



TESIS DOCTORAL

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE POLIACETATO DE VINILO Y NANOPARTÍCULAS DE SILICATO EN EL COMPORTAMIENTO DE UN TERMOESTABLE EPOXÍDICO

Marta Sánchez-Cabezudo Tirado

Licenciada en Ciencias Químicas

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS Y TÉCNICAS FISCOQUÍMICAS

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

2012

**Departamento de Física y Química Aplicadas a la Técnica Aeronáutica
ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA AERONÁUTICA
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID**

**Departamento de Materiales y Producción Aeroespacial
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AERONÁUTICOS
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID**

**INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE POLIACETATO DE
VINILO Y NANOPARTÍCULAS DE SILICATO EN EL
COMPORTAMIENTO DE UN TERMOESTABLE
EPOXÍDICO**

*Marta Sánchez-Cabezudo Tirado
Licenciada en Ciencias Químicas*

Directora

Rosa María Masegosa Fanego

Codirectora

Margarita González Prolongo

Tutora

Inés Fernández de Piérola y Martínez de Olkoz

Dedicado a mis hijos Beatriz, Guillermo y Alicia y a mi marido Manuel por recordarme a diario, con su alegría y su cariño, donde están de verdad las cosas que importan.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a Rosa y a Margarita, directoras de este trabajo, y a Inés que ha tutelado la evolución del mismo.

A Rosa, por haber dirigido esta tesis, pero sobre todo por ser mi compañera y mi amiga, a ti se debe la elaboración de este trabajo, sin tu ánimo, tu interés y tu ayuda nunca hubiera visto la luz esta tesis. Por ello y por muchas cosas más, muchas gracias.

A Margarita, mi otra directora, gracias por tus enseñanzas y por tu ayuda. De ti he admirado, ante todo, el entusiasmo por descubrir, siempre con algún artículo entre manos y una tormenta de ideas geniales para realizar nuevos ensayos o explicar resultados.

A Inés por su alegría, su buena disposición, su comprensión y sus ánimos a lo largo de todo este tiempo.

A Cati, mi compañera y amiga que, por su magnífica calidad humana, ha sido refugio y consuelo de tantos momentos difíciles durante este periodo.

A mis compañeras Lucía, M^a Carmen, Silvia, Amor y Carmen que tanto me han ayudado facilitándome el trabajo y con quienes he compartido muchas horas, tantas que han derivado en una bonita amistad.

A Gilberto del Rosario y a Silvia González por la realización de las micrografías de microscopía electrónica y por su ayuda en la interpretación de las mismas.

A Ángel por su desinteresada ayuda en la elaboración de las fotografías de las muestras y a Javier por su inestimable apoyo en el uso de los soportes informáticos.

A Paco y a Javier por su dedicación y esfuerzo en la edición final de este documento.

A mis compañeros José María, Juanjo, Laura, Bruno, Ángel, Javier, Pedro y a mis queridos directores de Escuela Miguel Mercé y Miguel Barcala, pero muy especialmente a Consuelo y Teresa que siempre han estado a mi lado, ofreciéndome ayuda y ánimo.

A todos mis compañeros de la Escuela y a todas aquellas personas que de un modo u otro han estado cercanos en el proceso de elaboración de este trabajo y se han preocupado e interesado por su evolución.

Quisiera agradecer de manera especial a mi buena madre y a mis hermanos. Por fin mamá después de tanto esperar y preguntar ¿cuánto te falta hija para terminar?, ya llegó el día tan ansiado, espero no defraudarte. Tampoco me olvido de ti papá, siempre presente en mi vida a través del recuerdo, y con el deseo de que allá donde estés, si me puedes ver, disfrutes de este momento.

Por último quiero agradecer a Manuel y a mis hijos Beatriz, Guillermo y Alicia su paciencia, su ánimo y su cariño. Gracias Beatriz por tu alegría y tu fortaleza que a todos nos sorprende y que son un ejemplo a seguir especialmente en los momentos más difíciles. Gracias Guillermo por tu compañía, tu dulzura y por esos buenos momentos que me has hecho pasar con tus bromas. Gracias Alicia porque me has aportado la alegría propia de la niñez, que tan reconfortante me ha sido. Y a ti Manuel que siempre has estado tan pendiente de mí, cuidándome, ayudándome y animándome en los momentos más difíciles y siempre. Gracias por todo.

Índice

CAPÍTULO 1

Introducción y Objetivos

1.1 PRESENTACIÓN	- 1 -
1.2 OBJETIVOS	- 4 -
1.3 METODOLOGÍA.....	- 6 -

CAPÍTULO 2

Experimental: Materiales, Procedimientos y Técnicas

2.1 MATERIALES	- 9 -
2.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	- 12 -
2.2.1 Muestras para el estudio del sistema binario <i>DDM/PVAc</i>	- 12 -
2.2.2 Muestras para el estudio cinético del curado y la separación de fases inducida por la reacción	- 12 -
2.2.3 Muestras para el estudio morfológico del sistema.....	- 13 -
2.2.4 Muestras para el estudio térmico dinámico-mecánico	- 13 -
2.2.5 Muestras para el estudio de las propiedades mecánicas	- 17 -
2.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	- 18 -
2.3.1 Calorimetría diferencial de barrido	- 18 -
2.3.2 Técnica de análisis térmico dinámico-mecánico.....	- 22 -
2.3.3 Ensayo de racción.....	- 28 -
2.3.4 Microscopía electrónica de barrido	- 29 -
2.3.5 Difracción de rayos X.....	- 30 -

CAPÍTULO 3

Cinética de Curado para la Obtención del Termoestable

3.1 MECANISMO CINÉTICO DE LA REACCIÓN EPOXI/AMINA.....	- 33 -
3.2 TRANSFORMACIONES DURANTE EL CURADO.....	- 41 -
3.3 CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE CURADO <i>DGEBA/DDM</i>	- 44 -
3.4 CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE CURADO <i>DGEBA/DDM</i> EN PRESENCIA DE <i>PVAc</i>	- 53 -

CAPÍTULO 4

Separación de Fases Inducida por la Reacción de Curado

4.1	MISCIBILIDAD DE MEZCLAS DE POLÍMEROS	- 71 -
4.2	ESTUDIO CALORIMÉTRICO DE LA MEZCLA <i>DDM/PVAc</i>	- 75 -
4.3	SEPARACIÓN DE FASES INDUCIDA POR LA REACCIÓN DE CURADO.....	- 81 -

CAPÍTULO 5

Análisis Morfológico

5.1	DIAGRAMAS CONVERSIÓN-COMPOSICIÓN	- 93 -
5.2	CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN CRÍTICA.....	- 96 -
5.3	MORFOLOGÍA DEL SISTEMA EPOXI/ <i>PVAc</i>	- 98 -
5.3.1	Sistema <i>DGEBA/DDM</i>	- 98 -
5.3.2	Sistema <i>DGEBA/DDM/PVAc</i>	- 100 -

CAPÍTULO 6

Análisis Térmico Dinámico-Mecánico

6.1	PROPIEDADES DINÁMICO-MECÁNICAS DE POLÍMEROS	- 109 -
6.2	ANÁLISIS TÉRMICO DINÁMICO MECÁNICO	- 113 -
6.3	ANÁLISIS TÉRMICO DINÁMICO MECÁNICO DEL SISTEMA EPOXI/ <i>PVAc</i>	- 117 -
6.3.1	Transición vítrea o relajación α	- 118 -
6.3.2	Módulo de pérdida.....	- 122 -
6.3.3	Módulo de almacenamiento	- 124 -
6.3.4	Transición secundaria o relajación β	- 130 -
6.3.5	Energías de activación de las relajaciones α y β	- 131 -

CAPÍTULO 7

Ensayos de Tracción

7.1	COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN DE POLÍMEROS.....	- 139 -
7.2	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	- 141 -

CAPÍTULO 8

Nanocompuestos Epoxi/Silicatos Laminares y Epoxi/PVAc/Silicatos Laminares

8.1 INTRODUCCIÓN	147 -
8.1.1 Estructura y propiedades de los silicatos laminares	149 -
8.1.2 Silicatos laminares orgánicamente modificados.....	151 -
8.1.3 Estructura y caracterización de nanocompuestos polímero/silicato laminar	152 -
8.1.4 Preparación de nanocompuestos polímero/silicato laminar.....	155 -
8.1.5 Nanocompuestos epoxi/silicato laminar.....	156 -
8.1.6 Nanocompuestos epoxi/polímero/silicato laminar	159 -
8.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES	160 -
8.2.1 Reacción de curado de la resina epoxi en presencia del silicato laminar y en presencia del silicato laminar y de PVAc conjuntamente	161 -
8.2.2 Caracterización estructural de los termoestables epoxi/silicato laminar y epoxi/PVAc/silicato laminar	165 -
8.2.3 Análisis morfológico de los termoestables epoxi/silicato laminar y epoxi/PVAc/silicato laminar	170 -
8.2.4 Análisis térmico dinámico-mecánico de los termoestables epoxi/silicato laminar y epoxi/PVAc/silicato laminar	179 -
8.2.4.1 Estudio de la relajación α	181 -
8.2.4.2 Energía de activación de la relajación α	186 -
8.2.4.3 Módulo de pérdida	190 -
8.2.4.4 Módulo de almacenamiento.....	192 -
8.2.5 Ensayos de tracción uniaxial de los termoestables epoxi/silicato laminar y epoxi/PVAc/silicato laminar	196 -
CONCLUSIONES	203 -
BIBLIOGRAFÍA	207 -
ANEXO: Publicaciones y Congresos	219 -

Abreviaturas

C30B	Cloisita 30B
C93A	Cloisita 93A
DDM	4,4' diaminodifenilmetano
DGEBA	Diglicidil eter de bisfenol A
DMTA	Análisis Térmico Dinámico Mecánico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
ESEM	Microscopía Electrónica de Barrido Medioambiental
LCST	Temperatura Crítica Inferior de Disolución
PVAc	Poliacetato de vinilo
TP	Termoplástico
TS	Termoestable
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
UCST	Temperatura Crítica Superior de Disolución

Lista de tablas

TABLA 2.1	Características de la cloisita C30B.	11
TABLA 2.2	Características de la cloisita C93A.	11
TABLA 3.1	Valores de T_{pico} , ΔH_r y α correspondientes al curado isoterma a 150°C del sistema DGEBA/DDM.	48
TABLA 3.2	Valores de T_{pico} , ΔH_r y α correspondientes al curado isoterma a 120°C del sistema DGEBA/DDM.	48
TABLA 3.3	Valores de T_{pico} , ΔH_r y α correspondientes al curado isoterma a 80°C del sistema DGEBA/DDM.	49
TABLA 3.4	Velocidad máxima, conversión en ese instante y tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción de curado del sistema DGEBA/DDM, a diferentes temperaturas de curado.	51
TABLA 3.5	Parámetros cinéticos del curado DGEBA/DDM obtenidos a distintas temperaturas de curado.	52
TABLA 3.6	Resultado del estudio calorimétrico por DSC en régimen dinámico del sistema DGEBA/DDM puro y modificado con distintas cantidades de PVAc. Los errores corresponden a la máxima desviación del valor medio en cada caso.	55
TABLA 3.7	Velocidad máxima, conversión en ese instante y tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción de curado del sistema DGEBA/DDM modificado con diferentes cantidades de PVAc.	64
TABLA 3.8	Parámetros cinéticos del sistema DGEBA/DDM modificado con diferentes cantidades de PVAc, a diferentes temperaturas de curado.	67
TABLA 3.9	Energías de activación y factores de frecuencia correspondientes al proceso catalizado de la reacción de curado DGEBA/DDM en presencia de diferentes cantidades de PVAc.	69
TABLA 4.1	Valores de la temperatura correspondiente al máximo del pico de fusión y de la entalpía de fusión obtenidas del primer barrido por DSC para mezclas DDM/PVAc.	77
TABLA 4.2	Valores de las entalpías y de las temperaturas de cristalización y de fusión obtenidas del tercer barrido por DSC para mezclas DDM/PVAc.	78
TABLA 4.3	Valores de la temperatura de transición vítrea de mezclas DDM/PVAc.	79
TABLA 4.4	Tiempo de vitrificación y máxima T_g alcanzada en el curado isoterma del sistema DGEBA/DDM modificado con distintos contenidos de PVAc.	85
TABLA 4.5	Valores del tiempo de curado, T_g del sistema y α cuando se detecta la última T_g del sistema miscible, y cuando aparecen por vez primera dos T_g s.	87
TABLA 4.6	Valores de, λ obtenidos del ajuste de la ecuación de Pascault y Williams, correspondientes al sistema DGEBA/DDM puro y modificado con diferentes cantidades de PVAc.	90

TABLA 5.1	<i>Tipo de morfología y diámetros medios de la partícula dispersa (D) para muestras epoxi/PVAc fabricadas con acetona.</i>	105
TABLA 6.1	<i>Valores del máximo del pico de $\tan \delta$ a 1Hz obtenidos por DMTA y de T_g a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ obtenidos por DSC para el sistema epoxi/PVAc.</i>	119
TABLA 6.2	<i>Altura (h) y anchura a mitad de altura (e) del pico de $\tan \delta$ (1Hz) correspondientes a la fase rica en PVAc y rica en epoxi. Se incluye también el área, en unidades arbitrarias, bajo la curva completa de $\tan \delta$.</i>	121
TABLA 6.3	<i>Valores de E' a 33°C, 110°C y 210°C del sistema epoxi/PVAc, con diferentes contenidos de PVAc.</i>	125
TABLA 6.4	<i>Valores de la energía de activación aparente de la relajación α de la fase rica en epoxi y rica en PVAc y de la energía de activación aparente de la relajación β de la fase rica en epoxi del sistema epoxi/PVAc. Para cada valor se muestra la desviación estándar obtenida del ajuste.</i>	137
TABLA 7.1	<i>Módulo de Young, resistencia a la tracción, deformación en la fractura y área bajo la curva tensión-deformación, y tenacidad de fractura, K_{Ic}, para los diferentes sistemas epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc, y para los polímeros puros. Se muestran los errores obtenidos como la máxima desviación del valor medio.</i>	143
TABLA 8.1	<i>Valores de T_g°, T_{pico} y de ΔH de reacción (expresada por equivalente epoxi) para la red epoxi pura y reforzada con un 4 %en peso de cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente.</i>	162
TABLA 8.2	<i>Valores de T_g°, T_{pico} y de ΔH de reacción (expresada por equivalente epoxi), para los sistemas epoxi/PVAc sin cloisita y con 4% en peso de cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente.</i>	165
TABLA 8.3	<i>Valores de la distancia basal (d_{001}), en nm, del sistema epoxi/PVAc reforzado con un 4% de cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente. Se indica entre paréntesis la distancia d_{001} de las cloisitas puras.</i>	169
TABLA 8.4	<i>Valores de la temperatura del máximo del pico de $\tan \delta$ de los termoestables epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A con diferentes contenidos de PVAc. La cantidad de cloisita corresponde a un 4% en peso del total del sistema. Se muestra también el valor correspondiente al PVAc puro.</i>	185
TABLA 8.5	<i>Valores de la energía de activación aparente asociada a la relajación α de la red epoxi y del PVAc de los termoestables epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A. El error se corresponde con la desviación estándar obtenida del ajuste.</i>	189
TABLA 8.6	<i>Valores de E' a 33°C, 110°C y 210°C de los sistemas epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A con diferentes contenidos de PVAc. La cantidad de cloisita en los sistemas ternarios corresponde a un 4% en peso sobre el total del sistema.</i>	195
TABLA 8.7	<i>Parámetros mecánicos del sistema epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A con 0, 5 y 10% en peso de PVAc. Se muestran también los datos de los polímeros puros. Los errores que figuran corresponden a la máxima desviación del valor medio.</i>	199

Lista de figuras

Figura 2.1	<i>Estructura química de la resina epoxi diglicidil eter de bisfenol A, DGEBA.</i>	9
Figura 2.2	<i>Fórmula química del 4,4´ diaminodifenilmetano, DDM.</i>	10
Figura 2.3	<i>Estructura química del poliacetato de vinilo, PVAc.</i>	10
Figura 2.4	<i>Molde desmontado, montado y posteriormente utilizado en un ciclo de curado de la resina.</i>	14
Figura 2.5	<i>Esquema del procedimiento de elaboración de muestras nanorreforzadas.</i>	15
Figura 2.6	<i>Probetas preparadas para su medida en el analizador térmico-dinámico-mecánico.</i>	16
Figura 2.7	<i>Molde de aluminio utilizado en la fabricación de probetas para realizar ensayos de tracción, desmontado y montado después de realizar un ciclo de curado. Se muestran también dos probetas mecanizadas y listas para su medida.</i>	17
Figura 2.8	<i>Determinación de la temperatura de transición vítrea por DSC. Se muestran los diferentes criterios frecuentemente utilizados.</i>	19
Figura 2.9	<i>Termograma típico de un polímero semicristalino.</i>	20
Figura 2.10	<i>Determinación de ΔH_i (área de la zona rayada) y de ΔH_T (área completa bajo el pico exotérmico).</i>	21
Figura 2.11	<i>Variación genérica de las propiedades dinámico-mecánicas con la temperatura para un polímero amorfo.</i>	23
Figura 2.12	<i>Curvas genéricas de $\tan \delta$ (a) y E' (b) con la temperatura que reflejan los diferentes comportamientos de una mezcla de polímeros, adaptado de la referencia [Robeson 2007].</i>	24
Figura 2.13	<i>Geometrías de flexión con sujeción en un punto (izquierda) y en dos puntos (derecha).</i>	25
Figura 2.14	<i>Esquema del montaje y probeta montada en el módulo de ensayo en geometría de flexión con sujeción en dos puntos.</i>	26
Figura 2.15	<i>Disposición de una probeta en el módulo de ensayo preparada para el ensayo de tracción, antes y después del ensayo.</i>	29
Figura 3.1	<i>Distribución de carga en el anillo oxirano.</i>	33
Figura 3.2	<i>Mecanismo de la reacción epoxi-amina.</i>	34
Figura 3.3	<i>Complejo ternario epoxi-amina-hidroxilo.</i>	35
Figura 3.4	<i>Reacción de eterificación de la resina epoxi.</i>	35
Figura 3.5	<i>Transformaciones físicas y evolución de la T_g durante la reticulación a una temperatura de curado próxima a T_g^o.</i>	42
Figura 3.6	<i>Representación esquemática del curado de un termoestable: (a) monómeros, (b) crecimiento lineal y ramificado que produce cadenas cada vez más largas, (c) punto gel, reticulación incompleta y (d) termoestable totalmente curado. Adaptado de [Turi 1981].</i>	42

Figura 3.7	<i>Diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) esquemático del proceso de curado de un termoestable.</i>	43
Figura 3.8	<i>Termogramas DSC correspondientes al curado del sistema DGEBA/DDM en estufa a 150°C, durante diferentes tiempos.</i>	45
Figura 3.9	<i>Termogramas DSC correspondientes al curado del sistema DGEBA/DDM en estufa a 120°C, durante diferentes tiempos.</i>	46
Figura 3.10	<i>Termogramas DSC correspondientes al curado del sistema DGEBA/DDM en estufa a 80°C, durante diferentes tiempos.</i>	47
Figura 3.11	<i>Datos experimentales y curvas de ajuste de la conversión (α) con el tiempo para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM a diferentes temperaturas de curado.</i>	50
Figura 3.12	<i>Evolución de la velocidad de reacción con el tiempo de curado para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM a diferentes temperaturas de curado.</i>	50
Figura 3.13	<i>Curvas velocidad-conversión obtenidas de los datos experimentales (puntos) y ajustadas mediante la ecuación de Kamal (líneas) para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM a diferentes temperaturas de curado.</i>	52
Figura 3.14	<i>Datos experimentales de $\ln k_2$ en función de la inversa de la temperatura de curado y ajuste Arrhenius para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM.</i>	53
Figura 3.15	<i>Curvas DSC del sistema DGEBA/DDM/PVAc con diferentes contenidos de PVAc.</i>	54
Figura 3.16	<i>Termogramas DSC correspondientes al curado, durante diferentes tiempos, del sistema DGEBA/DDM/PVAc (5% en peso) en estufa a 150 y 120°C.</i>	57
Figura 3.17	<i>Termogramas DSC correspondientes al curado, durante diferentes tiempos, del sistema DGEBA/DDM/PVAc (10% en peso) en estufa a 150 y 120°C.</i>	58
Figura 3.18	<i>Termogramas DSC correspondientes al curado, durante diferentes tiempos del sistema DGEBA/DDM/PVAc (15% en peso) en estufa a 150 y 120°C.</i>	59
Figura 3.19	<i>Termogramas DSC correspondientes al curado isoterma a 80°C, durante diferentes tiempos, del sistema DGEBA/DDM modificado con (a) 5% (b) 10% y (c) 15% en peso de PVAc. En la gráfica (d) se muestran los termogramas del curado isoterma a 150°C del sistema DGEBA/DDM/PVAc (20% en peso).</i>	60
Figura 3.20	<i>Datos experimentales y curvas de ajuste de la conversión con el tiempo correspondientes al curado isoterma a 150°C de mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc.</i>	61
Figura 3.21	<i>Datos experimentales y curvas de ajuste de la conversión con el tiempo correspondientes al curado isoterma a 120°C de mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc.</i>	61
Figura 3.22	<i>Datos experimentales y curvas de ajuste de la conversión con el tiempo correspondientes al curado isoterma a 80°C de mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc.</i>	62
Figura 3.23	<i>Evolución de la velocidad de reacción con el tiempo para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc, curadas a 150°C.</i>	62
Figura 3.24	<i>Evolución de la velocidad de reacción con el tiempo, de mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc, curadas a 120°C.</i>	63

Figura 3.25	<i>Evolución de la velocidad de reacción con el tiempo para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc, curadas a 80°C.</i>	63
Figura 3.26	<i>Curvas velocidad-conversión obtenidas de los datos experimentales (puntos) y ajustadas mediante la ecuación de Kamal (líneas) para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM con diferentes contenidos de PVAc, curadas a 150°C.</i>	65
Figura 3.27	<i>Curvas velocidad-conversión obtenidas de los datos experimentales (puntos) y ajustadas mediante la ecuación de Kamal (líneas) para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM con diferentes contenidos de PVAc, curadas a 120°C.</i>	66
Figura 3.28	<i>Curvas velocidad-conversión obtenidas de los datos experimentales (puntos) y ajustadas mediante la ecuación de Kamal (líneas) para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM con diferentes contenidos de PVAc, curadas a 80°C.</i>	66
Figura 3.29	<i>Datos experimentales de $\ln k_2$ en función de la inversa de la temperatura de curado y ajuste Arrhenius para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc.</i>	68
Figura 4.1	<i>Diagramas de fases temperatura-composición de mezclas binarias que presentan temperatura crítica superior de disolución (a) y temperatura crítica inferior de disolución (b).</i>	73
Figura 4.2	<i>Diagramas de fases temperatura-composición que muestran la evolución de la miscibilidad con la conversión de mezclas precursor termoestable-termoplástico que presentan temperatura crítica superior de disolución (a) y temperatura crítica inferior de disolución (b).</i>	74
Figura 4.3	<i>Termogramas, obtenidos por DSC, correspondientes al primer barrido del sistema binario DDM/PVAc.</i>	76
Figura 4.4	<i>Variación de la temperatura de fusión del DDM con la composición de mezclas DDM/PVAc, obtenida del primer barrido por DSC.</i>	77
Figura 4.5	<i>Termogramas correspondientes al tercer barrido por DSC del sistema DDM/PVAc.</i>	78
Figura 4.6	<i>Variación de la T_g con la composición de PVAc y curvas de ajuste correspondientes al sistema binario DDM/PVAc.</i>	79
Figura 4.7	<i>Variación de la T_g del sistema DGEBA/DDM con el tiempo de curado isoterma en estufa a 150, 120 y 80°C.</i>	82
Figura 4.8	<i>Variación de la T_g del sistema DGEBA/DDM, modificado con distintas cantidades de PVAc, con el tiempo de curado isoterma en estufa a 150°C.</i> ...	83
Figura 4.9	<i>Variación de la T_g del sistema DGEBA/DDM, modificado con distintas cantidades de PVAc, con el tiempo de curado isoterma en estufa a 120°C y 80°C.</i>	84
Figura 4.10	<i>Representación conjunta de la variación de la T_g del sistema DGEBA/DDM, modificado con distintas cantidades de PVAc, con el tiempo de curado isoterma en estufa a 150°C.</i>	85
Figura 4.11	<i>Variación de la T_g con la conversión del sistema DGEBA/DDM curado en estufa a 150, 120 y 80°C.</i>	89

Figura 4.12	Variación de la T_g con la conversión del sistema DGEBA/DDM/PVAc con diferentes contenidos de PVAc curado a 150°C (a) y 120°C (b).	89
Figura 4.13	Variación de la T_g con la conversión del sistema DGEBA/DDM modificado con un 5% (a) y un 10% en peso de PVAc (b), curado a 120°C. Las líneas indican el ajuste de los datos a la ecuación 4.9.	90
Figura 5.1	Diagrama conversión-composición a temperatura constante. Se muestran las curvas espinodal y binodal, que separan las regiones estable, metaestable e inestable. Las trayectorias representan distintas concentraciones iniciales de modificador que conducen a diferentes morfologías. Adaptado de la referencia [Pascault 2000].	94
Figura 5.2	Evolución de una estructura interconectada con el avance de la reacción de polimerización, adaptado de la referencia [Inoue 1995].	95
Figura 5.3	Micrografías ESEM, a diferentes aumentos, de la red epoxi fabricada sin disolvente.	99
Figura 5.4	Micrografías ESEM de la red epoxi fabricada utilizando acetona como disolvente, a diferentes aumentos.	99
Figura 5.5	Micrografías ESEM del termoestable epoxi modificado con un 5% en peso de PVAc, obtenido sin disolvente (a) y utilizando acetona como disolvente (b). ...	100
Figura 5.6	Micrografías ESEM del termoestable epoxi modificado con un 7% en peso de PVAc, obtenido utilizando acetona como disolvente, a diferentes aumentos.	100
Figura 5.7	Micrografías SEM y ESEM del termoestable epoxi modificado con un 10% en peso de PVAc, obtenido sin disolvente (a) y utilizando acetona como disolvente (b), a diferentes aumentos.	101
Figura 5.8	Micrografías SEM y ESEM del termoestable epoxi modificado con un 15% en peso de PVAc, obtenido sin disolvente (a) y utilizando acetona como disolvente (b), a diferentes aumentos.	102
Figura 5.9	Micrografías ESEM del termoestable epoxi modificado con un 20% en peso de PVAc, obtenido sin disolvente (a) y utilizando acetona como disolvente (b).	103
Figura 5.10	Micrografías ESEM del termoestable epoxi modificado con un 25% (a) y un 30% (b) en peso de PVAc, obtenido utilizando acetona como disolvente.	104
Figura 5.11	Tamaño medio de las partículas de la fase dispersa para mezclas epoxi/PVAc fabricadas con acetona. El área sombreada representa la región crítica donde pueden obtenerse una variedad de morfologías.	105
Figura 5.12	Micrografías ESEM del termoestable epoxi puro (a) y modificado con un 5 (b), un 10 (c) y un 15% en peso (d) de PVAc, obtenido sin disolvente.	106
Figura 5.13	Detalles de la superficie de fractura del termoestable epoxi modificado con un 15% en peso de PVAc, obtenido sin disolvente.	107
Figura 5.14	Detalle de la morfología nodular correspondiente al termoestable epoxi modificado con un 7% en peso de PVAc, obtenido utilizando acetona como disolvente. Se aprecia la rotura en el interior de las partículas enriquecidas en PVAc (flechas continuas) y la deformación experimentada por algunas de ellas (flechas discontinuas).	108
Figura 6.1	Comportamiento típico del módulo con la temperatura para un polímero amorfo, a tiempo de observación fijo. Se puede apreciar la presencia de cuatro zonas bien diferenciadas.	112

Figura 6.2	<i>Representación del desfase existente entre la tensión y la deformación, adaptado de [Mc Crum 1997].</i>	114
Figura 6.3	<i>Termogramas DSC de muestras epoxi/PVAc curadas siguiendo el protocolo para la obtención de probetas para DMTA.</i>	117
Figura 6.4	<i>Curvas $\tan \delta$ - temperatura a 1 Hz del sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc.</i>	118
Figura 6.5	<i>Curva $\tan \delta$ - temperatura del PVAc a 1Hz.</i>	119
Figura 6.6	<i>Curvas E'' - temperatura (con E'' en escala logarítmica) a 1Hz del sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc. Para mayor claridad las curvas se han desplazado verticalmente.</i>	123
Figura 6.7	<i>Altura del máximo del pico de E'' en función del contenido de PVAc, de la fase rica en epoxi (●) y rica en PVAc (*).</i>	123
Figura 6.8	<i>Variación de E' con la temperatura, a 1Hz, del sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc.</i>	124
Figura 6.9	<i>Valores de E' a 33°C (●), 110°C (▼) y 210°C (*) del sistema epoxi/PVAc con diferentes composiciones de PVAc.</i>	126
Figura 6.10	<i>Valores de E' en función de la composición de PVAc. Datos experimentales a 80°C (●) y calculados mediante diferentes modelos: (a) regla de mezclas, (b) regla inversa de mezclas, (c) ecuación de Kerner aplicada cuando la matriz es epoxi y cuando es termoplástico, (d) ecuación de Davis, (e) ecuación de Budiansky y (f) ecuación de Budiansky con $\varepsilon=0.69$.</i>	129
Figura 6.11	<i>Curvas $\tan \delta$ - temperatura a 1 Hz correspondientes a la transición secundaria β del sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc.</i>	130
Figura 6.12	<i>Curvas $\tan \delta$ - temperatura correspondientes a la transición α del termoestable epoxi puro (a) y del PVAc (b) a diferentes frecuencias.</i>	131
Figura 6.13	<i>Curvas $\tan \delta$ - temperatura correspondientes a las transiciones α del sistema epoxi/PVAc con 5% en peso de PVAc a diferentes frecuencias.</i>	132
Figura 6.14	<i>Curvas $\tan \delta$ - temperatura correspondientes a las transiciones α del sistema epoxi/PVAc con 10% en peso de PVAc a diferentes frecuencias.</i>	132
Figura 6.15	<i>Curvas $\tan \delta$ - temperatura correspondientes a las transiciones α del sistema epoxi/PVAc con 15% en peso de PVAc a diferentes frecuencias.</i>	133
Figura 6.16	<i>Curvas $\tan \delta$ - temperatura correspondientes a las transiciones α del sistema epoxi/PVAc con 20% en peso de PVAc a diferentes frecuencias.</i>	133
Figura 6.17	<i>Curvas $\tan \delta$ - temperatura correspondientes a la transición β del termoestable epoxi a diferentes frecuencias.</i>	134
Figura 6.18	<i>Curvas $\tan \delta$ - temperatura correspondientes a la transición β de la fase rica en epoxi a diferentes frecuencias para el sistema epoxi/PVAc con 5% (a), 10%(b), 15%(c) y 20% (d) en peso de PVAc.</i>	134
Figura 6.19	<i>Datos experimentales y ajustes obtenidos con la ecuación de Arrhenius correspondientes a la relajación α de la fase rica en epoxi para el sistema epoxi/PVAc. En pequeño se aprecian los resultados desplazados en el eje X para evitar solapamientos.</i>	135

Figura 6.20	<i>Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius correspondientes a la relajación α de la fase enriquecida en PVAc para el sistema epoxi/PVAc.</i>	136
Figura 6.21	<i>Datos experimentales y ajustes obtenidos con la ecuación de Arrhenius correspondientes a la relajación β de la fase rica en epoxi para el sistema epoxi/PVAc. En pequeño se aprecian los resultados desplazados en el eje X para evitar solapamientos.</i>	136
Figura 7.1	<i>Curvas tensión-deformación características de polímeros: frágil (A), dúctil (B) y elastomérico (C).</i>	140
Figura 7.2	<i>Curvas tensión-deformación, obtenidas a temperatura ambiente (20-22°C), correspondientes del sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc.</i>	142
Figura 7.3	<i>Variación del módulo de Young (A) y de la resistencia a tracción (B) del sistema epoxi/PVAc con el contenido de PVAc.</i>	144
Figura 7.4	<i>Variación de la deformación en la fractura (A) y del área bajo la curva tensión-deformación (B) del sistema epoxi/PVAc con el contenido de PVAc.</i>	144
Figura 7.5	<i>Muestras del sistema epoxi/PVAc, con diferentes porcentajes en peso de PVAc, sumergidas en acetona durante 12 meses.</i>	146
Figura 8.1	<i>Tactoides (izquierda) y agregados (derecha) formados por la agrupación de láminas de silicatos laminares.</i>	149
Figura 8.2	<i>Esquema de la estructura de la montmorillonita donde se aprecia la alternancia de las capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica.</i>	150
Figura 8.3	<i>Diferentes orientaciones de las cadenas alquílicas del ión modificador en las galerías del OMLS, deducidas a partir de difracción de rayos X. Adaptado de la referencia [Lagaly, 1986].</i>	152
Figura 8.4	<i>Ilustración esquemática de los diferentes tipos de estructuras polímero/silicato laminar. Adaptado de la referencia [Mittal 2009].</i>	153
Figura 8.5	<i>Difractogramas de rayos X característicos de sistemas polímero/silicato laminar: inmiscible o agregado, intercalado y exfoliado. Adaptado de [Pavlidou 2008].</i>	154
Figura 8.6	<i>Micrografías obtenidas por TEM que muestran los diferentes estados de dispersión de silicatos laminares en matrices poliméricas.</i>	155
Figura 8.7	<i>Termogramas DSC correspondientes al curado dinámico del sistema DGEBA/DDM puro y modificado con un 4% en peso de cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente.</i>	162
Figura 8.8.	<i>Termogramas DSC correspondientes al curado dinámico del sistema DGEBA/DDM modificado con diferentes cantidades de PVAc, sin reforzar y reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (a) y cloisita C93A (b) respectivamente.</i>	164
Figura 8.9	<i>Difractogramas de rayos X de la red epoxi reforzada con un 4% en peso de cloisita C30B y C93A respectivamente. Se muestran también los difractogramas de las cloisitas puras.</i>	166
Figura 8.10	<i>Esquema que ilustra la disposición de las cadenas alquílicas de los iones modificadores de las cloisitas, después del proceso de intercalación del polímero en las galerías del silicato.</i>	167

Figura 8.11	<i>Difractogramas de rayos X correspondientes al sistema epoxi/PVAc reforzado con un 4% de cloisita C30B. La línea vertical indica la posición del pico de la cloisita C30B pura.</i>	168
Figura 8.12	<i>Difractogramas de rayos X correspondientes al sistema epoxi/PVAc reforzado con un 4% de cloisita C93A. La línea vertical indica la posición del pico de la cloisita C93A pura.</i>	169
Figura 8.13	<i>Micrografías obtenidas por SEM correspondientes al sistema DGEBA/DDM puro (a) y reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (b) y cloisita C93A (c) respectivamente.</i>	170
Figura 8.14	<i>Micrografías obtenidas por SEM correspondientes a la red epoxi reforzada con un 4% de cloisita C30B (a) y cloisita C93A (b) respectivamente.</i>	171
Figura 8.15	<i>Micrografías SEM correspondientes al sistema epoxi/PVAc (5% peso) (a) y epoxi/PVAc (5% peso) reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (b) y cloisita C93A (c) y (d).</i>	172
Figura 8.16	<i>Micrografías SEM correspondientes al sistema epoxi/PVAc (10% en peso) (a) y epoxi/PVAc (10% en peso) reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (b) y C93A (c).</i>	173
Figura 8.17	<i>Micrografías SEM correspondientes al sistema epoxi/PVAc (15% en peso) (a) y epoxi/PVAc (15% en peso) reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (b) y C93A (c).</i>	174
Figura 8.18	<i>Micrografías SEM correspondientes al sistema epoxi/PVAc (20% en peso) (a) y epoxi/PVAc (20% en peso) reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (b) y C93A (c).</i>	175
Figura 8.19	<i>Probetas de los sistemas epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C93A y epoxi/PVAc/C30B con un contenido del 10% en peso de PVAc, sumergidas en acetona durante 12 meses.</i>	176
Figura 8.20	<i>Probetas de los sistemas epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C93A y epoxi/PVAc/C30B con un contenido del 15% en peso de PVAc, sumergidas en acetona durante 12 meses.</i>	177
Figura 8.21	<i>Probetas de los sistemas epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C93A y epoxi/PVAc/C30B con un contenido del 20% en peso de PVAc, sumergidas en acetona durante 12 meses.</i>	177
Figura 8.22	<i>Micrografías SEM correspondientes al sistema epoxi/PVAc (20% en peso) reforzado con un 4% en peso de cloisita C93A.</i>	178
Figura 8.23	<i>Micrografías SEM del sistema epoxi/PVAc (a), epoxi/PVAc/C30B (b) y epoxi/PVAc/C93A (c) con diferentes cantidades de PVAc: 5, 10, 15 y 20%, indicadas entre paréntesis.</i>	179
Figura 8.24	<i>Termogramas DSC de muestras epoxi/PVAc reforzadas con un 4% en peso de cloisita C30B (a) y de cloisita C93A (b). Las curvas están verticalmente desplazadas.</i>	180
Figura 8.25	<i>Curvas tan δ - temperatura a 1 Hz para el termoestable epoxi puro y reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente.</i>	181
Figura 8.26	<i>Curvas tan δ - temperatura a 1 Hz correspondientes a los termoestables epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A. Las curvas están verticalmente separadas.</i>	183

Figura 8.27	Curvas $\tan \delta - T$ a 1 Hz que muestran el pico correspondiente a la red epoxi para los termoestables epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C30B (a) y epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C93A (b).	184
Figura 8.28	Curvas $\tan \delta - T$ a 1Hz que muestran el pico correspondiente a la fase rica en PVAc para los termoestables epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C30B (a) y epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C93A (b).	184
Figura 8.29	Curvas multifrecuencia $\tan \delta - T$ del sistema epoxi/C30B (a) y epoxi/C93A (b).	186
Figura 8.30	Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius correspondientes a la relajación α de la red epoxi pura y reforzada con un 4 % en peso de cloisita C30B y C93A respectivamente.	187
Figura 8.31	Curvas multifrecuencia $\tan \delta -$ temperatura del sistema epoxi/PVAc/C30B/ (a) y epoxi/PVAc/C93A (b), con un contenido de PVAc del 15% en peso.	188
Figura 8.32	Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius correspondientes a la relajación α de la red epoxi del sistema epoxi/PVAc/C30B (a) y epoxi/PVAc/C93A (b).	188
Figura 8.33	Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius correspondientes a la relajación α de la fase rica en PVAc del sistema epoxi/PVAc/C30B. (a) y epoxi/PVAc/C93A (b).	189
Figura 8.34	Curvas E'' - temperatura (en escala logarítmica) a 1 Hz para el termoestable epoxi/PVAc reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (a) y cloisita C93A (b).Las curvas están verticalmente desplazadas.	190
Figura 8.35	Altura del pico de E'' en función del contenido de PVAc para la fase rica en epoxi (●) y rica en PVAc (*) correspondientes al sistema epoxi/PVAc sin reforzar y reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B y C93A respectivamente. Las líneas indican el punto de corte.	191
Figura 8.36	Variación de E' con la temperatura a 1 Hz correspondiente a los sistemas epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A.	192
Figura 8.37	Curvas E' - temperatura a 1 Hz de los sistemas epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C30B.	194
Figura 8.38	Curvas E' - temperatura a 1Hz de los sistemas epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C93A.	194
Figura 8.39	Curvas tensión-deformación correspondientes al termoestable epoxi puro y reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B y C93A respectivamente.	197
Figura 8.40	Curvas tensión-deformación de los termoestables epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A, todos ellos con un 5% en peso de PVAc. Se muestran también las curvas del PVAc puro y la red epoxi pura.	198
Figura 8.41	Curvas tensión-deformación de los termoestables epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A, todos ellos con un 10% en peso de PVAc. Se muestran también las curvas el PVAc puro y la red epoxi pura.	198
Figura 8.42	Variación de los parámetros mecánicos del sistema epoxi/PVAc/cloisita, en función del contenido de PVAc y de la naturaleza de la cloisita utilizada como refuerzo.	200

CAPÍTULO 1

Introducción y Objetivos

1.1 PRESENTACIÓN

Los materiales poliméricos presentan cada vez mayor número de aplicaciones, lo que viene provocando, desde hace tiempo, un interés creciente en la comprensión de su comportamiento, a nivel tanto académico como tecnológico. Dentro de los materiales poliméricos, un grupo importante lo constituyen los polímeros termoestables. Estos materiales se forman mediante reacciones químicas denominadas de *curado*, en las que moléculas pequeñas o prepolímeros reaccionan con los llamados agentes entrecruzantes para generar una red tridimensional, en la que las cadenas quedan enlazadas entre sí. Como consecuencia de su estructura reticulada no pueden disolverse, ni fluir por efecto del calor, observándose degradación térmica a temperaturas elevadas.

De todos los polímeros reticulados, aquellos formados a partir de resinas epoxi son los preferidos para muchas aplicaciones. La razón hay que buscarla principalmente en su bajo grado de contracción durante el proceso de fabricación, sus buenas propiedades mecánicas y la larga vida de sus formulaciones, con el valor añadido de su baja densidad como corresponde a materiales orgánicos [Pham 2004]. Las resinas epoxi constituyen un grupo de compuestos caracterizado por la presencia del grupo oxirano. Son capaces de reaccionar con una amplia gama de entrecruzantes sin liberar volátiles, tales como aminas, anhídridos y ácidos orgánicos, formando polímeros altamente entrecruzados. La familia de resinas epoxi más común está constituida por oligómeros de *diglicidil eter de bisfenol A*, DGEBA. El bajo coste de las materias primas empleadas para su síntesis (propileno, fenol y acetona) y el proceso relativamente simple de fabricación, son las principales características que justifican su amplio uso.

Los polímeros epoxi se pueden clasificar según su temperatura de curado en sistemas que curan a temperatura ambiente, moderada o alta. Para curados a temperatura ambiente, los agentes entrecruzantes más empleados son aminas alifáticas, poliaminas

o poliamidoaminas. Las aplicaciones de estos sistemas son las más numerosas, utilizándose, entre otros, en recubrimientos exteriores y marinos, inyección y reparación de obra civil y como matriz de materiales compuestos en aplicaciones no aeronáuticas.

En las resina de curado a temperaturas moderadas se utilizan poliamidoaminas o aminas aromáticas que curan entre 60-100°C, y anhídridos que requieren temperaturas algo mayores, entre 120-140°C. Los ciclos de curado suelen ser largos, particularmente en el caso de aminas aromáticas, lo que suele requerir la adición de catalizadores. Las principales aplicaciones de estas formulaciones son adhesivos estructurales y matrices para materiales compuestos.

En las resinas de curado a alta temperatura, superior a 200°C, el objetivo es lograr materiales de altas prestaciones, sin importar el coste, destinados a aplicaciones específicas que requieren máxima resistencia térmica y química, como por ejemplo materiales compuestos reforzados para aplicaciones aeroespaciales. Los entrecruzantes usados son de alta resistencia térmica como la dicianodiamina (DICY), aminas aromáticas y anhídridos.

En cualquier caso, se obtienen materiales de elevada densidad de entrecruzamiento, lo que conduce a altos módulos elásticos, resistencias mecánicas notables y buena estabilidad dimensional, térmica y química. Sin embargo, debido precisamente a su alta densidad de entrecruzamiento, muestran un comportamiento frágil con escasa resistencia a la propagación de grietas, lo que limita su utilización, especialmente en aquellas aplicaciones donde se precisa una gran resistencia al impacto [May 1988, Pham 2004]. Aparte de su inherente fragilidad, pueden presentar problemas de absorción de humedad con el consecuente deterioro de sus propiedades mecánicas. En equilibrio pueden llegar a absorber entre un 2 y un 6% en peso de agua, dependiendo de su naturaleza, estequiometría y condiciones de curado [Musto 2000, Tcharkhtchi 2000, Sepúlveda 2004]. Estos dos aspectos son de suma importancia a la hora de utilizar resinas epoxi como adhesivos y matrices de materiales compuestos de elevadas prestaciones.

El inconveniente de la fragilidad en termoestables epoxi se trató de paliar desde la década de los años setenta con la incorporación de una segunda fase de naturaleza elastomérica dispersa en la matriz epoxi, capaz de generar mecanismos de disipación de energía que incrementan la resistencia a la fractura [Kinloch 1989, Pascault 2000]. El procedimiento más utilizado consiste en formar una mezcla, inicialmente miscible, con el precursor epoxi y el elastómero de baja masa molecular, que se segrega durante la reacción de reticulación. Entre los modificadores más utilizados se encuentran los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno terminados en grupos amino o carboxilo (ATBN y CTBN, respectivamente), que aseguran el anclaje químico de la fase dispersa [Yorkitiset 1984, May 1988]. En este proceso se obtiene un material que mejora la tenacidad y presenta deformaciones en la fractura superiores a las del termoestable epoxi puro, pero que, simultáneamente, disminuye el módulo elástico y la resistencia térmica. Además, como consecuencia de la estructura insaturada del esqueleto elastomérico, se limita su estabilidad termooxidativa.

Debido a estos inconvenientes, fue necesario buscar otras alternativas, entre las que destaca la utilización de termoplásticos de altas prestaciones como agentes modificadores, que presentan, en general, elevados módulos elásticos y altas temperaturas de transición vítrea (T_g), tales como *polisulfonas*, *polietersulfonas*, *policarbonatos*, *polieterimidias*, etc [Pascault 2000, Pascault 2002]. Habitualmente la

mejora de la tenacidad es menor que la conseguida a través del método tradicional de modificación con elastómeros, sin embargo, los materiales modificados con estos termoplásticos no pierden rigidez ni resistencia térmica. Como contrapartida, si la temperatura de transición vítrea es muy elevada se limita su flexibilidad a temperaturas medias y bajas.

Para lograr el aumento de la tenacidad del material final es necesario la formación de un sistema heterogéneo. Esta situación puede conseguirse de dos maneras, bien a través de la incorporación de partículas preformadas de termoplástico inmiscibles que se dispersan directamente en la formulación inicial, o bien mediante la separación de fases que se produce durante el proceso de curado de una mezcla inicialmente miscible, formada por el termoplástico, el agente entrecruzante y el prepolímero epoxi.

Ambos procesos tienen sus ventajas y desventajas, así el primer procedimiento permite controlar la composición y distribución de tamaños de las partículas dispersas y garantiza una morfología final bien determinada, sin embargo la elevada viscosidad del sistema inicial y la posibilidad de que se produzcan aglomeraciones de partículas durante el procesamiento o almacenaje son inconvenientes a tener en cuenta. En el segundo método se parte de una mezcla inicialmente homogénea y estable que presenta baja viscosidad en relación al procedimiento anterior y que se separa en fases durante el proceso de curado. Esta circunstancia conduce a la formación de diferentes tipos de morfología que condicionan las propiedades finales del material. Es precisamente esta posibilidad de generar varias morfologías lo que hace tan útil la estrategia de separación de fases inducida por la reacción química. No obstante, se hace necesario el control de las condiciones del proceso para evitar la formación de morfologías indeseables que puedan mermar las propiedades del material, además existe la posibilidad de que parte del modificador quede disuelto en el termoestable, lo que podría introducir un efecto plastificante indeseable que afectaría a las propiedades del material [Pascault 2000].

En el caso de que ocurra la separación de fases durante la reacción de curado, la morfología final del material depende de numerosos factores, entre los que cabe destacar la cantidad de termoplástico añadida, su masa molecular, la temperatura de curado y la viscosidad del sistema durante el curado, siendo posible controlar la morfología variando cuidadosamente algunos de estos factores, en especial la cantidad de termoplástico y la temperatura. En general se obtienen morfologías nodulares, donde partículas ricas en termoplástico se encuentran embebidas en una matriz enriquecida en epoxi, morfologías co-continuas formadas por dos fases entremezcladas enriquecidas en termoplástico y termoestable respectivamente, y morfologías invertidas que implican una matriz rica en termoplástico donde se localizan partículas dispersas enriquecidas en termoestable.

La tendencia general observada en mezclas epoxi/termoplástico [Pascault 2000] indica que la tenacidad a fractura exhibe un pequeño incremento en estructuras nodulares, experimenta un aumento considerable cuando se obtienen morfologías co-continuas y derivadas [Kinloch 2003, Johnsen 2005] y adquiere valores elevados cuando se produce la inversión de fases.

En cualquier caso, para conseguir el aumento de la tenacidad es necesario que exista una buena adhesión entre las fases presentes en el sistema. Esta adhesión puede ser de naturaleza física o puede conseguirse a través de enlaces químicos entre el termoplástico y el termoestable. En este último caso se recurre muchas veces a la

funcionalización del termoplástico, de tal forma que éste sea capaz de reaccionar con el precursor del termoestable, asegurando el anclaje de ambas fases [Pascault 2002].

Además de la modificación de termoestables epoxi con elastómeros y termoplásticos, recientemente han aparecido numerosos trabajos en los que se estudia la mejora de las propiedades mecánicas, no solo de termoestables de naturaleza epoxi sino de polímeros en general, mediante la adición de partículas de naturaleza inorgánica, cuyo tamaño se encuentra en la escala nanométrica [Ray 2003]. Estos materiales, potencialmente, poseen propiedades únicas derivadas de la gran superficie de contacto que resulta del tamaño nanométrico de las partículas que actúan como refuerzo.

La dispersión uniforme de estas partículas inorgánicas en polímeros produce mejoras en el módulo y la resistencia mecánica, además de mejorar otras propiedades derivadas de la existencia de una fase nanométrica dispersa en la matriz, entre las que cabe destacar las propiedades de barrera. Asimismo, debido a que la formación de estos sistemas necesita poca cantidad refuerzo, se obtienen materiales con baja densidad y buena procesabilidad dado que la incorporación de estas partículas no conlleva un aumento significativo de la viscosidad del prepolímero epoxi, que siempre sería un inconveniente en la preparación de estos materiales [Jordan 2005].

1.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el estudio y caracterización de nuevas formulaciones epoxi, basadas en DGEBA, obtenidas mediante su modificación con diferentes cantidades de un polímero termoplástico amorfo de moderada temperatura de transición vítrea y con partículas inorgánicas de tamaño nanométrico.

Esta investigación intenta aportar mayor conocimiento sobre este tipo de materiales. En la mayoría de los trabajos realizados en este sentido se han utilizado modificadores de naturaleza elastomérica de baja T_g o termoplásticos de elevada T_g , por lo que puede ser muy interesante conocer el comportamiento de termoestables epoxi modificados con un termoplástico de moderada T_g . Se ha escogido el *poliacetato de vinilo, PVAc*, como termoplástico amorfo modificador, que además es un polímero usado frecuentemente como aditivo para evitar la contracción durante el curado (*low-profile additive*) de resinas de poliéster insaturado. Aunque las resinas epoxi presentan baja contracción en el curado, ésta siempre está presente y en algunas formulaciones puede ser un factor a considerar.

Una vez estudiado y caracterizado el sistema epoxi/PVAc, se procederá a la inclusión de partículas de silicato de tamaño nanométrico, con el fin de intentar obtener un material que pueda conjugar los beneficios que se esperarían al adicionar ambos componentes, es decir un material más tenaz y que conserve, o incluso aumente el módulo elástico y la resistencia térmica y mecánica, sin excluir la posibilidad de mejora de otras propiedades derivadas de la presencia de las pequeñas partículas nanométricas dispersas en la matriz. Con este estudio se pretende aportar una mayor comprensión de este tipo de sistemas, dado que existen muy pocos estudios en la bibliografía que utilicen conjuntamente modificadores, bien elastómeros o termoplásticos, y nanorrefuerzos de naturaleza inorgánica en formulaciones epoxi.

Para el logro de este propósito será necesario contemplar los siguientes objetivos específicos:

Termoestable epoxi modificado con termoplástico

Estudio Cinético

- Determinación de los parámetros cinéticos del curado de la resina epoxi sin modificar.
- Estudio de la influencia del termoplástico en la cinética de curado de la resina.

Estudio de la separación de fases inducida por la reacción de curado

- Estudio de la miscibilidad de los sistemas binarios no reticulados.
- Análisis de la separación de fases durante la reacción de curado.

Estudio de las propiedades del sistema

- Optimización del proceso de síntesis y fabricación de probetas para su posterior caracterización.
- Caracterización morfológica de los materiales obtenidos, en función del contenido del modificador.
- Caracterización térmica y dinámico-mecánica.
- Caracterización mecánica.

Correlación entre las propiedades dinámico-mecánicas y mecánicas con la morfología.

Termoestable epoxi modificado con termoplástico y reforzado con partículas de silicatos de tamaño nanométrico

Estudio Cinético

- Estudio de la influencia del nanosilicato en la cinética de curado de la resina.
- Estudio de la influencia de la adición conjunta del termoplástico y del nanosilicato en la cinética de curado de la resina.

Estudio de las propiedades del sistema

- Optimización del proceso de síntesis y fabricación de probetas para su posterior caracterización.
- Determinación del grado de intercalación de los refuerzos de silicatos laminares.
- Caracterización morfológica de los materiales en función del contenido de termoplástico.
- Caracterización térmica y dinámico-mecánica.
- Caracterización mecánica.

Correlación entre el grado de intercalación del silicato, la morfología y las propiedades dinámico-mecánicas y mecánicas.

1.3 METODOLOGÍA

En una primera etapa se investigará la influencia del termoplástico modificador en la reacción de polimerización de la resina epoxi. Este estudio permitirá conocer si el termoplástico participa activamente en la reacción de curado de la resina, modificando el producto final, o si por el contrario se mantiene presente en el medio como un componente no reactivo. Para ello se determinarán previamente los parámetros cinéticos de la reacción entre la resina epoxi y el agente entrecruzante, y posteriormente en presencia de diferentes cantidades del modificador termoplástico. Este estudio se llevará a cabo mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido, que es una de las más usadas en el seguimiento de la reacción de curado, pues permite conocer el grado de conversión mediante la determinación de las entalpías de reacción por integración del pico exotérmico del termograma. Con el fin de ver la influencia de la temperatura en la cinética de la reacción, el estudio se realizará en régimen isoterma, a tres temperaturas diferentes, es decir se estudiará la evolución de la reacción en función del tiempo a temperatura constante.

Seguidamente se estudiará el proceso de separación de fases inducida por la reacción de curado del sistema epoxi/termoplástico, para lo cual será necesario un estudio previo de la miscibilidad de los sistemas binarios no reticulados. Se utilizará también la técnica de calorimetría diferencial de barrido, que permite la determinación de la T_g de las diferentes mezclas, así como la entalpía y la temperatura de fusión y cristalización de los componentes cristalinos. La separación de fases inducida por la reacción química se investigará a través de la evolución de la T_g del sistema con el avance de la reacción. Si durante el transcurso de la reacción se produce la separación de fases, se podrá detectar la aparición de una segunda T_g correspondiente a la fase que se segrega. Esta T_g se podrá identificar fácilmente dado que su valor corresponde a una fase enriquecida en termoplástico cuya T_g es menor, y además previsiblemente variará muy poco con el avance de la reacción, a diferencia de la T_g correspondiente a la fase rica en epoxi que irá creciendo con el avance de la reacción hasta la máxima conversión conseguida.

Una vez realizado el estudio cinético y de separación de fases inducida por la reacción química, se procederá a la determinación de la morfología final del termoestable epoxi puro y modificado con distintas cantidades de termoplástico. Este estudio se llevará a cabo mediante el análisis de las imágenes de la superficie de fractura de los diferentes materiales, que serán obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, y que permitirán determinar el tipo de morfología del material en función del contenido en termoplástico. A través de esta técnica se podrá ver también como afecta a la morfología final la adición de las partículas de silicato laminar que actúan como refuerzos, y además se podrá determinar si estas partículas se localizan preferencialmente en alguna de las fases presentes en el sistema.

La caracterización térmica, dinámico-mecánica y mecánica de los sistemas epoxi puro, epoxi/termoplástico, epoxi/partículas de silicato y epoxi/termoplástico/partículas de silicato, exige la preparación de probetas de calidad y acabado adecuadas para su posterior utilización en los equipos de medida. Esta circunstancia obligará a la búsqueda y optimización de un método de mezclado de los diferentes componentes, así como a la elección de un ciclo de curado que garantice la máxima conversión.

La caracterización térmica y dinámico-mecánica se realizará con la técnica de análisis térmico dinámico-mecánico, mediante la determinación del módulo elástico, módulo de pérdida y tangente de pérdida. Se calcularán también las energías de activación asociadas a los procesos de relajación a través de ensayos a diferentes frecuencias de oscilación. Las propiedades mecánicas de estos materiales se determinarán a temperatura ambiente mediante la realización de un sencillo test de tracción uniaxial, con una máquina universal de ensayos.

Con toda la información conseguida se podrá determinar si la modificación del termoestable epoxi mediante la adición del termoplástico o de las partículas de silicato o de ambos a la vez, consigue mejorar las propiedades finales del material. Además, se podrá analizar la influencia de la morfología y la cantidad de termoplástico en dichas propiedades.

En el caso del sistema binario epoxi/partículas de silicato y del sistema ternario epoxi/termoplástico/partículas de silicato será necesario realizar un análisis por difracción de rayos X, que permitirá establecer si dichas partículas se encuentran formando agregados, estructuras intercaladas o han logrado exfoliarse. Con esta información se comprobará la influencia del grado de intercalación del silicato en las propiedades térmicas y mecánicas de los sistemas reforzados.

CAPÍTULO 2

Experimental: Materiales, Procedimientos y Técnicas

2.1 MATERIALES

Los materiales empleados en este estudio (polímeros, agente entrecruzante, silicatos laminares orgánicamente modificados, disolvente y desmoldeante) y sus características se presentan a continuación:

Resina epoxi

Se ha utilizado el *diglicidil eter de bisfenol A, DGEBA*, (figura 2.1) de la marca *Ciba* bajo el nombre comercial de *Araldit F*. Su aspecto es el de un líquido viscoso transparente a temperatura ambiente. Se ha determinado el equivalente epoxi por valoración de los grupos terminales, según el método descrito en la norma INTA 170402. A partir del equivalente epoxi se ha calculado una masa molecular media en número, $\bar{M}_n = 360 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

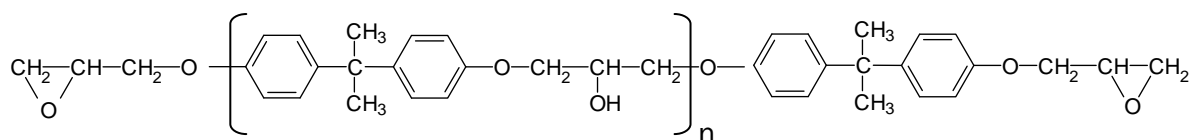


Figura 2.1 Estructura química de la resina epoxi diglicidil eter de bisfenol A, DGEBA.

Agente entrecruzante

Se ha utilizado como agente de curado de temperatura moderada-alta, la diamina aromática 4,4´ diaminodifenilmetano, DDM, (figura 2.2), de la marca *Acros Organics*, comercializada en forma de pequeños gránulos de color ligeramente amarillento. Sus características son: temperatura de fusión, $T_f = 92^\circ\text{C}$, masa molecular $M = 198.27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densidad $d = 1.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y pureza del 97%.

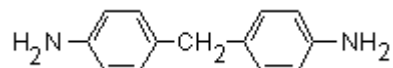


Figura 2.2 Fórmula química del 4,4´ diaminodifenilmetano, DDM.

Modificador termoplástico

Se ha escogido el poliacetato de vinilo, PVAc, (figura 2.3) suministrado por *Polysciencies*. Posee una temperatura de transición vítrea moderada ($\sim 44^\circ\text{C}$), con un índice de polidispersidad $M_w/M_n = 2$, una masa molecular media $\bar{M}_n = 9 \cdot 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una densidad $d = 1.189 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

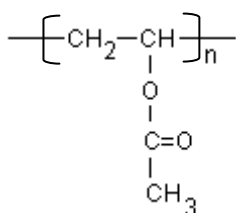


Figura 2.3 Estructura química del poliacetato de vinilo, PVAc.

Silicatos laminares orgánicamente modificados

Los silicatos laminares orgánicamente modificados utilizados en este trabajo han sido adquiridos a la empresa *Rockwood* dentro de su catálogo *Southern Clay Products*. Esta variedad de silicatos laminares orgánicamente modificados es conocida con el nombre genérico de *cloisitas* seguido de una clave que indica el tipo de modificador orgánico empleado para conseguir el carácter organofílico del silicato.

Se ha empleado la cloisita C30B y la cloisita C93A que son montmorillonitas modificadas con una sal de amonio cuaternaria para hacerlas más compatibles con el polímero. Su aspecto es el de un polvo blanco de textura muy fina. Las características de las cloisitas se recogen en las tablas 2.1 y 2.2 respectivamente. La distancia basal (d_{001}), definida como la suma del espesor de una lámina de silicato más la distancia entre dos láminas consecutivas (galería), ha sido determinada por difracción de rayos X.

En ambas cloisitas la concentración del ión modificador es de 90 meq/(100 g arcilla) y el porcentaje de humedad es inferior al 2%, según especificaciones del fabricante.

TABLA 2.1

Características de la cloisita C30B

Modificador orgánico	d_{001} (nm)	densidad (g·cm ⁻³)	Distribución de tamaños
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$	1.85	1.98	90% < 13 μm 50% < 6 μm 10% < 2 μm
HT : ~ 65% C-18; 30% C-16; 5% C-14			
Anión: Cl ⁻			

TABLA 2.2

Características de la cloisita C93A

Modificador orgánico	d_{001} (nm)	densidad (g·cm ⁻³)	Distribución de tamaños
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	2.36 nm	1.88	90% < 13 μm 50% < 6 μm 10% < 2 μm
HT : ~ 65% C-18; 30% C-16; 5% C-14			
Anión: HSO ₄ ⁻			

Disolvente

Se ha empleado acetona químicamente pura de la marca *Panreac*, con una riqueza del 95.5% y 0.3% de agua, por ser disolvente común del *DGEBA*, *PVAc* y *DDM*.

Desmoldeante

Dado que las resinas epoxi son excelentes adhesivos, como consecuencia de su estructura química rica en grupos polares hidroxilos y éteres, se hace necesario el uso de un agente antiadherente que permita y facilite el proceso de desmoldeo del material, una vez que la resina ha sido curada en el molde. Se ha utilizado un desmoldeante comercial de la marca *Loctite* conocido como *Frekote 700 NC*, que resiste altas temperaturas y no contamina la muestra.

2.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Todos los materiales empleados en este trabajo fueron utilizados como se recibieron, sin ningún tipo de purificación.

2.2.1 Muestras para el estudio del sistema binario *DDM/PVAc*

Se han preparado mezclas *DDM/PVAc* que contienen 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100% en peso del termoplástico, a partir de disoluciones separadas de ambos componentes en acetona. Cada una de estas mezclas se ha extendido sobre seis portas de vidrio.

La extracción del disolvente se ha llevado a cabo primeramente a temperatura ambiente, situando los portas con las muestras bajo un cristalizador, durante 48 horas. Posteriormente, estos portas fueron introducidos en un horno a 40°C en el que se realizó vacío. Esta temperatura se eligió como compromiso entre una temperatura lo suficientemente baja para evitar la posible reactividad de los componentes y lo suficientemente elevada para garantizar la fluidez del termoplástico y facilitar la eliminación del disolvente. Las muestras se mantuvieron en esta situación hasta que la pesada de los portas, realizada cada día, aportó un valor constante, lo que garantiza la máxima evaporación posible del disolvente. Este proceso duró 5 días.

2.2.2 Muestras para el estudio cinético del curado y la separación de fases inducida por la reacción

Se han preparado disoluciones separadas de *DGEBA*, *DDM* y *PVAc* en la mínima cantidad posible de acetona. Las cantidades de *DGEBA* y *DDM* se eligieron para asegurar relación estequiométrica entre ambos, es decir dos moles de *DGEBA* por cada mol de *DDM*. La cantidad de termoplástico se ajustó para obtener el correspondiente porcentaje en peso sobre el de la mezcla total (*DGEBA+DDM+PVAc*). Los porcentajes de *PVAc* utilizados fueron 0, 5, 7, 10, 15 y 20% en peso.

Seguidamente se procedió a la mezcla y homogenización de las diferentes disoluciones mediante agitación magnética a temperatura ambiente. En estas condiciones el posible inicio de la reacción de polimerización se hace insignificante.

Se vertió la mezcla directamente en cápsulas de aluminio de 40µL, diseñadas para su utilización en el calorímetro diferencial de barrido, previamente pesadas. Se permitió la evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente, primero cubriendo las cápsulas con un cristalizador durante 4 horas y posteriormente introduciéndolas en un horno a vacío durante 20 horas. Transcurrido ese tiempo, las cápsulas se extrajeron del horno, se pesaron y se cerraron con tapa perforada.

Las muestras así obtenidas, fueron almacenadas a -20°C hasta su posterior curado. Este proceso se repitió para cada temperatura de curado seleccionada y para cada composición de *PVAc* que se investigó.

2.2.3 Muestras para el estudio morfológico del sistema

Se han preparados dos series de muestras para su estudio morfológico mediante microscopía electrónica de barrido. La primera serie se ha elaborado utilizando disolvente, mientras que la segunda prescinde de él.

Preparación con disolvente

Se ha introducido en un matraz la cantidad necesaria de resina epoxi, y sobre ella se ha añadido la correspondiente cantidad de *PVAc*. Seguidamente se ha procedido a la homogeneización de la mezcla añadiendo la mínima cantidad posible de acetona, mediante agitación magnética a temperatura ambiente. En otro matraz se ha preparado una disolución con la cantidad estequiométrica de *DDM* en acetona.

A continuación se procedió a la mezcla de ambas disoluciones y la homogeneización de la disolución resultante y posteriormente a su vertido sobre cápsulas de aluminio de 50 μL de capacidad. La extracción del disolvente se llevó a cabo primeramente a temperatura ambiente, situando las cápsulas bajo un cristizador durante 4 horas, y posteriormente introduciéndolas en un horno a vacío y 55°C, hasta la eliminación del burbujeo, producido por la eliminación del disolvente y del aire atrapado durante la agitación. Una vez finalizado este proceso y sin sacar las cápsulas del horno, se recuperó la presión atmosférica en el interior del mismo y se realizó el curado a 150°C durante 2 horas. Parte de este tiempo se invirtió en elevar la temperatura hasta los 150°C.

Las cantidades de *PVAc* añadidas correspondieron al 0, 5, 7, 10, 15, 20, 25 y 30 % en peso sobre el total del sistema (*DGEBA+DDM+PVAc*).

Preparación sin disolvente

Las muestras preparadas sin disolvente se elaboraron siguiendo el mismo protocolo de obtención de probetas para el estudio de las propiedades térmico dinámico-mecánicas, que se comenta a continuación.

2.2.4 Muestras para el estudio térmico dinámico-mecánico

Las características de las probetas que son necesarias para la realización de los ensayos térmico dinámico-mecánicos, marcan el procedimiento de elaboración de las mismas.

Las probetas deben corresponder a mezclas completamente curadas y deben tener el acabado, el tamaño y la geometría apropiada para su posterior medida. Deben poseer superficies lisas y homogéneas, lados paralelos y dimensiones uniformes con errores inferiores al 0.1%.

Para su obtención fue necesario el diseño de moldes de aluminio con las geometrías adecuadas. Estos moldes son reutilizables, fáciles de montar y desmontar, y mantienen la estabilidad durante el proceso de curado. Están formados por una placa base de 5 mm de espesor y cuatro topes laterales de 1.5 mm de espesor, tres de ellos fijos y uno desmontable, que se atornilla a la base facilitando el proceso de desmoldeo. Las dimensiones de los moldes permiten la producción de cinco probetas en cada ciclo de curado.

Antes de su uso, es necesario recubrir el molde con un agente desmoldeante para asegurar que la mezcla inicial no quede adherida a su superficie, una vez curada. Esta operación se lleva a cabo sobre todas las piezas del molde (soporte, tope lateral y tornillos de ajuste), aplicando sucesivas capas del agente desmoldeante y dejando secar completamente. En la figura 2.4 se puede ver el molde desmontado y montado, y después de realizar un ciclo de curado de la resina.



Figura 2.4 Molde desmontado, montado y posteriormente utilizado en un ciclo de curado de la resina.

La elaboración de probetas de calidad adecuada exige una cuidadosa preparación de la mezcla inicial. En un principio, se utilizó acetona como disolvente, para favorecer la mezcla de los componentes. Sin embargo, la difícil eliminación del disolvente, mediante calor y vacío, producía, en numerosas ocasiones, acabados deficientes y por tanto probetas inservibles. Por esta razón, se ensayaron nuevas técnicas de mezclado hasta que se consiguió la optimización del procedimiento de elaboración de las probetas, prescindiendo del uso de disolvente, y por tanto suprimiendo la fase más crítica que corresponde a su eliminación.

La preparación de las muestras, finalmente, se realizó de la siguiente manera: en un vaso de precipitados se pesó la cantidad apropiada de *DGEBA*, y sobre la resina se añadió con cuidado la cantidad correspondiente de *PVAc*. Se procedió al mezclado de ambos componentes a 90°C con agitación magnética, durante 4 horas, momento en el cual se añadió el *DDM*. Con el fin de lograr la dispersión del agente entrecruzante en el menor tiempo posible, el *DDM*, que se comercializa granulado, fue previamente molido hasta conseguir un polvo de textura muy fina. La mezcla final se mantuvo en estas mismas condiciones durante 3 minutos. El aspecto de las mezclas, al final de este proceso, era transparente lo que previsiblemente es un indicativo de la miscibilidad del sistema.

Seguidamente se vertió la mezcla sobre el molde, previamente caliente e instalado en el interior de un horno a 120°C y se realizó vacío durante 6 minutos, para eliminar la mayor cantidad posible de aire atrapado durante la preparación de la mezcla. Posteriormente se recuperó la presión atmosférica en el interior del horno y se procedió al curado de la resina de acuerdo con el siguiente protocolo:

- 1) 2 horas a 120°C.
- 2) un postcurado de 1 hora a 180°C, de la cual media hora se invierte en subir la temperatura del horno desde 120°C hasta 180°C.
- 3) enfriamiento lento del molde en el interior del horno hasta temperatura ambiente.

En todos los casos la cantidad de *DGEBA* y *DDM* se mantuvo en proporción molar 2:1 para asegurar relación estequiométrica, mientras que la cantidad del termoplástico se ajustó para obtener el correspondiente porcentaje en peso. La cantidad de *PVAc* varió entre 0 y 25% en peso, referidos siempre al peso de (*DGEBA*+*DDM*+*PVAc*).

En la elaboración de probetas de los sistemas nanorreforzados con arcilla, debido a la elevada viscosidad que introduce la adición de cloisita al sistema, fue necesario fundir previamente el agente entrecruzante. En este caso, una vez preparada la mezcla, *DGEBA*/*PVAc*, siguiendo el procedimiento antes descrito, se añadió siempre un 4% en peso de la cloisita sobre el peso de la mezcla final (*DGEBA*+*DDM*+*PVAc*+cloisita), y se mantuvo en agitación a 90°C durante 18 horas. Se procedió a la extracción del aire aprapado durante el proceso de mezclado, mediante vacío en el interior de un horno a 120°C, durante un tiempo que varió entre 1 y 2 horas en función de la viscosidad de la mezcla (mayor al aumentar el contenido de *PVAc*). Posteriormente, se añadió el *DDM*, previamente fundido y desgasificado, y la mezcla se agitó suavemente con ayuda de una espátula. Esta operación se llevó a cabo en el interior del horno para evitar la cristalización de la diamina ($T_f=92^\circ\text{C}$). Seguidamente la mezcla se llevó al agitador magnético, previamente caliente a 100°C, y se agitó a bajas revoluciones durante 5 minutos, para evitar, en la medida de lo posible, la formación de nuevas burbujas de aire. Finalmente, la mezcla se vertió en el molde, previamente instalado en el interior del horno a 120°C y se curó con el protocolo descrito anteriormente. Un esquema de este proceso se puede ver en la figura 2.5.

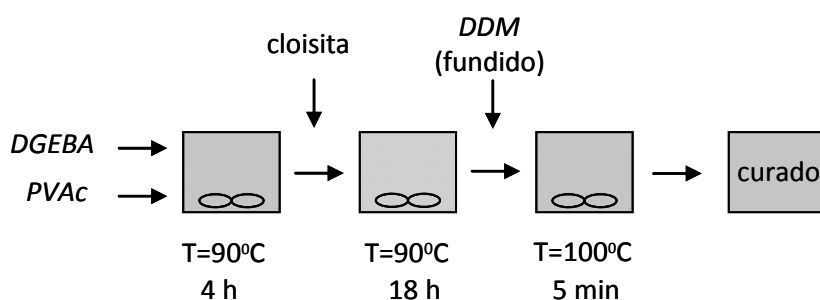


Figura 2.5 Esquema del procedimiento de elaboración de muestras nanorreforzadas.

El desmoldeo de la muestra curada se realiza a continuación, retirando la tornillería y el tope lateral; gracias al desmoldeante las muestras no se adhieren a la superficie y se retiran con facilidad.

El último paso consiste en el corte de la lámina y el acabado final de las probetas. El corte se realiza con una cortadora de la marca *Struers* mediante una sierra diamantada accionada electromecánicamente, y el acabado se consigue lijando las superficies hasta lograr las dimensiones adecuadas. La dificultad para controlar los espesores durante el proceso de curado, así como, la dificultad del posterior mecanizado de las probetas en esta dimensión, ha conducido a probetas de espesores entre 1.5 y 2.5 mm.

Para asegurar que el protocolo de curado utilizado conduce a muestras totalmente curadas, se realizaron barridos en temperatura con el calorímetro diferencial de barrido que confirmaron la ausencia de picos exotérmicos en todos los casos.

En la figura 2.6 se muestran algunas de las probetas preparadas para el ensayo térmico dinámico-mecánico ($35 \times 10 \times 1.5-2.5 \text{ mm}^3$).

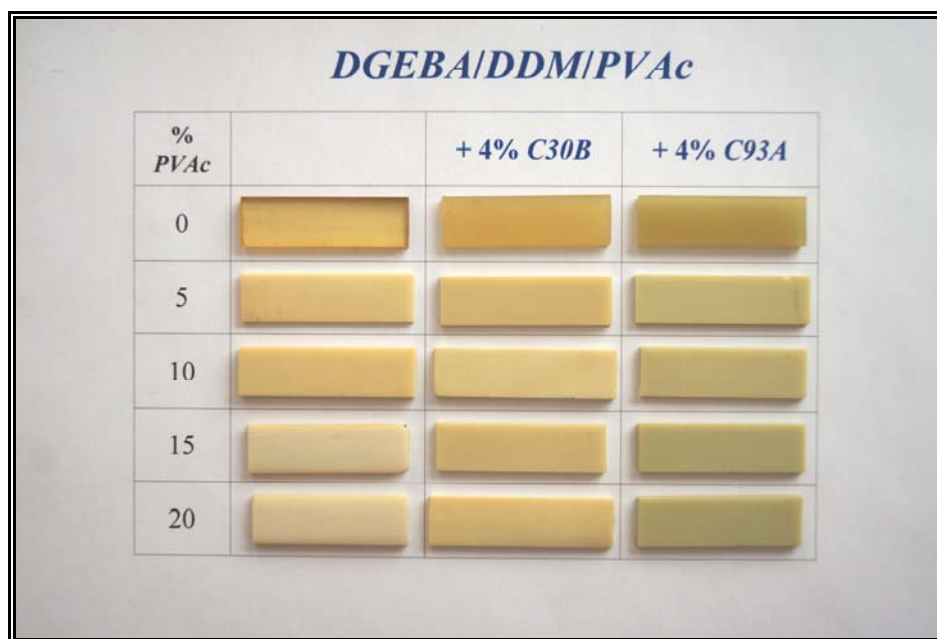


Figura 2.6 Probetas preparadas para su medida en el analizador térmico-dinámico-mecánico.

La fabricación de probetas de PVAc puro se llevó a cabo mediante presión y calor, con ayuda de una prensa constituida por dos gruesos platos metálicos dispuestos paralelamente, uno de los cuales es móvil y se puede desplazar por acción mecánica.

Se realizó un montaje utilizando dos placas base de teflón recubiertas de cinta adhesiva de alta temperatura. Sobre una de ellas se fijaron, con ayuda de la cinta adhesiva, cuatro topes laterales de aluminio de 2 mm de espesor, previamente forrados con la misma cinta adhesiva de alta temperatura. La disposición de los topes se realizó de manera que entre ellos quedase un hueco rectangular de 10 mm x 35 mm, que sirve de cámara para alojar el PVAc. Una vez que este hueco se rellenó con cantidad suficiente de PVAc, se colocó la otra base de teflón a modo de tapadera.

