustión (Q₂ bajo). Además de estos dos parámetros también debemos considerar la superficie disponible para el intercambio de calor y materia entre el material y el medio que lo rodea. Cuanto menor sea esta superficie, menos favorecido se verá el proceso de combustión.³⁰

Los agentes retardantes de la combustión pueden introducirse mezclados con el sustrato polimérico (aditivos) o bien enlazados químicamente al mismo (reactivos). Ambos actúan rompiendo en algún punto, el ciclo descrito en el esquema 6.13.



Esquema 6.13. Posibles mecanismos de retardo a la combustión de un material polimérico

Los retardantes a la llama interfieren en el proceso de combustión, actuando física o químicamente en las fases sólida o gaseosa, durante una o más etapas de la combustión.²⁹ El modo de actuación de los retardantes varía según su naturaleza química y la del material al que se incorpora, así pueden actuar mediante mecanismos variados:

- Reducción del calor generado por debajo del requerido para sostener la combustión.
- Modificación del proceso de pirólisis para reducir la cantidad de volátiles inflamables producidos a favor de aumentar la formación de menos residuo inflamable, que también actúa como una barrera entre el polímero y la llama, “a”.
- Aislamiento de la llama del suministro de N_2/O_2 , “b”.
- Introducción de compuestos que actúan como inhibidores de la combustión, “c”.
- Reducción del flujo de calor que regresa a través del *feedback* al polímero para evitar que la pirólisis continúe, principalmente mediante la formación de una barrera protectora en la superficie del residuo generado durante el proceso de combustión, “d”. Un ejemplo claro de este mecanismo de retardo es la formación de una capa carbonada que actúe como barrera física disminuyendo la cantidad de volátiles formados a la vez que impide el acceso del oxígeno al polímero. Esta capa actuará además de aislante térmico debido a su baja conductividad térmica.
- Desarrollo de sistemas poliméricos retardados de forma inherente.

Los materiales con base de silicio se utilizan de forma habitual como agente retardantes como alternativa a los halogenados, entre ellos los silsesquioxanos como el que se ha utilizado para modificar el material termoestable en el presente trabajo. Además de ser menos perjudiciales para el medioambiente, los compuestos modificados con un agente con base de silicio producen efectos algo menores que los de fósforo, en el retardo a la combustión del material, incorporando concentraciones inferiores a las necesarias en el caso de retardantes halogenados, basados principalmente en cloro o bromo. Además, si estos agentes se encuentran dispersos en el material base a escala nanométrica, el composite final exhibirá una mayor estabilidad térmica y presentará una mayor facilidad para la autoextinción.³¹

Cuando se añade un POSS® como agente retardante a un material polimérico, los grupos orgánicos sufren la rotura hemolítica de sus enlaces Si – C a una temperatura de 300 - 350 °C, en presencia de oxígeno atmosférico. Este proceso va seguido de la fusión de los “cage” de POSS®, que forman un residuo térmicamente estable y aislado, en el cual, el silicio ha migrado a la superficie del polímero formando láminas de óxido de silicio. Estas láminas sirven de barrera protectora, provocando que el interior del material quede aislado del exterior y reduciendo el intercambio de volátiles y calor entre el

material y la atmósfera que lo rodea.³² De este modo, la velocidad con la que el material pierde masa se hace cada vez menor. Una vez que el polímero se consume, el material inorgánico queda como resto de la combustión, de esta forma, los compuestos que contienen agentes retardantes con base de silicio presentan mayores residuos en los ensayos de termogravimetría a medida que aumenta el contenido de agente en el material y con respecto al material sin modificar.

6.4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Las resinas epoxídicas como el DGEBA son combustibles y tienen la capacidad de auto sustentar la combustión una vez que se produce. Para estudiar el comportamiento de un material polimérico con respecto a la combustión se hace uso de los test de inflamabilidad. La evaluación de la retardancia a la llama de los materiales preparados en este trabajo fue realizada según la norma³³ UNE-EN ISO:4580-2. Esta norma especifica los métodos para determinar la concentración mínima de oxígeno, mezclado con nitrógeno, que soportarán la combustión de probetas en posición vertical en las condiciones de ensayo especificadas. Los resultados se definen como los valores del índice de oxígeno, *OI*, entendiendo como tal, la mínima concentración de oxígeno, expresada en porcentaje en volumen, en una mezcla de oxígeno y nitrógeno a $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ que soportará la combustión de un material en las condiciones de ensayo especificadas.

Las resinas epoxídicas se caracterizan por unos valores de *OI* en el rango de 22-23 % (v/v). Para mejorar su resistencia a la combustión este valor debe aumentar.^{3,34}

En este trabajo se realizaron test de inflamabilidad a la muestra sin modificar (DGEBA/BSA) y modificada con un 2.5 % en peso del octaepoxi-silsesquioxano, OECh. Se realizaron además test de inflamabilidad a muestras de DGEBA/BSA a las que se les añadió la misma cantidad de dos monoepoxi-silsesquioxanos, el EChIb y el EChCh para completar el estudio.

Ambos POSS[®] monofuncionales tienen la característica de poseer un grupo epoxi ciclohexilo similar al que contiene la estructura del OECh. La diferencia entre ambos recae en el resto de cadenas orgánicas enlazadas al cage inorgánico. Para el EChCh, el resto de cadenas son ciclohexilos, igual que en el OECh. Son grupos muy voluminosos que pueden impedir o disminuir el acercamiento de la molécula del POSS[®] a la resina termoestable. Para el EChIb, las cadenas orgánicas restantes son isobutilos, un grupo mucho menos voluminoso y que debería favorecer en mayor medida la interacción entre la matriz y el agente retardante. Con esto, podemos observar el efecto de las cadenas laterales en el mecanismo de protección frente a la combustión.

Para realizar los test de *OI*, se utilizó un equipo Stanton Redcroft cuyas características técnicas han sido definidas en el capítulo 3 de esta memoria. Se prepararon un total de 10 probetas para cada una

de las tres mezclas analizadas, de dimensiones $100 \times 6 \times 4 \text{ mm}^3$. El proceso de curado establecido para los tres materiales fue el denominado en este trabajo curado A (3h a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4 h a $150 \text{ }^\circ\text{C}$). Las probetas se mantuvieron en acondicionamiento durante 4 días (96 h), a una temperatura ambiente de $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y a un $(50 \pm 5) \%$ de humedad relativa. Antes de realizar el ensayo se procedió al marcado de las probetas a 50 mm del final del extremo donde se va a iniciar la ignición.

Para dar comienzo al test, la probeta se sostiene verticalmente por la parte inferior dentro del tubo de vidrio. La muestra es encendida en la parte superior con una llama de gas butano. La llama se retira cuando todo el borde superior de la probeta esté ardiendo de forma homogénea. En este momento comienza la medición del período y de la distancia de combustión. En función de estos parámetros la norma define dos tipos de comportamiento:

- Comportamiento tipo "O": Ni la duración ni la extensión de la combustión exceden los límites correspondientes de 180 s y 50 mm.
- Comportamiento tipo "X": Bien sea la duración o bien la extensión de la combustión, exceden los límites correspondientes de 180 s y 50 mm.

Se repite el procedimiento, empleando cambios en la concentración de oxígeno adecuados en intervalos de 1% v/v, hasta averiguar el porcentaje en volumen de oxígeno más alto que da respuesta "O". A este porcentaje se le denomina "concentración preliminar de oxígeno".

Hasta aquí, la norma UNE-EN ISO:4580-2 coincide con la ASTM D:2863-91,³⁵ la cual define como *OI*, en su caso *LOI*, *Limiting Oxygen Index*, el valor que en la UNE-EN ISO:4580-2 define como "concentración preliminar de oxígeno". La norma ISO, incluye un segundo apartado dentro del ensayo en el que se sigue el siguiente procedimiento:

En primer lugar, se ensaya una probeta a la concentración de oxígeno obtenida y se anota su comportamiento, "X" u "O". Se anota la concentración de oxígeno, C_o , utilizada como la primera de la serie de resultados denominadas en adelante como N_L y N_T .

Se modifica la concentración de oxígeno empleando cambios de concentración de 0.2% (v/v) del total de la mezcla de gases para ensayar otras probetas hasta obtener una respuesta diferente a la que se obtuvo en el apartado anterior. Los datos de concentración de oxígeno obtenidos con estos ensayos constituyen la serie N_L .

Se ensayan cuatro probetas más manteniendo $d = 0.2 \%$ (v/v), y se anota la concentración utilizada y la respuesta obtenida para cada probeta. Se designa la concentración de oxígeno empleada para la última probeta como C_f .

A partir de los resultados obtenidos, se calcula el *OI* mediante la expresión³³,

$$OI = C_f + k \cdot d$$

6.31

Donde k es un factor³⁶ que se obtiene a partir de la tabla 6.8 y de los comportamientos anotados para las últimas 5 probetas ensayadas, según el manual del equipo.

Tabla 6. 8. Valores de k para el cálculo de la concentración del índice de oxígeno según el método de Dixon.

1	2	3	4	5	6
Responses for the last five measurements	Values of k for which the first N_L determinations are:				
(a)	O	OO	OOO	OOOO	
XOOOO	-0.55	-0.55	-0.55	-0.55	OXXXX
XOXXX	-1.25	-1.25	-1.25	-1.25	OXXXO
XOOXO	0.37	0.38	0.38	0.38	OXXOX
XOXXX	-0.17	-0.14	-0.14	-0.14	OXXOO
XOXOO	0.02	0.04	0.04	0.04	OXXOX
XOXXX	-0.50	-0.46	-0.45	-0.45	OXXOO
XOXXX	1.17	1.24	1.25	1.25	OXXOX
XOXXX	0.61	0.73	0.76	0.76	OXXOO
XXOOO	-0.30	-0.27	-0.26	-0.26	OXXXX
XXOOX	-0.83	-0.76	-0.75	-0.75	OXXOX
XXOXO	0.83	0.94	0.95	0.95	OXXOX
XXOXX	0.30	0.46	0.50	0.50	OXXOO
XXXOO	0.50	0.65	0.68	0.68	OXXOX
XXXOX	-0.04	0.19	0.24	0.25	OXXOX
XXXXO	1.60	1.92	2.00	2.01	OXXOX
XXXXX	0.89	1.33	1.47	1.50	OXXXX
	Values of k for which the first N_L determinations are:				Responses for the last five measurements
(b)	X	XX	XXX	XXXX	
	are as given in the above table opposite the appropriate response in column 6, but with the sign of k reversed.				

La desviación típica estimada para las medidas realizadas se calcula empleando la siguiente ecuación,

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - OI)^2}{n-1} \right]^{1/2}$$

6.32

Donde n es el número de mediciones de la concentración de oxígeno que contribuyen a $\sum_{i=1}^n (c_i - OI)^2$.

Los resultados obtenidos para los tres materiales estudiados siguiendo este procedimiento se recojen en la tabla 6.9.

Tabla 6.9. Valores de OI determinados para los diferentes materiales en el equipo Stanton Redcroft.

MUESTRA	OI (% v/v)
DGEBA/BSA	24.3 ± 0.2
DGEBA/BSA 2.5 % EChCh	24.0 ± 0.2
DGEBA/BSA 2.5 % EChIb	24.6 ± 0.2
DGEBA/BSA 2.5 % OECh	25.4 ± 0.2

El material modificado con OECh presenta el mayor valor de *OI* y por tanto es el material más resistente a la combustión. Este fenómeno se atribuye al mayor contenido en silicio que aporta este POSS® con respecto a los monofuncionales. De estos últimos, no se aprecia una mejora en cuanto a retardancia con respecto al material sin modificar. Es posible que la concentración no sea suficiente.

Como hemos visto, el efecto retardante del POSS® en el material polimérico está basado en la formación de una capa protectora en la superficie del mismo. Para comprobar que realmente sucede esto durante la combustión de nuestro material, se tomaron imágenes en un Microscopio Electrónico de Barrido de los residuos obtenidos después de los ensayos termogravimétricos realizados en atmósfera inerte a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ para una muestra con un contenido de 10 % en peso de OECh, figura 6.14.

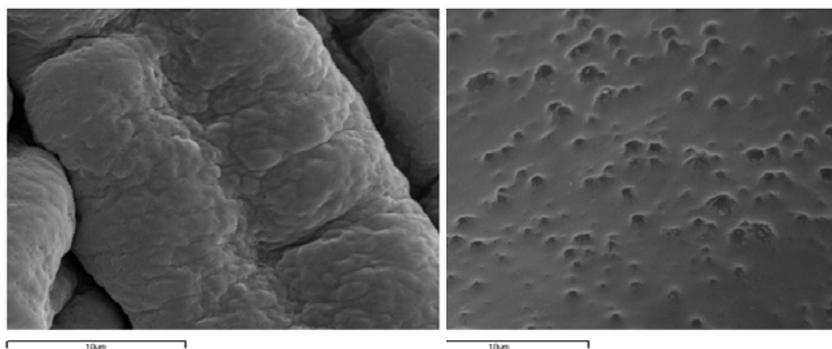


Figura 6.14. Imágenes del residuo obtenido por termogravimetría en atmósfera inerte de una muestras con 10 % de OECh. A la izquierda la cara externa y a la derecha la cara interna.

La imagen de la izquierda se corresponde con la parte externa del residuo, en ella se aprecia la capa esperada responsable de la retardancia a la combustión que muestra el material modificado mediante ensayos de *OI*. La imagen de la derecha está tomada en el interior del residuo y muestra la estructura interna porosa del material que está aislada del exterior por la capa protectora antes mencionada.

Van Krevelen³⁷ estableció una correlación lineal entre el residuo obtenido, CR y el *OI*, y según la ecuación,

$$OI \times 100 = 17.5 + 0.4 \cdot CR \quad 6.33$$

donde CR es el residuo carbonoso obtenido a una temperatura de 850 °C en atmósfera inerte. Según esta relación, cuanto mayor sea el residuo obtenido en un ensayo de termogravimetría, mayor será su *OI*, y por tanto más difícil será iniciar el proceso de combustión del material. En la tabla 6.10 se comparan los valores de *OI* determinados experimentalmente, para la muestra sin

modificar y la modificada con un 2.5 % de OECh, con los valores que según Van Krevelen, se debería obtener partiendo de los residuos de un análisis termogravimétrico realizado en atmósfera inerte a 750 °C. La relación de Van Krevelen se define para los residuos a 850 °C, en este caso los termogramas a 750 °C se estabilizan completamente, por ello se hizo la aproximación de considerar que el residuo se mantendrá constante hasta los 850 °C.

Tabla 6.10. Comparación de los OI obtenidos experimentalmente y los calculados según Van Krevelen.

