

*Cinética de Cura del Sistema Diglicidil Éter de Bisfenol A
y Dietilenotriamina: Estudio Comparativo de Diferentes
Análisis Cinéticos y Efecto de la Adición de
Nanopartículas de Sílica en la Cinética de Cura.*

AUTOR: EDGAR LEONARDO MARTÍNEZ ARIAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA, 2007**

*Cinética de Cura del Sistema Diglicidil Éter de Bisfenol A
y Dietilenotriamina: Estudio Comparativo de Diferentes
Análisis Cinéticos y Efecto de la Adición de
Nanopartículas de Sílica en la Cinética de Cura.*

AUTOR: EDGAR LEONARDO MARTÍNEZ ARIAS

ORIENTADOR: Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO

CO-ORIENTADOR: Dr. ANDRÉ LUIZ JARDINI MUNHOZ

Faculdade de Engenharia Química

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Campinas, Brasil

LECTOR: Prof. Dr. ALVARO RAMIREZ GARCIA

CALIFICADORA: Dra. LUZ STELLA QUINTERO RANGEL

Facultad de Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander (UIS)

Bucaramanga, Colombia

Trabajo de Grado presentado a la
Escuela de Ingeniería Química de
la Universidad Industrial de
Santander como parte de los
requisitos exigidos para la
obtención del título de Ingeniero
Químico.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA, 2007**

*A mis padres y Hermano,
por su constante apoyo, consejos y ayuda,
por su sacrificio y continuos alientos que me brindaron,
que hicieron posible la culminación de este trabajo y el inicio de un
proyecto aún mayor en mi vida con la confianza que siempre contaré con ellos.*

Agradecimientos

Durante la realización de este trabajo, instituciones y personas, de manera muy especial, fueron imprescindibles para alcanzar el objetivo de este trabajo, agradezco en particular;

A Dios, por que soy fiel testigo de tu misericordia, amor y bondad, por haberme permitido estar rodeado de personas tan especiales en mí camino. Sin el, nada de esto habría ocurrido.

A mi familia, en particular a quienes va dedicado este trabajo, por haber hecho todo lo que estuvo en sus manos para que saliera adelante; desde luego sin ustedes no estaría ahora escribiendo estas líneas.

Al Prof. Dr. Rubéns Maciel Filho y a la Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, por la feliz oportunidad que me proporcionaron, por el estímulo constante durante el transcurso de este trabajo y por los conocimientos transmitidos.

Agradezco a mi Co-orientador y amigo, André Luiz Jardini Munhoz por estar conmigo en el desarrollo de este trabajo y jamás dejar de atender, enseñar y oír las inquietudes de alguien que deseaba concluir y realizar todo según lo planeado.

A Arturo González Quiroga y Casio Michell Gomes de Lima, por su amistad sincera, valioso consejo y momentos divertidos, lo cual contribuyó a ser más llevadera esta aventura.

A la facultad de Ingeniería Química de la UIS, por el apoyo que siempre me brindo y por darme la oportunidad de acceder a esta increíble experiencia.

A mis compañeros de viaje, con los cuales salimos con el firme objetivo de alcanzar un sueño y hoy, aquí escribiendo estas líneas tengo la plena seguridad que lo hemos conseguido.

A mis amigos de Ingeniería Química los cuales fueron espectaculares en todos estos años de convivencia.

.....Muchas Gracias

*"Faça o que faça,
faça disso algo memorável"
.....Ronald Ricardo Martínez Arias*

*"Para que me possam vencer,
primeiro têm que me matar bem matado"
.....Luis Daniel Martínez Lopez*

*"Este no es el fin.
Ni siquiera es el principio del fin.
Pero si es el fin del principio"
.....winston churchill*

ÍNDICE

Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tablas.....	viii
Abreviaturas.....	ix
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Organización del trabajo.....	2
CAPITULO 2. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LAS RESINAS	
EPÓXI.....	3
2.1. Resinas Epóxi.....	3
2.2. Endurecedores.....	5
2.3. Cargas.....	6
2.4. Nanocompuestos.....	6
CAPITULO 3. CONCEPTOS BÁSICOS.....	8
3.1. Proceso de Cura.....	8
3.2. Calculo de la Cantidad Estequiométrica para el Sistema	
DGEBA/DETA.....	10
3.3. Métodos Empleados en el Análisis de la Cura.....	11
3.4. Calorimetría de Barrido Diferencial.....	12
3.5. Descripción del DSC.....	13
CAPITULO 4. PROCESO DE CURA.....	17
4.1. Reacciones del Grupo Epóxi.....	17
4.2. Ecuaciones Cinéticas.....	18
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
5.1. Determinación de la Proporción Óptima de Resina y	
Endurecedor.....	20
5.2. Determinación del Calor de Reacción.....	22
5.3. Análisis Cinético Isotérmico.....	26
5.3.1. Modelaje de la Cinética de Cura.....	28
5.3.2. Energía de Activación.....	32
5.3.3. Predicción de la Fracción de Conversión y la Tasa de	
Reacción.....	33

5.3.4. Incorporación del Fenómeno de Difusión al Modelo Cinético.....	33
5.4. Análisis Cinético Dinámico.....	37
5.4.1. Energía de Activación.....	40
5.5. Efecto de la Adición de Nanopartículas de Sílica en la Cinética de Cura.....	42
5.5.1. Energía de Activación.....	44
CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y ESTUDIOS POSTERIORES.....	48
6.1. Conclusiones.....	48
6.2. Propuestas para Trabajos Futuros.....	49
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50
APÉNDICE A. CINÉTICA DE CURA.....	54

Lista de Figuras

Figura 2.1. Grupo funcional epóxi.....	3
Figura 2.2. Estructura química de la resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A....	3
Figura 3.1. Etapas de cura de una resina epóxi.....	10
Figura 3.2. (a) Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC823e, Mettler Toledo)	14
Figura 3.2. (b) Diagrama esquemático del equipo DSC: 1-disco de constatan, 2- horno, 3-tapa, 4-termopares, 5- controlador, K-factor de calibración, f-flujo de calor.....	14
Figura 3.3. Curva de potencia.....	15
Figura 4.1. Reacciones epóxi-amina.....	18
Figura 5.1. Termogramas dinámicos a diferentes cantidades de endurecedor....	20
Figura 5.2. Termograma isotérmico para diferentes temperaturas de cura.....	24
Figura 5.3. Termogramas realizados después de una barredura isotérmica....	25
Figura 5.4. Termograma dinámico obtenido a tasa de calentamiento, 10°C/min..	25
Figura 5.5. Conversión frente al tiempo a distintas temperaturas de cura.....	27
Figura 5.6. Tasa de reacción frente al tiempo a distintas temperaturas de cura...	27
Figura 5.7. Tasa de reacción frente a conversión a distintas temperaturas.....	28
Figura 5.8. Variación de la tasa de reacción vs. Fracción de conversión para diferentes temperaturas de cura isotérmica.....	31
Figura 5.9. Energía de activación para el mecanismo autocatalítico.....	32
Figura 5.10. Conversión frente al tiempo para los datos experimentales y el modelo cinético propuesto, a distintas temperaturas.....	34
Figura 5.11. Tasa de reacción frente al tiempo para los datos experimentales y los modelos cinéticos propuestos, a distintas temperaturas.....	35
Figura 5.12. Tasa de reacción frente al tiempo para los datos experimentales y los modelos cinéticos propuestos, a distintas temperaturas.....	38

Figura 5.13. Conversión frente al tiempo para los datos experimentales y los modelos cinéticos propuestos, a distintas temperaturas.....	39
Figura 5.14. Perfil dinámico del sistema epóxi DGEBA/DETA para diferentes tasas de calentamiento.....	40
Figura 5.15. Variación de la energía de activación con el porcentaje de conversión.....	41
Figura 5.16. Conversión frente al tiempo a distintas temperaturas isotérmicas.....	42
Figura 5.17. Perfil dinámico a diferentes tasas de calentamiento, para distintas proporciones de nanopartículas de sílica.....	44
Figura 5.18. Energía de activación, distintas proporciones de nanopartículas.....	46
Figura 5.19. Fracción de conversión versus el tiempo para distintas proporciones de nanopartículas de sílica.....	47

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Resinas epóxi comerciales.....	4
Tabla 2.2. Aminas utilizadas como agentes de cura comerciales.....	5
Tabla 5.1. Entalpía de reacción para las diferentes proporciones de resina epóxi y agente de cura usadas a una tasa de calentamiento de 10°C/min.....	21
Tabla 5.2. Calores de reacción experimentales obtenidos de las curvas isotérmicas, residuales dinámicas y dinámica a 10°C /min.....	26
Tabla 5.3. Parámetros cinéticos a distintas temperaturas de cura.....	30
Tabla 5.4. Energía de activación y factor preexponencial para cinética de cura... ..	33
Tabla 5.5. Parámetros de difusión a distintas temperaturas de cura.....	36

Abreviaturas

DETA	Dietilenotriamina
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
DTA	Análisis térmico diferencial
PEHA	Peso equivalente de hidrogeno activo
PEE	Partes en peso de endurecedor por 100 partes de resina

Nomenclatura

A	Factor pre-exponencial
A ₁	Amina primaria
A ₂	Amina secundaria
A ₃	Amina terciaria
C	Parámetro de difusión
E	Grupos epóxi
E _a	Energía de activación
H	Entalpía
HX	Catalizadores presentes en el sistema de cura
k	Constante de velocidad
m	Orden de reacción
n	Orden de reacción
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura
T _g	Temperatura de transición vítrea
t	Tiempo
ΔH	Calor de reacción
ΔH_{res}	Calor residual
ΔH_{iso}	Calor isotérmico
ΔH_{din}	Calor dinámico

dH/dt	Tasa de generación de calor
$d\alpha/dt$	Tasa de reacción
$f(\alpha)$	Factor de difusión

Letras Griegas

α	Fracción de conversión
α_c	Fracción de conversión crítica
α_p	Fracción de conversión correspondiente al valor máximo de la tasa de reacción
β	Tasa de calentamiento

RESUMEN

TITULO: CINÉTICA DE CURA DEL SISTEMA DIGLICIDIL ÉTER DE BISFENOL A Y DIETILENOTRIAMINA: ESTUDIO COMPARATIVO DE DIFERENTES ANÁLISIS CINÉTICOS Y EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA EN LA CINÉTICA DE CURA.¹

AUTOR: EDGAR LEONARDO MARTÍNEZ ARIAS.²

PALABRAS CLAVE: *Diglicidil Éter de Bisfenol A, Dietilenotriamina, Reacción de Cura, Calorimetría de Barrido Diferencial, Nanopartículas de Sílica.*

DESCRIPCIÓN:

La reacción de cura del sistema compuesto por diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y dietilenotriamina (DETA) fue estudiada por calorimetría de barrido diferencial (DSC). Se encontró que la variación en la proporción de resina epóxi/agente de cura para el sistema tiene un significativo efecto sobre la cinética de cura. El método es basado en la búsqueda del máximo cambio entálpico el cual correspondió a la proporción 100/14. Diferentes análisis cinéticos fueron realizados mediante experimentos isotérmicos y dinámicos, que justifican cambios mecanísticos con la temperatura de cura. En el análisis cinético isotérmico la cinética de la reacción cumple un segundo orden cinético con una energía de activación de 55,24 kJ/mol. Sin embargo, a partir del análisis cinético dinámico se encontró que la energía de activación no permanece constante y que por el contrario varía con la fracción de conversión. Por otro lado, un efecto catalítico sobre la cinética de la reacción de cura fue hallado cuando diferentes cantidades de nanopartículas de sílica fueron adicionadas a la mezcla DGEBA/DETA.

¹ Trabajo de Grado.

² Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, **ORIENTADOR:** Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO.

ABSTRACT

TITLE: KINETIC CURE OF DIGLYCIDYL ETHER OF BISPHENOL A AND DIETHYLENTRIAMINE SYSTEM: COMPARATIVE STUDY OF DIFFERENT KINETICS ANALYSIS AND EFFECT FROM THE ADDITION OF NANOPARTICLES OF SÍLICA IN THE KINETIC CURE.³

AUTHOR: EDGAR LEONARDO MARTÍNEZ ARIAS.⁴

KEYWORDS: *Diglycidyl Ether of Bisphenol A, Diethylenetriamine, Curing Reaction, Differential Scanning Calorimetry, Nanoparticles of Sílica.*

DESCRIPTION:

The curing reaction of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and diethylenetriamine (DETA) system was studied by differential scanning calorimetry (DSC). Variation of the epoxy/curing agent ratio for system was found to have a significant effect on the kinetic cure. The method is based on the search for the maximum enthalpy change. It was found that this maximum corresponds to 100/14 value. Different kinetics analyses were made by isothermal and dynamic experiments that they justify mechanism changes whit the temperature. In the isothermal kinetics analysis the reaction follows a second order kinetics and has activation energy of 55,24 kJ/mol. Nevertheless, in the dynamic kinetic analysis was found that the activation energy dies not remain constant and it varies with the fraction of conversion. On the other hand, a catalytic effect on the kinetics cure was found when different amounts from nanoparticles of sílica were added to mixture DGEBA/DETA.

³ Graduation Project.

⁴ Physicochemical Faculty, Chemical Engineering School, **DIRECTOR:** Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de tecnologías modernas exige la implementación de nuevos materiales con propiedades que no pueden ser obtenidas con el empleo de materiales metálicos, cerámicos y poliméricos convencionales. El gran interés de las resinas epóxi se debe a la variedad de reacciones químicas en las que pueden tomar parte, y a la gran cantidad de materiales que pueden ser utilizados como agentes de cura, lo que da lugar a diferentes propiedades en el polímero final. Dependiendo de la estructura química de las especies utilizadas, condiciones de fabricación, historia y tratamientos térmicos, es posible obtener polímeros que presentan buena resistencia mecánicas, estabilidad térmica, bajo coeficiente de contracción, buenas propiedades de adhesión y fácil procesamiento. Sin embargo, cuando la resina cura, es quebradiza y poseen baja resistencia a la propagación de fracturas, lo que limita su utilización. Por tanto, la necesidad de mejorar las propiedades mecánicas y químicas de las resinas es de gran interés industrial y tecnológico.

Es por esto que la modificación de sistemas epóxi tiene como objetivo mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de estos materiales, como: resistencia a la tracción, resistencia al impacto, resistencia a la propagación de fracturas, resistencia química, estabilidad térmica, reducción en la permeabilidad de líquidos y gases, conductividad eléctrica, entre otras características. Los sistemas híbridos orgánico/inorgánico combinan las propiedades de las moléculas orgánicas con las propiedades de las moléculas inorgánicas resultando en compuestos interesantes desde el punto de vista del potencial aumento en el desempeño del material. Por otro lado, la interacción de las resinas epóxi con ciertos procesos físicos que tienen lugar durante la cura, tales como el fenómeno de gelificación y vitrificación (el cambio del control de la cinética química a el control por difusión), así como la adición de diluyentes, cargas, pigmentos y la posibilidad de formar diferentes estructuras químicas, incrementan la complejidad del estudio cinético. La caracterización cinética de la resina es importante no solo para un mejor entendimiento de la

relación estructura-propiedades, también es fundamental en la optimización de las condiciones del proceso y la calidad del producto final.

En esta monografía son abordados los principales aspectos térmicos y cinéticos involucrados en la modificación de la resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) curada con el agente dietilenotriamina (DETA) mediante la adición de nanopartículas de sílica. Fueron considerados diferentes modelos cinéticos para describir el progreso de la reacción de cura, así como la influencia de las diferentes cantidades de agente de cura DETA y de carga (nanopartículas de sílica) en la reacción mediante estudios isotérmicos y dinámicos, por medio de análisis térmico diferencial DSC.

1.1. Organización del Trabajo

La memoria que se presenta a continuación se ha estructurado en cinco capítulos.

El capítulo 1, aquí expuesto, introduce los temas objeto de investigación y explica la organización de la memoria.

En el siguiente capítulo, se explican los materiales que van a ser utilizados en el trabajo. Se describen las características de las resinas epóxi, los tipos de endurecedores y las partículas de carga. Por último se trata la naturaleza de los nanocompuestos.

El capítulo 3 y 4 se tratan los conceptos básicos del proceso de cura, el cálculo estequiométrico de las proporciones de la resina, así como las reacciones del grupo epóxi.

En el capítulo 5 se presenta el estudio de la cinética de cura tanto isotérmico como dinámico, el cálculo de los parámetros cinéticos y de difusión como también el efecto de la adición de nanopartículas de sílica en la cinética.

Por último, en el capítulo 6 se exponen las conclusiones del trabajo destacando que se aportan datos acerca de la cinética de cura del sistema DGEBA/DETA y de la influencia de las nanopartículas de sílica en el sistema epóxi estudiado.

PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LAS RESINAS EPÓXI

2.1. Resinas Epóxi

Las resinas epóxi, son productos obtenidos de la química del petróleo que se presentan en forma de sólidos o de líquidos más o menos viscosos. Son compuestos no reticulados, que no tienen mucha utilidad práctica, puesto que no se polimerizan por sí mismas, pero son capaces de reaccionar con endurecedores o agentes de cura para originar estructuras muy reticuladas, insolubles, infusibles, con excelente resistencia a ácidos, bases y disolventes y con altísimas prestaciones mecánicas, de manera que se clasifican dentro de los polímeros termoestables.

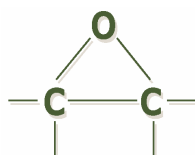


Figura 2.1. Grupo funcional epóxi.

En un amplio sentido, el término epóxi se aplica al grupo químico mostrado en la Figura 2.1, también conocido como anillo epóxi, presente en el prepolímero en estado líquido ó sólido. Las resinas epóxi poseen dos o más de estos grupos funcionales por molécula cuya apertura inicia la reacción de polimerización.

La primera resina epóxi comercial fue obtenida a través de la reacción de bisfenol A (2,2-bis(4'-hidroxifenil)propano) y epicloridina (1-cloro-2,3-epóxi propano). El producto de esta reacción es la resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), cuya estructura es ilustrada en la Figura 2.2.

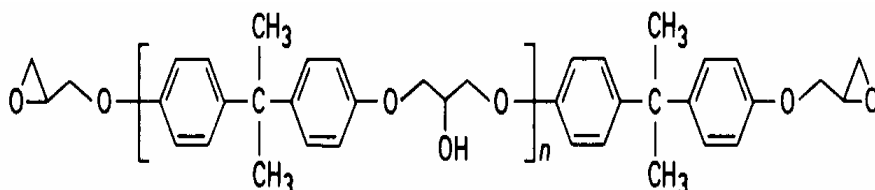
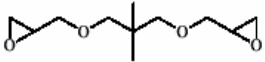
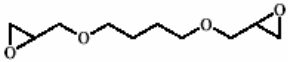
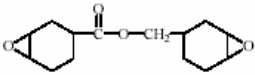
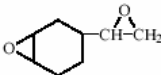
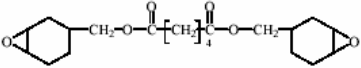
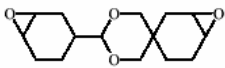
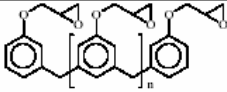

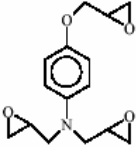
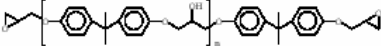


Figura 2.2. Estructura química de la resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A.

El valor de “n” indica el grado de polimerización de la resina epóxi. Dependiendo del valor de “n” las resinas epóxi pueden ser líquidas, semisólidas o sólidas, donde la viscosidad aumenta de acuerdo con el valor de “n”. Cuando $n < 1$ tenemos las resinas líquidas y cuando $n \geq 1$ tenemos las resinas semisólidas y sólidas.

Las resinas epóxi comerciales poseen cadenas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas. La Tabla 2.1 presenta las resinas epóxi comerciales más utilizadas.

Tabla 2.1. Resinas epóxi comerciales.