A continuación, el dispositivo se introdujo entre los dos platos de la prensa, que previamente fueron calentados a 80°C , y se aplicó presión. Esta temperatura se escogió por ser superior a la temperatura de transición vítrea del termoplástico, garantizando así la fluidez del material. El molde con la muestra se mantuvo en estas condiciones de presión y calor durante 2 horas. Seguidamente se desconectó el sistema de calefacción de las placas, y se mantuvo la presión hasta que los platos recuperaron la temperatura ambiente. Por último, se extrajo el dispositivo de la prensa y se procedió a su desmontaje y a la recuperación de la probeta de PVAc, que se mecanizó, con ayuda de papel de lija, hasta las dimensiones adecuadas.

2.2.5 Muestras para el estudio de las propiedades mecánicas

El tamaño y las dimensiones de las probetas aptas para la realización de ensayos de tracción, exigió el diseño y la fabricación de nuevos moldes de aluminio reutilizables de mayor tamaño. Cada molde consta de una placa base de 5 mm de espesor y de un tope lateral móvil de 1.5 mm de espesor, que se atornilla a la base, para facilitar el proceso de desmoldeo. Sobre la placa base se han mecanizado topes de 1.5 mm de espesor, que permiten la producción de siete probetas en cada ciclo de curado.

Antes de la utilización de los moldes, al igual que se hizo con los moldes empleados para la obtención de probetas para el estudio de las propiedades térmico dinámico-mecánicas, fue necesario el recubrimiento previo de todas sus piezas con el agente desmoldeante.

La preparación de las mezclas para la elaboración de probetas se realizó con el mismo procedimiento seguido para la obtención de probetas para su medida con el analizador térmico dinámico-mecánico. La cantidad de termoplástico empleada en el sistema *DGEBA/DDM/PVAc* varió entre 0 y 20% en peso, mientras que en el mismo sistema reforzado con cloisita, la máxima cantidad de *PVAc* se limitó a un 10% en peso, por la dificultad que supone fabricar probetas de tamaño considerable con el acabado adecuado, dado el incremento en la viscosidad del medio producido por la adición de la cloisita.

En la figura 2.7 se muestra el molde utilizado para la obtención de probetas, desmontado y montado después de un ciclo de curado, y alguna de las probetas mecanizadas y listas para medir.



Figura 2.7 Molde de aluminio utilizado en la fabricación de probetas para realizar ensayos de tracción, desmontado y montado después de realizar un ciclo de curado. Se muestran también dos probetas mecanizadas y listas para su medida.

2.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.3.1 Calorimetría diferencial de barrido

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés *Differential Scanning Calorimetry*) se basa en la medida de la diferencia de flujo de entalpía (dH/dt) entre la muestra objeto de estudio y un material inerte de referencia, cuando se aplica un tratamiento térmico, previamente establecido, en atmósfera controlada. En función del tratamiento térmico aplicado, los experimentos por DSC pueden ser isotermos, medidas en función del tiempo a temperatura constante, o dinámicos, medidas en función de la temperatura a una determinada velocidad de calentamiento o enfriamiento.

Cualquier proceso termodinámico que tenga lugar con un intercambio entálpico puede ser detectado mediante esta técnica. Así, el DSC es muy útil en la determinación y cuantificación de procesos tales como fusión, cristalización, entalpías de reacción, etc, así como en la detección de transiciones en las que varía la capacidad calorífica de la muestra, como la transición vítrea. En este trabajo, se ha utilizado el DSC para el estudio de la miscibilidad del sistema *DDM/PVAc*, el estudio cinético de la reacción de curado y la determinación de la temperatura correspondiente a la transición vítrea, que permitirá el estudio de la separación de fases inducida por la reacción de polimerización.

El equipo utilizado es un DSC por flujo de entalpía de la marca *Mettler-Toledo* modelo 822-e. En los aparatos por flujo de entalpía, la muestra y la referencia son tratadas térmicamente por la misma fuente de calor, utilizando un único horno. La medida del flujo de entalpía se calcula por comparación de las temperaturas de la muestra y la referencia, de tal forma que el equipo aumenta o disminuye el flujo de entalpía para conseguir que la temperatura de ambos dispositivos sea la misma.

El DSC requiere del uso de un gas seco para arrastrar los gases producidos en la célula de medida y para evitar condensaciones en el caso de trabajar a temperatura subambiente. El gas escogido fue nitrógeno que permite, además, conseguir medidas en atmósfera inerte. El caudal utilizado fue de $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, siguiendo las especificaciones del fabricante. Para asegurar que los datos obtenidos sean fiables, el equipo debe estar bien calibrado. La calibración del DSC precisa de una sustancia patrón de alta pureza con temperatura y entalpía de fusión bien conocidas, normalmente se utilizan sustancias metálicas por su buena conductividad térmica. El aparato se ha calibrado con indio y cinc.

Determinación de la temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) es uno de los parámetros más importantes que definen el comportamiento de los polímeros termoestables, puesto que determina el intervalo de temperaturas accesible para su aplicabilidad. Durante esta transición las propiedades del polímero se ven alteradas debido a que la movilidad molecular pasa de ser cooperativa, en el estado elastomérico, a ser local en el estado vítreo. La transición vítrea por DSC se detecta como una variación en la capacidad calorífica del sistema en un barrido dinámico (figura 2.8).

El valor de la T_g depende de la velocidad de calentamiento o enfriamiento utilizada en el ensayo, si bien desde un punto de vista práctico, el efecto cinético sobre T_g no es muy grande y puede ser despreciado. Más importante es el modo en el que se lleva a cabo su

determinación, bien por calentamiento o por enfriamiento, dado que el estado vítreo no es intrínsecamente un estado de equilibrio termodinámico. En cualquier caso, la determinación de la T_g debe realizarse en las mismas condiciones con el fin de que sus valores sean comparables. Existen varios criterios para su determinación, representados en la figura 2.8. Los más utilizados son la temperatura inicial a la que se produce la transición (a) y la temperatura correspondiente al salto medio en la capacidad calorífica (b).

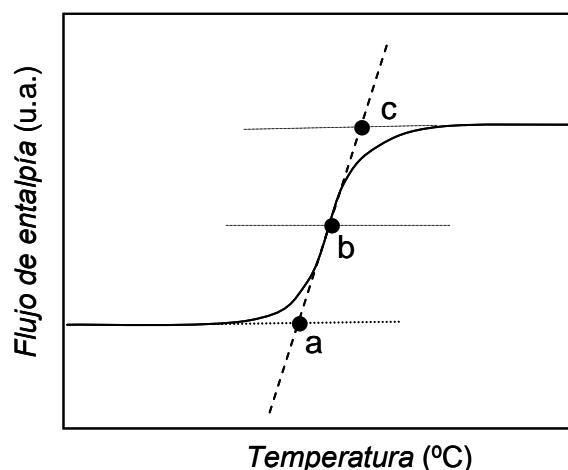


Figura 2.8 Determinación de la temperatura de transición vítrea por DSC. Se muestran los diferentes criterios frecuentemente utilizados.

En este trabajo todas las medidas realizadas de la T_g se han llevado a cabo por calentamiento, dado que es la única manera posible de determinar la T_g correspondiente a las muestras parcialmente curadas. La velocidad de calentamiento aplicada fue de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, salvo en el caso del estudio del sistema binario DDM/PVAc donde la velocidad fue de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Se ha tomado como valor de la T_g la temperatura que corresponde al punto medio del salto en la capacidad calorífica.

Estudio de la miscibilidad de mezclas de polímeros

La miscibilidad o inmiscibilidad de una mezcla de polímeros puede estudiarse por DSC, a partir de la determinación de la T_g de las distintas mezclas de los componentes [Douglass 2000]. Si la mezcla es completamente miscible presenta una única T_g , cuyo valor generalmente se encuentra comprendido entre los correspondientes a los polímeros puros. Si por el contrario, la mezcla no es miscible se detectan dos T_g s que corresponden a los componentes por separado. En el caso de mezclas parcialmente miscibles, se detectan también dos T_g s, pero en este caso sus valores están desplazados con respecto a los de los componentes puros.

Si uno de los componentes de la mezcla es semicristalino, el uso del calorímetro permite estudiar el proceso de fusión y cristalización, a través de la determinación de las correspondientes entalpías que se obtienen por integración de los picos de fusión y cristalización, y de las temperaturas de estos picos que aparecen en el termograma (figura 2.9). Estos dos procesos se ven modificados por la presencia de un segundo componente, en el caso de que exista miscibilidad entre ambos.

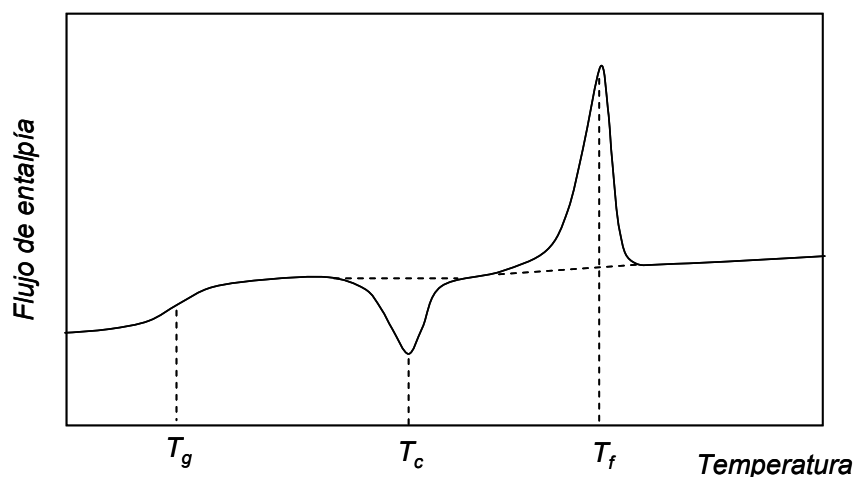


Figura 2.9 Termograma típico de un polímero semicristalino.

El protocolo seguido en DSC para el estudio de la mezcla DDM/PVAc consta de las siguientes etapas:

Primer barrido: Calentamiento desde -100°C hasta 150°C a $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Mantenimiento isoterma a 150°C durante 5 minutos

Enfriamiento desde 150°C hasta -100°C a $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Segundo barrido: Calentamiento desde -100°C hasta 150°C a $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Mantenimiento isoterma a 150°C durante 5 minutos

Enfriamiento desde 150°C hasta -100°C a $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Tercer barrido: Calentamiento desde -100°C hasta 150°C a $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Se han utilizado cápsulas de aluminio de $40\ \mu\text{L}$ con tapa perforada diseñadas para su utilización en el calorímetro. La masa empleada en estos ensayos estuvo comprendida entre 8 y 10 mg.

Estudio cinético de la reacción de curado

El seguimiento de la reacción de curado por DSC puede realizarse en régimen isoterma (medida de la entalpía de la reacción en función del tiempo a temperatura constante) o en régimen dinámico (medida de la entalpía de la reacción en función de la temperatura). Los dos métodos permiten la cuantificación de la entalpía liberada durante la reacción de polimerización, mediante la integración del pico exotérmico que registran las curvas obtenidas por DSC.

Ambos procedimientos presentan ventajas y limitaciones. En el caso de medidas isotermas la principal ventaja es la posibilidad de medir a temperaturas bajas, evitando la posible degradación del material. El problema fundamental de este método surge de la necesidad de termostatación previa de la muestra, que impide medidas fiables del inicio de la reacción en el caso de cinéticas rápidas. Además, según la temperatura escogida, el tiempo de ensayo puede ser largo, e incluso, a veces la reacción puede que no llegue a completarse. En régimen dinámico, el tiempo de ensayo es corto y la reacción

es completa, si bien el problema que se plantea es la posible degradación térmica del polímero antes del final de la reacción.

Asumiendo que el flujo de entalpía medido es proporcional a la velocidad de reacción, la evolución de la conversión epoxi (α) con el tiempo se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{\Delta H_T - \Delta H_i}{\Delta H_T} \quad (2.1)$$

donde ΔH_i es la entalpía de reacción en cada momento y ΔH_T es la entalpía de la reacción total, correspondiente al curado completo (figura 2.10).

El uso de esta ecuación conlleva la suposición de que el sistema alcanza un 100% de conversión durante el tratamiento térmico aplicado, y además que la entalpía liberada corresponde solo al proceso de curado. Es decir, durante la reacción no se producen otros procesos como evaporación del disolvente o de alguno de los componentes, relajaciones entálpicas o cambios significativos en la capacidad calorífica en función de la conversión [Boey 2000]. Los estudios de curado de resinas epoxi con aminas en relación estequiométrica utilizan esta relación dado que, en general, no ocurre ningún proceso adicional que afecte significativamente a la entalpía medida.

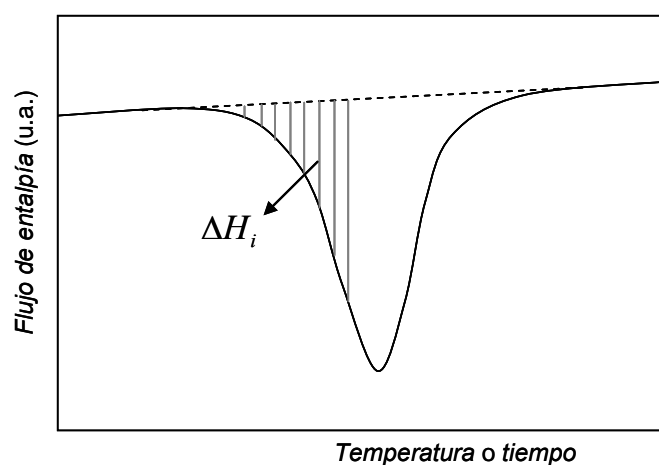


Figura 2.10 Determinación de ΔH_i (área de la zona rayada) y de ΔH_T (área completa bajo el pico exotérmico).

La posibilidad de combinar medidas isotérmicas y dinámicas ofrece un método alternativo para el estudio de la reacción de polimerización. Este método consiste en someter a varias muestras del mismo material a una temperatura de curado fija durante distintos tiempos, y posteriormente realizar un barrido dinámico, para medir la entalpía que se necesita para completar la reacción de curado.

Este último método tiene la ventaja de poder registrar simultáneamente la temperatura de transición vítrea y la conversión de las muestras parcialmente reaccionadas. En este caso, la conversión se obtiene a través de la expresión:

$$\alpha = \frac{\Delta H_T - \Delta H_r}{\Delta H_T} \quad (2.2)$$

donde ahora ΔH_r es la entalpía residual de reacción de las muestras parcialmente curadas, obtenida como el área bajo el pico exotérmico residual.

Conviene señalar, que este método se hace menos preciso cuando la entalpía residual es muy pequeña. Para conversiones que exceden del 95% se hace difícil cuantificar la entalpía residual precisamente porque ésta es muy pequeña. En esta situación la temperatura de transición vítrea es una magnitud más sensible a la variación de la conversión.

En el estudio de la cinética del curado del sistema *DGEBA/DDM/PVAc*, se ha elegido este último método, dado que la posibilidad que ofrece de registrar el valor de la T_g de las muestras parcialmente curadas, permitirá analizar la posible separación de fases que se puede producir durante la reacción de polimerización.

Las muestras con mezclas idénticas fueron curadas isotérmicamente en un horno, a tres temperaturas de curado: 150, 120 y 80°C, durante diferentes tiempos. Al finalizar el periodo de curado, se paralizó la reacción extrayendo las cápsulas del horno y enfriándolas rápidamente a temperatura ambiente. Posteriormente las muestras se almacenaron en refrigerador a -20°C hasta su medida por DSC.

El hecho de realizar el curado isoterma en el horno y no directamente en el calorímetro diferencial del barrido tiene como objetivo evitar el tiempo de termostatación de la muestra, que inevitablemente se produce con el uso del DSC, y que conlleva a la consiguiente pérdida de una pequeña parte de la entalpía liberada durante este periodo de calentamiento inicial, que puede llegar a ser importante, especialmente en reacciones rápidas, como puede ser el caso de la reacción entre el *DGEBA* y el *DDM*.

Una vez curadas parcialmente las muestras en el horno, se procedió a la finalización del curado por DSC en régimen dinámico, lo que permite conocer la entalpía residual que se libera durante la finalización de la reacción de curado, mediante la integración del pico exotérmico, y la T_g de la resina parcialmente reaccionada.

El protocolo de medida utilizado en el calorímetro consistió en todos los casos en un barrido desde -60°C hasta 300°C a una velocidad de calentamiento de 10°C·min⁻¹. El rango de temperaturas se escogió mediante análisis previos que confirmaron que la reacción transcurre dentro del intervalo elegido sin que aparezca degradación del material con el tiempo de permanencia a temperaturas altas, dejando margen suficiente al inicio y al final del proceso para permitir una correcta lectura de los resultados.

Sobre las muestras ya curadas, y con el fin de determinar la T_g del sistema totalmente curado, se realizó un segundo barrido, desde -10°C hasta 200°C a la misma velocidad de calentamiento. Se utilizaron cápsulas de aluminio de 40 µL de capacidad con tapa perforada. La masa de las muestras osciló entre 10 y 25 mg.

2.3.2 Técnica de análisis térmico dinámico-mecánico

La técnica de análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA, del inglés *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*) permite examinar el comportamiento de materiales

viscoelásticos en función de la temperatura y de la frecuencia, mediante la aplicación periódica de un pequeño esfuerzo o deformación a una muestra de geometría conocida.

La figura 2.11 muestra, para un polímero amorfo que experimenta la transición vítrea, la variación genérica en función de la temperatura de los parámetros que se investigan a través de DMTA: el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E'') y el factor de pérdidas ($\tan \delta$). Una descripción detallada de estos parámetros se realizará en el capítulo 6.

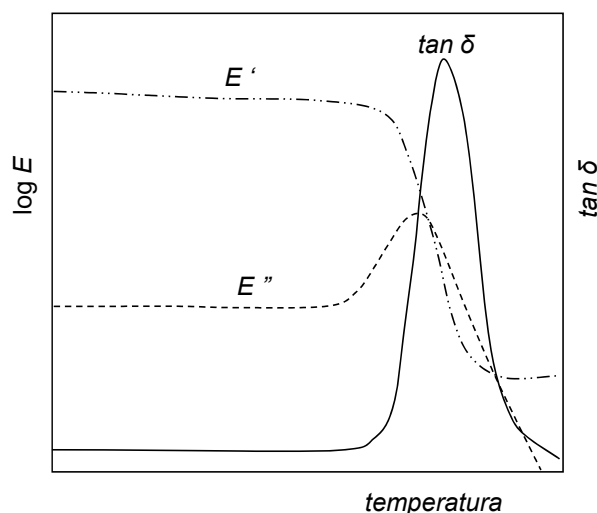


Figura 2.11 Variación genérica de las propiedades dinámico-mecánicas con la temperatura para un polímero amorfo.

La localización en el termograma de un pico en $\tan \delta$ y en E'' y la pronunciada caída de E' que se registra, ponen de manifiesto la existencia de la transición vítrea, también llamada transición α para polímeros amorfos. Esta circunstancia hace de esta técnica una potente herramienta en la caracterización de materiales poliméricos, pues permite no solo la determinación de los parámetros viscoelásticos del polímero y su variación con la temperatura, sino también la detección de las transiciones térmicas que puede experimentar el material.

Los valores de la temperatura correspondientes a las distintas transiciones térmicas que se obtienen de estos ensayos pueden reportarse de diferentes maneras, siendo los más usuales aquellos que se corresponden con el inicio de la caída del módulo de almacenamiento, el máximo en $\tan \delta$ o el máximo en E'' . Además conviene apuntar que la T_g medida con esta técnica, a menudo llamada temperatura de transición vítrea dinámica o T_{α} , no coincide con la determinada por DSC, al ser su valor dependiente de la frecuencia en el caso de ensayos dinámicos y de la velocidad de calentamiento o enfriamiento en ensayos por DSC. Generalmente la T_{α} medida a 1Hz es unos pocos grados mayor que la obtenida por DSC a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [Montserrat 2005, Johnsen 2007]. En este trabajo se ha tomado como valor de la T_g el correspondiente al máximo del pico de la curva de $\tan \delta$.

La técnica de DMTA permite determinar también la energía de activación asociada a las diferentes relajaciones que presenta un polímero, a través del desplazamiento del

pico de la curva $\tan \delta$ - temperatura con la frecuencia de oscilación. Aunque la energía de activación de la transición vítrea obedece a la ecuación de *Williams, Landel y Ferry* [Williams 1955, Pascault 2002], en muchas ocasiones se suele emplear como una razonable aproximación la ecuación de *Arrhenius* que se expresa como:

$$E_a = -R \frac{d \ln f}{d \left(\frac{1}{T_{pico}} \right)} \quad (2.3)$$

donde E_a es la energía de activación aparente asociada al proceso de relajación, R es la constante de los gases, y T_{pico} es la temperatura correspondientes al pico de $\tan \delta$ a la frecuencia f . La representación de $\log f$ frente a la inversa de la temperatura del pico de $\tan \delta$ debe corresponder a una recta de pendiente $-E_a(2.303R)^{-1}$.

Además de la localización de las relajaciones térmicas y el cálculo de la energía de activación aparente asociada a las mismas, es posible investigar por DMTA los diferentes factores que pueden afectar a estas transiciones, tanto para polímeros puros como para sus mezclas. En la figura 2.12 se ilustra, a modo de ejemplo, el comportamiento genérico de los parámetros viscoelásticos con la temperatura para diferentes situaciones que pueden ocurrir en mezclas de polímeros.

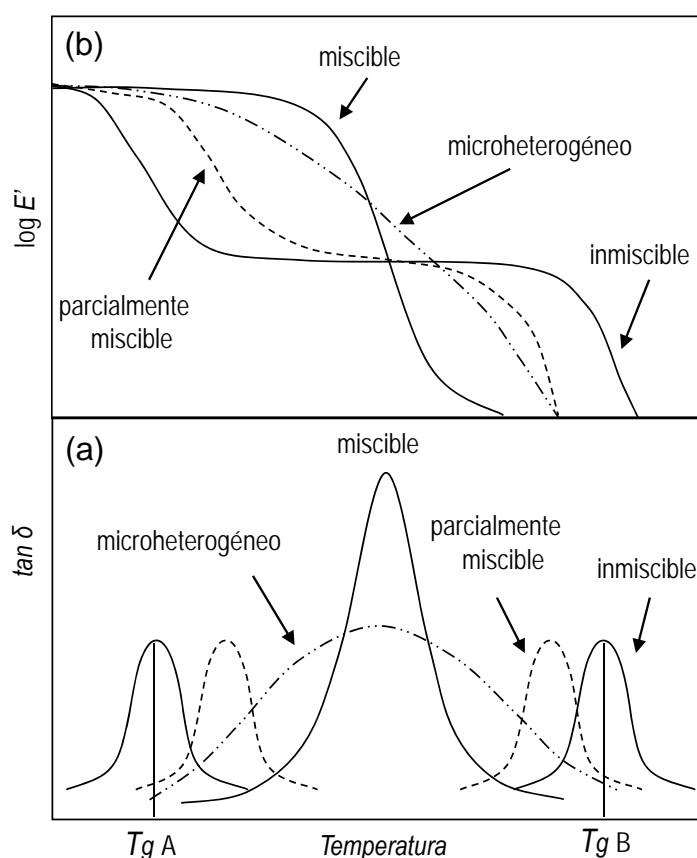


Figura 2.12 Curvas genéricas de $\tan \delta$ (a) y E' (b) con la temperatura que reflejan los diferentes comportamientos de una mezcla de polímeros, adaptado de la referencia [Robeson 2007].

Las mezclas inmiscibles de polímeros exhiben dos picos en $\tan \delta$ y dos caídas en E' localizados a la misma temperatura que la correspondiente a los componentes aislados. En el caso de sistemas poliméricos cuyos componentes son parcialmente miscibles aparecen desplazamientos en los picos de $\tan \delta$ y en las caídas del módulo en relación a los polímeros puros. Por último, si la miscibilidad de los polímeros es total se observa un único pico en $\tan \delta$ y una sola caída en E' localizados en la región de temperatura comprendida entre las temperaturas de pico de $\tan \delta$ y las caídas en E' correspondientes a los componentes puros.

Por otro lado, si la incorporación de un segundo componente al sistema produce heterogeneidades en la red, se produce un ensanchamiento en la curva de $\tan \delta$ en la zona correspondiente a la transición vítrea. Este ensanchamiento va acompañado de una disminución de la amplitud del pico de $\tan \delta$, además de una caída más suavizada en el módulo.

Se ha empleado un equipo DMTA V de *Rheometric Scientific*. La versatilidad del instrumento permite utilizar diferentes modos de deformación: compresión, tracción, flexión y cizalla. La elección del modo de medida y la forma de sujeción de la muestra viene condicionada por el tipo de material, especialmente por su dureza, su geometría (película, barra, fibra, etc) y su comportamiento durante el ensayo.

Para muestras configuradas en forma de barras con espesores mayores de 0.3 mm, que posean módulos de almacenamiento iniciales comprendidos entre 10^3 y 10^{10} Pa y que caigan del orden de tres décadas durante la transición vítrea, el fabricante recomienda utilizar geometrías de flexión con apoyo en un punto o en dos puntos (*single cantilever bending* o *double cantilever bending*). En el primer caso la muestra se sujeta firmemente en un extremo, mientras que en el segundo el anclaje se realiza por ambos extremos a un soporte fijo (figura 2.13). La fuerza en ambas geometrías, se aplica en el centro de la probeta.

En el caso de muestras que pueden sufrir cambios importantes en su geometría durante la ejecución del ensayo, se recomienda la disposición de sujeción en un punto, ya que el extremo móvil es capaz de absorber estos cambios. En el caso de las muestras objeto de este estudio no se esperan cambios dimensionales significativos por lo que se ha escogido la geometría de flexión con sujeción en dos puntos.

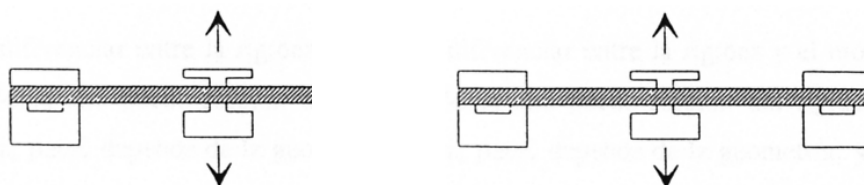


Figura 2.13 Geometrías de flexión con sujeción en un punto (izquierda) y en dos puntos (derecha).

El par de apriete de las tuercas que sujetan la mordaza donde se aloja la muestra, introduce una importante variable que influye en la medida. Si es demasiado flojo puede producir el desplazamiento de la probeta, y si está muy apretado produciría concentraciones de tensión en los extremos que se extenderían a lo largo de la muestra. La mejor elección es un par de apriete apropiado al tipo de muestra. Las

recomendaciones del fabricante para materiales poliméricos en la geometría de flexión con apoyo en dos puntos es de 20 N-cm.

En la figura 2.14 se puede ver el montaje de una muestra en el módulo de ensayo, lista para su medida. La carga que da lugar a la deformación se aplica en el centro de la probeta mediante una mordaza central, que se mueve empujada por un eje de transmisión móvil, que es el encargado de comunicar las tensiones necesarias para producir la deformación establecida.

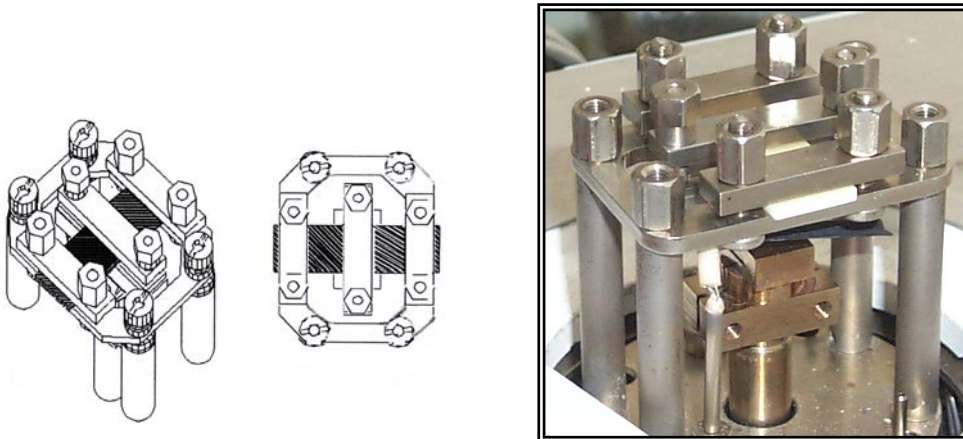


Figura 2.14 Esquema del montaje y probeta montada en el módulo de ensayo en geometría de flexión con sujeción en dos puntos.

El control de la deformación se realiza mediante el sensor de posición del eje móvil y el sensor de posición de la muestra, por comparación de ambas posiciones. La unidad de análisis controla las lecturas de estos dos sensores, e introduciendo previamente las dimensiones de la muestra y el tipo de geometría empleado, el software del equipo suministra como resultado los valores de los parámetros viscoelásticos E' , E'' y $\tan \delta$.

Los valores del esfuerzo y la deformación que permiten obtener los parámetros viscoelásticos se relacionan con el desplazamiento y la carga a través de una constante, según:

$$\varepsilon = K_{\varepsilon} D \quad \text{para la deformación} \quad (2.4)$$

donde ε es la deformación de la muestra en cada instante
 D es el desplazamiento del eje de transmisión
 K_{ε} es la constante de deformación para una geometría de ensayo dada

$$\sigma = K_{\sigma} F \quad \text{para la tensión} \quad (2.5)$$

donde σ es la tensión que experimenta la muestra en cada instante
 F es la fuerza aplicada (expresada en gramos)
 K_{σ} es la constante de tensión para una geometría de ensayo determinada

Tanto para la deformación como para la tensión, la constante depende de la geometría de ensayo escogida y las dimensiones de la probeta. Para la geometría de flexión con apoyo en dos puntos, empleada en estos ensayos, la constante de deformación se obtiene mediante:

$$K_{\varepsilon} = \frac{12h}{l^2} \quad (2.6)$$

y la constante de tensión:

$$K_{\sigma} = \frac{3l}{4wh^2} g \quad (2.7)$$

siendo h el espesor de la muestra (en metros)
 w el ancho de la muestra (en metros)
 l la longitud de la muestra (en metros)
 g la constante gravitacional (9.807 m·s⁻²)

Debido a la dependencia de estas constantes con las dimensiones de la probeta, es muy importante realizar un mecanizado cuidadoso de las mismas, para conseguir dimensiones uniformes con errores inferiores al 0.1%, pues un error en sus dimensiones puede conducir a valores erróneos del módulo, dado que éste es función del espesor de la muestra elevado al cubo.

La geometría de las probetas fabricadas fueron 35x10x(1.5-2.5) mm³, lo que determina un valor de la anchura $w=10$ mm y del espesor $h=1.5-2.5$ mm. La longitud, sin embargo, queda definida por el soporte de anclaje, como la distancia libre entre la mordaza fija y la móvil, que corresponde a un valor de $l=14$ mm.

Por otro lado, cuando se realizan experimentos con rampa de calentamiento, debido a que el tamaño de la muestra en estos ensayos es relativamente grande y la transferencia de calor lenta, es necesario una velocidad de calentamiento pequeña, no superior a 5°C·min⁻¹. Normalmente se emplean velocidades de 1 ó 2°C·min⁻¹, siendo necesario un tiempo de termostatación inicial del orden de 15 min.

El protocolo de medida utilizado en todos los sistemas que se han estudiado por DMTA fue el siguiente:

Deformación aplicada: 1%

Rampa de temperatura: 30–220°C

Velocidad de calentamiento: 1°C·min⁻¹

Frecuencias de oscilación: 1, 2, 6, 10, 40 y 50 Hz

Además, con el fin de investigar cómo influye en la relajación secundaria β de la red epoxi la presencia del termoplástico, se han llevado a cabo también medidas a baja temperatura (-100)-30°C en el sistema epoxi/PVAc.

2.3.3 Ensayo de tracción

Para la determinación de las propiedades mecánicas de termoestables suelen utilizarse ensayos de tracción o de compresión y ensayos de dureza. La principal diferencia entre los dos primeros ensayos es que por tracción, la fractura del termoestable se produce normalmente antes de la deformación plástica. Mediante los ensayos de compresión es posible evaluar el comportamiento de polímeros termoestables en la zona plástica, si bien los resultados presentan una cierta incertidumbre debido a que se encuentran afectados por el envejecimiento físico del material. Por esta razón, el comportamiento plástico del material en ocasiones es analizado mediante la medida de su dureza. La tenacidad de estos materiales se suele evaluar por ensayos de impacto y se expresa en términos de la energía de fractura (G_{Ic}), o por la medida de la tenacidad de fractura (K_{Ic}).

El estudio de las propiedades mecánicas de los materiales elaborados en este trabajo, se ha llevado a cabo mediante ensayos de tracción uniaxiales. En este tipo de ensayos una muestra del material, que suele tener forma de barra cilíndrica o rectangular de sección estrecha, permanece anclada por sus extremos a sendas mordazas, y experimenta un estiramiento o tracción a lo largo del eje de la probeta, a velocidad y temperatura constantes, hasta su rotura. En muchas ocasiones se incorpora un extensómetro en el equipo para medir la separación entre dos puntos de la probeta mientras una célula de carga mide la fuerza aplicada en cada instante.

Los resultados se registran en un diagrama donde se representa la tensión en ingeniería o tensión nominal ($\sigma = F / A_0$) frente a la deformación nominal ($\varepsilon = \Delta L / L_0$), donde A_0 y L_0 corresponden al área de la sección transversal de la probeta y a su longitud antes de la realización del ensayo. La verdadera tensión, que se define como $\sigma^* = F / A$, donde A es el área transversal en cada instante, es siempre mayor que la tensión nominal y no puede ser calculada a no ser que se realicen medidas separadas para computar el valor de A en cada instante. A partir de la curva tensión-deformación obtenida, es posible determinar el módulo elástico a tracción o módulo de Young, la resistencia a la tracción y la deformación en la fractura.

El equipo de medida empleado es una Máquina Universal de Ensayos de la marca *MTS System Corporation* modelo QTest/2L con sistema electromecánico de aplicación de carga. La capacidad máxima de carga es de 2 kN y la velocidad de desplazamiento de los cabezales donde se sujeta la muestra está comprendida entre 0.05 mm/min y 1.016 mm/min, siendo la velocidad de retorno de 1.016 mm/min. La medida de la deformación se lleva a cabo con un extensómetro de la misma marca, modelo 634.11F-54 con separación entre sus extremos de 25 mm, de rango de temperatura de aplicación comprendido entre -85 °C y 120 °C.

Las dimensiones de las probetas utilizadas en estos ensayos fueron 140x10x1.8 mm³. Para cada composición estudiada se ensayaron un total de 7 probetas.

Los ensayos se han llevado a cabo a temperatura ambiente (20-22°C) con una velocidad de deformación constante de 1 mm·min⁻¹.

En la figura 2.15 se puede ver una probeta instalada en el equipo, firmemente sujeta con las mordazas y provista de un extensómetro, lista para ser ensayada, y como queda fracturada después del ensayo.

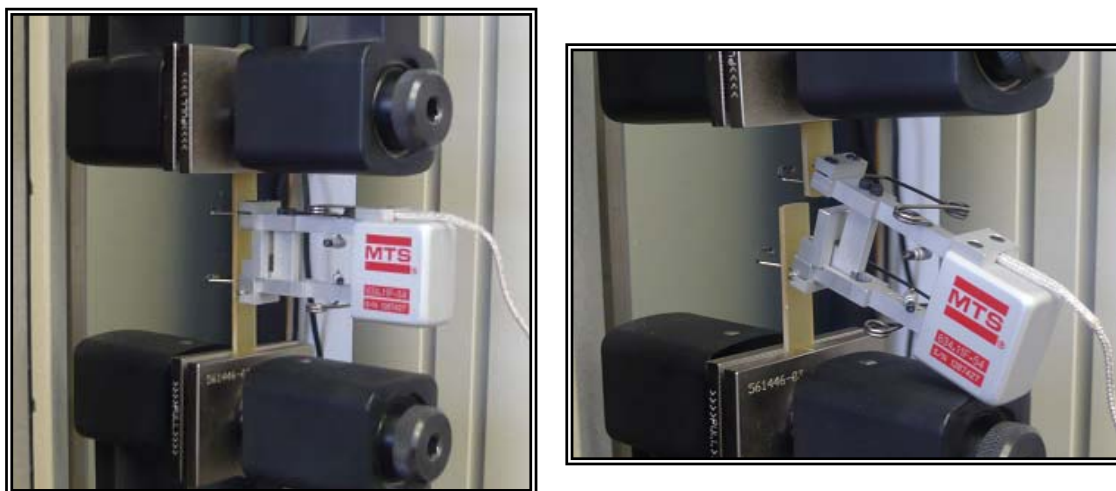


Figura 2.15 Disposición de una probeta en el módulo de ensayo preparada para el ensayo de tracción, antes y después del ensayo.

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis de la morfología de los sistemas *DGEBA/DDM* y *DGEBA/DDM/PVAc* totalmente curados, sin reforzar y reforzados con cloisita, se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM del inglés *Scanning Electron Microscopy*). El fundamento de esta técnica consiste en hacer incidir un haz muy concentrado de electrones acelerado sobre la superficie de una muestra y registrar el resultado de la interacción. La superficie del material es explorada punto por punto, a medida que el haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y.

La variedad de información que se puede obtener de la técnica SEM está originada por las múltiples señales que se producen por la interacción del haz de electrones con la muestra. De todas las posibles señales, hay dos que son fundamentales en el microscopio electrónico: detección de electrones secundarios y detección de electrones retrodispersados.

Los electrones secundarios (SE del inglés *secondary electrons*) son emitidos por la muestra y se producen como resultado de interacciones inelásticas, cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, impartiendo parte de su energía a uno o varios de los electrones internos de átomo que logran escapar de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía (~5 eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para escapar, normalmente se forman en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido. En las imágenes SEM obtenidas con SE, las zonas oscuras corresponden a regiones con huecos en la superficie, donde escapan menos electrones.

Los electrones retrodispersados (BSE del inglés *backscattered electrons*) se producen cuando electrones del haz incidente chocan elásticamente con el núcleo de un átomo de la muestra, y son repelidos en direcciones próximas a la de incidencia. La energía de

estos electrones es del mismo orden que la de los electrones incidentes, y su emisión depende fuertemente del número atómico de los elementos que componen la muestra. La intensidad de emisión de BSE aumenta con el número atómico y por tanto su señal se hace más luminosa, proporcionando una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio. Debido a la elevada energía de los BSE, la profundidad de campo de la muestra analizada por estos electrones es del orden de 1 μm o más.

El uso del SEM requiere condiciones de alto vacío, para evitar que los electrones puedan ser desviados por las moléculas de gas, y que las muestras tengan una superficie conductora, pues en caso contrario ésta se cargaría durante la irradiación por una acumulación de carga, que desviaría el haz electrónico y provocaría distorsiones en la imagen. En el caso de muestras poliméricas se hace indispensable el metalizado del material, que, además de hacer conductora la superficie, elimina la electricidad estática, minimiza el daño por radiación y aumenta la reflectividad electrónica.

Es posible, sin embargo, el análisis de muestras no conductoras en estado natural, sin necesidad de metalizar su superficie, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM del inglés *Environmental Scanning Electron Microscopy*), que permite una pequeña cantidad de gas en la cámara de muestra de hasta 20 Torr. En muchas ocasiones el gas utilizado es vapor de agua.

En este trabajo se han realizado micrografías, utilizado tanto la técnica SEM como ESEM, con un aparato de la marca *Philips* modelo XL-30 y otro más moderno de la marca *Nova* modelo NanoSEM 230 FEI (FEG) del Centro de Apoyo Tecnológico de la Universidad Rey Juan Carlos. La energía del haz de electrones utilizado osciló entre 3 y 30 kV. Las muestras se fracturaron criogenicamente y la superficie de fractura fue recubierta mediante *sputtering* con una fina lámina de oro de 13-20 nm de espesor en el caso del uso del SEM *Philips* y de platino de 5-6 nm de espesor cuando se utilizó el SEM de la marca *Nova*. En el modo ESEM, se ha empleado vapor de agua con una presión de vapor entre 0.4 y 0.7 Torr. Se ha utilizado el detector de electrones secundarios para la obtención de las micrografías del sistema epoxi/PVAc y los detectores de electrones retrodispersados y de electrones secundarios en el caso del sistema epoxi/PVAc reforzado con cloisita.

2.3.5 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se ha utilizado para la caracterización estructural del sistema epoxi/PVAc reforzado con cloisita. Esta técnica se basa en la dispersión elástica de un haz de rayos X cuando éste se hace incidir sobre una muestra. El fenómeno de difracción se produce cada vez que el haz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente, como es el caso de las cloisitas utilizadas en este trabajo. Los haces de rayos X difractados resultan amplificados por las interferencias constructivas y son interceptados por detectores. Los resultados se registran en un difractograma que representa la intensidad de radiación que llega al detector en función del ángulo de incidencia del haz de rayos X, θ , o del ángulo entre el haz difractado y el haz incidente, 2θ .

A través de esta técnica es posible la determinación de la distancia que se repite entre las láminas de silicato (distancia basal), mediante la monitorización de la posición de los picos que aparecen en el difractograma, utilizando la ley de *Bragg*, en la que se relaciona

la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción θ y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina d , según:

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (2.8)$$

En este trabajo las medidas se han realizado con un equipo de difracción de rayos X de la marca *PANalytical* modelo X'Pert PRO Alpha 1, con configuración $\theta:2\theta$ del Centro de Asistencia a la Investigación de la Universidad Complutense de Madrid. Está equipado con un monocromador primario curvo de germanio prealineado para radiación de cobre. La radiación utilizada corresponde a la transición $K\alpha_1$ del Cu de 0.15406 nm y el rango de ángulos registrados es de 1.5 a 40° con una amplitud de paso de 0.0167°. Las condiciones de operación del tubo de rayos X son 45 kV y una corriente del filamento de 40 mA.

CAPÍTULO 3

Cinética de Curado para la Obtención del Termoestable

3.1 MECANISMO CINÉTICO DE LA REACCIÓN EPOXI/AMINA

Los polímeros termoestables se caracterizan por su estructura tridimensional formada mediante uniones covalentes con una elevada densidad de entrecruzamiento, pudiéndose considerar el material como una macromolécula gigante. Durante la reacción química que produce estos materiales, los monómeros se unen unos a otros formando enlaces covalentes mediante un proceso que, en general, corresponde a una reacción de adición o de condensación. Este proceso se conoce con el nombre de curado.

En la obtención de termoestables epoxi se mezclan dos reactivos distintos. Uno de ellos, el prepolímero epoxi, está formado por moléculas polifuncionales con grupos oxirano, mientras que el otro, llamado entrecruzante o agente de curado, está constituido por moléculas polifuncionales reactivas con el grupo oxirano. Comparado con otros éteres cíclicos y lineales, el grupo epoxi es especialmente reactivo. La elevada reactividad está justificada por los bajos valores de los ángulos de enlace del anillo, junto con la polarización de los enlaces C-C y C-O, como puede verse en la figura 3.1. La deficiencia electrónica del carbono le hace susceptible de reaccionar con reactivos nucleófilos, mientras que el oxígeno puede hacerlo con reactivos de naturaleza electrófila.

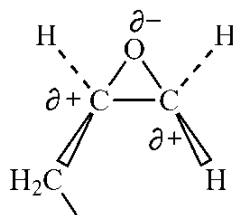


Figura 3.1 Distribución de carga en el anillo oxirano.

La mayoría de los procesos de curado de las resinas epoxi ocurren por reacción de un agente nucleófilo con el carbono terminal del anillo oxirano. De todos los reactivos nucleófilos, los más importantes son aquellos que contienen un átomo de hidrógeno activo como es el caso de las aminas, fenoles, ácidos carboxílicos, etc. Dentro de estos entrecruzantes, los más ampliamente utilizados corresponden a compuestos que contienen un grupo amino.

En general, la reactividad de las aminas con el grupo epoxi aumenta con su tendencia nucleofílica, mayor en aminas alifáticas que en cicloalifáticas y mayor a su vez que en aromáticas. En estas últimas, la conjugación presente en el anillo aromático rebaja la densidad electrónica sobre el nitrógeno, siendo necesario elevar la temperatura para iniciar la reacción de curado con el anillo oxirano. El número de átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno determina la funcionalidad del grupo amino. Una amina primaria, que contiene dos átomos de hidrógeno, reaccionará con dos grupos epoxi mientras que una amina secundaria solo podrá hacerlo con uno.

Se han realizado numerosos esfuerzos encaminados a comprender el mecanismo cinético de la reacción de polimerización epoxi/amina, sin embargo, dada la complejidad de la química de este proceso ha sido necesario el desarrollo y utilización de modelos para describir la cinética de polimerización.

Generalmente se acepta que la reacción entre el grupo epoxi y la amina primaria transcurre en dos etapas fundamentales: adición de la amina primaria por apertura del anillo oxirano con formación de una amina y un alcohol secundarios, y posterior reacción de la amina secundaria formada, con otro grupo epoxi conduciendo a la formación de una amina terciaria y otro grupo hidroxilo (figura 3.2).

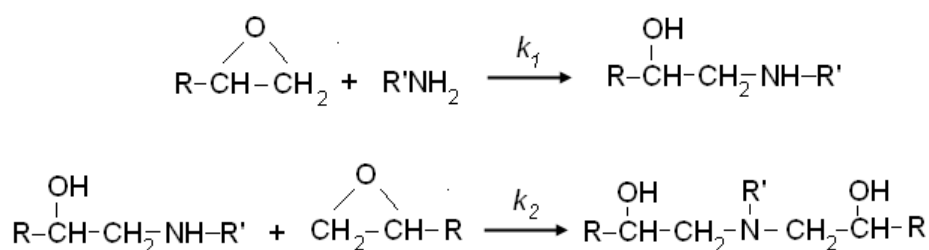


Figura 3.2 Mecanismo de la reacción epoxi-amina.

Conviene señalar que a pesar de que los dos hidrógenos de la amina inicialmente tienen la misma reactividad, una vez que ha reaccionado el primer hidrógeno, la amina secundaria que se forma puede ser menos reactiva. Cuando esto ocurre, se dice que ha tenido lugar un efecto de sustitución. Para aminas alifáticas ambos hidrógenos, primario y secundario, tienen aproximadamente la misma reactividad. Sin embargo, en el caso de aminas aromáticas la reactividad de la amina secundaria es típicamente del orden de 2 a 5 veces inferior al de la amina primaria [Pascault 2002]. Por tanto, es de esperar que la segunda reacción, en el caso de que el agente entrecruzante sea una amina aromática, transcurra a menor velocidad que la adición de la amina primaria.

El mecanismo de reacción propuesto para la reacción epoxi/amina implica que el máximo de la velocidad de reacción se debe producir en el instante inicial, donde existe la mayor concentración de especies reactivas. Sin embargo se ha comprobado experimentalmente que la reacción se acelera y alcanza la máxima velocidad para

conversiones epoxi comprendidas generalmente en el intervalo 20-40% [Pascault 2002]. Esta circunstancia indica que uno de los productos formados durante la reacción actúa como catalizador del proceso.

En la reacción epoxi/amina, la apertura de los anillos oxirano conlleva la formación de grupos hidroxilo. El átomo de hidrógeno de estos grupos puede, a su vez, protonar parcialmente el átomo de oxígeno del grupo oxirano, haciendo al grupo metileno más susceptible de ser atacado por la amina nucleófila, como se muestra en la figura 3.3. Por tanto, los grupos hidroxilo, no solo los generados en la reacción de curado, sino también procedentes de disolventes, impurezas, humedad o de la propia resina epoxi, actúan como catalizadores, acelerando la reacción. Este fenómeno de catálisis está más desfavorecido a temperaturas de curado elevadas, por la dificultad de formar complejos ternarios epoxi-amina-hidroxilo.

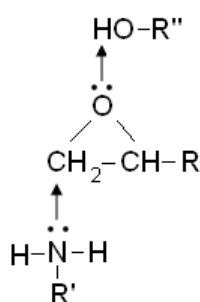


Figura 3.3 Complejo ternario epoxi-amina-hidroxilo.

En ocasiones, también se pueden producir otras reacciones secundarias, como la eterificación de las resinas epoxi (figura 3.4) que tiene lugar entre el anillo oxirano y los grupos hidroxilos que se han generado durante la adición de las aminas. Esta reacción puede ocurrir intermolecularmente o intramolecularmente, produciéndose en este último caso la ciclación de las cadenas. La eterificación solo llega a ser competitiva cuando la reactividad de la amina secundaria es muy pequeña o cuando existe un exceso de grupos epoxi en relación con los grupos amino, pudiéndose despreciar cuando los reactivos se encuentran en relación estequiométrica [Girard-Reydet 1995, Pascault 2002]. Esta reacción puede catalizarse con aminas terciarias.

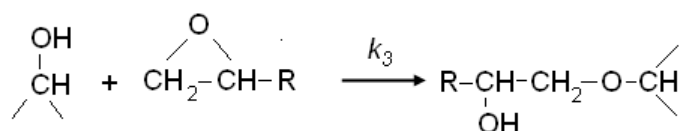
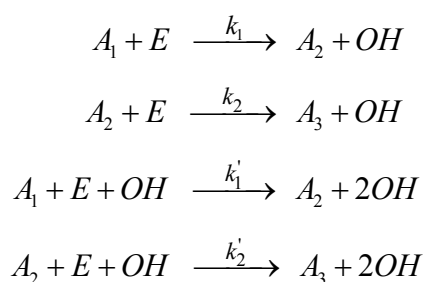


Figura 3.4 Reacción de eterificación de la resina epoxi.

Sin considerar otros factores, como reacciones secundarias, el mecanismo del curado epoxi/amina consta, por tanto, de cuatro ecuaciones cinéticas: adición de aminas primarias y secundarias a grupos epoxi no-catalizadas y catalizadas por grupos hidroxilo, cuyo esquema simplificado sería:



donde A_1 , A_2 y A_3 representan las aminas primarias, secundarias y terciarias en el medio reactivo, E representa los grupos epoxi y OH los grupos hidroxilo. k_1 y k_2 son las constantes de velocidad no catalizada y k_1' y k_2' las correspondientes constantes de velocidad de la reacción catalizada.

De acuerdo con el mecanismo propuesto, la velocidad de desaparición de los grupos epoxi se expresa:

$$-\frac{dE}{dt} = k_1 A_1 E + k_2 A_2 E + k_1' A_1 E [OH] + k_2' A_2 E [OH] \quad (3.1)$$

donde ahora A_1 , A_2 , A_3 , E y $[OH]$ representan las concentraciones de las especies anteriormente citadas.

Por balance de materia se obtienen las siguientes expresiones para la concentración de cada una de las especies:

$$A_{10} = A_1 + A_2 + A_3 \quad (3.2)$$

$$E_0 = E + A_2 + 2A_3 \quad (3.3)$$

$$[OH] = [OH]_0 + A_2 + 2A_3 = [OH]_0 + (E_0 - E) \quad (3.4)$$

donde el subíndice "o" indica concentración inicial.

De las ecuaciones anteriores se obtiene $A_2 = [(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)]$ que sustituido en la ecuación 3.1 conduce a:

$$-\frac{dE}{dt} = k_1 A_1 E + k_2 [(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)] E + k_1' A_1 E [OH] + k_2' [(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)] E [OH] \quad (3.5)$$

Expresando la velocidad en función de la conversión epoxi: $d\alpha/dt = -(dE/dt)/E_0$, donde $\alpha = (E_0 - E)/E_0$, la ecuación anterior queda:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 A_1 \frac{E}{E_0} + k_2 [(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)] \frac{E}{E_0} + k_1' A_1 \frac{E}{E_0} [OH] + k_2' [(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)] \frac{E}{E_0} [OH] \quad (3.6)$$

sustituyendo $\frac{E}{E_0} = 1 - \alpha$, se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) \{k_1 A_1 + k_2 [(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)] + k_1' A_1 [OH] + k_2' [(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)] [OH]\} \quad (3.7)$$

Se define la relación de reactividad (r) como:

$$r = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_2'}{k_1'} \quad (3.8)$$

Esta relación tiene en cuenta la diferente reactividad de las aminas primarias y secundarias debido al efecto de sustitución. Se considera que r es una magnitud constante e independiente del camino seguido por la reacción, es decir adopta el mismo valor para la reacción catalizada y sin catalizar.

La ecuación 3.7 se puede expresar en función de r multiplicando y dividiendo adecuadamente por k_1 y k_1' , quedando la expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) \{k_1 A_1 + r k_1 [(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)] + k_1' A_1 [OH] + r k_1' [(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)] [OH]\} \quad (3.9)$$

Para simplificar la ecuación anterior se realizan las siguientes definiciones:

$$\lambda = \frac{A_1}{E_0} \quad B = \frac{2A_{10}}{E_0} \quad (3.10)$$

con lo que la ecuación 3.9 queda como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) \{k_1 A_1 + r k_1 [(E - E_0) + (B - 2\lambda)E_0] + k_1' A_1 [OH] + r k_1' [(E - E_0) + (B - 2\lambda)E_0] [OH]\} \quad (3.11)$$

La concentración de hidroxilos en cada instante depende de la conversión de los grupos epoxi y de los hidroxilos presentes en las condiciones iniciales, por tanto:

$$[OH] = [OH]_0 + E_0\alpha \quad (3.12)$$

y recordando que $(E_0 - E) = \alpha E_0$, la velocidad se expresa:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha) \left\{ k_1 A_1 + r k_1 [(-\alpha E_0) + (B - 2\lambda) E_0] + k_1' A_1 [[OH]_0 + E_0\alpha] \right\} + \\ + (1-\alpha) \left\{ r k_1' [(-\alpha E_0) + (B - 2\lambda) E_0] [[OH]_0 + E_0\alpha] \right\} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Desarrollando la ecuación anterior y multiplicando y dividiendo adecuadamente por E_0 se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha) \left\{ k_1 A_1 \frac{E_0}{E_0} + r k_1 E_0 (B - 2\lambda - \alpha) + k_1' A_1 [OH]_0 \frac{E_0^2}{E_0^2} + k_1' A_1 \frac{E_0^2}{E_0} \alpha \right\} + \\ + (1-\alpha) \left\{ r k_1' E_0^2 (B - 2\lambda - \alpha) \frac{[OH]_0}{E_0} + r k_1' E_0^2 (B - 2\lambda - \alpha) \alpha \right\} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Para hacer más manejable la ecuación 3.14 se definen:

$$K_1' = k_1' E_0^2 \quad \text{y} \quad K_1 = k_1 E_0 \quad (3.15)$$

recordando que $\lambda = \frac{A_1}{E_0}$, la ecuación 3.14 se expresa:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha) \left\{ K_1 \lambda + r K_1 (B - 2\lambda - \alpha) + K_1' \lambda \frac{[OH]_0}{E_0} + K_1' \alpha \lambda \right\} + \\ + (1-\alpha) \left\{ r K_1' (B - 2\lambda - \alpha) \frac{[OH]_0}{E_0} + r K_1' (B - 2\lambda - \alpha) \alpha \right\} \end{aligned} \quad (3.16)$$

reorganizando, se convierte finalmente en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha) [\lambda + r(B - 2\lambda - \alpha)] \left[K_1 + K_1' \left(\frac{[OH]_0}{E_0} + \alpha \right) \right] \quad (3.17)$$

Esta ecuación solo contiene la suposición de que la relación de constantes cinéticas $r = k_2 / k_1 = k_2' / k_1'$ es independiente del camino de reacción. Es en su aplicación donde se llevan a cabo simplificaciones o hipótesis, sobre todo para la obtención precisamente del parámetro r .

Las técnicas experimentales que se utilizan habitualmente en el seguimiento de la reacción de curado de termoestables son la espectroscopía infrarroja (IR) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Con el primer método se puede seguir la evolución de las diferentes especies en el medio de reacción por integración de alguna de sus bandas características. Este hecho permite la aplicación directa de la ecuación general 3.17, en la que no solo se tiene en cuenta la desaparición de los grupos epoxi, sino también la variación de la concentración de la amina.

El seguimiento del curado por DSC aporta la evolución de la conversión epoxi con el tiempo, a partir de la integración del pico exotérmico del que se extrae la entalpía desprendida en cada momento de la reacción. Este método, a diferencia de la técnica IR, no permite cuantificar la concentración de las diferentes especies en cada momento, lo que supone una limitación ya que no puede aplicarse la ecuación general (ecuación 3.17), ante la imposibilidad de conocer la concentración de las aminas primarias en cada instante de la reacción.

La utilización de DSC como técnica para el estudio de la reacción de curado implica necesariamente la realización de diversas simplificaciones en la ecuación cinética general. *Horie* fue uno de los primeros autores que abordó este problema consiguiendo establecer un modelo cinético que tiene en cuenta de forma simultánea los dos caminos de reacción, autocatalítico y no catalizado [*Horie 1970*].

La primera simplificación supone, inevitablemente, considerar que las aminas primarias y secundarias tienen la misma reactividad, en este caso $r=0.5$ (dado que las constantes de velocidad están definidas en base a los grupos amino y no al hidrógeno enlazado al átomo de nitrógeno, en cuyo caso $r=1$), que sustituido en la ecuación 3.17 conduce a:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2}(1-\alpha)(B-\alpha) \left[K_1 + K_1' \left(\frac{[OH]_0}{E_0} + \alpha \right) \right] \quad (3.18)$$

Otra simplificación que habitualmente se realiza es considerar que la concentración de catalizador inicial es muy pequeña con respecto a la concentración de los grupos hidroxilo que se generan durante el curado, de esta forma $[OH]_0 \sim 0$. Esta aproximación es válida para la mayoría de las resinas epoxi, como el *DGEBA*, cuya concentración de grupos hidroxilo es muy baja dado que el porcentaje de oligómeros con grado de polimerización superior a la unidad es muy pequeño. Teniendo en cuenta esta simplificación se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2}(1-\alpha)(B-\alpha)(K_1 + K_1'\alpha) \quad (3.19)$$

Definiendo como nuevas constantes cinéticas $k_1 = K_1/2$ y $k_2 = K_1'/2$ la ecuación anterior se transforma en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha)(1-\alpha)(B-\alpha) \quad (3.20)$$

que es la conocida ecuación cinética introducida por *Horie*. En esta expresión k_1 y k_2 representan las constantes de velocidad aparentes no catalítica y autocatalítica respectivamente. La influencia de los productos de reacción en la velocidad del proceso viene representada por el término $k_2\alpha$.

Generalmente se considera que las constantes de velocidad k_1 y k_2 siguen un comportamiento tipo *Arrhenius* con la temperatura:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.21)$$

donde A es el factor de frecuencia o preexponencial, E_a es la energía de activación asociada a la reacción, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

Posteriormente este modelo fue modificado por *Kamal* [*Kamal 1973, Kamal 1974*], que propuso un modelo más flexible, denominado comúnmente *modelo autocatalítico*, y que viene dado por la siguiente expresión, conocida como ecuación de *Kamal*:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)(B-\alpha)^{n-1} \quad (3.22)$$

donde, a diferencia de la ecuación de *Horie*, se incorporan los parámetros m y n que representan los órdenes parciales correspondientes a la reacción catalizada y no catalizada respectivamente.

La aplicación de la ecuación 3.22 lleva implícita las siguientes simplificaciones: a) la relación de constantes cinéticas es independiente del camino de reacción, b) la reactividad de las aminas primarias y secundarias es la misma y c) la concentración de catalizador inicial es despreciable.

Si los reactivos se encuentran en relación estequiométrica ($B=1$), la ecuación 3.22 se simplifica y se convierte en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (3.23)$$

El modelo descrito mediante la ecuación de *Kamal*, pese a sus limitaciones, es el más utilizado en la bibliografía para estudiar la cinética de curado de muchos termoestables, aunque será la evidencia experimental la que determinará en cada caso el modelo apropiado.

3.2 TRANSFORMACIONES DURANTE EL CURADO

Durante la reacción de curado de un polímero termoestable se producen dos fenómenos característicos: la *gelificación* y la *vitrificación*.

Antes de iniciarse la reacción de curado, la mezcla reactiva posee una temperatura de transición vítrea muy baja, T_g^0 , correspondiente al sistema sin reaccionar. Por debajo de esta temperatura los movimientos de las cadenas están impedidos, como corresponde a un sólido vítreo, y la reacción se encuentra paralizada. A cualquier temperatura por encima de T_g^0 se inicia la reacción, aumentando progresivamente el tamaño de las cadenas y, por consiguiente, la T_g del sistema en cada instante.

Durante el curado y antes del final de la reacción, el sistema pasa del estado líquido al estado elastomérico, en el denominado punto gel, donde la red de enlaces primarios se extiende por todo el volumen del material. En ese momento se produce la *gelificación*, que es una transformación irreversible, donde el material se ha convertido en una *gelatina*, incapaz de fluir y con muy poca rigidez.

El tiempo necesario para que se produzca la gelificación disminuye lógicamente cuando se aumenta la temperatura, pero, sin embargo, el grado de conversión al que ocurre la gelificación (α_{gel}) es constante para cada sistema y no depende de la temperatura de curado [Flory 1953]. El valor de α_{gel} para el sistema epoxi/amina depende del cociente de reactividad de los hidrógenos de la amina secundaria y primaria. En el caso de que el sistema esté constituido por un prepolímero epoxi con dos grupos oxirano y un agente de curado que posea dos aminas primarias, si los reactivos se encuentran en relación estequiométrica y la reactividad de los hidrógenos de ambas aminas es la misma se ha encontrado que $\alpha_{gel} = 0.577$, mientras que si la reactividad de la amina secundaria es despreciable frente a la de la primaria, $\alpha_{gel} = 0.618$ [Pascault 2002], luego el efecto de sustitución produce solo un ligero desplazamiento en el valor de α_{gel} . Por tanto, el valor de α_{gel} debería estar comprendido entre 0.577 y 0.618 cuando los reactivos están en relación estequiométrica. De hecho, la mayoría de los valores experimentales reportados en estos sistemas están cercanos a 0.60 [Pascault 2002].

La gelificación no afecta a la reacción de curado que sigue transcurriendo con la adición de moléculas a la red. A medida que la reacción progresa, la densidad de entrecruzamiento se hace mayor, lo que provoca un aumento de la T_g del sistema, llegando un momento en que la T_g del material iguala a la temperatura de curado. En ese momento se produce la *vitrificación* del sistema, que consiste en el paso del estado líquido o elastomérico al estado vítreo. Cuando se alcanza el estado vítreo se observa un acusado descenso de la velocidad de reacción, que pasa a estar controlada por la velocidad de difusión de las especies reactivas. Al contrario que la gelificación, la vitrificación es un proceso reversible. El control químico de la reacción de curado puede restablecerse calentando por encima de la T_g para desvitrificar el polímero parcialmente entrecruzado.

Si la temperatura de curado es suficientemente elevada, la reacción continúa hasta conversión total, alcanzándose la máxima reticulación del termoestable. Es importante asegurar la relación estequiométrica de los reactivos que participan en la reacción, ya que el exceso de cualquiera de ellos conduciría a una malla menos reticulada, de peores propiedades. Este material, como todos los materiales amorfos, presenta una

temperatura de transición vítrea, representada habitualmente como T_g^∞ , que corresponde al termoestable totalmente curado.

En la figura 3.5 se muestra la evolución de la T_g del sistema con el avance de la reacción así como la transformación que experimenta la resina durante el curado a una temperatura de curado próxima a T_g^∞ . La figura 3.6 muestra en detalle la transformación de la resina durante la reacción de polimerización.

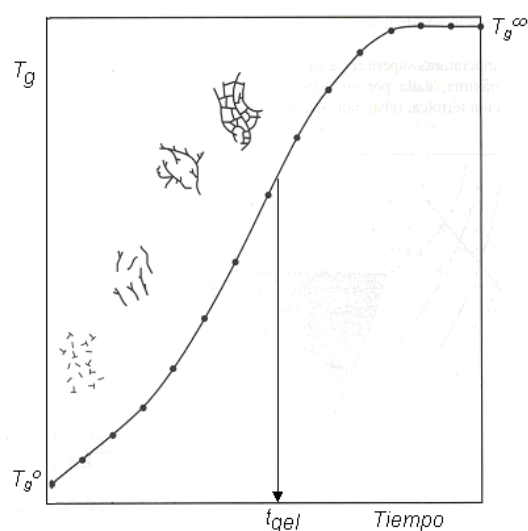


Figura 3.5 Transformaciones físicas y evolución de la T_g durante la reticulación a una temperatura de curado próxima a T_g^∞ .

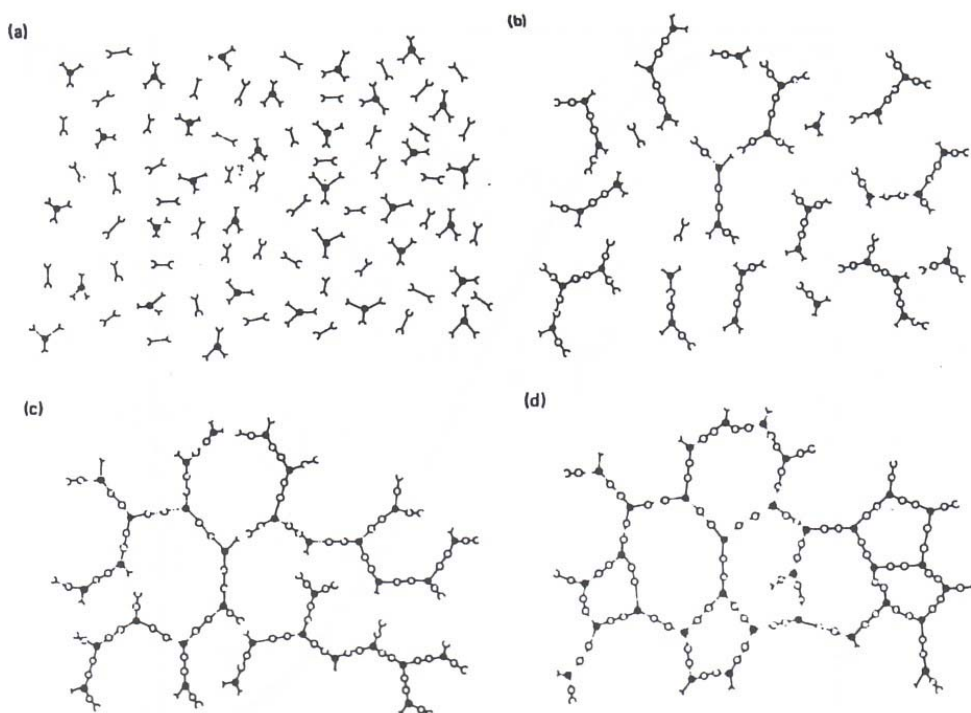


Figura 3.6 Representación esquemática del curado de un termoestable: (a) monómeros, (b) crecimiento lineal y ramificado que produce cadenas cada vez más largas, (c) punto gel, reticulación incompleta y (d) termoestable totalmente curado. Adaptado de [Turi 1981].

Las distintas etapas por las que transcurre el curado de un termoestable se pueden visualizar en un diagrama tiempo-temperatura-transformación (diagrama TTT) como el que se muestra en la figura 3.7, que representa el estado en que se encuentra el sistema durante la reticulación a diferentes temperaturas de curado. Como la velocidad de reacción, en general, varía exponencialmente con la temperatura, en estos diagramas el tiempo se suele representar en escala logarítmica.

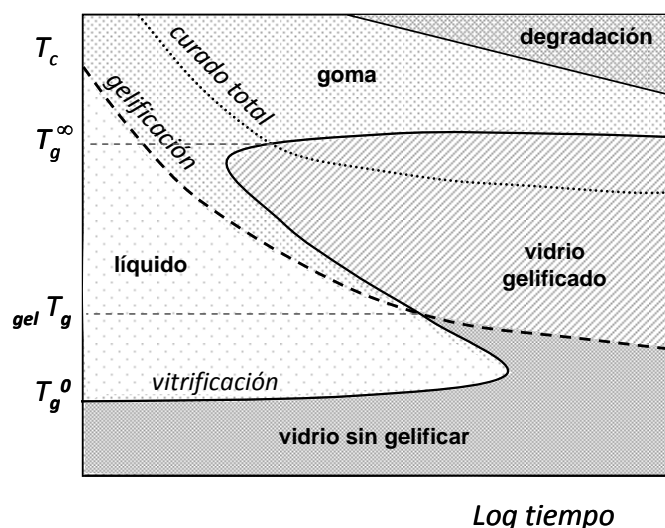


Figura 3.7 Diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) esquemático del proceso de curado de un termoestable.

Las diferentes zonas del diagrama TTT, a excepción de la correspondiente a la degradación, están limitadas por las curvas de gelificación (línea discontinua) y vitricación (línea continua). Ambas curvas se unen en un punto que corresponde a un valor de temperatura denominado ${}_{gel}T_g$, que representa la temperatura a la cual la gelificación y la vitricación se producen al mismo tiempo.

Cuando la temperatura de curado es inferior a ${}_{gel}T_g$, el sistema evoluciona hasta vitrificar impidiendo la gelificación, aunque si las líneas de vitricación y gelificación están muy cercanas, el pequeño progreso de la reacción que puede producirse después de la vitricación puede conducir a la gelificación del material. En la región comprendida entre ${}_{gel}T_g$ y T_g^∞ se producen los fenómenos de gelificación y vitricación durante el transcurso de la polimerización. Si el sistema se mantiene durante tiempo suficiente a temperaturas próximas a T_g^∞ , se logra el curado total del material.

En muchas ocasiones el curado se lleva a cabo a temperaturas inferiores a T_g^∞ y posteriormente se realiza un *postcurado*, que consiste en someter al material, durante un cierto tiempo, a una temperatura superior a su T_g^∞ con el fin de conseguir el máximo grado de reticulación. No obstante, es importante señalar que no es conveniente mantener al sistema a temperaturas muy superiores a su T_g^∞ ya que no se puede sobrepasar su máxima reticulación, definida por su estructura química, y en todo caso se producirá degradación térmica, rebajando las propiedades del producto final.

El conocimiento de las condiciones óptimas de curado del termoestable es fundamental para el diseño y control del procesado, ya que las propiedades finales del producto dependen fundamentalmente del proceso de curado, de la naturaleza de los

monómeros de partida y de la densidad de entrecruzamiento del termoestable. Para fijar estas condiciones es necesario comprender la cinética del proceso de curado. Esto implica la determinación del mecanismo de reacción y la ecuación cinética adecuada, así como el cálculo del orden de reacción, energías de activación y factores de frecuencia de la reacción.

3.3 CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE CURADO DGEBA/DDM

Se ha estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC, la reacción de curado de la resina epoxi DGEBA con DDM en relación estequiométrica, en condiciones isotermas. Con el fin de investigar el efecto de la temperatura en la cinética se han elegido tres temperaturas de curado: 150, 120 y 80°C. La mayor de ellas prácticamente coincide con la T_g^∞ del material completamente curado, por lo que previsiblemente la cinética, en este caso, tendrá exclusivamente control químico, mientras que a 120 y 80°C es de esperar que tenga lugar la vitrificación del sistema durante la reacción de polimerización.

Las mezclas DGEBA/DDM fueron primeramente curadas en estufa, a la temperatura elegida, durante diferentes tiempos. Al finalizar el tiempo de curado, la reacción se paralizó extrayendo las muestras parcialmente curadas de la estufa y enfriándolas rápidamente a temperatura ambiente. Posteriormente fueron analizadas por DSC para obtener la entalpía residual de la reacción (ΔH_r) y la evolución de la T_g con el avance de la reacción. Además, con el fin de encontrar el valor de la T_g^∞ del termoestable totalmente curado, se realizó un segundo barrido por DCS a cada una de las muestras. El valor de T_g^∞ del material, obtenido como el valor medio de todas las medidas, es de $149 \pm 2^\circ\text{C}$.

En las figuras 3.8, 3.9 y 3.10 se muestran los termogramas, obtenidos a diferentes tiempos de curado, del sistema DGEBA/DDM a 150, 120 y 80°C respectivamente. Se debe mencionar que se han eliminado algunas curvas en las figuras para evitar que queden muy recargadas y no se pueda ver con claridad la evolución del curado.

La curva de curado correspondiente al tiempo cero (curado dinámico) permite seguir la evolución de la reacción con la temperatura desde que los reactivos se ponen en contacto hasta que la reacción finaliza. Se puede observar como una vez superada la T_g° de la mezcla sin reaccionar y a temperaturas cercanas a los 90°C se inicia el declive de la curva que indica el comienzo de la reacción. La reacción alcanza su máxima velocidad a la temperatura correspondiente al pico exotérmico (T_{pico}), donde el flujo de entalpía liberada durante la reacción de curado es máximo.

La integración de la curva bajo el pico exotérmico en el termograma a tiempo cero, proporciona el valor de la entalpía total liberada durante la reacción completa del curado (ΔH_T), que será necesaria para el cálculo de la conversión a diferentes tiempos. Con el fin de obtener el valor más preciso de esta magnitud se han realizado varias medidas a tiempo cero, hasta un total de siete, escogiendo como valor óptimo el correspondiente a la media de todas ellas. El valor obtenido de ΔH_T es de $-425 \pm 5 \text{ J}(\text{g de sistema})^{-1}$, que expresado por equivalente epoxi corresponde a $-98 \pm 1 \text{ kJ}(\text{ee})^{-1}$. Este valor de la entalpía total está en consonancia con los reportados en la bibliografía para este sistema [Wise 1997, Jenner 2000, Schawe 2002, Blanco 2009].

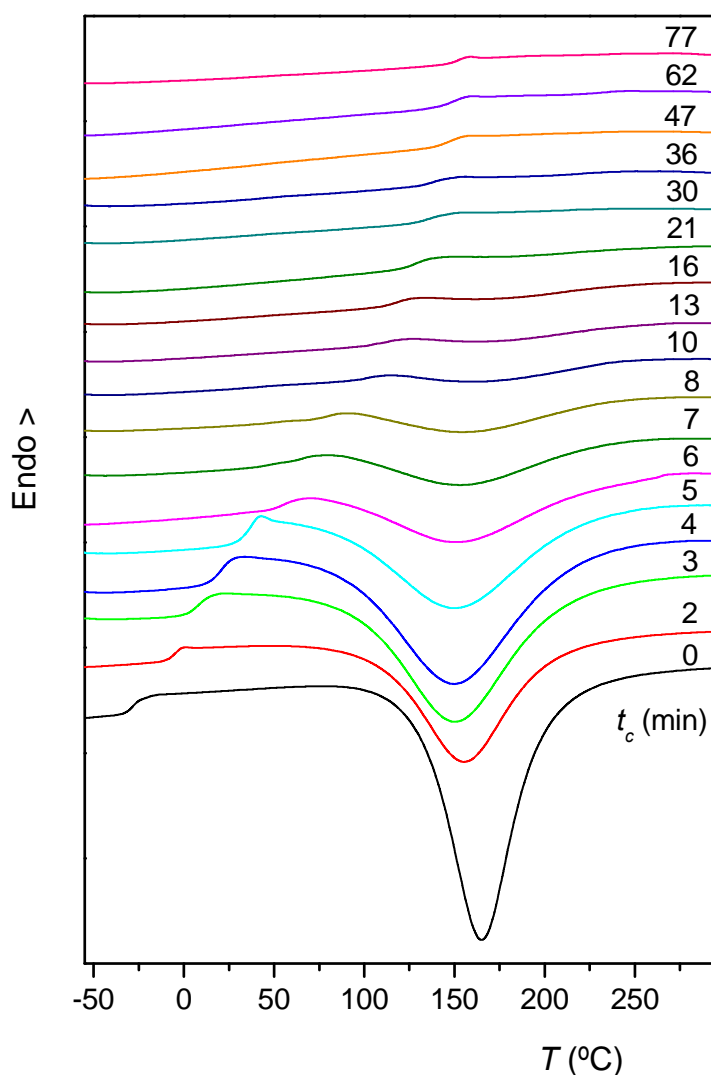


Figura 3.8 Termogramas DSC correspondientes al curado del sistema DGEBA/DDM en estufa a 150°C, durante diferentes tiempos.

Las curvas obtenidas por DSC para los sistemas que previamente fueron curados en estufa durante diferentes tiempos, ponen de manifiesto el incremento en el valor de la T_g inicial del sistema y la disminución del valor de la entalpía residual de la reacción de polimerización (en valor absoluto) a medida que aumenta el tiempo de curado en estufa.