MUESTRA	OI (% v/v)	% R (750 °C)	OI Van Krevelen
DGEBA/BSA	24.3 ± 0.2	16	23.9
DGEBA/BSA 2.5 % OECh	25.4 ± 0.2	24	27.1

Se observa que para la muestra sin modificar el valor de OI obtenido experimentalmente se asemeja bastante al deducido por la relación de Van Krevelen, tabla 6.10. Sin embargo en el caso de la muestra modificada con 2.5 % en peso de OECh, el OI esperado es mucho mayor que el obtenido en los test de inflamabilidad. Por lo que la suposición hecha de que el residuo a 750 °C sea el mismo que a 850 °C no es correcta.

6.5. CONCLUSIONES.

MUESTRAS BINARIAS:

- Las muestras binarias OECh/BSA con N = 1 muestran la mayor resistencia térmica tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante.
- En atmósfera oxidante aparece una segunda etapa durante el proceso de degradación térmica que se atribuye a la formación de óxidos de silicio procedentes de la rotura del núcleo inorgánico del POSS®.
- Los residuos obtenidos experimentalmente son mayores a los calculados teóricamente, lo que indica la existencia de carbono libre embebido en la estructura amorfa del residuo.

MUESTRAS TERNARIAS:

- Cuando el contenido en OECh es bajo (menor a un 10 % en peso), el modificador se supone disperso en la matriz inorgánica a nivel nanométrico y por tanto, la pérdida de peso en el material híbrido epoxi es debida, en su mayor parte, a la degradación de la resina base. Si el contenido en modificador es del 10 % en peso o superior, la degradación se

produce en dos etapas. La primera se atribuye a la degradación de la matriz epoxídica, la segunda a la degradación de agregados microscópicos de POSS®.

- La influencia del modificador conduce, en ambas atmósferas, a un aumento en la temperatura a la que comienza a degradar el material. Esta mejora es atribuida a la rigidez que incorporan, por un lado, los grupos ciclohexilo y por otro, las estructuras cúbicas inorgánicas del POSS® en la estructura flexible del polímero orgánico sin modificar.
- El residuo obtenido en ambas atmósferas aumenta con el contenido de OECh en la muestra. Cuando la atmósfera utilizada es inerte, el residuo es negro nacarado, lo que indica que se trata de un residuo de negro de carbón procedente de una combustión incompleta de cadenas aromáticas térmicamente estables. El color de los residuos obtenidos, cuando el ensayo es realizado en atmósfera oxidante, es blanco, por la formación de óxido de silicio. Los residuos obtenidos experimentalmente son, en todos los casos, mayores que los calculados teóricamente. Esto implica que en el proceso de degradación se producen cantidades muy pequeñas de volátiles, lo cual es de esperar si se considera una dispersión homogénea del POSS® en la matriz polimérica.
- No se aprecia un aumento considerable de la resistencia a la degradación con la etapa de postcurado de 24 horas a 180 °C. El postcurado de la muestra suaviza los termogramas disminuyendo el número de etapas de la degradación, sobre todo en atmósfera inerte. Este tratamiento favorece por lo tanto, la dispersión del POSS® en la matriz epoxídica.
- En cuanto a los residuos obtenidos, no se aprecian diferencias notables entre las muestras que fueron sometidas a la etapa de postcurado y las que no lo fueron.

ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN:

- De acuerdo a los resultados obtenidos al aplicar el método de Kissinger-Akahira-Sunose, se observa que a contenidos bajos de modificador (menores del 10 % en peso) el mecanismo de degradación no varía notablemente y por tanto, los valores de energía de activación se mantienen aproximadamente constantes. A medida que el contenido inorgánico aumenta en el material, se observa un cambio en el mecanismo de degradación. La adición del POSS® en la resina epoxídica provoca la formación de una estructura laminar de sílica (SiO₂), que es inerte, en la superficie del material a medida que el proceso de degradación avanza. Esto provoca que el mecanismo de degradación térmica que sufre el epóxido inicial varíe.
- Según el método de Coats & Redfern, los posibles mecanismos que gobiernan el proceso de degradación del material modificado son:

- Dentro de los *mecanismos de difusión*, quedan como posibles el mono y el bidimensional, D_1 y D_2 , respectivamente.
- *Mecanismos de nucleación*, F_1 .
- En las muestras con muy bajo contenido en OECh, no se aprecia claramente un tipo de mecanismo. Para contenidos entre un 5% y un 10 % en peso, los sistemas muestran una tendencia hacia el mecanismo F_3 , nucleación con tres núcleos por partícula. Para las muestras con contenido de OECh mayor, a partir de 10 % en peso, el mecanismo que mejor se adapta a la curva master experimental es el F_1 , nucleación con un único núcleo por partícula. Para todos los sistemas epoxídicos estudiados el comportamiento de la degradación es de tipo deceleratorio. Se confirma por lo tanto, la variación de mecanismo de degradación que se apreciaba al aplicar el método de Kissinger-Akahira-Sunose.

COMPORTAMIENTO FRENTE A LA COMBUSTIÓN:

- El efecto retardante del POSS® en el material polimérico está basado en la formación de una capa protectora en la superficie del mismo. Mediante microscopía electrónica de barrido de los residuos obtenidos después de los ensayos termogravimétricos realizados en atmósfera inerte se han obtenido imágenes de dicho residuo.
- Para la muestra sin modificar el valor de OI obtenido experimentalmente se asemeja bastante al deducido por la relación de Van Krevelen. Sin embargo en el caso de la muestra modificada con 2.5 % en peso de OECh, el OI esperado es mucho mayor que el obtenido en los test de inflamabilidad.
- Se aprecia una ligera disminución del valor de OI para la muestra modificada con OECh, lo que indica un pequeño efecto retardante del modificador en la resina.

6.6. BIBLIOGRAFÍA.

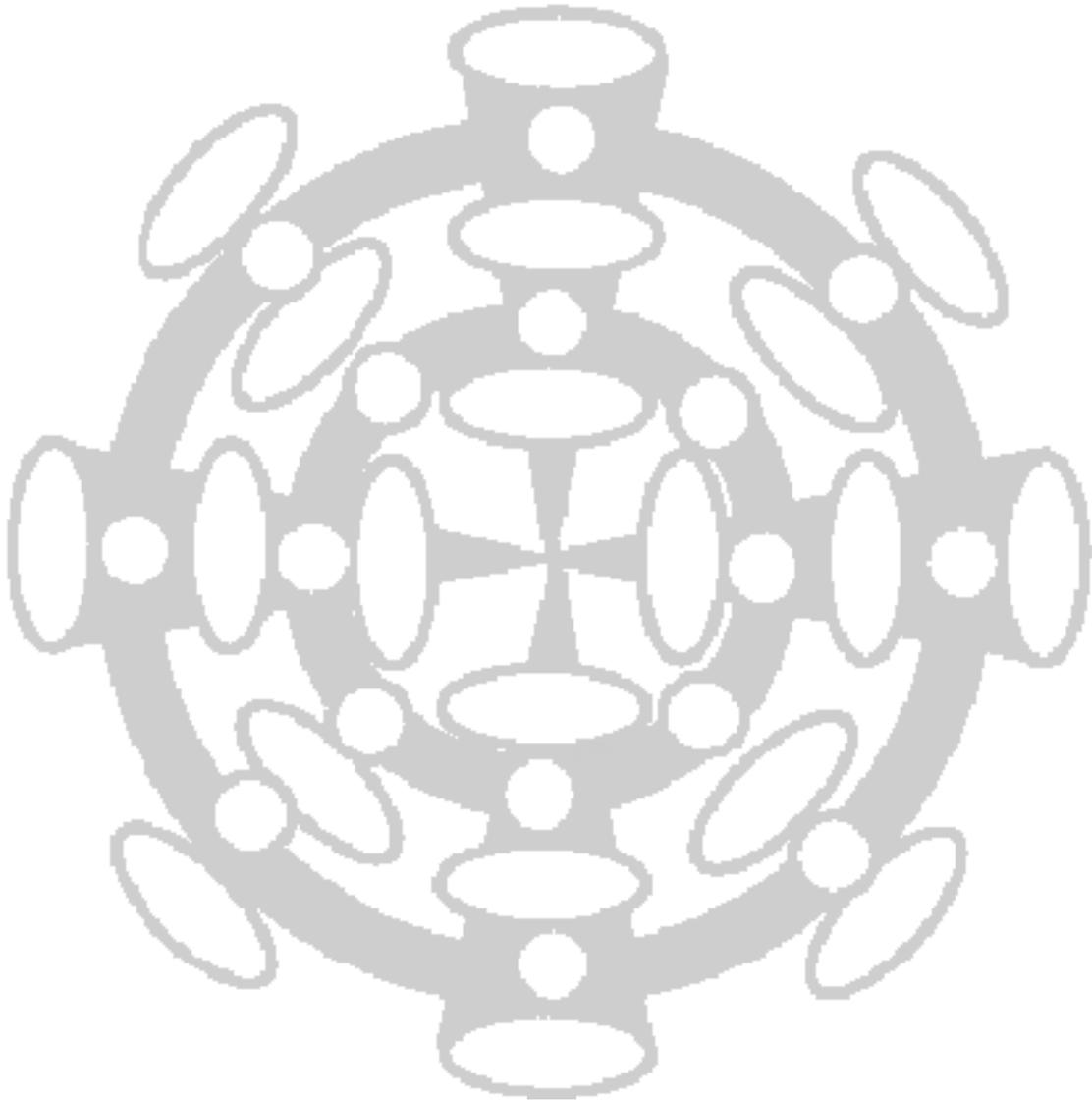
- 1.- J. Areizaga, M. Milagros Cortázar, José M. Elorza, Juan, J. Iruín. *Polímeros*. Ed. Síntesis S. A. **2002**. Madrid.
- 2.- K. Pielichowski, J. Njuguna. *Thermal degradation of polymeric materials*. Ed. Rapra Technology Limited. **2005**. United Kingdom.
- 3.- S. V. Levchik, Edward D Weil. "Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins - a review of the recent literature". *Polym. Int.* 53. **2004**. 1901-1929.
- 4.- K. Peter. C. Vollhardt. *Química orgánica*. Ed. Omega. S. A. **1990**. Barcelona.
- 5.- A. Fina, D. Tabuani, F. Carniato, A. Frache, E. Boccarelli, G. Camino. "Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation". *Thermochim. Acta.* 440. **2006**. 36 - 42.
- 6.- Y-L. Liu, W-L. Wei, K-Y. Hsu, W-H. Ho. "Thermal stability of epoxy-silica hybrid materials by thermogravimetric analysis". *Thermochim. Acta.* 412. **2004**. 139 - 147.
- 7.- Y. Ni, S. Zheng, K. Nie. "Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes". *Polymer.* 45. **2004**. 5557-5568.
- 8.- Z. Zhang, G. Liang, X. Wang. "The effect of POSS on the thermal properties of epoxy". *Polym. Bull.* 58. **2007**. 1013-1020.
- 9.- K. Y. Mia, C. He, J. Huang, Y. Xiao, J. Dai, Y-P. Siow. "Preparation and thermomechanical properties of epoxy resins modified by octafunctional cubic silsesquioxane epoxides". *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 42. **2004**. 3490-3503.
- 10.- J. Choi, A. F. Yee, R. M. Laine. "Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes. Epoxy resins of octa(dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxide) silsesquioxane". *Macromolecules.* 36. **2003**. 5666-5682.
- 11.- Y-J. Lee, S-W. Kuo, C-F. Huang, F-C. Chang. "Synthesis and characterization of polybenzoxazine networks nanocomposites containing multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)". *Polymer.* 47. **2006**. 4378-4386.
- 12.- Y. Ni, S. Zheng. "Epoxy resin containing polyphenylsilsesquioxane: Preparation, morphology, and thermomechanical properties". *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 44. **2006**. 1093-1105.
- 13.- D. Puglia, L. B. Manfredi, A. Vazquez, J. M. Kenny. "Thermal degradation and fire resistance of epoxy-amine-phenolic blends". *Polym. Deg. Stab.* 73. **2001**. 521-527.
- 14.- Y. Liu, S. Zheng, "Inorganic-organic nanocomposites of polybenzoxazine with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane". *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 44. **2006**. 1168- 181.
- 15.- M. E. Brown. *Introduction to thermal analysis. Techniques and applications*. Ed. Chapman & Hall. **1988**. New York.

- 16.- B. Dickens, J. H. Flynn en *Polymer characterization*. Ed. C. D. Craver. American Chemical Society. **1983**. Washington D. C.
- 17.- J. M. Salla, X. Ramis. "Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures". *Polym. Eng. Sci.* 36. **1996**. 835-851.
- 18.- B. Montero, C. Ramírez, M. Rico, A. Torres, J. Cano, J. López. "Mechanism of thermal degradation of an inorganic-organic hybrid based on an epoxy-POSS". *Macromol. Symp.* 267. **2008**. 74-78.
- 19.- H. E. Kissinger. *Anal. Chem.* **1975**. 1702-1706.
- 20.- H. Flynn. "Thermal analysis kinetics-problems, pitfalls and how to deal with them". *J. Therm. Anal.* 34. **1988**. 367-381.
- 21.- J. López, I. López-Bueno, P. Nogueira, C. Ramírez, M. J. Abad, L. Barral, J. Cano. "Effect of poly(styrene-co-acrylonitrile) on the curing of an epoxy/amine resin". *Polymer*. 42. **2001**. 1669-1677.
- 22.- L. Barral, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, P. Nogueira, M. J. Abad, C. Ramírez. "Kinetic studies of the effect of ABS on the curing of an epoxy/cycloaliphatic amine resin". *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 38. **2000**. 351-361.
- 23.- J. Macan, I. Brnardic, S. Orlic, H. Ivankovic, M. Ivankovic. "Thermal degradation of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials". *Polym. Degrad. Stab.* 91. **2006**. 122-127.
- 24.- F. J. Gotor, J. M. Criado, J. Málek, N. Koga. "Kinetic analysis of solid-state reactions: The universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments". *J. Phys. Chem.* 104. **2000**. 10777-10782.
- 25.- T. Hatakeyama, F. X. Flynn. *Thermal analysis. Fundamentals and applications to polymer science*. Ed. J. Wiley & Sons. **1994**. England.
- 26.- M. C. Ramírez Gómez. "Estudios sobre envejecimiento físico y degradación térmica de dos sistemas basados en resinas epoxídicas". *Tesis Doctoral*. Universidad de Santiago de Compostela. **1997**. Santiago de Compostela.
- 27.- J. M. Criado, J. Málek, A. Ortega. "Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data". *Thermochim. Acta.* 147. **1989**. 377-385.
- 28.- L. A. Pérez – Maqueda, J. M. Criado. "The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral". *J. Therm. Anal. Cal.* 60. **2000**. 909-915.
- 29.- D. Price, G. Anthony y P. Carty en: *Fire retardant materials*. Ed. A. R. Horrocks, D. Price. Woodhead Publishing limited. **2001**. England.
- 30.- M. M. Hirschler en *Fire retardancy of polymeric materials*. Ed. A. F. Grand, C. A. Wilkie. **2000**. New York.