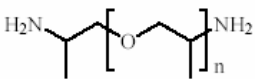
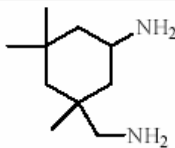
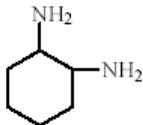
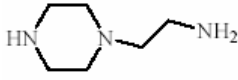
Fórmula	Nome
<i>alifáticas</i>	
	Diglicidil éter de neopentil glicol
	Diglicidil éter de butanodiol
<i>cicloalifáticas</i>	
	3,4 - epóxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epóxiciclohexilmetila
	3,4 - epóxiciclohexiloxirano
	adipato de di - 3,4 - epóxiciclohexilmetila
	2(3,4 - epóxiciclohexil) - 6,3 ciclohexil - 5,1 - dioxano
<i>aromáticas</i>	
	Poliglicidil éter de fenol formaldeido
	Tetraglicidil diamino difenil metano
	N, N, 0 - Triglicidil p-aminofenol
	Diglicidil éter de bisfenol - A (DGEBA)

2.2. Endurecedores

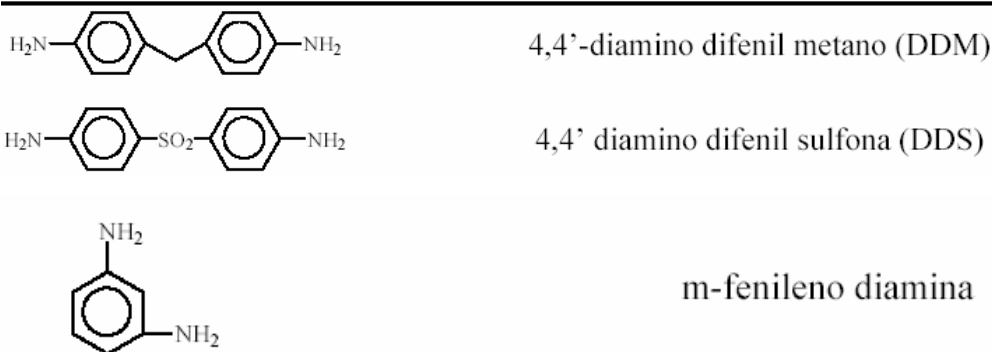
Son el complemento necesario para formar una resina termoestable a partir de una resina primaria. En general, los agentes de cura o endurecedores suelen ser polifuncionales como por ejemplo: resinas amínicas, poliamidas, anhídridos orgánicos o ácidos grasos. La estructura de las ligaciones cruzadas de las resinas epóxi y sus propiedades termomecánicas son fuertemente influenciadas por el tipo de resina epóxi y de agente de cura utilizado. Es importante resaltar que las condiciones de cura son cruciales para la formación de una estructura de cadena ideal, necesaria para mejorar las propiedades del producto final.

La Tabla 2.2 exhibe las estructuras de las aminas más utilizadas como agentes de cura comerciales para resinas epóxi.

Tabla 2.2. Aminas utilizadas como agentes de cura comerciales.

Fórmula	Nome
<i>Alifáticas</i>	
	dietilenotriamina (DETA)
	trietilenotetramina (TETA)
	poli(oxipropileno diamina)
<i>Ciclo alifáticas</i>	
	Isoforona diamina (IPDA)
	1,2-diamino ciclohexano (DAC)
	N, aminoetil piperazina (AEP)

Aromáticas



2.3. Cargas

Las cargas son incorporadas en las formulaciones de las resinas epóxi para incrementar u obtener propiedades específicas deseadas en un sistema. El tipo y la cantidad de carga usada son determinados por las propiedades específicas deseadas. Las cargas adicionadas pueden también reducir el costo de las formulaciones epóxi permitiendo que ellas sean competitivas en aplicaciones en que el costo es importante.

Dentro de cada familia de cargas, hay productos que proporcionan diferentes propiedades en virtud de su granulometría, nivel de impurezas y métodos de preparación. Entre las propiedades que pueden ser alteradas utilizando cargas esta el aumento del tiempo de manipulación (*Pot Life*) ya que estas reducen la concentración de los reactivos en el sistema y como son mejores conductores de calor que las resinas, ayudan a disipar la energía exotérmica más rápidamente. Además, las cargas ayudan a aumentar la resistencia al choque térmico y a disminuir el coeficiente de expansión térmica de un sistema de resina epóxi (*Denq et al., 1999*).

2.4. Nanocompósitos

Los nanocompósitos son materiales híbridos en que por lo menos una de las fases tiene dimensiones nanométricas. Tal como sucede en los compósitos tradicionales, uno de los componentes sirve de matriz, en que las

partículas del segundo material se encuentran dispersas. Los componentes del nanocompósito pueden ser de naturaleza inorgánica/inorgánica, inorgánica/orgánica o aún orgánica/orgánica. La incorporación de cargas inorgánicas de escala nanométrica en polímeros origina materiales de mayor resistencia mecánica, mayor estabilidad térmica o con propiedades ópticas, magnéticas o eléctricas superiores. Las cargas teniendo dimensiones nanométricas (1-500nm) presentan una área de superficie elevada, promoviendo mejor dispersión en la matriz polimérica y por eso una mejoría de las propiedades físicas del compuesto que dependen de la homogeneidad del material.

Las propiedades de los materiales nanocompuestos dependen no solo de las propiedades individuales de sus componentes, también de sus morfologías y características interfaciales.

CONCEPTOS BÁSICOS

3.1. Proceso de curado

El proceso de curado de las resinas epóxi puede producirse a temperatura ambiente o aplicando calor. Dicho proceso supone la formación de una estructura tridimensional rígida, a partir de la transformación de un líquido de bajo peso molecular en un polímero, sólido amorfo, de alto peso molecular al reaccionar la resina con el endurecedor. Lo que realmente hacen los endurecedores es facilitar y provocar el entrecruzamiento de las resinas. El agente de cura rompe el anillo epóxi introduciéndose en la cadena, con lo que ésta se va haciendo cada vez más larga, con el consiguiente aumento de peso molecular y desarrollo de estructuras ramificadas de peso molecular infinito (*Kamal, 1974*).

Cuando aumenta el grado de entrecruzamiento, los cambios en las propiedades de las resinas epóxi son cada vez mayores. En un primer momento, la mezcla de la resina y el endurecedor es fluida pero, poco a poco, se va haciendo más viscosa hasta que se acaba formando un sólido elástico. A este punto crítico se denomina gelificación y se produce una vez alcanzada una temperatura característica denominada temperatura de transición vítrea, T_g . Este punto supone la transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso a un gel elástico, con lo que el polímero pierde su fluidez (*Gillham, 1986*).

La gelificación desde el punto de vista del procesado y uso del material, es característica de los materiales termoestables, ya que antes del punto de gelificación el material es soluble, pero después deja de serlo. Tras este punto, coexisten una fracción soluble (sol) y una fracción insoluble (gel). A medida que avanza la reacción, la fracción gel crece a expensas de la fracción sol y así continúa hasta que esta última es prácticamente cero en muchos de los productos epóxi curados. La gelificación no inhibe el proceso de cura, es decir, la velocidad de reacción no cambia, pero depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los componentes utilizados.

A medida que avanza la reacción, no sólo aumenta el peso molecular del polímero, sino que también se ve afectada la temperatura de transición vítrea, T_g , ya que aumenta a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento desde un valor inicial T_{g_0} , que es el temperatura de transición vítrea cuando la resina y el endurecedor aún no han reaccionado, hasta T_{g^∞} , que es la temperatura de cura a la cual se alcanzaría la conversión total (Guibe *et al.*, 1996).

Durante el proceso de cura tiene lugar un punto que es el de vitrificación, que se produce cuando la temperatura de transición vítrea T_g alcanza el valor de la temperatura de cura isotérmica, lo que supone la solidificación del material, es decir, el paso de líquido viscoso o gel elástico a un sólido vítreo, como consecuencia de un incremento del peso molecular y la densidad de entrecruzamiento.

En la vitrificación, a diferencia de la gelificación, la velocidad de cura se hace extremadamente lenta, de modo que cuando se necesita una reacción completa de todos los grupos epóxi se aconseja realizar una poscura de las resinas a una temperatura elevada.

En la Figura 3.1 se muestra un esquema que resume cada una de las etapas por las que transcurre la cura de una resina epóxi. En ella, X_e representa la medida de la extensión de la reacción, siendo E_0 la concentración inicial de grupos epóxi y $E(tc)$ su concentración para un tiempo de cura tc . T_c es la temperatura de cura. W_s representa la fracción soluble, es decir, la relación entre el peso de las moléculas solubles y el peso total de la muestra. W_g representa la fracción gel, es decir, el cociente entre el peso de la red entrecruzada y el peso total de la muestra.

En este trabajo, la resina utilizada es derivada del bisfenol A, DGEBA, DER RESIN 383 con un equivalente epóxi de 179 g/eq suministrado por Bandeirante Química (São Paulo, Brasil) y fue utilizada sin purificación. Para el curado de la resina fue utilizado un endurecedor amínico de la casa ALDRICH, dietilenotriamina (DETA), cuya utilización, al igual que la resina, fue sin purificación.

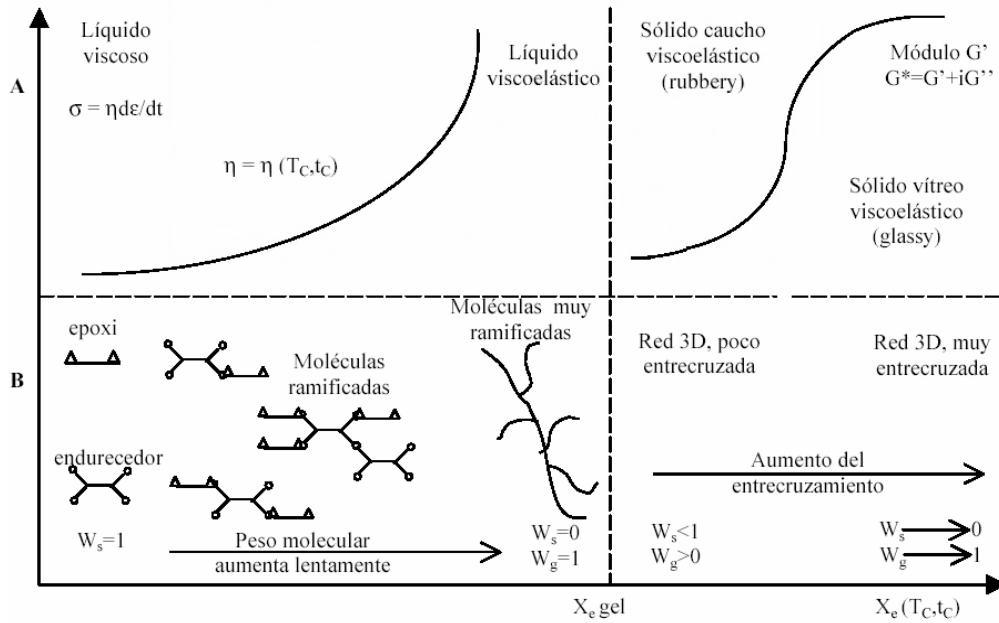


Figura 3.1. Etapas de cura de una resina epóxi.

3.2. Calculo de la cantidad estequiométrica para el sistema DGEBA/DETA

Para obtener propiedades óptimas con resinas epóxi reactivas y agentes de cura polifuncionales (particularmente las aminas), la resina epóxi debe reaccionar con el agente de cura en cantidades aproximadamente estequiométricas. Las relaciones estequiométricas pueden ser calculadas como sigue:

Para el cálculo del peso equivalente de hidrogeno activo (PEHA) del agente de cura, se usa la siguiente ecuación:

$$PEHA = \frac{\text{Peso molecular de la a min a}}{N^\circ \text{ de hidrogenos activos}} \quad (3.1)$$

donde la masa molecular del dietilenotriamina es 103 y el número de hidrógenos activos en la molécula son 5, aquellos directamente ligados a los nitrógenos, donde se obtiene:

$$PEHA \text{ DETA} = \frac{103}{5} = 20,6 \quad (3.2)$$

El cálculo del PPE de las aminas (partes en peso de endurecedor por 100 partes de resina), donde el peso equivalente en epóxi de la resina es 179, se obtiene por:

$$PPE \text{ de la amina} = \frac{PEHA \times 100}{\text{Peso equivalente epoxi}} \quad (3.3)$$

$$PPE \text{ DETA} = \frac{20,6 \times 100}{179} = 11,5$$

3.3. Métodos empleados en el análisis de la cura

Las resinas termoestables actualmente juegan un papel importante en la industria debido a su alta flexibilidad en el ajuste de sus propiedades finales. Ya que en las formulaciones industriales, una variedad de aditivos (agentes promotores, cargas, etc.) son incluidos en el sistema de cura, el cual resulta en una compleja cinética de cura, un buen entendimiento de los procesos de cura es el más importante prerrequisito en el proceso de optimización de compósitos.

Los métodos empleados para monitorear el progreso de la cura caen dentro de dos categorías:

1. Métodos basados en el monitoreado de los cambios en la concentración de grupos reactivos consumidos o producidos en el transcurso de la reacción. Estos métodos incluyen el análisis químico, espectroscopia infrarroja y ultravioleta.
2. Métodos basados en los efectos de la formación de redes tridimensionales sobre las propiedades físicomecánicas de la muestra.

Solo unos pocos de estos métodos pueden ser utilizados para seguir la totalidad del proceso de cura de principio a fin.

Uno de los métodos principalmente usados en la literatura para estudiar la cinética de las reacciones de cura es el análisis térmico por calorimetría de barrido diferencial (DSC) tanto en el modo isotérmico como en el dinámico. En

los estudios cinéticos realizando con esta técnica es asumido que la tasa de generación de calor es proporcional a la tasa de reacción de cura.

Lem y Han (1984) han comparado el análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis calorímetro de barrido diferencial (DSC). De acuerdo con sus observaciones, el uso del DTA para obtener información cuantitativa sobre la cinética de cura de resinas termoestables es limitado, debido a la no uniformidad de la temperatura dentro de algunas muestras reactivas durante la medición. Otro inconveniente del DTA es la suposición de considerar constantes las capacidades caloríficas y los coeficientes de transferencia de calor durante todo el rango de temperatura de investigación. Ya que, las propiedades térmicas de las resinas termoestables son dependientes tanto de la temperatura y el grado de cura, el valor de la evolución de calor determinado por el DTA es una cantidad relativa. Por lo tanto, los resultados obtenidos por el DSC son más confiables por que la tasa de evolución de calor es medida directamente.

3.4. Calorimetría de Barrido Diferencial

Por lo general, los parámetros más restrictivos a la hora de estudiar la aplicación de un polímero, son la estabilidad química y la estructural. Para el primer criterio es importante saber las temperaturas a las cuales ocurren las transiciones físicas, y para lo segundo es necesario conocer la entalpía de la reacción química.

Cuando un material experimenta un cambio de estado físico, o una reacción química, tiene lugar un intercambio, desprendimiento o absorción, de calor. Los calorímetros de barrido diferencial están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calorífico que se requiere para mantener la muestra del material y la de referencia a una misma temperatura, utilizando una velocidad de calentamiento programada para barrer un rango apropiado de temperaturas. Como muestra de referencia se toma aquella que no experimenta ningún tipo de cambio estructural o de reacción aparente.

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) usa un sistema que mide la energía absorbida o liberada por una muestra, a partir del flujo calorífico diferencial, necesario para mantener la muestra en estudio y otra de referencia (inerte), a la misma temperatura. Este sistema se denomina *principio de balance nulo* de temperatura.

Uno de estos bucles controla la temperatura media, de modo que las temperaturas de la muestra y de la referencia aumentan a una velocidad programada, que es registrada. El segundo bucle tiene como misión asegurar que, si se produce una diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia debido a una reacción endotérmica o exotérmica en la muestra, se modifique la potencia de entrada a fin de anular esa diferencia (Figura 3,2 (b)). De este modo, las temperaturas de los portamuestras se mantienen iguales, mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora. Al mismo tiempo se registra una señal proporcional a la potencia diferencial, obteniéndose una curva de potencia calorífica frente al tiempo o temperatura.

3.5. Descripción del DSC

En el presente estudio, todas las medidas calorimétricas fueron realizadas con un calorímetro de barrido diferencial DSC823e, Mettler Toledo, cuya principal característica es que se trata de un calorímetro de flujo de calor. El DSC de flujo de calor mostrado en la Figura 3.2 (a), mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia calentadas en un horno común, utilizando termopares adheridos en el fondo.

Acoplado al calorímetro, está un ordenador que controla el proceso de medida, el almacenamiento de datos y la representación gráfica en tiempo real. Además, este ordenador permite la salida y el análisis de los datos a través de un trazador de gráficos.

Para las experiencias fue necesario proveer al calorímetro de un circuito de nitrógeno, como gas de purga, cuya finalidad es mantener seca tanto la atmósfera que rodea al calorímetro como su interior y de un intracooler para

poder alcanzar temperaturas de hasta $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que permite una mejor estabilización de la temperatura de inicio.

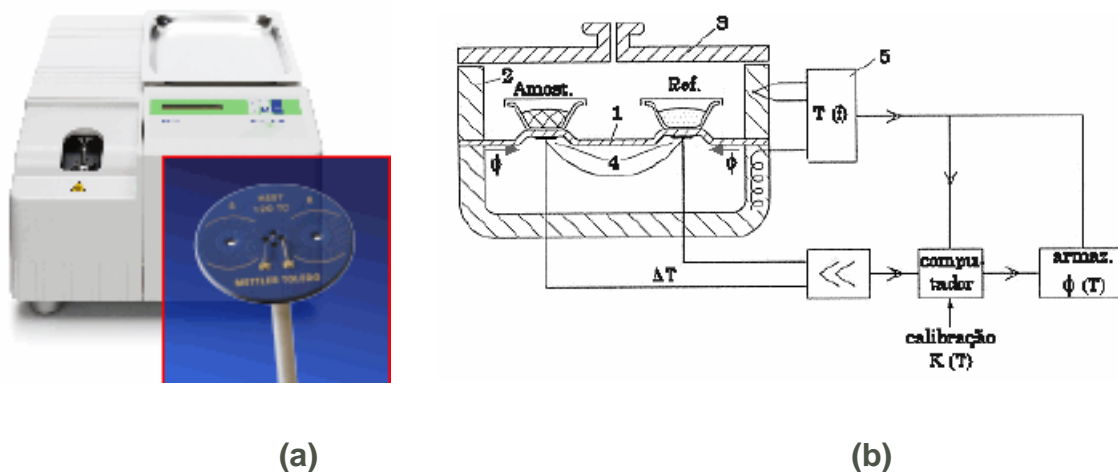


Figura 3.2. (a) Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC823e, Mettler Toledo), (b) Diagrama esquemático del equipo *DSC*: 1-disco de constatan, 2-horno, 3-tapa, 4-termopares, 5- controlador, K-factor de calibración, f-flujo de calor.

El aparato mantiene la muestra y la referencia a la misma temperatura suministrando distintas cantidades de calor al calorímetro que contiene la muestra estudiada y la muestra de referencia. La diferencia de potencias necesaria para mantener estas condiciones isotermas se registra como función de la temperatura o del tiempo.

Al mismo tiempo se registra una señal proporcional a la potencia diferencial, obteniéndose una curva de potencia frente al tiempo o temperatura. El área encerrada por la curva es directamente proporcional a la energía absorbida o liberada en el proceso (Figura 3.3).

Tanto la temperatura, como la potencia (dH/dt) en el DSC se determinan mediante constantes de proporcionalidad. El valor de estas constantes depende de muchas variables y la mejor forma de determinarlas es mediante un calibrado. Para ello, se utilizan compuestos llamados estándares que poseen propiedades adecuadas para dicha finalidad, tienen transiciones características a una temperatura dada y con calores de fusión conocidos.

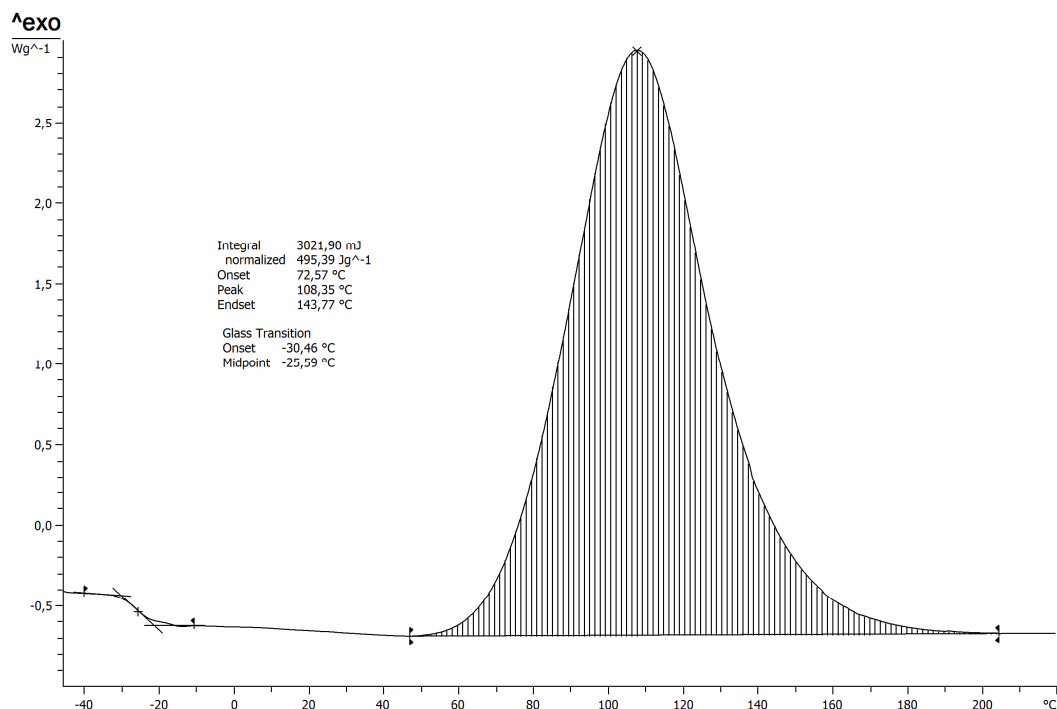


Figura 3.3. Curva de potencia.