Puede observarse como en algunas curvas aparece un pequeño pico endotérmico en el salto correspondiente a la transición vítrea. Este fenómeno se conoce como envejecimiento físico o relajación entálpica y está asociado a los cambios graduales que se producen en las propiedades físicas del polímero con el tiempo, cuando el polímero se calienta por encima de su T_g y se enfría rápidamente a temperaturas inferiores a su T_g . Este fenómeno ha sido atribuido al estado de no equilibrio del polímero vítreo, en el cual el polímero contiene excesivo volumen libre cuando es enfriado rápidamente. Con el tiempo, el polímero, en un acercamiento gradual al estado de equilibrio, disminuye el volumen libre y aumenta su densidad, lo que produce relajación entálpica.

Por otro lado, la inspección de las curvas pone de manifiesto como la entalpía residual llega a desaparecer totalmente en el curado a 150°C y prácticamente a 120°C, no siendo así en el curado isoterma a 80°C, en el que se sigue observando la zona correspondiente al pico exotérmico, incluso a tiempos elevados.

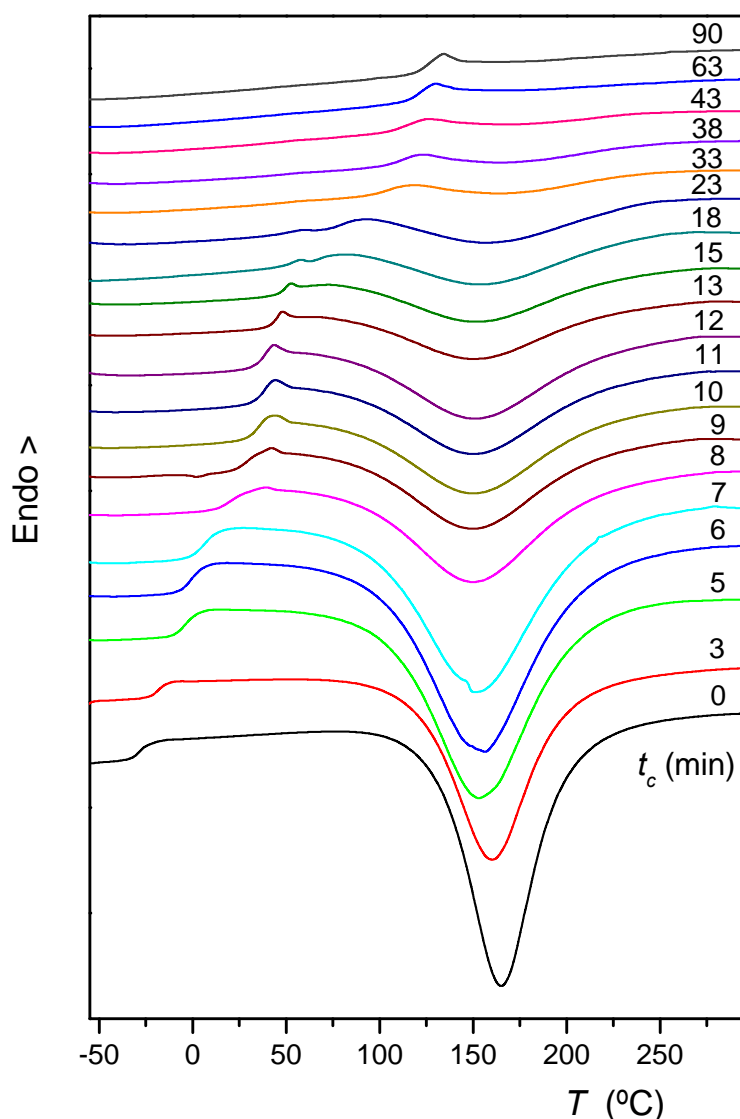


Figura 3.9 Termogramas DSC correspondientes al curado del sistema DGEBA/DDM en estufa a 120°C, durante diferentes tiempos.

Como se ha indicado, la T_g^∞ del termoestable es de ~149 °C por lo que cuando el sistema cura a 80°C se produce la vitrificación durante el proceso de polimerización, es decir la T_g del sistema va aumentando progresivamente con el avance de la reacción hasta que su valor iguala al de la temperatura de curado, momento en el cual la reacción de curado prácticamente se paraliza porque la cinética pasa de tener un control químico a estar controlada por la difusión de los reactivos. El fenómeno de vitrificación, sin embargo, es mucho menos importante a 120°C y no ocurre en el curado isoterma a 150°C, donde la reacción progresa hasta completarse.

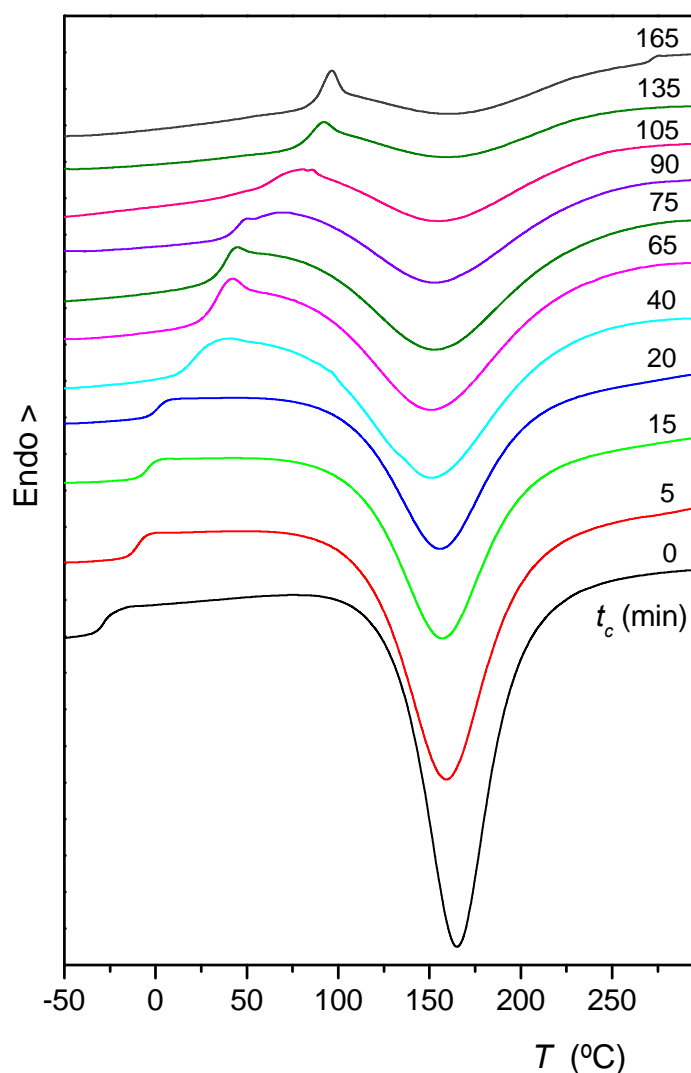


Figura 3.10 Termogramas DSC correspondientes al curado del sistema DGEBA/DDM en estufa a 80°C, durante diferentes tiempos.

Los valores de T_{pico} y ΔH_r obtenidos de los termogramas, así como la conversión, α , calculada mediante la ecuación 2.2 de la resina curada a diferentes tiempos se recogen en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 para el curado isoterma a 150, 120 y 80°C, respectivamente.

La T_{pico} presenta una variación similar con el tiempo de curado para las tres temperaturas estudiadas. Su valor inicialmente va disminuyendo hasta que llega a un mínimo de aproximadamente 150°C en los tres casos, a partir del cual aumenta su valor progresivamente. Este comportamiento pone de manifiesto el carácter autocatalítico de la reacción de curado entre el prepolímero epoxi y la amina, dado que el desplazamiento de la temperatura del pico exotérmico hacia menores temperaturas indica que la reacción se acelera.

TABLA 3.1

Valores de T_{pico} , ΔH_r y α correspondientes al curado isoterma a 150°C del sistema DGEBA/DDM.

t_c (min)	0	1	1.5	2	3	4	5
T_{pico} (°C)	164	161.2	156.2	155.6	150.6	150.2	150.4
ΔH_r (kJ·g ⁻¹)	-424.6	-402.8	-375.4	-349.0	-293.6	-236.9	-182.1
α	0.00	0.051	0.116	0.178	0.309	0.442	0.571
t_c (min)	6	7	8	9	10	13	16
T_{pico} (°C)	153.0	155.5	159.5	166.9	170.3	176.3	179.9
ΔH_r (kJ·g ⁻¹)	-153.0	-90.7	-67.2	-36.1	-27.1	-14.9	-9.1
α	0.640	0.786	0.842	0.915	0.936	0.965	0.979
t_c (min)	21	30	36	47	62	77	88
T_{pico} (°C)	181.8	181.3	197.4	217.1	206.4	217.4	216.2
ΔH_r (kJ·g ⁻¹)	-3.0	-1.1	-2.3	0.0	-2.0	-0.4	0.0
α	0.993	0.997	0.995	1.000	0.995	0.999	1.000

TABLA 3.2

Valores de T_{pico} , ΔH_r y α correspondientes al curado isoterma a 120°C del sistema DGEBA/DDM.

t_c (min)	0	1	3	4	5	6	7
T_{pico} (°C)	164	164.0	158.0	158.2	152.0	156.5	150.3
ΔH_r (kJ·g ⁻¹)	-424.6	-410.9	-379.7	-358.4	-313.4	-311.8	-283.9
α	0.00	0.032	0.096	0.156	0.262	0.265	0.331
t_c (min)	8	9	10	11	12	13	15
T_{pico} (°C)	150.4	150.5	151.2	151.2	152.2	152.1	153.8
ΔH_r (kJ·g ⁻¹)	-241.1	-212.8	-194.6	-184.8	-183.9	-154.3	-126.2
α	0.432	0.499	0.542	0.565	0.567	0.637	0.703

TABLA 3.2 (continuación)

t_c (min)	18	23	33	38	43	63	90
T_{pico} (°C)	157.6	161.4	170.2	171.6	174.0	175.2	181.8
ΔH_r (kJ·g ⁻¹)	-89.6	-61.3	-22.0	-19.3	-14.0	-8.4	-6.7
α	0.789	0.855	0.948	0.955	0.967	0.980	0.984

TABLA 3.3

Valores de T_{pico} , ΔH_r y α correspondientes al curado isoterma a 80°C del sistema DGEBA/DDM.

t_c (min)	0	5	15	20	25	35	40
T_{pico} (°C)	164	166	159.2	157.1	156.0	150.7	150.8
ΔH_r (kJ·g ⁻¹)	-424.6	-411.3	-363.8	-350.1	-316.6	-288.2	-267.0
α	0.00	0.031	0.143	0.175	0.254	0.321	0.371

t_c (min)	45	65	75	90	105	135	165
T_{pico} (°C)	152.6	152.2	154.3	155.3	158.3	164.6	167.7
ΔH_r (kJ·g ⁻¹)	-209.5	-180.2	-159.0	-122.1	-96.2	-51.8	-37.3
α	0.507	0.575	0.625	0.712	0.773	0.878	0.912

A partir de los datos recogidos en las tablas 3.1-3.3 se ha representado la variación de la conversión de la reacción DGEBA/DDM con el tiempo para las distintas temperaturas de curado y se han ajustado los datos a un comportamiento tipo sigmoideal, fijando como condición que la conversión a tiempo cero debe ser cero y que la máxima conversión alcanzable es del 100%. Los resultados se pueden ver en la figura 3.11.

La máxima conversión ($\alpha \sim 1$) se obtiene cuando la temperatura de curado es 150°C y se consigue prácticamente conversión total a 120°C ($\alpha \sim 0.98$), sin embargo solo es posible alcanzar un valor de $\alpha \sim 0.91$ para la menor temperatura de curado de 80°C. Además, como era de esperar, la máxima conversión se logra a tiempos más bajos a medida que aumenta la temperatura de curado.

La derivada de la conversión con respecto al tiempo proporciona la velocidad de la reacción en cada momento. En la figura 3.12 se puede ver comparativamente como varía la velocidad del proceso con el avance de la reacción para las tres temperaturas de curado estudiadas. Puede observarse como en todos los casos la velocidad alcanza un valor máximo transcurrido un cierto tiempo, lo que pone nuevamente de relieve el

comportamiento autocatalítico de la reacción epoxi/amina. Por tanto es previsible que la cinética de la reacción de este sistema pueda ser evaluada aplicando el modelo cinético autocatalítico descrito por la ecuación de *Kamal* (ecuación 3.23).

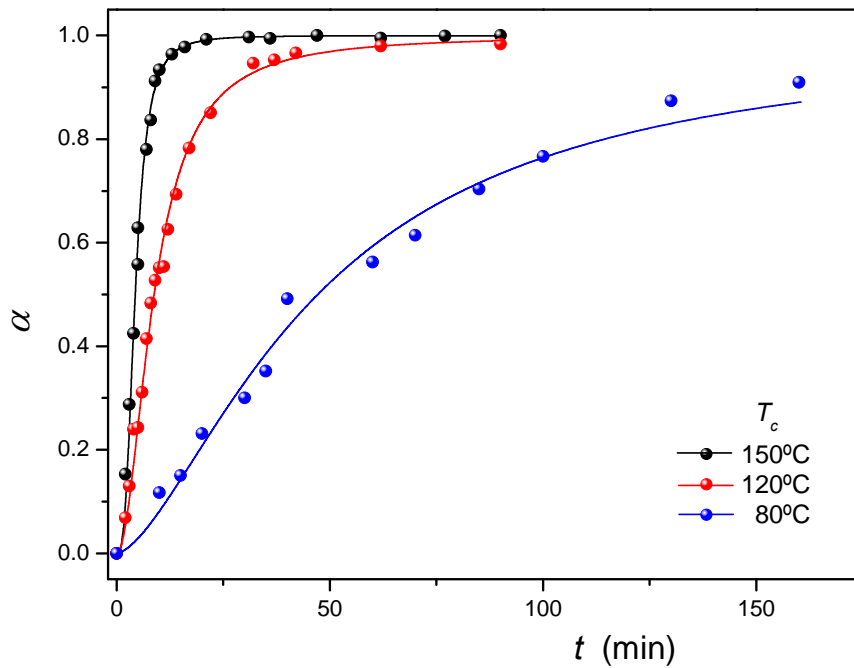


Figura 3.11 Datos experimentales y curvas de ajuste de la conversión (α) con el tiempo para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM a diferentes temperaturas de curado.

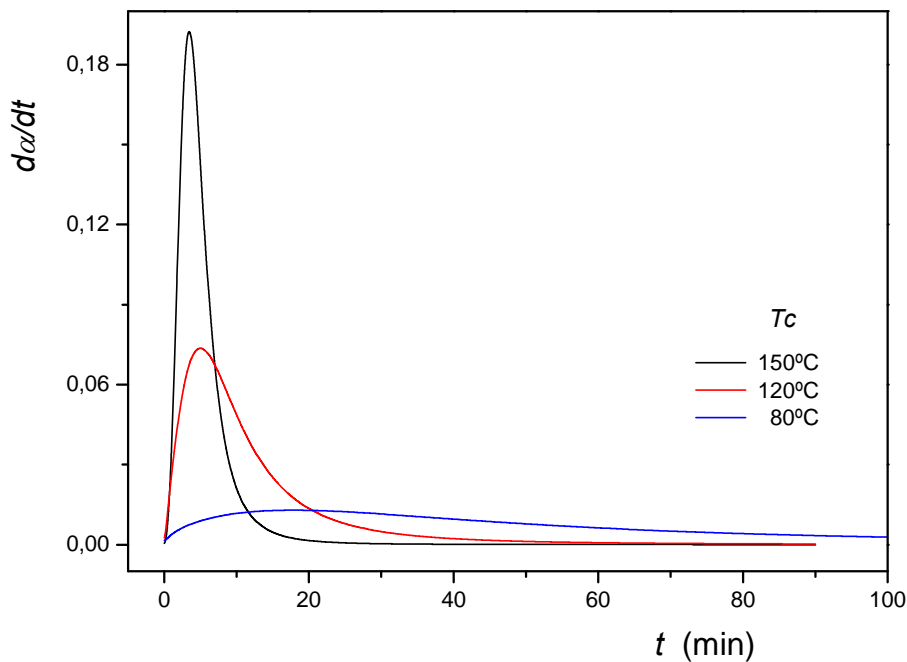


Figura 3.12 Evolución de la velocidad de reacción con el tiempo de curado para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM a diferentes temperaturas de curado.

Los valores máximos de velocidad, la conversión en ese instante y el tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción se reportan en la tabla 3.4. Estos datos ponen de manifiesto que la temperatura de curado no solo afecta a los valores máximos de velocidad que, como era de esperar, disminuyen al descender la temperatura, sino que también afecta a la conversión a la que se obtiene la máxima velocidad, que desciende al disminuir la temperatura a la que se produce la reacción. En cualquier caso el valor de la conversión correspondiente al máximo de la velocidad se encuentra prácticamente en el rango habitual de 20-40%.

TABLA 3.4

Velocidad máxima, conversión en ese instante y tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción de curado del sistema DGEBA/DDM a diferentes temperaturas de curado.

T_c (°C)	150	120	80
$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\max}$ (min ⁻¹)	0.193	0.074	0.013
α	0.33	0.25	0.18
t (min)	3.5	5.1	17.7

Mediante un proceso iterativo de regresión no lineal por mínimos cuadrados se han ajustado las curvas de velocidad al modelo autocatalítico de *Kamal* (ecuación 3.23). Este modelo no tiene en cuenta el control por difusión de la velocidad de reacción cuando el sistema vitrifica, y por tanto predice que la reacción alcanzará en todos los casos una conversión del 100 %. Esto es correcto para el curado a 150°C y supone una aproximación razonable a 120°C, sin embargo no es cierto para el curado a 80 °C. Por esta razón, se ha aplicado la ecuación de *Kamal* solo hasta el valor máximo de la conversión obtenido experimentalmente a cada temperatura de curado, y no hasta conversión total.

Se debe señalar que en la bibliografía, la aplicación de este modelo a sistemas epoxi/amina habitualmente conlleva alguna restricción en los órdenes de reacción, fijando a priori los valores de m y n , o la suma de ambos. En este trabajo no se ha fijado ningún valor de los parámetros ajustables de la ecuación 3.23, de forma tal, que su valor final corresponde al mejor ajuste conseguido.

En la figura 3.13 se representa la velocidad de reacción frente a la conversión epoxi y el ajuste obtenido con la ecuación de *Kamal* para el sistema DGEBA/DDM a las tres temperaturas de curado estudiadas. Los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste se muestran en la tabla 3.5.

El análisis cinético demuestra que los valores de k_1 , que representa la constante de velocidad aparente de la reacción no catalizada entre los grupos reactivos originariamente presentes en el sistema, es muy próxima a cero, indicando que la velocidad inicial es muy pequeña, pudiendo incluso despreciarse, lo que sugiere que el mecanismo predominante es el autocatalítico. La constante de velocidad aparente, k_2 , asociada al proceso autocatalítico, aumenta como era previsible con la temperatura de

curado y son similares a los reportados en la bibliografía [Jenninger 2000]. Los órdenes de reacción m y n , correspondientes al proceso catalizado y sin catalizar, tienen valores cercanos a 0.5 y 1.5 respectivamente, y su suma ($m + n$), que representa el orden global de la reacción, se mantiene prácticamente constante e igual a 2. Estos valores están en concordancia con los reportados para otros sistemas epoxi/amina [Su 1995, Lee 2000].

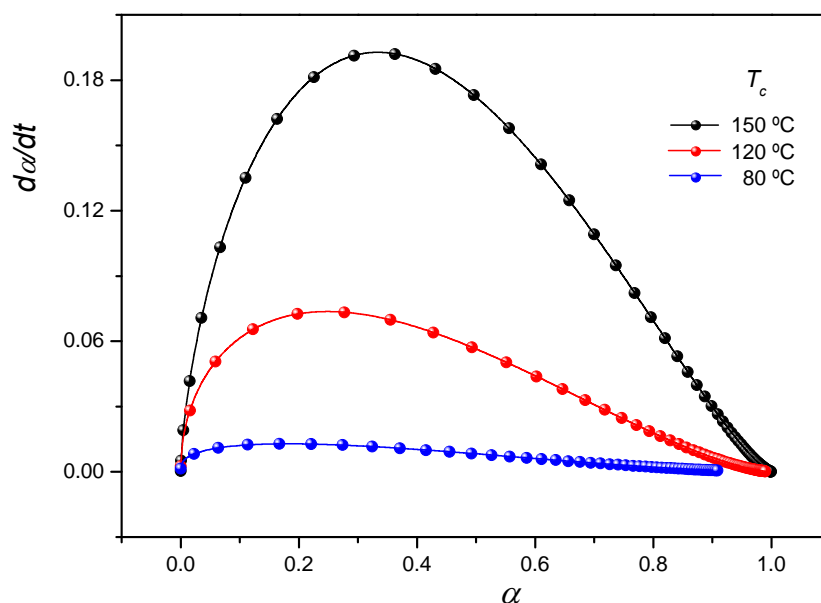


Figura 3.13 Curvas velocidad-conversión obtenidas de los datos experimentales (puntos) y ajustadas mediante la ecuación de Kamal (líneas) para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM a diferentes temperaturas de curado.

TABLA 3.5

Parámetros cinéticos del curado DGEBA/DDM obtenidos a distintas temperaturas de curado.

T_c (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	m	n	($m + n$)
150	0.0005	0.688	0.67	1.33	2.00
120	0.0011	0.227	0.50	1.51	2.01
80	0.0008	0.033	0.39	1.66	2.05

A partir de los valores obtenidos de k_1 y k_2 a distintas temperaturas, es posible determinar las energías de activación (E_a) asociadas a la reacción sin catalizar y catalizada. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.21), la representación del $\ln k$ frente a $1/T$ debe ser una línea recta, de cuya pendiente y ordenada en el origen se puede obtener el valor de E_a y del factor de frecuencia A .

En la gráfica 3.14 se representan los valores de $\ln k_2$ frente a $1/T$ y el ajuste lineal de los mismos. No se ha representado la variación de k_1 dado que al ser sus valores muy próximos a cero, tanto el error experimental como el del ajuste llegan a ser muy importantes y conducen a valores erróneos de la energía de activación.

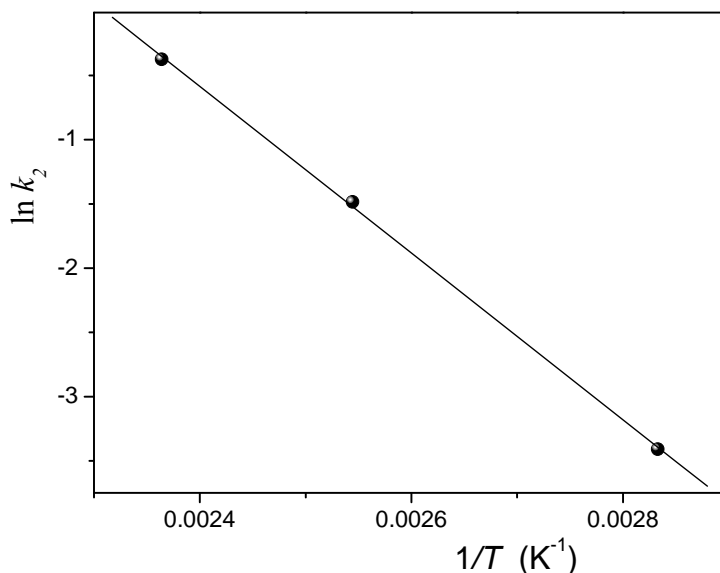


Figura 3.14 Datos experimentales de $\ln k_2$ en función de la inversa de la temperatura de curado y ajuste Arrhenius para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM.

A partir de la pendiente de la gráfica 3.14 se determina un valor de la energía de activación asociada al proceso catalítico $E_{a2} = 54.0 \pm 1.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que está en consonancia con los valores encontrados en la bibliografía para este sistema [Schawe 2002, Larrañaga 2005]. El factor de frecuencia, expresado en forma de logaritmo, que proporciona la ordenada en el origen es $\ln A = 15.0 \pm 0.4$.

Como conclusión se puede decir que la reacción de polimerización sigue un mecanismo predominantemente autocatalítico, pudiendo considerarse, como una aproximación razonable, que la velocidad en los instantes iniciales (valor de k_1) es prácticamente nula. Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de *Kamal* están en consonancia con los reportados en la bibliografía para estos sistemas, y por tanto la aplicación del modelo autocatalítico de *Kamal* proporciona un procedimiento adecuado para el estudio de la cinética del sistema DGEBA/DDM, siempre y cuando la reacción se encuentre bajo control químico.

3.4 CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE CURADO DGEBA/DDM EN PRESENCIA DE PVAc

Se ha investigado la influencia de la presencia del termoplástico PVAc en la reacción de curado de la resina epoxi DGEBA con DDM en relación estequiométrica. En el estudio

cinético realizado se ha seguido el mismo protocolo que el empleado en la reacción de curado para la obtención del termoestable puro. La cantidad de PVAc utilizada ha variado entre el 5 y el 20% en peso sobre el total del sistema (DGEBA/DDM/PVAc).

En primer lugar se ha procedido al estudio calorimétrico por DSC en régimen dinámico para muestras sin curar (tiempo cero) de la resina DGEBA con DDM modificada con diferentes cantidades de PVAc. El objetivo principal del análisis consiste en encontrar la entalpía total liberada en la reacción de curado (ΔH_T) y la temperatura correspondiente al pico exotérmico. Estos valores indicarán si existen modificaciones en el curado dinámico DGEBA/DDM con la incorporación de PVAc.

Sobre las muestras ya curadas se ha realizado un segundo barrido que permitirá determinar la T_g^∞ del termoestable totalmente curado, y además permitirá investigar la posible separación de la fase amorfa correspondiente al termoplástico durante la reacción de curado, mediante la detección de una segunda T_g .

Los termogramas del primer barrido del sistema modificado con diferentes cantidades de PVAc se pueden ver en la figura 3.15, conjuntamente con la curva correspondiente al sistema DGEBA/DDM sin modificar.

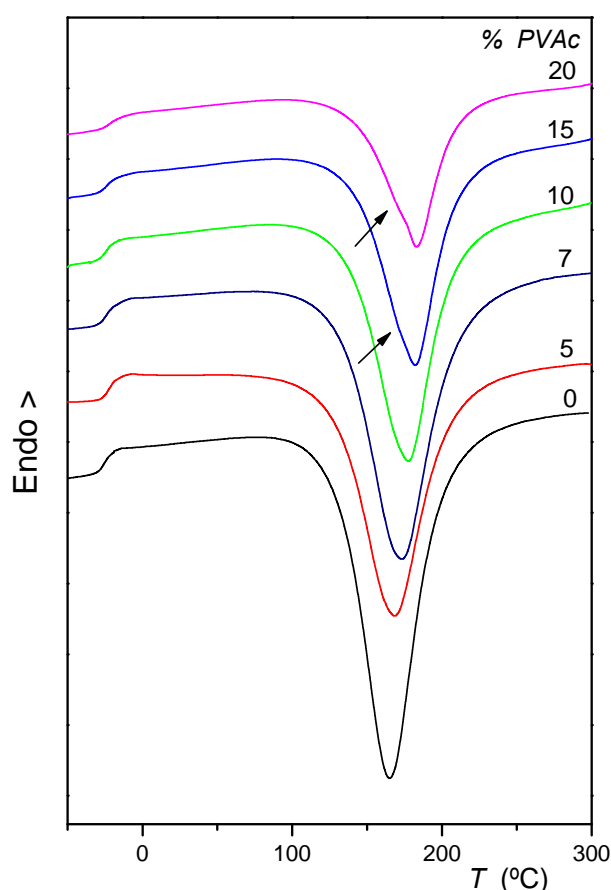


Figura 3.15 Curvas DSC del sistema DGEBA/DDM/PVAc con diferentes contenidos de PVAc.

En todos los casos aparece una única T_g° lo que confirma la homogeneidad del sistema como consecuencia de la miscibilidad de sus componentes y que será analizada en el capítulo siguiente. Al igual que se hizo con el termoestable puro, para cada sistema

se han realizado medidas con diferentes muestras con el objetivo de optimizar los resultados tomando como mejor valor de las magnitudes experimentales el valor medio de todas ellas.

Los resultados obtenidos se pueden ver en la tabla 3.6 en la que se muestran los valores medios experimentales de la T_g^0 de la mezcla sin reaccionar, la temperatura del pico exotérmico, la entalpía total de la reacción y los valores de las temperaturas de transición vítrea correspondientes al segundo barrido.

El valor de T_g^0 en las mezclas en general es más alto en presencia de PVAc como consecuencia de la mayor T_g del termoplástico en relación con la T_g de la mezcla DGEBA/DDM sin curar, que produce un aumento en la temperatura correspondiente a la transición vítrea del sistema miscible. No obstante, aunque teóricamente la T_g^0 debería aumentar con el contenido de PVAc, no se aprecia una clara tendencia en función de la cantidad de termoplástico. Este hecho puede atribuirse a la utilización de disolvente en la preparación de las muestras. Es muy probable que no se haya conseguido eliminar completamente el disolvente, especialmente en aquellas muestras con mayor contenido de PVAc y por tanto mayor viscosidad. Los restos de acetona producirían un efecto plastificante, rebajando el valor de T_g^0 , y a su vez la presencia de PVAc tendería a elevar este valor.

TABLA 3.6

Resultado del estudio calorimétrico por DSC en régimen dinámico del sistema DGEBA/DDM puro y modificado con distintas cantidades de PVAc. Los errores corresponden a la máxima desviación del valor medio en cada caso.

% PVAc	T_g^0 (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH_T (kJ·g ⁻¹)	ΔH_T (kJ·ee ⁻¹)	PVAc	epoxi
					T_{g2}^∞ (°C)	T_{g1}^∞ (°C)
0	-24 ± 1	164 ± 1	-425 ± 5	-98 ± 1		149 ± 2
5	-22 ± 1	168 ± 1	-390 ± 2	-95 ± 1	32 ± 3	148 ± 1
7	-22 ± 1	173 ± 1	-385 ± 3	-95 ± 1	33 ± 2	146 ± 1
10	-24 ± 1	177 ± 5	-363 ± 7	-94 ± 3	41 ± 2	148 ± 2
15	-23 ± 3	181 ± 4	-346 ± 3	-94 ± 1	42 ± 1	150 ± 2
20	-20 ± 2	183 ± 2	-322 ± 5	-93 ± 2	43 ± 1	151 ± 1

La temperatura correspondiente al pico exotérmico (T_{pico}) va aumentando de forma gradual con el contenido en PVAc, lo que indica que la velocidad máxima se alcanza a temperaturas cada vez mayores. Esto sugiere una ralentización de la cinética al aumentar la cantidad de termoplástico que ha sido observado también por otros autores en sistemas similares [López 2009(a), Blanco 2009] y que principalmente se explica por el descenso de grupos reactivos por unidad de volumen debido al efecto diluyente que produce la presencia de termoplástico, y por el incremento de la viscosidad del medio producido por la adición del modificador. Sin embargo, debe también contemplarse la

contribución de posibles interacciones entre el PVAc y los componentes de la mezcla reactiva [Blanco 2009].

Para los sistemas con alto contenido de PVAc se detecta un pequeño hombro en el pico exotérmico de reacción (indicado con flechas en la figura 3.15). La ausencia de este hombro en el sistema DGEBA/DDM puro y el hecho de que su intensidad se incrementa con la cantidad de modificador, puede indicar que la reacción se ve perturbada en presencia del termoplástico, probablemente debido a algún tipo de interacción entre éste y la resina parcialmente reaccionada. [Pascault 2000, Blanco 2009].

La entalpía total de la reacción, expresada por gramo de muestra, disminuye notablemente al aumentar el contenido de PVAc, sin embargo, debe tenerse en cuenta que esta entalpía de reacción está referida al peso global del sistema, es decir al peso de DGEBA/DDM más el peso de PVAc, que en un principio no participa en la reacción de curado. Para poder ver cómo influye la presencia y el contenido de PVAc en esta magnitud, se debe, por tanto, comparar la entalpía total de la reacción expresada por equivalente de grupos epoxi. El análisis de estos valores indica que la entalpía total de reacción liberada en los sistemas modificados con PVAc es ligeramente menor que la correspondiente al sistema DGEBA/DDM, y además disminuye con el contenido del termoplástico. Este pequeño descenso, que como máximo representa el 5% de la entalpía total, indicaría que el PVAc tiene muy poca influencia en la cinética del termoestable puro. En otros sistemas epoxi modificados con elastómeros o termoplásticos se ha encontrado también que el modificador apenas tiene influencia en el valor de la entalpía total de la reacción de curado, que permanece prácticamente constante [Thomas 2008, López 2009(a)]. Los pequeños descensos detectados se podrían justificar si se considera que la adición de PVAc podría inhibir la reacción de algunos grupos funcionales, bien debido a interacciones entre el PVAc y otros grupos que podrían restringir la movilidad de las cadenas, o bien a un pequeño desajuste estequiométrico que se produciría si durante la separación de fases, el termoplástico arrastrase algunos grupos reactivos [Blanco 2009].

En todos los casos analizados en los que el curado se realiza en presencia de PVAc, el segundo barrido, correspondiente al sistema totalmente curado, muestra la existencia de dos T_g s (ver tabla 3.6), lo que pone de manifiesto que la separación de fases tiene lugar durante la reacción de curado. La T_g más baja (T_{g2}) se atribuye a la fase rica en termoplástico. Esta T_{g2} es inferior a la correspondiente al PVAc puro ($\sim 44^\circ\text{C}$), y aumenta progresivamente con la cantidad de termoplástico. Esta circunstancia podría indicar que, durante el proceso de separación de fases, el termoplástico que se segrega podría arrastrar algunos de los componentes presentes en la mezcla reactiva, que actuarían como plastificantes del PVAc. La T_g más alta (T_{g1}) se identifica con la fase rica en epoxi y no sufre alteraciones significativas por la presencia de PVAc.

Una vez determinados los parámetros de los curados dinámicos (tiempo cero) y las T_g s del termoestable totalmente curado, se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de polimerización, a distintos tiempos de curado, de los sistemas modificados con diferentes cantidades de PVAc.

En las figuras 3.16, 3.17 y 3.18 se muestran los termogramas obtenidos a diferentes tiempos de curado en estufa a 150 y 120°C , de los sistemas DGEBA/DDM modificados con 5, 10 y 15% en peso de PVAc respectivamente. Los termogramas en el caso del

curado con diferentes cantidades de PVAc a 80°C se presentan en la figura 3.19. Se ha investigado también la cinética del sistema DGEBA/DDM modificado con un 20% en peso de PVAc a 150°C, cuyos termogramas, a diferentes tiempos de curado, aparecen conjuntamente en la figura 3.19.

Al igual que en el caso del sistema sin modificar, se han eliminado algunas curvas en las figuras para visualizar con mayor claridad la evolución de la reacción de curado con el tiempo.

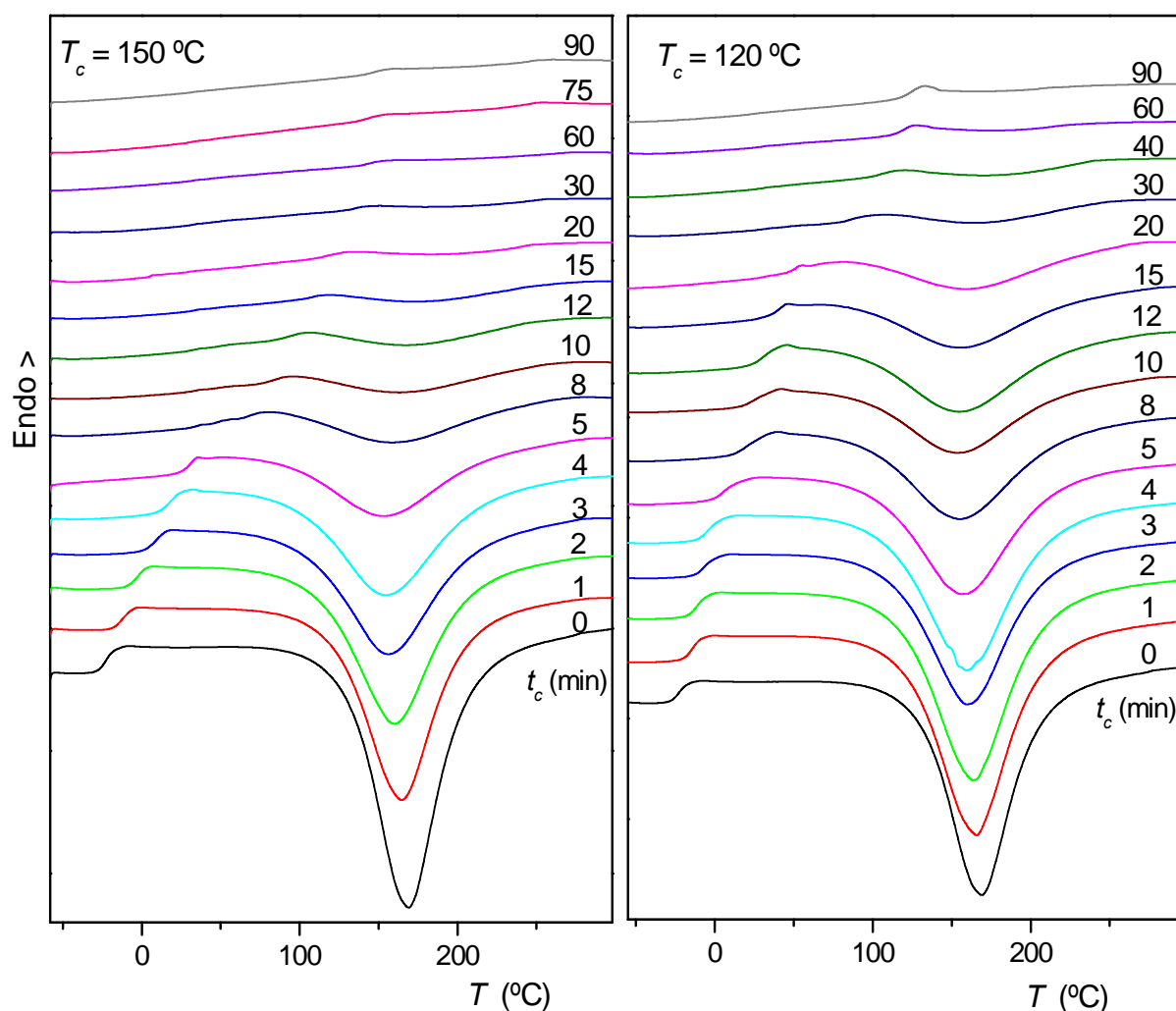


Figura 3.16 Termogramas DSC correspondientes al curado, durante diferentes tiempos, del sistema DGEBA/DDM/PVAc (5% en peso) en estufa a 150 y 120°C.

Las curvas obtenidas por DSC para los sistemas modificados con PVAc, que previamente fueron curados en estufa durante diferentes tiempos, tienen un perfil similar a las correspondientes al sistema DGEBA/DDM puro, salvo que a un determinado tiempo de curado, que depende de la cantidad de modificador y de la temperatura de curado, se puede advertir la presencia de una segunda T_g (T_{g2}) cuyo valor es cercano al correspondiente de la T_g del termoplástico puro y que permanece prácticamente constante con el tiempo de curado. La otra T_g (T_{g1}) sigue incrementando su valor con el avance de la reacción y por tanto se debe atribuir a la red epoxi. Este hecho pone de

manifiesto que a un determinado valor de conversión se produce la separación de fases en el sistema. La separación de fases inducida por la reacción de polimerización será estudiada con detalle en el capítulo siguiente.

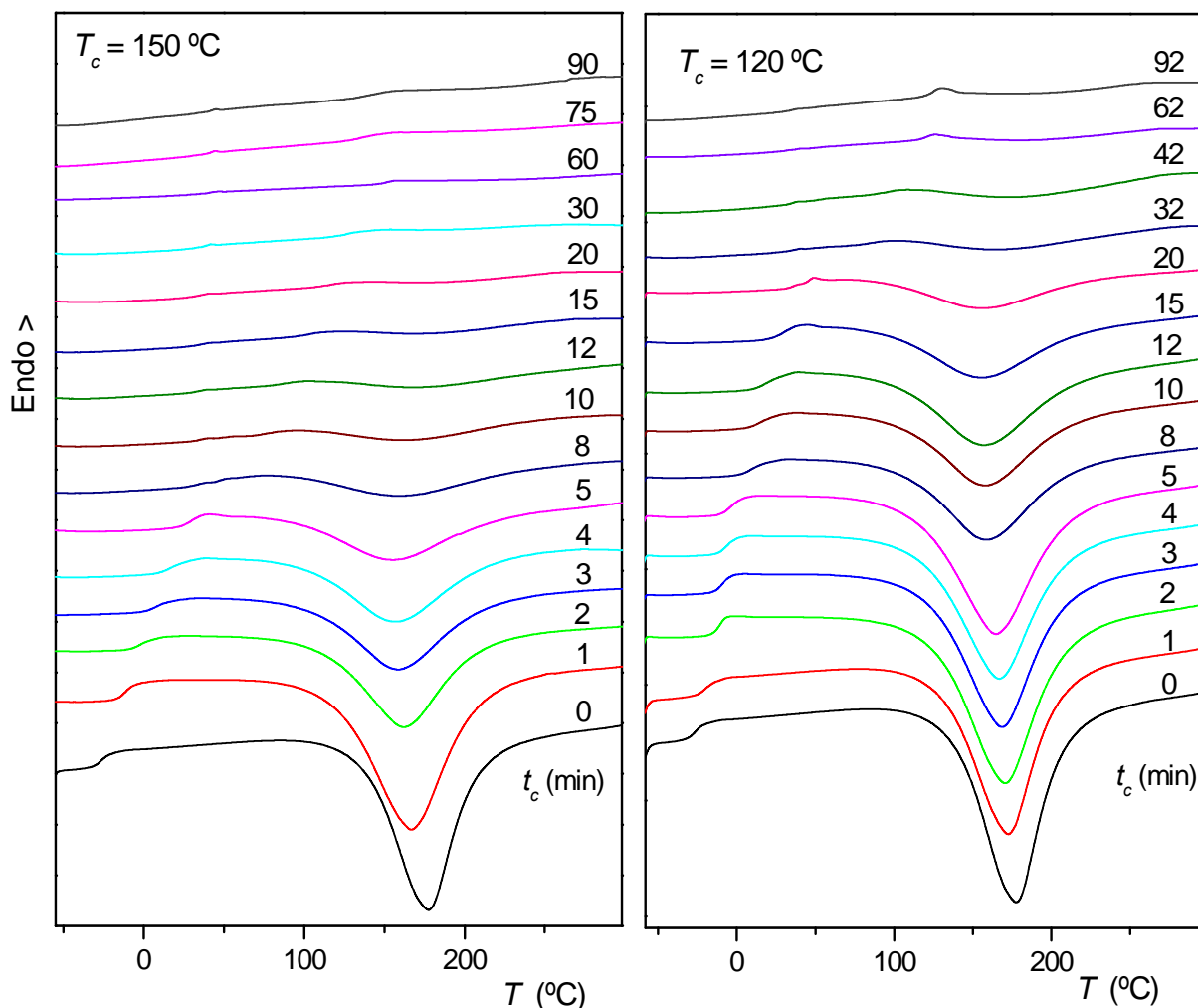


Figura 3.17 Termogramas DSC correspondientes al curado, durante diferentes tiempos, del sistema DGEBA/DDM/PVAc (10% en peso) en estufa a 150 y 120°C.

La presencia de PVAc, independientemente de su cantidad en el medio reactivo, no impide que la entalpía residual de la reacción de polimerización llegue a desaparecer por completo en el curado a 150°C y casi totalmente en el curado a 120°C. Sin embargo, al igual que en el sistema sin modificar, en el curado a 80°C se sigue observando la presencia del pico exotérmico, incluso a tiempos elevados, debido a la vitrificación del sistema.

A partir de los valores de la entalpía residual, obtenida por integración de los picos exotérmicos de la resina parcialmente curada, se ha calculado la conversión a diferentes tiempos para todos los sistemas modificados con diferentes cantidades de PVAc.

Los valores de conversión obtenidos en función del tiempo de curado, así como el ajuste de los mismos se muestran en las figuras 3.20, 3.21 y 3.22 para el curado a 150, 120 y 80°C respectivamente. La observación de estas figuras permite inferir que, en

general, para un mismo tiempo de curado la conversión de los grupos epoxi disminuye con la cantidad de termoplástico.

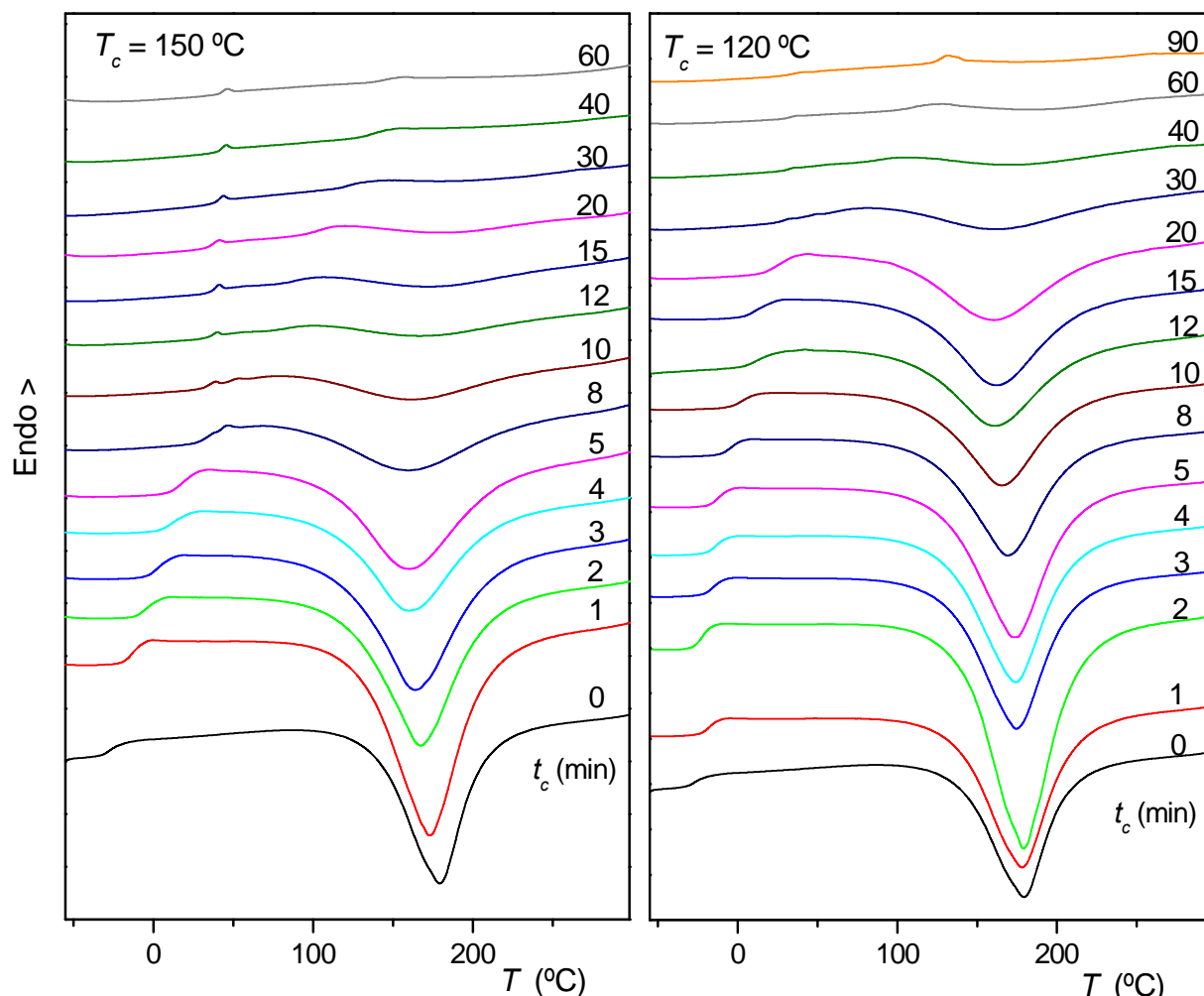


Figura 3.18 Termogramas DSC correspondientes al curado, durante diferentes tiempos del sistema DGEBA/DDM/PVAc (15% en peso) en estufa a 150 y 120°C.

Conviene señalar que los datos experimentales correspondientes a los sistemas modificados con termoplástico se ajustan peor que los correspondientes al sistema DGEBA/DDM puro, dado que ahora el sistema es más complejo y existen más factores que pueden afectar la evolución de la reacción de curado. Entre estos factores, quizás el más importante sea la separación de fases que se produce durante la reacción de polimerización de la resina. Está descrito [Pascault 2000, Ritzenthaler 2000] que cuando el termoplástico se segrega para formar una fase diferente, la reacción se acelera debido a que aumenta la densidad de grupos reactivos en la fase rica en epoxi. Durante la separación de fases coexisten dos fases que contienen grupos epoxi y amina en concentración desconocida y que va variando en cada una de ellas hasta completar el proceso de separación de fases. Por tanto, la conversión experimental una vez iniciada la separación de fases, se debe considerar como un promedio de la conversión en ambas fases.

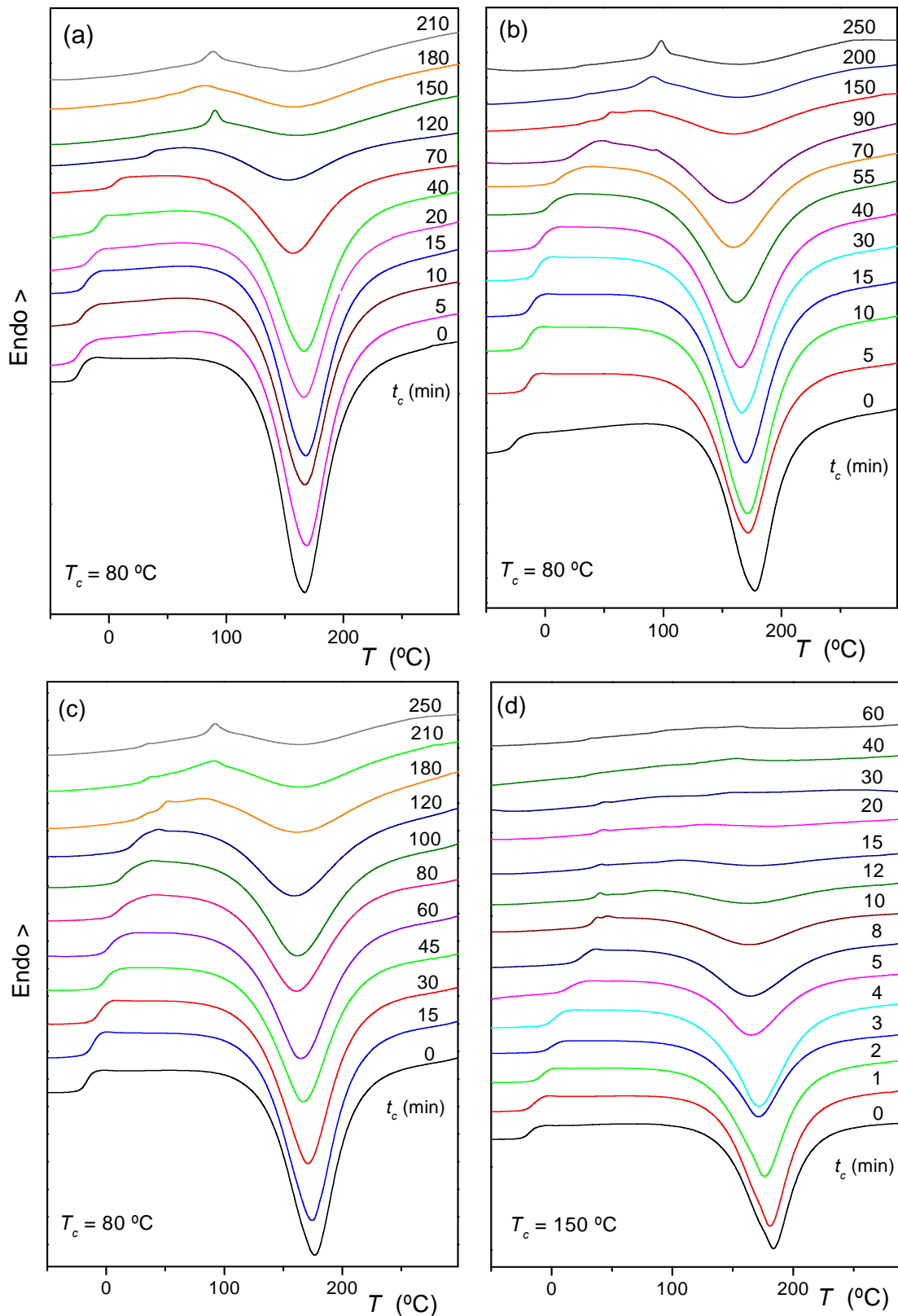


Figura 3.19 Termogramas DSC correspondientes al curado isoterma a $80\text{ }^\circ\text{C}$, durante diferentes tiempos, del sistema DGEBA/DDM modificado con (a) 5% (b) 10% y (c) 15% en peso de PVAc. En la gráfica (d) se muestran los termogramas del curado isoterma a $150\text{ }^\circ\text{C}$ del sistema DGEBA/DDM/PVAc (20% en peso).

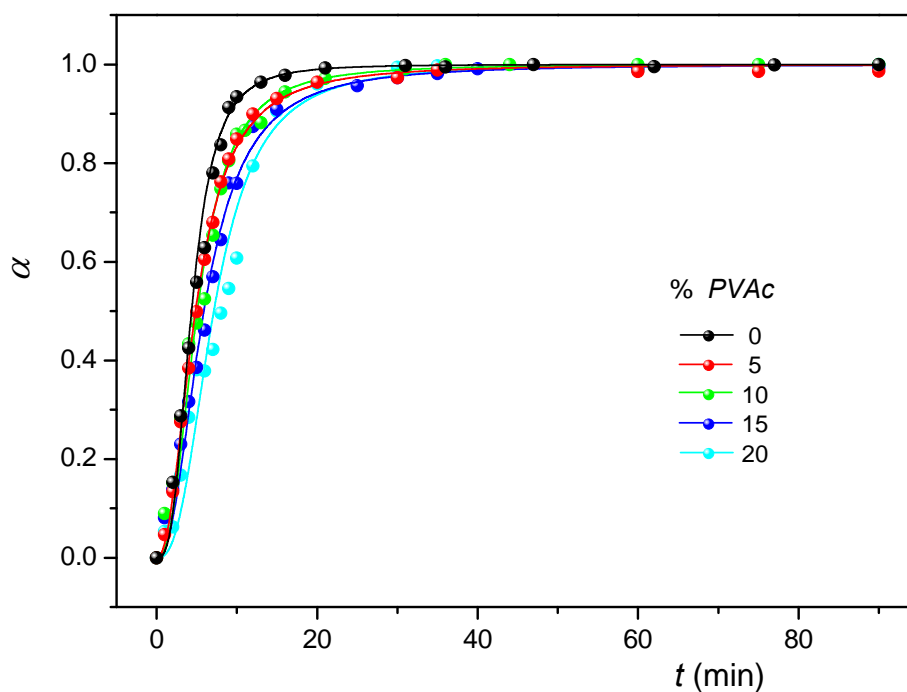


Figura 3.20 Datos experimentales y curvas de ajuste de la conversión con el tiempo correspondientes al curado isoterma a 150°C de mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc.

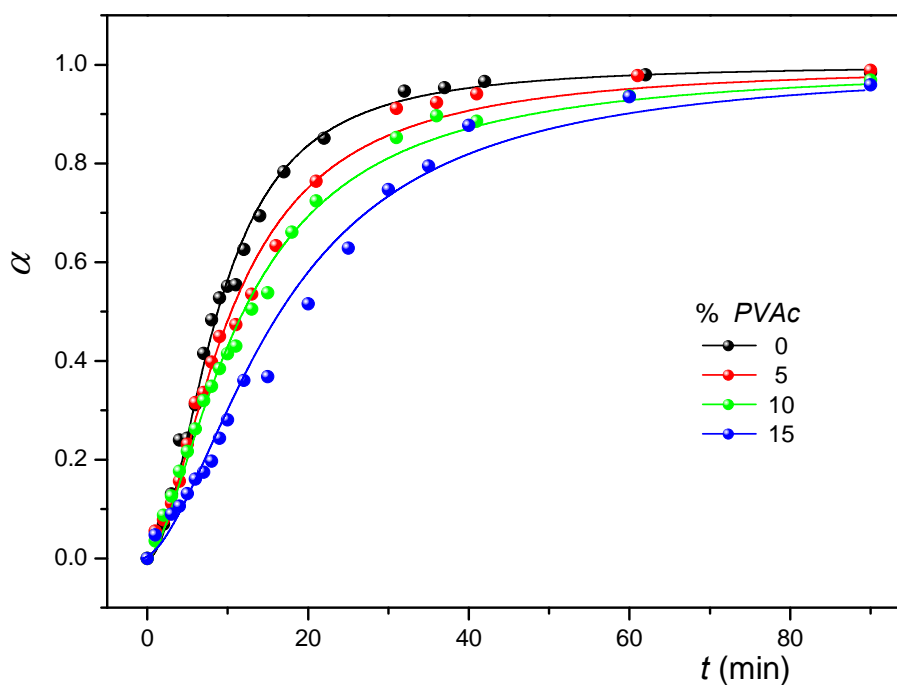


Figura 3.21 Datos experimentales y curvas de ajuste de la conversión con el tiempo correspondientes al curado isoterma a 120°C de mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc.

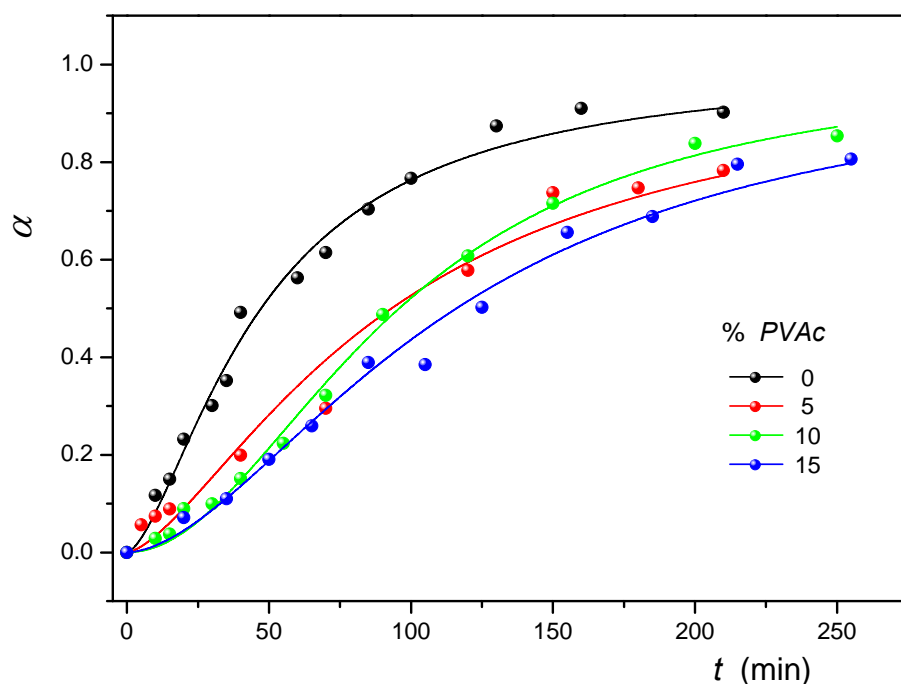


Figura 3.22 Datos experimentales y curvas de ajuste de la conversión con el tiempo correspondientes al curado isoterma a 80°C de mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc.

A partir de los diferentes ajustes conversión-tiempo se ha obtenido la velocidad de reacción para los diferentes sistemas, cuya variación con el tiempo se puede ver en las figuras 3.23, 3.24 y 3.25 para el curado a 150, 120 y 80°C respectivamente.

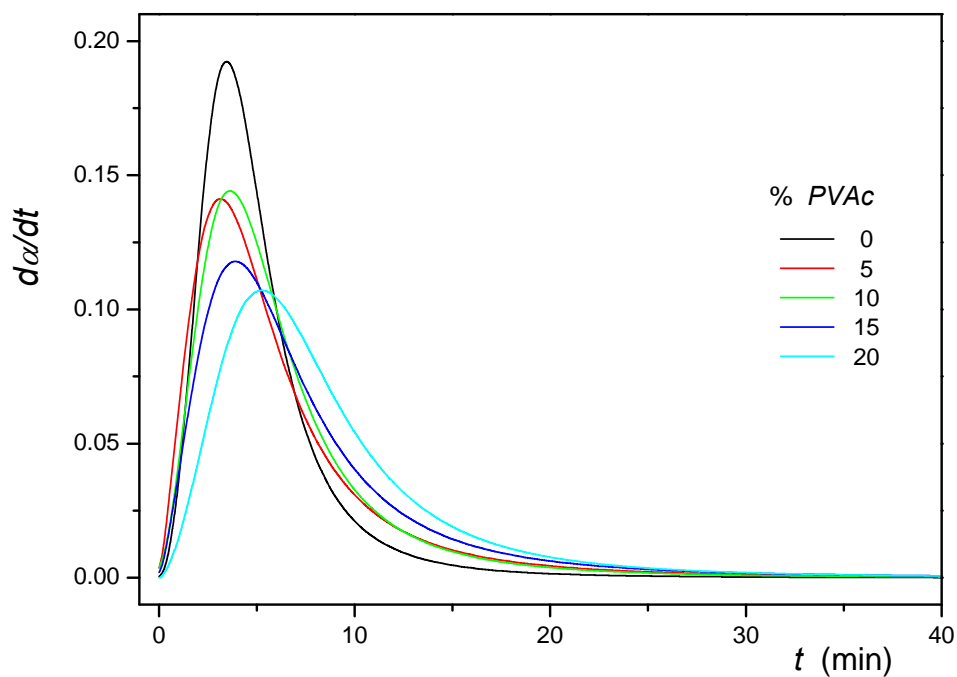


Figura 3.23 Evolución de la velocidad de reacción con el tiempo para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc, curadas a 150°C.

La evolución de la velocidad con el avance de la reacción permite apreciar cómo, al igual que ocurre en el sistema sin modificar, la reacción se acelera hasta alcanzar un máximo en la velocidad, independientemente de la cantidad de termoplástico añadida y de la temperatura de curado estudiada. Por tanto el PVAc presente en el medio reactivo no altera en ningún caso el carácter autocatalítico de la reacción de curado del termoestable.

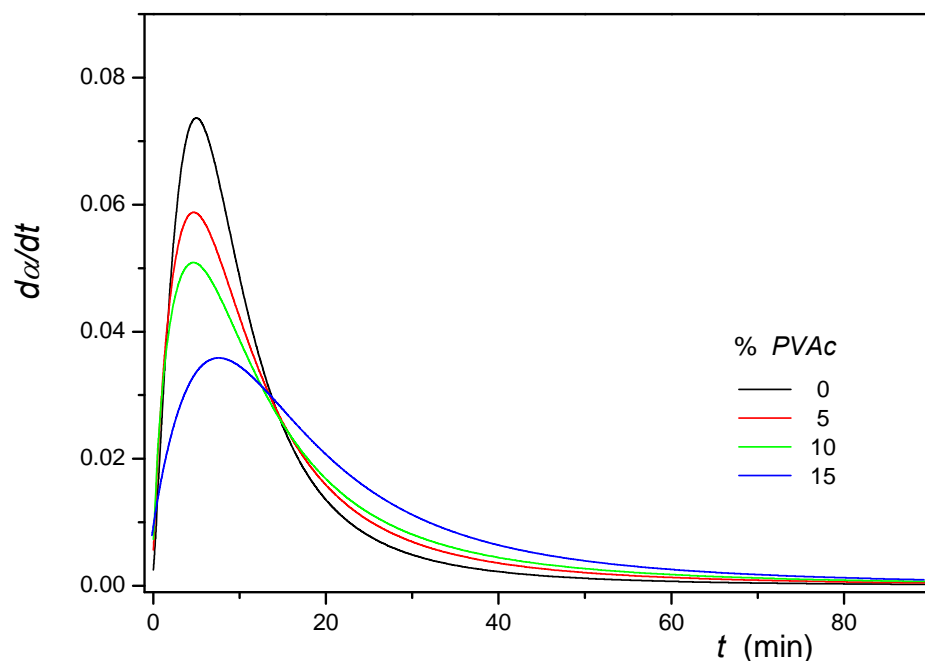


Figura 3.24 Evolución de la velocidad de reacción con el tiempo, de mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc, curadas a 120°C.

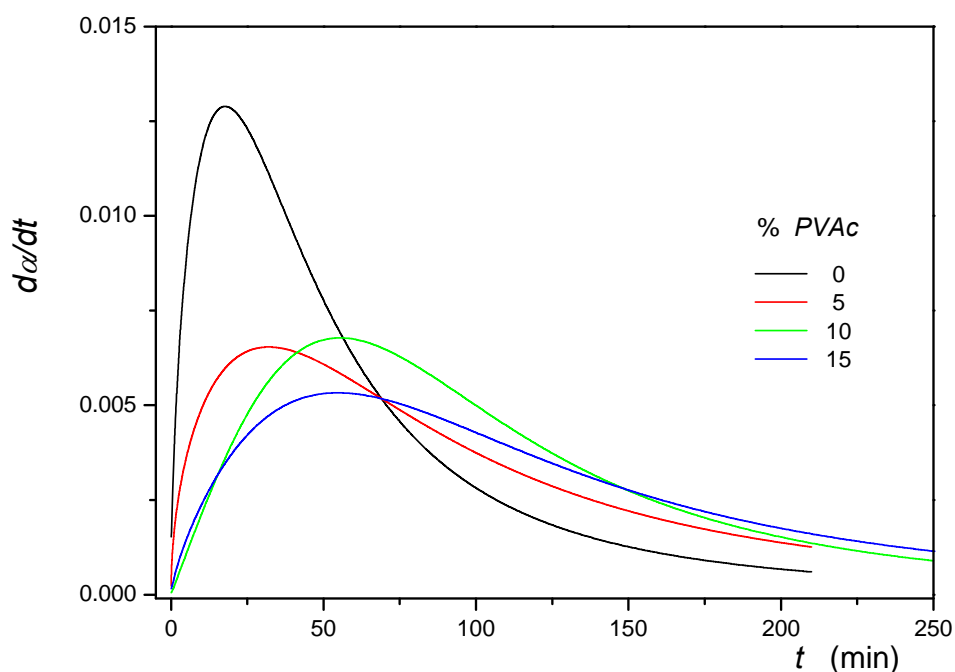


Figura 3.25 Evolución de la velocidad de reacción con el tiempo para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc, curadas a 80°C.

El valor de la máxima velocidad alcanzada cuando el termoplástico está presente en el medio reactivo es siempre inferior al conseguido en el sistema sin modificar. Este comportamiento se ha encontrado en otros sistemas epoxi modificados con termoplásticos [Francis 2003, Francis 2006]. Una posible explicación tendría su origen en el efecto diluyente que ejerce el termoplástico, aunque también otro efecto que podría contribuir a disminuir la velocidad sería el incremento en la viscosidad del medio que provoca la presencia de PVAc que sería más significativo a temperaturas de curado bajas (80°C) y elevados contenidos de PVAc.

Los valores de la velocidad máxima, la conversión en ese instante y el tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción se reportan en la tabla 3.7 para el sistema DGEBA/DDM modificado con diferentes cantidades de PVAc, curados en estufa a 150, 120 y 80°C. En la tabla se incluyen también los valores correspondientes al sistema sin modificar.

TABLA 3.7

Velocidad máxima, conversión en ese instante y tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción de curado del sistema DGEBA/DDM modificado con diferentes cantidades de PVAc.

T_c (°C)	% PVAc)	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\max}$ (min ⁻¹)	α	t (min)
150	0	0.193	0.33	3.5
	5	0.141	0.27	3.1
	10	0.145	0.30	3.6
	15	0.118	0.29	4.0
	20	0.107	0.31	5.3
120	0	0.074	0.25	5.1
	5	0.059	0.20	4.7
	10	0.051	0.19	4.7
	15	0.036	0.21	7.5
80	0	0.013	0.18	17.7
	5	0.007	0.17	32.0
	10	0.007	0.25	55.6
	15	0.005	0.21	54.7

Los valores de la tabla 3.7 indican que, en todos los casos estudiados, la conversión correspondiente a la máxima velocidad se localiza prácticamente en el rango habitual del 20-40% reportado para estos sistemas. Además, igual que ocurre en el sistema sin

modificar, para una misma composición de PVAc, la máxima velocidad alcanzada disminuye siempre al descender la temperatura de curado.

Por otro lado, la tabla 3.7 permite apreciar como en el curado isoterma a altas temperaturas (150°C y 120°C), cuando la cantidad de PVAc en el sistema es pequeña, el tiempo necesario para alcanzar la máxima velocidad es prácticamente igual que el correspondiente al termoestable puro. Estos resultados que en un principio podrían sorprender deben atribuirse a errores de tipo experimental. Dado que la cinética DGEBA/DDM es muy rápida, los datos experimentales obtenidos a tiempos pequeños de curado y a temperaturas elevadas (120 y 150°C) están sujetos inevitablemente a un error que puede no ser despreciable. Sin embargo, en el curado a 80°C, donde el proceso de polimerización avanza con mayor lentitud, se observa que el tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción hasta alcanzar la máxima velocidad en el sistema modificado, es siempre mayor que el correspondiente al termoestable puro, y aumenta con el contenido de PVAc.

Al igual que en el sistema DGEBA/DDM puro, se ha aplicado el modelo autocatalítico descrito por la ecuación de Kamal a los sistemas modificados con PVAc. En las figuras 3.26, 3.27 y 3.28 se representa la velocidad de reacción frente a la conversión epoxi y el ajuste obtenido para las tres temperaturas de curado estudiadas. Los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste se muestran en la tabla 3.8.

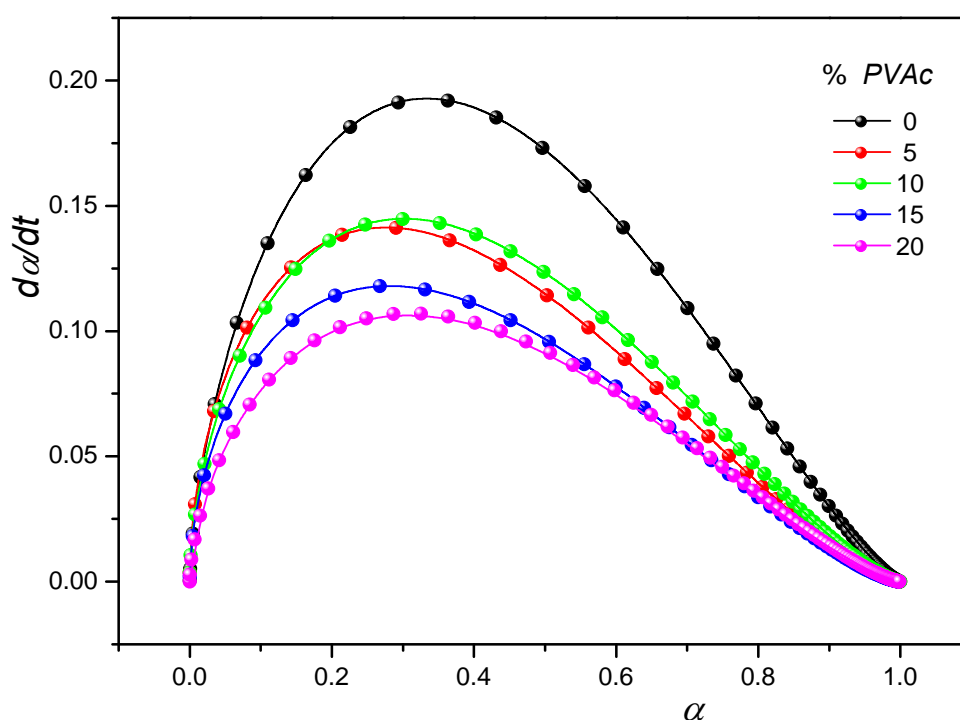


Figura 3.26 Curvas velocidad-conversión obtenidas de los datos experimentales (puntos) y ajustadas mediante la ecuación de Kamal (líneas) para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM con diferentes contenidos de PVAc, curadas a 150°C.

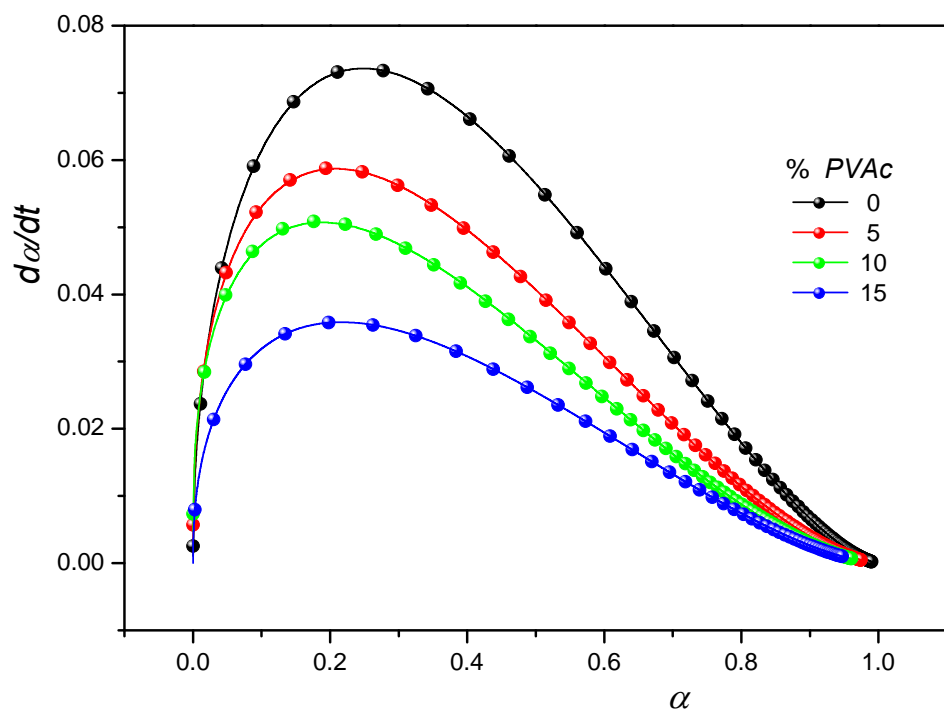


Figura 3.27 Curvas velocidad-conversión obtenidas de los datos experimentales (puntos) y ajustadas mediante la ecuación de Kamal (líneas) para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM con diferentes contenidos de PVAc, curadas a 120°C.

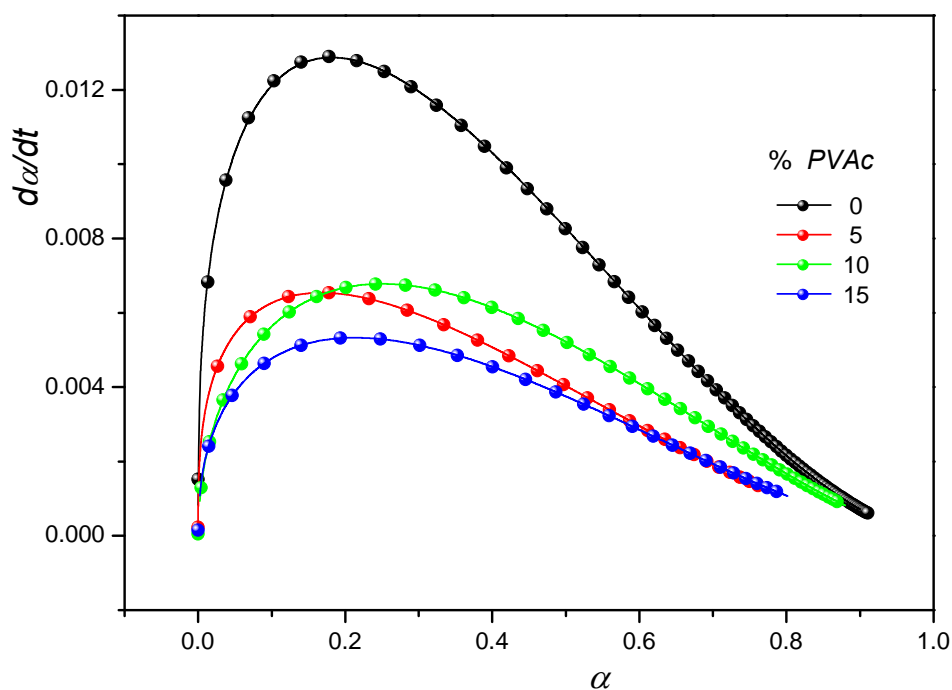


Figura 3.28 Curvas velocidad-conversión obtenidas de los datos experimentales (puntos) y ajustadas mediante la ecuación de Kamal (líneas) para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM con diferentes contenidos de PVAc, curadas a 80°C.