- 31.-** B. K. Kandola en *Fire retardant materials*. Ed. A. R. Horrocks, D. Price. Woodhead Publishing limited. **2001**. England.
- 32.-** S. Bourbigot, S. Duquesne, C. Jama. "Polymer nanocomposites: How to reach low flammability?". *Macromol. Symp.* 233. **2006**. 180–190.
- 33.-** UNE-EN ISO 4589. *Determinación del comportamiento al fuego mediante el índice de oxígeno. Parte 2: Ensayo a temperatura ambiente*. Asociación Española para la Normalización y Certificación, AENOR. **2001**.
- 34.-** B. Montero, C. Ramírez, M. Rico, L. Barral, J. Díez, J. López. "Effect of an epoxy-octasilsesquioxane on the thermodegradation of an epoxy/amine system". *Polym. Int.* 59. **2010**. 112-118.
- 35.-** ASTM D-2863. *Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index)*. Annual book of ASTM standards. Vol. 08. 04. **1977**. Philadelphia.
- 36.-** Fire Testing Technology Ltd, *Manual del LOI, limiting oxygen index apparatus*, **2006**.
- 37.-** D. W. Van Krevelen. "Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials". *Polymer*. 16. **1975**. 615-20.

Capítulo 7

ANÁLISIS MORFOLÓGICO



En este capítulo se realiza un estudio de la morfología obtenida en las resinas epoxídicas que han sido modificadas con el octaepoxi-POSS[®], OECh, en diferentes proporciones. Los polímeros entrecruzados epoxi-amina son, normalmente, amorfos y presentan una estructura tridimensional en forma de red entrecruzada. El objetivo de este capítulo será analizar la influencia que ejerce la presencia del POSS[®] en la red polimérica neta.

Dependiendo de la compatibilidad del POSS[®] con la matriz polimérica utilizada, la dispersión del mismo puede ser completa y homogénea, o bien pueden quedar pequeños agregados de unidades de POSS[®] enlazadas a la red.¹ El tamaño de las moléculas de POSS[®] oscila entre 1-3 nm de diámetro, por tanto pueden ser consideradas como las partículas más pequeñas conocidas de sílice y sus agregados, en caso de que se formen, serán de muy reducido tamaño², en torno a los 5-10nm.

Para llevar a cabo el estudio de la morfología de los diferentes materiales se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (RX) y microscópica electrónica. Para los análisis por difracción de RX se hizo uso de un difractorómetro de RX modelo D5000 de Siemens. El voltaje y la intensidad de trabajo fueron de 40kV y 40 mA, respectivamente y se utilizó una radiación de CuK_α de $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Para llevar a cabo los ensayos de difracción de RX, las muestras se transformaron en polvo y fueron escaneadas en un intervalo de 2θ entre 2° y 6° en intervalos de 0.05° . Para observar la morfología de las muestras se utilizaron dos microscópicos electrónicos, uno de barrido, SEM, modelo JEOL JSM-6400 y el otro de transmisión, TEM, modelo JEOL JEM-1010. Para utilizar el SEM las muestras fueron metalizadas con una fina capa de oro y el voltaje utilizado fue de 15kV. Para usar el TEM, las muestras fueron cortadas en un ultramicrotomo modelo Ultramicrotome (Leica Reichert Ultracut) que utiliza una cuchilla de diamante, en trozos de 80 μm de espesor. Se colocaron en una rejilla de muestra de 200 mesh y las imágenes fueron tomadas con un voltaje de 80kV.

7.1. ANÁLISIS DE LOS MATERIALES PUROS.

En los sistemas analizados existen dos componentes que, en su estado puro, son cristalinos: el agente entrecruzante, BSA y el silsesquioxano, OECh. Se utilizó la técnica de difracción de rayos X (RX) para analizar la estructura de estos materiales cristalinos. El estudio se completó mediante el análisis de las imágenes obtenidas para estos materiales utilizando los microscopios electrónicos de barrido (SEM).

• **OECh:**

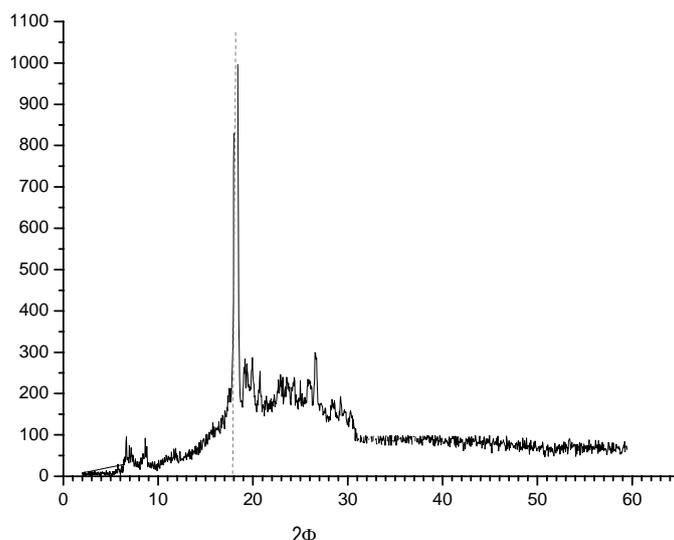


Figura 7.1. Diffractograma de RX del OECh en estado puro.

En el difractograma obtenido mediante difracción de RX, figura 7.1, el OECh muestra un pico característico a $2\theta \approx 18^\circ$, este pico, junto con los dos que aparecen a $2\theta \approx 7^\circ$ y 9° , se corresponden con el patrón de difracción de una estructura cristalina romboédrica (hexagonal). Los POSS[®] octasustituidos presentan con frecuencia este patrón de cristalización, en el que los “cage” del POSS[®] se consideran esferas que se empaquetan hexagonalmente formando capas espaciadas entre sí lo suficiente para acomodar las cadenas laterales orgánicas. Estas cadenas ocupan un espacio determinado en la estructura que evita que las esferas se aglomeren. Según la bibliografía consultada,³⁻⁵ esta estructura se mantiene cuando el POSS[®] entra a formar parte de una red polimérica, por tanto, la presencia de estos picos en las muestras ternarias indicará la existencia de POSS[®] cristalizado en las mismas, bien sea unido a las cadenas orgánicas del polímero o bien que haya quedado sin reaccionar. Se ha observado previamente, mediante calorimetría diferencial de barrido, que el OECh tiene dos puntos de fusión. Esto indica la existencia de dos tamaños de cristal en la muestra comercial. En las fotos realizadas en el microscopio electrónico, figura 7.2, realizadas a la misma escala, se aprecian estos dos tamaños,

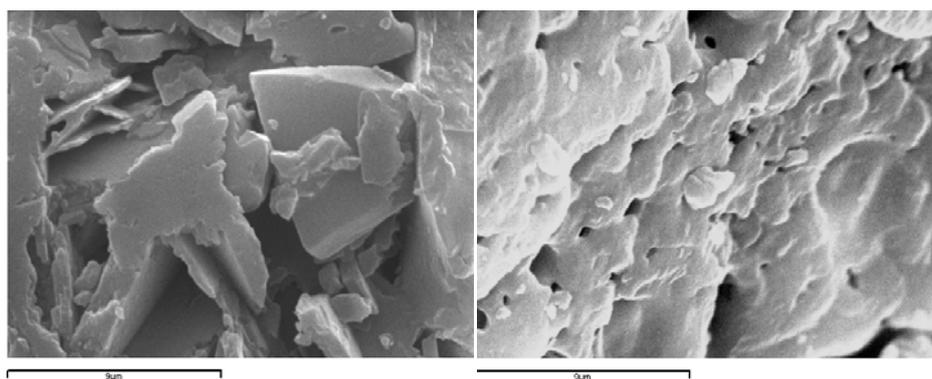


Figura 7.2. Imágenes obtenidas en SEM de los diferentes tipos de cristalización para el OECh.

• **BSA:**

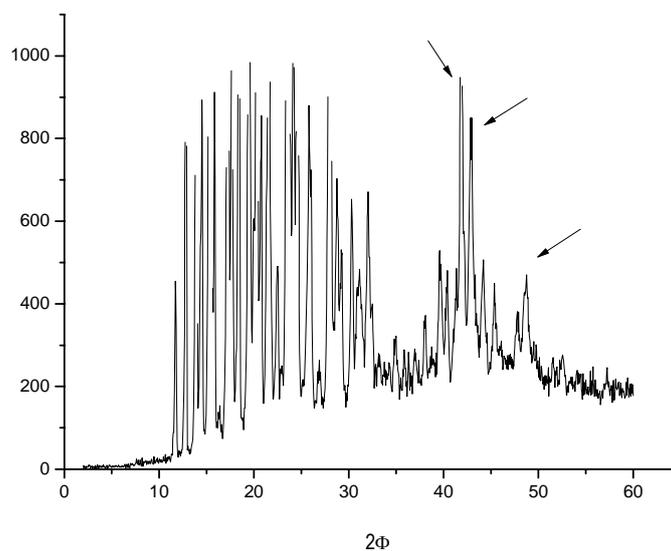


Figura 7.3. Difractograma de RX obtenido para la BSA pura.

La diamina aromática, BSA, presenta un elevado número de picos en el rango de $2\theta \approx (10-35)^\circ$. En este rango aparecen, tanto el pico asignado al POSS[®], $2\theta \approx 18^\circ$, como el halo amorfo de la muestra DGEBA/BSA, $2\theta \approx 20^\circ$. Por tanto, esta zona del difractograma no será demasiado útil a la hora de analizar los resultados de las muestras ternarias. Sin embargo, a valores más elevados de 2θ , aparecen tres picos definidos que servirán para confirmar la presencia de BSA sin reaccionar en las muestras ternarias.

En las fotos obtenidas en el microscopio electrónico se observa el aspecto de los cristales de BSA pura, lo que servirá para identificarla en las muestras ternarias en caso de que exista sin reaccionar.

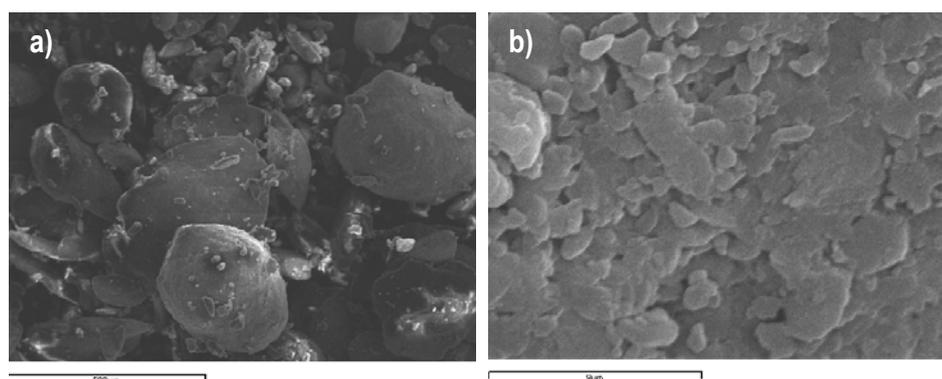


Figura 7.4 Imágenes de la BSA obtenidas en SEM, a) 100X, b) 6000X.

7. 2. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS BINARIAS EPOXI/AMINA.

Con el fin de analizar la influencia del POSS® en la matriz polimérica neta (DGEBA/BSA), se comenzó por preparar muestras binarias formadas por uno de los dos compuestos portadores de grupos epoxi (DGEBA y OECh), y el agente de entrecruzamiento, la diamina aromática BSA. Se analizaron ambos mediante difracción de RX y SEM obteniéndose los siguientes resultados:

7.2.1. CURADO A (3h 130 °C + 4h 150 °C)

- DGEBA/BSA:

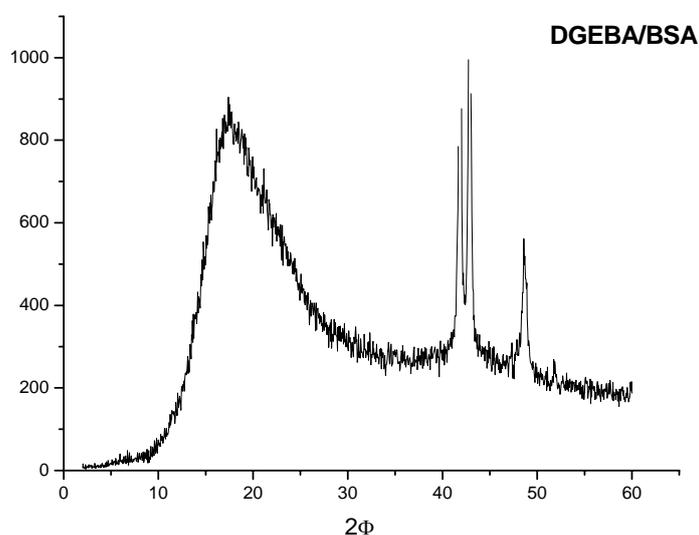


Figura 7.5. Difractograma obtenido para la muestra binaria DGEBA/BSA sometida al proceso de curado A.

Las muestras de resinas epoxi/amina son amorfas, y por tanto presentan un halo amorfo que se sitúa en torno al valor de 2θ de 20° . En este caso se observa entre 18 y 30° . La serie de picos más intensos pertenecientes a la BSA en el intervalo correspondiente a $2\theta \approx 10 - 30^\circ$, distorsiona el halo amorfo en la zona de 18 a 30° .

A valores elevados de 2θ , aparecen los picos de la BSA, que indican que queda diamina sin entrecruzar en la muestra de reacción, a pesar de ser añadida en relación estequiométrica con el DGEBA. Estos cristales son lo suficientemente grandes para observarlos en el microscopio electrónico, como se ve en el apartado b) de la figura 7.6.

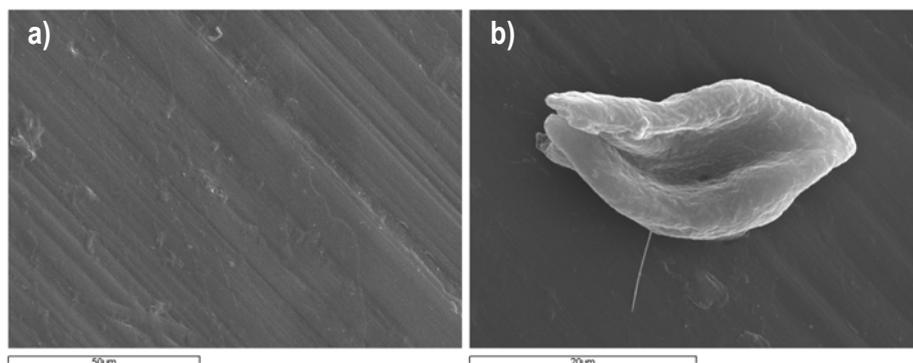


Figura 7.6. Fotos obtenidas mediante SEM para la muestra DGEBA/BSA sometida al proceso de curado A.

a) Matriz y b) Cristal de BSA.