En este caso, se ha empleado para el calibrado indio de gran pureza. La transición que se produce en el indio es la fusión, a una temperatura de 156.6°C y con un calor de fusión de 28.47 J/g.

Posteriormente al calibrado del equipo, hay que ajustar una serie de parámetros opcionales de los cuales dependen los resultados, ya que su influencia puede ser cualitativamente muy diferente y lo que interesa es la reproducibilidad de los resultados.

Los parámetros más importantes a tener en cuenta son:

Velocidad de calentamiento. Al aumentar la velocidad de barrido, la curva se desplaza a valores mayores de temperatura y se produce un aumento en el tamaño de la señal (altura del máximo), de manera que si la velocidad de calentamiento es rápida aumentamos la sensibilidad (valor mínimo de la potencia) mientras que disminuimos la precisión de la temperatura y la resolución de picos (podemos estar enmascarando picos próximos). Si en un barrido, a una velocidad determinada de calentamiento, todas las condiciones excepto la entalpía permanecen constantes, significa que cambia la estructura de la muestra o que tiene lugar una reacción en la muestra.

Masa de la muestra. Si la muestra es grande se detectan mejor las transiciones de poca energía, puesto que el área bajo el pico es proporcional al calor de reacción, y por lo tanto a la masa de la muestra. Por tanto aumenta la sensibilidad y los picos de las curvas se ensanchan, lo que conduce a una baja resolución y poca exactitud en las temperaturas. Por el contrario, si la masa es pequeña se obtiene una buena resolución en los valores de la temperatura, es decir, se obtienen picos agudos pero de poca altura.

Atmósfera del horno. Siempre que en el proceso no se liberen o absorban gases, se obtiene una buena reproducibilidad si fluye regularmente un gas inerte. Cuando se opera por encima de la temperatura ambiente, se usa frecuentemente, como gas de purga el nitrógeno. En todos los experimentos se utilizó como gas de purga nitrógeno estándar de pureza 99.9999 % y con un caudal de 45 ml/min.

La calorimetría de barrido diferencial, DSC, tanto en su modo de trabajo isotérmico como dinámico, ha sido ampliamente utilizada en el estudio de la cinética de los procesos de polimerización. Sin embargo también puede aplicarse a numerosos estudios: determinación de cristalinidad, determinación de pureza, diagrama de fase, medida de capacidad calorífica, medida de entalpía, entre otros.

PROCESO DE CURA

4.1. Reacciones del grupo epóxi

Las reacciones consideradas en este trabajo son las reacciones epóxi-amina catalizadas por los grupos hidroxilos generados en la reacción y por los grupos hidroxilo iniciales o impurezas. Las principales reacciones que tienen lugar en el proceso de cura se ilustran en la Figura 4.1.

La primera corresponde a la reacción entre una amina primaria y un anillo epóxi para producir una amina secundaria y un grupo hidroxilo. La amina secundaria, formada en esta primera reacción, puede reaccionar con un nuevo grupo epóxi para dar lugar a una nueva amina, pero esta vez terciaria, y un nuevo grupo hidroxilo. Los grupos hidroxilos, que sirven como catalizadores, son generados en estas dos reacciones iniciales de condensación.

La tercera reacción, tiene lugar entre un anillo epóxi y un grupo hidroxilo, y se denomina eterificación, puesto que es una reacción de adición en la que se forma un enlace éter y no hay cambio neto en el número de grupos hidroxilos, ya que un grupo OH se consume en la formación de un nuevo grupo hidroxilo.

Shechter et al. (1956) descubrieron que esta última reacción no es relevante si se usan concentraciones estequiométricas de epóxi y amina, indican también que para razones equivalentes de grupos funcionales epóxi y amina o con exceso de amina, únicamente deben ser tenidas en cuenta las reacciones 1 y 2. Además estiman que la eterificación sólo tiene lugar durante el proceso de cura cuando éste se realiza a altas temperaturas, aunque no puede ser despreciada si se trabaja en exceso de epóxi y va a depender siempre del sistema particular que se esté investigando.

Todavía podría darse una cuarta reacción, incluso aunque no hubiese aminas reactivas presentes, las resinas epóxi son capaces de reaccionar consigo mismas si la temperatura de cura es relativamente alta. Esta cuarta reacción se denomina homopolimerización. Es iniciada por impurezas presentes en la resina o por aminas no reactivas (aminas terciarias). Esta

situación es difícil de alcanzar, solamente se produciría mediante el uso de catalizadores específicos (Cole, 1991).

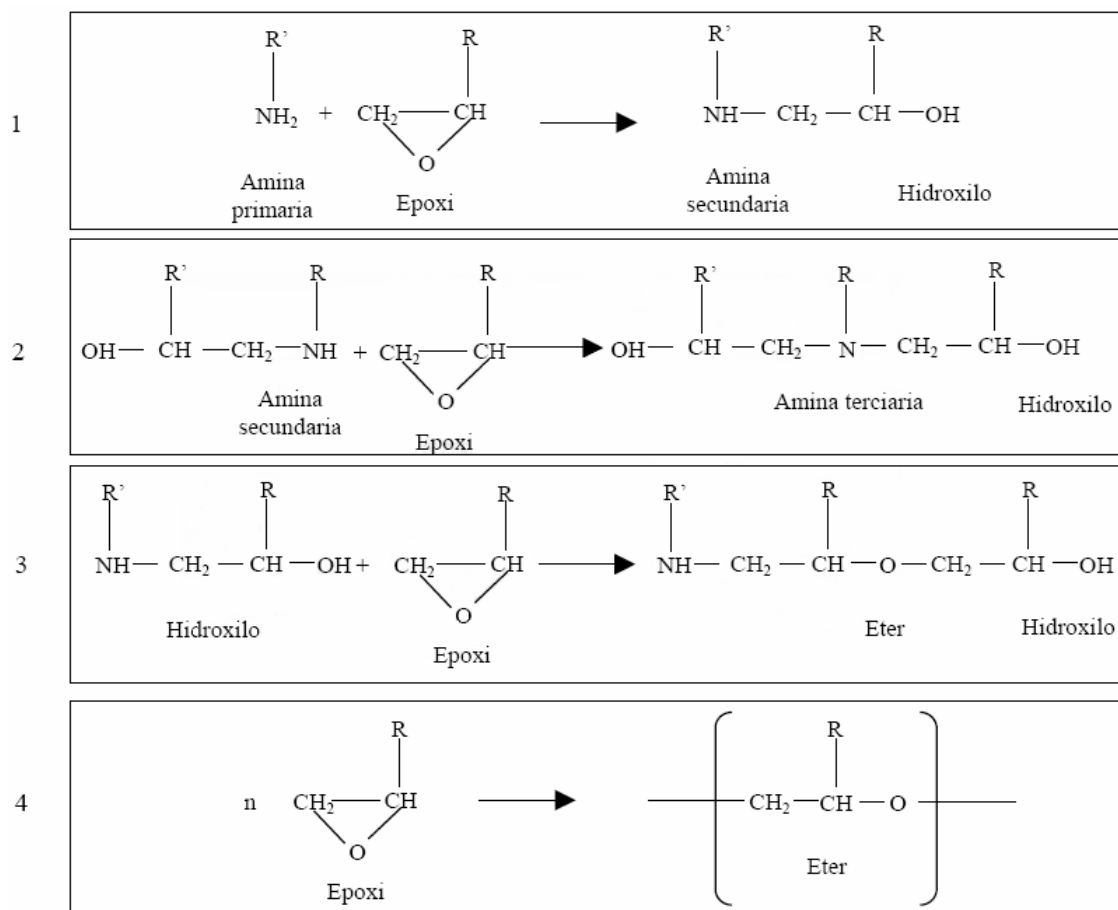
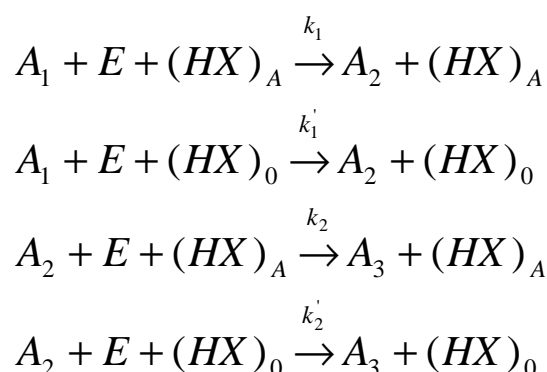


Figura 4.1. Reacciones epóxi-amina.

4.2. Ecuaciones cinéticas

Horie et al. (1970) proponen un mecanismo cinético en el cual la etapa que controla la velocidad de consumo de anillos epóxi es la reacción entre las aminas primarias y secundarias con el grupo epóxi, sin tener en cuenta la homopolimerización ni la eterificación, que el sistema en estudio es válido puesto que, la primera no tiene lugar por razones de temperatura y la eterificación tampoco puesto que siempre se trabajó con unas proporciones en exceso de amina.

El esquema propuesto sería el siguiente:



donde E, A₁, A₂ y A₃ representan, respectivamente, el epóxi, las aminas primarias, las aminas secundarias producidas por la reacción entre el grupo epóxi y las aminas primarias y las aminas terciarias como producto final de la reacción del grupo epóxi con las aminas secundarias, (HX)₀ representa los catalizadores externos o impurezas inicialmente presentes en el sistema y (HX)_A los grupos generados durante la reacción, que actúan como catalizadores.

A partir de este esquema de reacción, y suponiendo igual reactividad de los hidrógenos amínicos, además de admitir la posibilidad de un mecanismo autocatalizado y de otro externamente catalizado o de orden *n*th, Horie et al. (1970) observaron que los modelos cinéticos (ver apéndice 1) se ajustaba hasta los valores experimentales del 55-75 % de la conversión, puesto que la velocidad experimentaba una brusca caída y al aplicar este modelo a sistemas epóxi se observaba que, a altas conversiones, la reacción de curado dejaba de estar controlada por la cinética química y las desviaciones del modelo fueron atribuidas a que la reacción empezaba a ser controlada por difusión.

RESULATDOS Y DISCUSIÓN

5.1. Determinación de la proporción óptima de resina y endurecedor.

Las propiedades de los sistemas epóxi pueden ser controladas por cambios tanto de formulación como de condiciones de cura. Por lo tanto, las mejores propiedades son alcanzadas cuando se utilizan las proporciones adecuadas de los reactivos. En esta condición, el sistema consigue la estructura de red más completa porque alcanza la máxima conversión.

Para evaluar la proporción óptima resina/agente de cura, necesario para el posterior estudio cinético, una serie de experimentos dinámicos fueron realizados variando la cantidad de endurecedor. La metodología consiste en la determinación de la máxima entalpía (ΔH) como consecuencia de la formación de diferentes estructuras de red a distintas proporciones de reactivos en la mezcla (Figura 5.1). En la Tabla 5.1, se muestra los correspondientes valores de entalpía para las diferentes proporciones usadas.

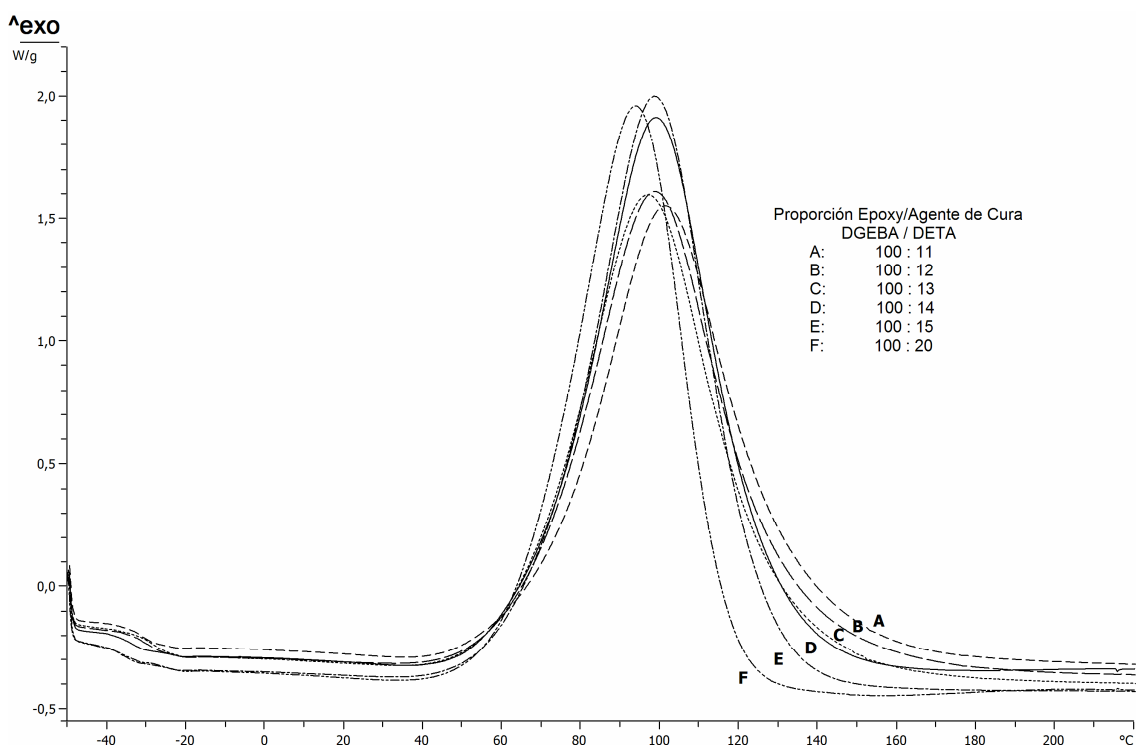


Figura 5.1. Termogramas dinámicos a diferentes cantidades de endurecedor

Tabla 5.1. Entalpía de reacción para las diferentes proporciones de resina epóxi y agente de cura usadas a una tasa de calentamiento de 10°C/min.

Proporción DGEBA / DETA	ΔH (J/g)
100:11	486,38
100:12	499,37
100:13	505,42
100:14	521,54
100:15	515,92
100:20	480,46

Los productos de partida son los ya descritos en el capítulo 3. A partir de las experiencias dinámicas realizadas a distintas proporciones, la de mayor entalpía correspondió a la proporción 100 g de DGEBA y 14 g de DETA con un valor de 521,54 J/g. A pesar de que los cálculos estequiométricos resultaron en una proporción de 11,5 partes de agente de cura para 100 partes de resina epóxi, de acuerdo al resultado anterior, se obtiene mejor resultado con la proporción 100:14, esto es debido a que cantidades mayores de agente de cura deben ser adicionados para que todos los anillos epóxi sean consumidos en la reacción ya que otras reacciones pueden ocurrir (Cole, 1991).

Los reactivos se mezclaron con agitación manual continua hasta obtener una mezcla homogénea. La masa de las muestras utilizadas en las experiencias fue de 5-10 mg, fueron selladas en cápsulas de aluminio de tapa lisa mediante una prensa. Una muestra fresca fue preparada para cada corrida realizada. Inmediatamente, después de introducir la muestra, se enviaba el calorímetro a la temperatura de inicio del experimento, que en nuestro caso era de -50 °C. Después de unos 10 minutos, tiempo en el que el calorímetro estabiliza la potencia térmica, iniciamos la toma de datos. Puede suponerse que el error experimental cometido debido al calor no detectado por el calorímetro es despreciable, ya que una temperatura tan baja garantiza que la reacción no ha comenzado.

Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando nitrógeno como gas de purga, con un flujo de 45 ml/min. La elección de este gas permite obtener una exactitud en la temperatura durante el experimento calorimétrico.

5.2. Determinación del calor de reacción.

El calorímetro se programó en régimen dinámico para que aumentara su temperatura desde $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la que nos proporciona una sensibilidad suficiente para la determinación de los eventos térmicos de la muestra.

Asumiendo que el calor exotérmico generado durante el curado es proporcional al número de anillos epóxi que han reaccionado en el sistema, que la máxima conversión es alcanzada cuando todos los grupos epóxi que pueden reaccionar han terminado y que la tasa de reacción es directamente proporcional a la tasa de generación de calor dH/dt , es posible evaluar la tasa de reacción dH/dt en el tiempo t y el grado de conversión α alcanzada en el tiempo t por medio de las siguientes expresiones:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \quad (5.1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_t}{\Delta H_R} \quad (5.2)$$

donde la tasa de generación de calor $(dH/dt)_t$ es directamente proporcional a la señal calorimétrica en el tiempo t , ΔH_R es el calor de reacción total asociado con la completa conversión de todos los grupos reactivos y ΔH_t es el calor liberado hasta el tiempo t , y puede ser obtenido directamente por integración de la señal calorimétrica dH/dt hasta el tiempo t .

Para el cálculo de la tasa de reacción y el grado de conversión es necesario conocer como la señal calorimétrica varia de acuerdo al tiempo o la temperatura dependiendo si los experimentos son isotérmicos o dinámicos y si son capaces de cuantificar el calor de reacción.

Según estudios realizados por Salla et al. (1996), a temperaturas más altas que las necesarias para la cura completa, el calor total de reacción puede ser medido directamente de experimentos isotérmicos por integración de la señal calorimétrica, siempre que todo el calor generado por la reacción durante el proceso reactivo pueda ser detectado por el calorímetro. Si después de la cura isotérmica una postcura dinámica a temperaturas más alta es realizada y un calor residual ΔH_{res} es obtenido, lo cual indica que el calor de reacción isotérmico no es el calor de reacción total: el calor de reacción total es igual a la suma del calor isotérmico más el calor residual $\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}$.

Sin embargo, si la suma del calor de reacción isotérmico y el calor residual es menor que el calor dinámico, esto indica que cualquiera de los dos, el calor isotérmico o el residual, detectado no es correcto ya que su suma debería ser igual al calor dinámico. Esta diferencia puede ser atribuida a que parte del calor generado no puede ser registrado isotérmicamente por el calorímetro debido a la sensibilidad del equipo o por que parte del calor es perdido durante la estabilización del calorímetro.

Por lo tanto Salla et al. (1996) recomiendan tomar el calor dinámico como el calor de reacción total, ΔH_t y $(dH/dt)_t$ son corregidos considerando la parte del calor que no ha sido registrado isotérmicamente y serán utilizados en el presente trabajo. Tomando en cuenta estas consideraciones α y $d\alpha/dt$ son definidas como:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t (\Delta H_{din} - \Delta H_{res})}{\Delta H_{iso} \Delta H_{din}} \quad (5.3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_t (\Delta H_{din} - \Delta H_{res})}{\Delta H_{iso} \Delta H_{din}} \quad (5.4)$$

El intervalo de temperaturas de trabajo para el análisis cinético fue tomado entre 70 y 110 °C. Las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 muestran los termogramas correspondiente a la cura isotérmica, poscura dinámica y cura dinámica respectivamente. Todos los termogramas han sido estandarizados para propósito de comparación dividiendo la señal calorimétrica por el peso de la

muestra. La figura 5.2, muestra el efecto cinético de la temperatura. Así, a más altas temperaturas los tiempos de curado son más bajos y las tasas de reacción más altas. La existencia de un calor residual (figura 5.3) después de la cura isotérmica indica que a las condiciones experimentales las curas no son completas. Esto puede ser debido a que el material vitrifica y el movimiento de las especies reactivas existentes en el medio reactivo es restringido. La temperatura de curado influencia los últimos estados de cura antes de la vitrificación, ya que a una más alta temperatura el calor detectado en una poscura dinámica es más bajo.