TABLA 3.8

Parámetros cinéticos del sistema DGEBA/DDM modificado con diferentes cantidades de PVAc, a diferentes temperaturas de curado.

T_c (°C)	% PVAc	k_2 (min ⁻¹)	m	n	($m+n$)
150	0	0.688	0.67	1.33	2.00
	5	0.461	0.56	1.45	2.01
	10	0.494	0.61	1.40	2.01
	15	0.388	0.57	1.44	2.01
	20	0.370	0.62	1.40	2.02
120	0	0.227	0.50	1.51	2.01
	5	0.163	0.44	1.61	2.05
	10	0.132	0.41	1.65	2.06
	15	0.102	0.43	1.57	2.00
80	0	0.033	0.39	1.66	2.05
	5	0.016	0.34	1.66	2.00
	10	0.021	0.50	1.50	2.00
	15	0.015	0.43	1.58	2.01

En la tabla anterior no se reportan los valores de k_1 que representan la constante de velocidad aparente de la reacción en los instantes iniciales, debido a que los valores de esta magnitud que proporciona el ajuste son prácticamente cero y están sujetos a un error que no se debe despreciar. En general, en la bibliografía se encuentra que los valores de k_1 son notablemente más bajos que los correspondientes a k_2 [Thomas 2007].

En cuanto a la constante de velocidad aparente del proceso catalizado k_2 , en general se encuentra que su valor disminuye con el contenido de PVAc. Este comportamiento es lógico si se tiene presente la relación entre la constante k_2 y la concentración inicial de los grupos epoxi: $k_2 = (k_1' E_0^2)/2$ (ecuación 3.15 y 3.20). Por tanto al aumentar la cantidad de termoplástico en el medio, disminuye inevitablemente la concentración de grupos epoxi inicialmente presentes y consecuentemente el valor de k_2 .

Sin embargo, aun teniendo presente esta circunstancia y realizando la correspondiente corrección en E_0 , el valor de k_2 disminuye, en general, con el contenido de PVAc. Esta misma circunstancia ha sido puesta de manifiesto en el sistema DGEBA/DDM modificado con el copolímero en bloque PEO-PPO-PEO [Larrañaga 2005].

Si se considera que la adición de modificador solo produce la dilución de los grupos reactivos, las constantes de velocidad aparentes, una vez realizada la corrección antes indicada, deberían ser las mismas para el sistema puro y modificado [Larrañaga 2005,

[Blanco 2009], por lo que adicionalmente al efecto diluyente deben contemplarse otros factores que retrasen la cinética del curado en presencia del termoplástico.

Posiblemente las interacciones físico-químicas entre el PVAc y otros grupos presentes en el medio, especialmente los enlaces de hidrógeno que se pueden producir entre los grupos hidroxilo generados durante el curado y el grupo carbonilo presente en el PVAc, puedan obstaculizar la formación del complejo ternario epoxi-amina-hidroxilo y ocasionar el descenso detectado en la constante de velocidad aparente asociada al proceso catalizado k_2 .

En todos los casos el valor del orden global de la reacción es prácticamente dos y se mantiene constante en todos los sistemas bajo estudio, independientemente del contenido de PVAc y de la temperatura de curado, lo que sugiere que la incorporación del termoplástico en el sistema apenas tiene influencia en el mecanismo de la cinética de curado de la resina epoxi con DDM. Los valores de m y n , que representan el orden de la reacción autocatalizada y sin catalizar oscilan en el rango 0.34-0.67 y 1.33-1.66 respectivamente. Estos valores están en consonancia con los reportados para otros sistemas epoxi similares, modificados con termoplásticos o elastómeros, a los que se ha aplicado el modelo autocatalítico sin restricciones en los valores de m y n [Su 1995, Thomas 2007].

Asumiendo un comportamiento tipo Arrhenius de k_2 con la temperatura en los sistemas modificados con termoplástico, es posible obtener las correspondientes energías de activación. La variación de $\ln k_2$ con la inversa de la temperatura se muestra en la figura 3.29, donde también se incluye el sistema DGEBA/DDM puro.

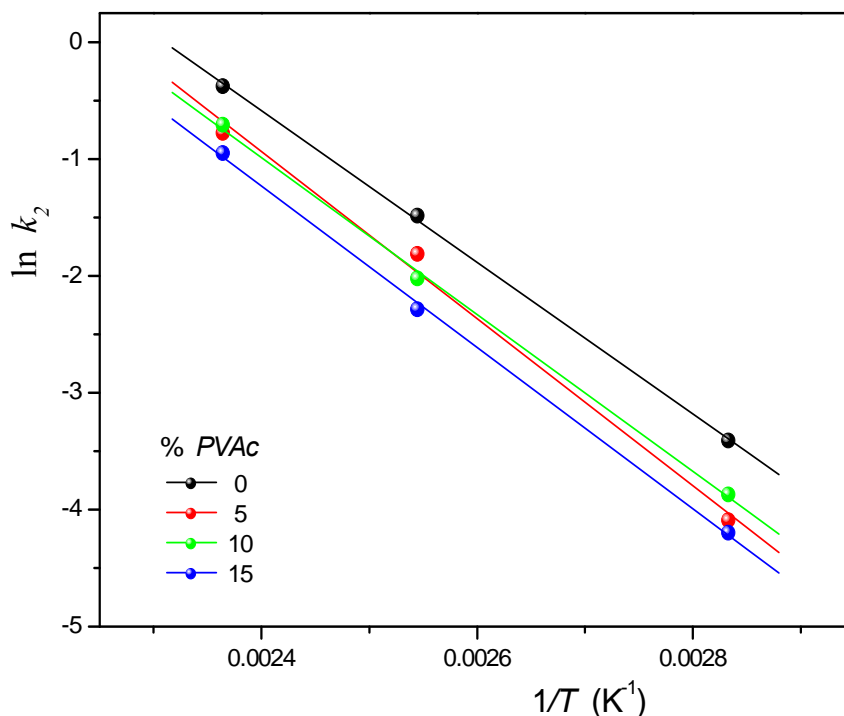


Figura 3.29 Datos experimentales de $\ln k_2$ en función de la inversa de la temperatura de curado y ajuste Arrhenius para mezclas estequiométricas DGEBA/DDM modificadas con diferentes cantidades de PVAc.

De la pendiente y de la ordenada en el origen de los correspondientes ajustes de la gráfica 3.29 se obtiene la energía de activación y el factor de frecuencia de los diferentes sistemas, cuyos valores se reportan en la tabla 3.9.

TABLA 3.9

Energías de activación y factores de frecuencia correspondientes al proceso catalizado de la reacción de curado DGEBA/DDM en presencia de diferentes cantidades de PVAc.

% PVAc	0	5	10	15
E_{a2} (kJ·mol ⁻¹)	54.0 ± 1.5	59 ± 5	56 ± 2	57 ± 2
ln A_2 (A_2 en min ⁻¹)	15.0 ± 0.4	16.2 ± 1.5	15.1 ± 0.6	15.4 ± 0.6

Los sistemas modificados presentan valores del factor de frecuencia similares a los del sistema sin modificar. La influencia del termoplástico puede verse en los valores de la energía de activación, que son ligeramente superiores al encontrado para el sistema DGEBA/DDM sin modificar, si bien es cierto que su variación se encuentra dentro del margen del error. Estas pequeñas variaciones en E_{a2} darían cuenta de los valores más pequeños de la constante de velocidad k_2 que se encuentran en los sistemas modificados y que, como se ha comentado, podrían estar relacionados con la dificultad de formación del complejo ternario amina-epoxi-hidroxilo en presencia de PVAc.

Como conclusión del estudio cinético se puede decir que la presencia de PVAc apenas afecta al mecanismo cinético de la reacción de curado DGEBA/DDM, dado que su incorporación al medio reactivo solo produce pequeñas variaciones en los parámetros cinéticos. Estas variaciones podrían estar originadas principalmente por las interacciones por enlace de hidrógeno que se pueden establecer entre el termoplástico y los grupos hidroxilos formados durante la reacción de polimerización.

CAPÍTULO 4

Separación de Fases

Inducida por la Reacción de Curado

4.1 MISCIBILIDAD DE MEZCLAS DE POLÍMEROS

La mayoría de las mezclas poliméricas termoplástico/termoestable se preparan a partir de una mezcla inicial homogénea constituida por la resina, el endurecedor y el polímero termoplástico, y, en general, se produce la separación de fases durante la reacción de polimerización.

El criterio de miscibilidad de una mezcla formada por dos o más componentes viene determinado por la energía libre de mezcla de *Gibbs*, ΔG^m , de manera que para que el sistema corresponda a una disolución homogénea la variación de energía libre de mezcla debe ser negativa, o lo que es lo mismo, debe cumplirse:

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m < 0 \quad (4.1)$$

En el proceso de mezcla, el cambio de entropía que experimenta el sistema generalmente es positivo y por tanto favorece la formación de una disolución homogénea, por lo que el obtener un valor positivo o negativo de ΔG^m vendrá principalmente condicionado por el signo y el valor de la entalpía de mezcla.

Existen diferentes teorías que permiten obtener una expresión para ΔG^m . De entre todas ellas la más ampliamente utilizada es la teoría de *Flory-Huggins* [*Flory 1941, Flory 1942, Huggins 1941, Huggins 1942*]. Para una mezcla formada por un termoplástico y un precursor termoestable, considerando a ambos monodispersos, esta teoría establece la siguiente expresión para la energía libre de mezcla de *Gibbs* por unidad de volumen del sistema:

$$\Delta G^m = RT \left(\frac{\phi_{TS}}{V_{TS}} \ln \phi_{TS} + \frac{\phi_{TP}}{V_{TP}} \ln \phi_{TP} + \frac{\chi}{V_r} \phi_{TS} \phi_{TP} \right) \quad (4.2)$$

Donde V_{TS} y V_{TP} son los volúmenes molares del precursor termoestable y del termoplástico respectivamente. V_r es el volumen de referencia correspondiente a una celdilla unitaria, y su valor se elige normalmente igual al de V_{TS} ó al del volumen molar de la unidad repetitiva del termoplástico. R es la constante de los gases y ϕ_{TS} y ϕ_{TP} son las fracciones en volumen del precursor termoestable y del termoplástico respectivamente.

Los dos primeros términos de la ecuación representan la variación de la entropía configuracional del proceso de mezcla y son siempre negativos, favoreciendo la miscibilidad del sistema. El último término corresponde a la energía libre residual y puede ser positivo o negativo dependiendo del signo del parámetro de interacción, χ . En un principio, χ debe considerarse dependiente de la temperatura y de la composición del sistema, si bien habitualmente χ se obtiene como parámetro ajustable a los datos experimentales.

En el caso de mezclas de polímeros donde uno de los componentes está reaccionando, como ocurre en el sistema constituido por un precursor termoestable, un endurecedor y un polímero termoplástico modificador, sucede que mientras que V_{TP} permanece constante durante la polimerización, V_{TS} aumenta con la conversión siguiendo una determinada ley que depende de la funcionalidad de los reactivos: $V_{TS}(\alpha) = V_{TS_0} f(\alpha)$, donde V_{TS_0} es el volumen molar del precursor termoestable o del pseudomonómero formado por la combinación precursor termoestable-endurecedor [Williams 1997]. En esta situación la expresión para ΔG^m se escribe:

$$\Delta G^m = RT \left(\frac{\phi_{TS}}{V_{TS}(\alpha)} \ln \phi_{TS} + \frac{\phi_{TP}}{V_{TP}} \ln \phi_{TP} + \frac{\chi}{V_r} \phi_{TS} \phi_{TP} \right) \quad (4.3)$$

Como durante la polimerización algunos grupos funcionales se transforman en otros diferentes, se debe considerar que el parámetro de interacción, además de depender de la temperatura y de la composición, puede variar durante la reacción, es decir puede depender de la conversión. Así, χ puede aumentar, favoreciendo la separación de fases, permanecer constante o decrecer, favoreciendo la miscibilidad durante la polimerización.

Habitualmente $V_{TP} > V_{TS_0}$ lo que indica que la contribución del precursor termoestable y el endurecedor a la entropía de mezcla es mucho más importante, en términos absolutos, antes del inicio de la reacción que la contribución del modificador. Sin embargo a medida que la reacción progresa, $V_{TS}(\alpha)$ aumenta y la entropía de mezcla decrece desfavoreciéndose la miscibilidad del sistema. Por esta razón se dice que la separación de fases inducida por la reacción química generalmente es el resultado de la disminución de la contribución entrópica a la energía libre de Gibbs, originado por el progresivo incremento de la masa molecular del componente reactivo.

Si se considera la polidispersidad del polímero termoplástico, se debe incluir un sumatorio en la ecuación de la energía libre de Gibbs que tenga en cuenta la contribución de las cadenas con distinta longitud del modificador. En este caso la ecuación 4.3 se modifica de la siguiente manera:

$$\Delta G^m = RT \left\{ \left(\frac{\phi_{TS}}{V_{TS}(\alpha)} \right) \ln \phi_{TS} + \left(\frac{1}{V_{TP}} \right) \sum \left(\frac{\phi_{TP,i}}{i} \right) \ln \phi_{TP,i} + \frac{\chi}{V_r} \phi_{TS} \sum \phi_{TP,i} \right\} \quad (4.4)$$

Donde ahora V_{TP} es el volumen molar de la unidad repetitiva del termoplástico, y $\phi_{TP,i}$ es la fracción en volumen de los i -meros del termoplástico.

La miscibilidad de un sistema se representa generalmente mediante un diagrama de fases temperatura-composición, que, genéricamente, suele presentar una de las dos formas que se muestran en la figura 4.1.

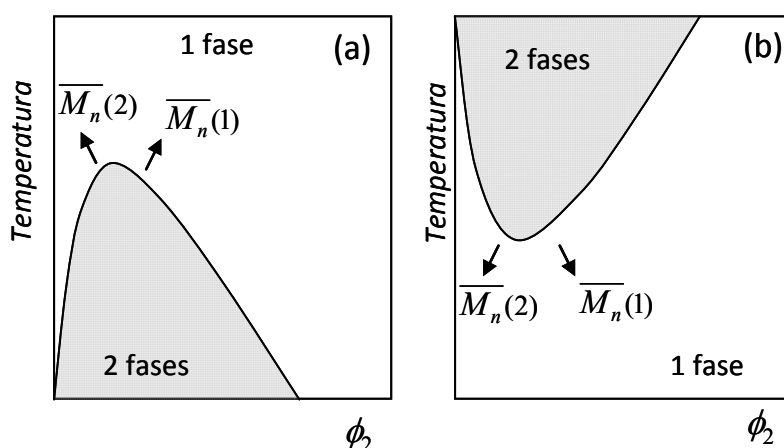


Figura 4.1 Diagramas de fases temperatura-composición de mezclas binarias que presentan temperatura crítica superior de disolución (a) y temperatura crítica inferior de disolución (b).

El diagrama (a) de la figura 4.1 muestra el comportamiento de un sistema que presenta una temperatura crítica superior de disolución (UCST del inglés *upper critical solution temperature*), que se corresponde con el máximo de la curva. Este máximo se desplaza al aumentar las masas moleculares de los componentes de la mezcla según indican las flechas de la figura. En estos sistemas el parámetro de interacción disminuye con la temperatura favoreciendo por tanto la miscibilidad de los componentes al aumentar la temperatura. El diagrama (b) de la figura 4.1 representa el comportamiento opuesto al anterior, es decir, la miscibilidad disminuye al aumentar la temperatura y el parámetro de interacción crece con la temperatura. Estos sistemas presentan una temperatura crítica inferior de disolución (LCST del inglés *lower critical solution temperature*), representada por el mínimo que aparece en la curva. Este mínimo se desplaza hacia menores temperaturas al aumentar la masa molecular de los componentes según se indica en la figura.

Conviene señalar que en el caso de que los componentes de la mezcla sean un termoplástico y un precursor termoestable, el desplazamiento de las curvas no es muy significativo si se cambia la masa molar del termoplástico, dado que generalmente su valor es bastante elevado. Sin embargo, como la masa molar del precursor del termoestable es pequeña, su variación produce un desplazamiento mucho más acusado [Pascault 2000].

En el caso de que uno de los componentes de la mezcla está reaccionando, para estudiar la miscibilidad se suele utilizar un diagrama de fases con coordenadas temperatura-composición a conversión constante como el que se muestra en la figura 4.2, o bien conversión-composición a temperatura constante.

La figura 4.2 muestra una ilustración genérica de la separación de fases inducida por la reacción de curado para una mezcla precursor termoestable, endurecedor y termoplástico que presenta un comportamiento UCST (a) y LCST (b). En ambos casos la formulación inicial contiene una fracción de termoplástico modificador igual a ϕ_{TP}^0 que se mantiene constante a la temperatura de curado (T_c), donde la mezcla es una disolución homogénea. A medida que la reacción progresa la masa molecular del precursor termoestable crece y las curvas se van desplazando según las flechas indicadas en la figura 4.2

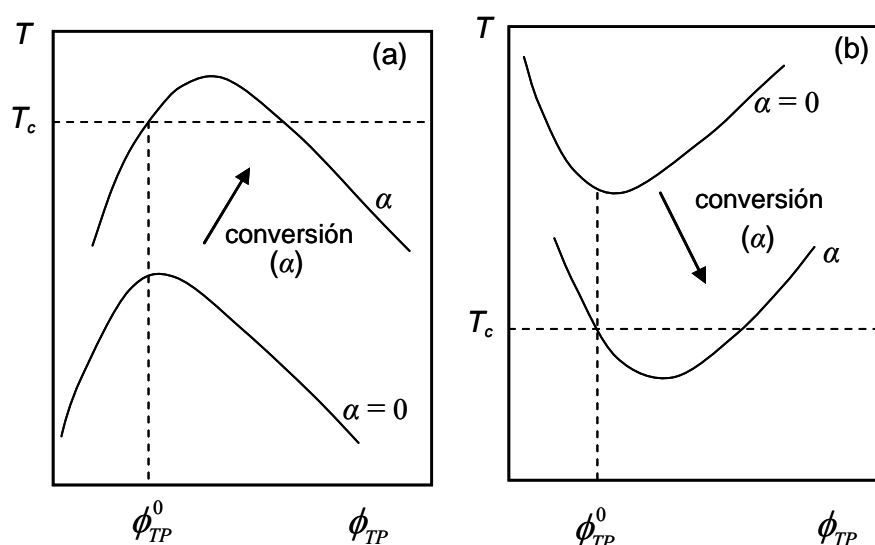


Figura 4.2 Diagramas de fases temperatura-composición que muestran la evolución de la miscibilidad con la conversión de mezclas precursor termoestable-termoplástico que presentan temperatura crítica superior de disolución (a) y temperatura crítica inferior de disolución (b).

A una cierta conversión (α), que normalmente es inferior a la conversión correspondiente al punto gel, la curva alcanza el punto (ϕ_{TP}^0, T_c). En este punto, un pequeño incremento de la conversión provoca la separación de fases. La composición de la fase incipiente que se segrega se lee en el punto de corte de la recta horizontal con la curva $T - \phi_{TP}$.

El conocimiento de la composición de termoplástico correspondiente al máximo o al mínimo de la curva cuando se inicia la separación de fases (composición crítica ϕ_{TP}^c) es muy importante para conocer el mecanismo por el que se produce la separación de fases, y será tratado con más detalle en el capítulo siguiente, dedicado al estudio morfológico del sistema epoxi/PVAc.

4.2 ESTUDIO CALORIMÉTRICO DE LA MEZCLA DDM/PVAc

El estudio del fenómeno de la separación de fases del sistema *DGEBA/DDM/PVAc* que ocurre durante la reacción de curado, requiere de un análisis previo de la miscibilidad de los componentes no reactivos del sistema (*DGEBA/PVAc* y *DDM/PVAc*).

La mezcla *DGEBA/PVAc* ya fue previamente estudiada en el laboratorio [Lapprand 2003], encontrándose que ambos componentes son totalmente miscibles en todo el rango de concentraciones y que entre ellos solo existen débiles interacciones.

Se ha llevado a cabo el estudio de la miscibilidad del sistema binario no reactivo *DDM/PVAc* en todo el rango de concentraciones mediante calorimetría diferencial de barrido. En el análisis calorimétrico, el criterio de miscibilidad se establece a través de la determinación de las correspondientes T_g s de los componentes puros y de las mezclas de ambos, de tal manera que si las mezclas presentan una única T_g , cuyo valor habitualmente suele ser intermedio al que presentan los componentes puros, el sistema se considera miscible. Por el contrario, si se encuentran dos T_g s intermedias o que coinciden con las de los componentes puros, el sistema se considera parcialmente miscible o inmiscible respectivamente. El criterio de miscibilidad mediante la determinación de la T_g de las mezclas garantiza la miscibilidad a nivel de los entornos de cadena que sufren cambios al producirse la transición vítrea, estimándose en 150 Å el tamaño de dominio de la longitud segmental asociado a la presencia de una única T_g [Mcknight 1978].

La utilización del calorímetro diferencial de barrido permite también analizar los procesos de fusión y cristalización que pueden presentarse en las mezclas cuando uno de sus componentes puede cristalizar. En este caso la existencia de una única T_g en las mezclas indica miscibilidad en la fase amorfa formada por la fracción amorfa del componente cristalino y el polímero amorfo. En este tipo de sistemas el descenso en la temperatura de fusión del componente cristalino se ha considerado a menudo como criterio de miscibilidad.

Se han preparado mezclas *DDM/PVAc* de diferentes composiciones a partir de disoluciones de sus componentes en acetona, siguiendo el procedimiento indicado en el capítulo 2. El aspecto de las muestras, antes de su medida con el calorímetro, depende de las cantidades relativas de ambos componentes, así para composiciones de *PVAc* inferiores al 60% en peso, el sistema es opaco, mientras que si la cantidad de *PVAc* es igual o mayor al 60% en peso, las muestras son transparentes indicando una posible miscibilidad de ambos componentes.

Las curvas obtenidas por DSC correspondientes al primer barrido se muestran en la figura 4.3. En los termogramas se puede observar que para composiciones de *PVAc* \leq 60% en peso existe un pico endotérmico asociado a la fusión del *DDM*, cuya temperatura

e intensidad disminuye con la cantidad de termoplástico. El descenso en la temperatura de fusión es característico de mezclas miscibles compuestas por un polímero amorfo y otro cristalino [Ni 2005]. Para el resto de mezclas, con cantidades de PVAc superiores al 60% en peso, no se observan picos de fusión, lo que indicaría que, cuando el termoplástico es el componente predominante, la totalidad del DDM se encuentra mezclado con el PVAc, dando lugar a una fase amorfa homogénea que viene representada en los termogramas por la aparición de una única T_g , cuyo valor es inferior al correspondiente al PVAc puro. La opacidad observada en las mezclas cuyo contenido de PVAc es inferior al 60% en peso estaría de acuerdo con la aparición de la fase cristalina detectada en los termogramas.

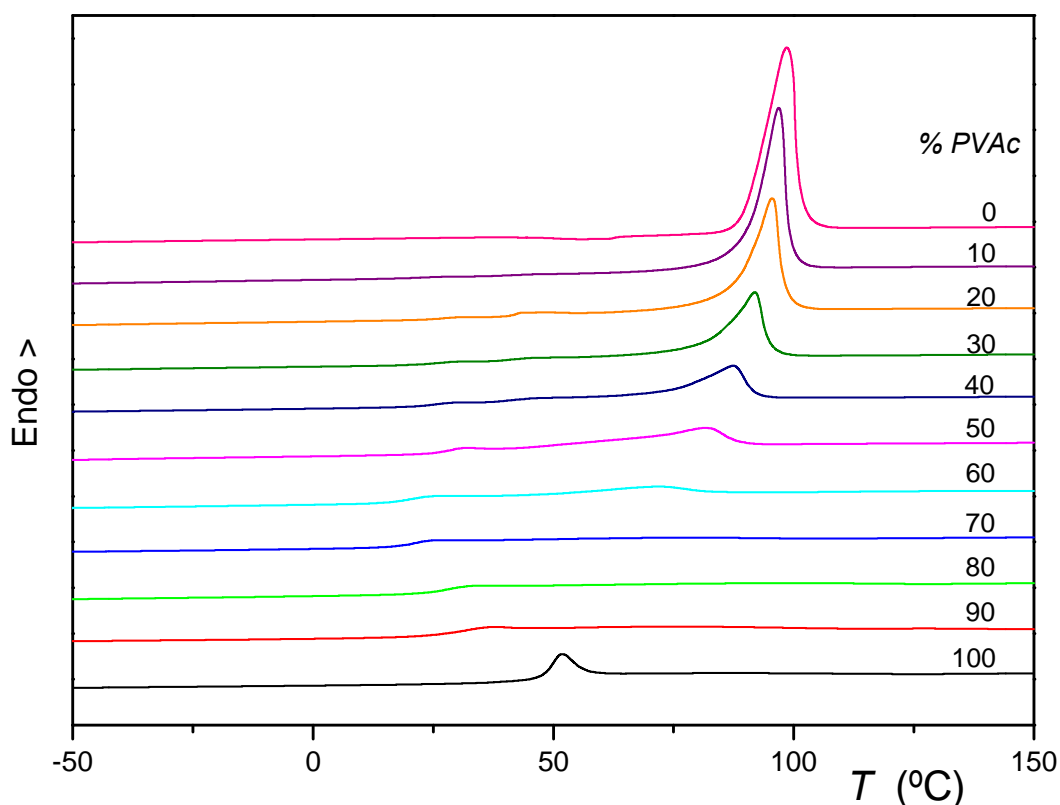


Figura 4.3 Termogramas, obtenidos por DSC, correspondientes al primer barrido del sistema binario DDM/PVAc.

No se detectan picos exotérmicos de cristalización en ninguno de los termogramas del primer barrido, lo que sugiere que durante el proceso de evaporación del disolvente se ha producido la cristalización del DDM. La cristalización inducida por la presencia del disolvente se atribuye generalmente a la acción plastificante del mismo, aunque en este caso debe considerarse también el largo periodo de tiempo al que ha estado sometido el sistema con el fin de eliminar el disolvente y que ha favorecido la cristalización del DDM.

Como suele ser habitual, estos primeros barridos no se han utilizado para estudiar la transición vítrea del sistema, pues dependen en gran medida de la forma de preparación de las muestras y de la historia térmica de secado en estufa. Sin embargo, sí son útiles para estudiar el descenso en la temperatura de fusión del componente cristalino, dado que, para todas las composiciones estudiadas, el sistema ha estado suficiente tiempo a

temperatura ambiente para permitir la cristalización del mismo. Los valores de las entalpías de fusión, obtenidas a partir del área calculada por integración de los correspondientes picos endotérmicos, así como las temperaturas del máximo de estos picos para las mezclas DDM/PVAc se encuentran recogidos en la tabla 4.1. La variación de la temperatura de fusión con la composición de termoplástico se puede ver en la figura 4.4.

TABLA 4.1

Valores de la temperatura correspondiente al máximo del pico de fusión y de la entalpía de fusión obtenidas del primer barrido por DSC para mezclas DDM/PVAc.

% PVAc	0	10	20	30	40	50
T_f (°C)	98.5	96.7	95.6	91.8	87.5	81.4
ΔH_f (J·g ⁻¹ DDM)	96.1	90.1	77.5	66.7	51.0	46.2

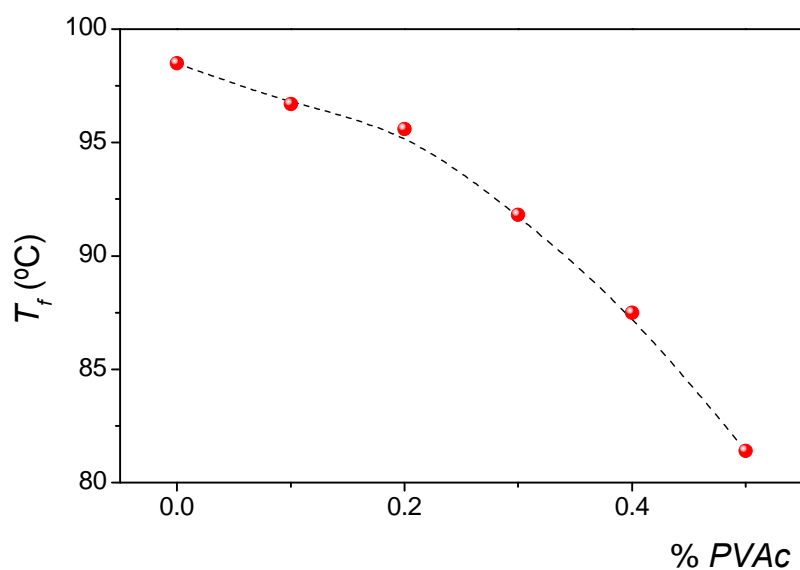


Figura 4.4 Variación de la temperatura de fusión del DDM con la composición de mezclas DDM/PVAc, obtenida del primer barrido por DSC.

El descenso observado en la temperatura de fusión del DDM es indicativo de la existencia de miscibilidad entre el PVAc y el DDM. Para confirmar este punto, se procederá a realizar el análisis de la variación de la T_g con la composición de la mezcla.

El segundo y tercer barrido por DSC muestran una significativa variación del perfil de los termogramas de las mezclas con bajo contenido en PVAc respecto a los termogramas correspondientes al primer barrido. Las curvas correspondientes al tercer barrido pueden contemplarse en la figura 4.5.

En todas las mezclas ensayadas, los termogramas permiten apreciar con claridad la existencia de una única T_g correspondiente a la fase amorfa que es intermedia entre la

del PVAc y la del DDM puros, cuyo valor cambia con la composición de la mezcla, lo que pone de manifiesto la miscibilidad del sistema en la fase amorfa para todo el rango de concentraciones, y concuerda con los resultados obtenidos del análisis del descenso de la temperatura de fusión del DDM.

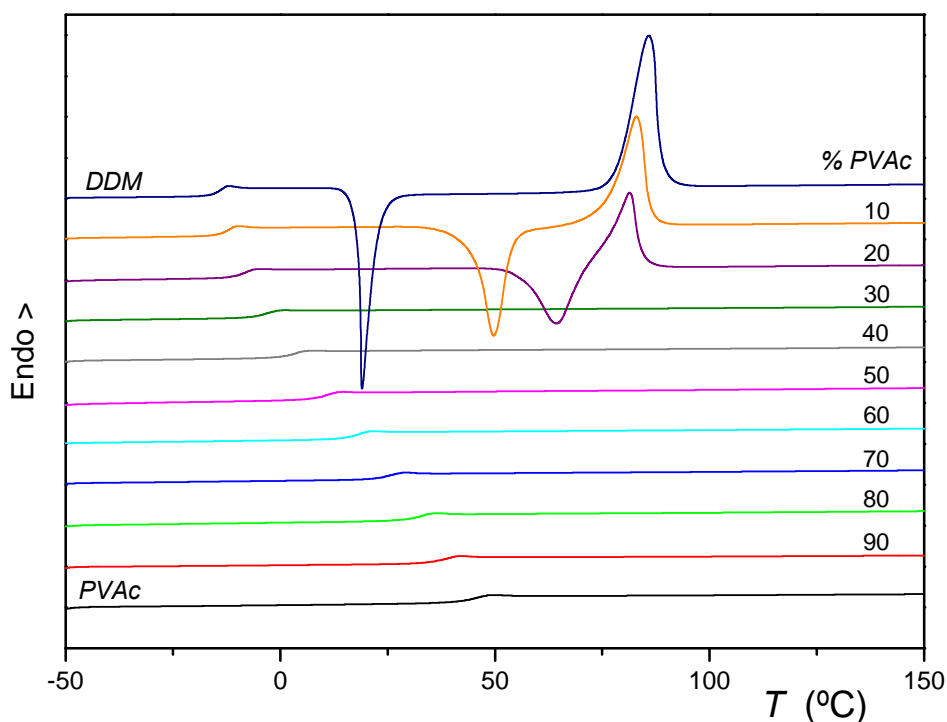


Figura 4.5 Termogramas correspondientes al tercer barrido por DSC del sistema DDM/PVAc.

Los termogramas correspondientes a la diamina pura y a las mezclas con contenidos de PVAc inferiores al 30% en peso, permiten apreciar la presencia de dos picos, uno exotérmico y otro endotérmico que se atribuyen a la cristalización en barrido y posterior fusión de la fase cristalina. Se puede observar, además, como la temperatura correspondiente al pico de cristalización aumenta mientras que la del pico de fusión disminuye con el contenido de PVAc. Los valores de las entalpías de cristalización y fusión, obtenidas por integración de los correspondientes picos, así como las temperaturas correspondientes a estos picos se pueden ver en la tabla 4.2.

TABLA 4.2

Valores de las entalpías y de las temperaturas de cristalización y de fusión obtenidas del tercer barrido por DSC para mezclas DDM/PVAc.

% PVAc	ΔH_f (J·g ⁻¹ DDM)	ΔH_c (J·g ⁻¹ DDM)	T_f (°C)	T_{crist} (°C)
0	85.1	-55.0	85.7	19.0
10	63.4	-61.0	83.0	49.6
20	38.0	-37.9	81.3	64.4

A la luz de los valores presentados en la tabla 4.2 puede apreciarse como la presencia de PVAc no solo modifica el proceso de fusión del DDM, sino que también perturba la cinética de cristalización durante el enfriamiento desde el estado fundido. En el caso del DDM puro, la comparación de ambas entalpías, cristalización y fusión, indica que parte de la diamina se encontraba previamente cristalizada y el resto cristaliza durante el calentamiento. Sin embargo cuando el DDM se mezcla con el PVAc ambos valores son casi coincidentes lo que revela que la presencia del termoplástico inhibe prácticamente la cristalización durante el enfriamiento rápido desde el fundido, y solo se produce la cristalización durante el calentamiento. Además, las entalpías de cristalización y fusión disminuyen con el contenido de termoplástico, llegando a ser cero para cantidades de PVAc $\geq 30\%$ en peso.

Los valores de la T_g de las mezclas correspondientes al tercer barrido se suman en la tabla 4.3 y su variación con la composición del sistema, expresado como porcentaje en peso de PVAc, se muestra en la figura 4.6. Se debe mencionar que este porcentaje representa la composición sobre el global de la mezcla y no exclusivamente de la parte amorfa, sin embargo dado que cuando existe fase cristalina en presencia de PVAc las entalpías de cristalización y fusión son prácticamente coincidentes (tabla 4.2), se puede considerar que cuando ocurre la transición vítrea la práctica totalidad del sistema se encuentra en estado amorfo.

TABLA 4.3

Valores de la temperatura de transición vítrea de mezclas DDM/PVAc.

% PVAc	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
T_g (°C)	-14.8	-12.9	-8.7	-3.9	2.4	9.8	17.1	24.6	31.5	37.0	44.2

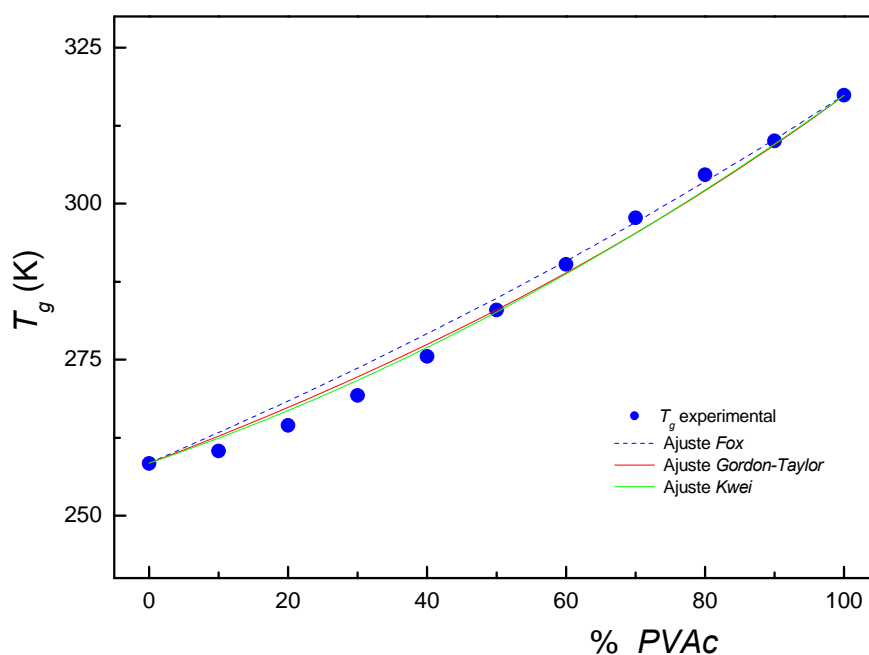


Figura 4.6 Variación de la T_g con la composición de PVAc y curvas de ajuste correspondientes al sistema binario DDM/PVAc.

La dependencia de la temperatura correspondiente a la transición vítrea de la mezcla con la composición está influenciada por las interacciones intermoleculares que aparecen al mezclar los dos componentes. En la bibliografía se encuentran diversas ecuaciones para describir el comportamiento de la T_g de la mezcla con la composición. Entre estas ecuaciones, las más utilizadas son la de *Fox*, la de *Gordon-Taylor* y la de *Kwei*, todas ellas de carácter empírico.

La ecuación de *Fox* [Fox 1956] representa el comportamiento de mezclas ideales y obedece a la expresión:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (4.5)$$

en la que T_{g1} y T_{g2} son las respectivas transiciones vítreas de los componentes puros y w_1 y w_2 las correspondientes fracciones en peso en la mezcla.

La ecuación de *Gordon-Taylor* [Gordon 1952] se expresa como:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (4.6)$$

donde k es un parámetro ajustable relacionado con las interacciones entre los componentes y que da cuenta de la curvatura de la gráfica T_g -composición. En esta ecuación el subíndice 1 se refiere al componente de la mezcla que posee la T_g más baja. Se ha propuesto que k puede considerarse como una medida semicuantitativa de la fortaleza de las interacciones entre los componentes de la mezcla [Ni 2005].

Comparando esta ecuación con la ecuación de *Fox*, es fácil comprobar que la de *Fox* se trata de un caso particular de la ecuación de *Gordon-Taylor* en la que el parámetro k adopta como valor el cociente entre las temperaturas de las transiciones vítreas de los dos polímeros en estado puro, es decir, $k = T_{g1}/T_{g2}$.

La ecuación de *Kwei* [Kwei 1984, Lin 1989] es una modificación de la ecuación de *Gordon-Taylor*, en donde se ha añadido un término cuadrático en las concentraciones para considerar las interacciones específicas existentes en la mezcla. En esta ecuación tanto k como q son parámetros que se obtienen del ajuste de los datos experimentales.

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} + q w_1 w_2 \quad (4.7)$$

Se han utilizado las tres ecuaciones anteriormente citadas para estudiar el comportamiento de la T_g con la composición del sistema *DDM/PVAc*. La aplicación de la ecuación de *Fox* y los ajustes de los datos experimentales a las ecuaciones de *Gordon-Taylor* y *Kwei* se muestran conjuntamente en la figura 4.6.

Como se puede observar en la figura 4.6, los datos experimentales de T_g presentan una variación continua con la composición y no sufren una desviación significativa del comportamiento predicho por la ecuación de Fox, aunque si es cierto que para composiciones de PVAc $\leq 50\%$ en peso, los valores de T_g experimentales son ligeramente inferiores.

La buena correlación de los datos experimentales con la ecuación de Fox indicaría que las interacciones presentes entre los componentes de la mezcla son débiles. Es posible que en este sistema existan interacciones producidas por posibles enlaces de hidrógeno entre el hidrógeno de la amina del DDM y el grupo carbonilo del PVAc, pero dado que su formación se realiza a costa de romper los enlaces de hidrógeno presentes en el DDM y las interacciones dipolo-dipolo del PVAc, el balance energético global del proceso no sería muy significativo. Esta sencilla explicación ha sido reportada para otros sistemas binarios donde existen interacciones por enlace de hidrógeno entre sus componentes y sin embargo su comportamiento es cercano al predicho por la ecuación de Fox [Laprand 2003].

Los ajustes de la variación de la T_g con la composición mediante la ecuación de Gordon-Taylor y de Kwei mostrados en la figura 4.6 indican resultados similares. La aplicación de la ecuación de Gordon-Taylor conduce a un valor de $k=1.40$, y la de Kwei a $k=1.00$ y $q=-21.03$.

En este caso particular, en el que $k=1$, la ecuación de Kwei se transforma en la siguiente expresión:

$$T_g = (w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}) + q w_1 w_2 \quad (4.8)$$

donde los términos entre paréntesis representan la aportación ponderada de las temperaturas de transición vítrea de los componentes a la T_g de la mezcla y el término $q w_1 w_2$ representa precisamente la desviación de esta T_g de la mezcla. Valores positivos de q conducen a una mayor T_g del sistema, indicando un balance energético favorable en el proceso de mezcla de los componentes. Por el contrario, si q adopta valores negativos, el balance energético será desfavorable [Lin 1989].

En el sistema DDM/PVAc, el valor negativo del parámetro de q indicaría un balance energético desfavorable del proceso de mezcla. Sin embargo se debe mencionar que aunque el signo de q es negativo y su valor puede parecer grande, en la bibliografía se reporta que la fracción del exceso de energía que representa este parámetro es muy pequeño [Lin 1989].

4.3 SEPARACIÓN DE FASES INDUCIDA POR LA REACCIÓN DE CURADO

Se ha investigado por DSC la separación de fases que ocurre durante la reacción de curado de la resina epoxi en presencia de PVAc, analizando la evolución de las temperaturas de transición vítrea con el tiempo de curado, tanto de la fase rica en

termoplástico como de la resina parcialmente reaccionada, y su correlación con el grado de conversión. El fenómeno de la separación de fases por DSC se identifica por la presencia de dos T_g s.

En primer lugar se ha estudiado el avance de la T_g del sistema *DGEBA/DDM* sin modificar, y posteriormente el del sistema *DGEBA/DDM* modificado con diferentes cantidades de *PVAc*, con el fin de ver si la presencia de *PVAc* en el medio perturba la evolución de la T_g de la resina parcialmente curada.

La evolución de la temperatura de transición vítrea con el tiempo de curado del sistema *DGEBA/DDM* sin modificar, a las tres temperaturas de curado estudiadas, se muestra en la figura 4.7.

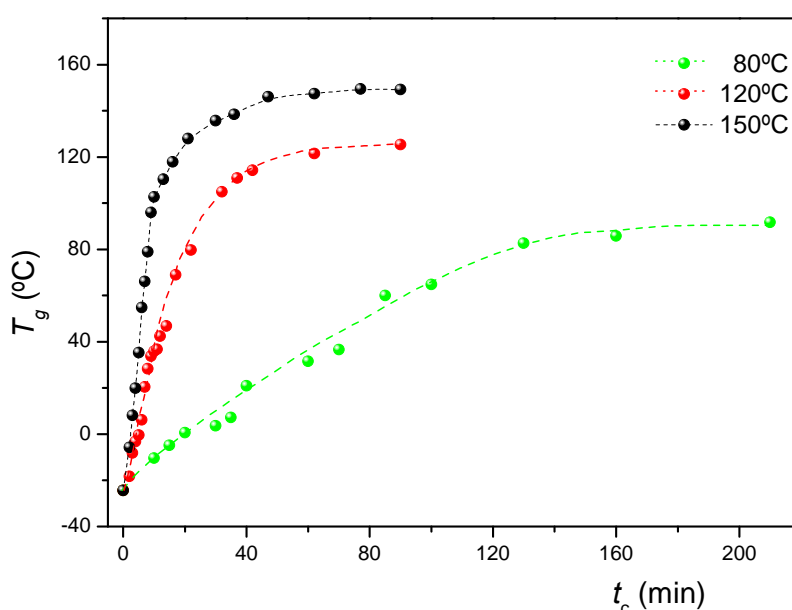


Figura 4.7 Variación de la T_g del sistema *DGEBA/DDM* con el tiempo de curado isoterma en estufa a 150, 120 y 80°C.

Puede observarse como la T_g de la resina parcialmente reaccionada crece con el tiempo de permanencia en la estufa, más rápidamente a medida que aumenta la temperatura de curado. Es decir, para cada tiempo de curado, el valor de T_g a 150°C, es siempre mayor que el correspondiente a 120°C, y éste, a su vez, mayor que el obtenido a 80°C.

Cuando la T_g del sistema se va aproximando a la temperatura de curado, su valor crece muy lentamente con el tiempo de permanencia en la estufa, debido al fenómeno de vitrificación en el caso del curado a 80 y 120°C. En el curado a 150°C, sin embargo, el sistema no llega a vitrificar, dado que la temperatura de curado es siempre mayor que la T_g alcanzada por el sistema.

El tiempo de vitrificación se define como el tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción hasta que la T_g de la resina parcialmente reaccionada iguala a la temperatura de curado. Mediante el trazado de las correspondientes isoterma en la figura 4.7, se

puede estimar que el tiempo de vitrificación es de ~55 minutos en el caso del curado a 120°C, y ~125 minutos en el de 80°C.

El máximo valor de la T_g del sistema conseguido a las distintas temperaturas de curado es de 149.4°C a 150°C, prácticamente coincidente con $T_g^\infty = 149^\circ\text{C} \pm 2$ (tabla 3.6), y de 125.4°C a 120°C y 85.8°C a 80°C. Durante la vitrificación, la movilidad molecular se reduce y la cinética de la reacción pasa de tener un control químico a estar controlada por la difusión de los reactivos. Este proceso se produce de forma gradual, lo que hace que la T_g final conseguida sea unos grados superior a la temperatura de curado.

Cuando el sistema *DGEBA/DDM* se modifica añadiendo *PVAc*, el estudio cinético, presentado en el capítulo anterior, indica que se produce la separación de fases durante la reacción de curado de la resina. Este comportamiento se confirma en las figuras 4.8 y 4.9, donde se presenta la variación de los valores de T_g con el tiempo de curado para los sistemas modificados a las tres temperaturas de curado estudiadas.

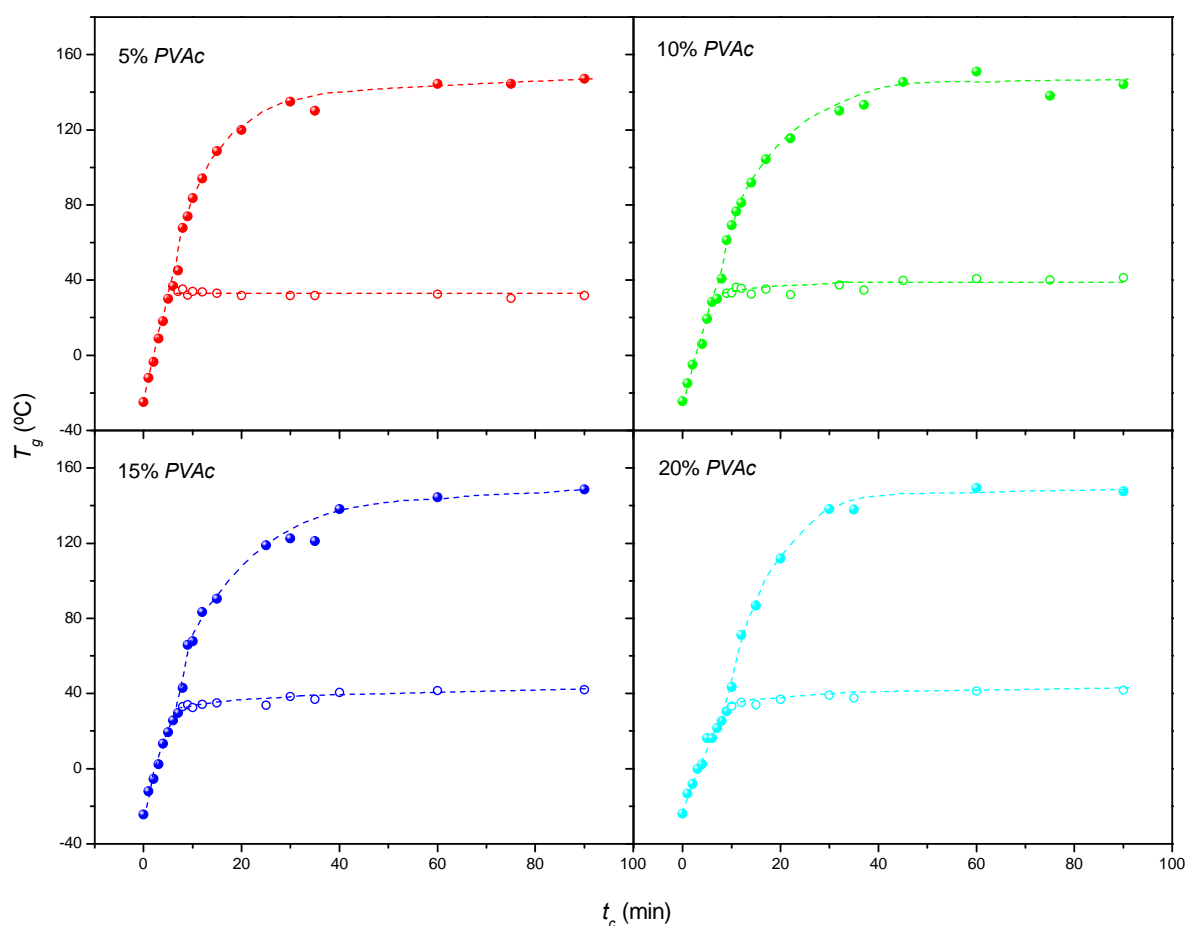


Figura 4.8 Variación de la T_g del sistema *DGEBA/DDM*, modificado con distintas cantidades de *PVAc*, con el tiempo de curado isoterma en estufa a 150°C.

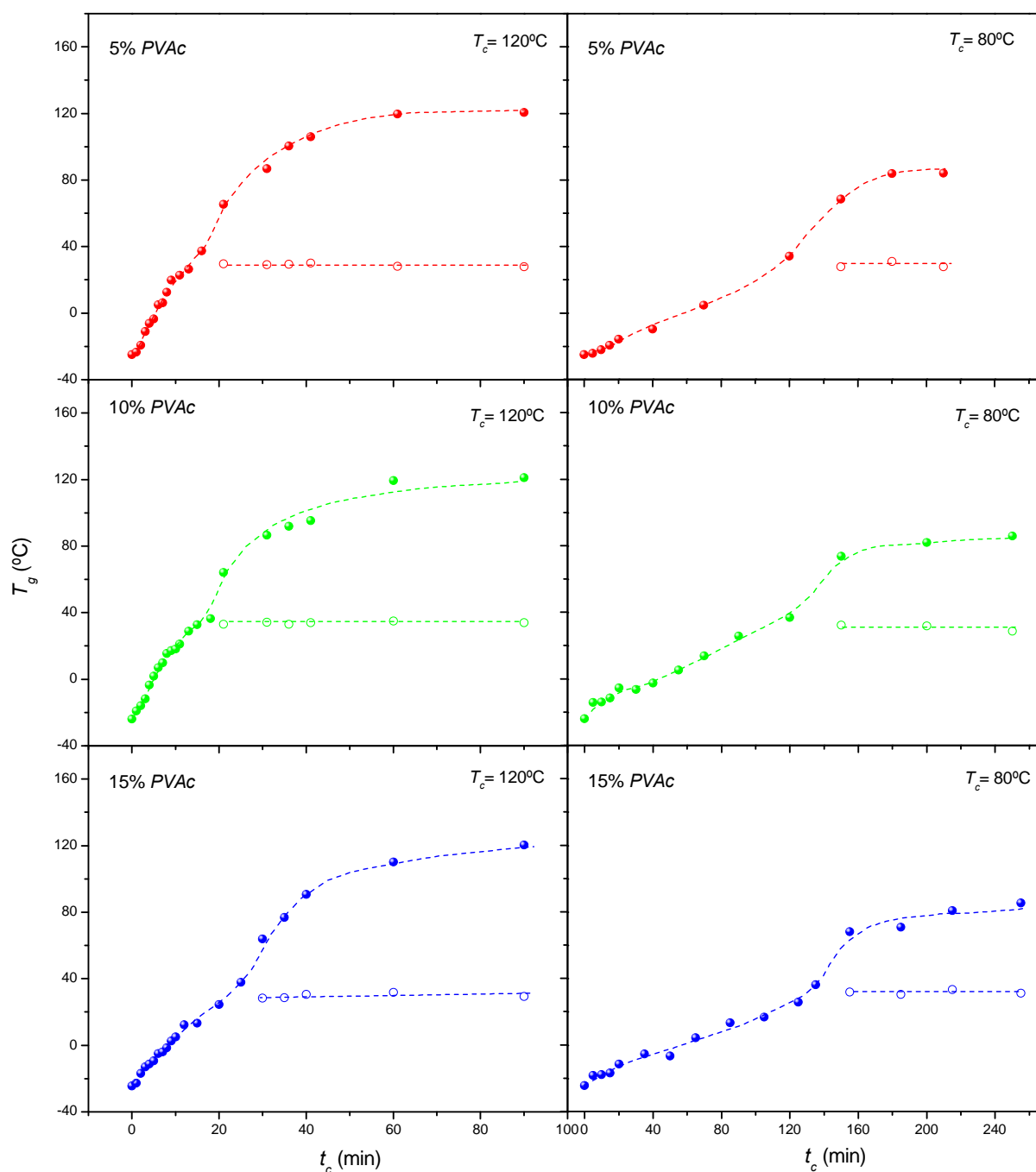


Figura 4.9 Variación de la T_g del sistema DGEBA/DDM, modificado con distintas cantidades de PVAc, con el tiempo de curado isoterma en estufa a 120°C y 80°C.

Antes de la separación de fases, la mezcla es miscible por lo que solo se observa una única T_g que va creciendo con el avance de la reacción. La separación de fases se identifica por la aparición de una segunda T_g a un determinado tiempo de curado, cuyo valor depende de la cantidad de modificador y de la temperatura de curado seleccionada. Esta segunda T_g (T_{g2}) presenta un valor cercano al de la T_g del termoplástico puro y permanece prácticamente constante con el avance de la reacción. La otra T_g (T_{g1}) sigue incrementando su valor con el progreso del curado y por tanto se debe atribuir al crecimiento de la red epoxi.

El hábito de la T_{g1} con el tiempo de curado del sistema modificado es similar al encontrado en el sistema puro, salvo que para un mismo tiempo de curado, el valor de esta T_g en presencia de PVAc es sensiblemente inferior y disminuye con el contenido de termoplástico. A modo de ejemplo, en la figura 4.10 se muestra conjuntamente la evolución de la T_{g1} para todas las composiciones de PVAc estudiadas, durante el curado a 150°C.

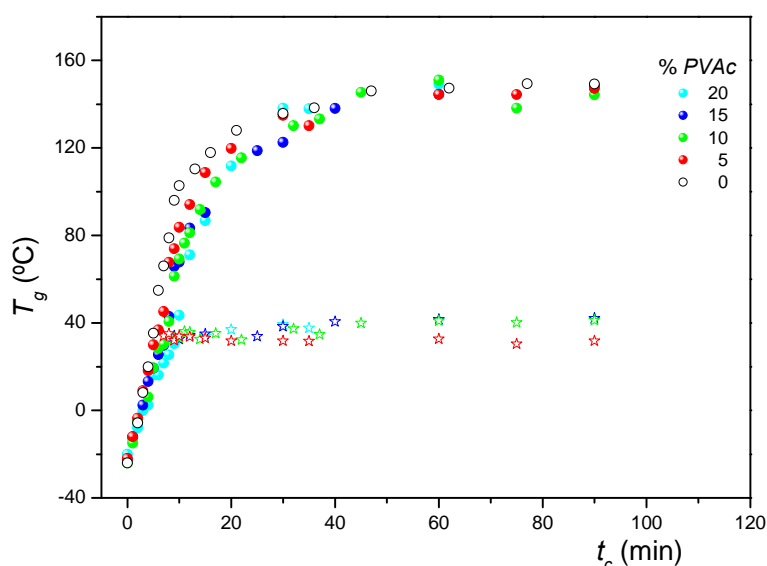


Figura 4.10 Representación conjunta de la variación de la T_g del sistema DGEBA/DDM, modificado con distintas cantidades de PVAc, con el tiempo de curado isoterma en estufa a 150°C.

Al igual que ocurre en el sistema sin modificar, el sistema vitrifica en el curado a 120°C y 80°C, no siendo así a 150°C, donde la reacción progresa hasta completarse. Los valores máximos de la T_g alcanzados y los tiempos de vitrificación se muestran en la tabla 4.4, conjuntamente con los correspondientes al sistema DGEBA/DDM puro.

TABLA 4.4

Tiempo de vitrificación y máxima T_g alcanzada en el curado isoterma del sistema DGEBA/DDM modificado con distintos contenidos de PVAc.

% PVAc	$T_c=150^\circ\text{C}$		$T_c=120^\circ\text{C}$		$T_c=80^\circ\text{C}$	
	T_{g1} (°C)	t_v (min)	T_{g1} (°C)	t_v (min)	T_{g1} (°C)	t_v (min)
0	149.4	55	125.4	125	85.8	
5	147.2	60	121.5	160	83.9	
10	147.5	80	121.0	170	85.2	
15	147.5	90	120.4	230	85.1	
20	147.6					

El tiempo de vitrificación, como era razonable esperar, aumenta con el contenido de PVAc debido a la ralentización de la cinética de polimerización que provoca la adición del termoplástico al medio reactivo.

En cuanto a la máxima T_g alcanzada durante el curado en presencia de PVAc, se puede apreciar que su valor es inferior al conseguido en el sistema DGEBA/DDM puro, si bien esta diferencia es pequeña en todos los casos.

Todo lo anterior parece indicar que la presencia de termoplástico en el medio y la separación de fases que se produce durante la reacción de polimerización, perturba muy poco el crecimiento de la red epoxi.

El proceso de separación de fases está controlado por factores termodinámicos y cinéticos. El principal factor termodinámico es la disminución de la entropía de mezcla, originada por el progresivo incremento de la masa molar del componente reactivo, durante la reacción de polimerización, que favorece la separación de fases. Este proceso se produce habitualmente a conversiones inferiores a la correspondiente a la gelificación, momento en el cual la morfología del sistema queda prácticamente fijada.

El factor cinético más importante es la relación entre la velocidad a la que ocurre la separación de fases y la velocidad de reacción. En este sentido, el principal parámetro a considerar es la temperatura de curado, que afecta simultáneamente a ambas velocidades. Así, el tiempo disponible para que ocurra la separación de fases depende de la velocidad de polimerización, y el tamaño de la fase que se segrega está condicionado fundamentalmente por el tiempo del que dispone la fase que se segrega para crecer y por la viscosidad del medio.

En el sistema DGEBA/DDM modificado con diferentes cantidades de PVAc, la separación de fases se produce en todos los casos, a las tres temperaturas de curado fijadas. En este sistema, inicialmente miscible, por tanto, el proceso de separación de fases originado principalmente por el crecimiento de la resina epoxi, dispone de tiempo suficiente para poder producirse tanto a 80°C, como a 120°C y 150°C.

Se ha estimado el tiempo al cual se inicia la separación de fases como el tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción hasta que aparece la última T_g del sistema miscible, dado que cuando el calorímetro detecta dos T_g s, la separación de ambas fases ya es un hecho constatado. En la tabla 4.5 se recogen los valores de este tiempo y el correspondiente valor de la T_g del sistema en ese instante para todas las composiciones de PVAc estudiadas, a las tres temperaturas de curado.

El tiempo transcurrido desde que comienza la reacción hasta que se inicia la separación de fases va creciendo al disminuir la temperatura de curado, como era razonable esperar dado que la velocidad de reacción es más elevada a 150°C y va disminuyendo al descender la temperatura. Este mismo hábito se encuentra al aumentar el contenido de PVAc por la misma razón, es decir, la velocidad de la reacción de curado se ralentiza en presencia del termoplástico, siendo más acusado el descenso en la velocidad al aumentar la cantidad de PVAc.

Los valores de la T_g de la resina parcialmente reaccionada correspondientes al inicio de la separación de fases (última T_g única) son parecidos en todos los sistemas estudiados. Esta circunstancia podría indicar que el grado de curado de la resina es similar cuando la fase enriquecida en termoplástico inicia su segregación, independientemente de la cantidad de PVAc añadida y de la temperatura de curado seleccionada. De hecho, si se observan los valores de la conversión cuando todavía solo

se detecta una única T_g , incluidos en la tabla 4.5, se ve que todos ellos son muy similares y se encuentran en torno al 60% de avance de la reacción.

TABLA 4.5

Valores del tiempo de curado, T_g del sistema y α cuando se detecta la última T_g del sistema miscible, y cuando aparecen por vez primera dos T_g s.

T_c (°C)	%	última T_g única			primeras dos T_g		
		t (min)	T_g (°C)	α	t (min)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
150	PVAc						
	5	6	36.8	0.61	7	45.2	34.0
	10	7	40.7	0.65	8	61.3	33.1
	15	7	30.0	0.57	8	42.9	32.9
120	20	9	30.5	0.57	10	43.4	33.3
	5	16	37.5	0.63	21	63.3	29.6
	10	18	36.4	0.60	21	64.1	33.1
80	15	25	37.8	0.63	30	63.8	28.5
	5	120	34.2	0.58	150	68.6	27.8
	10	120	37.0	0.61	150	73.6	32.3
	15	135	36.2	0.60	155	68	31.9

En la tabla 4.5, también se incluyen el tiempo y los valores de la T_g (T_{g1}) de la resina parcialmente reaccionada cuando se detecta por primera vez la aparición de la segunda T_g (T_{g2}). Los valores de la T_{g2} correspondientes a la fase rica en termoplástico son similares en todos los casos e inferiores a la T_g del PVAc puro (~44°C).

Los estudios reportados en la bibliografía en relación al proceso de separación de fases [Riccardi 1994, Riccardi 1996, Williams 1997, Pascault 2000] indican que, una vez iniciada la separación de fases, la fase que es rica en el termoplástico contiene una cantidad significativa del componente reactivo, principalmente monómeros y especies de baja masa molecular. Por tanto, la conversión en el interior de esta fase es menor que en el resto del sistema. Por otro lado, el termoplástico que permanece disuelto en la fase rica en epoxi está formado principalmente por cadenas de baja masa molecular. A medida que continúa la reacción de curado, ambas fases se van enriqueciendo en el termoplástico y el termoestable respectivamente, pudiendo llegar a ser fases prácticamente puras.

Considerando la evolución de las fases del sistema con el avance de la reacción descrita en el párrafo anterior, la T_g correspondiente a la fase enriquecida en termoplástico, T_{g2} , debería ir aumentando a medida que esta fase fuera expulsando el

componente reactivo. Como puede verse en las figuras 4.8 y 4.9, la T_g de esta fase varía muy poco con el tiempo de curado. Si bien en el curado a 150°C se aprecia una ligera tendencia a crecer, en el caso del curado a 120°C y 80°C no se ve con claridad esta tendencia, probablemente debido a que a estas temperaturas la velocidad de difusión es menor. No obstante, cuando se realiza un segundo barrido por DSC a las muestras, se observa que el valor de la T_g de la fase rica en termoplástico aumenta con respecto a los encontrados a los diferentes tiempos de curado en estufa (ver tabla 3.6), lo que confirmaría que esta fase se va purificando a medida que la reacción progresa. Los valores de T_g de ambas fases correspondientes a las muestras totalmente curadas se discutirán en el capítulo 6.

Al producirse la separación de fases existen un conjunto de factores que deben ser tenidos en consideración. Por un lado, la segregación de la incipiente fase enriquecida en termoplástico conlleva el arrastre de una cantidad significativa de oligómeros epoxi de baja masa molecular, lo que produciría mayor concentración de cadenas epoxi de masa molecular más elevada en la fase rica en epoxi. Además, cuando se detecta por DSC la aparición de la T_{g2} , es muy probable que la fase rica en epoxi haya tenido tiempo de expulsar una cantidad significativa de PVAc. Por último, también se debe considerar la aceleración que puede experimentar la reacción de curado cuando se segrega la fase rica en termoplástico, debido a que aumenta la densidad de grupos reactivos en la fase rica en epoxi [Pascault 2000, Ritzenthaler 2000]. Todos estos factores producirían como consecuencia un aumento significativo de la T_{g1} , una vez producida la separación de fases, que es observada para todos los sistemas a cualquiera de las temperaturas de curado estudiadas (figuras 4.8 y 4.9).

La evolución de la T_g del sistema DGEBA/DDM con la conversión se presenta en la figura 4.11 para las tres temperaturas de curado estudiadas. Los resultados son muy parecidos en los tres casos y el hábito de T_g es similar al que se ha reportado en la bibliografía para otros sistemas epoxi [Jenninger 2000, Schawe 2002].

Para el sistema modificado con diferentes cantidades de PVAc, el hábito de la T_g con la conversión es muy parecido al del sistema sin modificar, como se ilustra en la figura 4.12, donde se presentan los resultados para el curado a 150 y 120°C.

Se han desarrollado diversos modelos teóricos que relacionan la variación de T_g con la conversión durante la formación de un polímero termoestable. Todos ellos contemplan aspectos como la disminución de los finales de cadena y la formación de nudos de entrecruzamiento. Uno de los modelos más utilizados es el que establecieron Pascault y Williams [Pascault 1990], cuya ecuación fundamental es:

$$\frac{T_g - T_g^0}{T_g^\infty - T_g^0} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda) \alpha} \quad (4.9)$$

Donde T_g^0 y T_g^∞ son las temperaturas de transición vítrea de la mezcla antes de que comience la reacción ($\alpha=0$) y cuando se alcanza la conversión total ($\alpha=1$), respectivamente. λ es un parámetro que mide la relación entre el incremento de la capacidad calorífica en la transición vítrea del termoestable totalmente curado y de la mezcla inicial. Su valor es siempre inferior a la unidad porque a medida que avanza la

reacción y crece la densidad de entrecruzamiento, el salto en la capacidad calorífica es menor [Pascault 2000]. Normalmente λ se suele considerar como un parámetro ajustable.

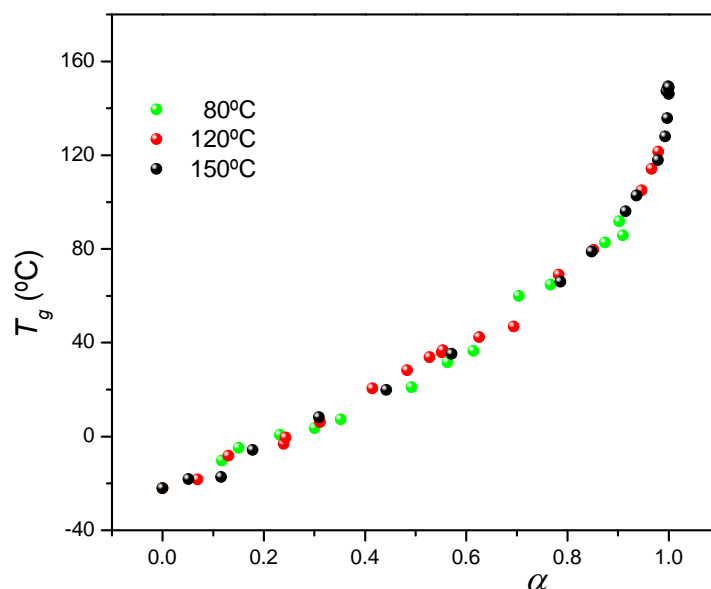


Figura 4.11 Variación de la T_g con la conversión del sistema DGEBA/DDM curado en estufa a 150, 120 y 80°C.

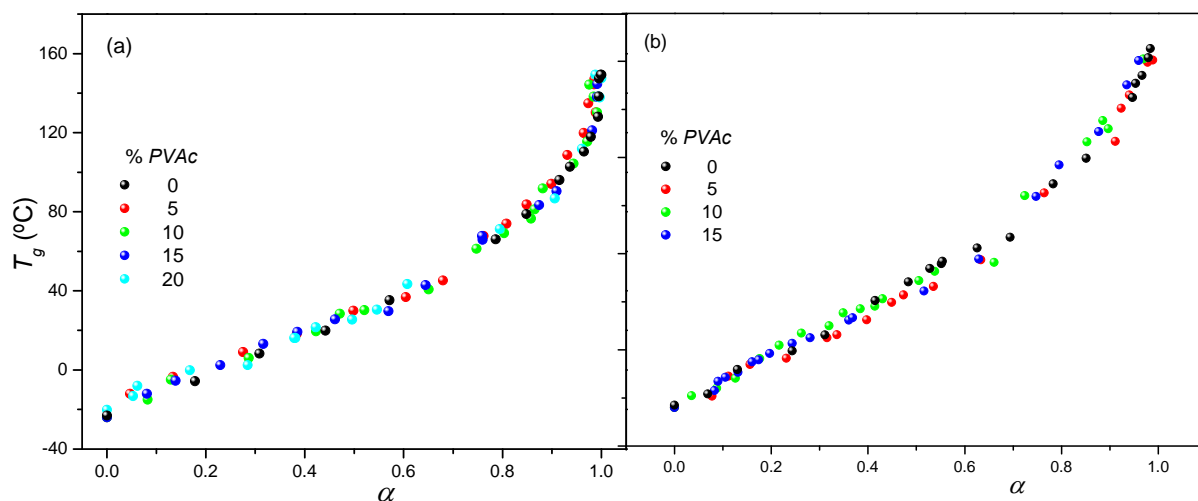


Figura 4.12 Variación de la T_g con la conversión del sistema DGEBA/DDM/PVAc con diferentes contenidos de PVAc curado a 150°C (a) y 120°C (b).

Se han ajustado los valores experimentales de T_g , obtenidos a las tres temperaturas de curado, utilizando la ecuación 4.9, dejando λ como parámetro ajustable. Como valores de T_g^0 y T_g^∞ se han utilizado los reportados en la tabla 3.6, correspondientes a los valores medios del primer barrido y del segundo barrido respectivamente.

Los resultados obtenidos en todos los casos son muy similares. A modo de ejemplo en la figura 4.13 se muestran los ajustes del sistema curado a 120°C que contiene 5 y 15% en peso de PVAc.

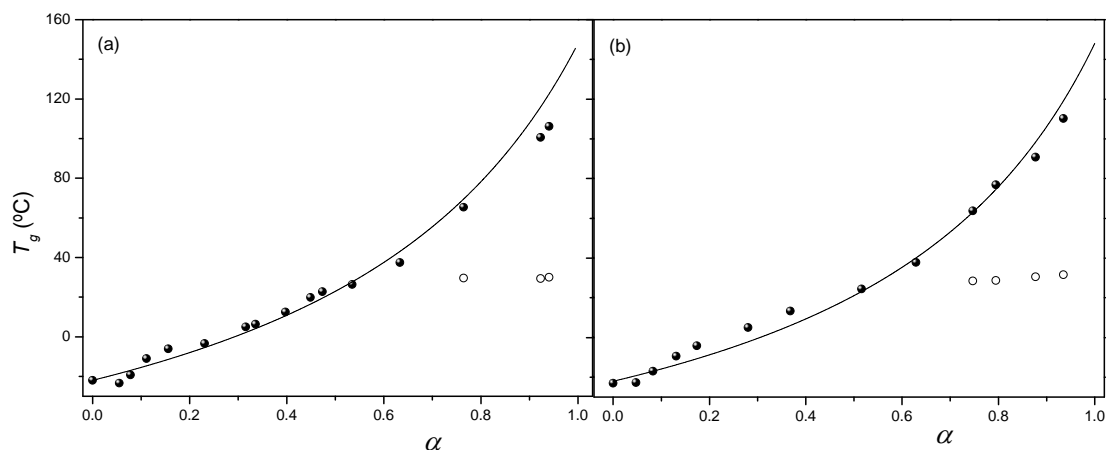


Figura 4.13 Variación de la T_g con la conversión del sistema DGEBA/DDM modificado con un 5% (a) y un 10% en peso de PVAc (b), curado a 120°C. Las líneas indican el ajuste de los datos a la ecuación 4.9.

Los valores de λ obtenidos de los diferentes ajustes se muestran en la tabla 4.6. Los resultados para el sistema puro coinciden con el reportado por *Jenninger* y colaboradores y por *Schawe* para el sistema DGEBA/DDM curado a 100°C [*Jenninger 2000, Schawe 2002*].

TABLA 4.6

Valores de, λ obtenidos del ajuste de la ecuación de Pascault y Williams, correspondientes al sistema DGEBA/DDM puro y modificado con diferentes cantidades de PVAc.

T_c (°C)	% PVAc				
	0	5	10	15	20
150	0.30 ± 0.04	0.33 ± 0.03	0.37 ± 0.03	0.38 ± 0.03	0.40 ± 0.03
120	0.33 ± 0.03	0.36 ± 0.02	0.38 ± 0.03	0.36 ± 0.03	
80	0.31 ± 0.03	0.41 ± 0.03	0.40 ± 0.03	0.45 ± 0.03	

Los sistemas modificados con PVAc muestran valores de λ sensiblemente superiores al del sistema puro, si bien los resultados son muy similares si se considera el margen de error. Se puede concluir, por tanto, que la presencia de termoplástico en el medio, afecta poco a este parámetro. La pequeña diferencia observada puede deberse a cambios en el incremento de la capacidad calorífica en la transición vítrea del sistema sin curar y

totalmente curado, que podría estar producido por la presencia del termoplástico en el medio.

CAPÍTULO 5

Análisis

Morfológico

5.1 DIAGRAMAS CONVERSIÓN-COMPOSICIÓN

La separación de fases inducida por la reacción de polimerización puede conducir a diferentes tipos de morfología, que condicionarán las propiedades finales del material. Por ejemplo, la tenacidad a fractura en mezclas epoxi/termoplástico, en relación al termoestable epoxi puro, en general experimenta un pequeño incremento en estructuras nodulares, donde el termoplástico aparece disperso en la matriz del termoestable, aumenta notablemente cuando se obtienen morfologías co-continuas y derivadas y adquiere valores elevados cuando se produce la inversión de fases, donde ahora la fase continua es termoplástico y la fase segregada corresponde al termoestable [Pascault 2000, Kinloch 2003, Johnsen 2005]. De ahí la importancia de conocer los factores más relevantes que pueden condicionar la morfología del material, obtenido mediante la estrategia de la separación de fases inducida por la reacción de curado.

La morfología final del sistema, depende de factores cinéticos y termodinámicos, entre los que destacan la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción y la cantidad del termoplástico modificador añadida [Williams 1997, Pascault 2000, Vandael Poel 2005].

Los diagramas conversión-composición, obtenidos a temperatura constante, permiten relacionar los mecanismos de separación de fases y la morfología final del sistema con la cantidad de modificador añadida. Un diagrama genérico de un sistema termoestable modificado con un termoplástico se muestra en la figura 5.1.

Inicialmente el sistema contiene una fracción en volumen del modificador, ϕ_{TP}^o y se mantiene a la temperatura de curado, T_c , donde es una disolución homogénea. A medida que la reacción progresa, la solubilidad del termoplástico modificador desciende debido

principalmente al incremento en el tamaño medio de las cadenas del componente reactivo, que reducen la contribución entrópica en la energía libre de mezcla.

Con el aumento de la conversión el sistema evoluciona desde la región estable, donde es totalmente miscible, a la zona metaestable o inestable donde se produce la separación de fases. La diferencia entre estas dos últimas regiones estriba en el mecanismo del proceso de separación de fases.

En la región metaestable, delimitada por las curvas binodal y espinodal, la separación de fases tiene lugar por un proceso de nucleación y crecimiento, que implica la superación de una barrera energética así como amplias fluctuaciones en la composición. Si la mezcla alcanza la región inestable, la separación de fases se produce por descomposición espinodal, que se caracteriza por la ausencia de energía de activación y por tener una baja amplitud en las fluctuaciones de concentración. El punto donde se cortan las curvas binodal y espinodal se corresponde con la composición crítica del termoplástico (ϕ_{TP}^c).

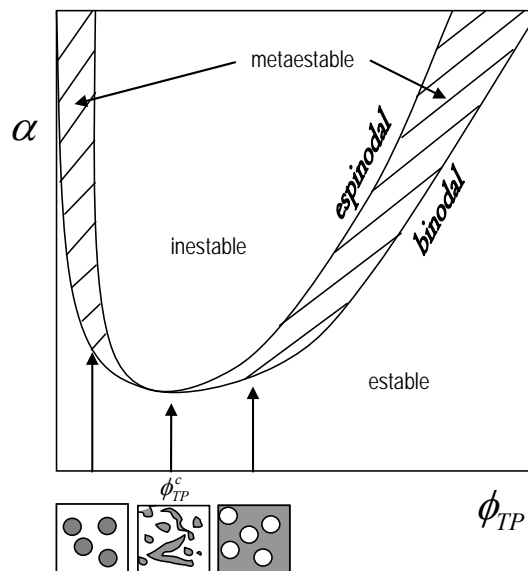


Figura 5.1 Diagrama conversión-composición a temperatura constante. Se muestran las curvas espinodal y binodal, que separan las regiones estable, metaestable e inestable. Las trayectorias representan distintas concentraciones iniciales de modificador que conducen a diferentes morfologías. Adaptado de la referencia [Pascault 2000].