La transparencia de las muestras obtenidas indica que la reacción ha transcurrido de forma eficaz y que el polímero obtenido está distribuido homogéneamente. En el apartado a) se observa la superficie de la muestra obtenida en SEM donde se aprecia la homogeneidad de la misma.

En el apartado b) se muestra la imagen de uno de los pocos cristales de BSA, el único componente cristalino de la mezcla, que ha quedado sin reaccionar, como era de esperar según los resultados obtenidos por difracción de RX.

Mediante microscopía de transmisión se obtienen las imágenes mostradas en la figura 7.7. En ambas fotos se observan aglomerados de partículas de tamaño inferior al obtenido con el SEM. Considerando que en esta muestra el único componente cristalino es la BSA, los aglomerados se atribuyen a cristales de este compuesto, siempre que no estén presentes impurezas en el medio que no se hayan detectado.

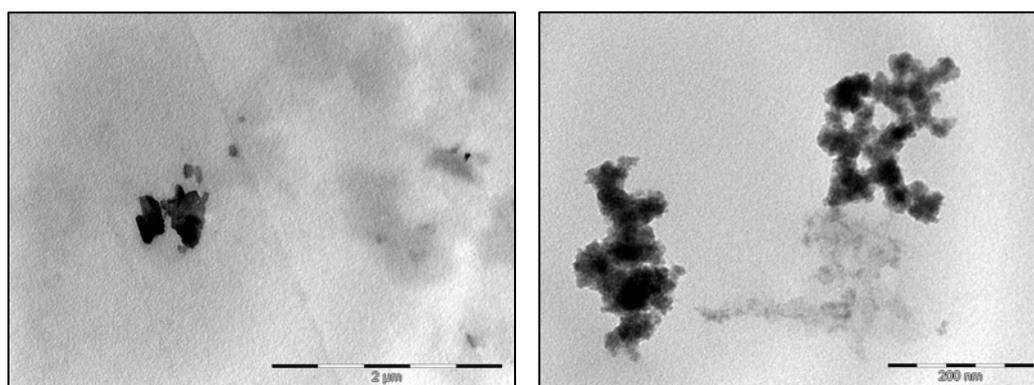


Figura 7.7. Fotos obtenidas mediante TEM para la muestra DGEBA/BSA sometida al proceso de curado A.

• **OECh/BSA:**

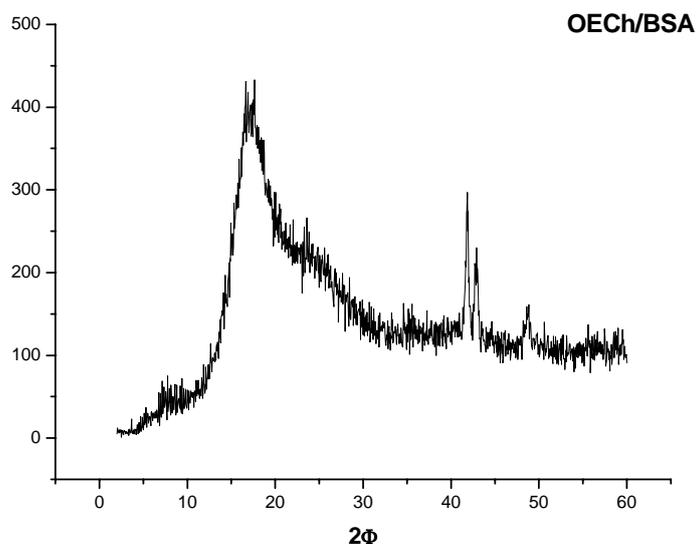


Figura 7.8. Diffractograma obtenido para la muestra binaria OECh/BSA sometida al proceso de curado A.

En el sistema octaepoxi-POSS® con BSA, en torno a los 18° se intuye levemente el pico del OECh sobre el halo amorfo correspondiente a la estructura resultante de la reacción epoxi-amina, lo que indica que queda OECh sin reaccionar. A valores altos de 2θ aparecen los picos de la BSA pura, por tanto, de nuevo queda diamina sin reaccionar.

Mediante microscopía se observa que la muestra es homogénea en su mayor parte, como se ve en la foto de la izquierda de la figura 7.9, aunque, como ocurría con la muestra DGEBA/BSA, se aprecia algún cristal, a la derecha de la figura 7.9.

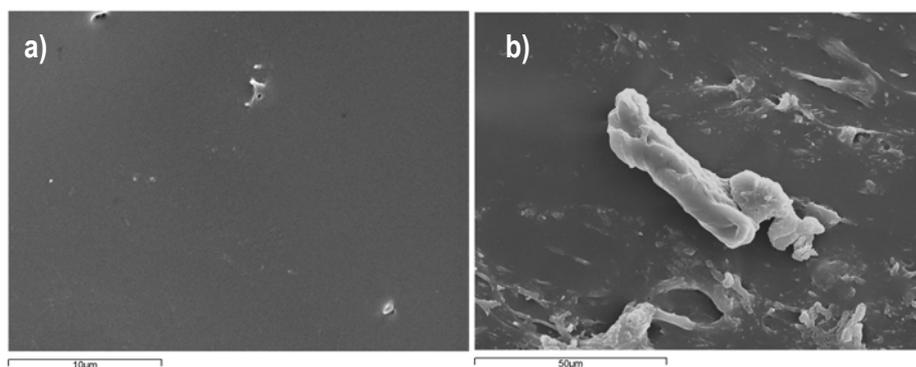


Figura 7.9. Fotos obtenidas mediante SEM para la muestra OECh/BSA sometidas al proceso de curado A.

a) Matriz y b) Cristal de BSA.

En la foto de la izquierda, se observa que la muestra es homogénea. Mediante análisis EDS de la superficie fotografiada en el microscopio, se obtuvo una distribución homogénea del Si y del C dentro de la red formada, figura 7.10.

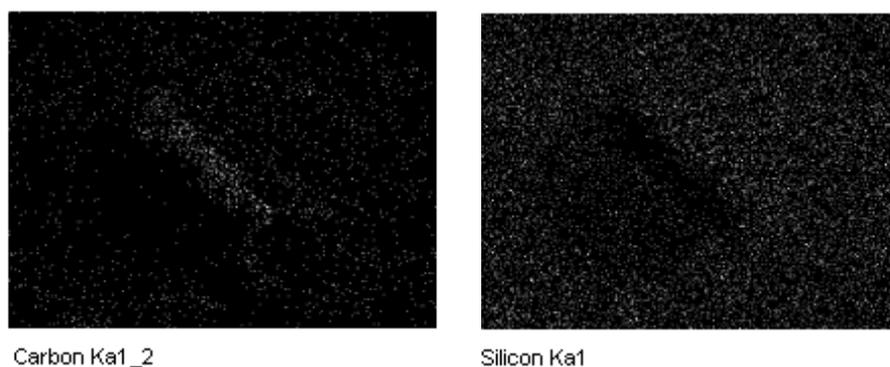


Figura 7.10. Distribución del Si y el C en la muestra de OECh/BSA sometida al proceso de curado A.

En esta muestra los dos componentes son cristalinos y por RX se ha visto que los dos cristalizan. Para dilucidar a cual de los dos componentes pertenece el cristal que se observa, se analizó la distribución de Si y C en dicho cristal con el resultado mostrado en la figura 7.11.

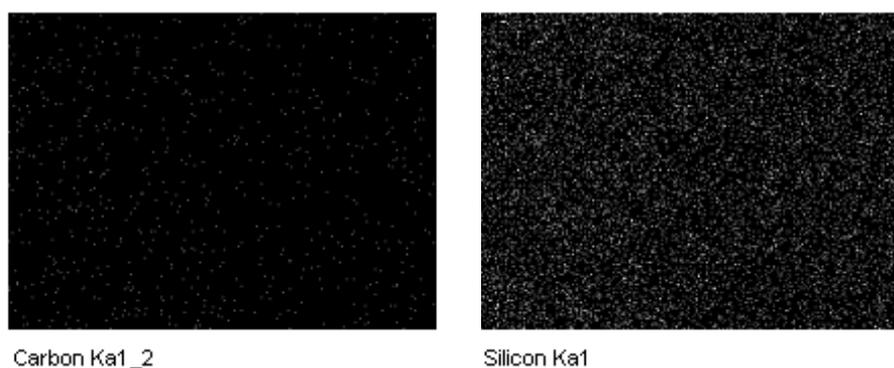


Figura 7.11. Distribución de Si y C del cristal de BSA formado en la muestra de OECh/BSA, curado A.

Como se observa, en el cristal se concentra un contenido elevado de carbono, mientras que el silicio está repartido de forma homogénea por toda la sección visible, excepto en el cristal. De este resultado se deduce que el cristal observado es de BSA y no de OECh.

7.2.2. CURADO B (3h 130 °C + 4h 150 °C + 24h 180 °C)

Mediante difracción de RX se obtuvieron los difractogramas, figura 7.12, de las muestras binarias sometidas a la etapa de postcurado a 180 °C durante 24 h.

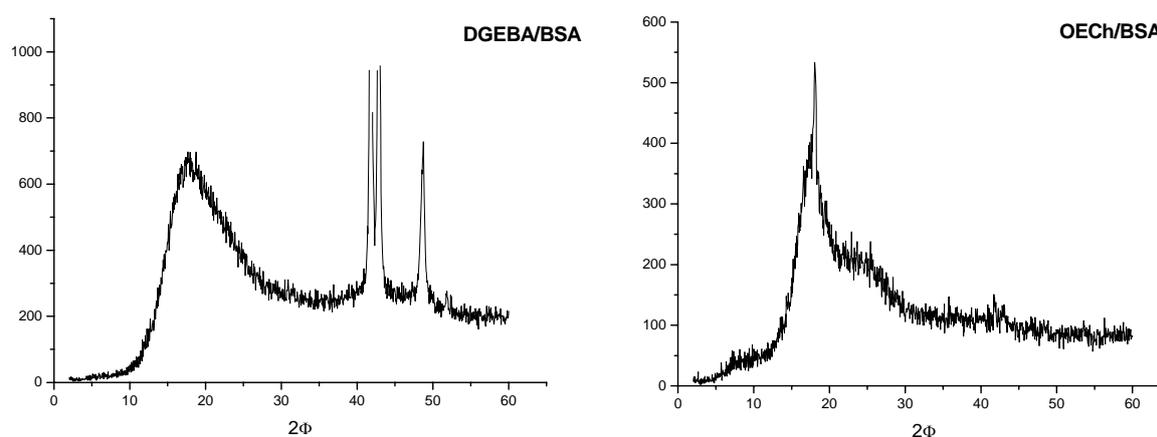


Figura 7.12. Difractogramas obtenidos para las muestra binarias, DGEBA/BSA y OECh/BSA, curado B.

No se aprecian diferencias significativas en el difractograma de la muestra DGEBA/BSA sometida a la tercera etapa de curado. Mediante microscopía electrónica de barrido se obtienen fotos de la muestra en las que se observa su homogeneidad, figura 7.13. En este caso no se observó ningún cristal de BSA.

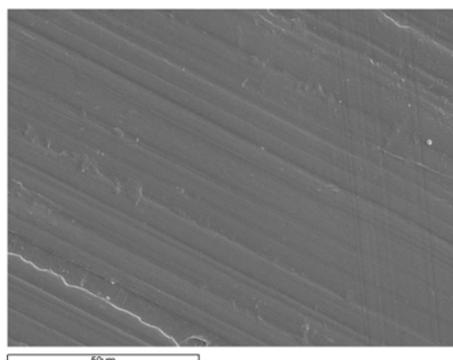


Figura 7.13. Fotos obtenidas mediante SEM para la muestra DGEBA/BSA, curado B.

En la muestra de OECh/BSA se observa el pico del OECh a 18° y un pequeño hombro en torno a los 20° que se atribuye a la red amorfa epoxi-amina formada. Los picos de la BSA a valores de 2θ en torno a 30° y 40° no aparecen en este caso. El hecho de que desaparezcan los picos de la BSA pero se mantenga alguno del OECh, indica que la reacción transcurre de forma que el OECh se enlaza a la BSA con menos centros reactivos de los que dispone, de forma que quede OECh sin reaccionar. Mediante microscopía electrónica de barrido se observa la homogeneidad de la muestra, figura 7.14.

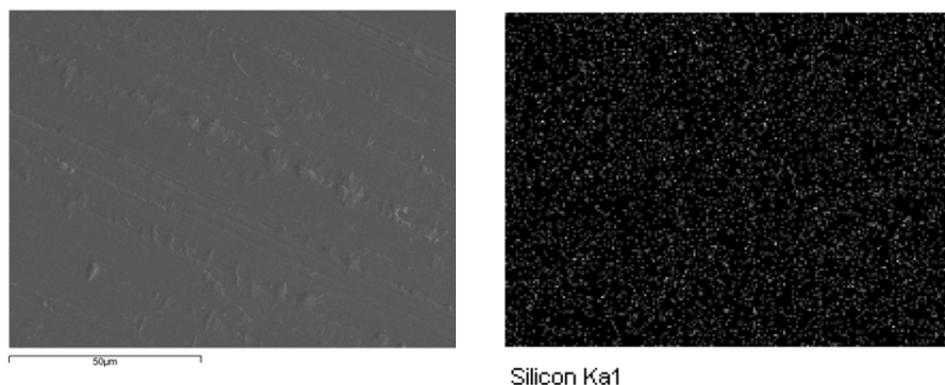


Figura 7.14. Distribución de Si en la superficie de la muestra OECh/BSA sometida al proceso de curado B

El silicio se encuentra homogéneamente repartido por toda la superficie analizada. En este caso no se vieron cristales de BSA en la muestra, como era de esperar por los resultados obtenidos mediante difracción de RX.

Las muestras de DGEBA/BSA y OECh/BSA sometidas al proceso de curado B fueron analizadas en un microscopio electrónico de transmisión, obteniéndose los resultados mostrados en las figuras 7.15. y 7.16.