Las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 han sido usadas para calcular por integración de la señal calorimétrica el calor isotérmico, residual y dinámico de la reacción expresada en la tabla 5.2. Conforme la temperatura de curado aumenta, ΔH_{iso} aumenta y ΔH_{res} disminuye. Es interesante ver que el calor obtenido por el procedimiento dinámico es siempre más alto que $\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}$. Por lo tanto del calor de reacción dinámico obtenido a 10°C/min de 5 21,54 J/g fue tomado como el calor total de reacción.

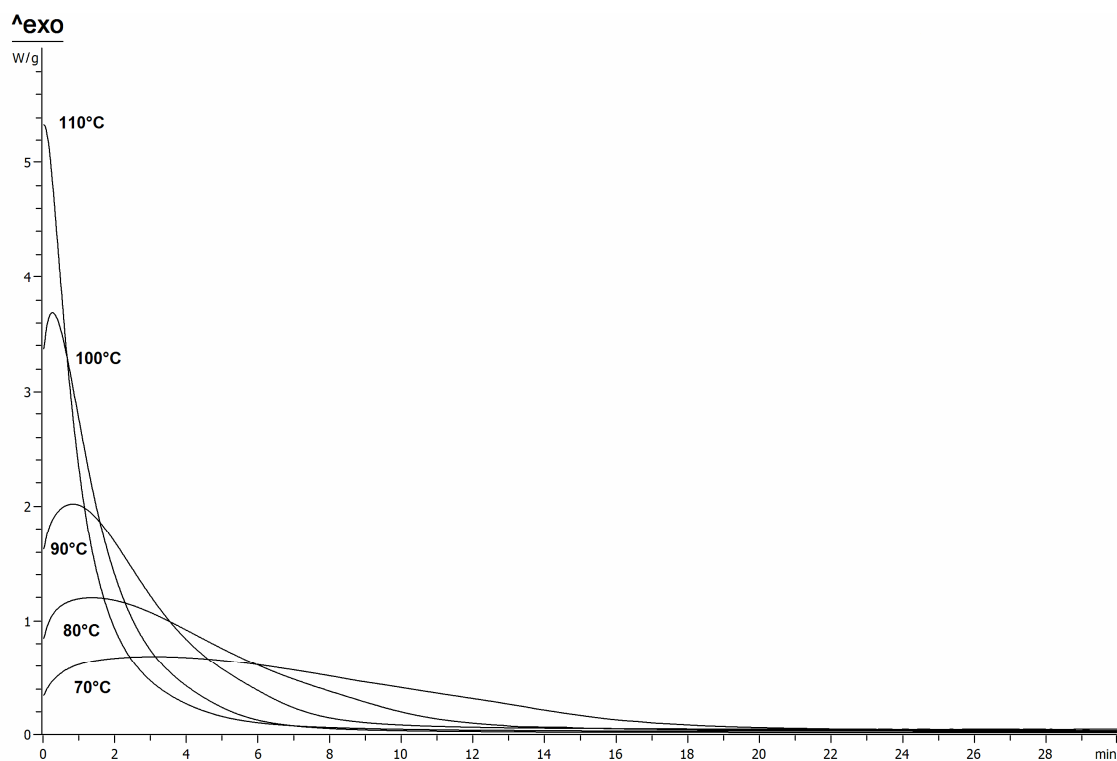


Figura 5.2. Termograma isotérmico para diferentes temperaturas de cura

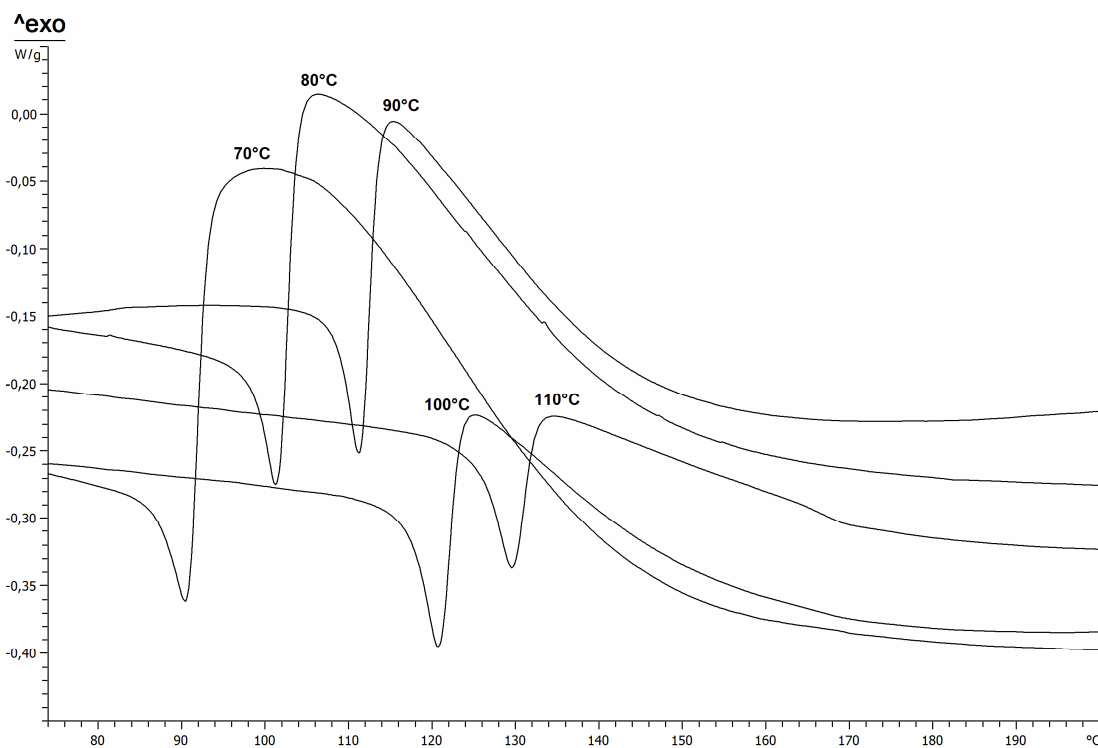


Figura 5.3. Termogramas realizados después de una barredura isotérmica.

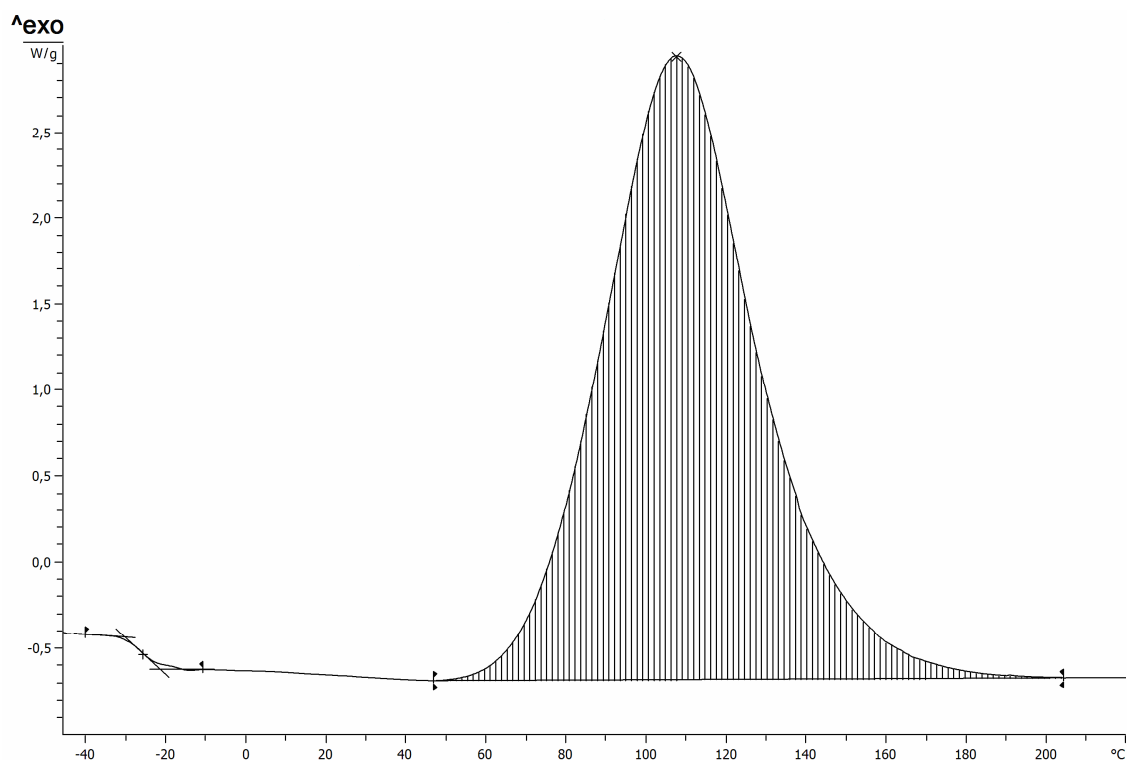


Figura 5.4. Termograma dinámico obtenido a tasa de calentamiento, 10°C/min.

Tabla 5.2. Calores de reacción (J/g) experimentales obtenidos de las curvas isotérmicas, residuales dinámicas y dinámica a 10°C/min.

Experimentos Isotérmicos				Experimento Dinámico
T (°C)	ΔH_{iso}	ΔH_{res}	$\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}$	
70	438,17	69,45	507,62	ΔH_{din}
80	451,31	52,84	504,15	521,54
90	466,24	31,70	497,94	
100	473,66	24,27	497,93	
110	481,49	19,42	500,91	

5.3. Análisis Cinético Isotérmico

Aplicando la *ecuación 5.3* se obtiene el grado de conversión en función del tiempo. Como muestra la *Figura 5.5*, α crece muy rápidamente en los primeros minutos del curado hasta alcanzar el máximo de conversión y a partir de este valor, podemos considerar que la reacción se detiene ya que α se mantiene prácticamente constante e independiente del tiempo. Se observa que esto ocurre para todas las temperaturas de curado, y este comportamiento es debido a que aumenta el peso molecular, las cadenas empiezan a ramificarse y entrecruzarse y, por tanto, la movilidad se hace prácticamente nula. Puede observarse también que, a medida que aumentamos la temperatura de trabajo la conversión que se alcanza es mayor.

Suponiendo que el único fenómeno que ocurre es el entrecruzamiento, la tasa de reacción a partir de la velocidad de generación de calor es calculado mediante la expresión escrita anteriormente (*ecuación 5.4*). Las tasas de reacción se representan frente al tiempo para obtener gráficas como la que muestra la *Figura 5.6*, donde se observa el comportamiento de las reacciones a diferentes temperaturas de cura isotérmica, en la que la tasa de reacción parte de un valor inicial distinto de cero y luego crece hasta alcanzar un valor máximo.

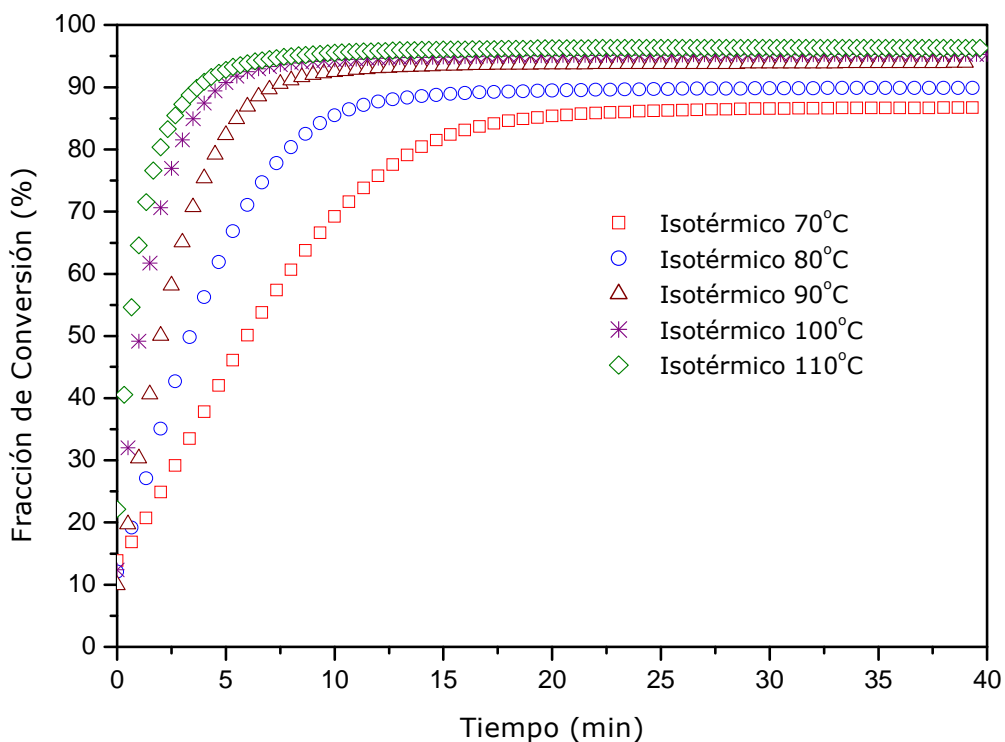


Figura 5.5. Conversión frente al tiempo a distintas temperaturas de cura.

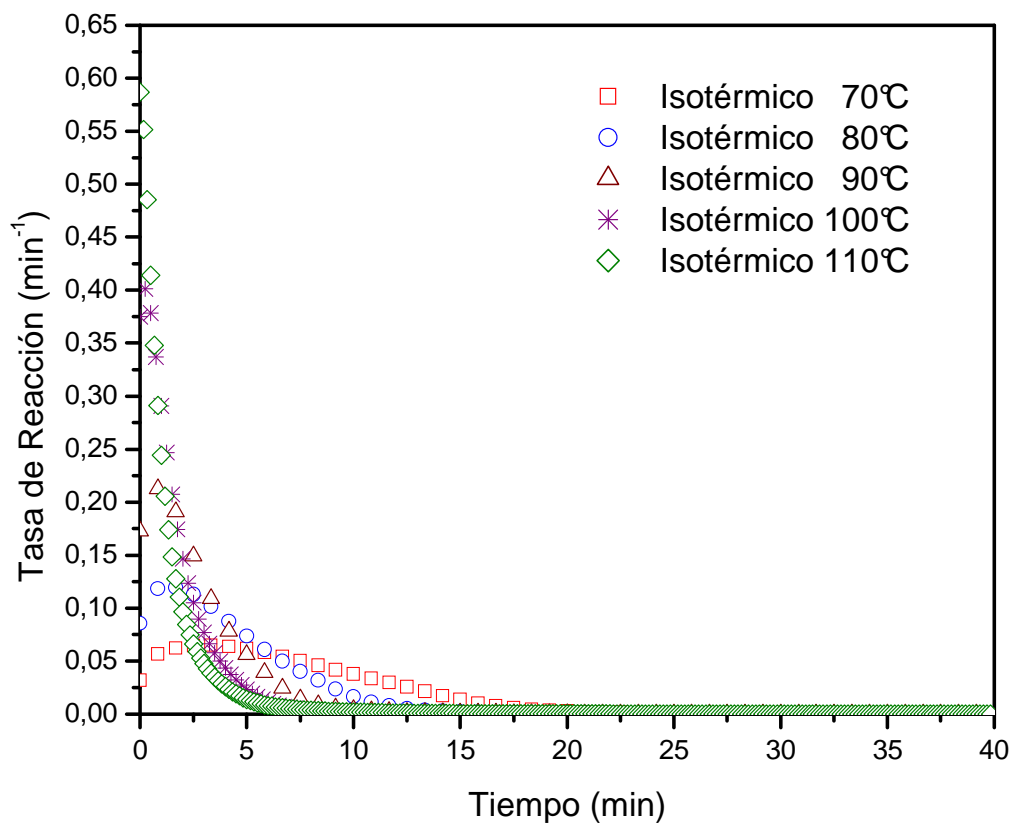


Figura 5.6. Tasa de reacción frente al tiempo a distintas temperaturas de cura.

Como podemos observar, a medida que aumentamos la temperatura de curado la velocidad de reacción es más alta y tanto su aumento como su descenso son más bruscos.

Al representar la velocidad de reacción $d\alpha/dt$ frente a la conversión (α), se puede apreciar que aunque la forma de las gráficas varía ligeramente con la temperatura (Figura 5.7), en todas ellas la velocidad aumenta rápidamente al comienzo de la reacción debido a que a medida que crece la conversión aparecen más grupos hidroxilo que catalizan la reacción, y posteriormente disminuye, pero este cambio se hace menos brusco a medida que la temperatura de curado disminuye.

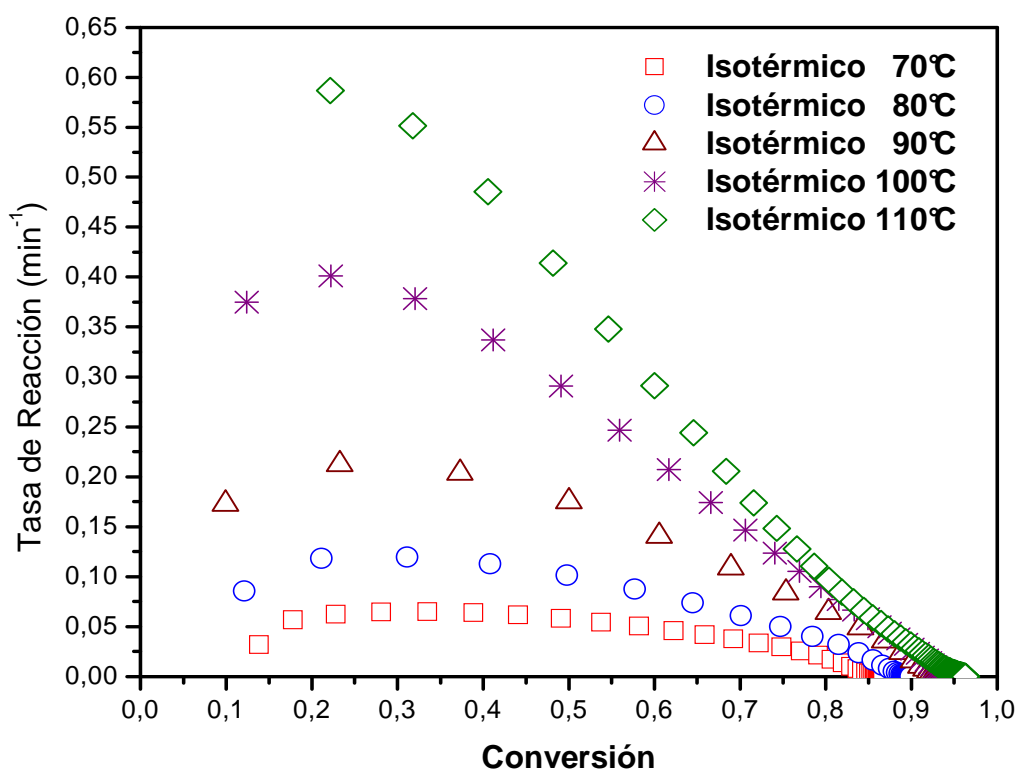


Figura 5.7. Tasa de reacción frente a conversión a distintas temperaturas.

5.3.1. Modelaje de la cinética de cura

Para el estudio cinético en el presente trabajo, se ha propuesto el modelo autocatalítico (ver apéndice 1), por tanto, la velocidad de desaparición de los grupos epóxi sigue la expresión A.4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (\text{A.4})$$

donde k es la constante de velocidad que presentan una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura y, m y n son los órdenes de reacción.

No obstante, fue deducido que a partir de una conversión crítica, α_c , la cinética química dejaba paso a la difusión para controlar la reacción. Con la intención de incluir este fenómeno, el modelo cinético se ha ampliado añadiendo un factor de difusión $f(\alpha)$.

Los parámetros k , m y n se pueden determinar a partir del ajuste de los datos experimentales obtenidos del análisis calorimétrico DSC de $d\alpha/dt$ frente α , que a continuación serán la base para la determinación de C y α_c .

Los parámetros cinéticos de esta ecuación fueron evaluados considerando (*Bartolo, 2001*):

- El valor máximo de la tasa de reacción es definida por:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0 \Rightarrow \alpha_p = \frac{m}{m+n} \quad (\text{5.5})$$

donde α_p es la fracción de conversión que corresponde al valor máximo de la tasa de reacción (*Ryan, 1979; Cheng, 1984*).