Independientemente del mecanismo de separación de fases, la morfología final del material depende principalmente de la localización de la trayectoria seguida durante el proceso de curado que viene determinada por el valor de ϕ_{TP}^o .

En general, si $\phi_{TP}^o < \phi_{TP}^c$ la morfología final consiste en una dispersión de partículas ricas en termoplástico en una matriz constituida fundamentalmente por el termoestable. Cuando $\phi_{TP}^o > \phi_{TP}^c$ se obtiene la morfología invertida, es decir ahora la fase dispersa corresponde a partículas ricas en termoestable y la matriz está enriquecida en termoplástico.

Un análisis del proceso de separación de fases [Riccardi 1994, Riccardi 1996, Williams 1997, Pascault 2000] indica que, en el caso de que $\phi_{TP}^o < \phi_{TP}^c$:

La incipiente fase que se forma es rica en el polímero termoplástico y contiene una cantidad significativa del componente reactivo, principalmente monómeros y especies de baja masa molecular. Esto implica que la conversión en el interior de esta fase es menor que en el resto del sistema.

El termoplástico que permanece disuelto en la fase rica en termoestable, contiene principalmente especies de baja masa molecular.

A medida que crece la conversión, más allá de la correspondiente a la separación de fases, ambas fases se van enriqueciendo en el termoestable y el termoplástico respectivamente.

En el interior de la fase rica en termoplástico puede ocurrir una segunda separación de fases cuyos dominios serían ricos en termoestable.

En el caso de que $\phi_{TP}^o > \phi_{TP}^c$, se produciría la inversión de fases, ahora la incipiente fase que se segrega es rica en el polímero termoestable, y el termoplástico que permanece disuelto en su interior está formado principalmente por cadenas de baja masa molecular. La matriz es una fase rica en termoplástico que inicialmente contiene especies del termoestable de baja masa molecular. Con el avance de la reacción de curado, ambas fases se van enriqueciendo en el componente mayoritario.

La morfología final generalmente queda fijada cuando ocurre la gelificación del sistema, aunque la separación de fases en el interior de la fase rica en termoplástico todavía puede progresar, debido a la menor conversión del componente reactivo en su interior.

Por último, si la composición inicial es cercana a ϕ_{TP}^c , inicialmente se separan dos fases de similar volumen y composición que pueden dar lugar a una variedad de morfologías, como estructuras co-contínuas, combinadas, etc, que, en numerosas ocasiones evolucionan para minimizar su interfase [Girad-Reydet 1998, Inoue 1995], de manera que al final se pueden obtener morfologías de tipo nodular como se muestra en la figura 5.2. Este fenómeno (*coarsening*) está directamente relacionado con la viscosidad del medio y con el porcentaje de la fase que se dispersa [García 2003].

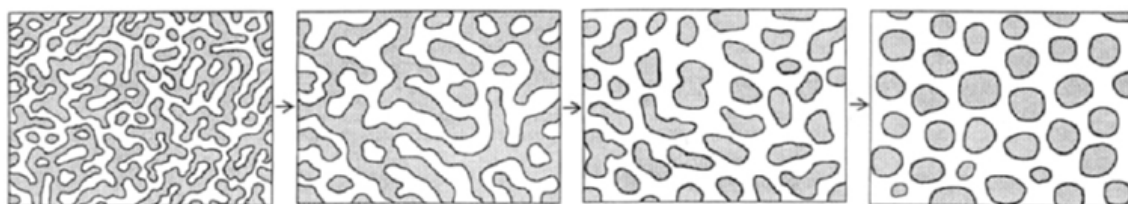


Figura 5.2 Evolución de una estructura interconectada con el avance de la reacción de polimerización, adaptado de la referencia [Inoue 1995].

5.2 CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN CRÍTICA

Como se ha visto en el apartado anterior, el factor más importante en el control de la morfología, cuando se mantienen las condiciones de curado fijas, es la localización de la composición inicial de la mezcla, ϕ_{TP}^o , con respecto a la composición crítica ϕ_{TP}^c , de ahí la importancia en conocer este último valor.

Teóricamente se puede obtener a partir del modelo de *Flory-Huggins* aplicado a una mezcla binaria de constituyentes polidispersos a través de la expresión [Pascault 2000]:

$$\frac{1}{\phi_{TP}^c} = 1 + \left(\frac{V_{TP}}{V_{TS}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\left(\frac{x_{z(TS)}}{x_{z(TP)}} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{x_{w(TS)}}{x_{w(TP)}} \right)} \quad (5.1)$$

donde ϕ_{TP}^c es la fracción en volumen del termoplástico en el punto crítico, V_{TP} es el volumen molar de la unidad repetitiva del termoplástico, V_{TS} es el volumen molar del precursor del termoestable, considerado como un simple pseudomonómero, y $x_{w(TS)}$, $x_{w(TP)}$, $x_{z(TS)}$ y $x_{z(TP)}$ son los w- y z- grados promedios de polimerización del termoestable (TS) y del termoplástico (TP).

Durante la reacción química, los grados de polimerización del termoplástico permanecen constantes, mientras que los correspondientes al polímero termoestable aumentan con el progreso del curado. Dado que el valor de ϕ_{TP}^c que es de interés, debe ser calculado cuando la conversión corresponde al inicio de la separación de fases, se hace necesario conocer la evolución de ϕ_{TP}^c con la conversión. Se ha comprobado [Pascault 2000] que ϕ_{TP}^c no varía significativamente con la conversión, por lo tanto, su valor para la mezcla inicial, sin reaccionar, puede considerarse como una buena estimación de la composición crítica en el punto correspondiente al inicio de la separación de fases. Para la mezcla inicial $x_{w(TS)} = x_{z(TS)} = 1$, y la ecuación 5.1 se simplifica y se reescribe como:

$$\frac{1}{\phi_{TP}^c} = 1 + \left(\frac{V_{TP}}{V_{TS}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{x_{w(TP)}}{\left(x_{z(TP)} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.2)$$

La localización del punto crítico, por tanto, depende estrechamente de la masa molecular del termoplástico, de tal manera que cuando ésta aumenta la composición crítica se hace menor. Es por esta razón que la masa molecular del termoplástico es uno de los factores más importantes a tener en consideración en el control de la morfología final.

La resolución de la ecuación 5.2 para el sistema DGEBA/DDM/PVAc necesita de los siguientes datos:

PVAc:

- Promedio de masas moleculares (GPC): $\overline{M}_n = 86736 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\overline{M}_w = 165429 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\overline{M}_z = 252532 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $M_0 = 86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $d = 1.189 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

lo que conduce a:

$$\left. \begin{array}{l} r = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1.907 \\ \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} = 1.527 \end{array} \right\} \begin{array}{l} x_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} = 1008 \\ x_w = x_n r = 1923 \\ x_z = x_w \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} = 2937 \end{array}$$

$$V_{TP} = \frac{M_0}{d} = 72.3 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

DGEBA/DDM

- $M_{0(DGEBA)} = 360 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $d_{DGEBA} = 1.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $V_{DGEBA} = 307.7 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
- $M_{0(DDM)} = 198.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $d_{DDM} = 1.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $V_{DDM} = 172.4 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

Para calcular V_{TS} se debe considerar un pseudomonómero consistente en 2/3 moles de DGEBA y 1/3 moles de DDM (relación estequiométrica entre ambos), por lo tanto:

- $V_{TS} = \frac{2}{3}V_{DGEBA} + \frac{1}{3}V_{DDM} = 262.6 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

Sustituyendo estos valores en la ecuación 5.2 se obtiene $\phi_{TP}^c = 0.051$, ó si se expresa como fracción en masa sobre el total del sistema, el valor obtenido sería $w_{TP}^c = 0.052$.

5.3 MORFOLOGÍA DEL SISTEMA EPOXI/PVAc

El estudio de la morfología del termoestable epoxi y del sistema binario epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc se realizó inicialmente en muestras totalmente curadas que se prepararon a partir de disoluciones en acetona de cada uno de los componentes. Sin embargo, posteriormente, el avance del trabajo permitió la optimización del método de fabricación de probetas hasta lograr suprimir el uso del disolvente. Por esta razón pareció conveniente realizar también el análisis morfológico del sistema modificado y sin modificar con PVAc preparado con el protocolo que prescinde del disolvente (ver capítulo 2).

Por lo tanto se ha realizado el estudio a dos series de muestras, fabricadas con y sin disolvente, que además permitirá investigar la influencia del disolvente en la morfología final del sistema. En el caso de las muestras fabricadas con acetona, la cantidad de termoplástico varió entre el 0 y 30% en peso, mientras que en las muestras sin disolvente la cantidad máxima de termoplástico fue del 20% en peso, debido a la dificultad de preparación ocasionada por el importante incremento en la viscosidad del medio al aumentar la cantidad de PVAc.

En ambos casos se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) dado que su gran profundidad de campo permite realizar un examen morfológico de muestras que presentan un alto grado de relieve en su superficie como es el caso de mezclas de polímeros. Las micrografías se han obtenido a partir de las señales de electrones secundarios.

El objetivo de este estudio no persigue tanto el análisis de los modos de fractura en los que rompe el material, sino investigar la influencia de la cantidad de termoplástico en la morfología originada por la separación de fases. No obstante, a partir del análisis de las superficies de fractura de las diferentes muestras se puede llegar a conclusiones acerca del tipo de rotura.

5.3.1 SISTEMA DGEBA/DDM

En las figuras 5.3 y 5.4 se recogen las micrografías ESEM del termoestable epoxi a diferentes aumentos, preparadas sin y con acetona respectivamente. En todas ellas se confirma una morfología homogénea correspondiente a un sistema monofásico. En ambos casos, la superficie de fractura es relativamente lisa, sin zonas de deformación plástica a gran escala, en la que se aprecian ríos de fractura correspondientes a la propagación de grietas. Todas estas observaciones son consistentes con el comportamiento frágil característico de materiales epoxi [Kinloch 2002].

En las imágenes mostradas en la figura 5.3, que corresponden a muestras fabricadas sin disolvente, puede observarse que existen diferentes caminos y planos de propagación de la grieta, que dan un aspecto de marcas de “pluma” a la superficie, y que son consistentes con bifurcaciones de la grieta debidas al exceso de energía asociado al crecimiento de la misma [Johnsen 2007]. En la imagen más ampliada se aprecian detalles de la zona más lisa de fractura, donde la rotura ha sido más frágil.

Para las muestras preparadas con disolvente, figura 5.4, la situación es similar. En la imagen de la izquierda se pueden distinguir dos zonas, una más irregular con crestas bien señaladas, y otra más uniforme con ríos de fractura que avanzan paralelamente. En la la micrografía de la derecha se puede ver una ampliación de la zona más lisa de la superficie de fractura.

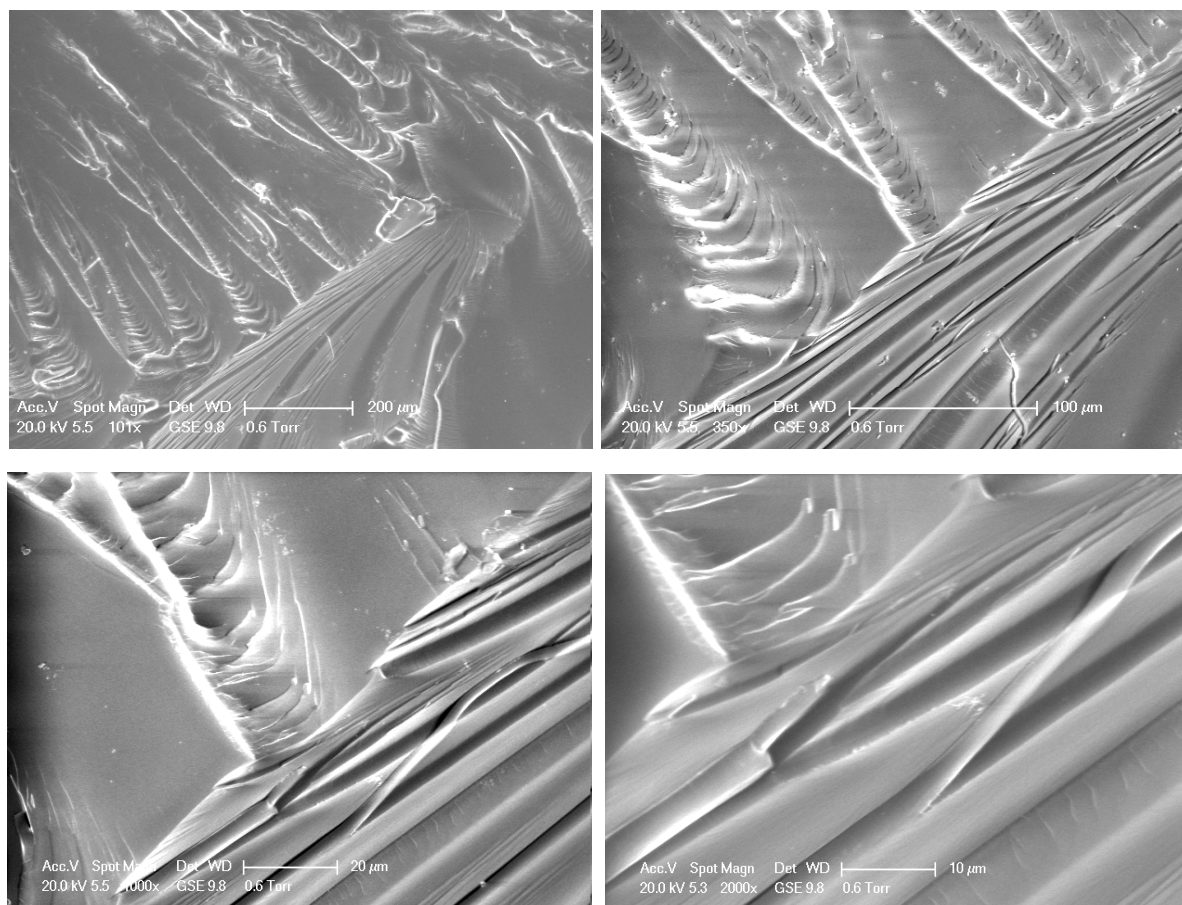


Figura 5.3 Micrografías ESEM, a diferentes aumentos, de la red epoxi fabricada sin disolvente.

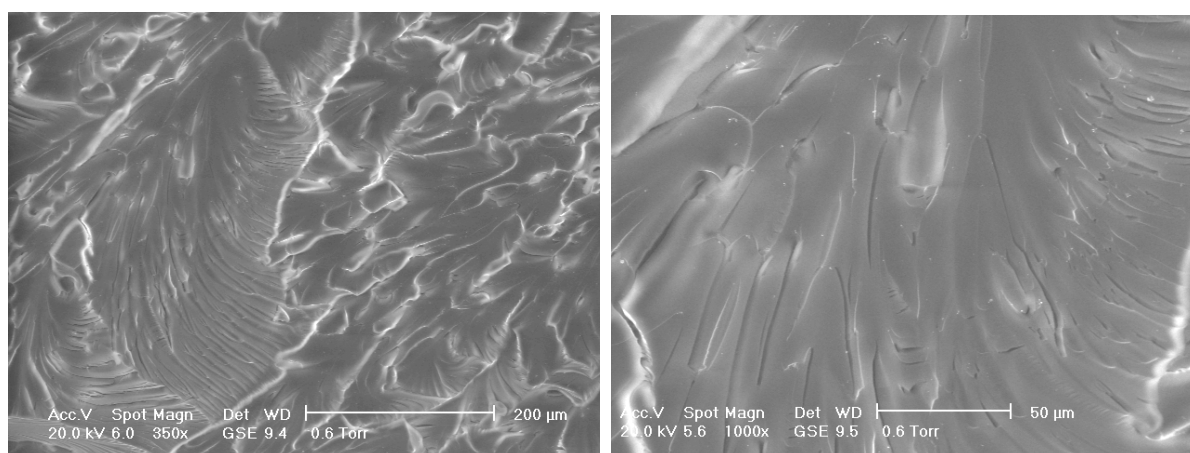


Figura 5.4 Micrografías ESEM de la red epoxi fabricada utilizando acetona como disolvente, a diferentes aumentos.

5.3.2 Sistema DGEBA/DDM/PVAc

La incorporación de PVAc al sistema produce cambios importantes en la morfología final del material. En las figuras 5.5 - 5.10 se muestran detalles de las superficies de fractura correspondientes a muestras fabricadas sin y con disolvente que contienen entre el 5 y el 30% en peso de PVAc.

En todos los casos analizados se observa una morfología heterogénea que muestra dos fases diferentes, lo que está en consonancia con la opacidad observada en las muestras de los sistemas modificados y con los resultados obtenidos por DSC que evidencian la presencia de dos T_g s.

Como puede observarse, la morfología del sistema es función del contenido de PVAc, con independencia del uso o no de disolvente en la preparación de las muestras. Así, en muestras que contienen 5 y 7% en peso de termoplástico se evidencia una morfología nodular, donde pequeñas partículas enriquecidas en PVAc se han dispersado homogéneamente como pequeñas esferas en la matriz rica en epoxi (figuras 5.5 y 5.6). Su distribución, forma y tamaño es bastante regular.

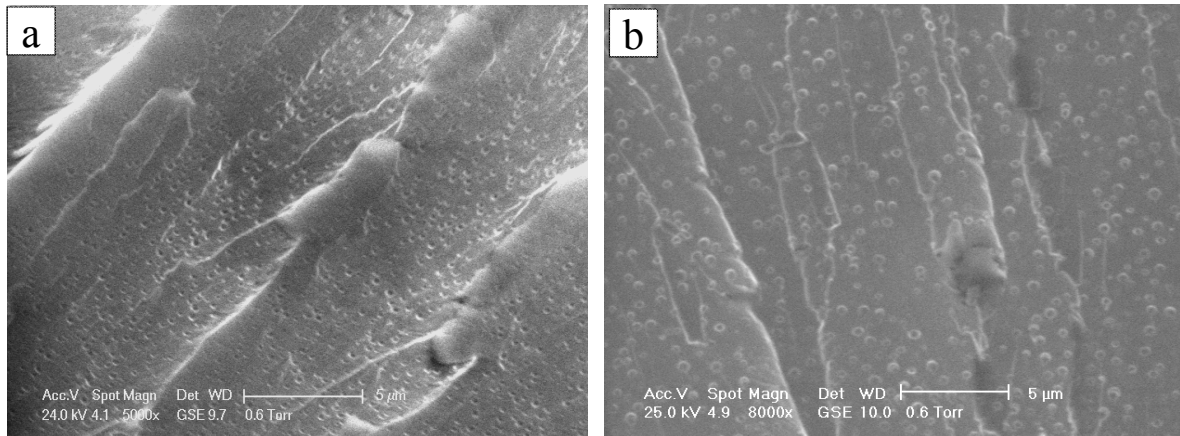


Figura 5.5 Micrografías ESEM del termoestable epoxi modificado con un 5% en peso de PVAc, obtenido sin disolvente (a) y utilizando acetona como disolvente (b).

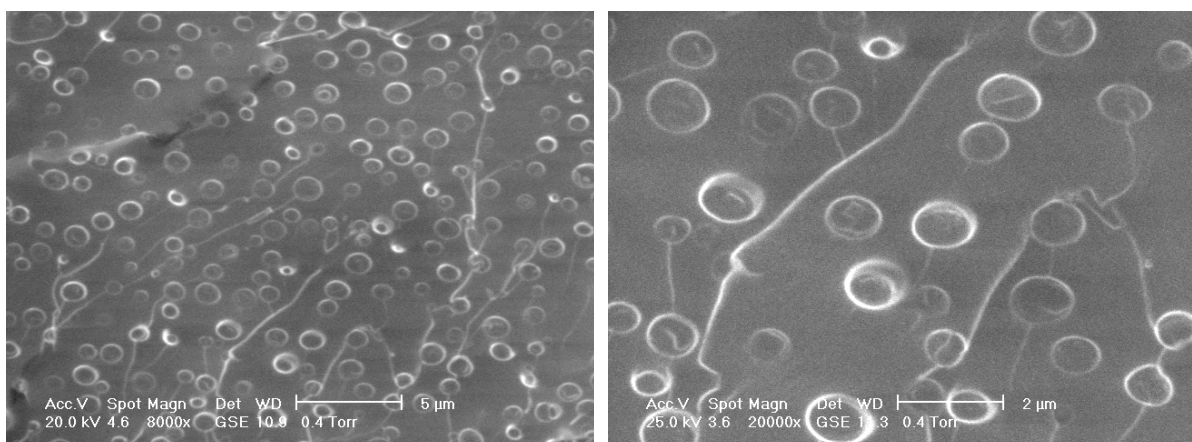


Figura 5.6 Micrografías ESEM del termoestable epoxi modificado con un 7% en peso de PVAc, obtenido utilizando acetona como disolvente, a diferentes aumentos.

Cuando la cantidad de termoplástico corresponde al 10 y 15% en peso (figuras 5.7 y 5.8) se aprecia un cambio importante en la morfología. Se observan regiones de morfología nodular combinadas con regiones que corresponden a una morfología invertida, en esta última la fase rica en epoxi se encuentra formando partículas de forma más o menos esférica, que se encuentran rodeadas de una fina y continua fase enriquecida en termoplástico. Este tipo de morfología se ha reportado en otros sistemas epoxi modificados con termoplásticos [Arribas 2006, Prolongo 2007(a), Prolongo 2007(b), López 2009 (b), Prolongo 2010 (a)]

Las regiones nodulares son similares a las encontradas en muestras con 5 y 7% en peso de PVAc, es decir las partículas de la fase segregada se dispersan de manera regular y uniforme, aunque ahora su tamaño es ligeramente superior. Las partículas ricas en epoxi que aparecen en las regiones invertidas presentan una forma y un tamaño más irregular que las partículas enriquecidas en PVAc dispersas en la matriz epoxi.

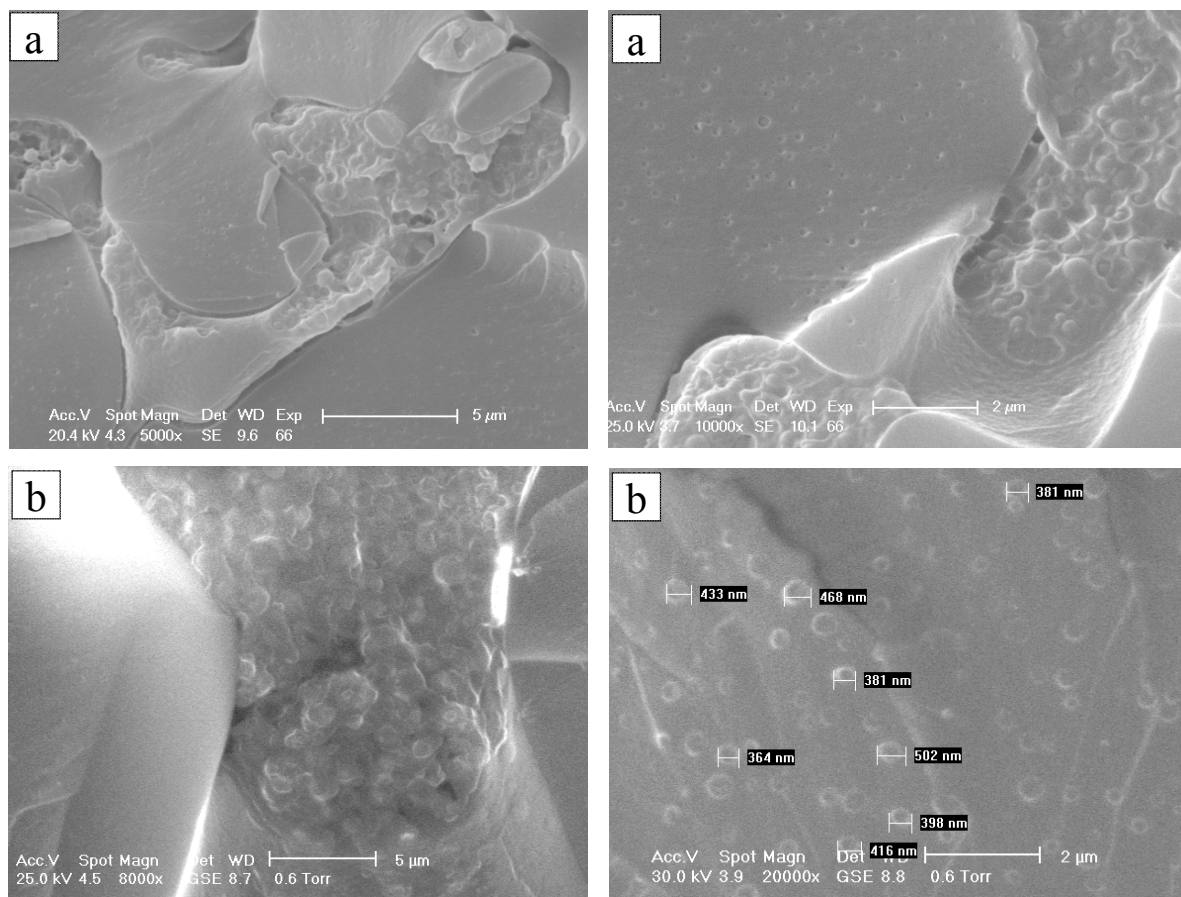


Figura 5.7 Micrografías SEM y ESEM del termoestable epoxi modificado con un 10% en peso de PVAc, obtenido sin disolvente (a) y utilizando acetona como disolvente (b), a diferentes aumentos.

En muestras que contienen un 10% en peso de PVAc se puede observar que la fase nodular ocupa mayor superficie que la fase invertida, mientras que cuando la cantidad de termoplástico aumenta al 15% en peso, la superficie ocupada por ambas fases es

más parecida y además la fase nodular se encuentra formando dominios más pequeños (figuras 5.7 a y 5.8 a).

La composición a la que se produce la inversión de fases debe estar cercana a la composición crítica calculada $w_{TP}^c = 5.2\%$ en peso de PVAc (apartado 5.2). Las micrográficas de muestras fabricadas con acetona que contienen un 7% en peso de termoplástico (figura 5.6) todavía muestran una morfología nodular lo que indica que el valor de w_{TP}^c es superior al calculado, si bien se debe tener en cuenta que, en este caso, la presencia del disolvente puede influir en la composición crítica del termoplástico. No obstante, el hecho de que se detecten regiones de morfología invertida en mezclas con un 10% en peso de PVAc, sugiere que el valor de la composición crítica no está muy alejado del predicho teóricamente. Esta circunstancia refleja que los efectos de naturaleza combinatorial son los que principalmente conllevan a la separación de fases durante la reacción de polimerización, mientras que las interacciones entre el PVAc y la red epoxi tendrían menos influencia [Laprand 2003].

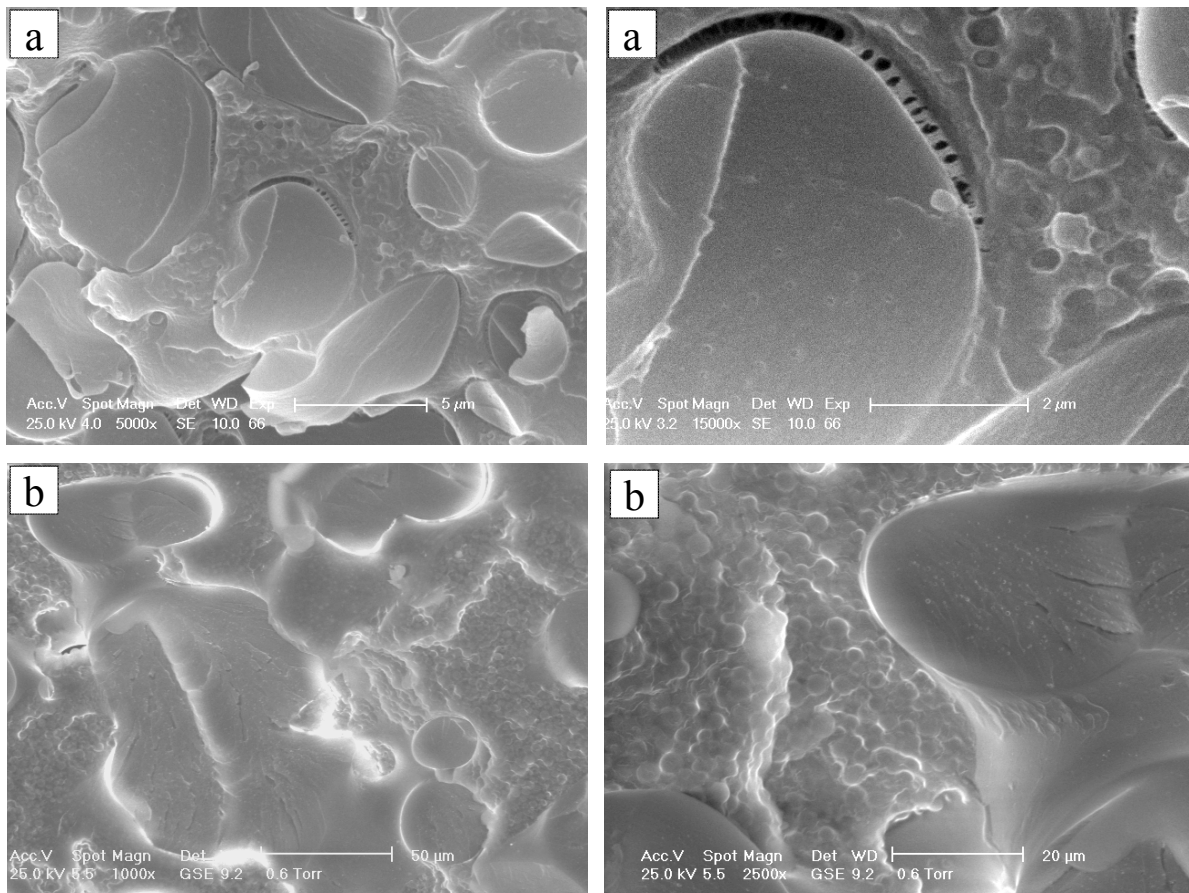


Figura 5.8 Micrográficas SEM y ESEM del termoestable epoxi modificado con un 15% en peso de PVAc, obtenido sin disolvente (a) y utilizando acetona como disolvente (b), a diferentes aumentos.

Dado que en sistemas con composiciones de termoplástico cercanas a la composición crítica pueden desarrollarse una variedad de morfologías [Pascault 2000], el origen de la morfología combinada observada podría ser consecuencia de una primera separación de

fases que daría lugar a una fase rica en epoxi y otra rica en PVAc, seguida de una segunda separación en el interior de ambas fases [Oyanguren 1999, Vandel Poel 2005].

Es decir, a medida que la reacción de curado progresa y crece el tamaño de las cadenas precursoras del termoestable, en el interior de la fase rica en epoxi se segregaría otra fase que predominantemente estaría compuesta de cadenas de PVAc, que daría lugar a la morfología nodular, mientras que en la primera fase enriquecida en PVAc, debido a la menor conversión del componente reactivo en su interior, puede ocurrir una segunda separación de fases, cuyos dominios serían ricos en epoxi, lo que produciría la morfología invertida.

Zhen y colaboradores [Zheng 1996(a)] han realizado un estudio morfológico de mezclas DGEBA/DDM/PVAc curadas utilizando acetona como disolvente. Estos autores reportan que las muestras que contienen un 10 y un 15% en peso de PVAc presentan morfología co-continua pero sin apreciarse una segunda separación de fases en su interior. Esta diferencia puede ser atribuida a la elevada masa molecular del termoplástico que han utilizado ($6.7 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), que produce a una alta viscosidad del sistema y que podría impedir la segunda separación de fases que originaría la morfología combinada.

Cuando se incorporan cantidades iguales o superiores al 20% en peso de PVAc la inversión de fases es completa (figuras 5.9 y 5.10), el sistema ahora está compuesto por partículas ricas en epoxi muy próximas entre sí, que están rodeadas por una continua y fina matriz enriquecida de PVAc. Estas partículas, cuya forma es más o menos esférica, ocupan la mayor parte de la superficie de fractura y su tamaño va reduciéndose al aumentar la cantidad de termoplástico.

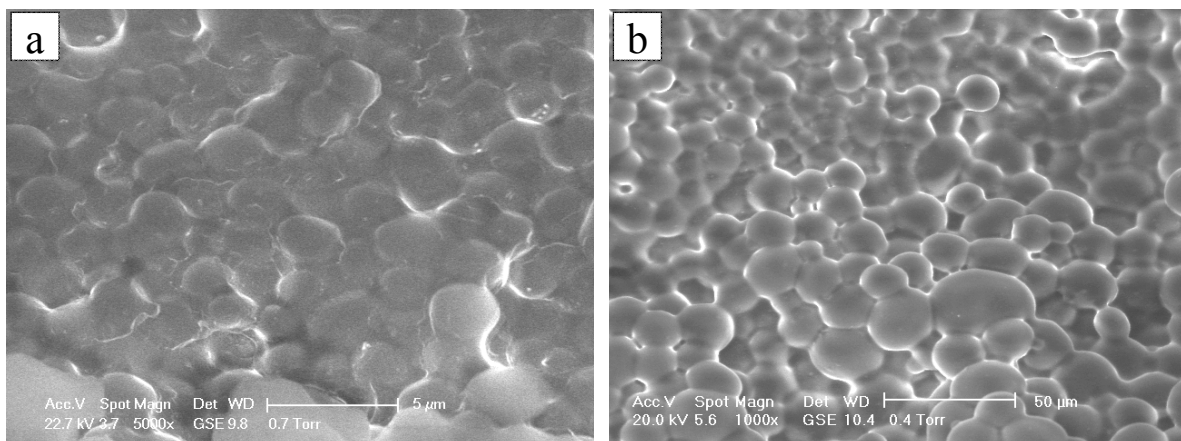


Figura 5.9 Micrografías ESEM del termoestable epoxi modificado con un 20% en peso de PVAc, obtenido sin disolvente (a) y utilizando acetona como disolvente (b).

Puede concluirse, por tanto, que el método de preparación de muestras (con o sin disolvente) apenas tiene influencia en la morfología final del sistema, es decir la morfología cambia de manera similar con el contenido de termoplástico: nodular con el 5% en peso de PVAc, combinada entre el 10-15% en peso de PVAc e invertida para cantidades iguales o superiores al 20% en peso. Esta misma secuencia se reporta en el trabajo realizado por Zheng y colaboradores [Zheng 1996(a)] mencionado anteriormente.

Sin embargo, si conviene apuntar que el tamaño de la partícula dispersa, tanto el de las enriquecidas en PVAc que aparecen en morfologías nodulares como el de las enriquecidas en epoxi en morfologías invertidas, es superior en las muestras fabricadas con acetona.

Aunque durante el proceso de fabricación de probetas a partir de disoluciones en acetona se ha intentado eliminar el disolvente mediante evaporación a vacío, es muy probable que queden restos de acetona ocluidos en la muestra. Debido al pequeño efecto diluyente que introduce la presencia de disolvente, es de esperar que la cinética de curado se ralentice, dando más tiempo a las partículas segregadas a coalescer, adquiriendo, por lo tanto, mayor tamaño. Este proceso además estaría favorecido por la pequeña disminución de viscosidad ocasionada por los restos de acetona.

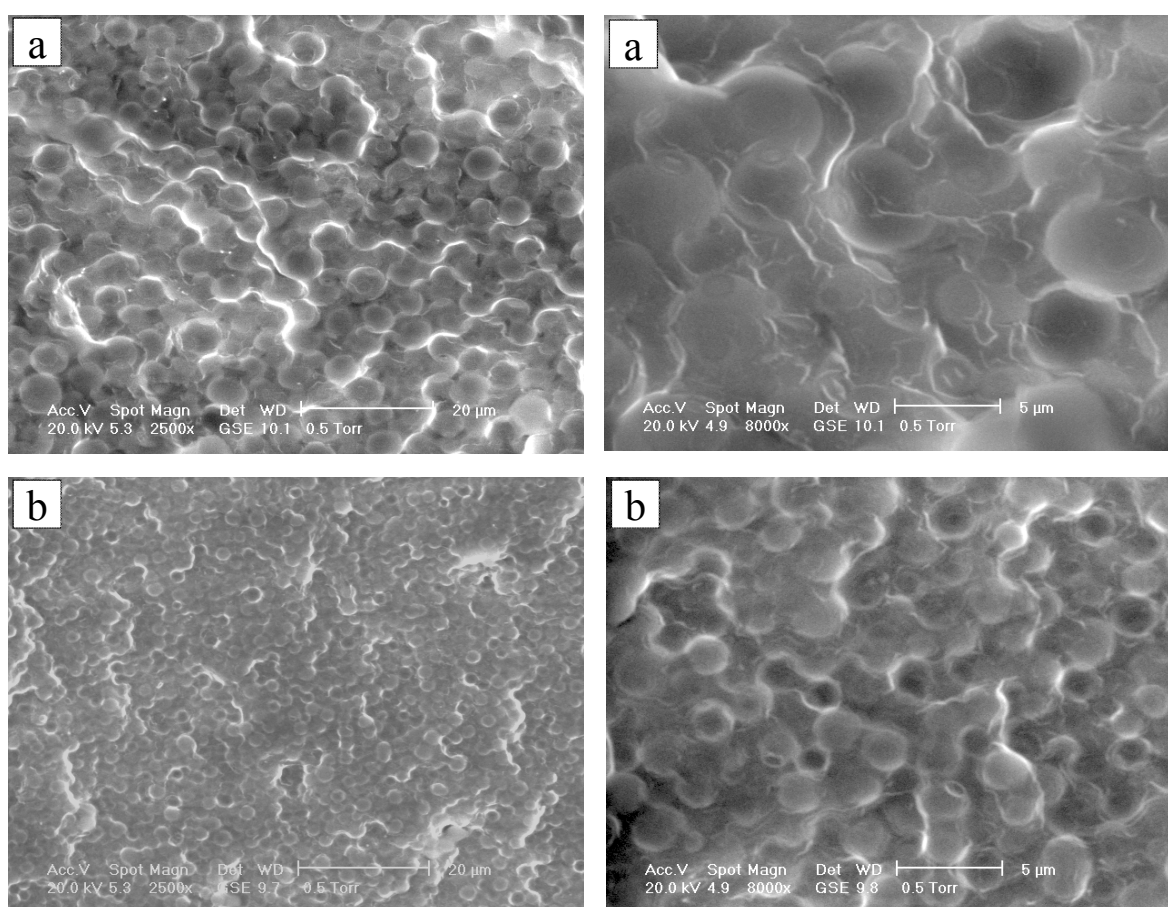


Figura 5.10 Micrografías ESEM del termoestable epoxi modificado con un 25% (a) y un 30% (b) en peso de PVAc, obtenido utilizando acetona como disolvente.

En la tabla 5.1 se recogen los tamaños medios de las partículas dispersas y el tipo de morfología para muestras epoxi/PVAc fabricadas a partir de disoluciones en acetona con diferentes contenidos de termoplástico.

Cuando la composición de termoplástico es inferior a la composición crítica y la morfología es nodular, el tamaño de las partículas ricas en PVAc aumenta con la concentración de éste. Para composiciones superiores a la composición crítica, donde la

inversión de fases es completa, el tamaño de las partículas ricas en epoxi, que ahora es la fase dispersa, aumenta con la concentración del termoestable. Este comportamiento es similar al que normalmente se encuentra en sistemas termoestables modificados con elastómeros o termoplásticos [Zheng 1996(a), Girard-Reydet 1997, Vandei Poel 2005].

TABLA 5.1

Tipo de morfología y diámetros medios de la partícula dispersa (D) para muestras epoxi/PVAc fabricadas con acetona.

% PVAc	Morfología		D (μm)	
	Matriz	Fase dispersa	PVAc	epoxi
0	homogénea			
5	epoxi	PVAc	0.45 ± 0.25	
7	epoxi	PVAc	1.20 ± 0.05	
10	combinada		~ 1	0.41 ± 0.15
15	combinada		~ 1	~ 0.4
20	PVAc	epoxi	16.4 ± 0.9	
25	PVAc	epoxi	5.4 ± 0.2	
30	PVAc	epoxi	2.12 ± 0.08	

La figura 5.11 representa la variación del tamaño de la partícula dispersa en función del contenido de termoplástico para muestras preparadas con acetona. En ella se aprecia claramente la región crítica que corresponde a la separación de fases vía espinodal y que conduce a morfologías co-continuas y morfologías asociadas.

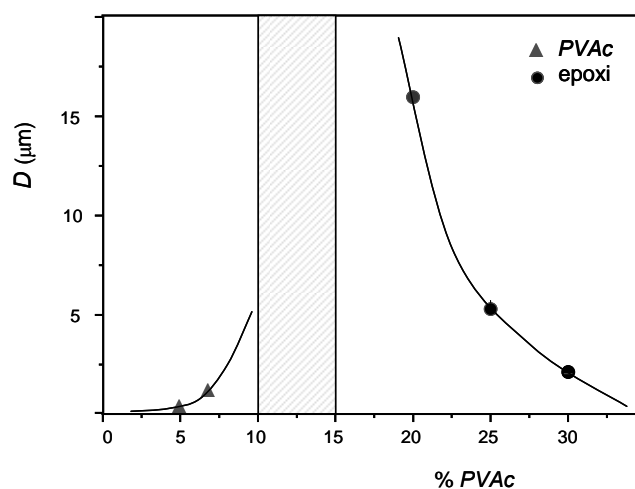


Figura 5.11 Tamaño medio de las partículas de la fase dispersa para mezclas epoxi/PVAc fabricadas con acetona. El área sombreada representa la región crítica donde pueden obtenerse una variedad de morfologías.

En cuanto al tipo de fractura de los sistemas modificados, la observación general de las superficies de fractura que se muestran en la figura 5.12, indica que el tipo de morfología que presenta el material es un factor importante que influye en el modo de fractura. Así, según se muestra en dicha figura, se pone de manifiesto una rotura menos frágil que la correspondiente al termoestable epoxi puro cuando la cantidad de PVAc es inferior al 20% en peso.

En el caso del 5% en peso de PVAc, aunque la superficie es más rugosa que la correspondiente al termoestable puro, todavía se aprecian ríos de fractura bastante direccionados, lo que induce a pensar que, aunque la superficie de fractura en el sistema modificado es compatible con un rotura más dúctil, todavía sigue conservando características propias de la matriz epoxi.

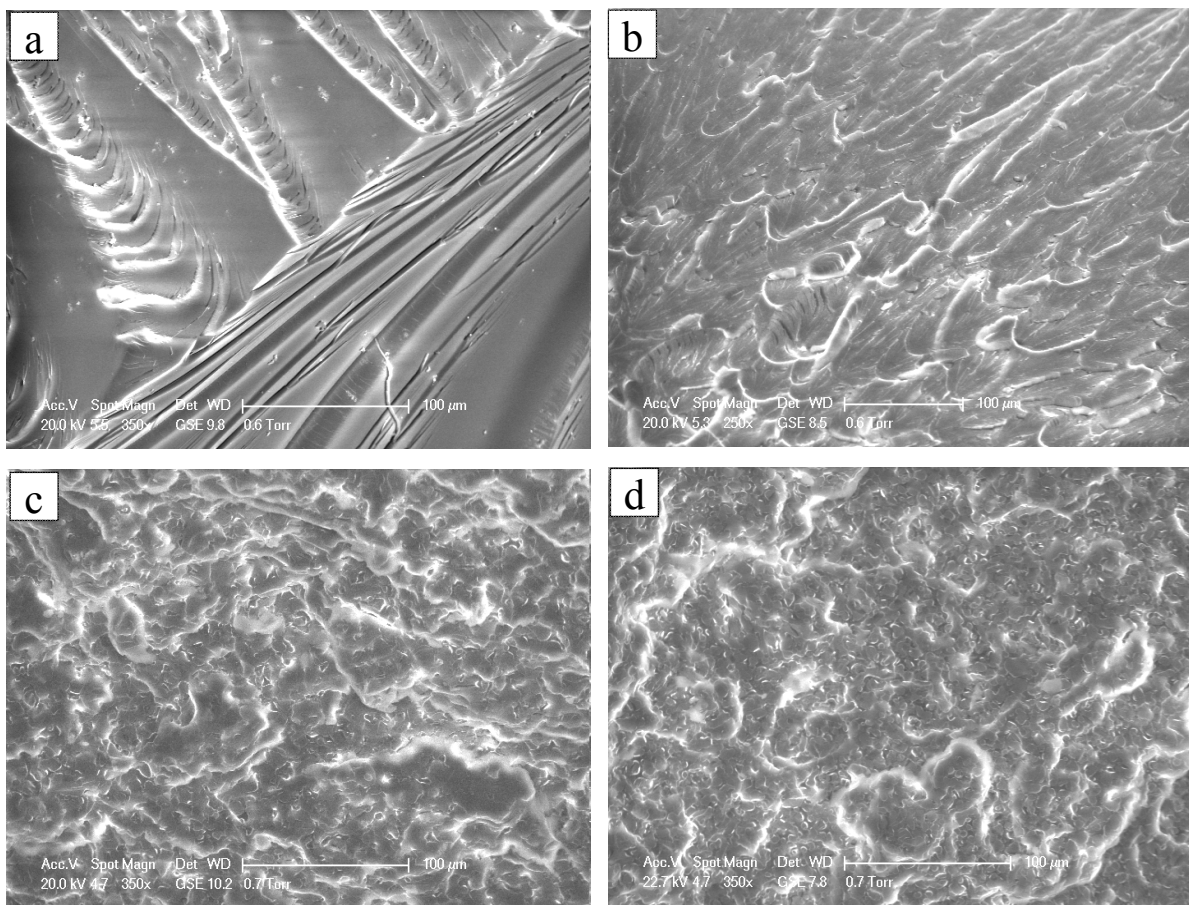


Figura 5.12 Micrografías ESEM del termoestable epoxi puro (a) y modificado con un 5 (b), un 10 (c) y un 15% en peso (d) de PVAc, obtenido sin disolvente.

Se ha reportado que el incremento en la tenacidad, provocado por la existencia de una segunda fase dispersa en la matriz epoxi, se debe a una serie de causas que pueden catalogarse como procesos que ocurren en el plano de fractura, entre los que se incluirían las bifurcaciones y arqueos de grietas, y redondeo de la punta de grieta, y aquellos que suceden fuera del plano como el desprendimiento de las partículas dispersas y el crecimiento de huecos por deformación plástica [Johnsen 2007].

El aspecto más rugoso y heterogéneo con numerosos ríos de fractura que no siguen una dirección preferente en los sistemas modificados con el 10 y 15% en peso de PVAc mostrados en la figura 5.12 indica que las grietas que ocasionan la rotura del material sufren desviaciones importantes en su trayectoria, lo que implica un mayor consumo de energía para su propagación [Yang 2007]. Este comportamiento está en consonancia con el aumento de tenacidad reportado para el sistema epoxi modificado con PVAc de alta masa molecular [Zheng 1996(a)].

Una observación más detallada de las superficies de fractura de las regiones de morfología nodular (5, 7, 10 y 15% en peso de PVAc) (figuras 5.5-5.8) revela la presencia de zonas de emblanquecimiento por tensión en las regiones donde se han situado las partículas enriquecidas en termoplástico. Este aspecto de la morfología nodular del sistema epoxi/PVAc es similar al que normalmente se encuentra en las superficies de fractura de sistemas epoxi modificados con elastómeros [Thomas 2007, Thomas 2008], y que se atribuye normalmente a la cavitación de las partículas de elastómero producida como respuesta a un esfuerzo aplicado. La cavitación se ve favorecida por la elevada tensión a la que están sometidas las partículas elastoméricas después del enfriamiento, y que se debe principalmente a la diferencia en los coeficientes de expansión entre el termoestable y el elastómero. En estos sistemas el aumento de tenacidad se atribuye generalmente a la cavitación de las partículas de goma que provocan la formación de múltiples bandas de cizalla en la matriz. En el caso del sistema epoxi/PVAc, a la temperatura de curado de la resina, el PVAc se encuentra en estado gomoso y su coeficiente de expansión, $22 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [Yildirim 2000], es parecido al de los elastómeros ($\sim 30 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), siendo, por tanto, superior al de la red epoxi ($\sim 60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). El posterior enfriamiento provoca que las partículas de PVAc soporten una tensión que puede ser liberada durante el proceso de fractura, y que podría provocar bien la cavitación o el desprendimiento de estas partículas.

Para que se produzca la cavitación es necesario que exista adhesión entre las superficies de ambas fases. Una detallada observación de las superficies de fractura correspondientes a morfologías combinadas se muestra en la figura 5.13.

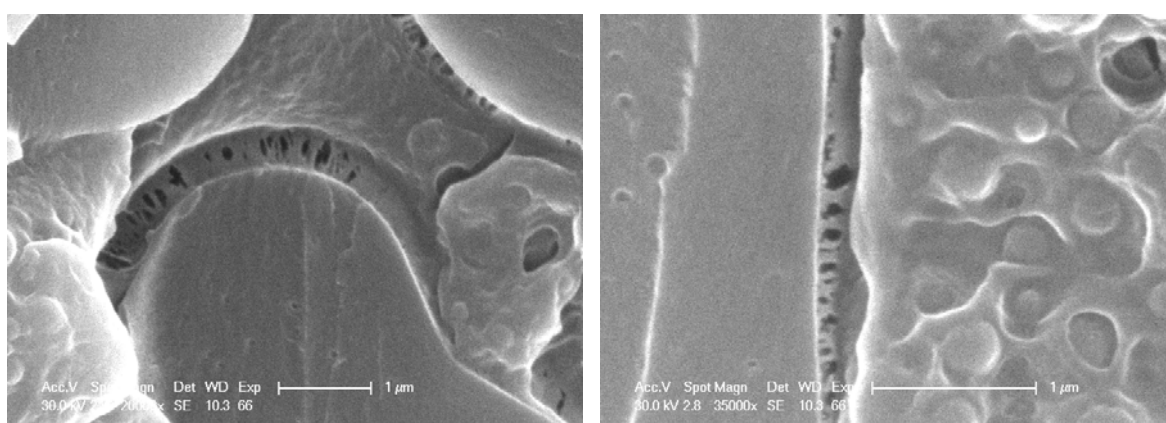


Figura 5.13 Detalles de la superficie de fractura del termoestable epoxi modificado con un 15% en peso de PVAc, obtenido sin disolvente.

En la figura 5.13 se pone de manifiesto que las regiones nodulares e invertidas están entrelazadas, pues aunque aparecen zonas parcialmente despegadas puede observarse

la presencia de fibrillas en la interfase que mantienen unidas ambas regiones. Este desgarro dúctil entre los dominios indica que existe una interconexión significativa en la interfase [Francis 2005], lo cual supone una importante ventaja en lo que se refiere a la resistencia frente al ataque por disolventes. Este comportamiento se ha confirmado por el hecho de que ninguna de las muestras epoxi/PVAc, independientemente de que presenten morfología nodular, combinada o invertida, se ha desintegrado cuando se ha sumergido en acetona, que es un buen disolvente del PVAc.

Una observación detallada de la superficie de fractura correspondiente al sistema con morfología nodular con las partículas de termoplástico de mayor tamaño (7% en peso de PVAc), puede verse en la figura 5.14. En ella se pueden apreciar signos de rotura en el interior de las partículas de termoplástico (algunas indicadas con flechas de línea continua) que podrían ser compatibles con cavitación. Además, se observan bifurcaciones de grietas y pequeñas líneas blanquecinas a modo de “colas” en algunas partículas ricas en PVAc que podrían ser compatibles con el anclaje y arqueo del frente de grieta (*crack pinning*) que es el mecanismo de aumento de tenacidad más aceptado para modificadores termoplásticos [Pascault 2002, Francis 2005]. Se aprecia también deformación de algunas partículas (flechas de línea discontinua). Todos estos procesos causarían absorción de energía y previsiblemente aumentarían la tenacidad del material.

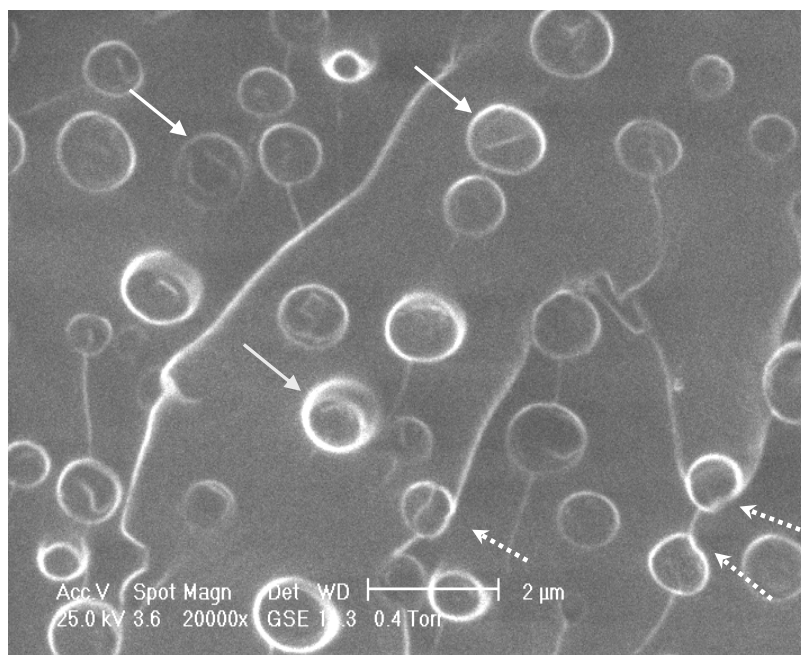


Figura 5.14 Detalle de la morfología nodular correspondiente al termoestable epoxi modificado con un 7% en peso de PVAc, obtenido utilizando acetona como disolvente. Se aprecia la rotura en el interior de las partículas enriquecidas en PVAc (flechas continuas) y la deformación experimentada por algunas de ellas (flechas discontinuas).

En cuanto a muestras que presentan morfología invertida, la rotura del material procede sin desprendimiento de las partículas ricas en epoxi como lo demuestran sus superficies de fractura (figuras 5.9 y 5.10), donde se aprecian claramente partículas intactas ricas en epoxi recubiertas de una fina capa enriquecida en PVAc, indicando por lo tanto que la grieta progresa por la matriz rica en termoplástico.

CAPÍTULO 6

Análisis

Térmico Dinámico-Mecánico

6.1 PROPIEDADES DINÁMICO-MECÁNICAS DE POLÍMEROS

Uno de los aspectos más relevantes cuando se trata de utilizar los polímeros en aplicaciones prácticas es el conocimiento de sus propiedades mecánicas. El análisis del comportamiento dinámico-mecánico de los polímeros permite establecer las condiciones óptimas de operación de estos materiales, mediante la realización de un sencillo test a una pequeña muestra del material.

Los materiales poliméricos se caracterizan por poseer una elevada masa molecular, que unido a la flexibilidad de las cadenas, determina la posibilidad de adoptar un amplio número de conformaciones moleculares. Esta circunstancia junto con la polidispersidad y la existencia de importantes fuerzas intermoleculares definen su peculiar comportamiento mecánico. Los polímeros exhiben una respuesta mecánica intermedia a la presentada por los materiales perfectamente elásticos y los fluidos viscosos, de ahí que se denomine viscoelástica.

Un material totalmente elástico, sólido ideal, es aquel que cumple la ley de *Hooke* ($\sigma = E \cdot \varepsilon$) según la cual la tensión aplicada al material, σ , es directamente proporcional a la deformación resultante, ε , e independiente de la velocidad de deformación. La constante de proporcionalidad entre ambas magnitudes, E , es el llamado *módulo de elasticidad* o *módulo de Young*. En los sólidos ideales cualquier esfuerzo conduce a una respuesta inmediata del material. Un aspecto interesante de este comportamiento es que el sólido, tras cesar la tensión, recupera siempre su forma original, devolviendo en este proceso la energía suministrada al material, independientemente del tiempo transcurrido entre la aplicación de la tensión y su cese. Se suele decir que el sólido ideal tiene una memoria infinita.

Por otro lado, un material puramente viscoso es un fluido ideal que amortigua la tensión aplicada, y que cumple la ley de Newton ($\sigma = \eta \cdot d\varepsilon/dt$) que implica que la tensión es proporcional a la velocidad de deformación pero no a la deformación propiamente dicha, siendo la constante de proporcionalidad, η , la *viscosidad* del material. En este caso, las fuerzas aplicadas sobre el material producen una respuesta que se extiende en un amplio intervalo de tiempo. Al contrario de lo que ocurre con los sólidos ideales, la energía suministrada durante el proceso se disipa completamente en forma de calor debido al rozamiento entre las moléculas. Conviene señalar que el fluido, una vez que finaliza la tensión, es incapaz de recuperar su forma original, por lo tanto no tiene memoria como los sólidos elásticos.

El comportamiento viscoelástico en los polímeros tiene su origen en el complicado reajuste molecular que se produce cuando el material es sometido a una tensión [Ferry 1980]. La respuesta a una excitación dada viene condicionada por la capacidad de movimiento y desplazamiento que tengan sus cadenas macromoleculares. Cada cadena polimérica tiene una movilidad molecular propia, que es característica de su propia estructura y que depende de la temperatura.

La deformación que experimenta un polímero, como respuesta a una tensión, se efectúa por distintos mecanismos que implican desde movimientos a escala local, que pueden llegar a ser muy rápidos, a movimientos de largo alcance, que pueden ocurrir a una velocidad extremadamente lenta. Entre estas dos situaciones límite se producen diferentes reajustes moleculares, lo que conlleva a una respuesta del polímero que se extiende en un amplio intervalo de tiempo. Son, por tanto, la *temperatura* y el *tiempo* las dos variables que van a determinar el comportamiento mecánico de un determinado polímero.

En cualquier caso, al cesar la tensión se pone de manifiesto la tendencia de las macromoléculas a regresar al estado inicial, recuperando parte de la deformación impuesta. La deformación que se recupera es de naturaleza elástica y tiene su origen en dos contribuciones: una de tipo entrópico que suele ser dominante y que está originada por el aumento de orden que se produce como consecuencia de la orientación de las macromoléculas en la dirección del esfuerzo, y otra de tipo hookeano, que tiene un valor muy pequeño y que implica una variación en los ángulos y distancias de enlace. Por otro lado, la parte de deformación que no es recuperable se debe al carácter viscoso del polímero, y viene originada por el desplazamiento del centro de gravedad de una cadena respecto al de sus vecinas.

Si la deformación es pequeña o se aplica muy lentamente, los reajustes moleculares que experimenta el material están cercanos al equilibrio. La respuesta mecánica en estas condiciones corresponde al dominio viscoelástico lineal y es justamente un reflejo de los procesos dinámicos que ocurren a escala molecular. Las magnitudes de tensión y deformación, en este caso, se relacionan linealmente y el comportamiento del material se describe con una función dependiente del tiempo. La mayoría de los procedimientos experimentales obtienen las propiedades de esta función y trabajan en el dominio viscoelástico lineal.

La magnitud fundamental que caracteriza el comportamiento mecánico de los polímeros es el *módulo*, que se define como la relación entre la tensión aplicada y la

deformación producida. Si la tensión corresponde a un ensayo de tracción dicha relación se expresa como:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6.1)$$

donde la tensión aplicada sobre el material, σ , se define como el cociente entre la fuerza en cada instante, aplicada perpendicularmente a la sección de la probeta, y el área de la sección original antes de aplicar la carga. La deformación, ε , queda definida como el alargamiento producido en cada instante dividido por la longitud inicial.

En el caso de ensayos de cizalla, la muestra tiene forma cúbica y la fuerza se aplica paralelamente a la cara superior, de manera que produce un desplazamiento de dicha cara en relación con la cara inferior que permanece fija. La tensión, σ , en este caso, se calcula dividiendo la fuerza en cada instante entre el área inicial de la cara. La deformación producida, γ , queda definida como la tangente del ángulo que cuantifica el desplazamiento entre ambas caras. Análogamente, el módulo de cizalla, G , se obtiene a través de la expresión:

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (6.2)$$

Según su definición, el módulo mide la tensión que se necesita aplicar al material para producir una deformación unitaria, es decir da cuenta de la resistencia que presenta un material a ser deformado, lo que está directamente relacionado con su rigidez.

Debido a la naturaleza viscoelástica de los polímeros, el valor del módulo de estos materiales no permanece constante sino que depende de la temperatura y del tiempo en que se lleva a cabo el ensayo. En general el comportamiento del módulo con la temperatura para un polímero amorfo, a tiempo de observación constante, sigue el hábito mostrado en la figura 6.1. Se pueden apreciar cuatro regiones bien diferenciadas: zona vítrea, zona de transición vítrea, zona gomosa y zona terminal.

A temperaturas bajas el polímero se encuentra en el estado vítreo, zona A, donde los movimientos moleculares se encuentran muy impedidos y solo corresponden a grupos laterales o muy pocos eslabones de la cadena, siendo un sólido apenas deformable con un elevado valor del módulo del orden de 10^9 Pa. Se ha comprobado que en esta zona las propiedades viscoelásticas no se ven afectadas por la masa molecular del polímero [Ferry 1980, Horta 1991], lo que pone de manifiesto que el paso de vidrio a goma se produce a través de movimientos en los que la cadena participa por tramos pero no en su conjunto.

Al aumentar la temperatura el módulo inicia un descenso debido a que las cadenas empiezan a moverse al entrar en la región donde se produce la transición vítrea, zona B, y continúa su caída a medida que el movimiento se propaga progresivamente a longitudes mayores de la cadena.

Una vez superada la región de la transición vítrea, zona C, el módulo se mantiene más o menos estable en valores del orden de 10^6 Pa, típicos de elastómeros. En esta zona los movimientos corresponden a largos tramos de cadena. Se podría pensar que estos

movimientos cooperativos de largo alcance permitirían movimientos traslacionales de macromoléculas completas, sin embargo éstos se encuentran restringidos por las fuertes interacciones locales entre cadenas vecinas. Si el polímero es un termoestable o elastómero, dichas interacciones son enlaces químicos, mientras que si es un termoplástico los enmarañamientos entre moléculas actúan como nudos de origen físico.

En cualquier caso las cadenas sufren rotación interna de sus enlaces para adquirir conformaciones más estiradas en respuesta a la tensión aplicada. El estiramiento de cadenas va acompañado de fuerzas retráctiles de tipo entrópico, que confieren carácter elástico al material. La longitud del tramo horizontal de esta región depende de la masa molecular de polímero [Ferry 1980, Horta 1991], si ésta es pequeña las cadenas estarán menos enmarañadas y los nudos de naturaleza física desaparecerán con facilidad. Por el contrario si la masa molecular es elevada, las cadenas tendrán más dificultad para desenredarse y será necesario elevar más la temperatura para conseguirlo.

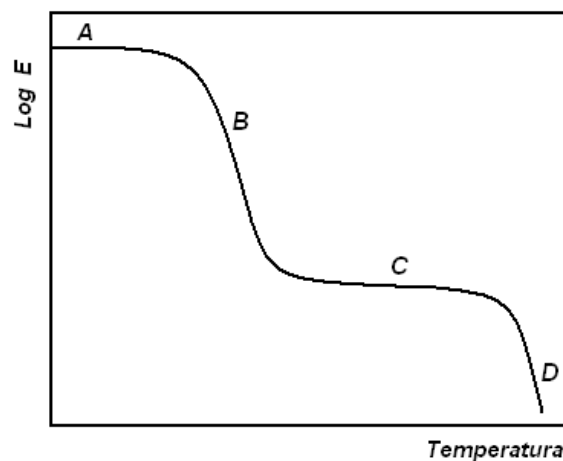


Figura 6.1 Comportamiento típico del módulo con la temperatura para un polímero amorfo, a tiempo de observación fijo. Se puede apreciar la presencia de cuatro zonas bien diferenciadas.

Por último, cuando la temperatura es alta se observa una acusada caída del módulo, zona D. Al elevar la temperatura la movilidad es aún mayor, y la acción de un esfuerzo produce el desplazamiento global de toda la cadena en relación a sus vecinas. El sólido fluidifica y se convierte en un líquido viscoso que fluye de forma irreversible. En los polímeros entrecruzados, sin embargo, no existe la posibilidad de flujo viscoso al encontrarse las cadenas unidas químicamente, y por lo tanto no aparece la zona D. En este último caso el módulo mantiene un valor prácticamente constante, tanto más elevado cuanto mayor es la densidad de entrecruzamiento.

Todos los movimientos descritos anteriormente no son instantáneos sino que requieren un determinado tiempo para realizarse, tanto mayor cuanto mayor es el número de eslabones de la cadena que participan coordinadamente en el movimiento. Por ello, para una temperatura dada, las propiedades mecánicas de un polímero dependen del intervalo de tiempo en que se observan dichas propiedades. Si la medida del módulo se realiza en un tiempo muy corto, los únicos movimientos observables corresponderán a los más rápidos, es decir a los de grupos laterales o algunos eslabones, propios del estado vítreo. El polímero se comportará como un sólido rígido. Para tiempos de observación más largos se moverán tramos más extensos de la cadena

y el valor del módulo corresponderá al de un polímero elástico en la región gomosa. Si el tiempo todavía es mayor las cadenas podrán deslizarse unas con respecto a otras, en el caso de que el polímero no esté entrecruzado, y el módulo descenderá bruscamente llegando a alcanzar el flujo viscoso.

6.2 ANÁLISIS TÉRMICO DINÁMICO-MECÁNICO

El estudio de la viscoelasticidad en polímeros puede llevarse a cabo mediante distintos tipos de ensayos. Uno de los más sencillos y que aporta abundante información es el análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA, del inglés *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*). Además de examinar importantes propiedades del material, permite una correlación entre su estructura y su comportamiento mecánico [Pascault 2002], lo que le hace ser una potente herramienta en la caracterización de materiales poliméricos.

El análisis térmico dinámico-mecánico tiene como objetivo estudiar el comportamiento de materiales viscoelásticos en función de la temperatura y de la frecuencia, mediante la aplicación periódica de un pequeño esfuerzo o deformación a una muestra de geometría conocida. La magnitud de la respuesta resultante proporciona información sobre importantes propiedades del material como la rigidez, capacidad de amortiguamiento y transiciones térmicas.

En este tipo de ensayos la deformación o el esfuerzo que se aplica a la muestra generalmente varía de modo sinusoidal, y su magnitud debe ser lo suficientemente pequeña para asegurar comportamiento viscoelástico lineal del material, es decir que la relación entre la tensión y la deformación conduzca a un valor constante del módulo.

Consideremos una deformación sinusoidal de amplitud ε y frecuencia ω :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (6.3)$$

Si la deformación es pequeña, produce en la muestra una tensión que varía también de forma sinusoidal, de amplitud σ , pero desfasada un cierto ángulo δ :

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (6.4)$$

Si el material fuera perfectamente elástico la respuesta se originaría de forma inmediata, y el estímulo y la respuesta estarían en fase ($\delta = 0^\circ$). Sin embargo ocurriría lo contrario si se tratara de un material puramente viscoso, es decir se encontrarían en oposición de fase ($\delta = 90^\circ$).

En el caso de los polímeros, al ser viscoelásticos, la situación es intermedia apareciendo un desfase entre la deformación y la causa que la origina que estará motivado por el tiempo que necesitan las macromoléculas para reagruparse. El conocimiento de este desfase, por tanto, proporciona abundante información acerca de los diferentes modos de relajación de la cadena polimérica.

Una representación de la variación de la deformación y la tensión con ωt puede verse en la figura 6.2, donde se aprecia claramente la existencia del desfase entre ambas magnitudes.

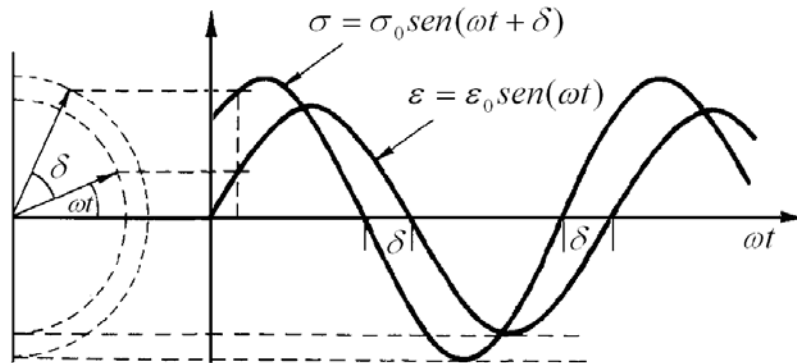


Figura 6.2 Representación del desfase existente entre la tensión y la deformación, adaptado de [Mc Crum 1997].

Si se desarrolla la ecuación 6.4 se obtiene:

$$\sigma = (\sigma_0 \cos \delta) \text{sen} \omega t + (\sigma_0 \text{sen} \delta) \cos \omega t \quad (6.5)$$

encontrando que la tensión se puede resolver en dos componentes: uno en fase con la deformación ($\sigma_0 \cos \delta$) que representa el comportamiento elástico, y otro desfasado 90° ($\sigma_0 \text{sen} \delta$) que corresponde a la respuesta viscosa del material.

La relación entre la tensión y la deformación puede expresarse como:

$$\sigma = \varepsilon_0 [E' \text{sen} \omega t + E'' \cos \omega t] \quad (6.6)$$

donde, comparando con la ecuación 6.5, se han definido E' y E'' como sigue:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (6.7)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{sen} \delta \quad (6.8)$$

Las magnitudes E' y E'' se denominan *módulo elástico* o de *almacenamiento* y *módulo de pérdida* respectivamente, y ambos caracterizan la respuesta de un material ante una perturbación periódica. E' representa la energía que el material almacena en cada periodo de modo reversible, como consecuencia de la deformación, y que es recuperable, mientras que E'' da cuenta de la energía que el material disipa irreversiblemente en cada ciclo.

Se utiliza frecuentemente la notación compleja para representar las propiedades dinámicas de los materiales viscoelásticos, obteniéndose de esta manera un *módulo complejo*, E^* :

$$E^* = E' + iE'' \quad (6.9)$$

El módulo complejo, por lo tanto, refleja la contribución de ambos componentes, elástico y viscoso, a la rigidez del material.

Una de las ventajas del ensayo térmico dinámico-mecánico es que permite distinguir y analizar la respuesta elástica y viscosa del polímero asignando valores a ambos módulos.

La relación entre ambos módulos se denomina *factor o tangente de pérdida* ($\tan \delta$) y es una magnitud muy sensible a los cambios viscoelásticos. Se expresa como:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (6.10)$$

La magnitud $\tan \delta$ indica la relación entre la energía disipada en forma de calor y la máxima energía almacenada en cada ciclo, y da cuenta de la capacidad de amortiguamiento del material.

Los polímeros tienen valores de δ del orden de varios grados. En ciertos rangos de temperatura, como por ejemplo en el correspondiente a la transición vítrea, δ puede alcanzar los 30° [Mc Crum 1997], poniendo de manifiesto su elevada capacidad de amortiguamiento.

Una de las principales ventajas del análisis térmico dinámico-mecánico radica en la gran sensibilidad que presenta en la detección de las diferentes transiciones térmicas que ocurren en una muestra polimérica. Además de la transición vítrea, esta técnica es capaz de detectar el inicio de pequeños movimientos moleculares correspondientes a transiciones menos intensas que ocurren por debajo de la temperatura de transición vítrea, y que generalmente no pueden observarse con otras técnicas calorimétricas. Es costumbre designar como transición α a la transición vítrea en polímeros amorfos, y utilizar letras griegas en orden correlativo (β , γ , etc) para referirse a transiciones secundarias que ocurren por debajo de la T_g .

Desde un punto de vista aplicado, la presencia de estas pequeñas transiciones son importantes indicadores de propiedades del material que pueden ser especialmente útiles. Por ejemplo, los materiales que muestran estas relajaciones manifiestan mayor capacidad para absorber energía en un impacto y suelen exhibir roturas más dúctiles al aplicar una fuerza repentina [Pascault 2002, Menard 2008].

El estudio de las transiciones térmicas se lleva a cabo analizando el comportamiento de los parámetros viscoelásticos frente a cambios en la temperatura o la frecuencia. Pese a que la variación de las propiedades dinámico-mecánicas con el tiempo es más fácil de correlacionar con las teorías viscoelásticas, la mayor parte de los equipos instrumentales estudia su variación con la temperatura, en intervalos de tiempo más o menos grandes.

Cuando una muestra polimérica se calienta de forma uniforme y sufre la transición vítrea, se detectan importantes cambios en sus propiedades viscoelásticas. Así, E' registra una abrupta caída durante la transición, que en numerosas ocasiones se sitúa en torno a tres órdenes de magnitud, mientras que los valores de E'' y $\tan \delta$ crecen hasta alcanzar un máximo, y posteriormente disminuyen (figura 2.11). E' adopta valores prácticamente constantes para temperaturas suficientemente alejadas de la región de relajación, poniendo de manifiesto que el sólido se deforma de modo elástico reversible, muy duro a bajas temperaturas y muy deformable a temperaturas elevadas. Cuando la temperatura es baja el material se encuentra en su estado vítreo, los movimientos están muy restringidos. Esta circunstancia impide que las cadenas puedan disipar energía en forma de calor y el material aparece como un sólido rígido y elástico caracterizado por un valor elevado de E' y bajo de E'' y $\tan \delta$. Solo en el caso de que existan relajaciones secundarias se pone de manifiesto la existencia de pequeños movimientos moleculares a escala local que se traducen en un discreto descenso de E' en la región vítrea, acompañado de sendos picos en E'' y $\tan \delta$. Cuando la temperatura es alta, más allá de la transición vítrea, se producen movimientos cooperativos de largo alcance que abarcan la práctica totalidad de la cadena y el material se comporta como un sólido blando y elástico caracterizado por valores bajos de E' , E'' y $\tan \delta$.

Un comportamiento similar se observa en los ensayos que se realizan variando la frecuencia de oscilación, manteniendo la temperatura constante. Cuando la frecuencia es elevada, el tiempo disponible entre cada ciclo es demasiado pequeño para observar el movimiento de las cadenas, reflejándose un comportamiento similar al que tiene lugar a baja temperatura. A frecuencias muy bajas, los movimientos moleculares tienen tiempo suficiente para producirse a una velocidad lo bastante lenta como para evitar la fricción interna, el material apenas libera energía y se comporta como un sólido elástico a alta temperatura. Si la frecuencia es tal que el tiempo disponible entre las oscilaciones corresponde al que necesitan las cadenas para relajarse el sistema experimentará una transición, los movimientos en este caso se producirán con una velocidad finita que obligará a vencer las fuerzas de fricción entre las cadenas, lo que disipará energía en forma de calor, produciéndose un aumento de E'' y $\tan \delta$, que alcanzan su máximo valor a una determinada frecuencia.

En cualquier caso e independientemente del tipo de ensayo que se realice, la presencia de cualquier pico que se detecte en $\tan \delta$ o en E'' corresponde a una región donde las propiedades del material cambian muy rápidamente. En los barridos en temperatura, la presencia del pico se correlaciona con una transición térmica, mientras que en los barridos en frecuencia indica que el material disipa muy bien la energía a esa frecuencia lo que se corresponde con una región de amortiguamiento [*Rheometric Scientific 1999*].

La temperatura a la que se detecta una transición depende de la frecuencia de oscilación aplicada, encontrándose valores mayores de temperatura a medida que aumenta la frecuencia. Esta circunstancia resulta de gran utilidad, puesto que el desplazamiento del máximo de la curva $\tan \delta$ - temperatura con la frecuencia permite calcular la energía de activación asociada a ese proceso de relajación [*Ferry 1980, Horta 1991*] (ver sección 2.3.2).

6.3 ANÁLISIS TÉRMICO DINÁMICO-MECÁNICO DEL SISTEMA EPOXI/PVAc

Se ha investigado el comportamiento dinámico-mecánico del sistema epoxi sin modificar y modificado con diferentes cantidades de PVAc. El principal propósito de este estudio es investigar la variación que produce la presencia del termoplástico en las curvas de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura a diferentes frecuencias, en un intento de correlacionar los cambios observados con el contenido de PVAc y la morfología del sistema.

Para el estudio de la transición α se han llevado a cabo ensayos variando la temperatura a $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 30°C a 220°C para diferentes frecuencias: 1, 2, 6, 10, 40 y 50 Hz. Además, con el fin de analizar la transición secundaria β ha sido necesario realizar experimentos a bajas temperaturas: -100°C a 30°C con el mismo protocolo de medida. Se ha considerado como valor de la temperatura asociada a las diferentes transiciones la correspondiente al máximo del pico de $\tan \delta$.

En todos los casos se ha realizado previamente un barrido en temperatura por DSC para comprobar si las muestras estaban totalmente curadas siguiendo el procedimiento de curado descrito en la sección 2.2.4. Los resultados se pueden ver en la figura 6.3.