Para las muestras DGEBA/BSA las imágenes obtenidas son muy similares a las de la muestra sin postcurar. Para la muestra OECh/BSA se observan unos aglomerados de partículas que, por su tamaño reducido y atendiendo a los resultados obtenidos previamente por difracción de rayos X, se consideran cristales de OECh

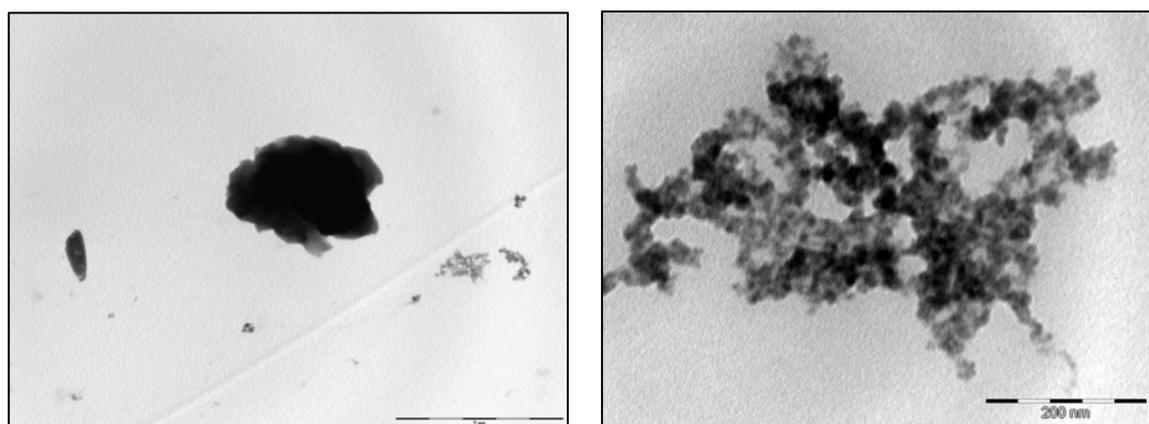


Figura 7.15. Fotos obtenidas mediante TEM para las muestras DGEBA/BSA sometidas al curado B

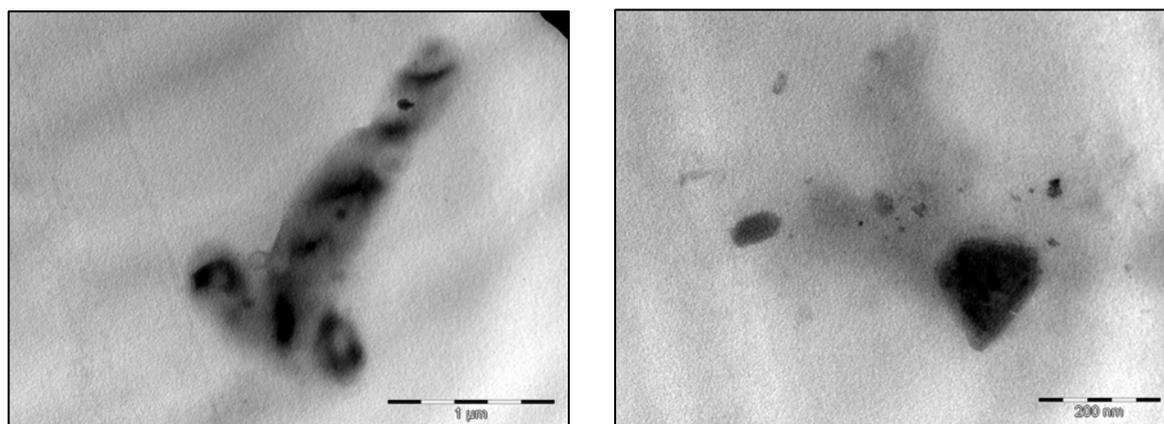


Figura 7.16. Fotos obtenidas mediante TEM para las muestras OECh/BSA sometidas al curado B.

7.3. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS TERNARIAS DGEBA/BSA/OECh SOMETIDAS AL PROCESO DE CURADO A.

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos para las muestras ternarias con diferentes contenidos de OECh. Se han clasificado en dos grupos: los de bajo contenido de OECh, con porcentajes en peso de este compuesto comprendidos entre 2,5 % y 10 % en intervalos de 2,5 %, y los de alto contenido de OECh, con porcentajes de 20 %, 30 % y 50 % de POSS®.

7.3.1. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (RX).

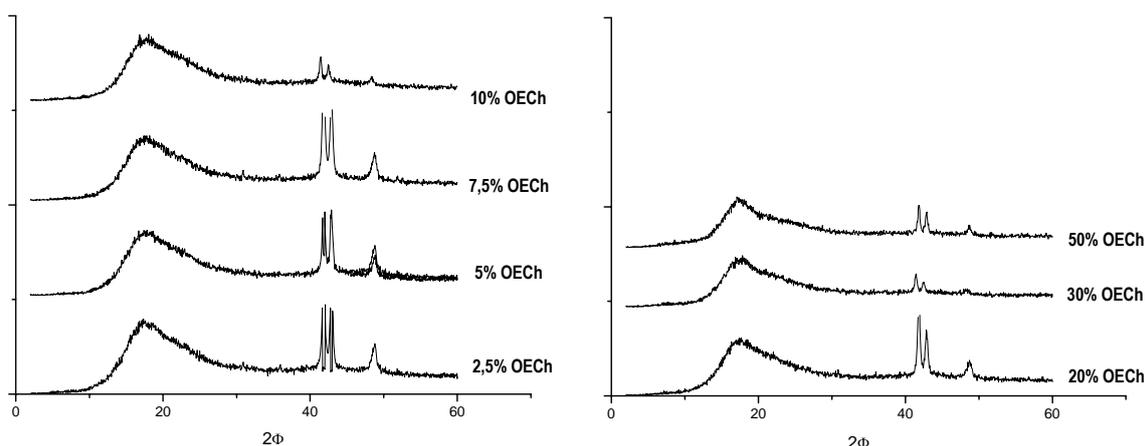


Figura 7.17. Difractograma de RX obtenido para las muestras ternarias con diferentes contenidos de OECh, curado A.

Se observa claramente el halo amorfo correspondiente a un sistema epoxi-amina en torno a $2\theta \approx 20^\circ$. Sin embargo, las nanopartículas de POSS® pueden formar también agregados cristalinos cuando se

unen a grupos libres dentro de la estructura tridimensional. Estos agregados de POSS[®] muestran similitudes con el patrón de difracción del POSS[®] cristalino puro, por tanto, se considera que los agregados de POSS[®] cristalizan con una geometría similar a la romboédrica.⁴ En este caso, la formación de pequeños aglomerados amorfos de OECh daría como resultado una banda ancha en la misma zona en la que aparece el pico correspondiente al POSS[®] cristalino ($2\theta \approx 18^\circ$).^{3,6} Con el fin de discernir si el halo que aparece es debido al sistema amorfo DGEBA/BSA, o realmente existen aglomerados de POSS[®], se realizaron los difractogramas de muestras con contenidos crecientes de OECh. Si se observase un desplazamiento del halo amorfo hacia los 18° al aumentar el contenido de POSS[®], podría deducirse que hay agregados amorfos, sin embargo, el halo amorfo no parece desplazarse al añadir OECh hasta que la muestra contiene un contenido igual o mayor al 30 % de OECh, en este caso, aparece un hombro en la zona de valores de 2θ cercanos a 18° que indica la presencia de estos aglomerados amorfos de POSS[®].

Los tres picos obtenidos en la zona de 40° y 50° se corresponden con la BSA sin reaccionar. La BSA no llega a consumirse durante la reacción independientemente del contenido de OECh. La intensidad de estos picos disminuye al aumentar el contenido de OECh en la muestra. El elevado impedimento estérico que ofrece la molécula de POSS[®] al acercamiento de la BSA provoca que el enlace entre ambos no tenga lugar en todos los centros reactivos disponibles, de este modo, la BSA se consumirá con mayor facilidad cuando reacciona con POSS[®] que con DGEBA, en cuyo caso si es favorable la reacción a través de todos los grupos reactivos.²

7.3.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

En este apartado se muestran las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido para algunas muestras con contenidos variables de OECh.

En líneas generales y según la bibliografía consultada,^{6,10} en el caso de existir separación de fases durante el proceso de polimerización, aparecerían dos dominios, uno de aspecto rugoso, que se correspondería con la fase rica en POSS[®] y el otro de aspecto liso, similar al de la muestra neta, que se correspondería con la fase pobre en POSS[®].

La muestra con un contenido de 5% en OECh presenta un aspecto homogéneo y similar al de la muestra sin modificar, lo que indica que el POSS[®] está homogéneamente distribuido por la su superficie del material.^{7,8} Se realizó un análisis de la distribución de Si en la superficie obteniendo la distribución homogénea esperada,⁹ como puede verse en la figura 7.18.

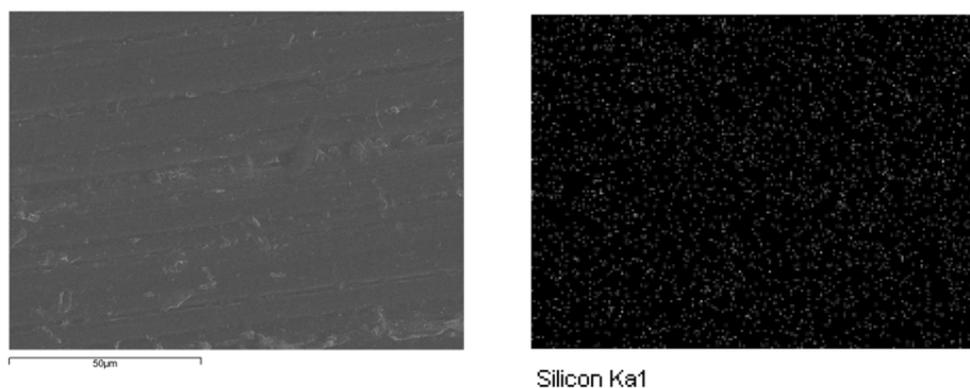


Figura 7.18. Fotos obtenidas mediante SEM para la muestra ternaria con un contenido de 5 % en peso de OECh, sometida al proceso de curado B a la izquierda, a la derecha, distribución del silicio en la superficie.

Según los resultados obtenidos por difracción de RX de esta muestra, existen partículas de BSA sin reaccionar en la superficie del material. En la imagen se observa una de estas partículas.

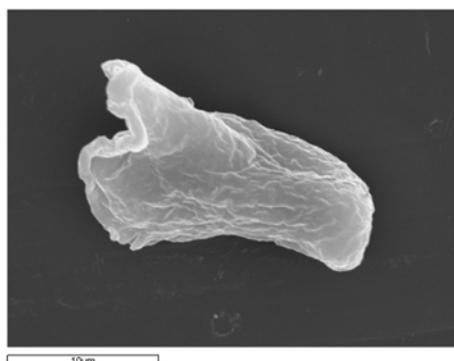


Figura 7.19. Fotos obtenidas mediante SEM de un cristal de BSA presente en la muestra ternaria con un contenido de 5 % en peso de OECh y sometida al proceso de curado A.

Para comprobar que se trata de un cristal de BSA y no de OECh, se realizó el análisis EDS de la matriz y la partícula por separado. En la matriz se encontró un porcentaje de Si de 8 %, mientras que en la partícula no existe Si, tan solo se encuentran átomos de C y O, lo que indica que el cristal es de BSA.

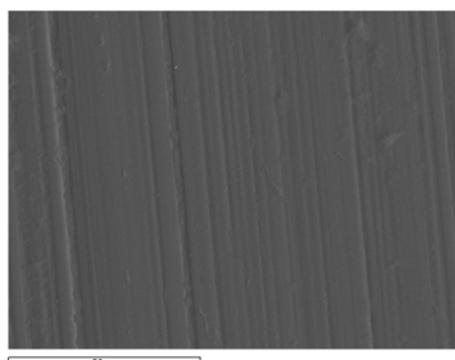


Figura 7.20. Fotos obtenidas mediante SEM para la muestra ternaria con un contenido de 10 % en peso de OECh, curado A.

Al aumentar el porcentaje de OECh hasta un 10 % en peso, se mantiene la homogeneidad de la muestra, figura 7.20.

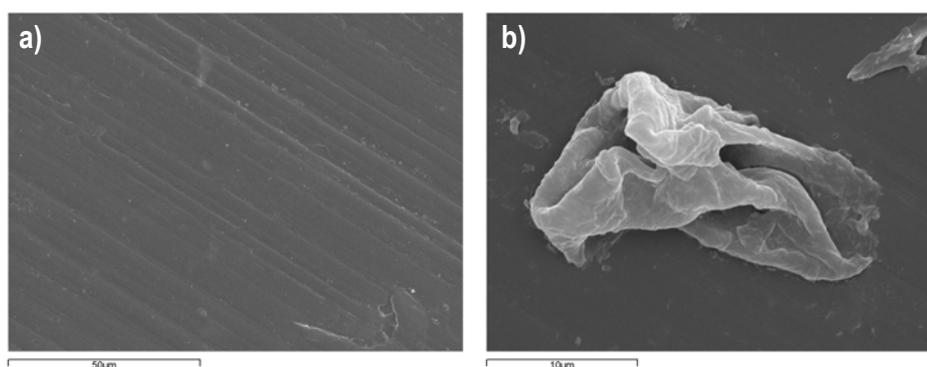


Figura 7.21. Fotos obtenidas mediante SEM para una muestra ternaria con un contenido de OECh de 30 %, curado A. a) Matriz y b) Cristal de BSA.

Como se ve en la figura 7.21, (a) la muestra de 30% en peso de OECh sigue siendo homogénea al aumentar el contenido de Si en la muestra, aunque aparece de nuevo algún cristal, figura 7.21.b), en la superficie que, según los análisis de RX puede ser de BSA o de OECh. Dado que al aumentar el contenido de Si en la muestra, aparecían agregados de POSS[®]. Para dilucidar de cual se trata, se realizó un análisis EDS de ambas, matriz y partícula. Se observó que, a diferencia de las muestras con menor cantidad de OECh, que solo contenían O y C, esta partícula presenta un bajo contenido de Si, lo que hace pensar que se tratará de un agregado de OECh, aunque por sus dimensiones y apariencia, parece más un cristal de BSA.

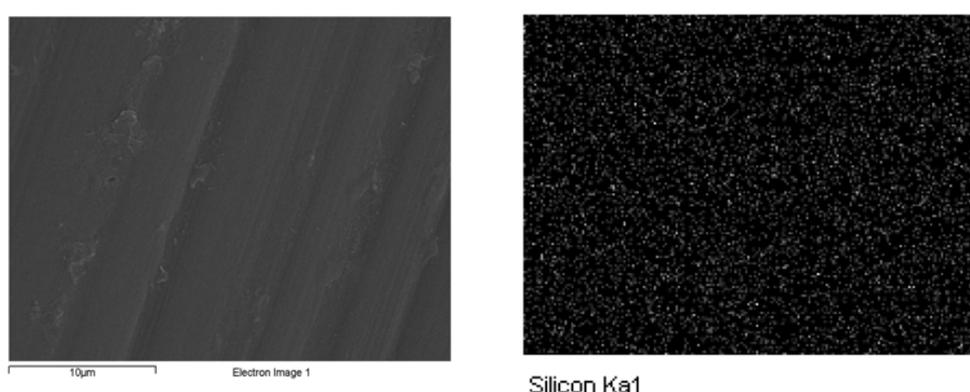


Figura 7.22. a) Foto obtenida mediante SEM para una muestra ternaria con un contenido de OECh de 50 %, curado A y b) mapa de Si de la superficie.