- El orden global de reacción es asumido igual a 2, expresando así un mecanismo de segundo orden (*Kamal, 1974;*):

$$m+n=2 \quad (\text{5.6})$$

Como fue mencionado, los exponentes m y n que aparecen en la ecuación A.4, son ordenes de reacción y la suma $m+n$ corresponde al orden global de la reacción. El orden de reacción es una cantidad empírica, la cual refleja como un número de procesos químicos elementales afecta la reacción global. Sin embargo, es generalmente aceptado que la reacción de cura de las

aminas con la resina epóxi es bimolecular, es decir, de segundo orden. Por tanto, como es indicado anteriormente fue asumido en este estudio que $m + n = 2$. Además, el orden de reacción m es asociado a la aceleración o propagación de la reacción, mientras el orden de reacción n es asociado a la desaceleración o terminación de la reacción de cura (Kamal, 1974).

La adaptación de los datos del DSC isotérmicos a la ecuación fenomenológica (ecuación A.4), teniendo en cuenta las consideraciones anteriormente mencionadas permite el calculo de los parámetros cinéticos k , m y n tomando el logaritmo natural en ambos lados de la ecuación A.4;

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k + m \ln \alpha + n \ln(1 - \alpha) \quad (5.7)$$

Así, los parámetros cinéticos para el sistema epóxi DGEBA/DETA mediante la aplicación de la ecuación 5.7, son presentados en la Tabla 5.3, para diferentes temperaturas isotérmicas.

Tabla 5.3. Parámetros cinéticos a distintas temperaturas de cura.

Temperatura ($^{\circ}C$)	$\frac{d\alpha}{dt}$ (min^{-1})	α_p	m	n	k (min^{-1})
70	0,065	0,32	0,64	1,36	0,2273
80	0,12	0,28	0,55	1,45	0,3897
90	0,21	0,25	0,51	1,49	0,6605
100	0,40	0,20	0,40	1,60	1,0992
110	0,59	0,22	0,44	1,56	1,6905

La comparación entre los valores experimentales y aquellos predichos por la ecuación cinética (ecuación A.4) para la variación de la tasa de reacción como una función de la fracción de conversión son mostrados en las figura 5.8.

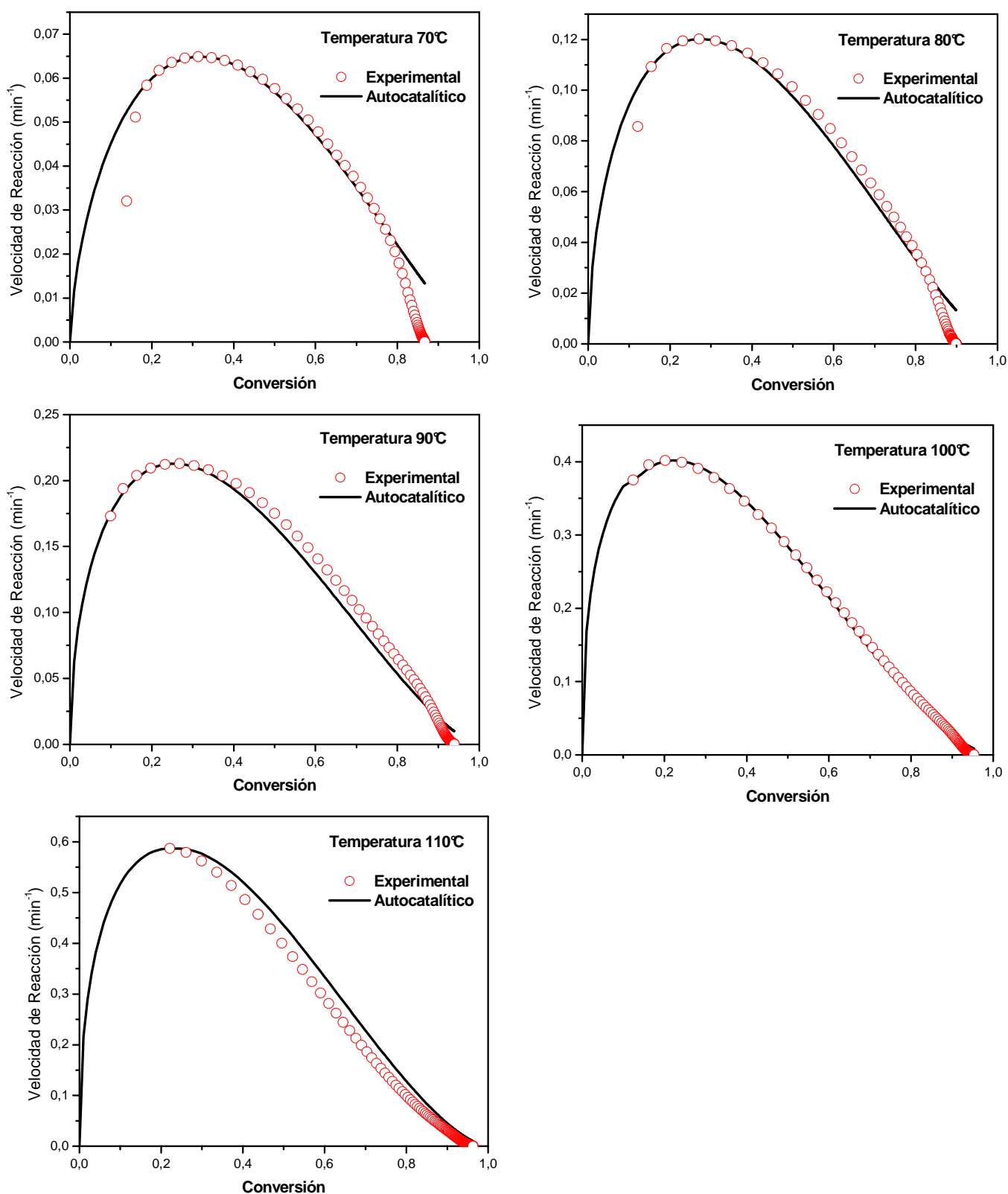


Figura 5.8. Variación de la tasa de reacción vs. Fracción de conversión para diferentes temperaturas de cura isotérmica.

Estas figuras muestran que al inicio de la reacción de cura, la tasa de reacción aumenta rápidamente y alcanza un máximo. Después de este punto, empieza a disminuir debido a las limitaciones de difusión. Además, es evidente que la ecuación cinética (A.4) describe muy bien los estados iniciales de la reacción de cura, lo cual corresponde a la región químicamente controlada (Simon et al., 1994; Wisanrakkit et al., 1990). El modelo, sin embargo, predice valores más altos para la tasa de reacción en los últimos estados de la reacción de cura siendo mayor esta diferencia cuando la temperatura de cura disminuye. Estas desviaciones observadas pueden ser atribuidas al caso donde la reacción pasa a ser controlada por la difusión.

5.3.2. Energía de Activación

La determinación de la energía de activación se realiza con base a la ecuación de Arrhenius (ecuación A.3) asumiendo un único valor durante todo el transcurso de la reacción. Por lo tanto una regresión lineal entre $\ln k$ y $1/(273+T)$ es usada, donde la pendiente de la recta (Ea/R) y la ordenada en el origen (factor pre-exponencial) son obtenidos (ecuación 5.8) como es mostrado en la Figura 5.9.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{273+T} \right) \quad (5.8)$$

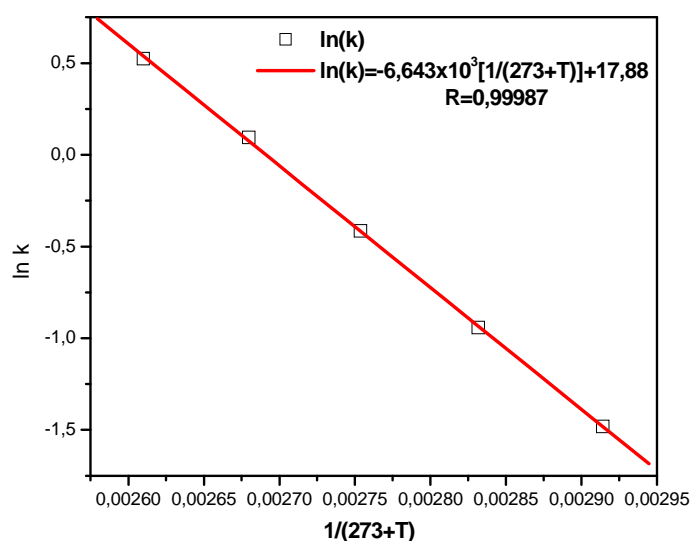


Figura 5.9. Energía de activación para el mecanismo autocatalítico.

El valor de la energía de activación y del factor pre-exponencial son mostrados en la Tabla 5.4:

Tabla 5.4. Energía de activación y factor pre-exponencial para cinética de cura.

$E_a \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	55,24
$A \left(\frac{1}{min} \right)$	$5,82 \times 10^7$

Estos valores están en buen acuerdo con los reportados en la bibliografía para sistemas epóxi similares (*Riccardi et al., 1984; González et al., 2000*).

5.3.3. Predicción de la fracción de conversión y la tasa de reacción

La fracción de conversión fue calculada usando un Runge-Kuta de cuarto orden, en el cual una integración numérica del modelo (ecuación A.4) con las constantes de tasa, dadas en las tablas 5.3 y 5.4.

En las figuras 5.10 y 5.11, se comparan la fracción de conversión predicha por el modelo cinético y la velocidad de reacción con los datos obtenidos experimentalmente como una función del tiempo. Es observado que una buena concordancia es obtenida durante los estados iniciales de la reacción de cura, después de la cual significativas desviaciones son observadas debido al fenómeno de difusión para bajas temperaturas de cura.

5.3.4. Incorporación del fenómeno de difusión al modelo cinético

Como podemos observar, la reacción no está controlada totalmente por la cinética química, puesto que no se ajusta perfectamente a los datos experimentales en todo el rango de conversiones, por ello es necesario tomar en consideración el control por difusión que se introduce mediante el factor de difusión $f(\alpha)$ ya definido en la ecuación A.8.

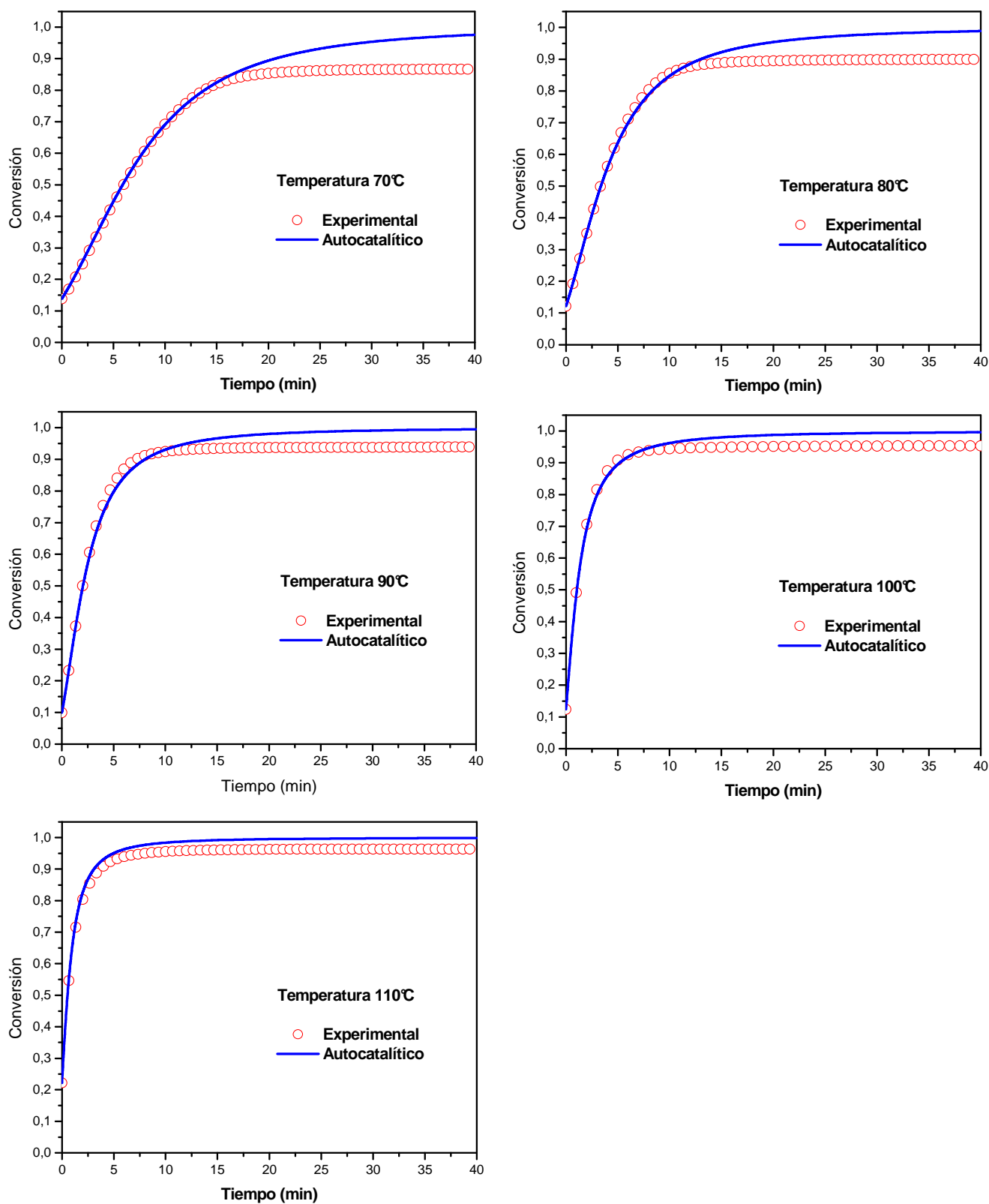


Figura 5.10. Conversión frente al tiempo para los datos experimentales y el modelo cinético propuesto, a distintas temperaturas.

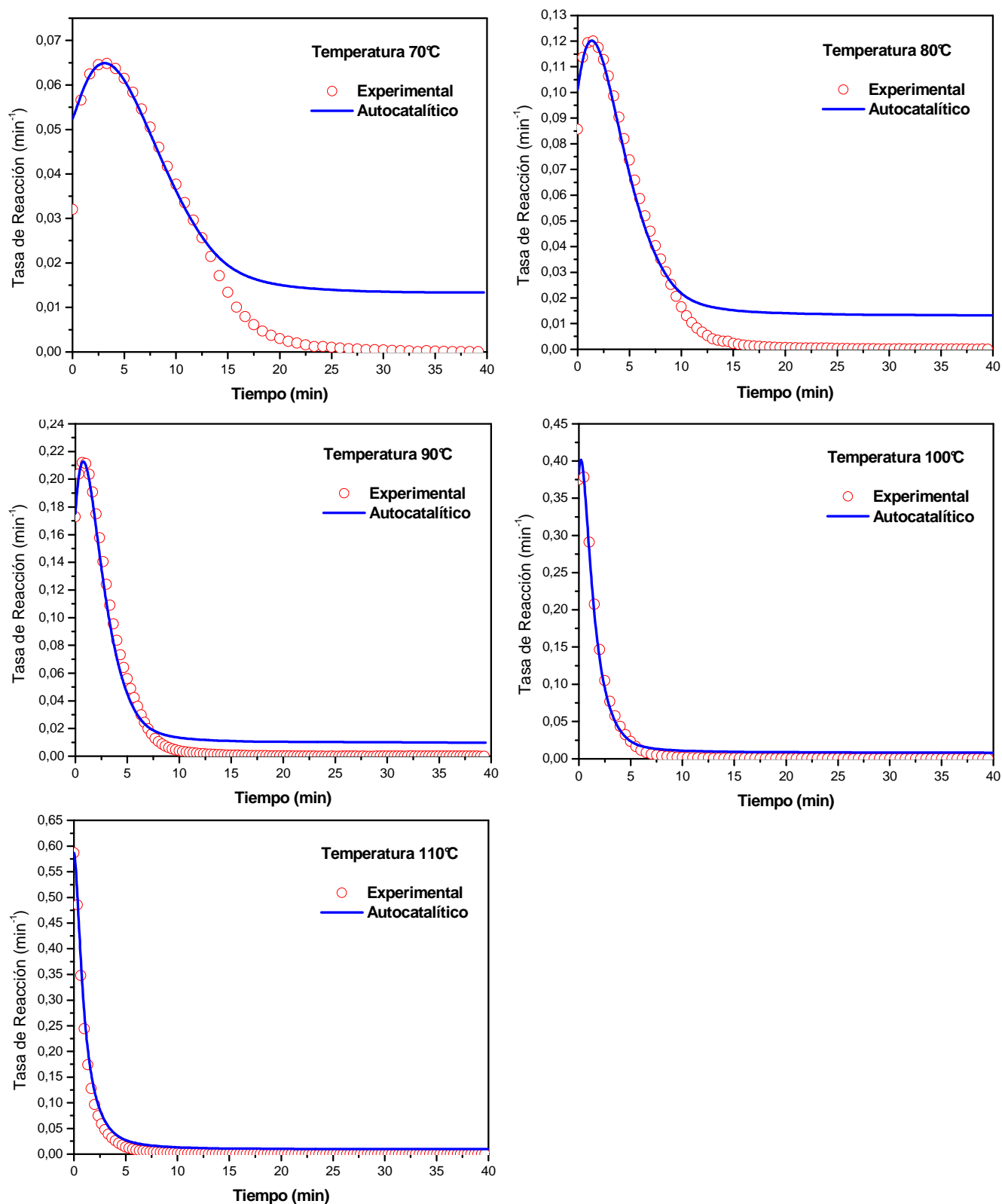


Figura 5.11. Tasa de reacción frente al tiempo para los datos experimentales y los modelos cinéticos propuestos, a distintas temperaturas.

Los parámetros C y la conversión crítica α_c que aparecen en dicha ecuación se determinan aplicando una regresión no lineal de $f(\alpha)$ frente a α . Una vez calculados los parámetros C y α_c , podemos determinar la velocidad de reacción efectiva, aquella que tiene en cuenta a la vez el mecanismo cinético y de difusión. Esta velocidad es igual a la función de velocidad que controla la cinética química multiplicada por la función de difusión (ecuación A.10).

El procedimiento adoptado para la evaluación de los parámetros de difusión fue:

- El valor de la función de difusión es evaluada como el cociente de los valores experimentales de la velocidad de reacción y aquellos predichos por el modelo cinético sin el efecto de difusión (ecuación A.4).
- Conforme el régimen de control por difusión es calculado, $f(\alpha)$ disminuye alcanzando un valor de 0.5, el cual corresponde al instante donde α es igual a α_c . Este instante fue usado para la determinación del valor crítico de conversión, α_c , correspondiente al inicio de los efectos del control por difusión.
- C es determinado por regresión no lineal.

En la Tabla 5.5 se muestran los parámetros α_c y C calculados para cada una de las temperaturas de trabajo. Una buena correlación fue obtenida, dado por el cuadrado del coeficiente de regresión (R^2) para las diferentes temperaturas trabajadas.

Tabla 5.5. Parámetros de difusión a distintas temperaturas de cura.

Temperatura ($^{\circ}C$)	α_c	C	R^2
70	0,83	76,40	0,99
80	0,87	112,82	0,99
90	0,92	179,56	0,98
100	0,93	145,65	0,99
110	0,93	89,84	0,95

En la Figura 5.12 se muestran las curvas de tasa de reacción frente al tiempo correspondientes a los datos experimentales obtenidos del DSC y a los modelos cinéticos autocatalítico y autocatalítico con difusión. Se observa la mejor concordancia con los datos experimentales, lo que nos indica la existencia de un control por difusión, en todas las temperaturas de cura ensayadas.

En la Figura 5.13 se muestran las curvas de conversión frente al tiempo observándose un comportamiento análogo al de la tasa de reacción, ya que también, en este caso los datos experimentales se ajustan mejor al mecanismo autocatalítico con difusión en todo el rango de conversión.

5.4. Análisis Cinético Dinámico

Este método dinámico, también conocido como método isoconversional se caracteriza por estimar la energía de activación, E_a , como una función de la fracción de conversión, α , independientemente de la ecuación cinética a partir de datos obtenidos del DSC mediante la realización de experimentos dinámicos a diferentes tasas de calentamiento.

Las muestras con 100 partes de resina epóxi DGEBA y 14 partes de agente de cura DETA, fueron curadas en condiciones dinámicas para diferentes tasas de calentamiento: 2.5, 5, 10, 15, 20 °C/min. Las variaciones de Flujo de calor normalizado con la masa de las muestras (W/g) y la temperatura para diferentes tasas de calentamiento, son mostradas en la figura 5.14.