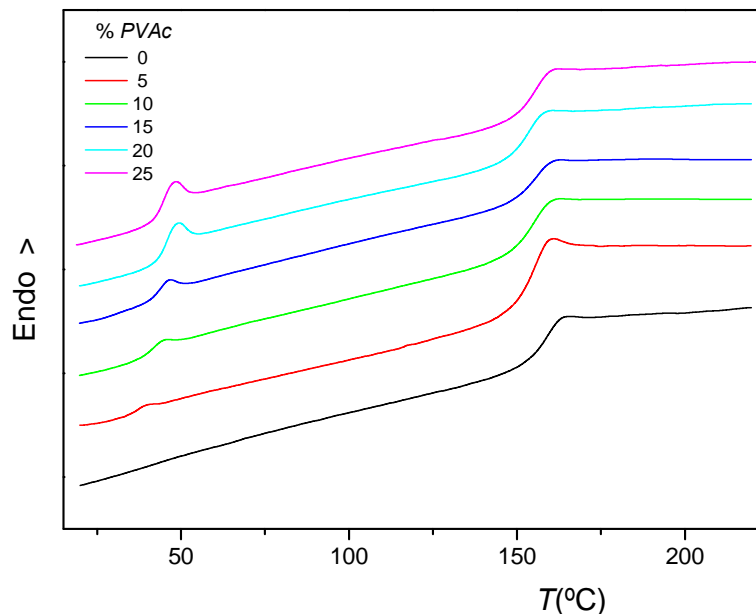


Figura 6.3 Termogramas DSC de muestras epoxi/PVAc curadas siguiendo el protocolo para la obtención de probetas para DMTA.

Como puede observarse en todas las curvas aparece una T_g a alta temperatura que corresponde a la fase rica en epoxi y, en los sistemas modificados, se aprecia además una segunda T_g a baja temperatura originada por la presencia de la fase rica en PVAc. Se aprecia relajación entálpica en las T_g s, especialmente en aquellas que corresponden a la fase rica en termoplástico. No se localizan picos exotérmicos en las curvas, lo que confirma que la reacción de curado es completa en todas las muestras ensayadas, y que

el protocolo utilizado para la obtención de probetas para su estudio por DMTA es adecuado.

6.3.1 Transición vítrea o relajación α

Es sabido que los movimientos asociados a la transición vítrea o relajación α de un polímero pueden verse afectados por la presencia de otro componente y, en diferente manera, por la morfología del sistema. La razón principal se debe a los cambios que se pueden producir en los entornos que rodean a los segmentos de la cadena principal y de los grupos laterales que pueden afectar el comportamiento dinámico de los componentes individuales.

La temperatura a la que se localizan los picos de $\tan \delta$ correspondientes a la transición α , considerados como la temperatura de transición vítrea, permitirá establecer si existen desplazamientos con respecto a los polímeros puros, que pueden ser debidos a una miscibilidad parcial entre ambos componentes o a una incorrecta formación de la red del termoestable, entre otros.

La figura 6.4 muestra las curvas $\tan \delta$ - temperatura medidas a 1 Hz, para el sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc. La curva correspondiente al PVAc puro se representa aparte en la figura 6.5, dada la diferencia de valores en la escala de $\tan \delta$ que impediría una correcta visualización del resto de las curvas.

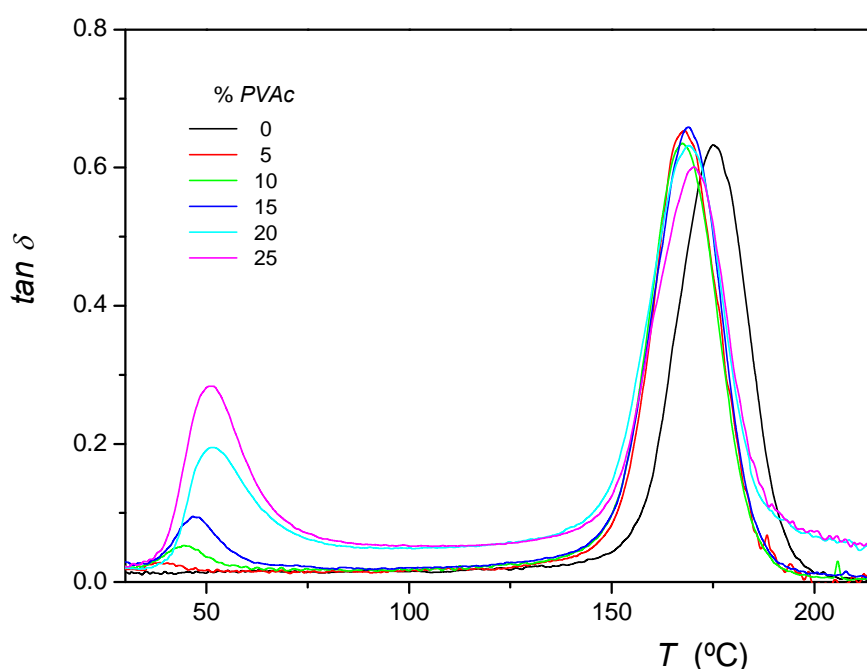


Figura 6.4 Curvas $\tan \delta$ - temperatura a 1 Hz del sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc.

En los sistemas modificados se advierte la presencia de dos picos que son atribuidos a la transición α de la fase rica en epoxi y de la fase rica en termoplástico, lo que está de acuerdo con la morfología bifásica del sistema observada por SEM, discutida en el capítulo anterior.

Los picos de $\tan \delta$ localizados entre 38°C y 52°C se asocian a la relajación α de la fase rica en PVAc, mientras que los que se localizan entre 167°C y 175°C corresponden a la relajación α de la fase rica en epoxi. Estos valores están cercanos a los correspondientes de los polímeros puros: 52°C para el PVAc y 175°C para la red epoxi, sugiriendo que la separación de fases entre ambos polímeros es bastante completa. Estos datos se recogen en la tabla 6.1, junto con las T_g s obtenidas por DSC (figura 6.3). Como es usual los valores de la temperatura correspondiente a la transición vítrea obtenidos por DMTA a 1 Hz son unos grados mayores que los medidos por DSC [Johnsen 2005, Montserrat 2005].

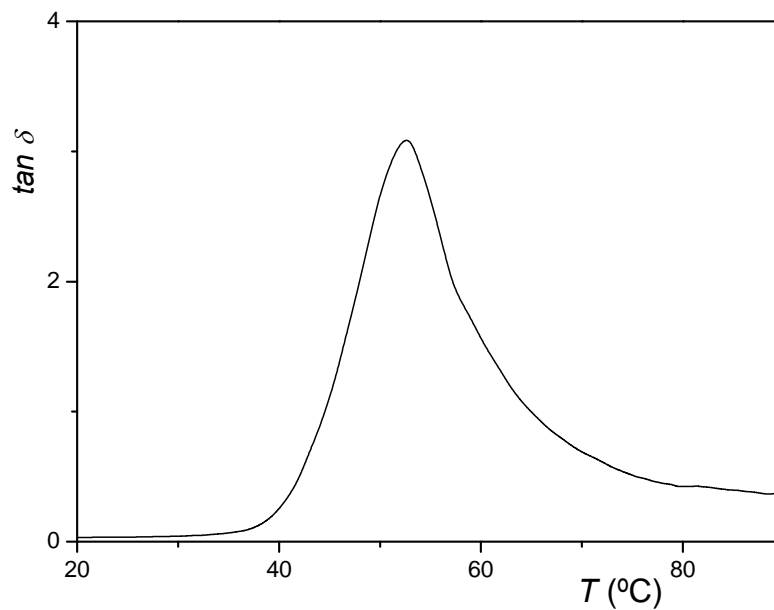


Figura 6.5 Curva $\tan \delta$ - temperatura del PVAc a 1Hz.

TABLA 6.1

Valores del máximo del pico de $\tan \delta$ a 1Hz obtenidos por DMTA y de T_g a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ obtenidos por DSC para el sistema epoxi/PVAc.

% PVAc	T_g DMTA ($^\circ\text{C}$)		T_g DSC ($^\circ\text{C}$)	
	PVAc	epoxi	PVAc	epoxi
0	-	175	-	159
5	39	168	37	154
10	44	167	39	154
15	47	169	40	154
20	52	169	44	153
25	52	170	43	155
100	52		44	

Para todas las composiciones estudiadas del sistema epoxi/PVAc, el pico asociado a la transición α de la fase rica en epoxi obtenido por DMTA, así como la T_g medida con DSC, se localizan a valores de temperatura prácticamente constantes y más bajos que el correspondiente al termoestable epoxi puro. Esta circunstancia pone de manifiesto que la presencia de PVAc reduce el valor de la temperatura de la transición vítrea de la fase rica en epoxi, pero no parece que la cantidad de termoplástico añadida al sistema sea un factor influyente.

Una posible explicación de este comportamiento puede ser que parte del PVAc permanezca disuelto en la fase epoxi, produciendo un efecto plastificante que rebajaría la T_g de la fase rica en epoxi. Si se aplica la ecuación de Fox (ecuación 4.5) para mezclas miscibles utilizando los valores de la tabla 6.1 se obtiene una composición de aproximadamente 4% en peso de PVAc, que estaría disperso en la fase epoxi, independientemente de la cantidad global de termoplástico en el sistema.

Otro factor que puede contribuir al descenso de la T_g de la fase rica en epoxi es una disminución de la densidad de entrecruzamiento de la red, que podría estar originada por un desequilibrio estequiométrico de los reactivos que dan lugar a la reacción de curado. En este caso se podría pensar que parte de alguno de los reactivos, la diamina aromática o los oligómeros epoxi, podrían quedar retenidos en la fase rica en PVAc. Sin embargo, si se analizan con detalle los datos de la tabla 6.1 se observa que los sistemas con morfología invertida (20 y 25% en peso de PVAc) tienen el mismo valor de la temperatura del pico de $\tan \delta$ correspondiente a la fase rica en PVAc y que además éste coincide con el del PVAc puro, lo que sugiere que en este tipo de morfología la fase rica en PVAc es prácticamente pura. Esta circunstancia indicaría que la presencia de PVAc no produciría desequilibrio estequiométrico, reforzando la hipótesis de que el descenso de la T_g observado en la fase rica en epoxi sería consecuencia principalmente del efecto plastificante del PVAc disuelto en dicha fase.

No obstante, en muestras con morfología nodular y combinada (5, 10 y 15% en peso de PVAc) el pico de $\tan \delta$ de la fase rica en PVAc aparece a inferior temperatura que el del termoplástico puro. Una posible explicación es que en morfologías nodulares las pequeñas partículas de PVAc pueden estar sometidas a tensión producida por la diferencia de coeficientes de expansión entre éstas y la matriz, como ocurre en sistemas epoxi modificados con elastómeros [Verchere 1991, Bucknall 2000, Wise 2000]. A la temperatura de curado, la interfase entre la partícula y la matriz está libre de tensión, sin embargo a medida que la mezcla se enfría, el PVAc tiende a contraerse más que la matriz (ver sección 5.3.2), por lo que si existe una buena adherencia entre ambas fases, esta circunstancia conllevaría a un descenso en la densidad de la fase rica en termoplástico que aportaría mayor volumen libre y que consecuentemente desplazaría la T_g a valores menores. Este efecto, además, podría explicar el incremento gradual de la temperatura del pico de $\tan \delta$ que se observa en la fase rica en termoplástico al aumentar su contenido, dado que a medida que crece la cantidad de PVAc, el sistema cambia gradualmente su morfología desde nodular, pasando por combinada, hasta llegar a la inversión total, donde este efecto no estaría presente.

Además de la temperatura correspondiente a la transición vítrea, la curva $\tan \delta$ -temperatura puede proporcionar información sobre otras características importantes del material. Así, la altura del pico de $\tan \delta$ es un indicativo de las propiedades amortiguadoras del material y en sistemas dispersos tiene una fuerte dependencia con el tipo de matriz [Dedecker 1998]. Dicha altura está directamente relacionada con la

amplitud y la cantidad de los movimientos de las cadenas macromoleculares [Ferry 1980, Taheri 2005], por tanto cualquier restricción en el movimiento de las cadenas puede disminuir la capacidad de amortiguamiento del material y reducir la intensidad de la transición.

En la tabla 6.2 se recoge la altura del pico de $\tan \delta$ para el sistema epoxi/PVAc con diferentes cantidades de PVAc.

Como era previsible, la altura del pico de $\tan \delta$ de la fase rica en PVAc aumenta con el contenido del termoplástico. Se observa un crecimiento gradual y lento cuando la morfología es nodular o combinada, y un salto significativo cuando la morfología está completamente invertida. Sin embargo, en el caso de la fase rica en epoxi la altura del pico de $\tan \delta$ no disminuye, aunque la cantidad global de epoxi en el sistema se vaya reduciendo al aumentar el contenido de PVAc. Por el contrario se observa un ligero incremento para algunas composiciones de PVAc, salvo en el caso del sistema reforzado con el 20 y 25% en peso de PVAc donde se aprecia un ligero descenso. Esto puede sugerir que la pequeña cantidad de PVAc disuelta en esta fase contribuye a mantener la capacidad de amortiguamiento del termoestable epoxi.

TABLA 6.2

Altura (h) y anchura a mitad de altura (e) del pico de $\tan \delta$ (1Hz) correspondientes a la fase rica en PVAc y rica en epoxi. Se incluye también el área, en unidades arbitrarias, bajo la curva completa de $\tan \delta$.

% PVAc	PVAc		epoxi		Área (32-209°C)
	h	e	h	e	
0			0.63	20	16.0
5	0.02	11	0.66	19	15.9
10	0.05	12	0.64	20	16.7
15	0.09	12	0.66	20	18.2
20	0.19	18	0.63	21	25.3
25	0.28	18	0.60	21	26.3
100	3.1	13			59*

*área hasta 90°C

Por otro lado el área bajo la curva de $\tan \delta$ revela la importancia de la contribución viscosa, que se correlaciona con la capacidad de amortiguamiento [Hourston 1996(a)] En la figura 6.4 y en la tabla 6.2 se puede ver cómo las muestras que contienen 20 y 25% en peso de PVAc presentan el área mayor bajo la curva, destacando un notable aumento en la región comprendida entre ambos picos de $\tan \delta$. Este comportamiento está directamente vinculado con la morfología invertida del sistema, es decir en este tipo de morfología cuando se supera la T_g del PVAc, el sistema puede visualizarse como esferas rígidas de epoxi rodeadas por un líquido viscoso, lo que origina pérdidas de

energía significativas. Este mismo comportamiento se ha observado en mezclas epoxi/PVAc curadas con diamino difenil sulfona (DDS) [Prolongo 2007(b)].

La anchura de $\tan \delta$ medida a mitad de altura puede ser utilizada para estimar cualitativamente la homogeneidad del sistema [Taheri 2005, Zhou 2006]. Como se ha comentado anteriormente, un incremento de la heterogeneidad en el entorno de las cadenas del polímero produce un pico más ancho.

En el caso de la fase rica en epoxi, la anchura a media altura se mantiene prácticamente constante con el contenido de PVAc, como muestran los datos de la tabla 6.2. Esto indicaría que la pequeña cantidad de PVAc (~4% en peso de PVAc) que permanece dispersa en la fase epoxi no afectaría apenas a la homogeneidad de la red epoxi.

En el caso del pico correspondiente a la transición α del PVAc, la anchura de $\tan \delta$ a mitad de altura se mantiene prácticamente constante y muy similar a la del PVAc puro cuando la cantidad de termoplástico está comprendida entre el 5-15% en peso. Sin embargo se aprecia un aumento significativo cuando la cantidad de PVAc asciende al 20 y 25% en peso y la morfología del sistema es invertida. Este comportamiento probablemente esté relacionado con el aumento del valor de $\tan \delta$ del sistema en la región comprendida entre las transiciones α del PVAc y de la fase rica en epoxi.

6.3.2 Módulo de pérdida

La figura 6.6 muestra las curvas E'' - temperatura para el sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc. Al igual que ocurre con las curvas de $\tan \delta$, pueden verse dos picos localizados en las regiones donde ocurre la transición vítrea de ambos componentes.

La posición de los picos de E'' cambia con el contenido del termoplástico de la misma manera que lo hacen los picos de $\tan \delta$, es decir el pico que aparece a baja temperatura y que se asocia a la presencia de PVAc se mueve a mayores temperaturas al aumentar el contenido de termoplástico, mientras que el correspondiente a la fase rica en epoxi lo hace a temperaturas menores.

La intensidad de los picos de E'' proporciona valiosa información sobre la morfología del sistema [Remiro 2001, Peña 2003, Prolongo 2010(a)]. Así, cuando la morfología es nodular la altura del pico de E'' asociado a la fase enriquecida en PVAc es menor que la correspondiente al pico asociado a la fase rica en epoxi. A medida que aumenta la cantidad de PVAc en el sistema, la altura de ambos picos va cambiando hasta que llegan prácticamente a igualarse para mezclas que contienen un 15% en peso de PVAc, indicando que tiene lugar un cambio en la morfología del sistema.

La figura 6.7 ilustra la variación de la altura de los picos de E'' con la composición de PVAc para el sistema epoxi/PVAc. La inversión total debería alcanzarse a una composición más allá de donde se cruzan las líneas, lo que corresponde a un contenido del 15% en peso de PVAc. El análisis morfológico realizado por SEM, corrobora que la inversión total está presente en muestras que contienen un 20% en peso de PVAc, lo que indica que entre el 15 y el 20% en peso de PVAc se produce la inversión completa de la morfología.

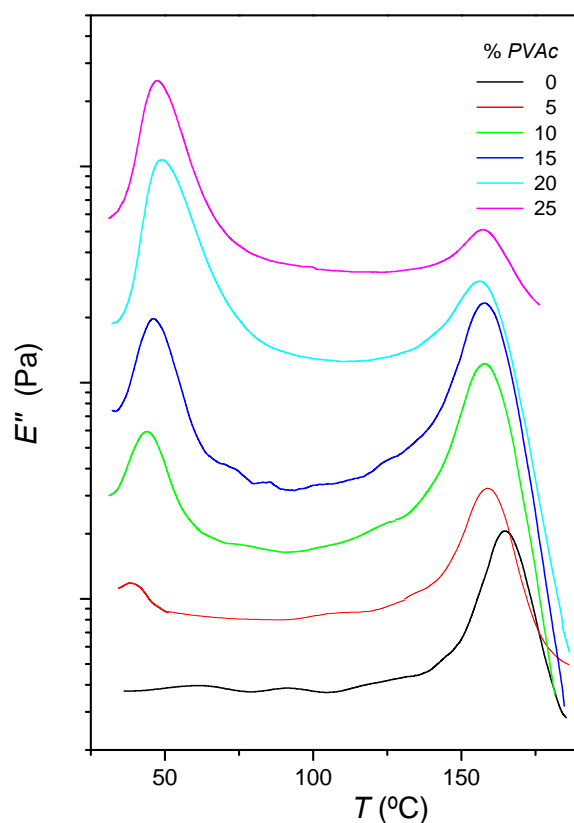


Figura 6.6 Curvas E'' - temperatura (con E'' en escala logarítmica) a 1Hz del sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc. Para mayor claridad las curvas se han desplazado verticalmente.

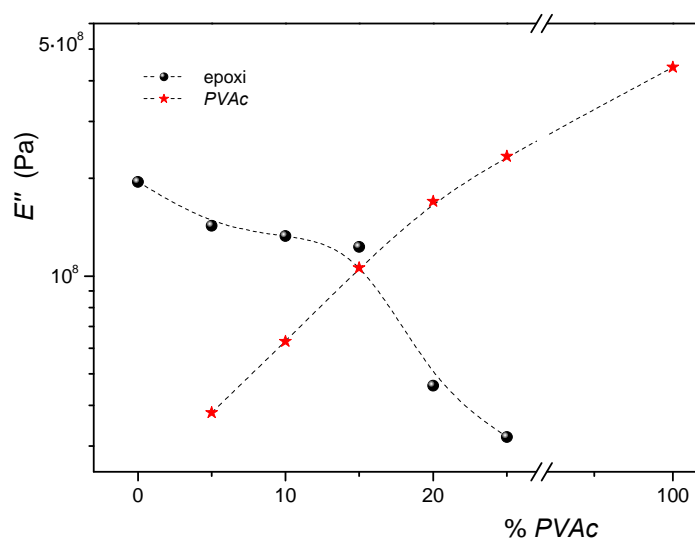


Figura 6.7 Altura del máximo del pico de E'' en función del contenido de PVAc, de la fase rica en epoxi (●) y rica en PVAc (*).

6.3.3 Módulo de almacenamiento

La evolución del módulo de almacenamiento con la temperatura para muestras epoxi/PVAc con diferentes cantidades de PVAc se presenta en la figura 6.8.

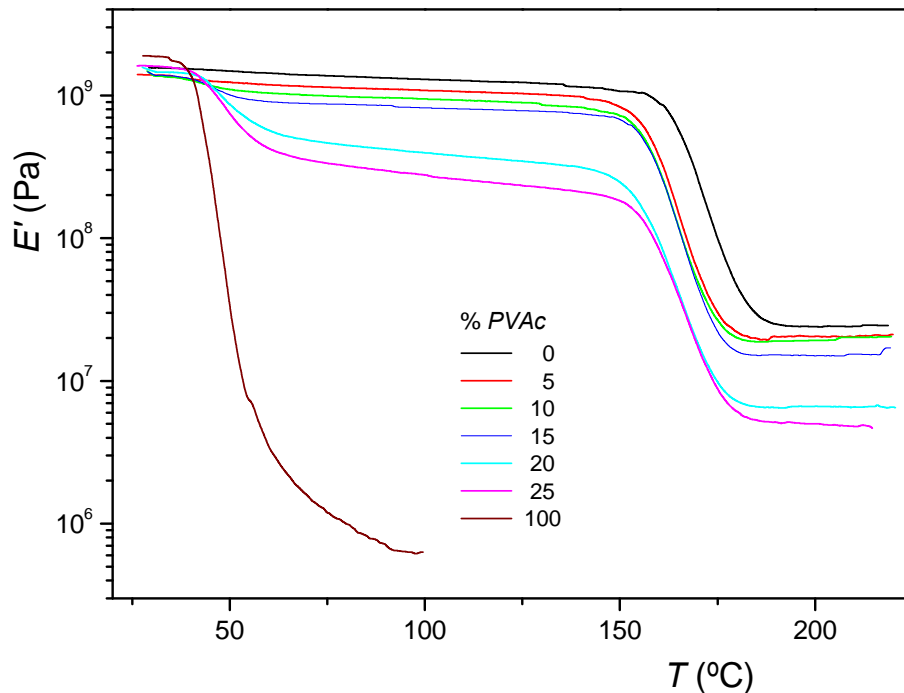


Figura 6.8 Variación de E' con la temperatura, a 1Hz, del sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc.

En la figura 6.8 se puede apreciar cómo los componentes puros exhiben el comportamiento típico de polímeros amorfos, es decir, el módulo se mantiene prácticamente constante con la temperatura en la región vítrea hasta alcanzar la transición vítrea donde su valor cae drásticamente. En el caso de la red epoxi la caída es menos pronunciada dado su elevada densidad de entrecruzamientos de naturaleza química, que consigue mantener nuevamente constante el valor del módulo a partir de 190°C en la región elastomérica.

Conviene hacer notar que, según se ve en la figura 6.8, el módulo del PVAc en la región vítrea ($1.86 \cdot 10^9$ Pa a 33°C) es mayor que el de la red epoxi pura ($1.56 \cdot 10^9$ Pa a 33°C). Es sabido que el módulo de almacenamiento de un material está directamente relacionado con su densidad de energía cohesiva [Pascault 2002], lo que puede hacer pensar que la densidad de energía cohesiva es mayor en el PVAc que en el termoestable epoxi. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el termoestable epoxi, a diferencia del PVAc, presenta una relajación secundaria β a bajas temperaturas que produce una discreta caída en el valor del módulo de la red epoxi. Esta caída en el módulo prevalece cuando la transición β está activa, es decir una vez superada la temperatura a la que se produce dicha transición. Posiblemente el mayor módulo del PVAc en la región vítrea estudiada se deba principalmente a que la red epoxi arrastra la caída en el valor del módulo originada por la relajación secundaria β .

Para los sistemas modificados se detectan dos caídas en el módulo: una más intensa localizada en la región de la transición vítrea del termoestable, y otra menos intensa, situada a temperaturas cercanas a la transición vítrea del termoplástico. Entre estas dos caídas, el módulo, en todos los casos, se mantiene prácticamente constante con la temperatura hasta aproximadamente 145°C.

En la tabla 6.3 se reportan los valores del módulo del sistema epoxi/PVAc, para las distintas composiciones de PVAc, a tres temperaturas diferentes: 33°C, inferior a las T_g s de los componentes puros y por tanto correspondiente a la región vítrea del sistema, 110°C donde el PVAc se encuentra por encima de su T_g y el termoestable en estado vítreo, y 210°C, donde ambos polímeros están por encima de sus correspondientes T_g s. En la figura 6.9 se puede ver la variación de estos valores del módulo con el contenido de PVAc.

TABLA 6.3

Valores de E' a 33°C, 110°C y 210°C del sistema epoxi/PVAc, con diferentes contenidos de PVAc.

% PVAc	E' (10^9 Pa) 33°C	E' (10^9 Pa) 110°C	E' (10^7 Pa) 210°C
0	1.56	1.27	2.42
5	1.38	1.06	2.03
10	1.36	0.92	2.02
15	1.38	0.80	1.54
20	1.46	0.37	0.66
25	1.58	0.26	0.49

Cuando el sistema se encuentra en estado vítreo, es decir cuando ambos polímeros están por debajo de su T_g , (valores a 33°C) la variación del módulo con el contenido del termoplástico es mucho menos acusada que la que se detecta en las otras regiones (110°C y 210°C). En el estado vítreo los datos reflejan una caída en el valor de E' de los sistemas modificados con respecto a la red epoxi pura cuando la composición de PVAc es inferior al 25% en peso.

Una observación detallada de los valores de la tabla 6.3, permite observar cómo el módulo, en estado vítreo, va descendiendo hasta que el contenido de PVAc en el sistema es del 10% en peso, y a partir de este valor inicia su recuperación, aumentando su valor con el contenido de PVAc. En un principio se podría pensar que este hábito podría ser consecuencia de los errores experimentales, no obstante este comportamiento se reproduce en los ensayos de tracción que se tratarán en el siguiente capítulo.

Es sabido que el módulo de almacenamiento de una mezcla de polímeros depende fundamentalmente de la morfología del sistema, así en estructuras co-continuas, el valor de E' refleja una gran contribución de ambos componentes, mientras que en estructuras dispersas es la naturaleza de la matriz el factor predominante [Omonov 2007]. Además,

en un sistema bifásico la adhesión entre ambas fases puede también ser otro factor a tener en cuenta en el valor de E' [Johnsen 2005].

Para la composición del 5% en peso de PVAc la matriz es rica en epoxi y el ligero descenso de E' en relación con el termoestable puro puede atribuirse a la morfología nodular del material. Debido a que las partículas de PVAc, como se ha comentado anteriormente, pueden estar sometidas a tensión, la densidad de energía cohesiva de esta fase podría ser menor que la del PVAc puro, lo que podría originar un descenso en el valor del módulo.

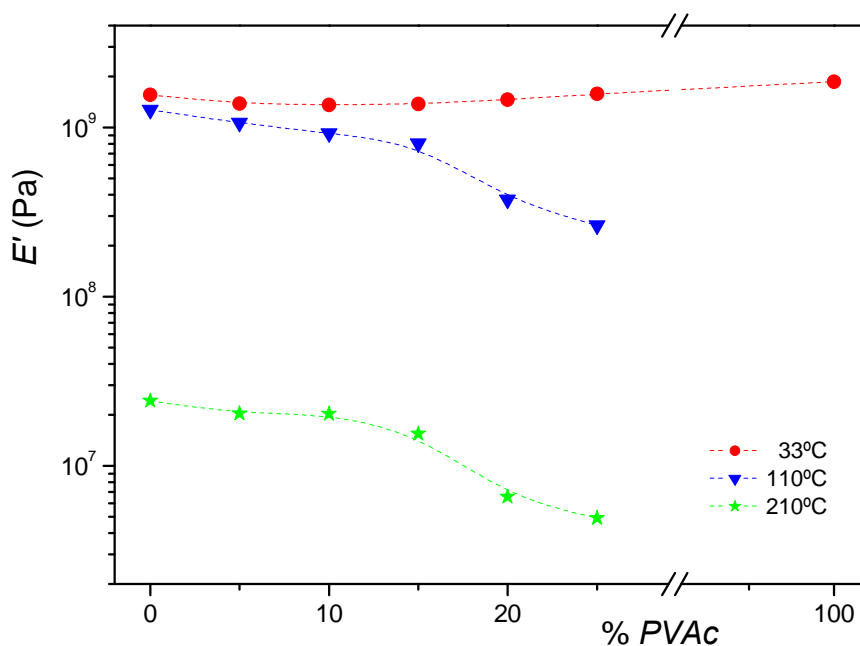


Figura 6.9 Valores de E' a 33°C (●), 110°C (▼) y 210°C (*) del sistema epoxi/PVAc con diferentes composiciones de PVAc.

Cuando el contenido de PVAc es del 10% en peso la morfología es combinada, se detectan regiones que poseen una matriz rica en epoxi combinadas con regiones donde la matriz es rica en PVAc. En este caso es la contribución de ambos componentes, epoxi y PVAc, y la adhesión entre las fases los factores que previsiblemente determinarán el menor valor observado en el módulo. Para composiciones del 15% en peso de PVAc, la morfología sigue siendo combinada pero la matriz de PVAc es mayoritaria y produce el cambio de hábito detectado en E' , que ahora va creciendo con el contenido de termoplástico. Cuando la cantidad de PVAc alcanza el 20% en peso, la morfología del sistema es invertida y la matriz enriquecida en PVAc determina el valor de E' .

Cuando se supera la T_g del PVAc, tanto en el caso de que la fase enriquecida en epoxi se encuentre en estado vítreo (110°C) o en estado elastomérico (210°C), se puede ver que el módulo del material modificado siempre es inferior al de la red epoxi pura, y que además el módulo desciende con el contenido de PVAc (tabla 6.3). Este comportamiento es el que cabía esperar, puesto que ahora el PVAc se encuentra por encima de su T_g y su módulo adopta valores muy bajos. Conviene señalar que cuando el PVAc se encuentra por encima de su T_g , se aprecia con más claridad la influencia de la morfología en el módulo de almacenamiento. Tanto en el caso de que la fase rica en epoxi se encuentre

en estado vítreo o en estado elastomérico, cuando la morfología es nodular o combinada, la caída de E' producida por la transición vítrea del PVAc se incrementa de manera gradual. Sin embargo, se produce una caída de E' mucho más significativa cuando la cantidad de termoplástico aumenta y se produce la inversión de fases (20-25% en peso de PVAc), donde el sistema ahora está formado por esferas ricas en el termoestable epoxi embebidas en una matriz enriquecida de PVAc.

Como conclusión se puede decir que el análisis de la variación del módulo en las distintas regiones del sistema pone de manifiesto que la morfología tiene una gran influencia en las propiedades dinámico-mecánicas, especialmente cuando uno o los dos componentes del sistema se encuentran por encima de su T_g . Por otro lado, el material modificado con PVAc, presenta valores del módulo ligeramente menores que la red epoxi pura, especialmente cuando ambos polímeros están por encima de su T_g .

Se han desarrollado varios modelos para correlacionar el módulo de un material bifásico con su composición y morfología. Las expresiones más simples para predecir las propiedades elásticas de mezclas de polímeros son la regla general de mezclas:

$$E' = \phi_1 E'_1 + \phi_2 E'_2 \quad (6.11)$$

y la regla inversa de mezclas:

$$\frac{1}{E'} = \frac{\phi_1}{E'_1} + \frac{\phi_2}{E'_2} \quad (6.12)$$

siendo E' , E'_1 y E'_2 los módulos del material y de cada uno de sus componentes a una temperatura dada, y ϕ_1 y ϕ_2 las respectivas fracciones en volumen. La aplicación de estas ecuaciones conduce a los límites superior e inferior de los valores de E' para cada composición del sistema.

La influencia de la morfología en el módulo de almacenamiento ha sido estudiada por varios autores, así *Kerner* ha desarrollado una ecuación para predecir el módulo de materiales bifásicos formados por partículas esféricas dispersas en una matriz continua [*Kerner 1956*]:

$$E' = E'_1 \frac{\frac{\phi_2 E'_2}{(7-5\nu_1)E'_1 + (8-10\nu_1)E'_2} + \frac{\phi_1}{15(1-\nu_1)}}{\frac{\phi_2 E'_1}{(7-5\nu_1)E'_1 + (8-10\nu_1)E'_2} + \frac{\phi_1}{15(1-\nu_1)}} \quad (6.13)$$

donde ν_1 es el coeficiente de *Poisson* para la matriz, y los subíndices 1 y 2 hacen referencia a la matriz y la fase dispersa respectivamente. Esta ecuación es válida en el caso de que la adhesión entre ambas fases sea perfecta, situación que no se cumple estrictamente en el caso del sistema epoxi/PVAc. Sin embargo, la aplicación de la ecuación de *Kerner* al sistema epoxi/PVAc puede dar una estimación razonable del comportamiento del material cuando su morfología es nodular o invertida.

En el caso de que la morfología del sistema corresponda a un sistema bifásico en el que ambos componentes se encuentren presentes como fases continuas, *Davies* [*Davies 1971*] ha propuesto la siguiente ecuación que se obtiene asumiendo que dos composites con módulos $E' + \Delta E'$ y $E' - \Delta E'$ respectivamente se han mezclado para obtener un nuevo composite de módulo E' :

$$E'^{1/5} = \phi_1 E_1'^{1/5} + \phi_2 E_2'^{1/5} \quad (6.14)$$

Si el material es macroscópicamente homogéneo y se predice la inversión de fases en un rango medio de composiciones, como ocurre en el sistema epoxi/PVAc, se puede aplicar la ecuación de *Budiansky* [*Budiansky 1965*]:

$$\frac{\phi_1}{1 + \varepsilon \left(\frac{E_1'}{E'} - 1 \right)} + \frac{\phi_2}{1 + \varepsilon \left(\frac{E_2'}{E'} - 1 \right)} = 1 \quad (6.15)$$

en la que ε se refiere a la mezcla y está relacionado con el coeficiente de *Poisson* mediante la expresión:

$$\varepsilon = \frac{2(4 - 5\nu)}{15(1 - \nu)} \quad (6.16)$$

donde ν para la mezcla se calcula aplicando la regla general de mezclas. En el caso del sistema epoxi/PVAc se han utilizado los valores $\nu=0.5$ para el PVAc en su estado gomoso y $\nu=0.35$ para la red epoxi en estado vítreo [*Johnsen 2007*].

Conviene apuntar que las ecuaciones 6.13, 6.14 y 6.15 se han propuesto para el módulo de cizalla, G . En general la conversión entre los módulos de cizalla y tracción puede realizarse utilizando la ecuación $E = 2G(1 + \nu)$, aunque, según ha sido reportado en la bibliografía, el error cometido utilizando E en lugar de G es muy pequeño [*Ryan 1991.*, *Hourston 1998*]. Aún así, se ha utilizado tanto G (obtenido con la expresión anterior) como E en la aplicación de la ecuación de *Budiansky* al sistema epoxi/PVAc, comprobando que los resultados son prácticamente idénticos.

Se han escogido tres temperaturas para aplicar los modelos teóricos descritos: 57°C, 80°C y 100°C, todas ellas dentro de la región donde el PVAc se encuentra en el estado gomoso y la red epoxi está en estado vítreo, y donde E' es menos dependiente de la temperatura. En la figura 6.10 se muestran los datos experimentales de E' con la composición de PVAc a 80°C, junto con los calculados aplicando las ecuaciones anteriores, en las que se han utilizado las fracciones en peso en lugar de las fracciones en volumen. Un comportamiento similar se encuentra cuando la temperatura corresponde a 57°C y 100°C.

Las muestras con morfología nodular (5% en peso de PVAc) y con morfología combinada (10-15% en peso de PVAc) presentan valores cercanos a los predichos por los modelos de *Kerner*, *Davies* o *Budiansky*. Sin embargo, cuando la morfología corresponde a partículas ricas en epoxi dispersas en la matriz rica en termoplástico (20-25% en peso de PVAc) la caída tan pronunciada del módulo no se ajusta a ningún modelo. No

obstante, se observa que la ecuación de *Budiansky* presenta un hábito similar al experimental pero desplazado a mayores valores de la composición de PVAc. El modelo de *Budiansky* predice la inversión de fases en el punto de inflexión que se localiza a ~55% en peso de PVAc, y sobreestima el valor de E' para morfologías nodulares e invertidas. Esta observación se ha reportado para otros sistemas [*Hourston 1996(b)*, *Hourston 1998*, *Prolongo 2010(a)*].

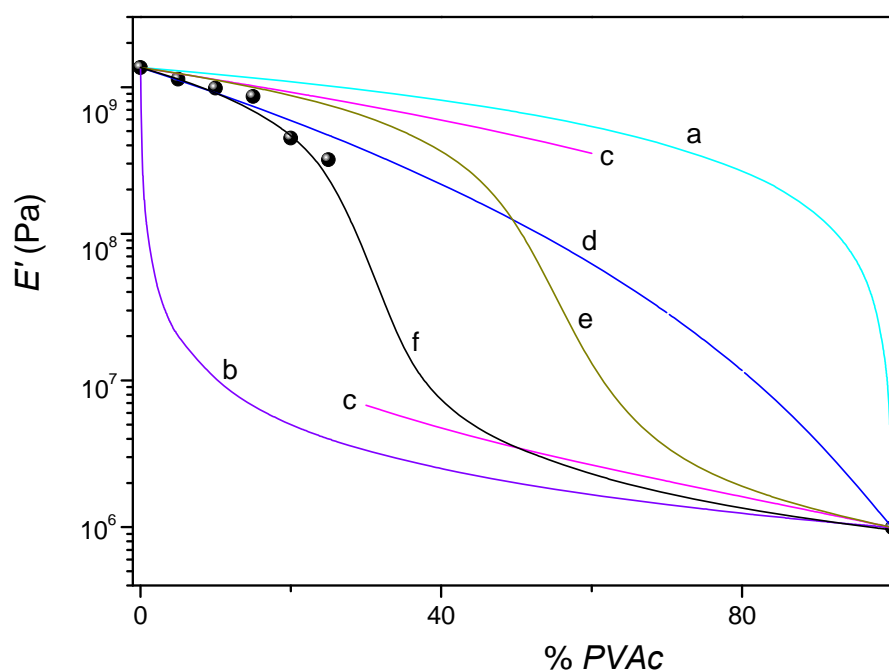


Figura 6.10 Valores de E' en función de la composición de PVAc. Datos experimentales a 80°C (●) y calculados mediante diferentes modelos: (a) regla de mezclas, (b) regla inversa de mezclas, (c) ecuación de Kerner aplicada cuando la matriz es epoxi y cuando es termoplástico, (d) ecuación de Davis, (e) ecuación de Budiansky y (f) ecuación de Budiansky con $\varepsilon=0.69$.

Teniendo presente que la curva E' -composición obtenida con la ecuación de *Budiansky* es la única que refleja un comportamiento similar al experimental, y que la predicción de la inversión en la ecuación es muy sensible al parámetro ε , se ha aplicado de nuevo la ecuación de *Budiansky* pero permitiendo que ε sea un parámetro ajustable. El mejor ajuste se obtiene para un valor de $\varepsilon=0.69$ que conduce a una relación de *Poisson* para el sistema $\nu=6.3$. Obviamente este valor es totalmente anómalo, y debe considerarse exclusivamente como un parámetro de ajuste relacionado con la inversión de fases. A una conclusión similar se ha llegado para el sistema epoxi/polimetacrilato de bencilo, en el que se ha estudiado la variación de E' con la composición de termoplástico [*Prolongo 2010(a)*], en este caso el valor de ε que conduce al mejor ajuste es de 0.74 que corresponde a una relación de *Poisson* para el sistema $\nu=2.7$. Este estudio apoya la idea de que ε debe considerarse exclusivamente como un parámetro ajustable relacionado con la inversión en la morfología.

El modelo de *Budiansky* tiene en cuenta factores mecánicos para predecir la inversión de fases, en su ecuación aparecen los módulos y el coeficiente de *Poisson* correspondientes a los componentes puros. Sin embargo, desde un punto de vista

termodinámico el factor más influyente en el control de la separación de fases es la contribución combinatorial, así a partir del sencillo modelo de *Flory-Huggins* la composición correspondiente a la inversión se calcula a partir de la ecuación 5.2. Por lo tanto, el parámetro de ajuste ε del modelo de *Budiansky* debería incluir no solo contribuciones mecánicas sino también termodinámicas.

6.3.4 Transición secundaria o relajación β

Es sabido que además de la relajación α , correspondiente a la transición vítrea, los sistemas epoxi entrecruzados con aminas presentan una relajación secundaria β a temperaturas muy por debajo de la T_g , caracterizada por la presencia de un pico de relajación muy ancho, y que juega un importante papel en las propiedades de fractura del material. Esta relajación aparece siempre, sea cual sea la naturaleza del prepolímero epoxi o del agente de curado, y por ello se atribuye a movimientos de segmentos hidroxipropileter (-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-) que están presentes en todos estos sistemas [Heux 1997].

Para ver como afecta la presencia de PVAc a esta transición se han realizado barridos a baja temperatura (-100 a 30°C) a diferentes frecuencias. La figura 6.11 muestra las curvas $\tan \delta$ - temperatura, obtenidas a 1 Hz, para los sistemas epoxi/PVAc con diferentes contenidos del termoplástico. En todos los casos se observa la presencia de un pico muy ancho que se extiende en un intervalo de más de 100°C, centrado a aproximadamente -55°C. La zona de la transición que aparece a más baja temperatura se atribuye a movimientos locales que no se ven afectados por la presencia de entrecruzamientos, mientras que la región situada a mayor temperatura se asocia a la contribución de movimientos cooperativos de corto alcance en los que participan los nudos de la red [Heux 1997].

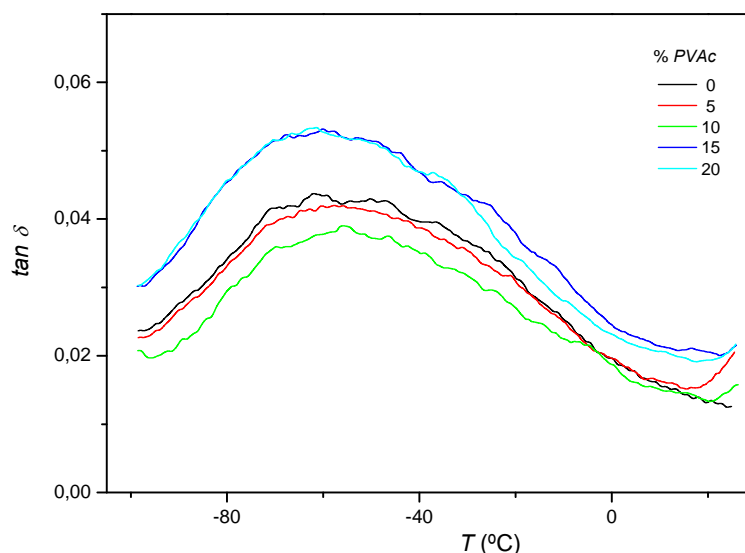


Figura 6.11 Curvas $\tan \delta$ - temperatura a 1 Hz correspondientes a la transición secundaria β del sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc.

Si la presencia de PVAc disminuyera el grado de entrecruzamiento de la red epoxi, se detectaría un cambio en la parte de la transición β que aparece a mayor temperatura, de

tal manera que su intensidad iría disminuyendo progresivamente al reducirse los movimientos cooperativos de carácter local responsables de esta zona de la transición, como ocurre en sistemas epoxi a los que se han añadido otros modificadores [Heux 1998, Munz 2005]. La figura 6.11 pone de manifiesto que la curva correspondiente a la transición β no presenta cambios en este sentido cuando se adiciona el termoplástico. Es más, no se destacan variaciones significativas en ninguna región, solo las muestras que contienen el 15 y 20% en peso de PVAc aumentan ligeramente la intensidad de la transición. Esto indicaría que la presencia de PVAc en el sistema no afecta sustancialmente a la densidad de entrecruzamiento de la red epoxi.

6.3.5 Energías de activación de las relajaciones α y β

A partir de los resultados $\tan \delta$ - temperatura obtenidos a diferentes frecuencias, es posible determinar las correspondientes energías de activación aparentes asociadas a los procesos de relajación α y β del sistema epoxi/PVAc. La energía de activación puede utilizarse para caracterizar la relación existente entre la temperatura a la que se producen las distintas relajaciones en el polímero y la frecuencia, y su valor proporciona una estimación de la barrera energética que es necesario superar para conseguir el movimiento cooperativo de los segmentos de las cadenas implicados en la transición [Karbhari 2004].

Se han llevado a cabo barridos en temperatura a distintas frecuencias: 1, 2, 6, 10, 40 y 50 Hz. Las figuras 6.12-6.16 muestran la dependencia de las curvas $\tan \delta$ - temperatura con la frecuencia, correspondientes a la relajación α de los polímeros puros y del sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc, y las figuras 6.17 y 6.18 muestran la variación de las curvas $\tan \delta$ - temperatura con la frecuencia asociadas a la relajación β del termoestable epoxi.

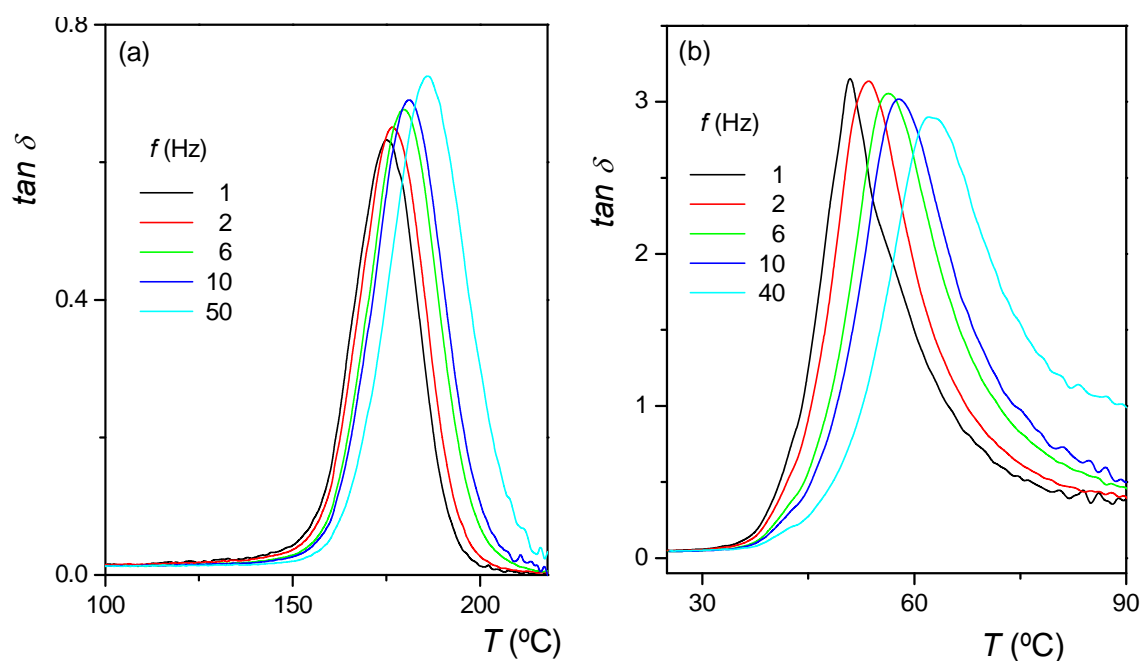


Figura 6.12 Curvas $\tan \delta$ - temperatura correspondientes a la transición α del termoestable epoxi puro (a) y del PVAc (b) a diferentes frecuencias.

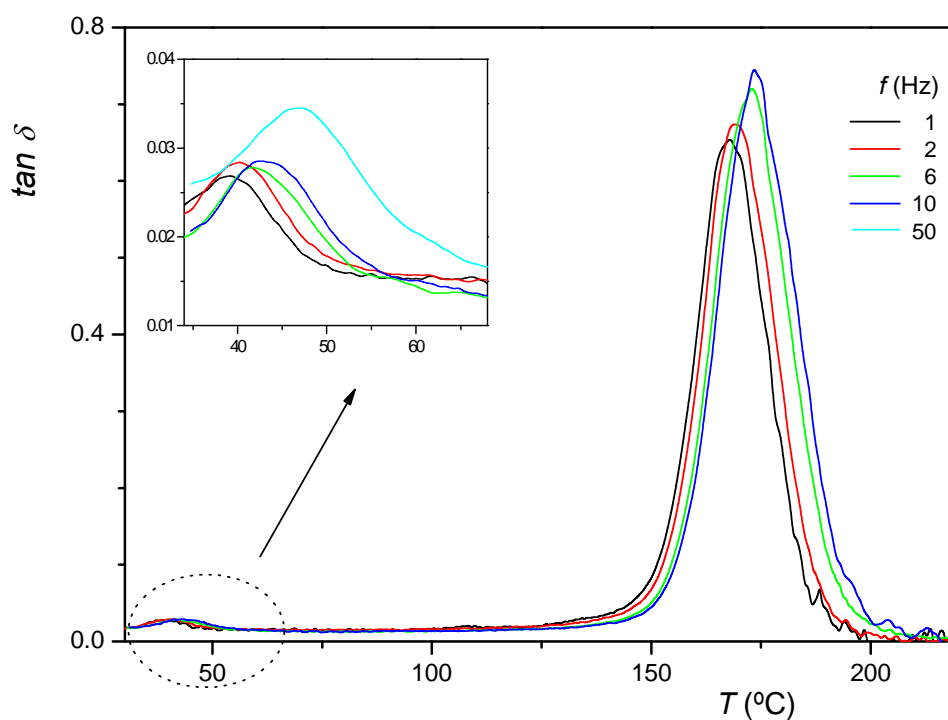


Figura 6.13 Curvas $\tan \delta$ -temperatura correspondientes a las transiciones α del sistema epoxi/PVAc con 5% en peso de PVAc a diferentes frecuencias.

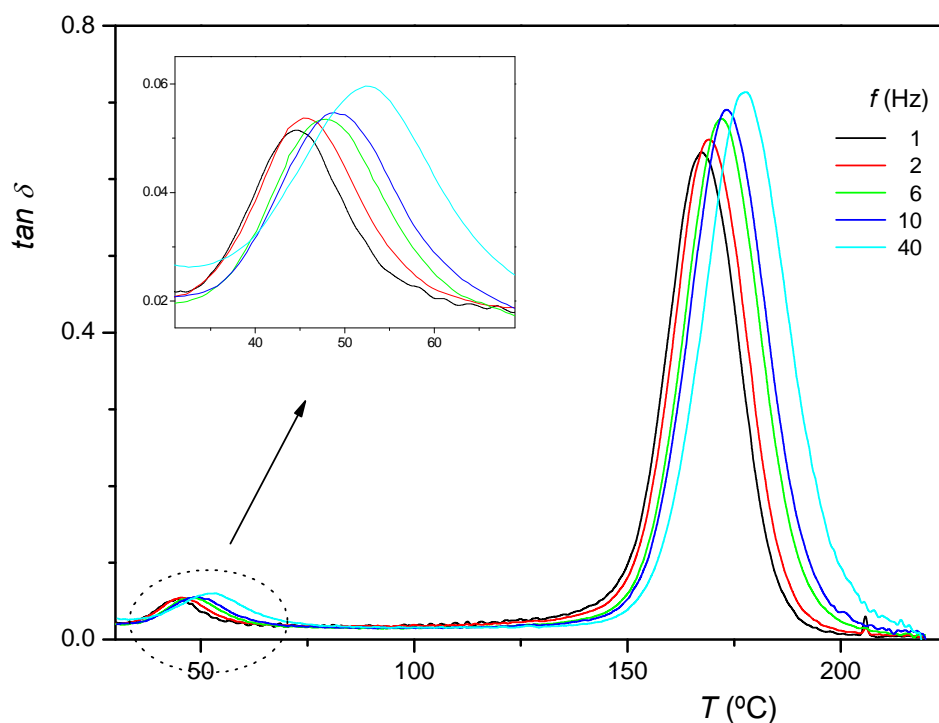


Figura 6.14 Curvas $\tan \delta$ -temperatura correspondientes a las transiciones α del sistema epoxi/PVAc con 10% en peso de PVAc a diferentes frecuencias.

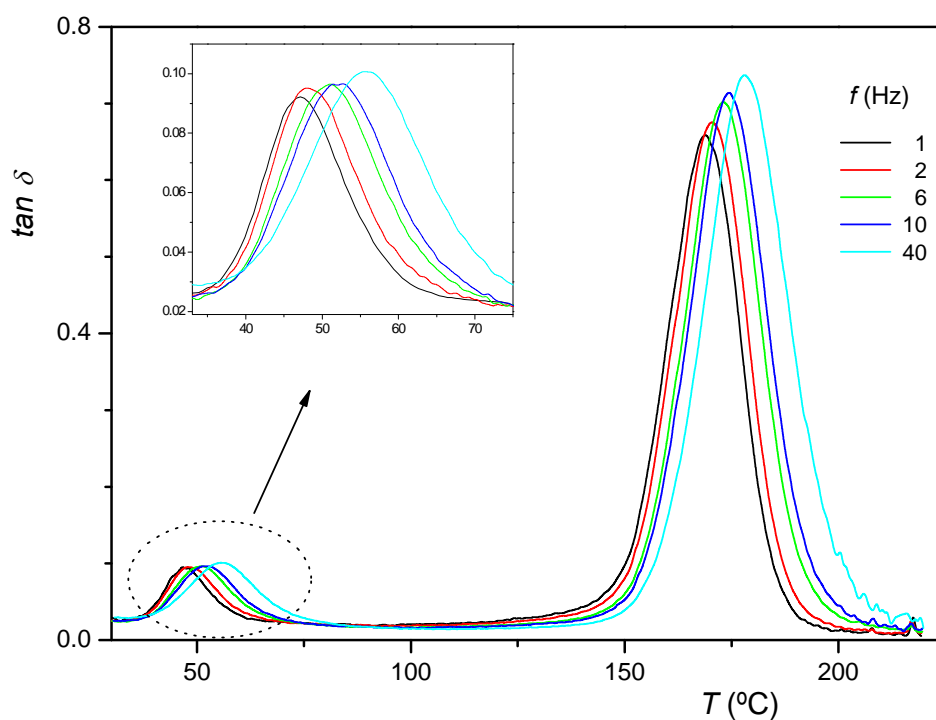


Figura 6.15 Curvas $\tan \delta$ -temperatura correspondientes a las transiciones α del sistema epoxi/PVAc con 15% en peso de PVAc a diferentes frecuencias.

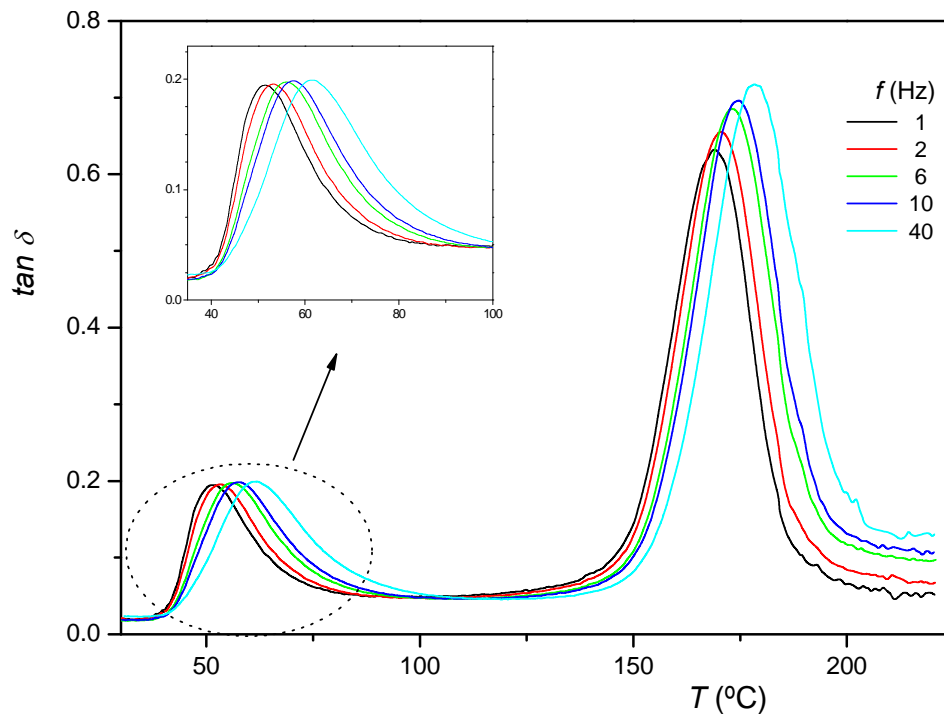


Figura 6.16 Curvas $\tan \delta$ -temperatura correspondientes a las transiciones α del sistema epoxi/PVAc con 20% en peso de PVAc a diferentes frecuencias.

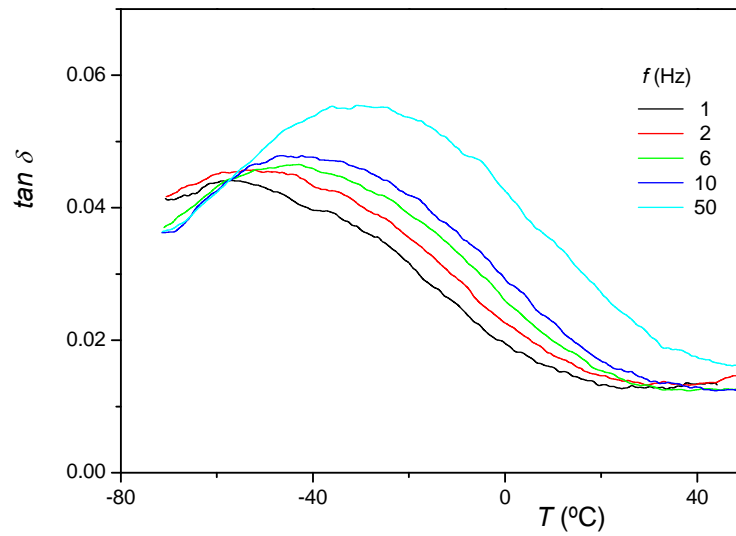


Figura 6.17 Curvas $\tan \delta$ - temperatura correspondientes a la transición β del termoestable epoxi a diferentes frecuencias.

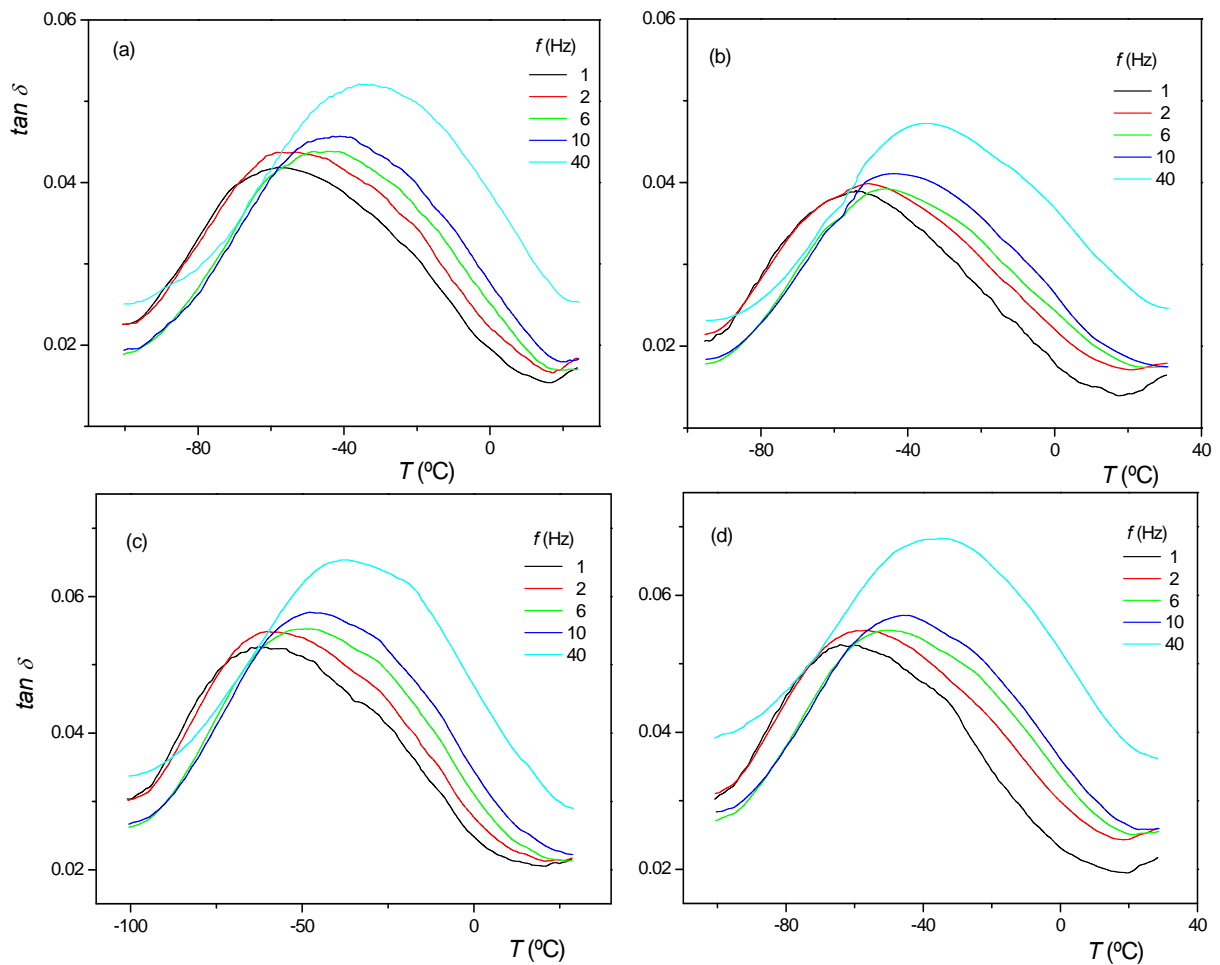


Figura 6.18 Curvas $\tan \delta$ - temperatura correspondientes a la transición β de la fase rica en epoxi a diferentes frecuencias para el sistema epoxi/PVAc con 5% (a), 10% (b), 15% (c) y 20% (d) en peso de PVAc.

A la luz de las figuras anteriores, es interesante destacar que el pico asociado a la relajación β es más sensible a la frecuencia que el correspondiente a la relajación α , encontrándose mayores desplazamientos de la temperatura del máximo de la curva de $\tan \delta$ con la frecuencia, lo que está de acuerdo con el comportamiento reportado en la bibliografía [Mondragon 1998, Pascault 2002]. Este comportamiento está relacionado con los valores de la energía de activación aparente asociados a las relajaciones, mucho más bajos en el caso de la relajación β .

Asumiendo una dependencia tipo *Arrhenius* (ecuación 2.3) para ambos procesos de relajación es posible obtener la energía de activación aparente a partir de la representación de $\log f$ frente a $(1/T_{pico})$, donde f es la frecuencia de oscilación y T_{pico} es la temperatura del pico de $\tan \delta$, a cada frecuencia, asociado a las transiciones α y β de la red epoxi, y a la transición α del termoplástico. Las gráficas $\log f$ frente a $(1/T_{pico})$ para el sistema epoxi/PVAc, correspondientes a la transición α de la red epoxi y del termoplástico, se muestran en las figuras 6.19 y 6.20 respectivamente. Las gráficas correspondientes a la transición β de la red epoxi se muestra en la figura 6.21.

En el rango de frecuencias estudiado todas las representaciones se ajustan bastante bien a un comportamiento lineal, lo cual indica que en el caso de la transición α , aunque la ecuación que relaciona la energía de activación con la frecuencia es la ecuación de *Williams, Landel y Ferry* [Pascault 2002], no se comente un error significativo al considerar un comportamiento tipo *Arrhenius*.

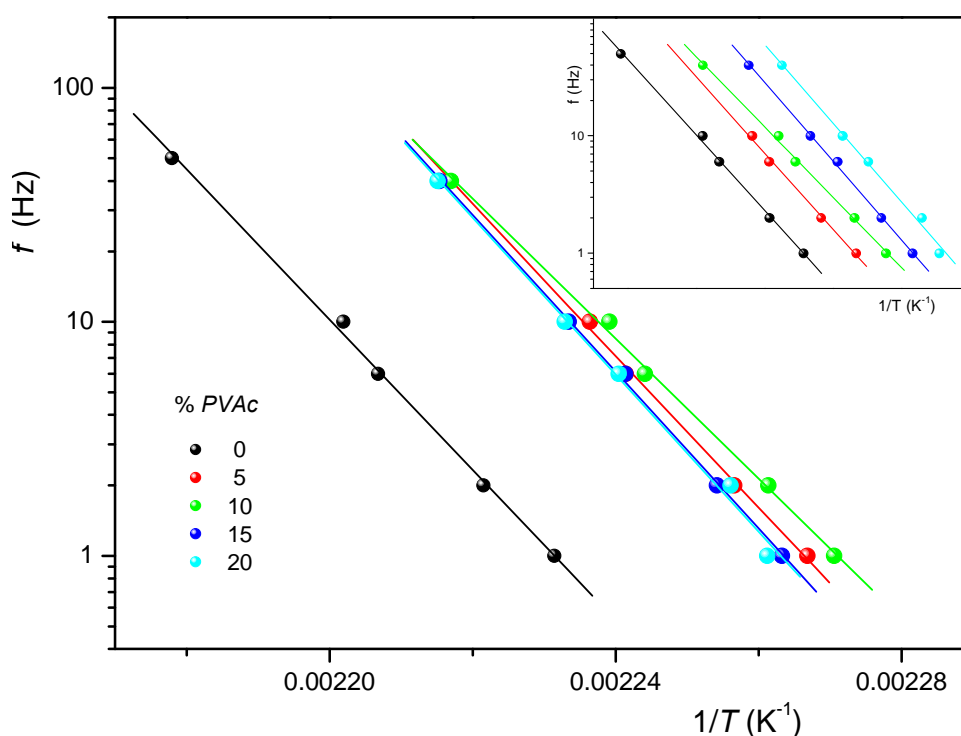


Figura 6.19 Datos experimentales y ajustes obtenidos con la ecuación de Arrhenius correspondientes a la relajación α de la fase rica en epoxi para el sistema epoxi/PVAc. En pequeño se aprecian los resultados desplazados en el eje X para evitar solapamientos.

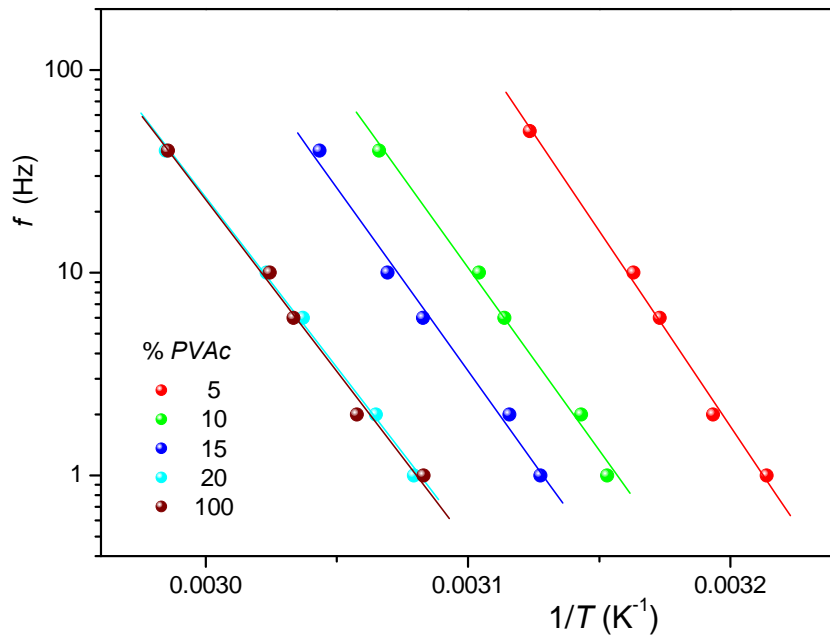


Figura 6.20 Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius correspondientes a la relajación α de la fase enriquecida en PVAc para el sistema epoxi/PVAc.

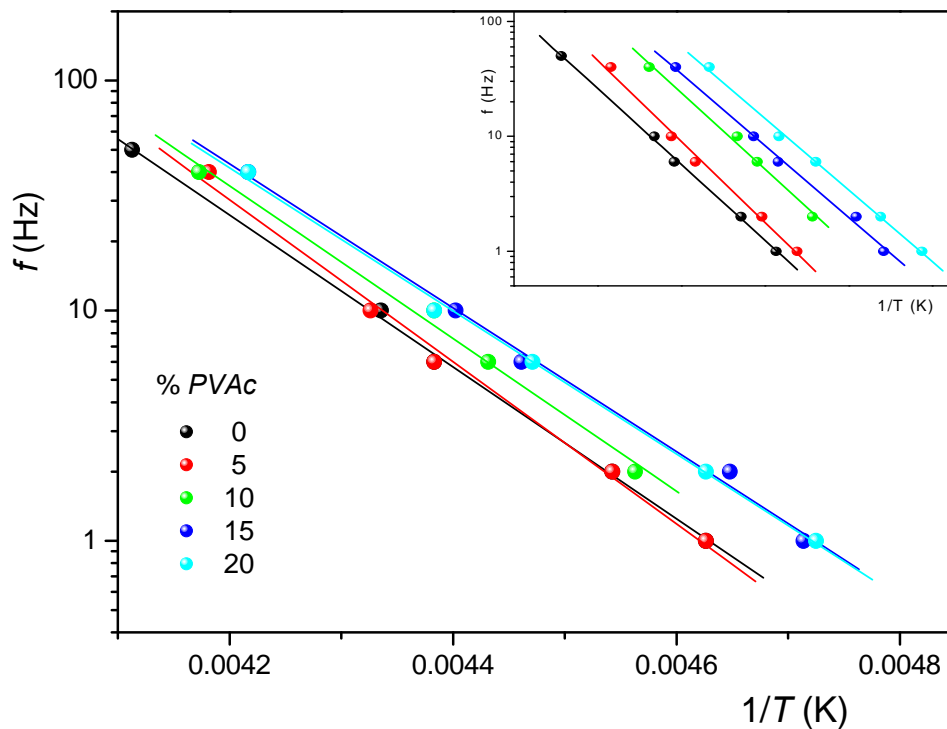


Figura 6.21 Datos experimentales y ajustes obtenidos con la ecuación de Arrhenius correspondientes a la relajación β de la fase rica en epoxi para el sistema epoxi/PVAc. En pequeño se aprecian los resultados desplazados en el eje X para evitar solapamientos.

A partir de la pendiente de las rectas de las figuras 6.19-6.21 se han calculado las energías de activación aparentes asociadas a las relajaciones α y β de los polímeros puros y del sistema epoxi/PVAc, cuyos valores se muestran en la tabla 6.4. Los datos

obtenidos para el termoestable puro están en consonancia con los reportados en otros trabajos para el sistema DGEBA/DDM [Mondragon 1998 y referencias].

El valor de la energía de activación está vinculado con el tipo de movimientos que se producen durante la relajación. En el caso de la transición β los valores de la energía de activación aparente son mucho más bajos debido a que los movimientos locales responsables de esta relajación corresponden a pequeños grupos, principalmente segmentos hidroxipropileter. Sin embargo, para la relajación α la cantidad de tramos de cadenas del polímero implicados en los movimientos cooperativos es muy superior, conduciendo a valores de la energía de activación aparente más elevados.

La diferencia en los valores de la energía de activación para el PVAc y la red epoxi pura puede atribuirse a una mayor flexibilidad de las cadenas del termoplástico comparado con la red altamente reticulada del termoestable en sus respectivas zonas de relajación vítrea.

TABLA 6.4

Valores de la energía de activación aparente de la relajación α de la fase rica en epoxi y rica en PVAc y de la energía de activación aparente de la relajación β de la fase rica en epoxi del sistema epoxi/PVAc. Para cada valor se muestra la desviación estándar obtenida del ajuste.

% PVAc	$E_a(\alpha)$ epoxi (kJ·mol ⁻¹)	$E_a(\beta)$ epoxi (kJ·mol ⁻¹)	$E_a(\alpha)$ PVAc (kJ·mol ⁻¹)
0	615 ± 15	63 ± 2	
5	620 ± 25	67 ± 3	370 ± 15
10	575 ± 15	64 ± 4	345 ± 20
15	640 ± 15	60 ± 3	345 ± 20
20	640 ± 30	60 ± 2	320 ± 10
100			325 ± 15

Cuando se mezclan ambos polímeros no se detectan variaciones importantes en los valores de la energía de activación aparente para las relajaciones α de la fase rica en epoxi y en PVAc cuando se comparan con los correspondientes valores de los componentes puros, lo que estaría en consonancia con que la separación de fases del sistema es bastante completa, con independencia del contenido de PVAc y del tipo de morfología final. Por lo tanto, la pequeña cantidad de PVAc que pueda permanecer disuelta en la fase rica en epoxi apenas tiene influencia en la sensibilidad del proceso de relajación con la temperatura de la red epoxi en el entorno de la T_g .

En cuanto a la relajación β de la red epoxi, el valor de la energía de activación permanece prácticamente constante dentro del margen de error, poniendo de manifiesto que la presencia de PVAc así como su contenido apenas perturban esta transición.

CAPÍTULO 7

Ensayos de Tracción

7.1 COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN DE POLÍMEROS

En el capítulo anterior se ha estudiado el comportamiento térmico dinámico-mecánico del termoestable epoxi puro y modificado con *PVAc*. Los resultados obtenidos con DMTA han permitido una detallada caracterización del material, poniendo de manifiesto la influencia de la cantidad de modificador en las propiedades dinámico-mecánicas y su relación con la morfología del sistema. En este capítulo se estudiará el comportamiento mecánico de estos materiales.

Se han investigado las propiedades mecánicas a través de la realización de ensayos de tracción uniaxial, dada la no disponibilidad de otros equipos de medida en el laboratorio. A partir de las curvas tensión nominal-deformación nominal, obtenidas mediante el ensayo de tracción, es posible evaluar importantes propiedades mecánicas del material entre las que destacan la *rigidez*, la *resistencia a la tracción*, la *ductilidad* y la *tenacidad*.

La rigidez representa la resistencia del material a la deformación elástica y viene cuantificada por el valor del módulo de *Young*. En un ensayo de tracción uniaxial el módulo se calcula como la pendiente en la porción elástica inicial de la curva tensión-deformación, donde se cumple la ley de *Hooke*.

La resistencia a la tracción es la tensión máxima que un material puede soportar en tracción, si esta tensión es aplicada y mantenida, se producirá la rotura del mismo. Su valor se corresponde con el máximo que aparece en la gráfica tensión-deformación. Hasta llegar a este punto, toda la deformación es uniforme en la muestra. Sin embargo, en muchas ocasiones, cuando se alcanza la tensión máxima, se inicia una disminución localizada en algún punto del área de la sección transversal a la carga, que se denomina *estricción* o *cuello*.

El alargamiento que experimenta una muestra durante el ensayo de tracción proporciona el valor de la ductilidad del material, y permite conocer cuánto puede ser estirada una muestra antes de que se rompa. El porcentaje de deformación en la fractura es un índice importante que está estrechamente relacionado con la calidad del material. Si el material presenta defectos, como porosidad, o daño previo, el porcentaje de deformación experimenta una sensible disminución.

La tenacidad puede ser definida en varios contextos, en sentido amplio es una medida de la energía que un material puede absorber por unidad de volumen antes de romper. La geometría de la muestra, la temperatura y la manera y velocidad con que se aplica la carga son importantes factores que se deben tener en cuenta a la hora de determinar la tenacidad. En el caso de ensayos de tracción en los que la velocidad de deformación es pequeña y constante, la tenacidad puede relacionarse con el valor del área bajo la curva tensión-deformación. Este método se puede aplicar solamente si toda la sección monitorizada por el extensómetro se deforma aproximadamente de la misma manera antes de la rotura, es decir, si la sección se reduce debe hacerlo de manera uniforme y no localizada en puntos concretos [Bucknall 2000]. Otra forma de evaluar la tenacidad que se utiliza en ingeniería consiste en la determinación del parámetro K_{IC} , que mide la resistencia del material a la propagación de una grieta. En materiales frágiles ambos parámetros están correlacionados.

En el caso de materiales poliméricos, debido a su naturaleza viscoelástica, el comportamiento mecánico depende de la temperatura y la velocidad de deformación a la que se realiza el ensayo. La figura 7.1 muestra los tipos de comportamiento más comunes de los materiales poliméricos en un ensayo de tracción.