En este caso, se obtiene de nuevo una superficie homogénea y con una distribución de Si uniforme en toda la superficie. No se observaron cristales en la superficie analizada, a pesar de que mediante

difracción de RX indica su existencia, aunque también se observa una disminución de los mismos a medida que aumenta el contenido de OECh en la muestra.

Se analizó también este sistema mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM. Se observan cristales que no se apreciaban mediante SEM pero que, sin embargo, aparecían en los ensayos de difracción de rayos X.

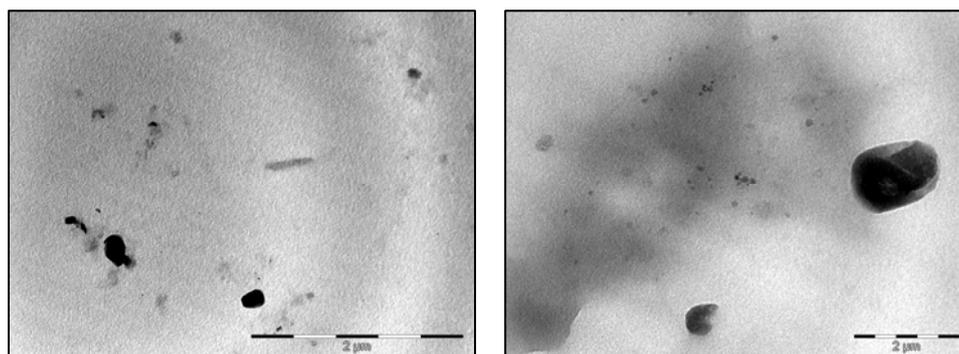


Figura 7.23. Fotos obtenidas mediante TEM para una muestra ternaria con un contenido de OECh de 50 %, curado A.

7.4. MUESTRAS TERNARIAS DGEBA/BSA/OECh SOMETIDAS AL PROCESO DE CURADO B.

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos para las mismas muestras cuando son sometidas a una tercera etapa de curado de 24 horas a 180 °C.

7.4.1. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS (RX).

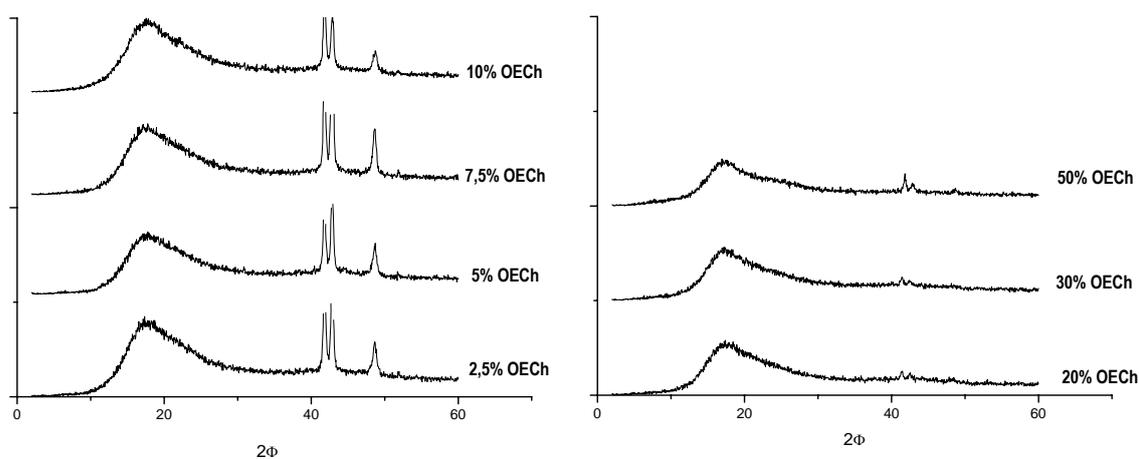


Figura 7.24. Difractograma de RX obtenido para las muestras ternarias con diferentes contenidos de OECh sometidas al proceso de curado B.

Al aplicar esta tercera etapa de curado, se observa que los picos de la BSA desaparecen en la muestra con un contenido de OECh de 20 %. Esta disminución se atribuye a la reacción de OECh con BSA, que hayan quedado libres durante el primer proceso de curado durante esta tercera etapa.

7.4.2. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

A continuación se presentan las imágenes obtenidas para las muestra con contenidos variables de OECh tras aplicar esta segunda etapa de curado en función del contenido de POSS® en la muestra.

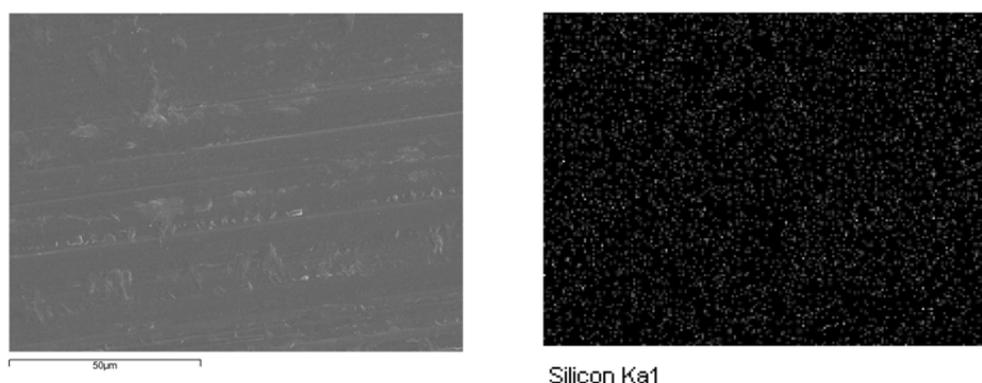


Figura 7.25. Foto obtenida mediante SEM para una muestra ternaria con un contenido de OECh de 5 % y mapa de Si.

Se observa una distribución homogénea del Si, figura 7.25, por toda la superficie de la muestra, sin embargo, se aprecia algún cristal como el que se muestra en la figura 7.26,

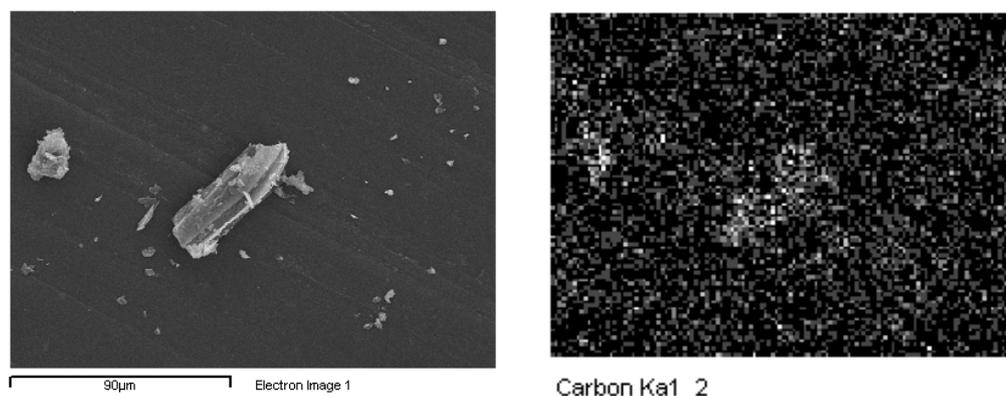


Figura 7.26. Foto de un cristal de BSA en una muestra ternaria con un contenido de OECh de 5% y mapa de C de la superficie.

Se analizó la distribución de los átomos de carbono en la muestra, observándose una concentración de los mismos en torno al cristal, lo que indica que se trata de un cristal de BSA.

A partir de un 20 % de OECh en la muestra, los ensayos de difracción de RX indican la desaparición de la BSA cristalizada. Para corroborar esto, se hicieron fotografías de la superficie de muestras con contenidos elevados de OECh, que se muestran en la figura 7.27.

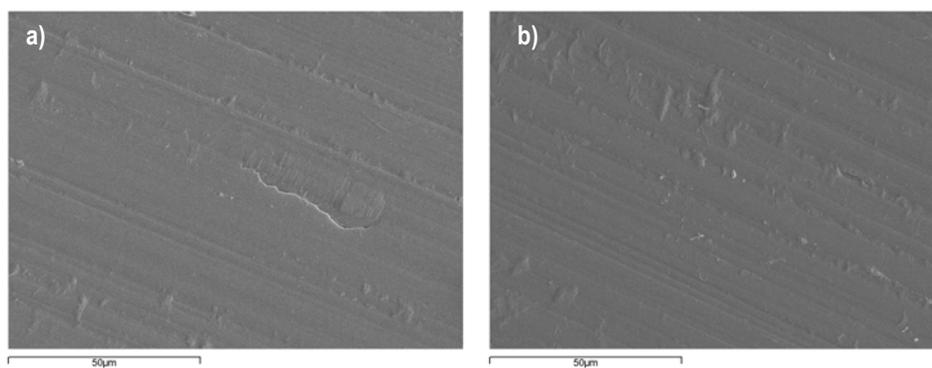


Figura 7.27. Fotos obtenidas mediante SEM para una muestra ternaria con un contenido de OECh de a) 30 % y b) 50 %, sometidas al proceso de curado B.

En ambas imágenes se observa una superficie homogénea y libre de partículas de BSA. Como se puede ver en la figura 7.28, el silicio se encuentra homogéneamente distribuido incluso en las muestras con mayor contenido de POSS®.

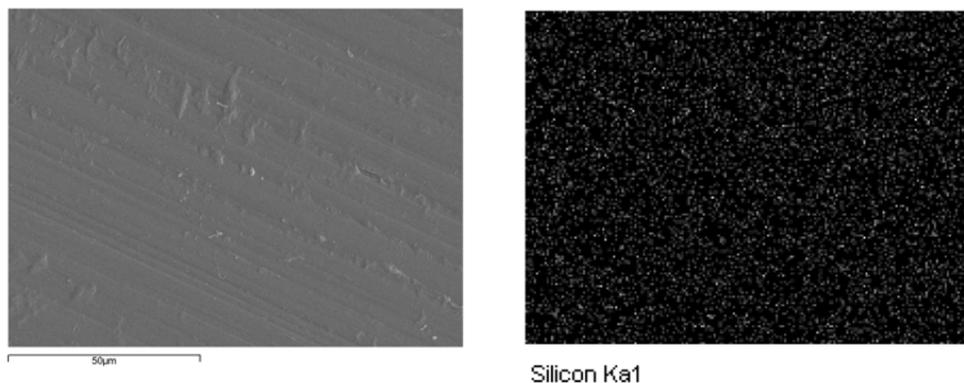


Figura 7.28. Distribución de los átomos de Si en la muestra con un contenido de OECh de 50 % en peso sometida al curado B.

En la figura 7.29 se muestran las fotografías obtenidas mediante TEM de una muestra con un contenido de OECh del 50 % en peso y sometida al proceso de curado B. De nuevo se observan aglomerados cristalinos mediante esta técnica que no se observaban con el microscopio electrónico de barrido y que sin embargo, si se veían mediante difracción de rayos X.

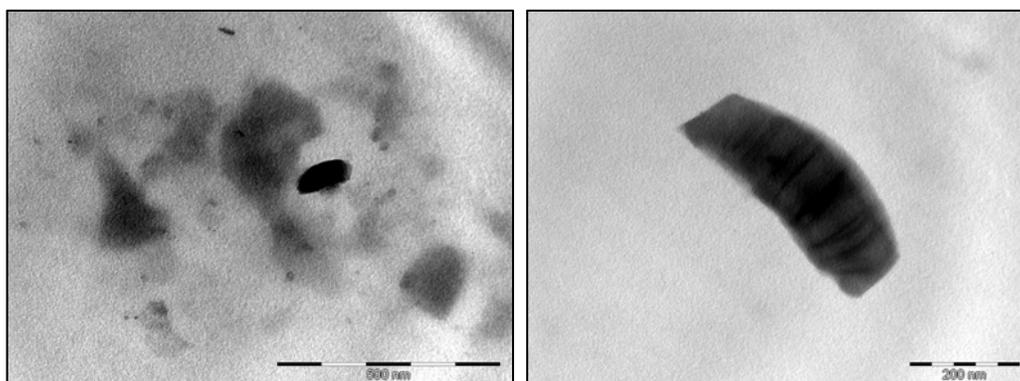


Figura 7.29. Fotos obtenidas mediante TEM para una muestra ternaria con un contenido de OECh de 50 %, curado B.

7.5. CONCLUSIONES.

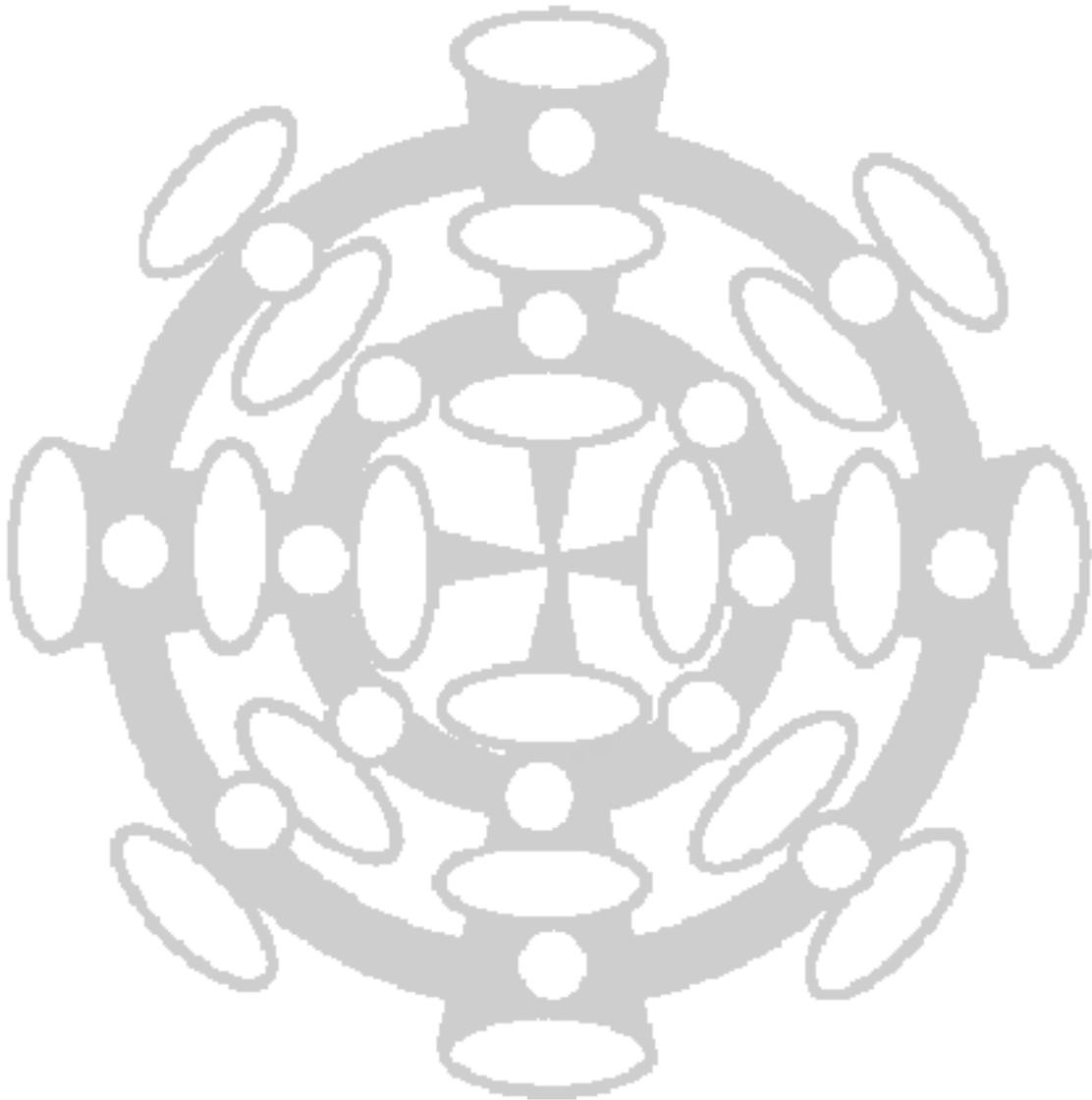
- En las muestras binarias, DGEBA/BSA y OECh/BSA, se observan cristales de BSA en el microscopio electrónico de barrido, que desaparecen con la etapa de postcurado. En la muestra OECh/BSA, se aprecia en SEM el POSS® disperso en toda la superficie, sin embargo, en el TEM, se observan aglomerados de OECh de muy reducido tamaño en la muestra postcurada.
- En las muestras ternarias se observan de nuevo, mediante SEM, cristales de BSA y una distribución homogénea del silicio en la muestra. Con la etapa de postcurado los cristales de BSA desaparecen a porcentajes de OECh a partir del 20 %. Mediante TEM, se aprecian cristales de reducido tamaño similar a los de las muestras sin postcurar.