A diferencia del método isotérmico donde establece que la E_a activación es constante, los experimentos de análisis térmico han evidenciado diferentes energías de activación durante el transcurso total de la reacción para sistemas epóxi similares (Vyazovkin, 1997). Por lo tanto la persistencia de los valores determinados experimentalmente de la energía de activación muestran, más que una anomalía, la energía de activación de hecho varía con la conversión.

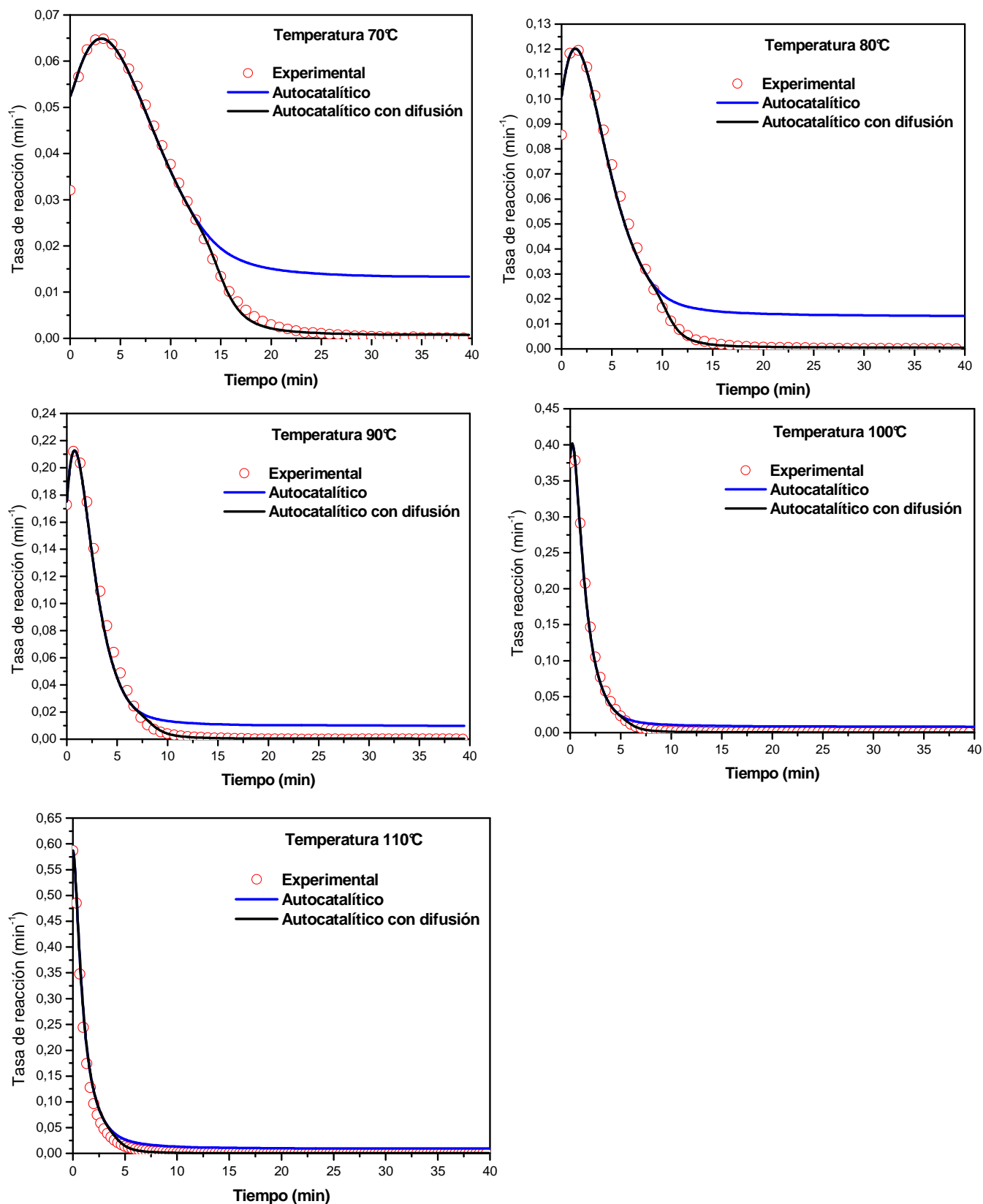


Figura 5.12. Tasa de reacción frente al tiempo para los datos experimentales y los modelos cinéticos propuestos, a distintas temperaturas.

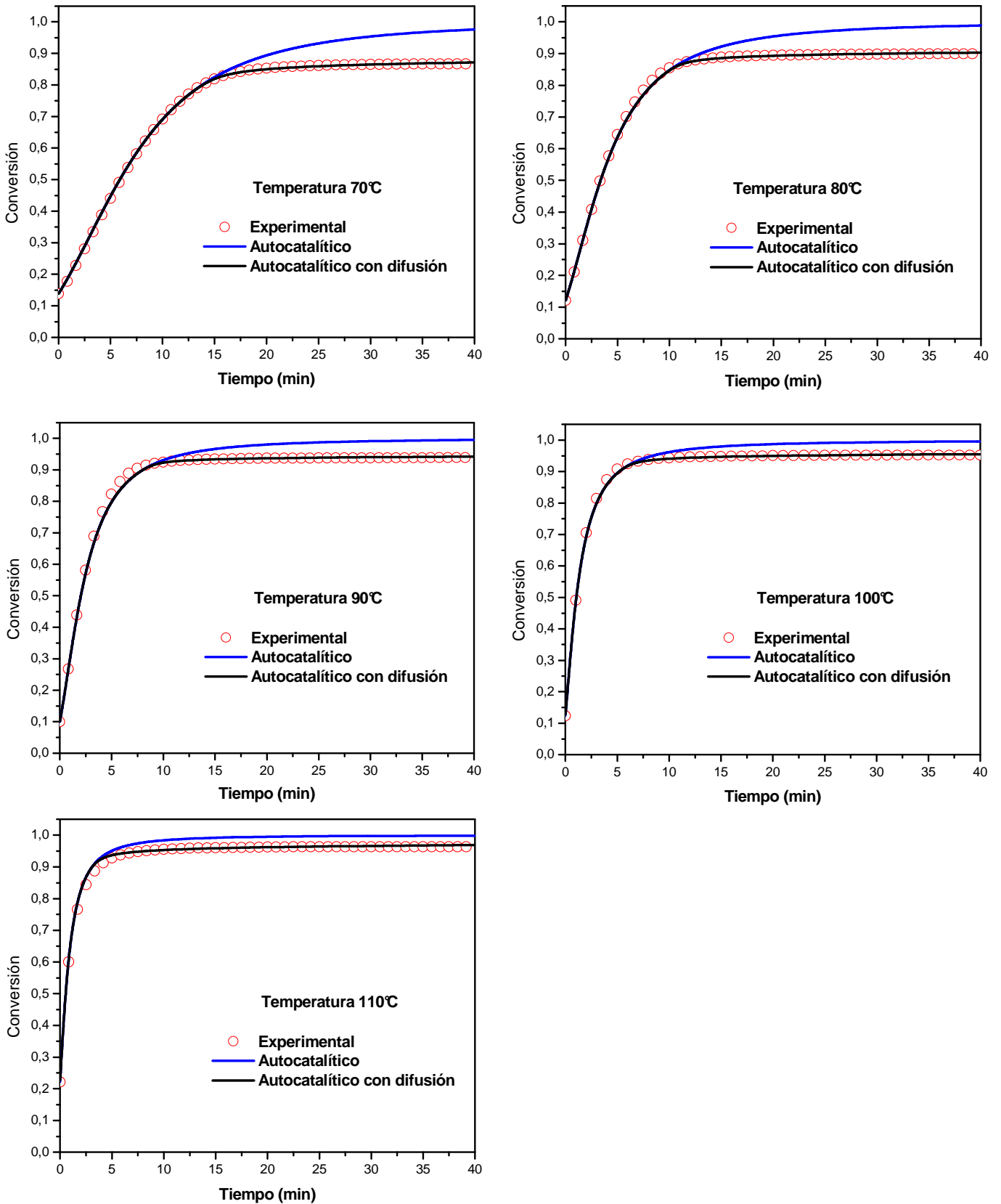


Figura 5.13. Conversión frente al tiempo para los datos experimentales y los modelos cinéticos propuestos, a distintas temperaturas.

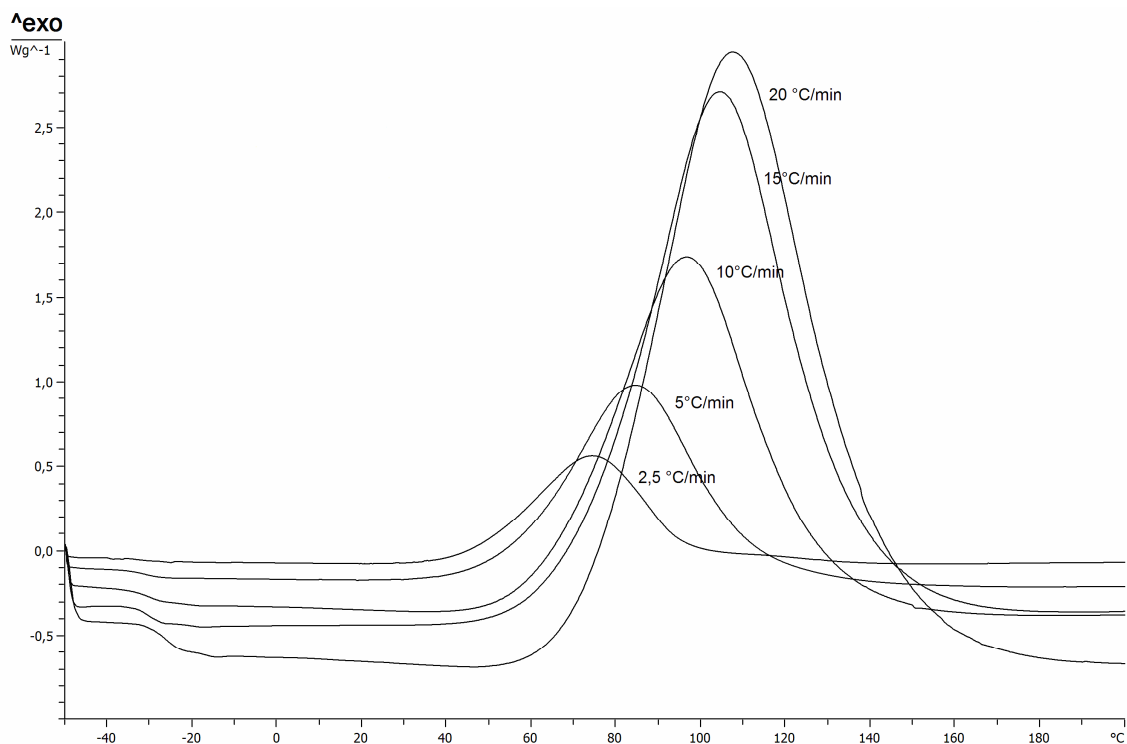


Figura 5.14. Perfil dinámico del sistema epóxi DGEBA/DETA para diferentes tasas de calentamiento.

5.4.1. Energía de Activación

La ecuación A.12, puede ser utilizada para calcular la energía de activación asociada, E_a , mediante los datos obtenidos de las curvas dinámicas a diferentes tasas de calentamiento. La figura 5.15, representa el cálculo de la energía de activación.

La figura 5.15 muestra que, cuando la reacción procede la energía de activación disminuye y para las etapas finales de conversión (80 a 90%) comienza a aumentar. Este comportamiento ya fue observado en trabajos anteriores (*Bartolo, 2001*). La disminución de la energía de activación es debido al efecto autocatalítico, que aumenta la tasa de reacción, generando un aumento en la movilidad de las especies reactivas. El aumento en la energía de activación observado para altas conversiones (90 a 100%) es debido al aumento en la densidad de ligaciones cruzadas en la estructura química,

provocando una limitación de la movilidad de las cadenas (fenómeno de difusión), además, de la escasez de especies reactivas (Salla et al., 1994).

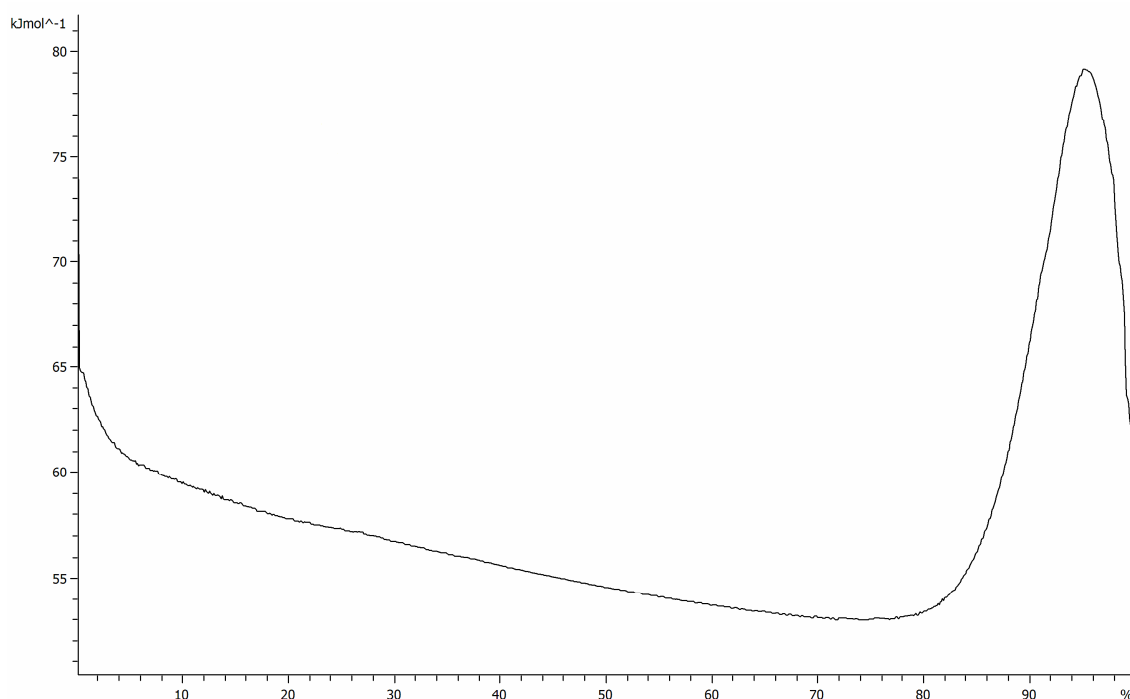


Figura 5.15. Variación de la energía de activación con el porcentaje de conversión.

Mediante la solución de las ecuaciones A.16 y A.17, descritas en el apéndice A, para diferentes conversiones, es posible determinar la dependencia de α con t a una temperatura dada y/o la dependencia de α con T a una tasa de calentamiento deseada. Cabe destacar que estas ecuaciones no incorporan el modelo cinético y el factor preexponencial, siendo innecesarios en la extrapolación de resultados experimentales para otro conjunto de condiciones. En la figura 5.16, se muestra el porcentaje de conversión contra el tiempo para diferentes temperaturas isotérmicas a partir de la función de energía de activación obtenida anteriormente.

El análisis de la dependencia de la energía de activación con la conversión es muy importante ya que ayuda no solo a revelar la complejidad del proceso, sino también, permite una comprensión del mecanismo de reacción. Además, a sido notado que solo la dependencia de la energía de

activación sobre la conversión es suficiente para predecir con fiabilidad la cinética del proceso en un amplio rango de temperaturas (Vyazovkinn, 1997).

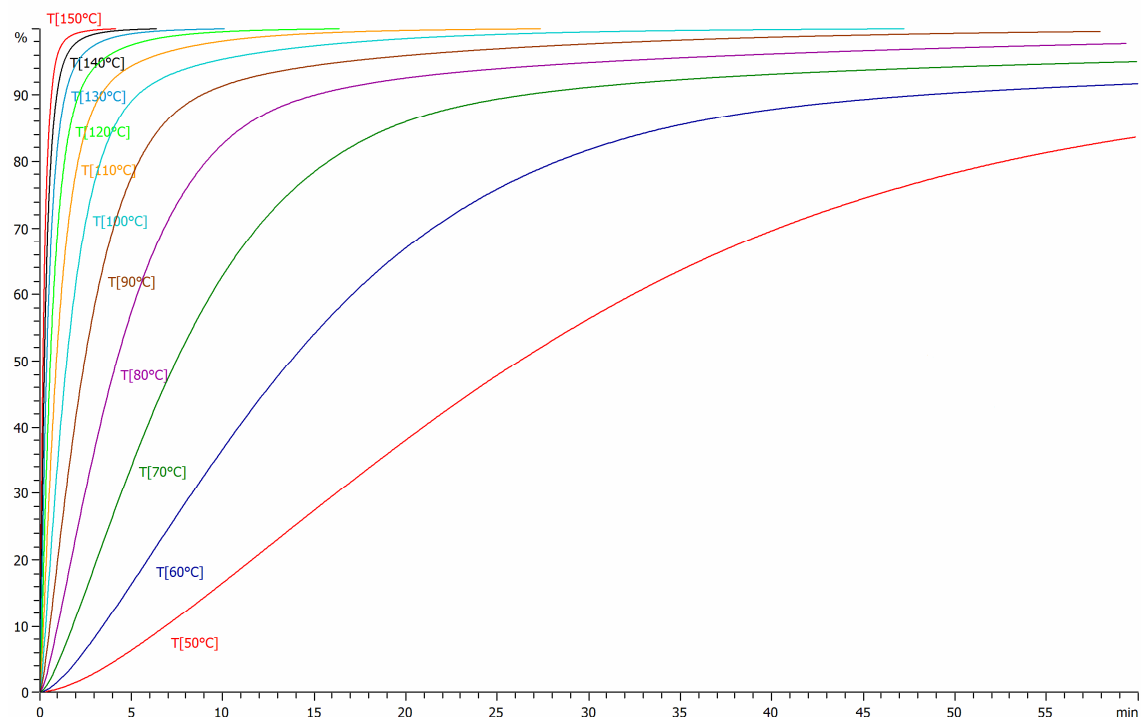


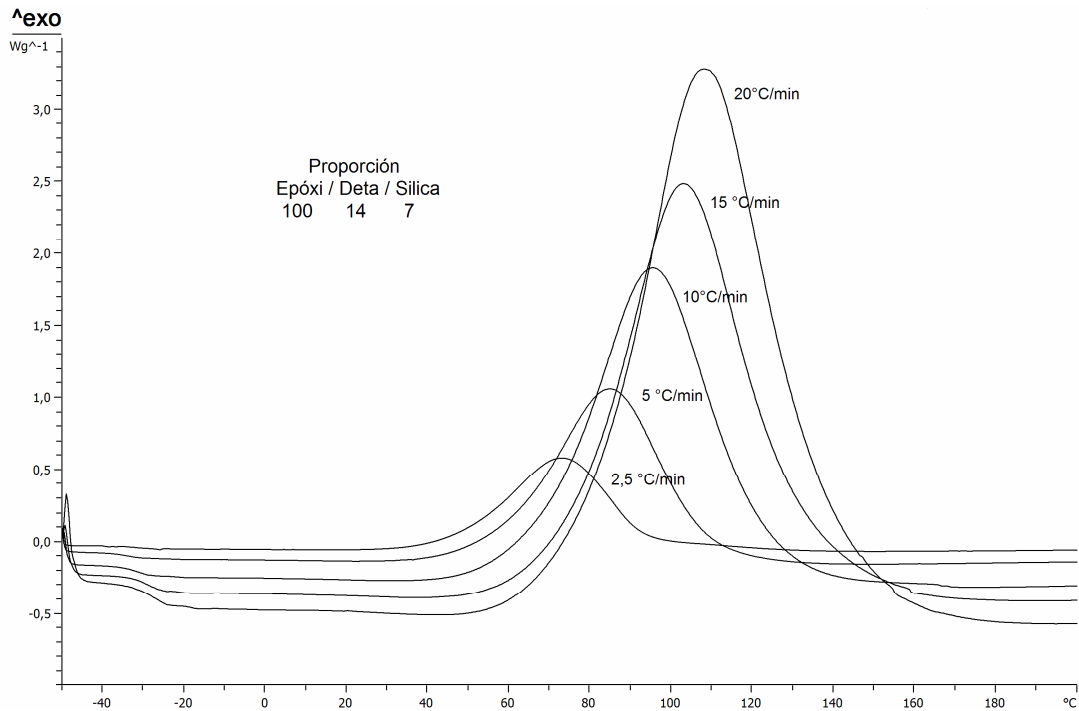
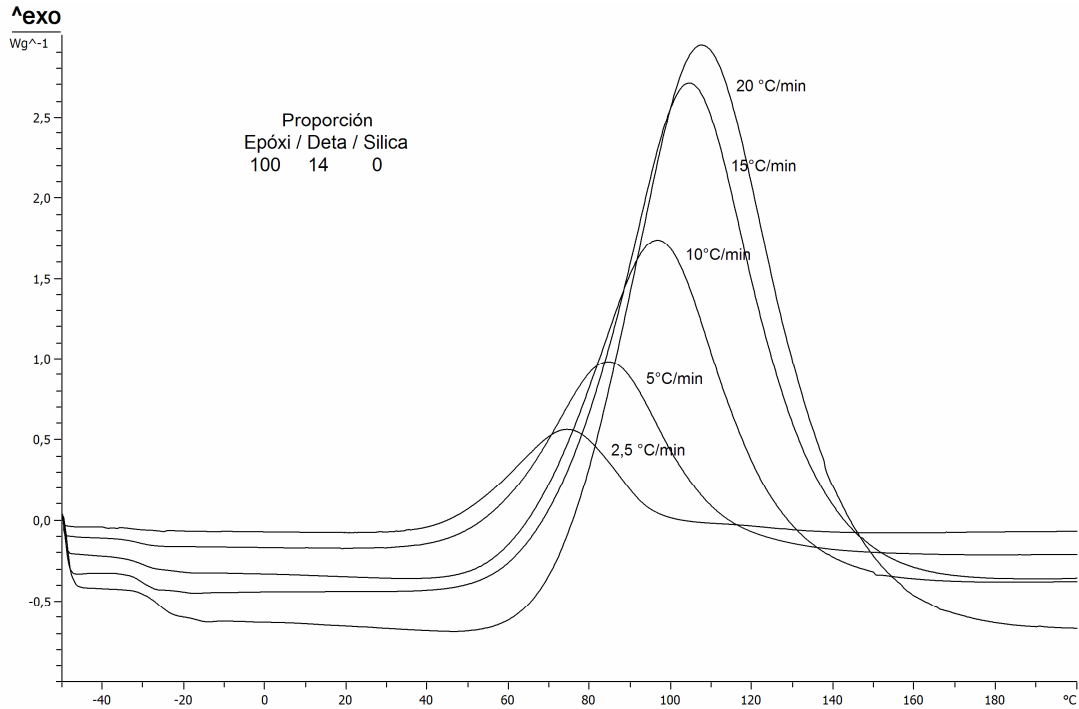
Figura 5.16. Conversión frente al tiempo a distintas temperaturas isotérmicas.