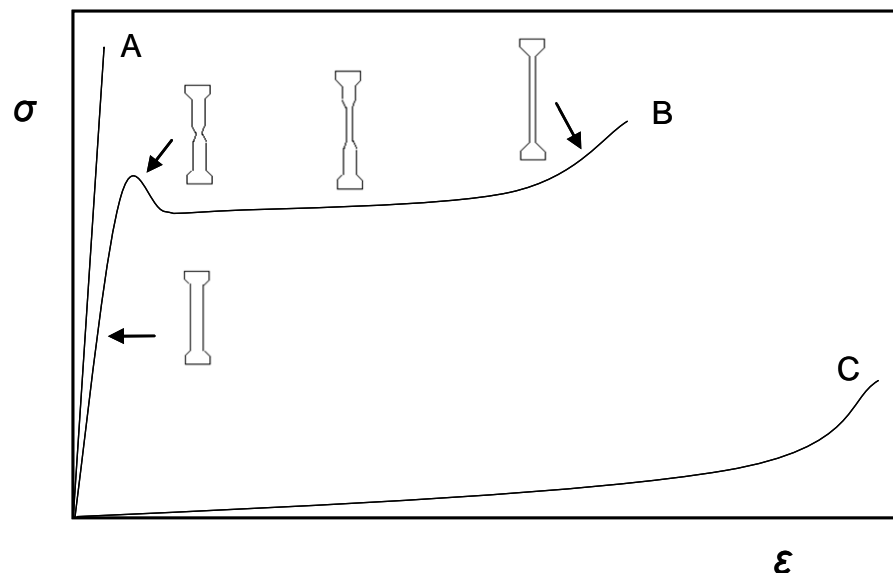


Figura 7.1 Curvas tensión-deformación características de polímeros: frágil (A), dúctil (B) y elastomérico (C).

La curva A representa el comportamiento de un polímero frágil, este comportamiento es típico de polímeros amorfos o semicristalinos que se encuentra por debajo de su T_g . La rotura en este caso se produce sin apenas signos de deformación, muy similar a la de los sólidos que cumplen la ley de Hooke. La fragilidad viene originada porque las

cadena, al estar por debajo de la T_g , tienen una capacidad muy restringida de movimiento, que las impide deslizarse y deformarse de forma permanente.

La curva B representa a polímeros con comportamiento dúctil que presentan fluencia (*yield*, en inglés) antes de su fractura. Este comportamiento es típico de polímeros semicristalinos que se encuentran a una temperatura comprendida entre la T_g y la T_f . Al principio se necesita incrementar la tensión para conseguir deformaciones pequeñas, debido a la resistencia que oponen las zonas cristalinas y los enmarañamientos de las zonas amorfas que tienen un comportamiento viscoelástico. En esta región la tensión es proporcional a la deformación y se cumple la ley de *Hooke*. A medida que aumenta la tensión las cadenas comienzan a deslizarse provocando la aparición de un estrechamiento o cuello en el material. A partir de ahí, la tensión nominal disminuye debido a la disminución de la sección transversal de la probeta. Esta situación se refleja en la aparición de un máximo en la curva tensión-deformación, que se corresponde precisamente con el inicio de la estricción en el material. Seguidamente, el cuello crece de forma uniforme en ambos sentidos hasta ocupar toda la longitud de la probeta. Durante este periodo el valor de la tensión se mantiene prácticamente constante, lo que se conoce como deformación en frío (*cold drawing*, en inglés). Seguidamente se produce un aumento en la tensión debido al endurecimiento de la muestra como consecuencia de la cristalización y orientación de las cadenas a grandes extensiones en la dirección del esfuerzo. Finalmente se produce la rotura a deformaciones muy elevadas.

La curva C ilustra la respuesta mecánica de elastómeros ($T > T_g$). En estos materiales se alcanzan grandes deformaciones elásticas debido a la naturaleza flexible de las cadenas poliméricas que los componen y a la presencia de puntos de entrecruzamiento que garantizan la recuperación elástica, de carácter entrópico, de estos materiales.

7.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se han realizado ensayos de tracción a muestras epoxi modificadas con un 5, 10, 15 y 20% en peso de PVAc así como a los polímeros puros. Con el fin de obtener reproducibilidad y optimización en los resultados se han preparado y ensayado un mínimo de 7 probetas para cada composición. Los ensayos se han llevado a cabo a temperatura ambiente (20-22°C) con una velocidad de deformación constante de 1 mm·min⁻¹.

El análisis de los resultados del test de tracción permitirá evaluar si se consigue aumentar la tenacidad de la red epoxi, estimada como el área bajo la curva, mediante la incorporación del termoplástico, pudiendo determinar, además, qué cantidad de este último conduce al mejor valor. Por otro lado, la determinación del módulo de *Young*, resistencia a la tracción y deformación en la fractura de la red epoxi pura y de los sistemas modificados permitirá su caracterización mecánica e indicará en qué medida se ven alterados estos parámetros mecánicos por la presencia del termoplástico modificador.

La figura 7.2 muestra los resultados del test de tracción para los componentes puros y los sistemas modificados con diferentes cantidades de PVAc. Las curvas tensión-deformación que se muestran corresponden a las escogidas como más representativas del valor medio en cada caso.

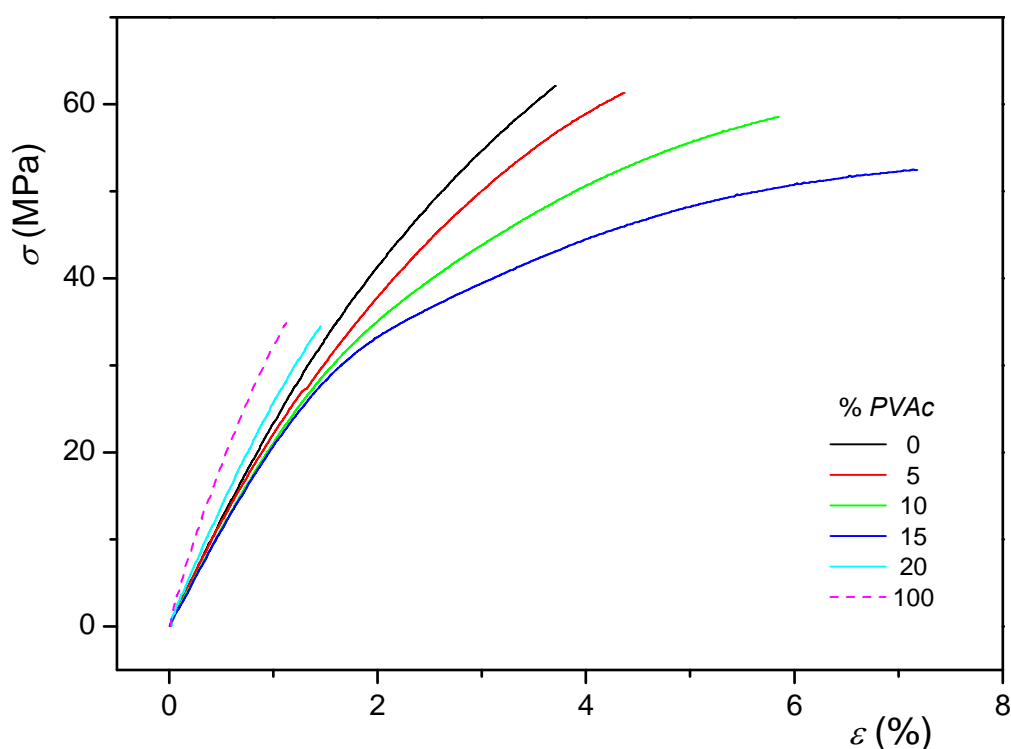


Figura 7.2 Curvas tensión-deformación, obtenidas a temperatura ambiente (20-22°C), correspondientes del sistema epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc.

En todos los sistemas la tensión aumenta de manera continua y el fallo se produce inmediatamente después de que dicha tensión alcance su valor máximo. La ausencia de máximos en las curvas tensión-deformación descarta la reducción localizada en la sección de las muestras, por lo que la tenacidad puede ser evaluada como el área bajo la curva [Bucknall 2000].

A partir de las curvas se han determinado las propiedades mecánicas, cuyos valores, reportados en la tabla 7.1, corresponden a la media de los ensayos individuales realizados en cada caso.

Las curvas correspondientes a los polímeros puros muestran el comportamiento típico de polímeros amorfos que se encuentran por debajo de su T_g , es decir, la rotura ocurre de manera frágil sin apenas deformación plástica.

En general, la mayoría de las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros en estado vítreo son prácticamente independientes de la densidad de entrecruzamiento en el caso de termoestables, y de la longitud de las cadenas en polímeros lineales amorfos, por lo que no es de esperar grandes diferencias en el comportamiento mecánico de termoestables y termoplásticos amorfos en el estado vítreo [Pascault 2002].

Un análisis detallado de los parámetros mecánicos de los polímeros puros permite establecer algunas diferencias entre ambos. La rigidez del PVAc, cuantificada por el módulo de Young, es mayor que la de la red epoxi a temperatura ambiente y además el PVAc presenta una rotura más frágil. Como ya se indicó en el capítulo anterior, el módulo de polímeros en estado vítreo depende esencialmente de la densidad de energía cohesiva y de la movilidad a escala molecular. En general, aquellos polímeros que experimentan una relajación secundaria a temperatura inferior a la ambiente presentan

valores del módulo relativamente bajos (generalmente ente 1 y 3 GPa) y pueden mostrar un comportamiento más dúctil que aquellos que no presentan esta transición secundaria o la presentan a temperatura superior a la ambiente [Pascault 2002]. El estudio por DMTA puso de manifiesto que el termoestable epoxi sufre una importante transición secundaria a baja temperatura, que podría explicar por qué el termoestable puro presenta menor módulo y es menos frágil que el PVAc a temperatura ambiente.

TABLA 7.1

Módulo de Young, resistencia a la tracción, deformación en la fractura y área bajo la curva tensión-deformación, y tenacidad de fractura, K_{Ic} , para los diferentes sistemas epoxi/PVAc con diferentes contenidos de PVAc, y para los polímeros puros. Se muestran los errores obtenidos como la máxima desviación del valor medio.

% PVAc	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Deformación en la fractura (%)	Área bajo la curva (MJ.m ⁻³)	K_{Ic}^* (MPa.m ^{1/2})
0	2.5 ± 0.2	63 ± 4	3.7 ± 0.5	137 ± 35	1.07
5	2.4 ± 0.2	62 ± 3	4.4 ± 0.5	170 ± 30	1.20
10	2.2 ± 0.2	59 ± 2	5.9 ± 0.5	230 ± 50	1.35
15	2.3 ± 0.2	52 ± 2	6.7 ± 1.5	250 ± 90	1.40
20	3.0 ± 0.2	35 ± 2	1.5 ± 0.2	29 ± 4	
100	4.1 ± 0.5	37 ± 3	1.3 ± 0.3	28 ± 9	

* Datos obtenidos de la referencia [Zheng 1996(a)]

Es importante señalar que los valores de E' obtenidos por DMTA son inferiores a los obtenidos a partir del test de tracción. Esto es debido a las diferentes condiciones en las que se realizan ambos ensayos, especialmente al efecto que tienen las mordazas que sujetan a la muestra del material, que se hace más importante cuando la probeta ensayada tiene pequeña longitud [Deng 2007].

En cuanto a la resistencia a la tracción, los valores de la tabla 7.1 indican que ésta es notablemente más baja en el termoplástico que en la red epoxi. Una posible explicación tendría que ver con la naturaleza estructural de ambos polímeros, dado que en el PVAc las cadenas no se encuentran enlazadas químicamente como ocurre en la red epoxi. Además, se ha reportado que la resistencia a la tracción depende de la diferencia entre la T_g del material y la temperatura a la que se realiza el ensayo ($T_g - T$) [Tcharkhtchi 1999, Pascault 2002], de tal manera que la resistencia del material disminuye a medida la diferencia ($T_g - T$) se hace más pequeña. Dado que la diferencia ($T_g - T$) es mucho mayor en el caso del termoestable epoxi, es de esperar que este factor contribuya también a elevar la resistencia a la tracción de la red epoxi en relación al termoplástico. Por último se debe considerar en el caso del PVAc un posible envejecimiento físico por relajación estructural, dado que su T_g es cercana a la temperatura ambiente. Esta circunstancia provocaría una mayor fragilización y descenso en la resistencia a la tracción del polímero [Pascault 2002].

Al mezclar los dos polímeros se produce un cambio significativo en las propiedades mecánicas del sistema. Las figuras 7.3 y 7.4 muestran cómo varían los parámetros mecánicos con el contenido de PVAc.

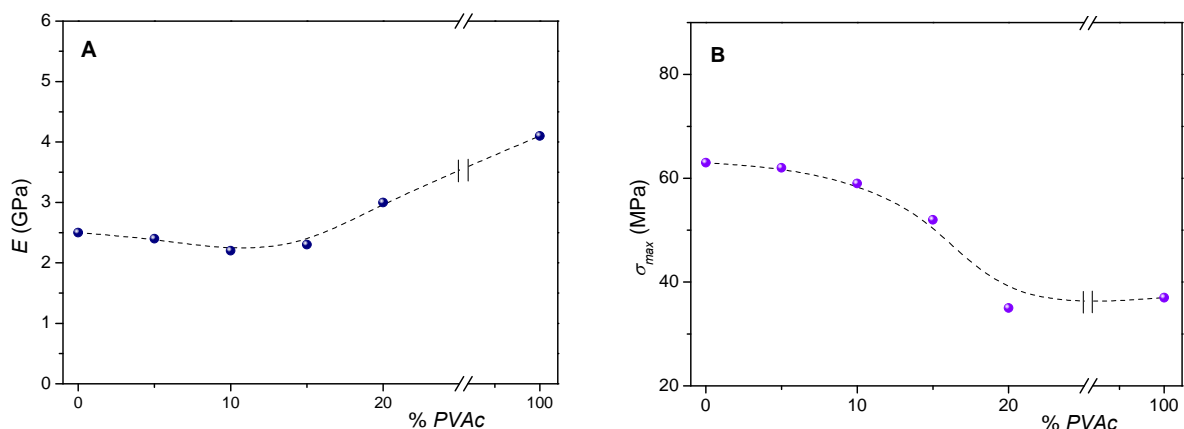


Figura 7.3 Variación del módulo de Young (A) y de la resistencia a tracción (B) del sistema epoxy/PVAc con el contenido de PVAc.

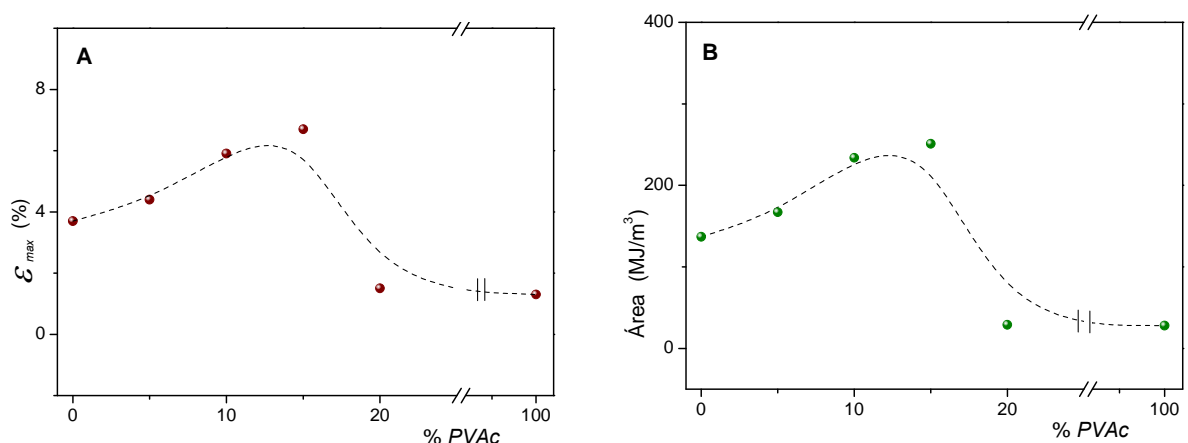


Figura 7.4 Variación de la deformación en la fractura (A) y del área bajo la curva tensión-deformación (B) del sistema epoxy/PVAc con el contenido de PVAc.

La observación a simple vista de las gráficas pone de relieve la influencia del contenido de PVAc en el comportamiento mecánico de estos sistemas bifásicos y su relación con la morfología del sistema.

En estructuras nodulares (5% en peso de PVAc) e invertidas (20% en peso de PVAc), la naturaleza de la matriz marca predominantemente el comportamiento mecánico del material. Los valores de los parámetros mecánicos son parecidos a los de los polímeros que constituyen la fase continua.

Es importante señalar que en el caso de morfologías combinadas, se debe tener en cuenta que durante el proceso de separación de fases en grandes dominios, como corresponde a este tipo de morfología en el sistema epoxy/PVAc, se generan defectos en

la estructura que pueden afectar negativamente a algunas propiedades mecánicas del material [Oyanguren 1999]. De hecho en las probetas ensayadas correspondientes a cantidades de termoplástico del 10 y el 15% en peso de PVAc, que muestran este tipo de morfología, los valores obtenidos de la deformación en la fractura y del área bajo la curva presentan mayor dispersión (tabla 7.1).

La variación en los valores del módulo de Young sigue el mismo hábito encontrado en los ensayos térmico-dinámico-mecánicos que ya fue discutido en el capítulo anterior, si bien, como se ha mencionado anteriormente, hay que señalar que los valores de E' obtenidos por DMTA son inferiores a los obtenidos a partir del test de tracción.

La resistencia a tracción de los sistemas modificados presenta valores comprendidos entre los correspondientes a los polímeros puros, dentro del margen del error. Su valor desciende de forma gradual, a medida que se incrementa la cantidad de PVAc desde 0 hasta el 15% en peso, y a partir de ahí experimenta una brusca caída cuando la morfología del sistema es totalmente invertida (20% en peso de PVAc).

En cuanto a la deformación en la fractura y la tenacidad, obtenida como el área bajo la curva tensión-deformación, de los sistemas modificados, se observa un comportamiento sinérgico para todas las composiciones de termoplástico estudiadas con excepción del 20% en peso de PVAc. Ambas propiedades mecánicas, además, presentan un hábito similar con el contenido de PVAc.

En la bibliografía se ha indicado que la tenacidad en este tipo de sistemas, generalmente, experimenta un incremento significativo cuando la morfología del material es co-continua [Kinloch 1994, Kinloch 2003] o combinada [Zheng 1996(b)]. En el sistema epoxi/PVAc puede observarse que los mejores valores de este parámetro mecánico se consiguen con morfologías combinadas, en concreto cuando la cantidad de termoplástico es del 15% en peso. Esta pauta de comportamiento está de acuerdo con los valores de tenacidad a fractura (K_{Ic}) reportados para el sistema epoxi modificado con PVAc de elevada masa molecular [Zheng 1996(a)], y que se listan conjuntamente en la tabla 7.1.

Se ha reportado, también, para otros sistemas epoxi/termoplástico que la tenacidad en morfologías co-continuas, disminuye al aumentar el contenido de termoplástico [Johnsen 2005], lo que ha sido atribuido a una pobre adherencia entre las fases. Sin embargo esto no ocurre en el sistema epoxi/PVAc donde los mejores valores de la deformación en la fractura y la tenacidad se consiguen precisamente para la morfología combinada con mayor contenido de termoplástico (15% en peso de PVAc). Este comportamiento tendría que ver con la existencia de una buena interacción entre las fases presentes en este tipo de morfología, lo que estaría de acuerdo además con el hecho de que el incremento de la deformación en la fractura se considera generalmente como indicador de buena adhesión entre las fases [Chikhi 2002].

Como ya se comentó en el capítulo dedicado al estudio morfológico, las superficies de fractura de los sistemas con morfología combinada ponen de manifiesto la presencia de pequeñas fibrillas entre las fases, corroborando la existencia de interacciones favorables entre las mismas (figura 5.13). Además, esta significativa conexión en la interfase se ha constatado por el hecho de que ninguna de las muestras epoxi/PVAc, se ha desintegrado cuando se ha sumergido en acetona, que es un buen disolvente del PVAc. En la figura 7.5 se puede ver el aspecto de las muestras epoxi/PVAc después de llevar sumergidas en acetona 12 meses.

El aumento de la tenacidad del sistema epoxi/PVAc con respecto al termoestable epoxi puro se debe a un conjunto de mecanismos que actúan simultáneamente y que ya fueron comentados en el capítulo 5.



Figura 7.5 Muestras del sistema epoxi/PVAc, con diferentes porcentajes en peso de PVAc, sumergidas en acetona durante 12 meses.

Como conclusión se puede afirmar que la morfología del sistema, que es función del contenido de PVAc, juega un papel importante en el comportamiento mecánico del sistema epoxi/PVAc. En este sentido, contenidos de PVAc del 10 y 15% que producen morfologías combinadas, son los que muestran mejores resultados dado que aumentan significativamente la tenacidad y el porcentaje de deformación en la fractura respecto al termoestable epoxi puro, sin disminuir apreciablemente su rigidez y su resistencia.

CAPÍTULO 8

Nanocompuestos

Epoxi/Silicatos Laminares y

Epoxi/PVAc/Silicatos Laminares

8.1 INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente el uso de refuerzos de tamaño micrométrico ha jugado un papel muy importante en la modificación de materiales poliméricos, como recurso para mejorar sus propiedades, incluyendo, en muchas ocasiones, la reducción del coste del producto. La utilización de fibras, láminas o partículas de materiales inorgánicos como silicatos, carbonatos, carbono, etc., ha conseguido mejorar las propiedades finales del producto aportando, principalmente, mayor resistencia mecánica y térmica [Yasmin 2004, Tjong 2006]. Sin embargo, aunque estos materiales compuestos tradicionales se utilizan en numerosos campos de aplicación, a menudo se ha indicado que la adición de estos refuerzos presenta inconvenientes como el aumento de peso, de la fragilidad y de la opacidad del material.

Se ha comprobado que el comportamiento mecánico de los materiales reforzados mejora notablemente con la utilización de refuerzos de pequeño tamaño con gran relación de aspecto (*dimensión longitudinal/espesor*) como las fibras [Takahara 1994, DiBenedetto 2001, Unal 2004]. Resulta lógico, por tanto, prever que la dispersión de refuerzos de tamaño nanométrico, con elevadas relaciones de aspecto, conduzca a la obtención de materiales poliméricos con muy buenas prestaciones mecánicas, además de mejorar otras propiedades derivadas de la existencia de una fase nanométrica dispersa en la matriz, entre las que cabe destacar las propiedades de barrera. De ahí que, en los últimos años, la incorporación de pequeñas cantidades de partículas de tamaño nanométrico en formulaciones poliméricas se haya distinguido como una importante estrategia para la mejora y diversificación de materiales poliméricos.

Un nanocompuesto polimérico puede definirse como un sistema bifásico, donde al menos una de las dimensiones de las partículas que actúan como refuerzo se encuentra en la escala nanométrica [Becker 2005]. Los refuerzos pueden ser nanopartículas, nanotubos o nanoláminas según presenten tres, dos o solo una de sus dimensiones en el rango nanométrico.

Dentro de los refuerzos más utilizados para producir nanocompuestos poliméricos destacan, por su accesibilidad y bajo coste, los silicatos laminares o filosilicatos. Éstos están constituidos por láminas donde solo el espesor de la misma está en el rango nanométrico, mientras que las dimensiones laterales pueden variar su longitud desde 30 nm hasta varias micras [Ray 2003].

Aunque la incorporación de silicatos laminares en matrices poliméricas es conocida desde hace décadas [Blumstein 1961, Hawley 1987], la investigación y desarrollo de estos polímeros nanorreforzados se ha disparado en los últimos años debido principalmente a dos hechos relevantes: por un lado los resultados del grupo de investigación de Toyota en nanocompuestos de nylon 6 con montmorillonita [Okada 1990, Usuki 1993], en los que muy pequeñas cantidades de silicato laminar conducen a pronunciadas mejoras en las propiedades térmicas y mecánicas del material, y por otro lado los trabajos de Vaia y colaboradores [Vaia 1993, Vaia 1997] que han puesto de manifiesto la posibilidad de producir nanocompuestos mezclando polímeros en estado fundido con silicatos laminares, obviando, por tanto, el uso de disolventes que produciría elevados costes y problemas medioambientales.

Los nanocompuestos polímero/silicato laminar poseen propiedades únicas que son atribuidas al tamaño nanométrico del refuerzo. La dispersión uniforme de estas partículas en polímeros origina una extraordinaria área interfacial polímero-silicato que intensifica la interacción entre la matriz y el refuerzo y produce importantes mejoras en el comportamiento mecánico de estos materiales, que incluyen significativos aumentos en el módulo y la resistencia mecánica. Asimismo, dada la naturaleza inorgánica del refuerzo, es de esperar un incremento en la resistencia térmica. Además, las numerosas nanopartículas presentes en la matriz actúan como obstáculos al paso de gases y disolventes, dificultando su trayectoria y mejorando, por ende, las propiedades de barrera e inflamabilidad del material.

Por otro lado, los nanocompuestos son materiales que incorporan menos de un 10% en volumen de refuerzo a diferencia de los microcompuestos convencionales en los que generalmente es necesario adicionar entre el 40-60% en volumen [Yasmin 2004, Friedrich 2005]. Habitualmente, una cantidad comprendida en el rango 3-5% es suficiente para proporcionar una mejora eficiente de las propiedades mecánicas y térmicas del material. Esta circunstancia permite conservar útiles propiedades de los polímeros, tales como baja densidad, transparencia, ductilidad y buena procesabilidad [Jordan 2005].

Por todas estas razones, estos materiales encuentran cada vez más aplicaciones en diferentes áreas entre las que se incluyen la industria aeroespacial, automovilística, electrónica, de envasado, etc.

8.1.1 Estructura y propiedades de los silicatos laminares

Los silicatos laminares usados comúnmente para la preparación de nanocompuestos de matriz polimérica pertenecen a la familia de los 2:1 filosilicatos o esmectitas, que a su vez forman parte del grupo de las arcillas. Las características más significativas de estos silicatos laminares, en comparación con otros, son su elevada relación de aspecto y su capacidad para ser dispersados fácilmente en escala nanométrica [Becker 2005].

Dentro del grupo de las esmectitas destacan las montmorillonitas (nombre derivado del primer yacimiento que se descubrió en Europa de este mineral en la localidad de *Montmorillon*, al sur de Francia) como los minerales más utilizados en la fabricación de nanocompuestos poliméricos, debido principalmente a que estos minerales están disponibles en grandes cantidades a bajo coste y su química de intercalación está ampliamente estudiada.

Las montmorillonitas son un tipo de arcillas constituidas por hidroxisilicatos de magnesio y aluminio. Están formadas por láminas hexagonales de aproximadamente 1nm de espesor y dimensiones laterales que van desde 30 nm hasta varias micras. Estas láminas se encuentran apiladas formando tactoides (figura 8.1) cuyo espesor se sitúa entre 8 y 10 nm. A su vez los tactoides se agrupan, sin una orientación preferencial, constituyendo agregados de tamaño variable [Ishida 2000].

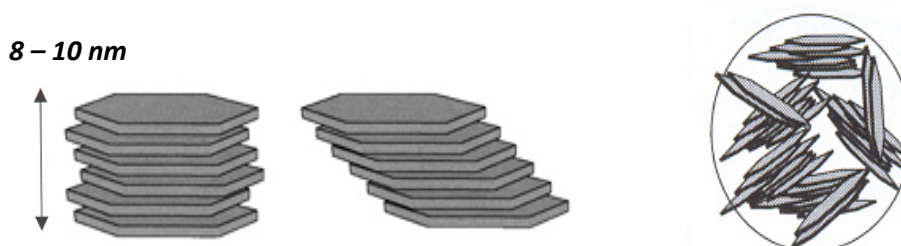


Figura 8.1 Tactoides (izquierda) y agregados (derecha) formados por la agrupación de láminas de silicatos laminares.

La estructura cristalina de cada lámina consiste en dos capas tetraédricas de óxido de silicio unidas entre sí por una capa de octaedros de óxido de aluminio y magnesio. Es decir, cada lámina presenta una estructura de superposición de capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, como puede verse en la figura 8.2. Los tetraedros comparten los vértices de sus bases y los sitúan en un mismo plano, estando el vértice opuesto a la base dirigido hacia la capa octaédrica con la que comparte el oxígeno, de tal forma que los cationes octaédricamente coordinados quedan rodeados de cuatro oxígenos y de dos grupos hidroxilo. En estos silicatos la distancia basal (d_{001}), definida como la suma del espesor de una lámina más la distancia interlaminares, es aproximadamente 1.2 nm.

En las capas se producen muchas sustituciones isomorfas, o lo que es lo mismo el reemplazo de iones de similar radio atómico pero de distinta carga. Habitualmente se produce la sustitución de iones Al^{3+} por Mg^{2+} o Fe^{2+} en las capas octaédricas y la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en las capas tetraédricas. Esta circunstancia origina un desequilibrio eléctrico, de tal manera que en la superficie de la lámina hay un exceso de carga negativa, que se ve compensada por la presencia de cationes alcalinos o

alcalinotérreos débilmente ligados, generalmente sodio o calcio en forma hidratada, que se sitúan en el espacio interlaminar, conocido como galería.

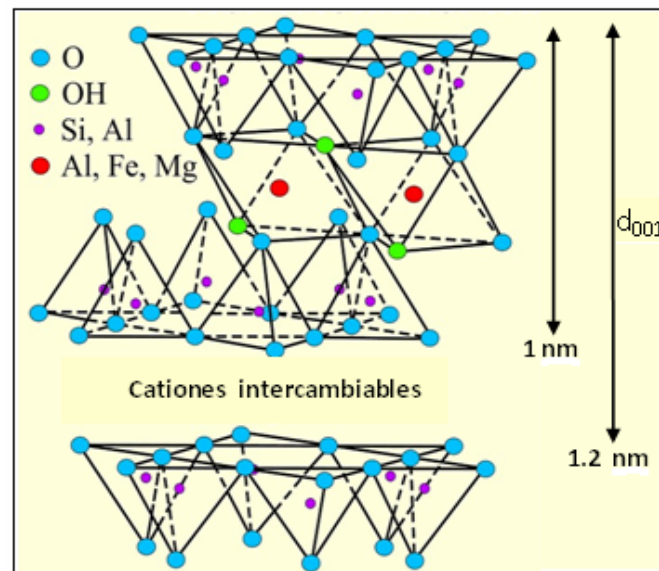


Figura 8.2 Esquema de la estructura de la montmorillonita donde se aprecia la alternancia de las capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica.

Las propiedades físico-químicas más importantes de los silicatos laminares, en cuanto a su utilización como nanorrefuerzos en materiales poliméricos, son: superficie específica, capacidad de intercambio catiónico y capacidad de exfoliación.

La superficie específica se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las láminas del silicato, por unidad de masa. En el caso de las montmorillonitas este valor oscila entre 80-300 m²/g [Hevia 2008, Pavlidou 2008], lo que ofrece, potencialmente, una gran superficie de contacto polímero-silicato.

La capacidad de intercambio catiónico (CEC del inglés *Cationic Exchange Capacity*) está relacionada con el intercambio de los iones situados en los espacios interlaminares o galerías, por otros existentes en las soluciones acuosas en las que previamente se han dispersado los silicatos. La carga negativa de la superficie, originada por las sustituciones isomorfas, y la débil fijación de los cationes determina la capacidad de intercambio catiónico. Esta propiedad es muy importante cuando se procede a la modificación de los silicatos laminares, como se verá más adelante. La CEC queda determinada por la cantidad de iones que puede intercambiar el silicato y se expresa en miliequivalentes por cada 100g de silicato. Para las montmorillonitas la CEC se encuentra en el rango 90-120 meq/100g [Tjong 2006], dependiendo del origen del mineral que condiciona el número y la naturaleza de las sustituciones isomorfas.

La capacidad de exfoliación es consecuencia de que los enlaces dentro de cada lámina son mucho más estables que los existentes entre láminas vecinas que se unen entre sí por fuerzas de *van der Waals*. Estas fuerzas pueden ser superadas, bien por simple hidratación o por intercalación del polímero, como en el caso de materiales poliméricos nanorreforzados, produciendo el hinchamiento y la consiguiente separación de las láminas (exfoliación).

8.1.2 Silicatos laminares orgánicamente modificados

En su estado natural los silicatos laminares contienen normalmente iones Na^+ o Ca^{2+} hidratados en el interior de sus galerías [Brindly 1980], y por tanto tienen carácter hidrofílico, por lo que solo se pueden dispersar en polímeros como el polioxido de etileno (PEO) o polialcohol vinílico (PVA) [Becker 2005]. Con el fin de conseguir la compatibilidad del silicato con el mayor número posible de polímeros, se hace necesario convertir la superficie del silicato laminar en organofílica.

Generalmente esto se lleva a cabo mediante reacciones de intercambio iónico con cationes surfactantes de naturaleza orgánica [Theng 1974]. Los más utilizados son cationes alquilamonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, aunque también se usan, en menor medida, iones alquifosfonio y alquilsulfonio [Alexandre 2000, Duchet-Rumeau 2010].

Estos cationes actúan como agentes que facilitan la compatibilidad entre el mineral hidrofílico y el polímero hidrofóbico, dado que rebajan la energía superficial del silicato y mejoran el mojado de la superficie por parte de la matriz polimérica [Giannelis 1996]. Además, los cationes alquilamonio, alquifosfonio y alquilsulfonio pueden aportar grupos funcionales reactivos con el polímero e incluso, en algunos casos, iniciar la polimerización de los monómeros, mejorando la interfase entre el polímero y el silicato [Chin 2001]. Asimismo, la incorporación de estos cationes orgánicos abre el espacio interlaminar, lo que facilita la migración de las cadenas del polímero o prepolímero al interior de las galerías. Por tanto, la modificación de la superficie del silicato laminar produce un doble efecto beneficioso: incrementa el espacio basal y facilita la compatibilidad entre el silicato y el polímero.

Conviene señalar que, de acuerdo con la capacidad de intercambio catiónico de los silicatos laminares, el contenido de surfactantes incorporados se sitúa en el rango correspondiente al 35-45% en peso respecto al silicato [Pavlidou 2008].

La estructura final del silicato laminar orgánicamente modificado (OMLS del inglés *Organic Modified Layered Silicate*) depende principalmente de la capacidad de intercambio catiónico (CEC) del mineral y de la longitud y disposición espacial de las cadenas alquílicas del catión orgánico en el interior de las galerías [Pavlidou 2008]. Debido a la carga negativa presente en la superficie de las láminas del silicato, el grupo positivo del catión orgánico se localiza preferentemente en la superficie de la lámina, mientras que las cadenas alquílicas pueden disponerse paralelamente a la lámina del silicato, formando monocapas o bicapas e incluso pseudo-tricapas, o bien emerger hacia el exterior adquiriendo una disposición tipo parafínica como se muestra en la figura 8.3. Cuando la CEC es baja, el surfactante adopta preferentemente una disposición monocapa, al aumentar la CEC se pueden formar disposiciones bicapa o pseudo-tricapas. Si la CEC es muy alta y los sustituyentes alquílicos del catión modificador son largos (>15 átomos de carbono) las cadenas pueden distribuirse en una disposición parafínica [Qutubuddin 2001]. En cualquier caso se produce un aumento del espaciado basal que puede llegar hasta aproximadamente 2.5 nm [Becker 2005].

Dependiendo de las estructuras químicas de los surfactantes que se utilicen para modificar silicatos laminares naturales, se pueden preparar un gran número de OMLS. Hoy en día existen varias casas comerciales (*Southern Clay Products, Elementis Specialties Company, Nanocor Inc.* etc.) que suministran silicatos laminares tanto

naturales como orgánicamente modificados a un precio relativamente bajo. Sin embargo, en ocasiones se hace necesario sintetizarlos en el laboratorio para conseguir una mayor compatibilización con el polímero concreto que se utilizará para formar la matriz del material nanorreforzado.

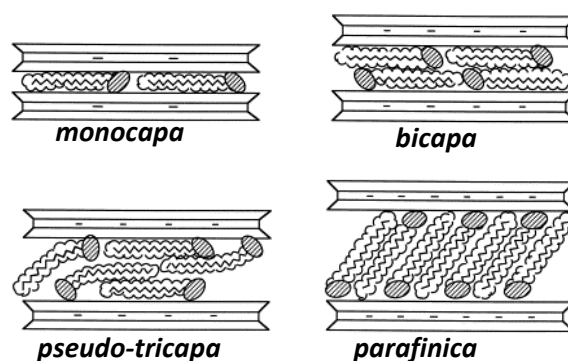


Figura 8.3 Diferentes orientaciones de las cadenas alquílicas del ión modificador en las galerías del OMLS, deducidas a partir de difracción de rayos X. Adaptado de la referencia [Lagaly, 1986].

8.1.3 Estructura y caracterización de nanocompuestos polímero/silicato laminar

Cuando los silicatos laminares orgánicamente modificados se asocian con un polímero para formar un material compuesto, se pueden obtener diferentes tipos de morfología dependiendo de la naturaleza de los componentes utilizados (silicato laminar, modificador orgánico y polímero) y del método de preparación [Kumar 2009].

La simple mezcla de un OMLS con un polímero no garantiza la formación de un nanocompuesto. Si el polímero es incapaz de intercalarse entre las láminas del silicato, el producto final corresponde a un material compuesto separado en fases (estructura agregada), cuyas propiedades están en el mismo rango que las de los tradicionales microcompuestos. Más allá de esta situación, pueden obtenerse dos tipos de nanocompuestos: intercalados y exfoliados [Pavlidou 2008], cuyas estructuras se muestran en la figura 8.4.

Las estructuras intercaladas se forman cuando las cadenas de polímero, al introducirse entre las láminas del silicato, generan una estructura multilaminar bien ordenada de láminas alternas de polímero y silicato. La distancia entre las láminas del silicato se incrementa ligeramente hasta 3-4 nm [Giannelis 1996, Alexandre 2000].

Las estructuras exfoliadas o delaminadas se obtienen cuando las láminas de silicato se separan y se dispersan individualmente en la matriz del polímero [Giannelis 1996, Alexandre 2000]. En este caso, el polímero logra separar las láminas del orden de 8 a 10 nm o incluso más.

De los dos tipos de nanocompuestos, las estructuras exfoliadas son las preferidas dado que maximizan las interacciones polímero-silicato, pues consiguen que la práctica totalidad de la superficie de las láminas del silicato quede accesible para el polímero. Esto conlleva en general a una mejora de propiedades físicas y mecánicas que no se lograría alcanzar en estructuras intercaladas [Pavlidou 2008]. La dispersión completa de

las láminas individuales de silicato optimiza el número de refuerzos capaces de soportar una carga aplicada y los numerosos puntos de unión polímero-silicato facilitan la transferencia de tensiones a la fase que actúa como refuerzo, provocando mejoras en las propiedades mecánicas. Además, normalmente el contenido de silicato en un nanocompuesto exfoliado es menor que el de uno intercalado, lo que conduce a materiales más ligeros.

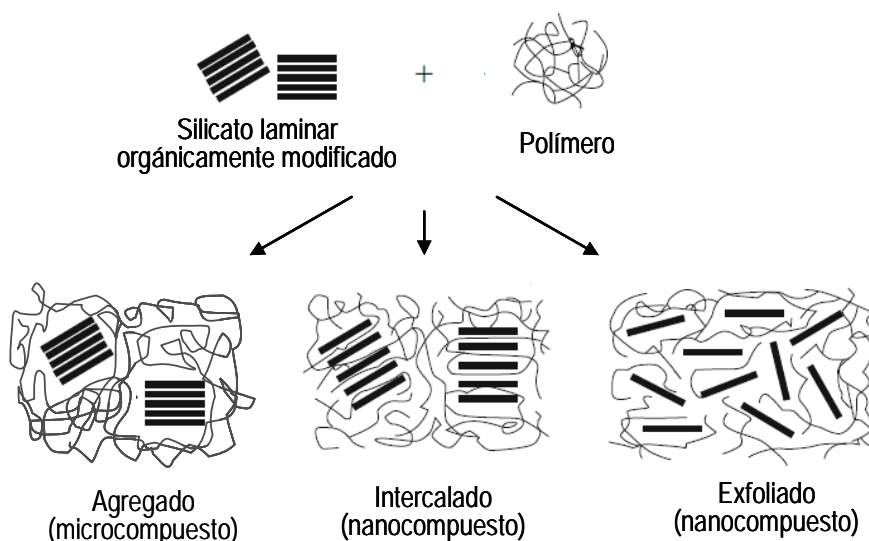


Figura 8.4 Ilustración esquemática de los diferentes tipos de estructuras polímero/silicato laminar. Adaptado de la referencia [Mittal 2009].

Sin embargo, lamentablemente, no es fácil obtener estructuras completamente exfoliadas, y de hecho, este tipo de morfología es más la excepción que la regla. En realidad, la mayoría de los nanocompuestos reportados en la bibliografía corresponden a estructuras intercaladas o mixtas intercaladas/exfoliadas [Chin 2001, Tjong 2006].

La caracterización de los nanocompuestos se suele llevar a cabo con dos técnicas complementarias: la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión (TEM del inglés *Transmission Electron Microscopy*) [Ray 2003, Pavlidou 2008]. La difracción de rayos X es el método más ampliamente utilizado dado que no exige una laboriosa preparación de la muestra y la información se obtiene de forma rápida y sencilla. Esta técnica permite la determinación de la distancia que se repite entre las láminas de silicato (distancia basal) utilizando la ley de Bragg, mediante la monitorización de la posición de los picos que aparecen en el difractograma.

Para mezclas agregadas polímero/silicato, la distancia basal del OMLS no se ve afectada por la presencia de la fase polimérica, y por lo tanto el pico de difracción del silicato no sufre alteraciones. La intercalación de cadenas poliméricas en estructuras intercaladas incrementa el espacio interlaminar, lo que conduce a un desplazamiento del pico de difracción correspondiente al plano (001) del silicato a ángulos menores. En contraste, la gran separación entre láminas característica de un nanocompuesto exfoliado da lugar a un diagrama de difracción que carece de picos, al no existir agrupamientos regulares de láminas.

No obstante, aunque la difracción de rayos X ofrece un método sencillo para la determinación de la distancia basal del silicato, no aporta información sobre la distribución de estas láminas ni tampoco sobre la presencia de posibles heterogeneidades en los nanocompuestos. Además, algunos silicatos laminares inicialmente no presentan un pico de difracción bien definido, apareciendo ancho y poco intenso, lo que dificulta enormemente un estudio sistemático de la estructura del nanocompuesto [Pavlidou 2008]. Por estas razones se suele utilizar complementariamente la técnica de TEM para la caracterización completa de los materiales poliméricos nanorreforzados.

El uso de TEM permite investigar cualitativamente la morfología del material compuesto, dado que es posible conocer la distribución espacial y la presencia de defectos en un área localizada del material. Puesto que las láminas de los silicatos están constituidas por elementos más pesados que los de las galerías y los alrededores, éstas aparecen oscuras en la imagen tomada por el microscopio. Por lo tanto, cuando se forma el nanocompuesto, las secciones transversales de las láminas de silicatos aparecen como líneas oscuras de aproximadamente 1 nm de espesor [Pavlidou 2008]. Los inconvenientes más importantes asociados al uso de esta técnica radican en la laboriosa preparación de la muestra y en la necesidad de realizar varios estudios en diferentes zonas del material para conseguir una visión completa de la morfología, ya que cada medida cubre un área muy pequeña de la muestra.

En las figuras 8.5 y 8.6 se muestran, respectivamente, los perfiles característicos de los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X y las micrografías elaboradas con TEM, correspondientes a las diferentes morfologías que se pueden obtener en la elaboración de los materiales compuestos polímero/OMLS.

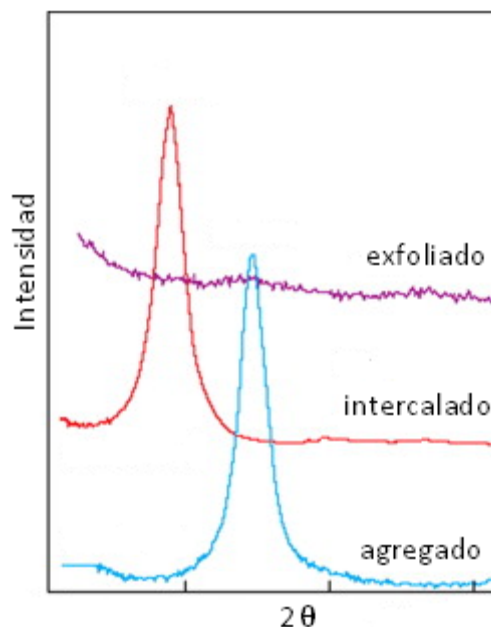


Figura 8.5 Difractogramas de rayos X característicos de sistemas polímero/silicato laminar: inmisible o agregado, intercalado y exfoliado. Adaptado de [Pavlidou 2008].

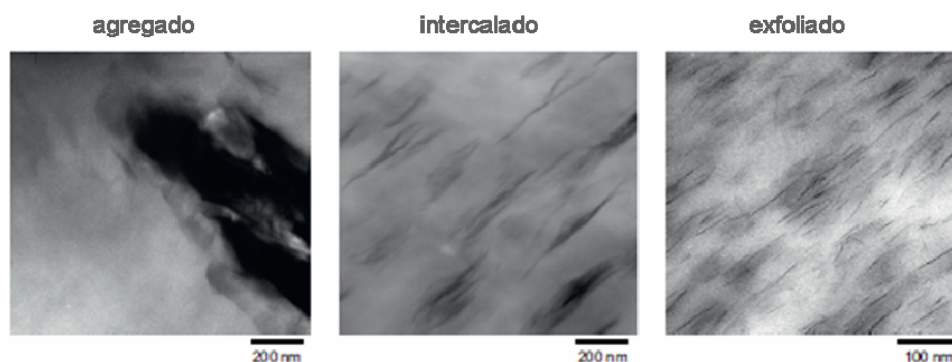


Figura 8.6 Micrografías obtenidas por TEM que muestran los diferentes estados de dispersión de silicatos laminares en matrices poliméricas.

8.1.4 Preparación de nanocompuestos polímero/silicato laminar

El método de preparación de los nanocompuestos polímero/silicato laminar es un factor importante a tener en cuenta en la determinación de la estructura final, intercalada, exfoliada o mixta, del material. El principal objetivo para la formación de nanocompuestos es conseguir que las cadenas de polímero o los monómeros sean capaces de intercalarse y según el caso de reaccionar en el interior de las galerías.

En función de los materiales de partida y de las técnicas de procesado existen tres métodos principales para producir nanocompuestos: Intercalación del polímero o prepolímero en disolución, polimerización in situ e intercalación desde el fundido [Ray 2003, Pavlidou 2008].

El intercalado del polímero o prepolímero en disolución consiste en obtener una dispersión del polímero y del silicato laminar orgánicamente modificado en un disolvente común. En primer lugar se suele añadir el silicato hasta conseguir que éste se hinche por la incorporación de moléculas de disolvente en su estructura. A continuación se agrega el polímero que se intercala entre las láminas del silicato. Dependiendo de la concentración del silicato y de las interacciones entre el polímero y las láminas del silicato se obtendrán estructuras intercaladas o exfoliadas. El paso final consiste en la eliminación del disolvente, que generalmente se lleva a cabo mediante un proceso de evaporación a vacío. En numerosas ocasiones tras la eliminación del disolvente, las láminas del silicato se reagrupan ordenadamente formando estructuras multicapas. Las cadenas de polímero que permanecen en las galerías tienden a adoptar conformaciones bastante alargadas y paralelas a las láminas del silicato, más que ovilladas, por lo que el nanocompuesto final suele presentar una estructura intercalada [Kumar 2009].

En el método de polimerización in situ se añade el silicato laminar orgánicamente modificado al monómero líquido (o en disolución) para permitir la intercalación de éste entre las láminas, de tal manera que la formación del polímero, termoplástico o termoestable, pueda ocurrir tanto en el interior como en el exterior de las galerías. La polimerización puede ser iniciada por calor o radiación, a través de un iniciador o catalizador previamente instalado en el interior de las galerías mediante un proceso de intercambio catiónico. El balance entre las velocidades de la reacción de polimerización

dentro y fuera de las galerías determinará fundamentalmente la delaminación y por lo tanto la exfoliación del silicato [Becker 2005].

La técnica de intercalación desde el fundido consiste en mezclar el OMLS con el polímero termoplástico a una temperatura que garantice la fluidez del polímero (por encima de la temperatura de transición vítrea en polímeros amorfos y por encima de la temperatura de fusión en polímeros semicristalinos). Para favorecer la dispersión se suelen aplicar esfuerzos de cizalla en el proceso de mezcla. En estas condiciones, si las láminas del silicato son suficientemente compatibles con el polímero, este último puede introducirse en el espacio interlaminar y formar un nanocompuesto intercalado o exfoliado.

Desde un punto de vista comercial, la intercalación desde el fundido es el método que resulta más económico y sencillo de todos, dado que prescinde de disolventes y emplea dispositivos ordinarios como extrusoras o mezcladoras. Sin embargo, la polimerización in situ, aún siendo una técnica más laboriosa, es la única capaz de producir nanocompuestos basados en matrices termoestables. Por otra parte, el intercalado del polímero o prepolímero en disolución conlleva un elevado coste y problemas medioambientales, debido al uso de disolventes.

8.1.5 Nanocompuestos epoxi/silicato laminar

Los compuestos epoxi/silicatos laminares han sido objeto de numerosos estudios dentro del campo de los nanocompuestos poliméricos y continúa siendo un área muy activa. Son relativamente sencillos de sintetizar y se utilizan en muchas ocasiones como adhesivos y recubrimientos, además de encontrar una amplia aplicación en el campo de la microelectrónica y en la industria aeroespacial [Becker 2005].

Las mejoras en las propiedades térmicas y mecánicas que se consiguen en los materiales epoxi nanorreforzados con silicatos laminares dependen fundamentalmente del estado de dispersión del silicato (intercalación o exfoliación) en el nanocompuesto [Lan 1995, Le Pluarc 2005, Hernández 2010]. En general, las estructuras exfoliadas consiguen mejores propiedades que las intercaladas en relación con el polímero puro [Lan 1994], si bien parece que la presencia de agregados de silicato puede jugar un papel importante en la mejora de la resistencia a la propagación de grietas [Hernández 2010]. De ahí que muchos de los trabajos se centren en la comprensión del mecanismo de intercalación y exfoliación en la polimerización in situ, investigando cómo influyen determinados factores, como el procedimiento de mezcla, la naturaleza de los iones modificadores, etc, en el proceso de síntesis del nanocompuesto [Lan 1995, Kornmann 2001(a), Kornmann 2001(b), Jiankun 2001, Brown 2000, Chen 2001(a), Chen 2001(b), Kong 2003, Park 2003(a), Park 2003(b)].

El balance entre las velocidades de polimerización dentro y fuera de las galerías, así como la accesibilidad del prepolímero epoxi y el endurecedor hacia el interior de las mismas, determinarán, en mayor grado, el proceso de exfoliación [Chin 2001, Becker 2005]. Si la velocidad de polimerización fuera de las galerías es más elevada que en el interior se conseguirán estructuras preferentemente intercaladas, puesto que cuando se alcance la gelificación en el exterior de las galerías, las láminas quedarán prácticamente constreñidas sin posibilidad de seguir separándose. El objetivo es, por tanto, lograr que

penetre suficiente cantidad de reactivos en la galería y acelerar la reacción de curado en su interior para lograr un balance óptimo de velocidades de polimerización dentro y fuera de las galerías. En este sentido, la naturaleza de los silicatos orgánicamente modificados y del agente entrecruzante, así como el procedimiento de mezcla y las condiciones de curado son los factores más importantes a considerar [Becker 2005, Ingram 2007].

Los cationes modificadores de los silicatos deben tener buena compatibilidad con la resina epoxi y sería deseable que catalizaran la reacción de polimerización en las galerías [Wang 2000, Kornmann 2001(b)]. Se ha reportado que la densidad de iones modificadores y el espaciado basal del silicato laminar orgánicamente modificado son los principales factores que determinan la accesibilidad inicial de la resina epoxi y el endurecedor al interior de las galerías. Así, se ha sugerido que una baja densidad de iones con cadenas alquílicas largas favorece la intercalación de los reactivos [Lan 1995]. Por otro lado, la presencia de hidrógenos ácidos en los iones modificadores, como por ejemplo en iones alquilamonio primarios y secundarios, o de grupos hidroxilo favorecen la exfoliación de las láminas del silicato por su efecto catalizador en la reacción de curado epoxi-amina [Park 2003(a), Park 2003(b)], además de facilitar la homopolimerización del precursor epoxi a elevadas temperaturas [Lan 1994, Wang 1994, Becker 2003].

La elección del agente de curado es también importante a la hora de favorecer la exfoliación del silicato laminar. En concreto, la movilidad molecular y la reactividad pueden afectar al balance entre la velocidad de reacción fuera y dentro de las galerías. Generalmente los entrecruzantes con buena flexibilidad molecular y baja viscosidad se intercalan más fácilmente en las galerías. Por esta razón las diaminas alifáticas consiguen mejor delaminación que las rígidas aminas aromáticas [Kornmann 2001(a)]. Adicionalmente, si el agente de curado es muy reactivo, la polimerización en el exterior de las galerías se ve favorecida y puede ocurrir antes de que el endurecedor tenga tiempo de penetrar en las galerías, dificultando, por consiguiente, el proceso de exfoliación.

El proceso de mezclado del refuerzo con el prepolímero epoxi y el agente entrecruzante puede influir en la estructura final del material. Los primeros estudios añadían el silicato laminar sobre la mezcla resina epoxi/endurecedor. Sin embargo, el método más extendido en la actualidad, y que da mejores resultados, consiste en la intercalación previa de la resina epoxi en el silicato laminar durante un cierto periodo de tiempo, antes de la adición del endurecedor y, por tanto, del inicio de la reacción [Becker 2005]. Adicionalmente, se han realizado estudios en los que se utilizan diferentes procedimientos de mezcla, entre los que se incluyen el uso de disolventes y distintas formas de agitación (mecánica, cizalla, ultrasonidos) [Prolongo 2010(b), Wang 2007], que han puesto de manifiesto que, si bien durante el proceso de mezcla se incrementa hasta cierto punto el espaciado entre las láminas del silicato, el procedimiento de mezcla no afecta sustancialmente a la estructura final del nanocompuesto.

La exfoliación del silicato laminar puede verse condicionada por el protocolo seguido durante la reacción de curado. En este sentido, la variable más importante que se debe tener en cuenta es la temperatura [Tolle 2002]. Elevadas temperaturas rebajan la viscosidad del sistema favoreciendo la migración de la resina y el endurecedor al interior de las galerías, pero por otro lado se puede promover en mayor medida la reacción de curado en el exterior de la galería, así como la disociación de las cadenas alquílicas de los iones modificadores del silicato, que podrían plastificar el sistema [Park 2004]. En

función de la naturaleza de la resina y del agente de curado, se deberá elegir el ciclo de curado adecuado para balancear las velocidades de polimerización fuera y dentro de la galería. En algunos sistemas se ha reportado [Lan 1995] que es preferible iniciar el curado a baja temperatura, y después elevarla, ya que un curado rápido desde el principio podría conducir a tactoides atrapados.

En cuanto a la influencia de la naturaleza de la matriz epoxi en la mejora de las propiedades térmicas y mecánicas originadas por la adición de nanorrefuerzos de silicatos laminares, se debe distinguir el comportamiento de los materiales formados con matriz epoxi elástomérica o matriz epoxi vítrea.

En el primer caso, la mayoría de los sistemas reportados en la literatura utilizan como agente de curado una diamina flexible alifática [Wang 1998, Le Pluart 2005, Ho 2006, Xidas 2010] y las propiedades mecánicas se determinan mediante un test de tracción uniaxial a temperatura ambiente. Con frecuencia, se observan estructuras fundamentalmente exfoliadas, por lo que la mejora de propiedades es significativa [Wang 1996, Wang 1998]. Generalmente se encuentran notables aumentos en el módulo elástico y en la resistencia a tracción que se hacen más importantes al aumentar el contenido del nanorrefuerzo [Kornmann 2001(b), Isik 2003]; en cuanto a la deformación en la fractura y la tenacidad a fractura se han reportado tanto ascensos como descensos dependiendo fundamentalmente de la cantidad de silicato adicionada y de la estructura del material [Lin 2005]. Además, en la mayoría de estos nanocompuestos se observa un aumento en la T_g , que se justifica por la presencia de láminas de silicato que actuarían como centros de reticulación y que dificultarían los movimientos cooperativos de las cadenas poliméricas en las proximidades de la superficie de las láminas.

En los nanocompuestos de matriz epoxi vítrea la mejora en las propiedades mecánicas es más discreta que las encontradas en materiales formados por matrices elástoméricas. Estos materiales presentan estructuras que en general dependen del valor de la T_g del material. Así, en el caso de termoestables con un valor de T_g moderado se encuentran habitualmente estructuras mixtas intercaladas/exfoliadas y en ocasiones completamente exfoliadas, mientras que se suelen encontrar estructuras preferentemente intercaladas si la T_g del sistema es elevada, si bien, en algunos de estos sistemas de elevada T_g , se han reportado estructuras exfoliadas [Lan 1994], especialmente cuando el ión modificador del silicato laminar es un catión alquilamonio primario o se utiliza como nanorrefuerzo un silicato previamente silanizado [Wang 2006]. En estos sistemas se observan con frecuencia mejoras en el módulo elástico y la resistencia a tracción, sin embargo, se han encontrado tanto ascensos como descensos en la tenacidad y la deformación en la fractura [Qi 2006, Hussain 2007]. En cuanto a la resistencia térmica, comúnmente se encuentran disminuciones en la T_g . [Nigam 2004, Wang 2007, Prolongo 2010(b), García del Cid 2012], que en general se han atribuido a la plastificación de la red epoxi originada por las cadenas hidrocarbonadas de los iones alquilamonio [Park 2003(b), Becker 2005, Prolongo 2010(b)], aunque en algunos casos también se han reportado aumentos en la T_g [Ingram 2007].

A pesar de estas circunstancias los nanocompuestos de matriz epoxi de elevada T_g son los más atractivos dado que son potencialmente utilizables en la fabricación de materiales compuestos avanzados y, por tanto, encuentran un campo de aplicación en sectores relacionados con la industria aeroespacial [Alexandre 2000].

8.1.6 Nanocompuestos epoxi/polímero/silicato laminar

En general la incorporación de elastómeros o termoplásticos a los materiales de naturaleza epoxi ha tenido como principal objetivo la mejora de la tenacidad de estos sistemas intrínsecamente frágiles. Esta estrategia, sin embargo, puede cursar con un descenso en el módulo elástico o en la T_g del producto final o en ambas propiedades simultáneamente. Por otro lado, la adición de OMLS a termoestables epoxi consigue, habitualmente, mejoras en el módulo elástico y la resistencia mecánica, además de intensificar otras propiedades, derivadas de la propia naturaleza de la fase nanométrica dispersa en la matriz, entre las que cabe destacar las propiedades de barrera a gases y disolventes e inflamabilidad del material.

La incorporación de ambos componentes, bien elastómero y OMLS o termoplástico y OMLS, a formulaciones de naturaleza epoxi puede dar con la clave para la obtención de un material que pueda conjugar los beneficios que se esperarían al adicionar el modificador y el refuerzo, es decir un material más tenaz y que conserve, o incluso aumente el módulo elástico, sin excluir la posibilidad de mejora de otras propiedades mecánicas de la matriz modificada.

En la actualidad existen pocos trabajos en la bibliografía que aborden esta línea de investigación, siendo más numerosos los estudios centrados en sistemas epoxi/elastómero/silicato laminar. Casi todos los trabajos se han dirigido al estudio de las propiedades mecánicas del sistema ternario investigando como influyen la naturaleza y la cantidad relativa de los componentes, el proceso de obtención del material y la morfología del sistema en estas propiedades.

Como elastómeros modificadores se han utilizado, entre otros, polieter-poliololes [Isik 2003], copolímeros de butadieno acrilonitrilo terminado en grupos ácidos (ATBN) [Liu 2004, Lee 2009], partículas preformadas de elastómeros acrílicos [Balakrishnan 2005], polímeros hiperramificados [Ratna 2003] y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) [Mirmohseni 2010]. En general, en estos sistemas ternarios se encuentra un módulo elástico mayor que el del termoestable epoxi puro, provocado por la presencia del silicato laminar, acompañado de un incremento en la resistencia al impacto y la tenacidad con respecto a la red epoxi pura, producido por la fase elastomérica, obteniéndose un buen balance entre los valores del módulo elástico y de la tenacidad del material. En algunos casos incluso se encuentra sinergia en algunas propiedades mecánicas como la tenacidad y la deformación en la fractura [Balakrishnan 2005, Mirmohseni 2010].

En el caso de sistemas epoxi/termoplástico/silicato se han realizado estudios utilizando polimetacrilato de metilo (PMMA), donde se ha investigado la influencia de la masa molecular del PMMA y del proceso de fabricación en las propiedades del sistema ternario epoxi/PMMA/OMLS [Hernández 2007, Hernández 2010]. En estos trabajos se ha utilizado un OMLS que posee dos grupos hidroxilo en su estructura y se ha empleado DDM como agente entrecruzante de la resina epoxi. La cantidad de PMMA y de silicato utilizadas en estos estudios fue del 10 y del 5% en peso respectivamente y se obtuvieron estructuras preferentemente exfoliadas, con tactoides más pequeños y más homogéneamente distribuidos en la matriz cuando se utilizó disolvente en el proceso de fabricación. En el caso del PMMA de baja masa molecular (1000 g mol^{-1}) no se llega a producir la separación del termoplástico durante la reacción de curado, por lo que el material nanorreforzado presenta peor resistencia térmica que la red epoxi pura. Cuando

se utiliza *PMMA* de mayor masa molecular ($50000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) si se logra la separación de fases durante el curado. Las propiedades mecánicas, en este último caso, indican que el módulo elástico y la tenacidad del sistema ternario aumentan con respecto al termoestable epoxi puro, independientemente del procedimiento seguido en la obtención del material.

Por otro lado, se ha investigado también la influencia de las cantidades relativas de OMLS, de *PMMA* y de la resina epoxi en las propiedades mecánicas del material [Park 2003(c)]. A diferencia de otros estudios, en este trabajo el componente mayoritario y por tanto el que forma la matriz es el *PMMA*. Estos sistemas presentan estructuras prácticamente exfoliadas excepto aquel que contiene la mayor cantidad de arcilla (6% en peso) donde se observan estructuras intercaladas. Para todas las composiciones de OMLS estudiadas (2-6% en peso) se encuentra un aumento en el módulo elástico. Sin embargo la tenacidad, medida como el área bajo la curva tensión-deformación, solo se consigue aumentar cuando la cantidad del nanorrefuerzo incorporado es del 2% en peso.

Se han llevado a cabo, también, estudios que se han centrado en investigar como afecta la presencia del nanorrefuerzo al proceso de separación de fases que ocurre durante la reacción de curado. En concreto se ha estudiado el sistema *DGEBA/DDS/PEI/OMLS* [Peng 2005], comprobándose que cuando el nanorrefuerzo se encuentra presente en el sistema, siempre se produce la separación de fases en el rango de temperaturas estudiado ($120\text{-}190^\circ\text{C}$), a diferencia de lo que ocurre en el sistema binario epoxi/*PEI*, donde a 190°C se inhibe el proceso de separación de fases. Además, la separación de fases en presencia del silicato laminar es de tipo espinodal con dominios interconectados de las fases rica en epoxi y rica en *PEI*, a diferencia de la morfología del sistema binario epoxi/*PEI* donde a bajas temperaturas se observa una morfología con dominios interconectados, pero a 170°C la morfología es nodular. Es decir, la incorporación del nanorrefuerzo en la mezcla precursor epoxi/*PEI*, inicialmente miscible, produce la separación de fases en todo el rango de temperaturas estudiado, obteniéndose materiales con morfologías interconectadas propias de estadios tempranos de la descomposición espinodal.

En función de lo anteriormente citado, son pocos los estudios de sistemas epoxi/silicato/termoplástico, y la escasez de datos experimentales no permite obtener deducciones sobre el papel que juega el nanorrefuerzo en las propiedades térmicas y mecánicas de este tipo de sistemas. Por esta razón, se ha llevado a cabo el estudio del sistema ternario epoxi/*PVAc/OMLS*, con el principal objetivo de investigar cómo afecta la incorporación del nanorrefuerzo a la reacción de curado, la morfología y las propiedades térmicas y mecánicas del material.

8.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se han seleccionado dos OMLS comerciales suministrados por *Southern Clay Products*, denominados cloisita C30B y cloisita C93A. Esta elección obedece a que los sustituyentes de los iones amonio, modificadores de estos silicatos laminares, presentan una buena compatibilidad con el prepolímero epoxi y pueden influir en la reacción de curado. Así, la cloisita C30B contiene como ión modificador un catión amonio cuaternario con dos sustituyentes que incluyen la presencia de grupos hidroxilo, mientras que la cloisita C93A contiene un ión amonio terciario, y por tanto la presencia de un hidrógeno

ácido. Estos iones previsiblemente catalizarán la reacción de curado entre el precursor epoxi y la diamina aromática y la homopolimerización de la resina epoxi como ha sido puesto de manifiesto en otros trabajos [Lan 1996, Park 2003(b), Prolongo 2010(b), García del Cid 2012]. La estructura y las características de las cloisitas mencionadas se detallan en el capítulo 2. Conviene señalar que el espaciado basal es mayor en el caso de la cloisita C93A, dado que su ión modificador presenta dos cadenas alquílicas de 18 átomos de carbono, mientras que el ión de la cloisita C30B solo contiene una cadena de 18 átomos de carbono.

Se ha realizado un estudio sistemático añadiendo una cantidad fija de cloisita a todos los sistemas previamente estudiados. La variable en este estudio es la cantidad de termoplástico añadida, por lo que variar simultáneamente la cantidad de cloisita dificultaría enormemente discernir como influye el contenido de ambos componentes.

Se ha escogido un 4% en peso de cloisita sobre el peso total del sistema (DGEBA+DDM+PVAc+cloisita), puesto que en distintos ensayos realizados en el laboratorio sobre el sistema DGEBA/DDM con diferentes cantidades de cloisita C30B, se encuentra que los mejores valores del módulo y la T_g se obtienen cuando se incorpora entre un 4 y un 6% en peso de cloisita [Prolongo 2010(b)]. Teniendo en cuenta que la presencia de termoplástico aporta viscosidad al sistema, la obtención de probetas del material se dificulta, e incluso puede llegar a impedirse, si la cantidad de cloisita es grande. De ahí que entre los valores óptimos de arcilla se haya elegido el menor del rango, que además producirá materiales más ligeros. El procedimiento seguido para la preparación de las muestras y la elaboración de las probetas se explica detalladamente en el capítulo 2.

8.2.1 Reacción de curado de la resina epoxi en presencia del silicato laminar y en presencia del silicato laminar y de PVAc conjuntamente

Se han realizado curados dinámicos por DSC para el sistema reactivo DGEBA/DDM en presencia de un 4% en peso de cloisita C30B y de cloisita C93A respectivamente. Los termogramas se muestran en la figura 8.7, donde también se ha incluido el curado dinámico del sistema sin reforzar.

En los tres casos se observa una única transición vítrea (T_g^o) correspondiente a la mezcla sin reaccionar, seguida de un pico exotérmico originado por la reacción de curado. Los valores de T_g^o , la temperatura del pico y la entalpía de la reacción, calculada como el área que encierra el pico exotérmico, se recogen en la tabla 8.1. Como puede apreciarse, la inclusión de partículas de arcilla como refuerzo en el termoestable epoxi produce pequeñas variaciones en los valores de estos parámetros.

El valor de T_g^o es similar para el sistema modificado con cualquiera de las dos cloisitas y ligeramente superior al que presenta la mezcla sin silicato. Este hecho se ha reportado en otros sistemas epoxi/OMLS [Prolongo 2010(b)] y puede indicar que existen interacciones favorables entre las arcillas y la mezcla sin reaccionar, debido probablemente al carácter organofílico de los iones modificadores de los silicatos.

La disminución que se aprecia en la temperatura correspondiente al pico exotérmico en presencia de arcilla, pone de manifiesto el efecto catalítico que ejercen las cloisitas en la reacción de curado de la resina epoxi. Este comportamiento se puede justificar por

la presencia de grupos hidroxilo en las cadenas alquílicas presentes en los cationes modificadores de la cloisita C30B, que favorecen la apertura del grupo oxirano mediante la formación de enlaces de hidrógeno, y de hidrógenos ácidos en el caso de la cloisita C93A que pueden catalizar la reacción epoxi-amina y la homopolimerización del prepolímero epoxi.

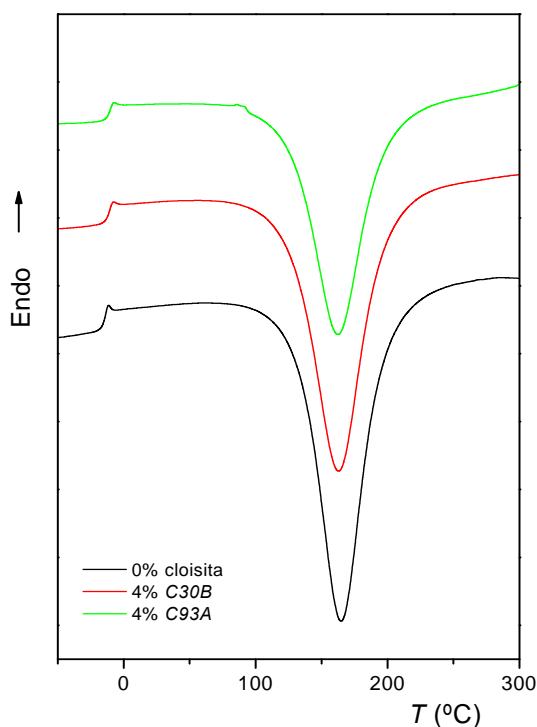


Figura 8.7 Termogramas DSC correspondientes al curado dinámico del sistema DGEBA/DDM puro y modificado con un 4% en peso de cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente.

TABLA 8.1

Valores de T_g^o , T_{pico} y de ΔH de reacción (expresada por equivalente epoxi) para la red epoxi pura y reforzada con un 4 %en peso de cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente.

cloisita	T_g^o (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH (kJ. ee ⁻¹)
	-15.4	164.3	- 104.9
C30B	-12.0	162.6	- 96.7
C93A	-11.1	162.4	- 96.3

La entalpía liberada durante el proceso de curado desciende en valor absoluto cuando la cloisita, bien C30B ó C93A, está presente. En un principio se podría pensar que existe reactividad entre las cloisitas y el DGEBA. Por esta razón se han realizado barridos por DSC en el laboratorio con mezclas de DGEBA y las correspondientes cloisitas [García del

[Cid 2012] en los que se ha detectado un pico exotérmico, tanto para la mezcla DGEBA/C30B como para la mezcla DGEBA/C93A, que se inicia más allá de 275°C y que ha sido atribuido a la homopolimerización de la resina epoxi. Sin embargo, este proceso de homopolimerización no incidiría en la entalpía liberada durante el curado del prepolímero epoxi con la diamina, ya que, por un lado, la reacción de homopolimerización se inicia a temperaturas bastante superiores a la del curado epoxi-amina, y por otro, la reacción epoxi-amina es mucho más rápida, de forma que tendría que quedar DGEBA en exceso para que tuviera lugar la homopolimerización.

Por tanto, los cambios en la entalpía de reacción deben asociarse a otros factores. Entre ellos estaría la formación de una red más imperfecta provocada por un desequilibrio estequiométrico entre el DGEBA y el DDM, si la diamina no logra difundirse adecuadamente en el interior de las galerías, de tal forma que parte del DGEBA instalado en el interior de las galerías no contribuiría a la entalpía de la reacción de curado [García del Cid 2012]. Por otro lado, se deberían contemplar las posibles degradaciones de los iones modificadores de las cloisitas, sin embargo no parece que esta circunstancia influya en la entalpía de reacción, dado que en experimentos realizados en el laboratorio a las cloisitas C30B y C93A puras utilizando el calorímetro diferencial de barrido [Prolongo 2010(b)], se ha detectado que estos iones inician su degradación a partir de 240°, cuando la reacción de curado ya ha finalizado. Por último, otro factor a tener en cuenta guardaría relación con que parte de la entalpía liberada durante el curado de la resina puede invertirse en abrir las láminas de las arcillas [Chin 2001].

Cuando se añade el termoplástico al sistema se observa un comportamiento similar al mostrado por el sistema epoxi/cloisita, para todas las composiciones de PVAc estudiadas, como se evidencia a la luz de los termogramas correspondientes al curado obtenidos por DSC (figura 8.8). Los valores de T_g° , la temperatura del pico exotérmico y la entalpía de la reacción, calculada como el área que encierra el pico exotérmico, se recopilan en la tabla 8.2.

El valor de T_g° de los sistemas ternarios epoxi/PVAc/cloisita es mayor que el de los sistemas binarios epoxi/PVAc con el mismo contenido de PVAc. Este comportamiento puede atribuirse a la presencia de interacciones favorables entre los cationes modificadores de las arcillas y la mezcla sin reaccionar. Cuando aumenta el contenido de PVAc se aprecia un incremento en T_g° para ambos sistemas ternarios que, como era razonable esperar, es consecuencia principalmente de la presencia de una mayor cantidad de termoplástico disperso en el medio.

En cuanto a la temperatura del pico exotérmico correspondiente a la reacción de curado puede advertirse que, para composiciones idénticas de PVAc, la presencia de cualquiera de las cloisitas en el sistema produce un descenso en su valor. La razón se puede atribuir, como ya se indicó en el sistema binario epoxi/cloisita, a la pequeña aceleración de la reacción de curado debida al efecto catalítico que ejercen los sustituyentes de los cationes modificadores presentes en las arcillas.

Puede apreciarse también, que el pico exotérmico se desplaza a temperaturas mayores al aumentar del contenido de termoplástico en los sistemas ternarios. Este comportamiento estaría ocasionado principalmente la ralentización de la velocidad de

polimerización que provoca el termoplástico, debido principalmente al efecto diluyente, como ya se indicó en el capítulo 3.

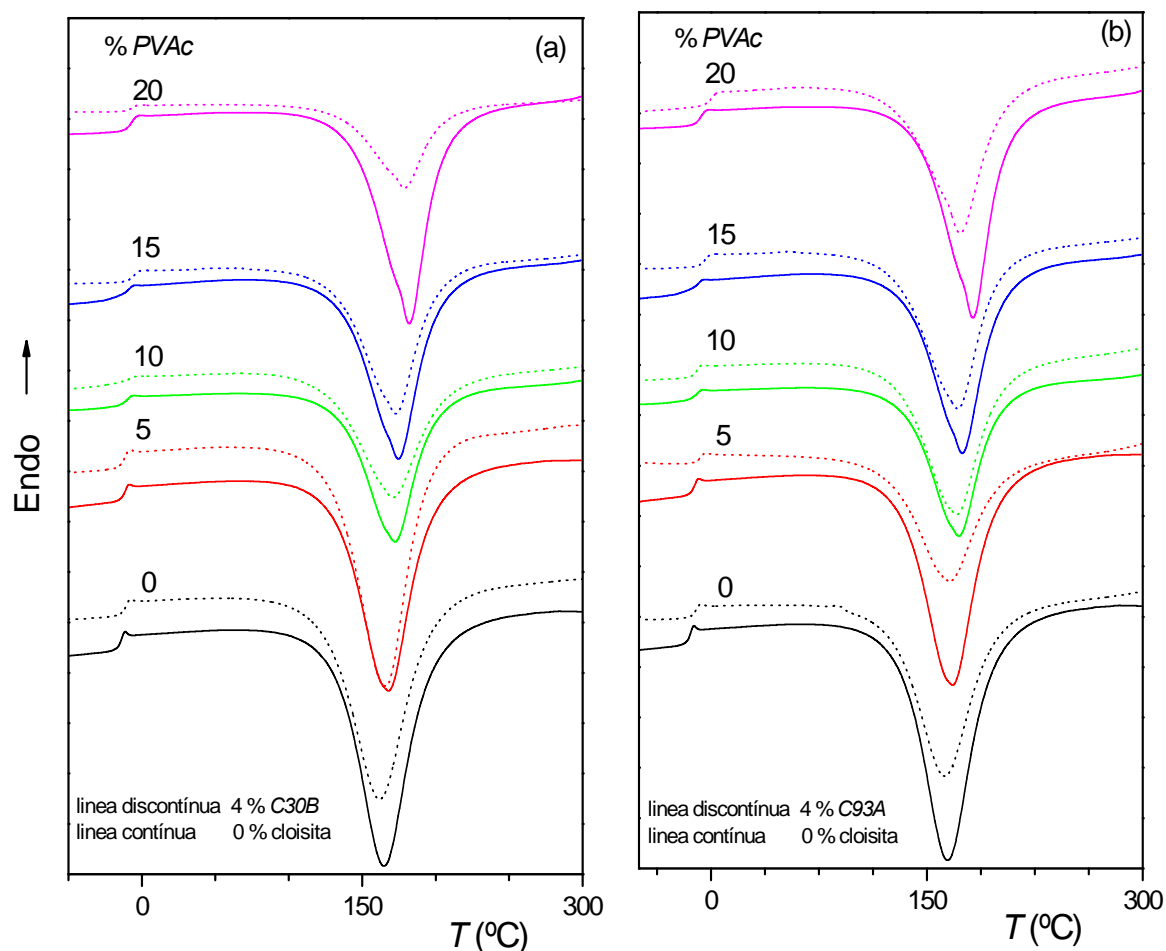


Figura 8.8. Termogramas DSC correspondientes al curado dinámico del sistema DGEBA/DDM modificado con diferentes cantidades de PVAc, sin reforzar y reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (a) y cloisita C93A (b) respectivamente.