7.6. BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- G. Li, L. Wang, H. Ni, C. U. Pittman Jr. "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review". *J. Inorg. Organomet. Polym.* 11. **2001**.123-154.
- 2.- J. Choi, A. F. Yee, R. M. Laine. "Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes. epoxy resins of octa(dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxide) silsesquioxane". *Macromolecules.* 36. **2003**. 5666-5682.
- 3.- J Huang, C. He, X. Liu, J. Xu, C. Tay, S. Chow. "Organic-inorganic nanocomposites from cubic silsesquioxane epoxides: direct characterization of interphase, and thermomechanical properties". *Polymer.* 46. **2005**. 7018-7027.
- 4.- L. Zheng, A. J. Waddon, R. J. Farris, E. B. Coughlin. "X-ray characterizations of polyethylene polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers". *Macromolecules.* 35. **2002**. 2375-2379.
- 5.- A. J. Waddon, E. B. Coughlin. "Crystal structure of polyhedral oligomeric silsequioxane (POSS) nano-materials: A study by x-ray diffraction and electron microscopy". *Chem. Mater.* 15. **2003**. 4555-4561.
- 6.- I. A. Zucchi, M. J. Galante, R. J. J. Williams, E. Franchini, J. Galy, J-F. Gérard. "Monofunctional epoxy-POSS dispersed in epoxy-amine networks: Effect of a prereaction on the morphology and crystallinity of POSS domains". *Macromolecules.* 40. **2007**. 1274-1282.
- 7.- Y. Liu, S. Zheng, K. Nie. "Epoxy nanocomposites with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane". *Polymer.* 46. **2005**. 12016-12025.
- 8.- Y-L. Liu, G-P. Chang, C-S. Wu, Y-S Chiu. "Preparation and properties of high performance epoxy-silsesquioxane hybrid resins prepared using a maleimide-alkoxysilane compound as a modifier". *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 43. **2005**. 5789-5798.
- 9.- Y-L Liu, G-P Chang. "Novel approach to preparing epoxy/polyhedral oligometric silsesquioxane hybrid materials possessing high mass fractions of polyhedral oligometric silsesquioxane and good homogeneity". *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*. 44. **2006**. 1869-1876.
- 10.- M. J. Abad, L. Barral, D. P. Fasce, R. J. J. Williams. "Epoxy networks containing large mass fractions of a monofunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)". *Macromolecules.* 36. **2003**. 3128-3135.

Capítulo 8

CONCLUSIONES FINALES



- El presente trabajo se ha centrado en el estudio de la influencia de un silsesquioxano oligomérico poliédrico octafuncional, OECh, tanto en el proceso de curado como en las propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas de un material termoestable basado en una resina epoxídica, DGEBA y curado con una diamina aromática, BSA.
- Como punto de partida, se realizaron análisis por GPC de muestras binarias OECh/BSA en diferentes proporciones, obteniéndose que la muestra estequiométrica presenta la gelificación a tiempos mayores sin que ocurra la degradación. Ésta fue, por lo tanto, la relación seleccionada para preparar las muestras ternarias.
- El proceso de curado de la muestra DGEBA/BSA, modificada con diferentes porcentajes en peso de OECh en relación estequiométrica, fue estudiado por DSC. Mediante análisis en régimen dinámico, se ha observado que la presencia del POSS[®] en el sistema disminuye su T_g , lo cual indica un menor entrecruzamiento, atribuido a efectos estéricos. Mediante análisis en régimen isoterma se ha desarrollado un modelo cinético, basado en un comportamiento autocatalítico, que describe adecuadamente la reacción, independientemente de la proporción de modificador presente, aunque se hace necesario introducir un factor de corrección correspondiente al fenómeno de difusión de las especies. El estudio se completó con el análisis del proceso de curado del material cuando se utiliza como modificador un silsesquioxano monofuncional, el EChCh, observándose que la funcionalidad del silsesquioxano utilizado apenas influye en el comportamiento durante el proceso de entrecruzamiento.
- El análisis del proceso de curado se completó con un estudio por ATR-FTIR donde se comprueba que la reacción de la BSA se ve más favorecida con el DGEBA que con cualquiera de los POSS[®] utilizados, y la reacción transcurre de forma más lenta con el POSS[®] monofuncional que con el octafuncional. Además, durante el proceso de curado se forman éteres, procedentes de reacciones de homopolimerización que son originadas por la presencia de grupos hidroxilo en el medio.
- Por tanto, la extensión de la reacción se reduce por la presencia de POSS[®]. Se utilizaron técnicas de microscopía electrónica para comprobar estos resultados, obteniéndose que el Si de las moléculas de OECh reaccionado se encuentra distribuido de forma homogénea en toda

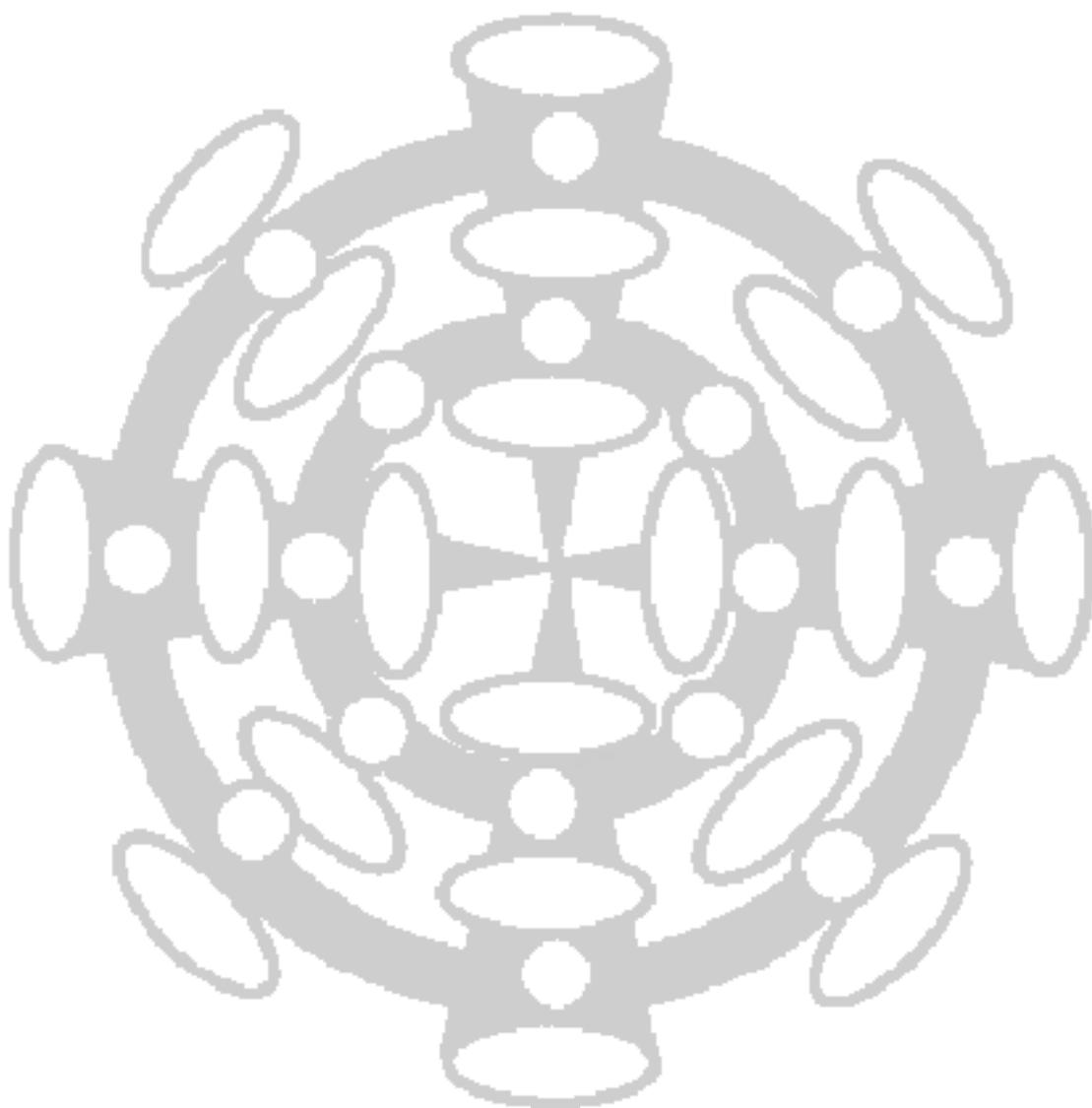
la superficie de la muestra, sin embargo, aparecen aglomerados, tanto de moléculas de OECh como de BSA, que quedaron sin reaccionar, y que confirman los resultados anteriores.

- En cuanto a las propiedades mecánicas del material resultante, se observa que el OECh tiene un efecto plastificante, atribuido al aumento de volumen libre en el sistema por la inclusión de los “cage” del OECh a nivel de nanoescala en la matriz polimérica. El OECh aumenta la rigidez de la muestra, lo cual puede ser debido tanto a la presencia de aglomerados de OECh puntuales como a la distribución homogénea de moléculas de OECh en la matriz que se ha visto mediante espectroscopia electrónica. La etapa de postcurado aumenta el valor de la T_g del sistema, su rigidez y la densidad de entrecruzamiento.
- Mediante TGA se estudió la influencia del modificador en la degradación térmica del sistema neto. La presencia del POSS® hace al material más resistente a la degradación térmica en todos los casos, sin embargo, cuando la cantidad adicionada es menor a un 10%, modificador se encuentra disperso en la matriz polimérica, mientras que a contenidos mayores, la degradación transcurre en dos etapas, la primera atribuida a la degradación de la matriz epoxídica y la segunda a la degradación de agregados microscópicos de OECh. La etapa de postcurado apenas influye en la resistencia térmica del material.
- Según el método de Coats & Redfern, los posibles mecanismos que gobiernan la reacción son los *mecanismos de nucleación*, F_i . Para contenidos entre un 5% y un 10 % en peso, los sistemas muestran una tendencia hacia el mecanismo F_3 , nucleación con tres núcleos por partícula. Para las muestras con contenido de OECh mayor, el mecanismo es el F_1 , nucleación con un único núcleo por partícula.
- Se observa que el OECh produce un efecto retardante en la combustión de los materiales modificados, producido por la formación de una capa protectora de óxido de silicio en la superficie del material. Este efecto retardante es mayor que el observado para las muestras modificadas con los POSS® monofuncionales, EChCh y EChIb, lo cual se atribuye a la mayor cantidad de silicio en la molécula de OECh.

- Como conclusión final, se ha observado que la introducción del octaepoxi-silsesquioxano en la resina epoxídica mejora las propiedades mecánicas del sistema, aumentando su rigidez, a la par que produce un efecto plastificante. La combustión del material se ve retardada y la estabilidad térmica aumenta. Todas estas mejoras pueden ser interesantes para determinadas aplicaciones, siempre que se tenga en cuenta el inconveniente principal de este modificador, su elevado precio.

ANEXO I

SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS



SÍMBOLOS:

T_o :	Temperatura del onset de la degradación.
T_i :	Temperatura de inicio de degradación.
$T_{5\%}$:	Temperatura al 5% de degradación.
$T_{50\%}$:	Temperatura a la que la degradación ha transcurrido un 50%.
T_m :	Temperatura a la que la velocidad de degradación es máxima.
T_f :	Temperatura de fusión.
T_c :	Temperatura de cristalización, curado.
T_g :	Temperatura de transición vítrea.
T_u :	Temperatura de uso del material.
$\%R$:	Residuo obtenido en TGA.
ΔH_f :	Entalpía de fusión.
ΔH_c :	Entalpía de cristalización.
t :	Tiempo.
C_p :	Capacidad calorífica de la muestra.
W :	Potencia.
m_i :	Masa al inicio de la degradación térmica.
m_f :	Masa al final de la degradación térmica.
dm/dt :	Velocidad de pérdida de masa.
E :	Módulo elástico.
n :	Grado de polimerización de una resina termoestable.
G :	Módulo de cortadura.
σ, τ :	Tensión en tracción, cizalla.
ε, γ :	Deformación en tracción, cizalla.
ω :	Frecuencia.
δ :	Ángulo de desfase.
E^* :	Módulo de Young.
E' :	Módulo elástico.
E'' :	Módulo viscoso.