5.5. Efecto de la Adición de Nanopartículas de Sílica en la Cinética de Cura

Para la determinación del efecto de las nanopartículas de sílica sobre la cinética de cura de la resina epóxi, se ha escogido el método dinámico descrito anteriormente para el análisis cinético, ya que este método proporciona una idea de la complejidad de la reacción así como del mecanismo de reacción. Por otra parte, la dependencia de la energía de activación con la conversión es suficiente para predecir con fiabilidad la cinética del proceso en un amplio rango de temperaturas.

Las muestras con 100 partes de resina epóxi DER*338 (Dow Chemical), 14 partes de agente de cura Dietilenotriamina DEH*20 (Dow Chemical) y variación de 0, 7 y 14 partes de nanopartículas de sílica, fueron curadas en condiciones dinámicas para diferentes tasas de calentamiento: 2,5; 5; 10; 15; 20 °C/min.

Las variaciones del flujo de calor normalizado con la masa de las muestras (W/g) y la temperatura para diferentes tasas de calentamiento, son mostradas en la figura 5.17, para las proporciones de epóxi, dietilenotriamina y nanopartículas de sílica: 100:14:0, 100:14:7 y 100:14:14.



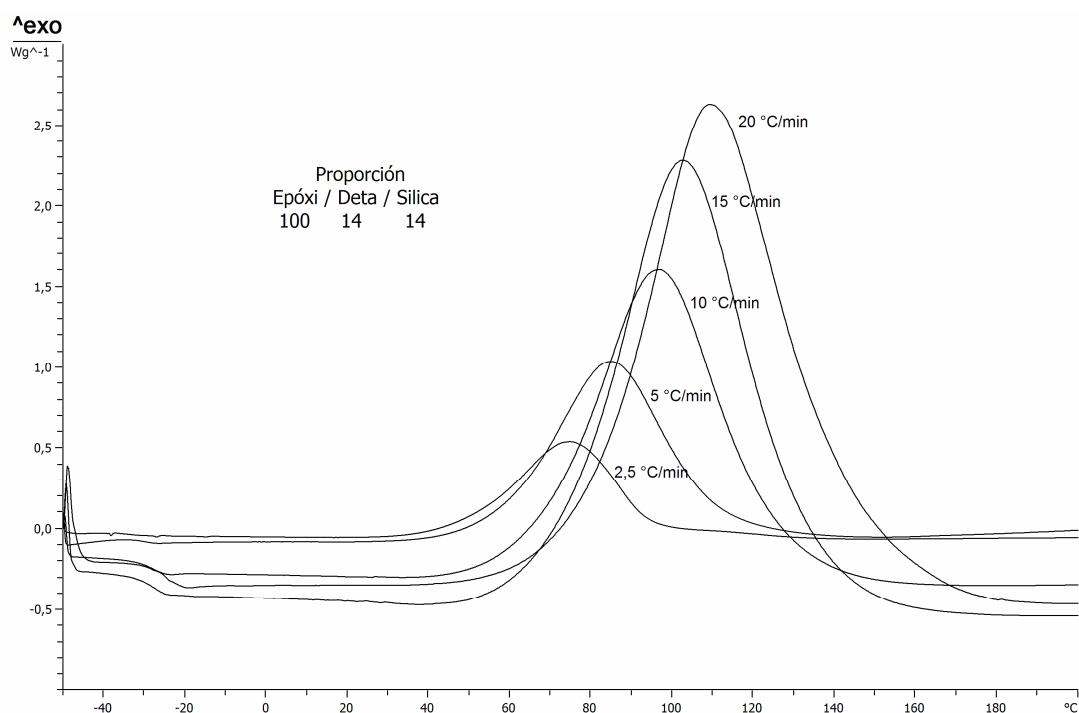
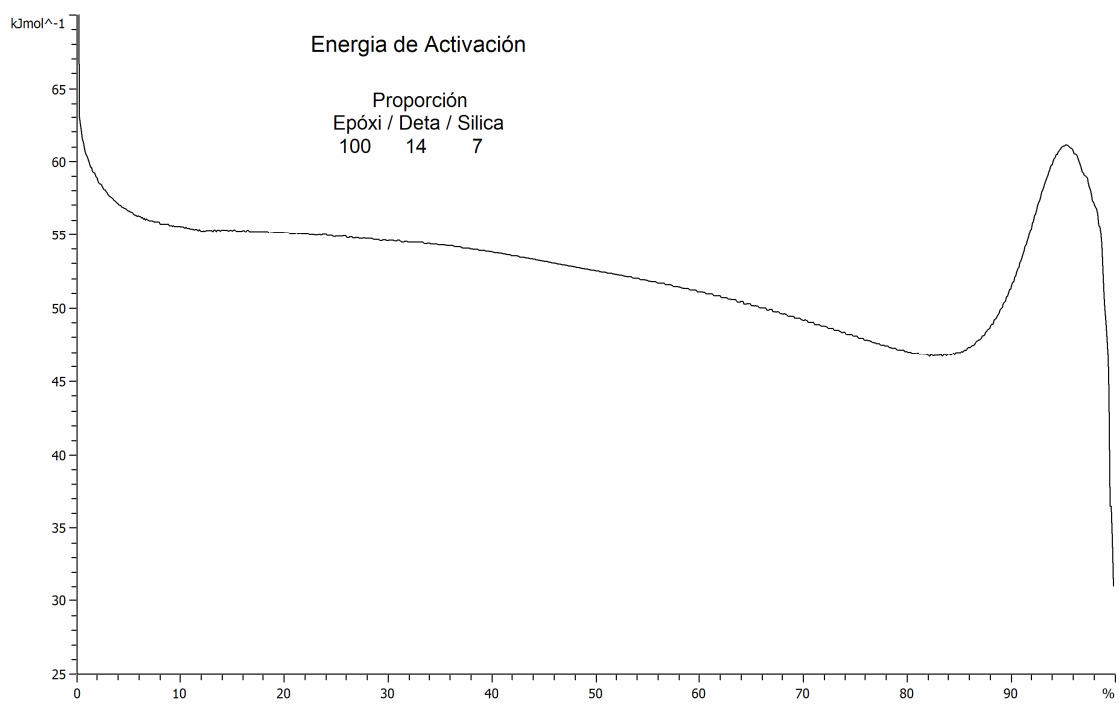
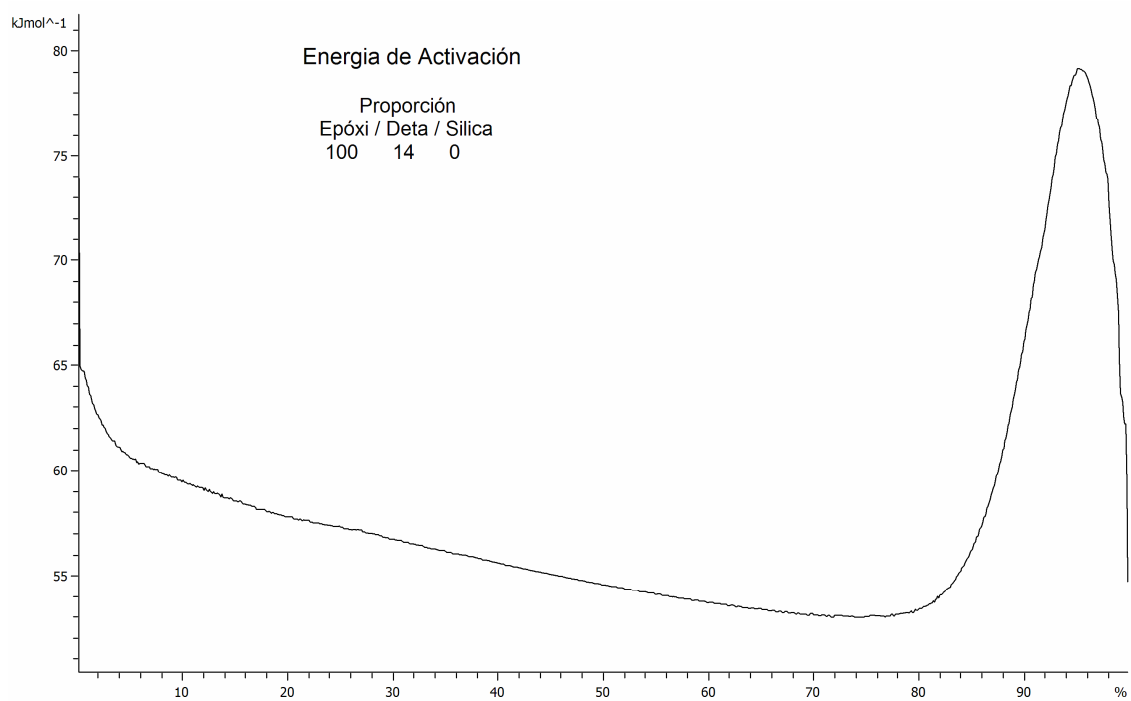


Figura 5.17. Perfil dinámico a diferentes tasas de calentamiento, para distintas proporciones de nanopartículas de sílica.

5.5.1. Energía de Activación

A partir de las curvas mostradas en la figura 5.17 referentes al sistema DGEBA/DETA/Sílica la energía de activación fue calculada como función de la conversión (método dinámico). La Figura 5.18 representa el calculo de la energía de activación para diferentes proporciones de la mezcla DGEBA/DETA/Sílica para composiciones en partes de 100:14:0, 100:14:7 y 100:14:14.

En la figura 5.18, se observa que a medida que se aumenta la proporción de nanopartículas de sílica en la composición, la energía de activación calculada por el método dinámico tiene un decrecimiento para altas fracciones de conversión (80 a 90%). Este hecho indica que las nanopartículas de sílica escogida e incorporada en la mezcla actúan como catalizadores de la reacción de cura del sistema DGEBA/DETA, tal y como reportan otros autores para sistemas epóxi similares (*Ghaemy et al., 2007; Liu et al., 2003*).



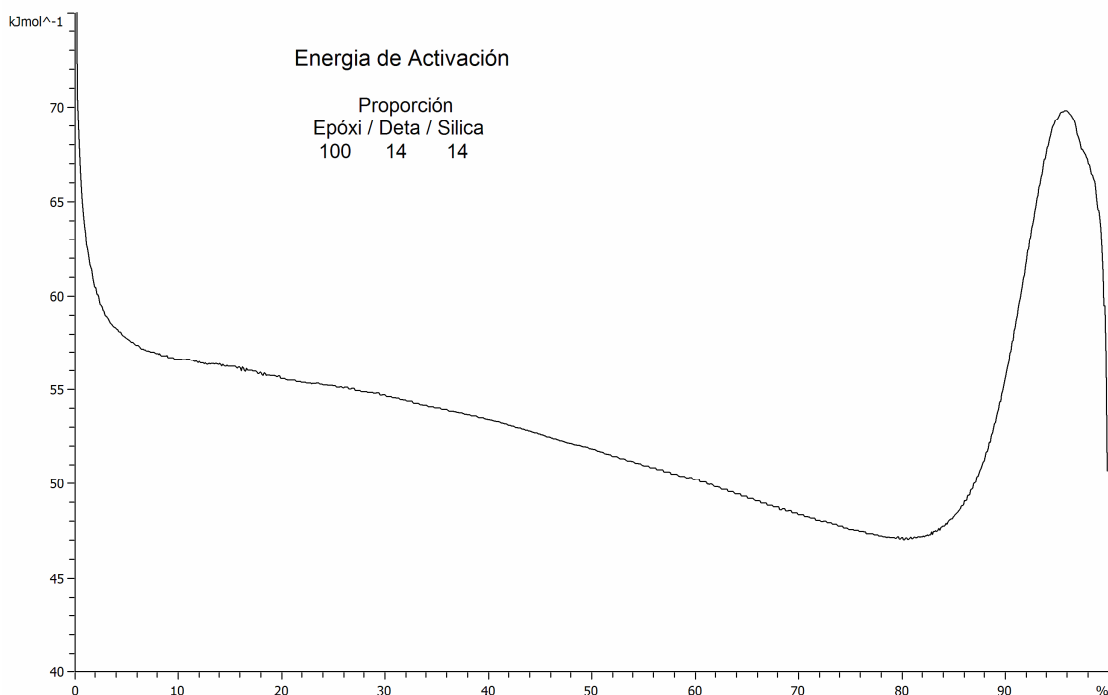
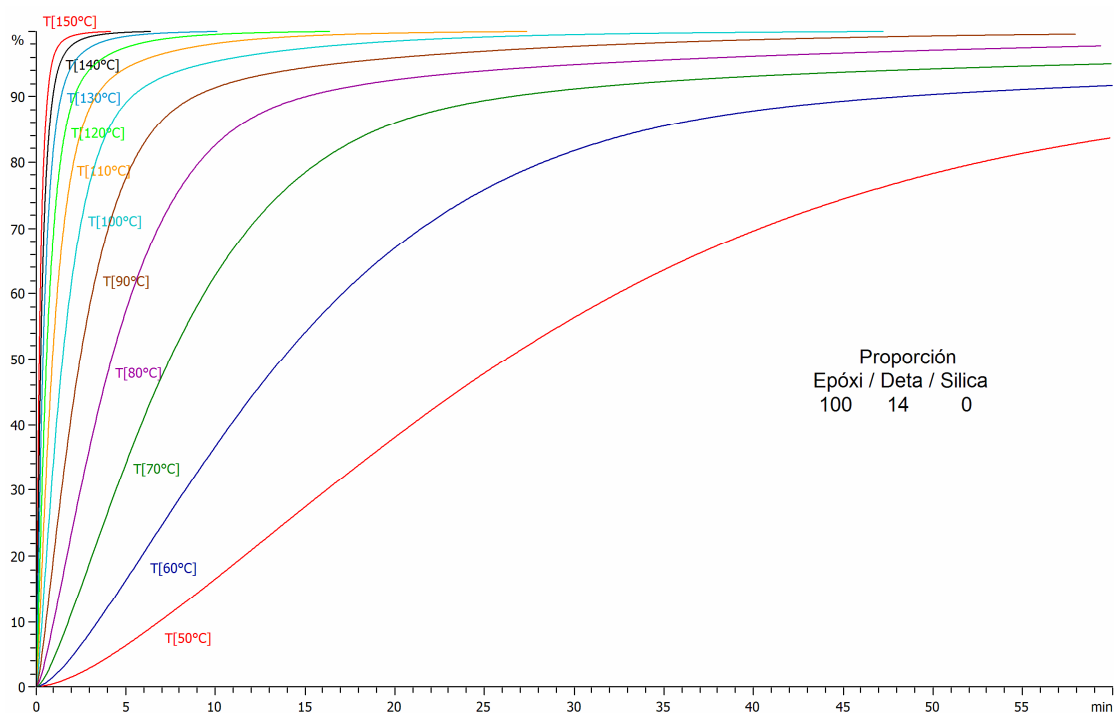


Figura 5.18. Energía de activación, distintas proporciones de nanopartículas.

Los datos de energía de activación permiten la previsión de la conversión como una función del tiempo, a distintas temperaturas tal y como son mostradas en la figura 5.19, con temperaturas entre 50°C hasta 150°C, para las distintas proporciones de sílica estudiada.



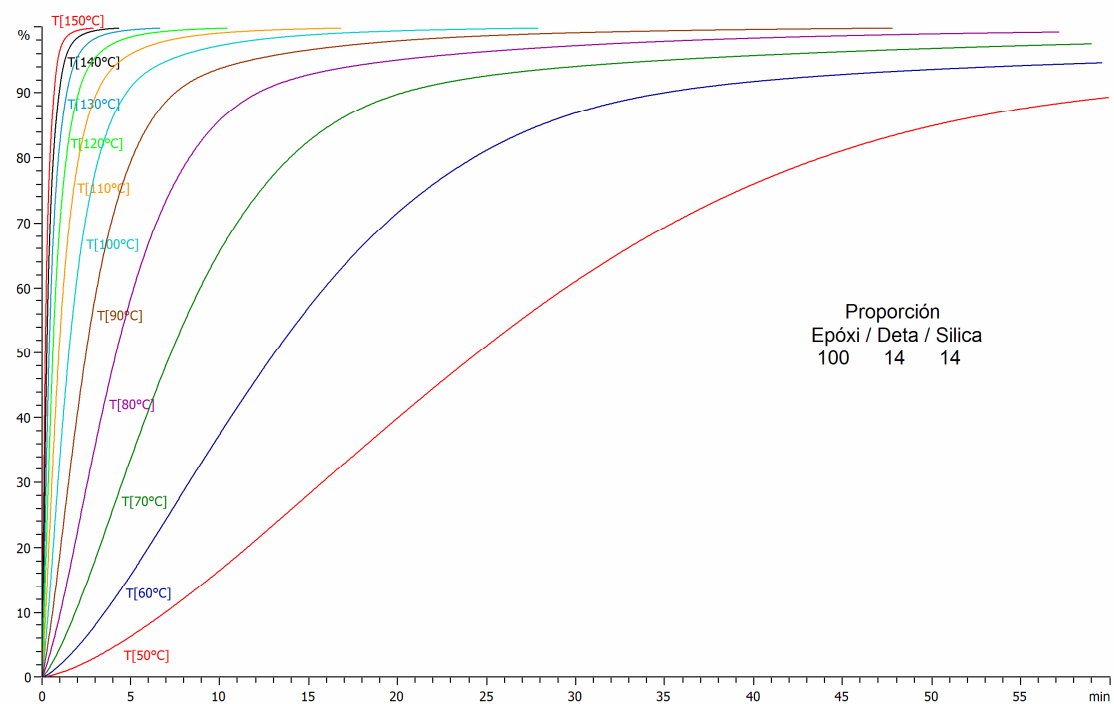
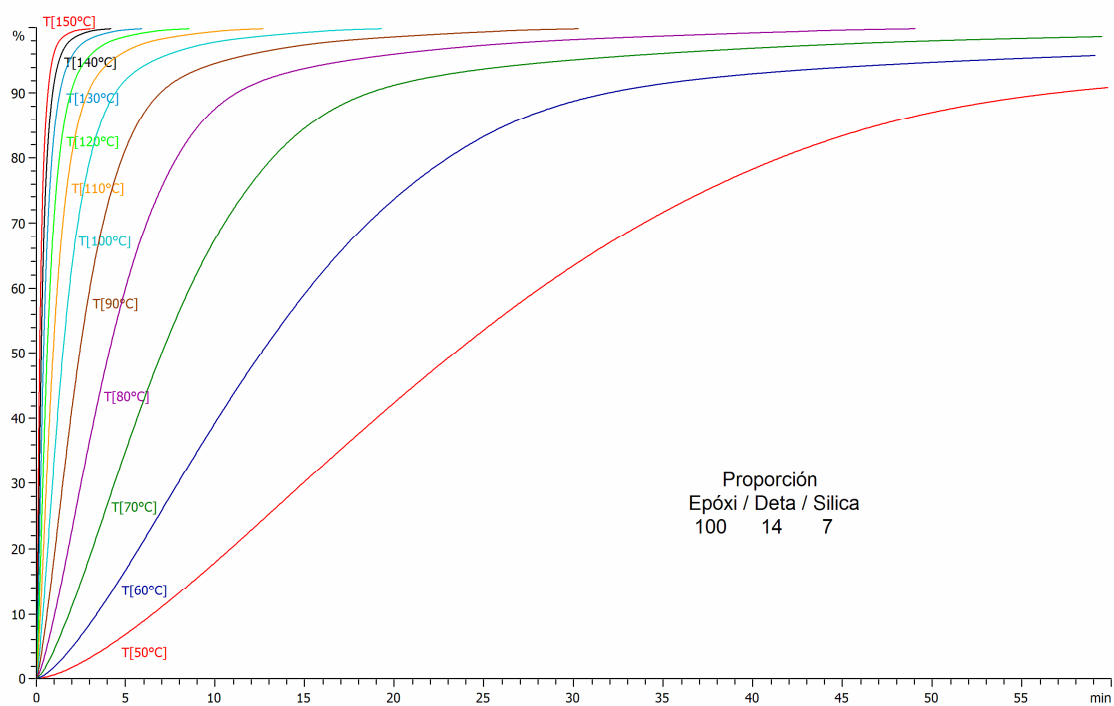


Figura 5.19. Fracción de conversión versus el tiempo para distintas proporciones de nanopartículas de sílica.

CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y ESTUDIOS POSTERIORES

6.1. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, es posible extraer las siguientes conclusiones:

Mejores condiciones de cura son alcanzadas cuando se utilizan cantidades mayores de agente de cura, que la obtenida a partir del cálculo estequiométrico, ya que esto permite que mayor parte de anillos epóxi sean consumidos en la reacción evitando así que otras reacciones puedan ocurrir.

Los termogramas correspondiente a la cura isotérmica, muestran que a más altas temperaturas los tiempos de curado son más bajos y las tasas de reacción más altas, además, de la existencia de un calor residual después de la cura isotérmica lo cual indica que la reacción de cura no es completa. Esto es debido a que el material vitrifica y el movimiento de las especies reactivas existentes en el medio reactivo es restringido.

El análisis cinético Isotérmico muestra que α crece muy rápidamente en los primeros minutos del curado hasta alcanzar el máximo de conversión y a partir de este valor la reacción se detiene debido a las limitaciones de difusión ya que aumenta el peso molecular, las cadenas empiezan a ramificarse y entrecruzarse y, por tanto, la movilidad se hace prácticamente nula.

A partir del análisis cinético propuesto en el método dinámico, se encontró que la dependencia de la energía de activación sobre la conversión, permite la identificación del esquema cinético para la reacción de cura del sistema DGEBA/DETA. Además, esta dependencia puede ser usada para una buena predicción de la fracción de conversión fuera del rango de temperaturas experimentales.

La clara dependencia de la energía de activación con la conversión obtenida del análisis dinámico, a diferencia del método isotérmico donde la energía de activación permanece constante durante todo el intervalo de conversión, evidencia el complejo mecanismo de reacción para la cura de

resinas epóxi permitiendo una mayor exactitud en la determinación del grado de conversión a distintas temperaturas.

La posibilidad de obtener información sobre el mecanismo de reacción del proceso y predecir su cinética sin el conocimiento del modelo cinético y el factor preexponencial, produce un interesante concepto alternativo en el análisis cinético de las reacciones de cura de resinas epóxi.

Con la adición de diferentes cantidades de nanopartículas de sílica al sistema DGEBA/DETA fue encontrado que estas actúan como catalizadores, ya que producen una disminución de la energía de activación para la reacción así como un aumento en la tasa de reacción de cura.

6.2. Propuestas para trabajos futuros

A partir del presente trabajo, se presentan varias sugerencias para futuros desarrollos. La continuidad de los estudios realizados hasta ahora es fundamental para la comprensión de la cinética de reacción de cura del sistema epóxi DGEBA/DETA/Sílica para la obtención de nuevos materiales con propiedades que no pueden ser obtenidas con el empleo de materiales convencionales.

Desarrollar el diagrama de transformación-tiempo-temperatura (diagrama TTT) de cura para el sistema DGEBA/DETA/Sílica, para la caracterización del producto final, así como para el diseño de un programa de cura eficaz.

Determinación de las propiedades mecánicas y térmicas de la resina epóxi estudiada, como: resistencia a la tracción, resistencia al impacto, resistencia a la propagación de fracturas, resistencia química, estabilidad térmica, reducción en la permeabilidad de líquidos y gases, conductividad eléctrica, entre otras características.

Estudio con nanopartículas de sílica de diferentes tipos, por ejemplo, partículas hidrofóbicas e hidrofílicas, para análisis del efecto de estas partículas en las reacciones de cura y en las propiedades finales de la resina curada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bartolo, P. J., Optical Approaches to Macroscopic and Microscopic Engineering, Thesis (PhD), University of Reading, UK., 2001.

Bilyeu, B., Brostow, W. and Menard, K., Compuestos Epóxicos Termoestables y sus Aplicaciones III. Ecuaciones Cinéticas, Journal of Materials Education, 23(2001), 203-219.

Chern, C. S. and Poehlein, G. W., A kinetic Model for Curing Reactions of Epoxides with Amines, Polymer Engineering and Science, 27(1987), 788-795.

Chung, T., Cure mechanism of a modified nitrile epoxy adhesive, Journal of Applied Polymer Science, 29(1984), 4403-4406.

Cole, K. C., A New Approach to Modeling the Cure Kinetics of Epoxy Amine Thermosetting Resins. 1. Mathematical Development, Macromolecules, 24(1991), 3093-3097.

Cole, K. C., Hechler J. J. and Noël, D., A New Approach to Modeling the Cure Kinetics of Epoxy Amine Thermosetting Resins. 2. Application to a Typical System Based on Bis[4-(diglycidylamino)phenyl]methane and Bis(4-aminophenyl) Sulfone, Macromolecules, 24(1991), 3093-3110.

Denq, B. L., Hu, Y. S., Chen, L. W., Chiu, W. Y., Wu, T. R., The Curing Reaction and Physical Properties of DGEBA/DETA Epoxy Resin Blended with Propyl Ester Phosphazene, Journal of Applied Polymer Science, 74(1999), 229-237.

Ghaemy, M., Amini, S. and Barghamadi, M., Nonisothermal Cure Kinetics of Diglycidylether of Bisphenol-A / Amine System Reinforced with Nanosilica Particles, Journal of Applied Polymer Science, 104(2007), 3855-3863.

González, F and Galego, N., Estudio de la Reacción de Curado del Sistema Éter Diglicídico del Bisfenol-A (DGEBA) y la Dietilentriamina (DETA) por Calorimetría Diferencial de Barrido, *Polímeros: Ciencia e Tecnología*, 10(2000), 218-223.

Gillham, J. K., Formation and Properties of Thermosetting and High Tg Polymeric Materials, *Polymer Engineering and Science*, 26(1986), 1429-1433.

Guibe, C., Francillette J., Time-temperature-transformation (TTT) cure diagrams: Relationships between Tg, cure temperature, and time for DGEBA/DETA systems, *Journal of Applied Polymer Science*, 62(1996), 1941-1951.

Horie, K., Hiura, H., Sawada, M., Mita, I., Kambe, H., Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 8(1970), 1357-1372.

Kamal, M. R., Thermoset Characterization for Moldability Analysis, *Polymer Engineering and Science*, 14(1974), 231-239.

Khanna, U. and Chanda, M., Kinetics of Anhydride Curing of Isophthalic Diglycidyl Ester Using Differential Scanning Calorimetry, *Journal of Applied Polymer Science*, 49(1993), 319-329.

Lem, K. W., Han, C. D., Thermokinetics of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins, *Polymer Engineering and Science*, 24(1984), 175-184.

Liu, Y. L., Hsu, C. Y., Wei, W. L. and Jeng, R. J., Preparation and Thermal Properties of Epoxy-Silica Nanocomposites from Nanoscale Colloidal Silica, *Polymer*, 44(2003), 5159-5167.

Riccardi, C. C., Adabbo, H. E. and Williams, R. J. J., Curing Reaction of Epoxy Resins with Diamines, *Journal of Applied Polymer Science*, 29(1984), 2481-2492.

Ryan, M. E. and Dutta, A., Kinetics of Epoxy Cure: A Rapid Technique for Kinetic Parameter Estimation, *Polymer*, 20(1979), 203-206.

Salla, J. M. and Ramis, X., Comparative Study of the Cure Kinetics of an Unsaturated Polyester Resin Using Different Procedures, *Polymer Engineering and Science*, 36(1996), 835-851.

Salla, J. M. and Ramis, X., A Kinetic Study of the Effect of Three Catalytic Systems on the Curing of an Unsaturated Polyester Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 51(1994), 453-462.

Shechter, L., Wynstra, J. and Kurkijy R., Glycidyl Ether Reactions with Amines, *Industrial and Engineering Chemistry*, 48(1956), 94-97.

Simon, S. L. and Gillham, J. K., Thermosetting Cure Diagrams: Calculation and Application, *Journal of Applied Polymer Science*, 53(1994), 709-727.

Sourour, S. and Kamal M., Differential Scanning Calorimetric of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics, *Thermochimica Acta*, 14(1976), 41-59.

Vyazovkin, S., A Unified Approach to Kinetic Processing of Nonisothermal Data, *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(1996), 95-101.

Vyazovkin, S., Advanced Isoconversional Method, *Journal of Thermal Analysis*, 49(1997), 1493-1499.

Wasserman, S. and Johari, G. P., Relaxations in thermosets, XXV Calorimetric studies of the curing kinetics of pure and rubber-containing epoxy-based thermosets, *Journal of Applied Polymer Science*, 48(1993), 905-919.

Wisandrakkit, G. and Gillham, J. K., The Glass Transition Temperature (T_g) as an Index of Chemical Conversion for a High-T_g Amine/Epoxy System: Chemical and Diffusion-Controlled Reaction Kinetics, *Journal of Applied Polymer Science*, 41(1990), 2885-2929.

Yousefi, A., Lafleur, P. and Gauvin, R., Kinetic Studies of Thermoset Cure Reaction: A Review, *Polymer Composites*, 18(1997), 157-168.

APÉNDICE A. CINÉTICA DE CURA

A.1. Modelos Cinéticos

Varios estudios han sido realizados sobre la cinética de las reacciones de cura (Cole *et al.*, 1991; Sourour *et al.*, 1976; Shechter *et al.*, 1956) y una variedad de modelos cinéticos han sido usados para relacionar la tasa de reacción química con el tiempo, temperatura y alcance de la cura (Salla *et al.*, 1996; Yousefi *et al.*, 1997; Bilyeu *et al.*, 2001). En general, los modelos cinéticos caen dentro de dos principales categorías: modelos fenomenológicos y modelos mecanísticos.

Los modelos fenomenológicos son generalmente expresados en una relativamente simple ecuación de tasa y es desarrollada ignorando los detalles de como las especies reactivas toman parte en la reacción. Por otro lado, los modelos mecanísticos son obtenidos de balances de las especies reactivas involucradas en la reacción. Pese a la mejor predicción e interpretación ofrecida por los modelos mecanísticos, estos no son siempre viables para derivar tales modelos debido a la complejidad de las reacciones de cura. Además, ellos generalmente requieren más parámetros cinéticos que los modelos fenomenológicos. Así en la mayoría de los casos, los modelos fenomenológicos son preferidos en el estudio de los procesos de cura y en el presente estudio serán utilizados para describir el progreso de la reacción de cura.

A.2. Análisis Cinéticos

A.2.1. Método Isotérmico

Como cualquier reacción química, la reacción de curado puede ser descrita por una ecuación que relaciona el grado de reacción y el consumo de los reactivos o la formación de productos.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (A.1)$$

En el caso del curado de resinas termoestables aunque varias reacciones simultáneas ocurren durante el proceso de cura, algunos modelos simples se han desarrollado asumiendo que solo una reacción puede representar el proceso de cura entero. El modelo es expresado por una ecuación de tasa de orden *n*th:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (A.2)$$

donde *n* representa el exponente de la reacción, *t* el tiempo, α la conversión y *k* es la constante de tasa obedeciendo a la dependencia de temperatura de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (A.3)$$

donde *T* es la temperatura, *R* es la constante universal de los gases, *A* es un factor pre-exponencial y *Ea* representa la energía de activación para la reacción.

Sin embargo, una ecuación de orden *n*th no puede describir el progreso de la reacción entera porque varias reacciones simultáneas ocurren durante el progreso de la reacción. Para una reacción isotérmica, la ecuación A.2 predice el máximo de la tasa de reacción al tiempo $t = 0$, lo cual no es el caso para los procesos de cura autocatalíticos donde el producto de la reacción sirve como un catalizador adicional en la reacción, un ejemplo es la catalización del sistema epóxi-amino por grupos hidroxilos generados (Wasserman *et al.*, 1993). Por otro lado, diferentes eventos (separación de fases, gelificación, vitrificación, etc.) tienen lugar en el curso de la reacción lo cual hace la cinética de cura más complicada.

El modelo cinético de las reacciones autocatalíticas requiere un periodo adicional para justificar este efecto agregado y la siguiente ecuación ha sido aplicada:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (A.4)$$

donde α^m representa el efecto catalítico de los productos de la reacción exhibiendo su tasa máxima a un mayor tiempo durante la reacción, típicamente entre 20 y 40% de la reacción. Por lo tanto, la tasa de reacción logra su máximo valor en alguna conversión intermedia, α_p , la cual es dada por:

$$\alpha_p = \frac{m}{(m+n)} \quad (\text{A.5})$$

A1.2.3. Control por difusión

Considerando el paso controlado por la difusión del proceso de cura, algunos intentos han sido realizados para asignar una forma más general de la constante de tasa de la reacción de cura. De acuerdo con Chern y Poehlein (1987), la difusión se torna dominante cuando el grado de cura alcanza un valor crítico α_c . Dicha conversión limitante α_c , es la conversión crítica para la cual la viscosidad del fluido reactante es tan alta que la difusión de los grupos funcionales reactivos se vería seriamente restringida. A partir de esta conversión, se formaría la red tridimensional entrecruzada, el peso molecular del polímero formado tendería a infinito y la viscosidad aumentaría drásticamente. Consecuentemente, la constante de tasa k_d , fue definido como:

$$k_d = k_c e^{-C(\alpha-\alpha_c)} \quad (\text{A.6})$$

donde k_c es la constante de tasa para la reacción química y C es una constante.

Ya que el onset del paso controlado por la difusión se aproxima gradualmente, hay una región donde ambos, la cinética y el factor de difusión son controlantes (*Khanna y Chanda, 1993*). Como consecuencia, la tasa constante global efectiva k_e , puede ser definida como:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_c} \quad (\text{A.7})$$

donde k_d y k_c son las constantes de tasa anteriormente mencionadas.

Khanna y Chanda (1993) definieron el factor de difusión $f(\alpha)$, con la combinación de las ecuaciones A.6 y A.7, obteniéndose:

$$f(\alpha) = \frac{k_e}{k_c} = \frac{1}{1 + e^{C(\alpha - \alpha_c)}} \quad (\text{A.8})$$

para valores de α bastante menores que el valor crítico α_c , el factor $f(\alpha)$ es aproximadamente 1 y el efecto de difusión es despreciable. Mientras α se acerca más a la conversión crítica, $f(\alpha)$ comienza a decrecer alcanzando el valor de 0.5 cuando α es igual a α_c . Posteriormente, para valores de α superiores a α_c , el factor de difusión tiende a cero, la velocidad de reacción disminuye drásticamente y la reacción de curado se detiene. De esta manera la velocidad de reacción efectiva a cualquier conversión es igual a la constante de reacción química multiplicada por $f(\alpha)$:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_e = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_c f(\alpha) \quad (\text{A.9})$$

y sustituyendo la ecuación 4, en la ecuación anterior tenemos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{1 + e^{C(\alpha - \alpha_c)}} \cdot k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (\text{A.10})$$

A1.2.3. Método Dinámico

Aunque la cinética de transformaciones térmicas es usualmente descrita por la ecuación A.1, para condiciones no isotérmicas cuando la temperatura varía con el tiempo, con una tasa constante de calentamiento $\beta = dT/dt$, es representada como sigue:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta} \right) e^{-\frac{Ea}{RT}} f(\alpha) \quad (\text{A.11})$$

donde A es el factor preexponencial, Ea es la energía de activación y R es la constante de los gases. La ecuación de tasa (ecuación A.11) en forma integral puede ser expresada como:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta} \right) \int_0^T e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad (\text{A.12})$$

Vyazovkin (1996) encontró que los métodos isoconversionales ofrece una mayor exactitud en la determinación de la cinética del curado, donde es necesario realizar una serie de medidas bajo diferentes tasas de calentamiento. Así, dicha aproximación permite la evaluación de la energía de activación sin la necesidad de conocer el modelo cinético de reacción. Escribiendo la ecuación A.11 en forma logarítmica para diferentes tasas de calentamiento β_i y considerando este a una conversión constante, se tiene:

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [A_\alpha f(\alpha)] - \frac{Ea_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{A.13})$$

donde el subscrito α se refiere a el valor relacionado para una conversión dada e i para una tasa de calentamiento dada.

El método isoconversional identifica la dependencia de Ea_α con α para una reacción pero no origina el factor preexponencial y el modelo de reacción. Asumiendo que A , Ea y el modelo cinético en relación a una conversión dada, los parámetros cinéticos son los mismos cuando cambia la temperatura, pueden igualarse las expresiones A.14 y A.15 en relación a una conversión dada (Vyazovkin, 1996):

$$g(\alpha) = t_\alpha A_\alpha e^{-\frac{Ea}{RT_0}} \quad (\text{A.14})$$

$$g(\alpha) = \left(\frac{A_\alpha}{\beta} \right) \int_0^{T_\alpha} e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad (\text{A.15})$$

donde es igualmente verdadero bajo isotérmica ($T_0 = \text{constante}$) y no isotérmica ($\beta = \text{constante}$) condiciones. La solución simultanea de A.14 y A.15 para t_α produce:

$$t_\alpha = \left[\beta e^{-\frac{Ea_\alpha}{RT_0}} \right]^{-1} \int_0^{T_\alpha} e^{-\frac{Ea_\alpha}{RT}} dT \quad (\text{A.16})$$

donde T_α es un valor experimental de la temperatura correspondiente a una conversión dada para una tasa de calentamiento β . La ecuación A.16 permite calcular el tiempo en el cual una conversión dada puede ser alcanzada a una temperatura arbitraria.

De modo semejante, la ecuación A.15 correspondiente a diferentes tasas de calentamiento puede ser igualadas para una misma conversión, conduciendo a:

$$\left(\frac{1}{\beta_1}\right) \int_0^{T_\alpha} e^{-\frac{Ea_\alpha}{RT}} dT - \left(\frac{1}{\beta_0}\right) \int_0^{T_{\alpha,0}} e^{-\frac{Ea_\alpha}{RT}} dT = 0 \quad (A.17)$$

donde β y T_α son valores experimentales. El $T_{\alpha,0}$ encontrado como la solución de la ecuación A.17, es la temperatura a la cual una conversión dada será alcanzada a una arbitraria tasa de calentamiento β_0 .

Solucionado la ecuación A.16 y A.17 para diferentes conversiones, es posible predecir la dependencia de α con t a una temperatura arbitraria y/o la dependencia de α con T a una tasa de calentamiento arbitraria.