SÍMBOLOS (Continuación):

$e.e.:$	Equivalente epoxi.
$\delta:$	Ángulo de desfase.
$\eta_i:$	Índice de refracción.
$t_r:$	Tiempo de retención.
$M_n:$	Masa molecular promedio en número.
$M_w:$	Masa molecular promedio en peso.
$X_{gel}:$	Conversión crítica.
$\alpha:$	Conversión.
$R:$	Constante de los gases ideales.
$k(T):$	Constante de velocidad de Arrhenius.
$A:$	Factor preexponencial o factor de frecuencia.
$E:$	Energía de activación.
$n, m:$	Órdenes cinéticos de reacción.
$da/dt:$	Velocidad de reacción.
$f(\alpha):$	Función dependiente del mecanismo de reacción.
$g(\alpha):$	Integral de la función dependiente del mecanismo de reacción.
$Z(\alpha):$	$f(\alpha) \cdot g(\alpha)$
$\beta:$	Velocidad de calentamiento.
$\theta:$	Tiempo generalizado.
$\alpha_p:$	Conversión máxima.
$T_{g\infty}:$	Temperatura de transición vítrea del sistema completamente curado.
$k_d:$	Constante de velocidad del proceso real.
$k_c:$	Constante de velocidad del proceso controlado por cinética química.
$C:$	Constante del proceso de difusión.
$F(\alpha):$	Factor de difusión.
$k_1:$	Constante de velocidad del proceso catalizado externamente.
$k_2:$	Constante de velocidad del proceso autocatalizado.
$Q_0:$	Calor de reacción.
$E_1:$	Energía de activación del proceso catalizado externamente.
$E_2:$	Energía de activación del proceso autocatalizado.

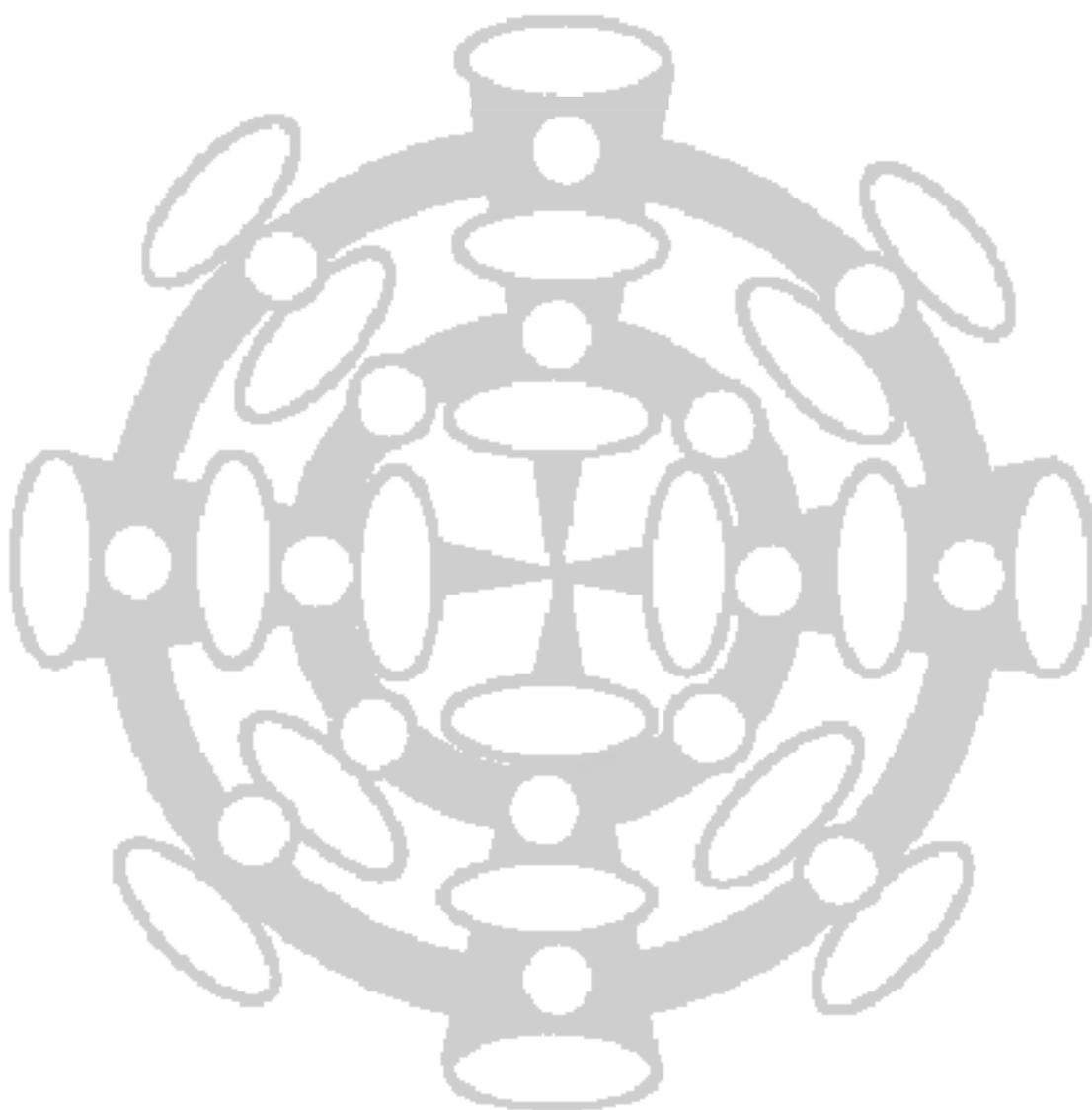
<i>Us/as:</i>	Vibración de tensión simétrica/asimétrica.
<i>δs/as:</i>	Vibración de deformación simétrica/asimétrica.
<i>OI:</i>	Índice de oxígeno.

ACRÓNIMOS:

<i>TA:</i>	Análisis térmico.
<i>ICTAC:</i>	Confederación internacional de análisis térmico y calorimetría.
<i>PM:</i>	Peso molecular.
<i>DGEBA:</i>	Diglicidiléter de bisfenol A.
<i>BSA:</i>	(4,4'-(1,3-fenilendiisopropiliden)bisanilina).
<i>SSQO:</i>	Silsesquioxanos.
<i>POSS®:</i>	Silsesquioxanos Oligoméricos Poliédricos.
<i>OECh:</i>	Octakis[2-(3,4-epoxiciclohexil)etildimetilsililoxi]POSS®.
<i>EChIb:</i>	Heptaisobutil-[2-(3,4-epoxiciclohexil)etil] -POSS®.
<i>EChCh:</i>	Heptaciclohexil-[2-(3,4-epoxiciclohexil)etil] POSS®.
<i>DSC:</i>	Calorimetría diferencial de barrido.
<i>TGA:</i>	Análisis termogravimétrico.
<i>DMA:</i>	Análisis dinamomecánico.
<i>SEM:</i>	Microscopía electrónica de barrido.
<i>TEM:</i>	Microscopía electrónica de transmisión.
<i>RX:</i>	Difracción de rayos X.
<i>GPC:</i>	Cromatografía de permeación en gel.
<i>FTIR:</i>	Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier.
<i>ATR:</i>	Reflectancia total atenuada.
<i>LOI:</i>	Determinación del índice limitante de oxígeno.
<i>THF:</i>	Tetrahidrofurano.

ANEXO II

PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS



PUBLICACIONES:

- "Study of an octaepoxysilsesquioxane cured with a diamine".
C. Ramírez, M. Rico, J. M. L. Vilariño, L. Barral, M. Ladra, B. Montero.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 80 (2005) 153-157.
- "Study of an epoxy system cured with different diamines by differential scanning calorimetry".
C. Ramírez, M. Rico, J. López, B. Montero, R. Montes.
Journal of Applied Polymer Science. 103 (2007) 1759-1768.
- "Mechanism of thermal degradation of an inorganic-organic hybrid based on an epoxy-POSS".
B. Montero, C. Ramírez, M. Rico, A. Torres, J. Cano, J. López.
Macromolecular Symposia. 267 (2008) 74-78.
- "Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies".
C. Ramírez, M. Rico, A. Torres, L. Barral, J. López, B. Montero.
European Polymer Journal. 44 (2008) 3035-3045.
- "Thermomechanical analysis of an epoxy-amine system modified with an octaepoxy-silsesquioxane".
B. Montero, C. Ramírez, M. Rico, A. Torres, F. J. Díez.
Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites. 5 (2009) 9-13.
- "Effect of an epoxy-octasilsesquioxane on the thermodegradation of an epoxy/amine system".
B. Montero, C. Ramírez, M. Rico, L. Barral, J. Díez, J. López.
Polymer International. 59 (2010) 112-118.
- "Morphologic studies of an epoxy-amine system modified with an octaepoxy-POSS."
European Polymer Journal. . En preparación.

CONGRESOS NACIONALES

- *“Caracterización de silsesquioxanos oligoméricos poliédricos como modificadores de resinas epoxídicas”.*
B. Montero, L. Barral, F. J. Díez, S. García-Garabal, C. Ramírez.
2º CONGRESO NACIONAL DE JÓVENES INVESTIGADORES EN POLÍMEROS, JIP 2004.
Lugar y fecha: Zarautz (Guipuzcoa), (6-10) Junio 2004.
- *“Sistema híbrido orgánico/inorgánico. Caracterización, comportamiento térmico y envejecimiento físico de un nuevo epoxi silsesquioxano poliédrico”.*
C. Ramírez, M. J. Abad, L. Barral, R. Bouza, B. Montero.
IX REUNIÓN DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE POLÍMEROS. NUEVAS FRONTERAS EN POLÍMEROS, GEP 2005.
Lugar y fecha: Jaca (Huesca), (11-15) Septiembre 2005.
- *“Modificación de un sistema epoxi/amina con un silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS). Cinética de la reacción de curado”.*
B. Montero, C. Ramírez, R. Bouza, M. Rico.
XXX REUNIÓN BIENAL DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FÍSICA.
Lugar y fecha: Ourense (Ourense), (12-16) Septiembre 2005.
- *“Propiedades térmicas y cinéticas de un sistema híbrido orgánico/inorgánico”.*
B. Montero, C. Ramírez, M. Rico, L. Barral, C. Pena.
IX CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES, SEMAT 2006.
Lugar y fecha: Vigo (Pontevedra), (20-23) Junio 2006.
- *“Estudio cinético de la reacción de curado de un sistema epoxi-amina modificado con un silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS)”.*
B. Montero, R. Montes, C. Pena, C. Ramírez, M. Rico.
3er CONGRESO NACIONAL DE JÓVENES INVESTIGADORES EN POLÍMEROS, JIP 2006.
Lugar y fecha: Ferrol (A Coruña), (4-8) Junio 2006.

- *“Utilización de un método isoconversional para el estudio del comportamiento degradativo de un sistema epoxi/amina modificado con POSS”.*
C: Ramírez, B. Montero, M. Rico, L. Barral, R. Bouza.
X REUNIÓN DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE POLÍMEROS (RSEQ Y RSEF). AVANCES EN MATERIALES POLIMÉRICOS, GEP 2007.
Lugar y fecha: Sevilla (Sevilla), (16-20) Septiembre 2007.
- *“Análisis de un sistema híbrido orgánico/inorgánico obtenido a partir de un sistema termoestable”.*
B. Montero, C. Ramírez, L. Barral, R. Bouza.
NUEVOS RETOS EN MATERIALES POLIMÉRICOS. IV CONGRESO DE JÓVENES INVESTIGADORES EN POLÍMEROS, JIP 2008.
Lugar y fecha: Peñíscola (Castellón), (15-19) Junio 2008.
- *“Estudio comparativo de un sistema epoxi/amina modificado con dos silsesquioxanos oligoméricos poliédricos”.*
B. Montero, C. Ramírez, M. Rico, L. Arboleda, L. Barral.
X REUNIÓN DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE POLÍMEROS (RSEQ Y RSEF). CIENCIA DE POLÍMEROS, RETOS GLOBALES-NUEVAS ESTRATEGIAS, GEP 2009.
Lugar y fecha: Valladolid (Valladolid), (20 -24) Septiembre 2009.

CONGRESOS INTERNACIONALES

- *"Study of an octaepoxysilsesquioxane cured with a diamine".*
C. Ramírez, L. Barral, M. Ladra, B. Montero, M. Rico.
13th INTERNATIONAL CONGRESS ON THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, ICTAC13.
Lugar y fecha: Chia Laguna (Italia), (12-19) Septiembre 2004.
- *"Kinetic of an epoxy/diamine system modified with an octaepoxysilsesquioxane".*
C. Ramírez, M. J. Abad, L. Barral, J. López, B. Montero.
EUROPEAN POLYMER CONGRESS 2005.
Lugar y fecha: Moscú (Rusia), (27 Junio -1 Julio) 2005.
- *"Thermal degradation of an epoxy-diamine system modified with an octaepoxy-silsesquioxane".*
B. Montero, R. Montes, C. Pena, C. Ramírez, M. Rico.
FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMER MODIFICATION, DEGRADATION AND STABILIZATION, MODEST 2006.
Lugar y fecha: San Sebastián (España), (10-14) Septiembre 2006.
- *"Study of the degradation mechanism of an epoxy-amine system modified with an octaepoxy-POSS by an isoconversional method".*
S. G. Pardo, C. Pena, C. Ramírez, M. Rico, B. Montero.
FUNCTIONAL FILLERS FOR ADVANCED APPLICATIONS, EUROFILLERS, 2007.
Lugar y fecha: Zalakaros (Hungria), (26-30) Agosto 2007.
- *"Monitoring of the curing reaction of an epoxy-amine system modified by an octaepoxy-silsesquioxane by FTIR analysis".*
M. Rico, A. Torres, J. López, B. Montero, C. Ramírez.
POLYMER BLENDS. 9th EUROPEAN SYMPOSIUM.
Lugar y fecha: Palermo (Italia), (9-12) Septiembre 2007.

- *"Thermomechanical analysis of an epoxy-amine system modified with an octaepoxy-silsesquioxane"*.
B. Montero, C. Ramírez, M. Rico, A. Torres, R. Bouza.
4th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANOSTRUCTURED AND FUNCTIONAL POLYMER-BASED MATERIALS AND NANOCOMPOSITES.
Lugar y fecha: Roma (Italia), (16-18) Abril 2008.
- *"Influence of an octaepoxy-POSS in the mechanical properties of a thermosetting system"*.
C. Ramírez, M. Rico, F. J. Díez, J. López, B. Montero.
FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMER MODIFICATION, DEGRADATION AND STABILIZATION, MODEST 2008.
Lugar y fecha: Liege (Bélgica), (7-11) Septiembre 2008.
- *"Analysis by ATR-FTIR of the curing process in epoxy resins modified with two different Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)"*.
B. Montero, C. Ramírez, M. Rico, A. Torres, L. Arboleda.
TRENDS IN NANOTECHNOLOGY, TNT 2009.
Lugar y fecha: Barcelona (España), (7-11) Septiembre 2009.

Este trabajo ha sido parcialmente financiado a través del proyecto de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (MAT2004-01580) y por la Xunta de Galicia (2007/008-0).