En relación con la entalpía liberada durante la reacción de curado, en presencia de PVAc, la incorporación de cualquiera de las dos arcillas al medio siempre origina un descenso en su valor absoluto. Este hecho puede estar relacionado, como en el caso del sistema epoxi/cloisita, con un desequilibrio estequiométrico originado por la dificultad de difusión de la rígida diamina aromática hacia el interior de las galerías del silicato, y, también, con el proceso de apertura de las láminas de silicato.

Por último, conviene indicar que, al igual que ocurre en el sistema binario epoxi/PVAc, en los termogramas de curado de los sistemas ternarios epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A se detecta la presencia de un pequeño hombro en el pico exotérmico correspondiente a la reacción de curado, cuyo perfil se pronuncia con el contenido de PVAc. Esta singularidad permite inferir que la presencia de cloisita en el medio, independientemente de su naturaleza, apenas tiene efecto en la reacción de curado en presencia del termoplástico.

TABLA 8.2

Valores de T_g° , T_{pico} y de ΔH de reacción (expresada por equivalente epoxi), para los sistemas epoxi/PVAc sin cloisita y con 4% en peso de cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente.

% PVAc	T_g° (°C)			T_{pico} (°C)			ΔH (kJ/ee)		
	Sin cloisita	C30B	C93A	Sin cloisita	C30B	C93A	Sin cloisita	C30B	C93A
0	-15.4	-12.0	-11.1	164.3	162.6	162.4	-104.9	-96.7	-96.3
5	-12.3	-12.3	-7.8	168.0	166.0	165.9	-104.8	-101.0	-99.5
10	-11.6	-10.9	-10.4	172.4	172.0	170.8	-99.9	-97.2	-98.8
15	-11.7	-5.7	-4.6	174.6	172.8	171.6	-100.8	-96.1	-96.3
20	-7.6	-6.8	-1.2	182.0	180.3	171.1	-96.8	-90.2	-90.9

Por tanto se puede concluir que la incorporación de las arcillas C30B ó C93A al sistema no afecta significativamente al proceso de curado del prepolímero epoxi con la diamina aromática en presencia del PVAc. Solo se detectan pequeños cambios en los valores de T_g° y en la entalpía de la reacción acompañados de desplazamientos a menores temperaturas del pico de la exoterma debido al carácter catalítico de los iones modificadores de las cloisitas.

8.2.2 Caracterización estructural de los termoestables epoxi/silicato laminar y epoxi/PVAc/silicato laminar

La caracterización de los termoestables epoxi/C30B y epoxi/C93A se ha llevado a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X. Esta técnica hace uso de la ley de Bragg y permite, mediante la localización de los picos de difracción, la determinación del espaciado entre los planos estructurales del silicato. En la figura 8.9 se muestran conjuntamente los difractogramas de los termoestables epoxi/cloisita y de las cloisitas C30B y C93A puras.

El difractograma de las cloisitas puras proporciona dos tipos de información sobre la estructura cristalográfica del silicato. La primera consiste en las reflexiones basales $00l$, las cuales dependen de la distancia interlaminar que está condicionada por la naturaleza y el número de los iones presentes en el interior de las galerías. La segunda información tiene que ver con las bandas de difracción hk en dos dimensiones, las cuales son características de la estructura del silicato laminar y son independientes de la distancia basal. Estas bandas de difracción hk son características en todas las montmorillonitas.

La cloisita C30B muestra un pico intenso a un ángulo de $2\theta=4.84^\circ$ que corresponde a la difracción del plano (001) y que proporciona una distancia basal $d_{001}=1.85$ nm, mientras que en la cloisita C93A, $2\theta=3.45^\circ$ y $d_{001}=2.36$ nm. En ambas cloisitas se aprecia un pico de menor intensidad a $2\theta\sim 20^\circ$, que corresponde a la difracción hk de los planos cristalográficos (110) y (020) [Kornmann 2001(c), Prolongo 2010(b)].

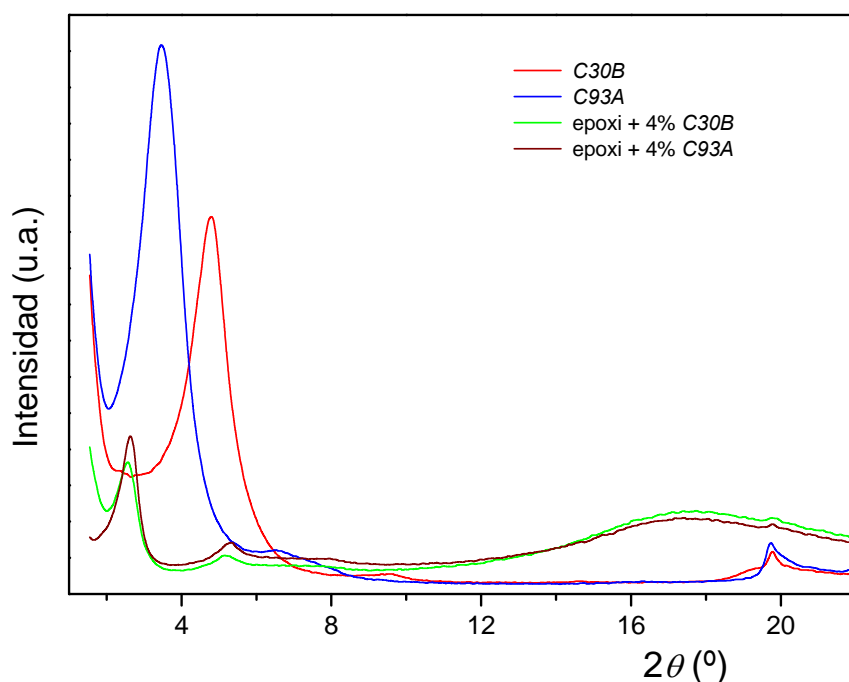


Figura 8.9 Diffractogramas de rayos X de la red epoxi reforzada con un 4% en peso de cloisita C30B y C93A respectivamente. Se muestran también los diffractogramas de las cloisitas puras.

Los diffractogramas de los sistemas epoxi/cloisita muestran el pico de difracción correspondiente al plano (001) localizado a menores valores del ángulo que los mostrados por las cloisitas puras, lo que indica un incremento en el espacio interlaminares de los silicatos. En ambos casos se puede visualizar además un pico menos intenso que aparece exactamente a un valor del ángulo igual al doble del ángulo al que aparece el pico (001), por lo que se asigna a la segunda reflexión (002). Al aumentar el ángulo se puede ver en los dos sistemas una elevación muy ancha y poco intensa que es típica de la matriz amorfa epoxi. En ella claramente sobresale un pequeño pico a $2\theta \sim 20^\circ$ que corresponde a los planos (110) y (020) característicos de las cloisitas, lo que indica que ninguno de los silicatos laminares utilizados sufre alteraciones estructurales cuando actúan como refuerzo en la matriz epoxi.

En ambos termoestables se consigue una apertura similar de las galerías del silicato, correspondiente a un ángulo de difracción de $2\theta \sim 2.6^\circ$, lo que equivale a una distancia $d_{001} \sim 3.34$ nm. Sin embargo, pese al aumento de la distancia interlaminares, no se logra en ningún caso la exfoliación completa del silicato que vendría caracterizada por la ausencia de picos en el diffractograma, obteniéndose preferentemente estructuras intercaladas. No obstante, conviene resaltar que el polímero se intercala mejor entre las láminas de la cloisita C30B, dado que el incremento que produce en la distancia basal de esta cloisita es mayor que el correspondiente a la cloisita C93A, puesto que en esta última la separación entre las láminas del silicato, antes de la solvatación con las cadenas del polímero, es mayor.

El grado de intercalación conseguido es principalmente función de dos factores, por un lado la interacción favorable entre las cadenas de polímero y los modificadores orgánicos del silicato y por otro el volumen accesible en los espacios interlaminares, determinado fundamentalmente por el tamaño de los iones modificadores del silicato y por la CEC, que en caso de ambas cloisitas resulta ser la misma (90 meq/100g). En este

sentido la cloisita C30B posee una buena interacción con las cadenas del prepolímero epoxi y además tiene accesible un mayor volumen, por poseer su ión modificador solo una cadena alquílica larga en lugar de dos que presenta el ión modificador de la cloisita C93A, lo que favorece un mayor grado de intercalación del polímero en la cloisita C30B en comparación con la cloisita C93A.

Aún así, resulta curioso que la apertura final alcanzada entre las láminas de los silicatos sea prácticamente idéntica en ambos termoestables, a pesar de la diferencia en la composición del ión modificador de los silicatos utilizados. Esta situación se ha constatado también en otros sistemas epoxi a los que se han añadido diferentes silicatos laminares [Messersmith 1994, Prolongo 2010(b), García del Cid 2012], e incluso en sistemas de matriz poliéster que han sido preparadas con el mismo tipo de refuerzo [Calvo 2010]. La explicación más probable se encuentra en la disposición espacial que adoptan las largas cadenas alquílicas sustituyentes del ión amonio modificador de las cloisitas en presencia del precursor epoxi.

Se ha sugerido que durante el proceso de solvatación con el prepolímero, las cadenas orgánicas de los iones alquilamonio se reorientan desde una estructura en capas, paralelas a las láminas del silicato, que adoptan en ausencia de solvatación, hacia una estructura casi vertical, próxima a monocapa o bicapa parafínica (ver figura 8.3), para acomodar a las moléculas de polímero, buscando la mejor optimización de las interacciones entre los grupos alquílicos de las cadenas orgánicas y las cadenas de prepolímero [Lan 1996, Wang 1998, Kornmann 2001(c)]. Este proceso conduce prácticamente a un mismo espaciado basal originado por la disposición casi perpendicular de las cadenas orgánicas solvatadas y extendidas.

Los iones modificadores de las cloisitas C30B y C93A contienen largas cadenas alquílicas de 18 átomos de carbono. Conociendo el valor de la longitud y del ángulo de enlace entre los átomos de carbono que forman la cadena alquílica, se puede estimar la distancia media de una cadena extendida de 18 átomos de carbono, cuyo valor calculado es ~ 1.6 nm. Considerando que la distancia basal, obtenida por difracción de rayos X, correspondiente a los termoestables epoxi/cloisita es ~ 3.3 nm, la longitud disponible en el interior de las galerías debe ser ~ 2.3 nm (puesto que a la distancia basal hay que restarle 1nm correspondiente al espesor de la lámina del silicato). Esto indica que, dado que cada cadena alquílica extendida de 18 átomos de carbono ocupa 1.6 nm, estas cadenas deberían disponerse de forma casi perpendicular a las láminas de los silicatos, probablemente con un cierto ángulo de inclinación como se muestra esquemáticamente en la figura 8.10.

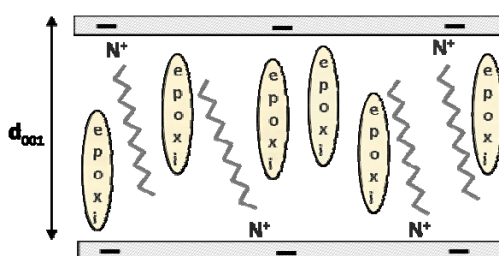


Figura 8.10 Esquema que ilustra la disposición de las cadenas alquílicas de los iones modificadores de las cloisitas, después del proceso de intercalación del polímero en las galerías del silicato.

Cuando se añade PVAc al sistema no se aprecian cambios importantes en los difractogramas, cuando se comparan con los de los termoestables epoxi/cloisita. Los difractogramas correspondientes a los sistemas ternarios epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A con diferentes cantidades de PVAc se pueden ver respectivamente en las figuras 8.11 y 8.12.

En ambas figuras se pueden ver picos intensos de difracción correspondientes al plano (001) localizados a menores valores del ángulo que los mostrados por las cloisitas puras, y picos menos intensos a ángulos 2θ cercanos a los 5° que corresponderían a la segunda difracción, plano (002). Se aprecia también la banda ancha correspondiente a la matriz epoxi donde destaca el pico a $2\theta \sim 20^\circ$ que se asigna a difracción de los planos (020) y (110) de los silicatos, lo que indicaría que la incorporación de PVAc al medio no altera la estructura de las láminas de ninguna de las cloisitas.

Las distancias basales d_{001} obtenidas a partir de los correspondientes difractogramas, para los sistemas ternarios se recopilan en la tabla 8.3, donde conjuntamente se muestran también las distancias d_{001} para los sistemas binarios, epoxi/C30B y epoxi/C93A, y las cloisitas puras.

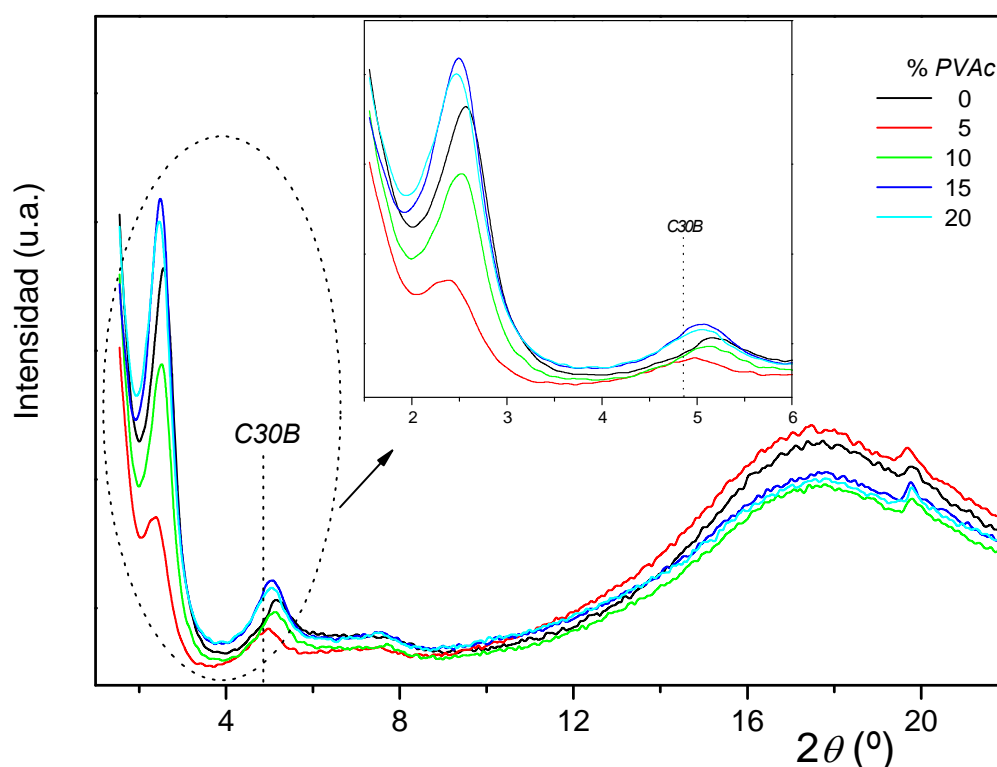


Figura 8.11 Difractogramas de rayos X correspondientes al sistema epoxi/PVAc reforzado con un 4% de cloisita C30B. La línea vertical indica la posición del pico de la cloisita C30B pura.

Cuando se compara la apertura interlaminar de los silicatos en el sistema sin y con PVAc, se observa que en presencia de termoplástico el espaciado basal de ambas cloisitas aumenta ligeramente. Esto podría indicar que, dado que la presencia del termoplástico ralentiza la cinética de curado, la diamina dispondría de más tiempo para migrar al interior de la galería o bien que algunas cadenas de PVAc se podrían haber

intercalado conjuntamente con el prepolímero epoxi, si bien esta última situación resultaría más improbable dada la elevada viscosidad del medio que dificultaría la migración de las largas cadenas del PVAc. En cualquier caso el incremento del espaciado interlaminar producido por la incorporación del PVAc es muy pequeño, por lo que la estructura del sistema ternario es prácticamente la misma que la del sistema binario epoxi/cloisita, es decir las láminas de los silicatos se encuentran preferentemente intercaladas y no se consigue en ningún caso la exfoliación.

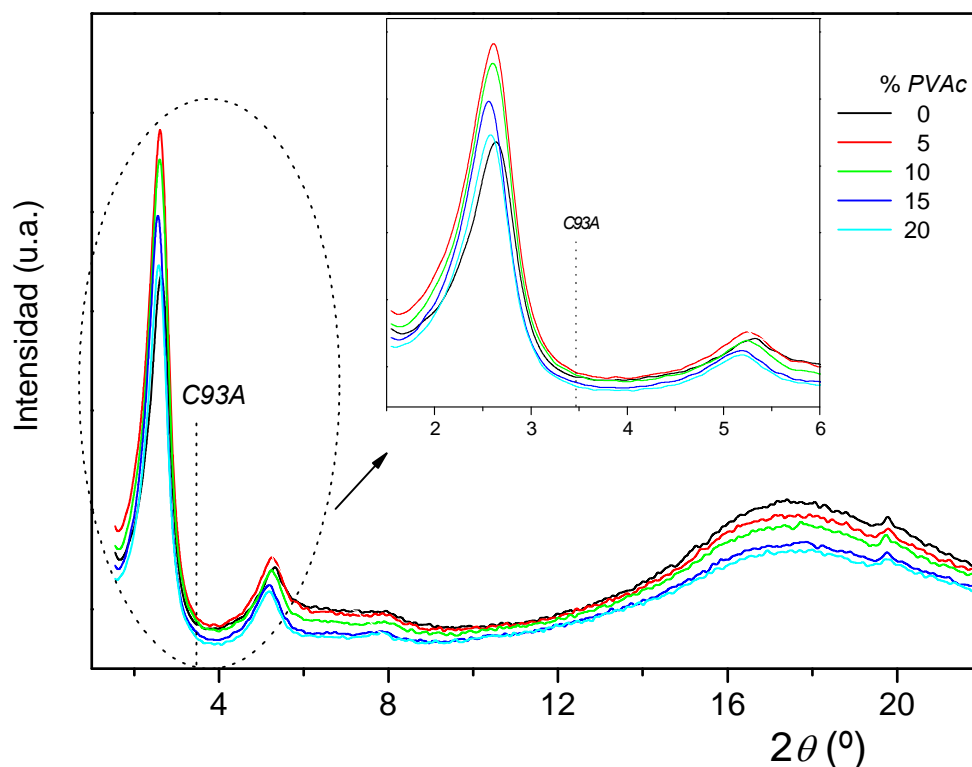


Figura 8.12 Difractogramas de rayos X correspondientes al sistema epoxi/PVAc reforzado con un 4% de cloisita C93A. La línea vertical indica la posición del pico de la cloisita C93A pura.

TABLA 8.3

Valores de la distancia basal (d_{001}), en nm, del sistema epoxi/PVAc reforzado con un 4% de cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente. Se indica entre paréntesis la distancia d_{001} de las cloisitas puras.

	% PVAc				
	0	5	10	15	20
C30B (1.85)	3.38	3.58	3.41	3.48	3.46
C93A (2.36)	3.30	3.34	3.34	3.41	3.39

8.2.3 Análisis morfológico de los termoestables epoxi/silicato laminar y epoxi/PVAc/silicato laminar

El estudio morfológico de los termoestables epoxi reforzados con un 4% en peso de cloisita C30B y de cloisita C93A respectivamente, se ha llevado a cabo investigando las superficies de fractura obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, cuyas micrografías se muestran en las figuras 8.13 y 8.14 con diferentes aumentos, conjuntamente con el sistema sin modificar. El principal objetivo es examinar como afecta la adición de los silicatos laminares a la morfología del sistema y si la fractura corresponde a un material más o menos frágil.

Las micrografías de los termoestables epoxi/cloisita muestran superficies de fractura más heterogéneas, con regiones fracturadas bien diferenciadas y de menor tamaño que las correspondientes al sistema sin reforzar (figura 8.13). Sin embargo, no se evidencian signos en la superficie de fractura que indiquen una rotura más dúctil en los termoestables nanorreforzados. Un aspecto similar de las superficies de fractura se puede observar en otros sistemas epoxi/arcilla [Yasmin 2004, Ho 2006, Wang 2006, Hussain 2007, Prolongo 2010(b)].

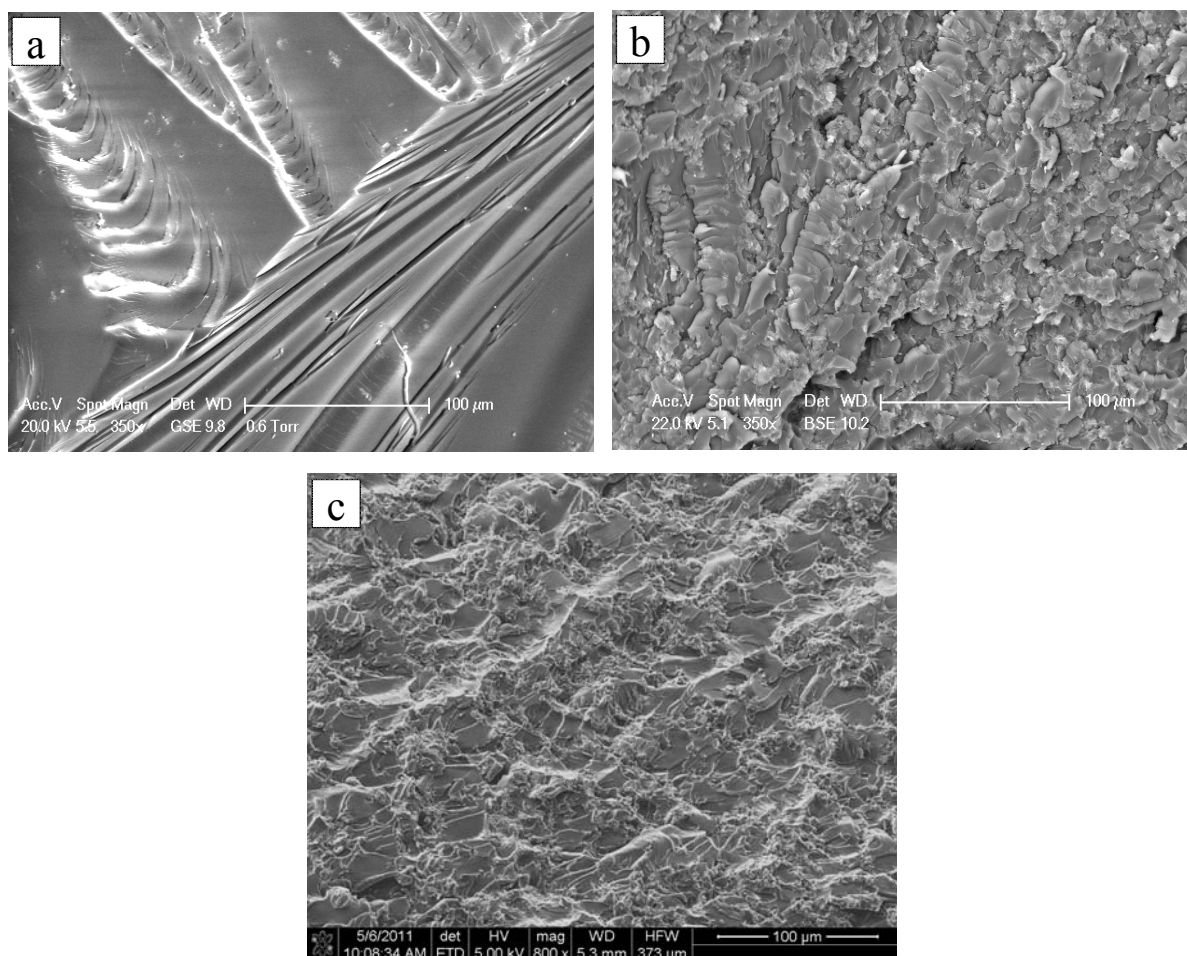


Figura 8.13 Micrografías obtenidas por SEM correspondientes al sistema DGEBA/DDM puro (a) y reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (b) y cloisita C93A (c) respectivamente.

La superficie de fractura observada a mayores aumentos de los sistemas reforzados (figura 8.14) muestra zonas que están dominadas por agrupamientos de arcilla de tamaño variable combinados con regiones lisas cuyos rasgos son semejantes a los exhibidos en la superficie de la red epoxi sin modificar. Es decir, en las zonas más lisas se pueden apreciar ríos de fractura similares a los que se observan en el termoestable epoxi puro.

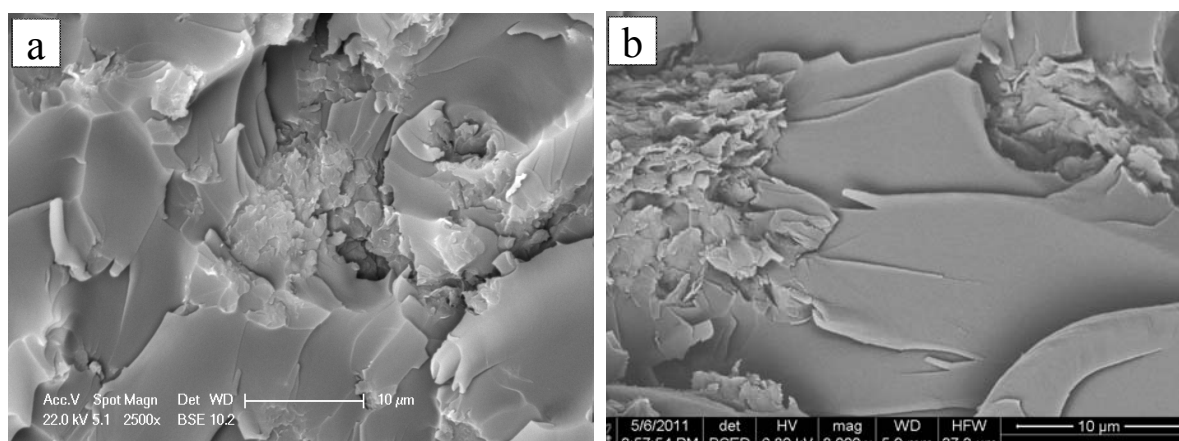


Figura 8.14 Micrografías obtenidas por SEM correspondientes a la red epoxi reforzada con un 4% de cloisita C30B (a) y cloisita C93A (b) respectivamente.

La existencia de estos agrupamientos de arcilla revela la tendencia que tienen los tactoides del silicato laminar a aglomerarse conjuntamente unos con otros, circunstancia que dificulta conseguir una buena dispersión de las partículas de silicato en el medio. Esta misma situación se ha constatado en otros sistema epoxi/silicato laminar, donde la presencia de agrupaciones de arcilla ha sido atribuida a la elevada viscosidad del medio que obstaculizaría la difusión de los monómeros entre las láminas del silicato [Lam 2005].

Es interesante destacar que en el sistema epoxi/C30B se observa un mayor número de agrupaciones de arcilla, de diferentes tamaños, en la superficie de fractura que en el sistema epoxi/C93A. Este hecho indicaría que la cloisita C30B se dispersa mejor en la matriz epoxi que la cloisita C93A, lo que estaría en consonancia con los resultados de rayos X, descritos anteriormente, que indican una mayor apertura interlaminares en la cloisita C30B.

Las micrografías mostradas en la figura 8.14 permiten observar también como la incorporación de arcilla produce cavidades en la superficie de fractura que pueden ser debidas a burbujas de aire atrapadas durante el proceso de fabricación del material o a agrupaciones de arcilla que podrían haberse desprendido durante el proceso de fractura [Qi 2006].

En cuanto al sistema ternario epoxi/PVAc/cloisita, la morfología final del material puede verse condicionada por la presencia de arcilla en el medio reactivo, dado que se pueden producir cambios en el proceso de separación de fases que tiene lugar durante la reacción de curado. La arcilla aporta mayor viscosidad al medio y puede dificultar la

dispersión de la fase que se segrega y la coalescencia de los dominios dispersos en la matriz, pudiendo incluso llegar a impedir la separación de fases. Adicionalmente, debido al efecto catalítico de las arcillas, la velocidad de reacción correspondiente al curado de la resina se ve incrementada, recortando el tiempo disponible para que se produzca la segregación de la fase amorfa correspondiente al termoplástico. Estas circunstancias pueden conducir a cambios en la morfología del material y consecuentemente a variaciones en sus propiedades.

En las figuras 8.15 a 8.18 se muestran las superficies de fractura de los sistemas ternarios epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A conjuntamente con las del sistema binario epoxi/PVAc, que permitirán el estudio de la evolución de la morfología con el contenido de termoplástico.

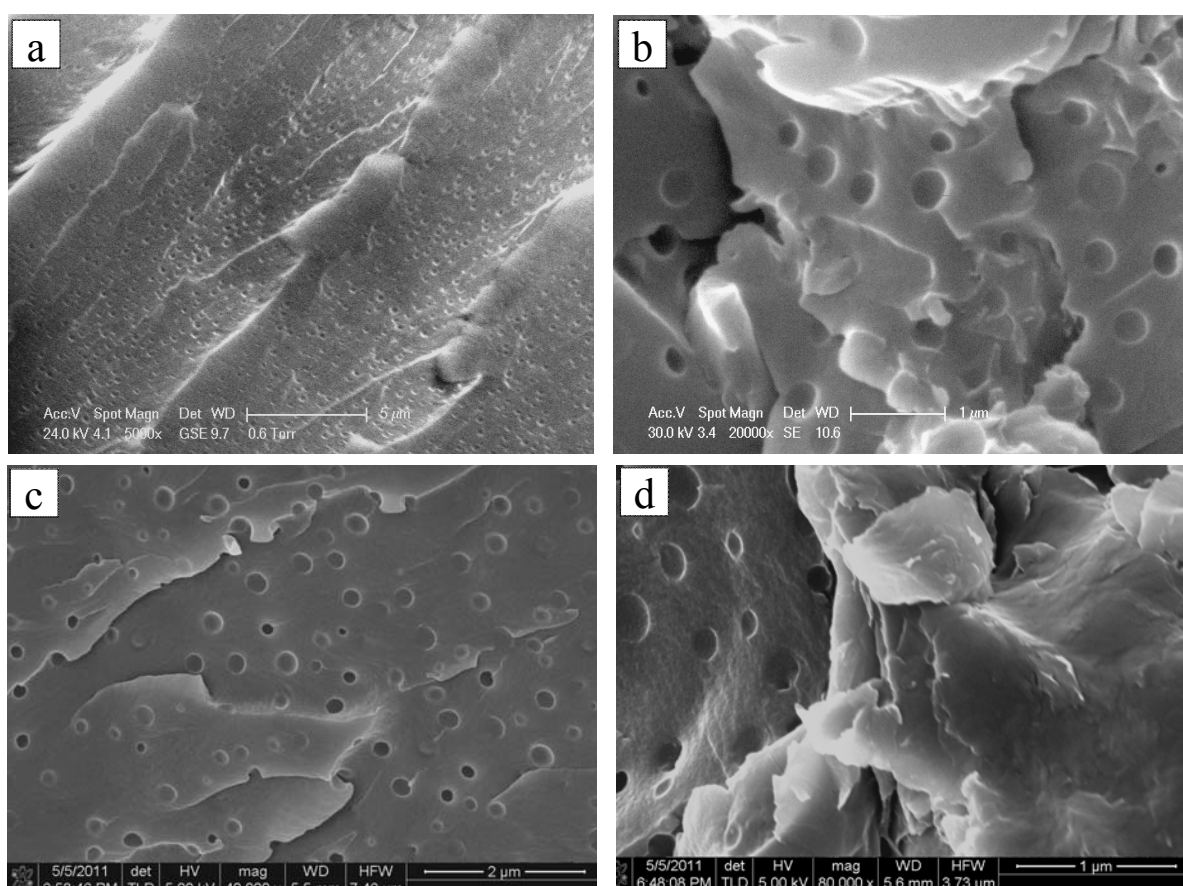


Figura 8.15 Micrografías SEM correspondientes al sistema epoxi/PVAc (5% peso) (a) y epoxi/PVAc (5% peso) reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (b) y cloisita C93A (c) y (d).

Las figuras 8.15-8.18 ponen de relieve que, para todas las composiciones de PVAc estudiadas, la separación de fases inducida por la reacción de curado no se ve impedida en ningún caso por la presencia de arcilla en el medio. Este hecho está en consonancia con la mayor opacidad observada en todas las muestras que contienen PVAc.

Al igual que ocurre con el sistema binario epoxi/PVAc, la morfología del sistema ternario cambia con la cantidad de termoplástico en presencia tanto de la cloisita C30B

como de la cloisita C93A. Así, para contenidos de termoplástico del 5% en peso, la morfología es nodular, con partículas enriquecidas en PVAc dispersas en el seno de la matriz rica en epoxi (figura 8.15).

Para composiciones de PVAc del 10 y 15% en peso, se aprecian regiones de morfología nodular combinadas con dominios invertidos en los que partículas ricas en epoxi se encuentran embebidas en la fase enriquecida en PVAc (figuras 8.16 y 8.17). Cuando la cantidad de termoplástico alcanza el 20% en peso, la morfología se ha invertido completamente, ahora las partículas ricas en epoxi se sitúan muy próximas entre sí y se encuentran rodeadas por una continua y fina matriz enriquecida en PVAc (figura 8.18).

Por tanto, se puede concluir que la presencia de las cloisitas, tanto la cloisita C30B como la cloisita C93A, no altera la evolución de la morfología del sistema con el contenido de PVAc, que cambia desde nodular, pasando por combinada hasta llegar a la inversión total al incrementar la cantidad de PVAc de la misma manera que en el sistema binario epoxi/PVAc.

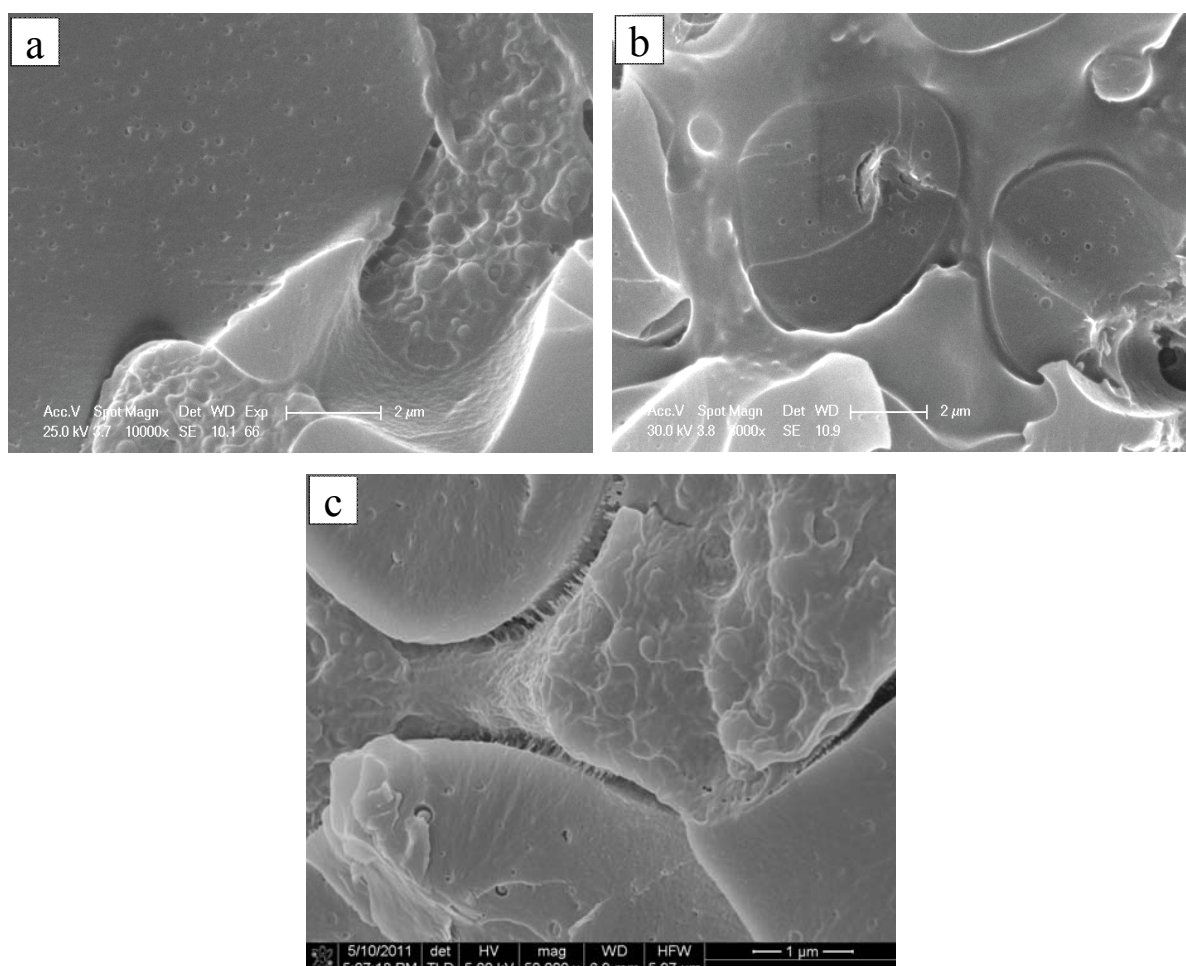


Figura 8.16 Micrográficas SEM correspondientes al sistema epoxi/PVAc (10% en peso) (a) y epoxi/PVAc (10% en peso) reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (b) y C93A (c).

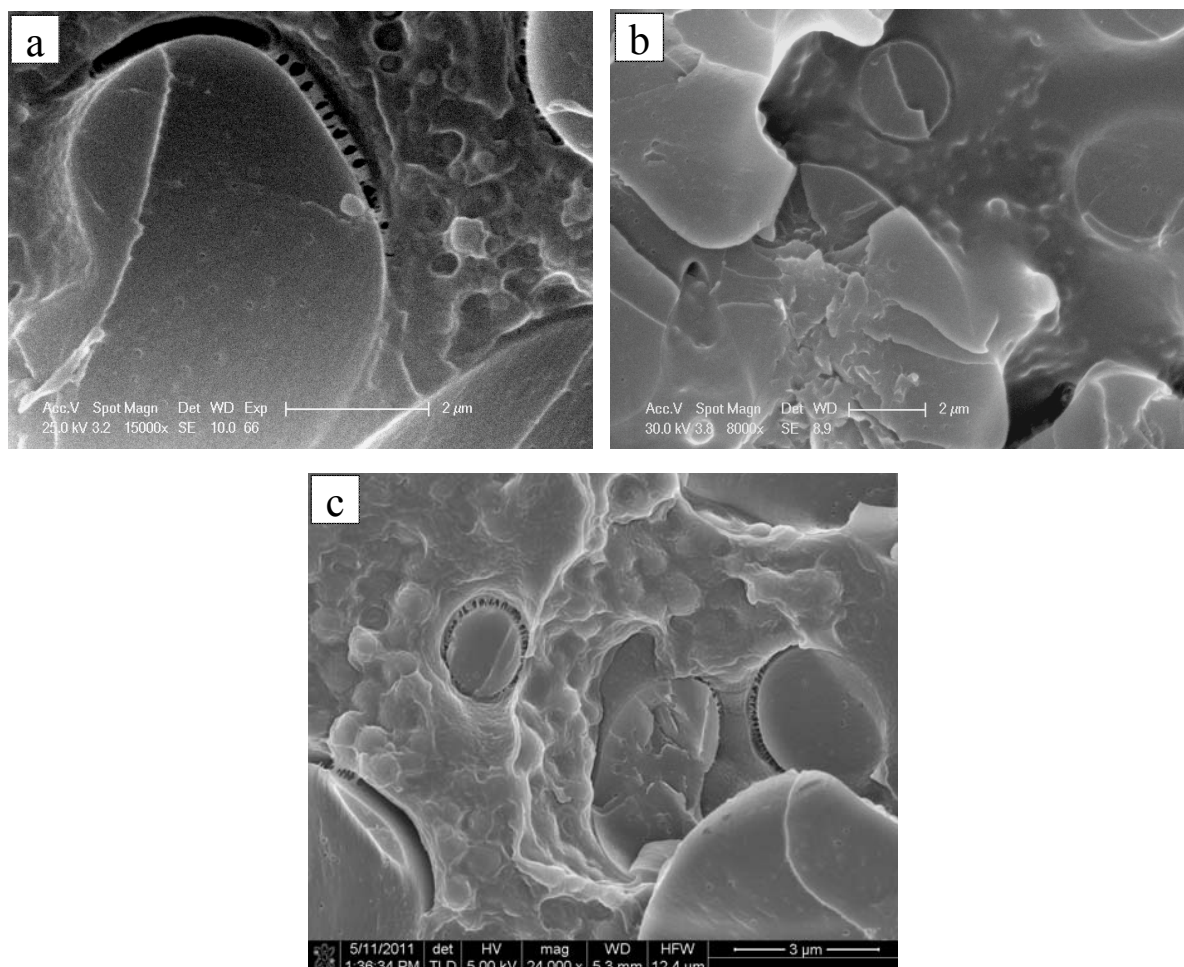


Figura 8.17 Micrografías SEM correspondientes al sistema epoxi/PVAc (15% en peso) (a) y epoxi/PVAc (15% en peso) reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (b) y C93A (c).

Sin embargo, a pesar de que la evolución de la morfología del sistema epoxi/PVAc, con diferentes contenidos del termoplástico, no se ve significativamente alterada por la incorporación de las cloisitas, un análisis morfológico más detallado permite encontrar diferencias provocadas por la presencia de arcilla.

Cuando la cantidad de PVAc corresponde al 5% en peso y la morfología es nodular en su totalidad, la presencia de refuerzos de silicatos conduce a mayores tamaños de la partícula dispersa rica en termoplástico en relación con el encontrado en el sistema binario epoxi/PVAc (figura 8.15). El diámetro de estas partículas oscila entre 0.3–0.4 μm para el sistema reforzado con arcilla, independientemente de la naturaleza del silicato utilizado como refuerzo, mientras que su valor es $\sim 0.1\mu\text{m}$ para muestras sin arcilla fabricadas sin disolvente. Un comportamiento similar puede observarse en el trabajo desarrollado por Ratna y colaboradores [Ratna 2003] en una red epoxi a la que se ha adicionado conjuntamente un elastómero y una arcilla orgánicamente modificada. Las micrografías que reportan estos autores ofrecen un aspecto semejante al de las figuras 8.15 b y c, aunque hay que reseñar que el tamaño de las partículas de elastómero, en este caso, es todavía mayor.

Este hecho, que en un principio puede sorprender, podría explicarse si se tiene en cuenta que parte de los oligómeros epoxi se localizan en el interior de las galerías del silicato, por lo que la concentración real de PVAc disperso en la resina epoxi de la formulación inicial será mayor que la calculada teóricamente, dado que el termoplástico se dispersa fundamentalmente en la resina que no se ha intercalado en las galerías del silicato. En morfologías nodulares, el tamaño de las partículas dispersas en la matriz está condicionado por la concentración de la fase que se va a segregar, y por tanto al ser la concentración real del termoplástico mayor, será también previsiblemente mayor el tamaño de las partículas segregadas de PVAc.

En las regiones nodulares correspondientes al sistema ternario epoxi/PVAc/cloisita (figuras 8.15-8.17), al igual que ocurre en el sistema binario epoxi/PVAc, las superficies de fractura presentan zonas de emblanquecimiento por tensión en los lugares donde se sitúan las partículas de PVAc. Este aspecto de la superficie de fractura, como ya se indicó cuando se estudió la morfología del sistema binario epoxi/PVAc, se ha reportado en termoestables epoxi modificados con elastómeros y se ha atribuido a la cavitación de las partículas de elastómero. Esta circunstancia indicaría que la incorporación de las cloisitas al medio, independientemente de su naturaleza, no perturbaría la posible cavitación o el desprendimiento de las partículas del termoplástico.

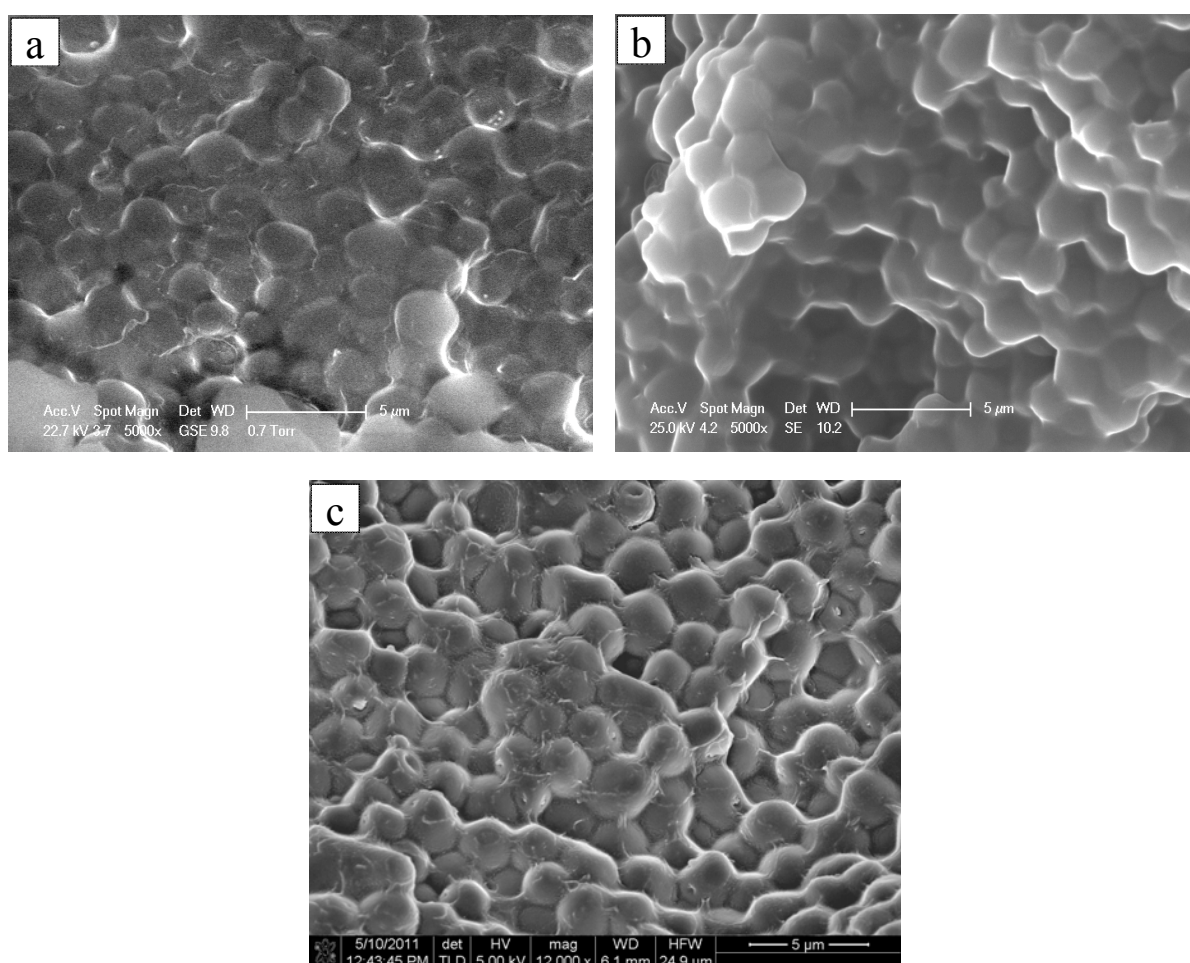


Figura 8.18 Micrografías SEM correspondientes al sistema epoxi/PVAc (20% en peso) (a) y epoxi/PVAc (20% en peso) reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (b) y C93A (c).

Para muestras con un contenido de termoplástico del 10 y 15% en peso, los sistemas epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C93A muestran superficies de fractura donde se pueden ver regiones de morfología nodular y regiones de morfología invertida unidas por una interfase en la que se pueden distinguir pequeñas fibrillas que enlazan ambas regiones (figuras 8.16-8.17). No obstante, en el sistema epoxi/PVAc/C30B, aunque puede apreciarse una morfología combinada, no se advierte una distinción tan clara entre ambas regiones ni tampoco se observan las pequeñas fibras en la interfase, lo que podría indicar que en este sistema, la separación de fases es menos limpia. Este comportamiento podría indicar, también, que la adición de cloisita C30B al sistema puede afectar a la adherencia entre las regiones que aparecen en la morfología combinada, a diferencia de la cloisita C93A que parece no alterar la interfase dado que las superficies de fractura correspondientes a la morfología combinada, muestran un aspecto similar a las del sistema binario epoxi/PVAc.

Con el fin de comprobar como influye en la interfase del sistema epoxi/PVAc/cloisita, la naturaleza de la cloisita, se han sumergido en acetona muestras correspondientes a los sistemas epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A con morfología combinada (10 y 15 % en peso de PVAc). Ninguna de las muestras que contienen un 10% en peso de PVAc sufren alteraciones cuando se introducen en acetona, sin embargo, se ha constatado que las muestras modificadas con un 15% en peso de PVAc y reforzadas con cloisita C30B, aunque no llegan a desintegrarse, producen una importante turbidez en el medio. Esta turbidez no se detecta en muestras epoxi/PVAc/C93A ni en muestras epoxi/PVAc de igual composición. Además, cuando se realiza este mismo ensayo con muestras epoxi/PVAc/C30B de morfología invertida (20% en peso de PVAc), se observa que en poco tiempo la muestra se rompe en trozos de tamaño variable, a diferencia de las muestras epoxi/PVAc/C93A y epoxi/PVAc de morfología invertida que mantienen su integridad estructural. En las figuras 8.19-8.21 se puede ver el aspecto de las diferentes muestras sumergidas en acetona.

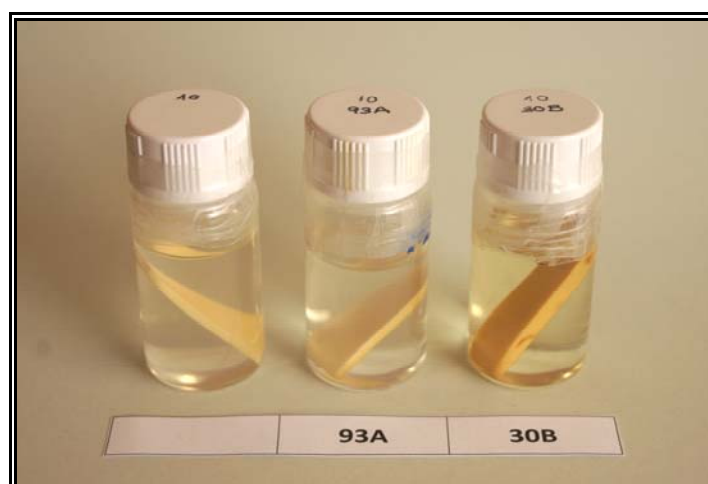


Figura 8.19 Probetas de los sistemas epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C93A y epoxi/PVAc/C30B con un contenido del 10% en peso de PVAc, sumergidas en acetona durante 12 meses.

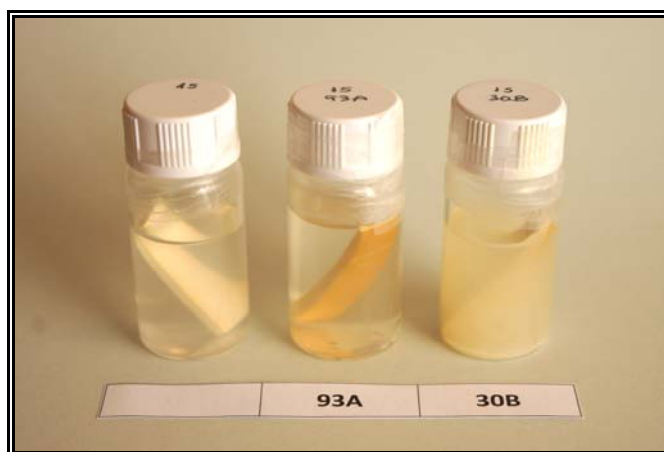


Figura 8.20 Probetas de los sistemas epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C93A y epoxi/PVAc/C30B con un contenido del 15% en peso de PVAc, sumergidas en acetona durante 12 meses.

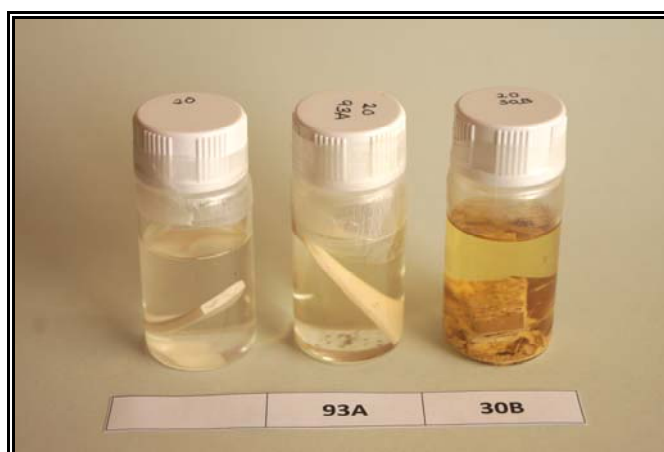


Figura 8.21 Probetas de los sistemas epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C93A y epoxi/PVAc/C30B con un contenido del 20% en peso de PVAc, sumergidas en acetona durante 12 meses.

Cuando la cantidad de PVAc en el sistema es del 20% en peso y la morfología es completamente invertida (figura 8.18), las superficies de fractura de los tres sistemas: epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A son similares. En ellas se pueden visualizar partículas de forma esférica, ricas en epoxi, muy próximas entre sí, cuyos tamaños son similares en los tres sistemas. Es importante señalar que no se aprecian indicios de la existencia de partículas de arcilla en la fina capa enriquecida de PVAc que recubre a las esferas ricas en epoxi, por lo que la arcilla se debe localizar preferentemente en la fase rica en epoxi. Esta situación se confirma en la figura 8.22, que muestra otra superficie de fractura correspondiente a la morfología invertida del sistema epoxi/PVAc/C93A (20% en peso de PVAc), donde se puede apreciar la rotura de una región correspondiente a la fase rica en epoxi, que muestra en su interior aglomerados de arcilla. Esta misma circunstancia se ha encontrado en termoestables

epoxi modificados con termoplásticos y reforzados con silicatos laminares [Peng 2005, Hernández 2007].

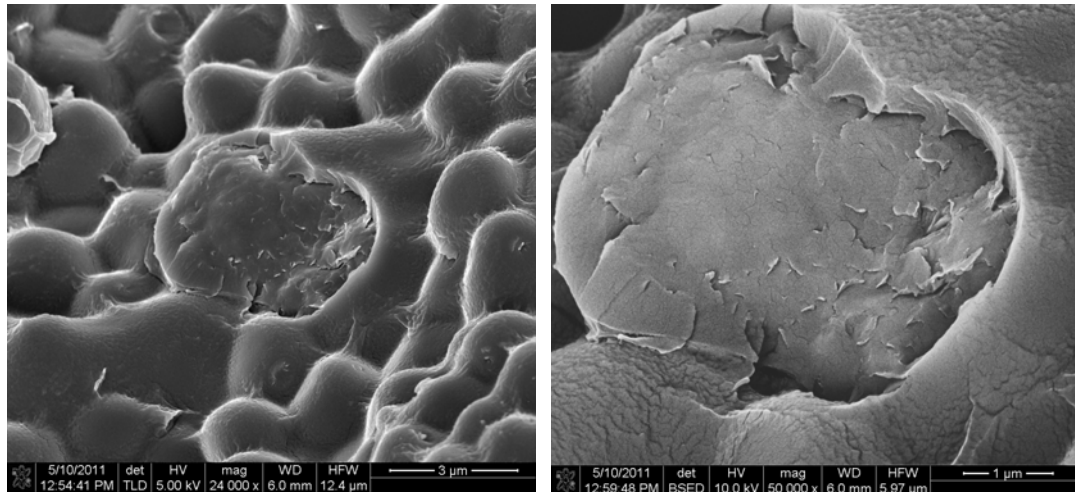


Figura 8.22 Micrografías SEM correspondientes al sistema epoxi/PVAc (20% en peso) reforzado con un 4% en peso de cloisita C93A.

En cuanto al tipo de fractura que presentan los materiales reforzados conjuntamente con PVAc y arcilla puede advertirse, a la luz de las micrografías que se muestran en la figura 8.23, que la presencia de arcilla en el medio produce regiones fracturadas bien diferenciadas y de menor tamaño que las correspondientes al termoestable epoxi modificado únicamente con PVAc. Las superficies de fractura correspondientes a los sistemas ternarios, no evidencian signos que reflejen una significativa rotura dúctil del material. Si se comparan las imágenes del sistema binario epoxi/PVAc con las de los sistemas ternarios, se puede ver que las superficies de fractura de los materiales reforzados solo con el termoplástico y con composiciones inferiores al 20% de PVAc muestran en su superficie pequeñas crestas, que están prácticamente ausentes en los sistemas ternarios. Estas pequeñas crestas podrían ser compatibles con deformaciones de la matriz y por tanto indicarían una fractura más dúctil del material en ausencia de cloisitas.

Las imágenes de la figura 8.23 permiten observar, también, como la incorporación de arcilla en el sistema produce cavidades en la superficie de fractura, que pueden deberse a las mismas causas que se ya se citaron cuando se discutió la morfología del sistema binario epoxi/cloisita, es decir a la presencia de burbujas de aire atrapadas durante el proceso de fabricación del material o a agrupaciones de arcilla que podrían haberse desprendido durante el proceso de fractura.

Por último, debe señalarse que en los sistemas ternarios epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A que presentan morfologías invertidas, correspondientes a una cantidad de PVAc del 20% en peso, al igual que se reveló en el sistema binario epoxi/PVAc con el mismo contenido en termoplástico, la rotura del material ocurre preferentemente a través de la matriz de termoplástico, dado que se pueden ver en la superficie de fractura las esferas de la fase epoxi dispersas prácticamente intactas (figura 8.18).

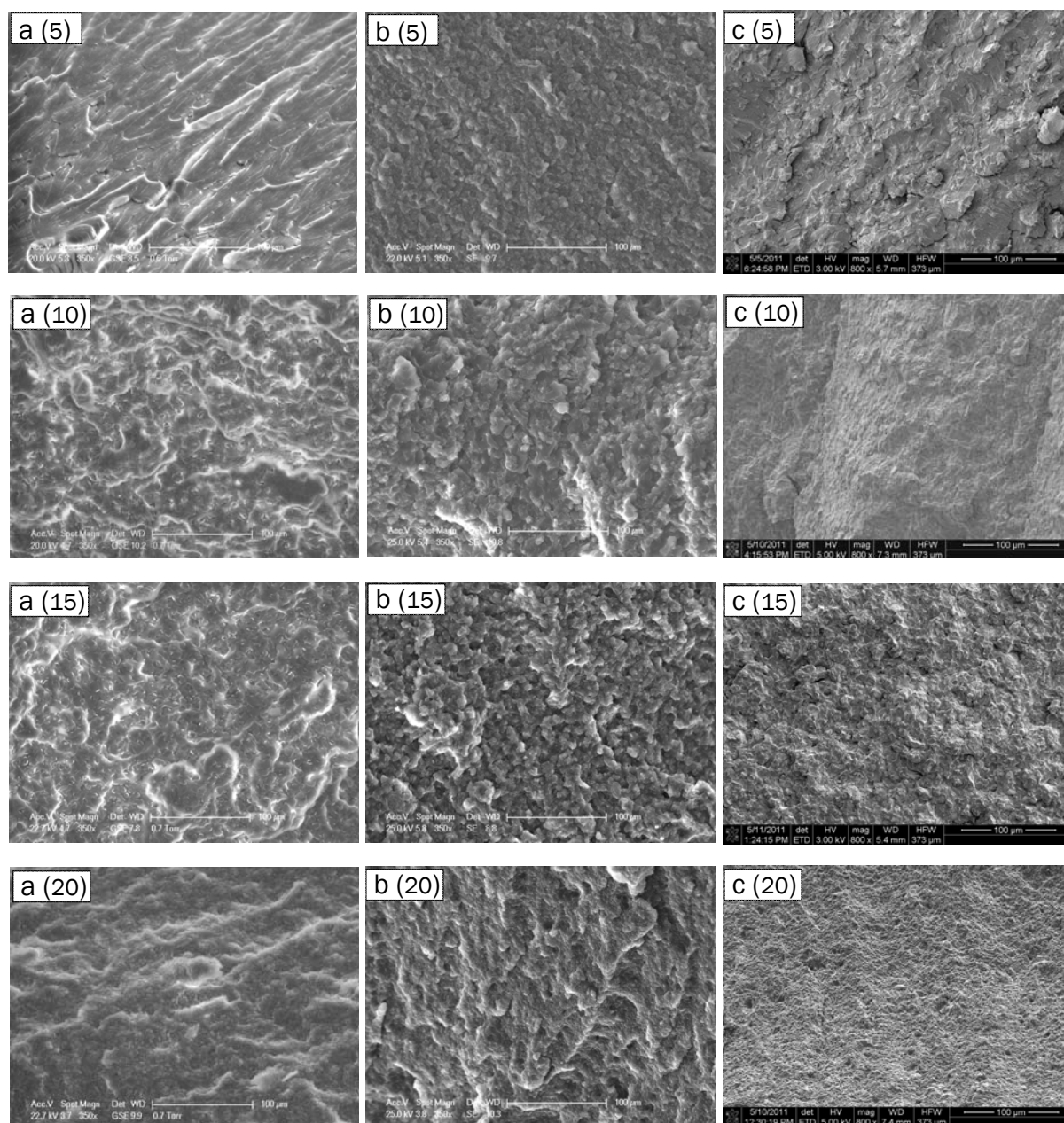


Figura 8.23 Micrograffías SEM del sistema epoxi/PVAc (a), epoxi/PVAc/C30B (b) y epoxi/PVAc/C93A (c) con diferentes cantidades de PVAc: 5, 10, 15 y 20%, indicadas entre paréntesis.

8.2.4 Análisis térmico dinámico-mecánico de los termoestables epoxi/silicato laminar y epoxi/PVAc/silicato laminar

Una vez caracterizados morfológicamente los termoestables reforzados con las cloisitas C30B y C93A, el paso siguiente abarcaría el estudio de las propiedades

dinámico-mecánicas del nanocompuesto, en un intento de conocer si la incorporación de arcilla produce modificaciones en dichas propiedades.

El análisis térmico dinámico-mecánico es una poderosa herramienta que permite analizar la correlación entre la estructura y las propiedades de los materiales poliméricos y puede proporcionar información sobre las modificaciones inducidas por la presencia de arcilla en el medio. Por ejemplo, cambios en las relajaciones vítreas de los polímeros cuando se refuerzan con cloisita pueden reflejar variaciones en los movimientos de la matriz polimérica inducidos por interacciones en la interfase polímero-silicato.

Se ha investigado el comportamiento térmico dinámico-mecánico de los termoestables epoxi reforzados con cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente y modificados con diferentes cantidades de PVAc. Las condiciones de fabricación de las probetas y el protocolo de medida en DMTA son los mismos que se han empleado en el estudio del sistema binario epoxi/PVAc, salvo que en el sistema ternario solo se han realizado barridos en el rango de altas temperaturas (30-220°C). De esta manera, puede compararse con garantía el comportamiento del sistema binario y ternario, lo que permitirá conocer la influencia de la arcilla en las propiedades dinámico-mecánicas del material.

Previamente a las medidas por DMTA, al igual que se hizo en el sistema binario epoxi/PVAc, se han realizado barridos por DSC a 10°C·min⁻¹ a los sistemas ternarios curados en estufa. El objetivo que se persigue es asegurar que el procedimiento empleado en la obtención de probetas conduce a materiales completamente curados. Los termogramas obtenidos para los sistemas epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A se muestran en la figura 8.24.

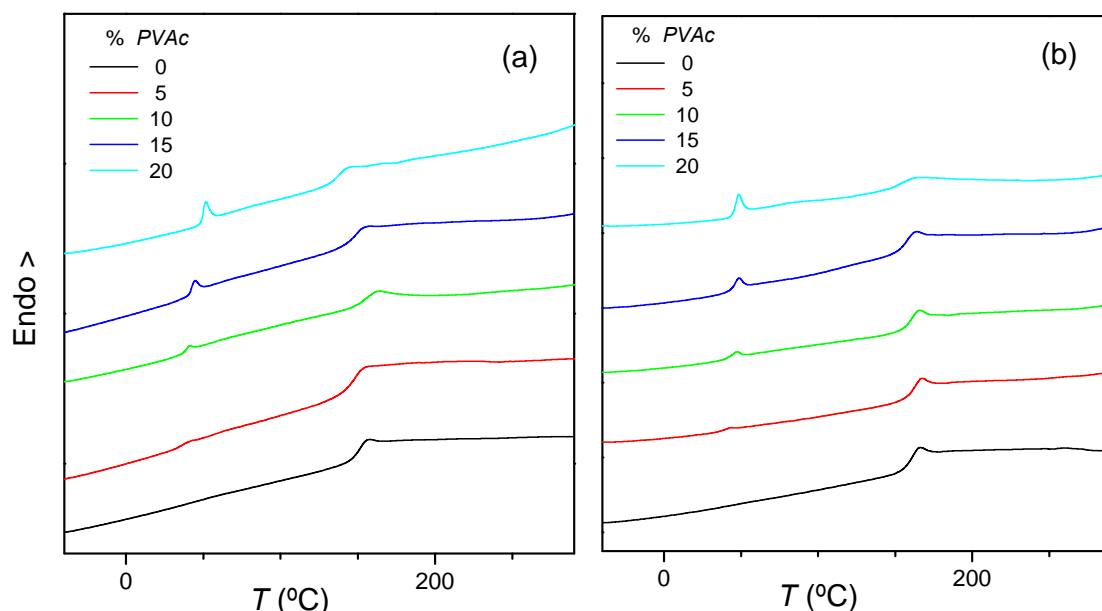


Figura 8.24 Termogramas DSC de muestras epoxi/PVAc reforzadas con un 4% en peso de cloisita C30B (a) y de cloisista C93A (b). Las curvas están verticalmente desplazadas.

Las curvas en ambos casos muestran la presencia de una T_g a alta temperatura que se asocia a la red epoxi y otra T_g a menor temperatura que se atribuye a la fase rica en

PVAc, lo que está en consonancia con los resultados del análisis morfológico realizado por SEM y que ponía de manifiesto la separación de fases del termoplástico durante la reacción de curado.

Al igual que ocurre en el sistema binario epoxi/PVAc se puede apreciar que las T_g s presentan relajación entálpica, especialmente aquellas correspondientes al termoplástico. No se observan indicios de picos exotérmicos residuales en ninguna muestra, confirmando que en la elaboración de las probetas se alcanza el curado total del sistema.

8.2.4.1 Estudio de la relajación α

La figura 8.25 muestra las curvas $\tan \delta$ - temperatura para el termoestable epoxi puro y reforzado con cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente.

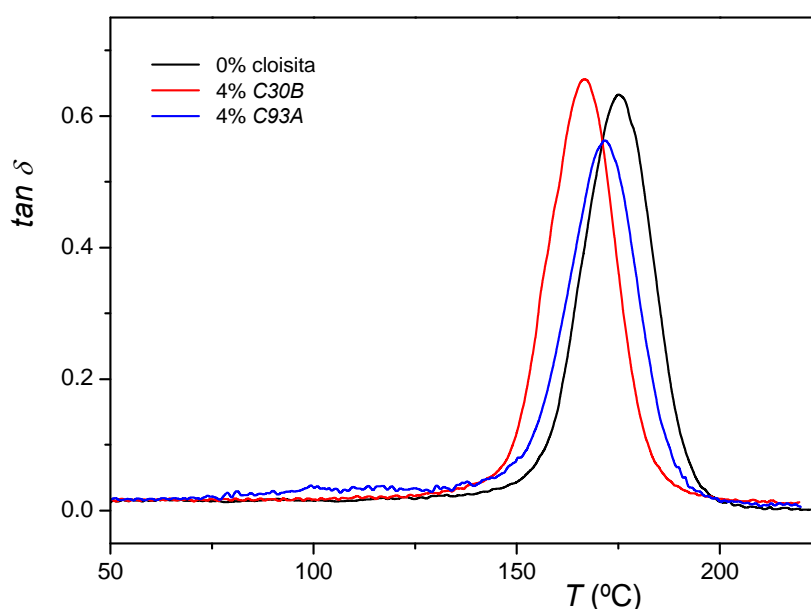


Figura 8.25 Curvas $\tan \delta$ - temperatura a 1 Hz para el termoestable epoxi puro y reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente.

En los tres casos aparece un pico limpio correspondiente a la transición α de la red epoxi. El valor de la temperatura del pico de $\tan \delta$ a 1 Hz, considerado como el valor de T_g , disminuye al añadir arcilla al sistema, siendo este descenso más acusado en el termoestable reforzado con cloisita C30B.

El efecto de la adición de arcillas sobre la T_g de termoestables epoxi ha sido ampliamente estudiado. En termoestables epoxi de elevada T_g , algunos investigadores reportan valores de T_g mayores que el correspondiente al termoestable puro [Feng 2002, Pham 2003], mientras que otros autores no aprecian variaciones en su valor o refieren descensos en T_g [Becker 2002, Wang 2007, Prolongo 2010(b), García del Cid 2012]. En general un aumento del valor de T_g se atribuye a una buena interacción entre el polímero y las láminas de silicato, de tal forma que el movimiento de los segmentos del polímero se ve restringido en las interfases polímero-silicato [Yasmin 2004, Wang 2006]. En este

sentido la exfoliación de las láminas del silicato aportaría mucha superficie accesible y por tanto un elevado número de contactos polímero-silicato, que podría traducirse en valores más elevados de T_g .

En el caso del sistema epoxi/C30B y epoxi/C93A, puesto que hay un descenso en el valor de T_g , se podría pensar que los efectos derivados de buenas interacciones en la interfase no estarían presentes en el sistema. Sin embargo, puede haber más causas que justifiquen el descenso de la T_g del material sin necesidad de eliminar la posibilidad de una buena interfase.

En este sentido se debe considerar que, dado que la estructura de los nanocompuestos es preferentemente intercalada, es posible que el agente entrecruzante no consiga difundirse eficazmente hacia el interior de las galerías, lo que produciría un desequilibrio estequiométrico que daría lugar a redes más imperfectas [Nigam 2004, Becker 2005, Garea 2007, García del Cid 2012]. Adicionalmente, debe contemplarse el posible efecto plastificante que ejercen las largas cadenas alquílicas de los iones amonio modificadores de las cloisitas [Park 2003(b), Becker 2005, Prolongo 2010(b)]. Posiblemente la reducción de la T_g tenga su origen en una combinación de estos factores.

La adición de cloisita C30B produce un descenso en la T_g del termoestable epoxi más significativo que el que se produce al adicionar cloisita C93A. Como se ha corroborado mediante el análisis de rayos X, el prepolímero epoxi se intercala en mayor cantidad en la cloisita C30B que en la cloisita C93A, por lo que si el agente entrecruzante no consigue intercalarse eficazmente en el interior de las galerías, el desequilibrio estequiométrico epoxi/amina producido será más importante en presencia de la cloisita C30B, lo que previsiblemente conducirá a la formación de redes más imperfectas que en el caso de la utilización de cloisita C93A como refuerzo. El posible efecto plastificante provocado por la interacción de las cadenas alquílicas de los iones modificadores del silicato con la red epoxi, sería previsiblemente similar en ambos sistemas. En el sistema reforzado con cloisita C30B, al quedar retenida más cantidad del prepolímero epoxi en las galerías, en comparación con la cloisita C93A, se produciría un mayor número de interacciones epoxi-alquilamónio, sin embargo la cloisita C93A presenta dos largas cadenas alquílicas en su ión modificador, a diferencia de solo una que posee el ión de la cloisita C30B.

La incorporación de la cloisitas, C30B ó C93A, al sistema binario epoxi/PVAc, produce pequeñas variaciones en la evolución de $\tan \delta$ con la temperatura del material, como pone de manifiesto la figura 8.26, donde se muestran las curvas $\tan \delta$ - temperatura para los sistemas ternarios epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A conjuntamente con el sistema binario epoxi/PVAc.

En los termogramas se pueden observar dos picos: el más intenso y que aparece a mayor temperatura se atribuye a la transición vítrea de la red epoxi mientras que el que se encuentra a temperatura inferior corresponde a la transición vítrea de la fase enriquecida en PVAc. Este comportamiento está en consonancia con los resultados obtenidos por DSC y por SEM, que ponen de manifiesto la existencia de una fase rica en epoxi y otra enriquecida en termoplástico.

Con el fin de visualizar mejor el perfil de las curvas $\tan \delta$ - temperatura, se muestran por separado los picos de $\tan \delta$ de la red epoxi (figura 8.27) y de la fase rica en

termoplástico (figura 8.28) para los sistemas epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A. Los valores de la temperatura de estos picos se recogen en la tabla 8.4.

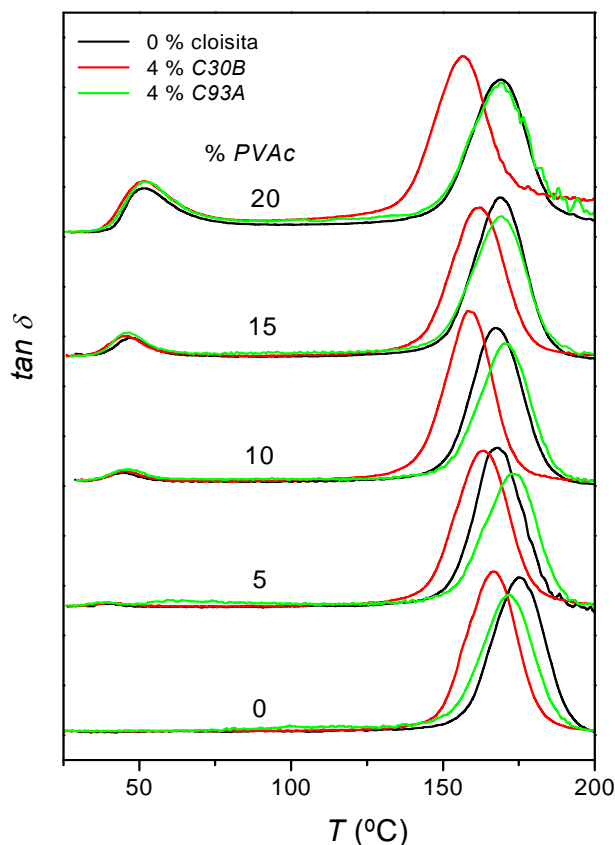


Figura 8.26 Curvas $\tan \delta$ - temperatura a 1 Hz correspondientes a los termoestables epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A. Las curvas están verticalmente separadas.

Los datos de la tabla 8.4 sugieren pequeñas modificaciones en las temperaturas del pico de $\tan \delta$ asociado a las relajaciones vítreas de la red epoxi y de la fase rica en termoplástico al incorporar arcilla al sistema que dependen, además, de la naturaleza de la arcilla utilizada como refuerzo.

Los valores de la temperatura del pico de $\tan \delta$ asociado a la red epoxi del sistema ternario epoxi/PVAc/C30B son siempre inferiores a los correspondientes al sistema binario epoxi/PVAc que presentan el mismo contenido en PVAc y varían esencialmente de la misma manera con la cantidad de PVAc, es decir disminuyen sistemáticamente al aumentar la cantidad del termoplástico.

Este hábito, sin embargo, no se reproduce en el caso del sistema epoxi/PVAc/C93A. Si bien es cierto que la T_g del termoestable epoxi reforzado únicamente con cloisita C93A sufre una ligera caída con respecto a la de la red epoxi pura, el valor de la T_g de la fase rica en epoxi del sistema epoxi/PVAc/C93A aumenta o se mantiene cuando se compara con el valor correspondiente al sistema binario epoxi/PVAc con el mismo contenido de PVAc, aunque se debe señalar que el valor de la T_g de la epoxi del sistema ternario epoxi/PVAc/C93A, independientemente del contenido de termoplástico, es siempre ligeramente inferior al de la T_g del termoestable epoxi puro.

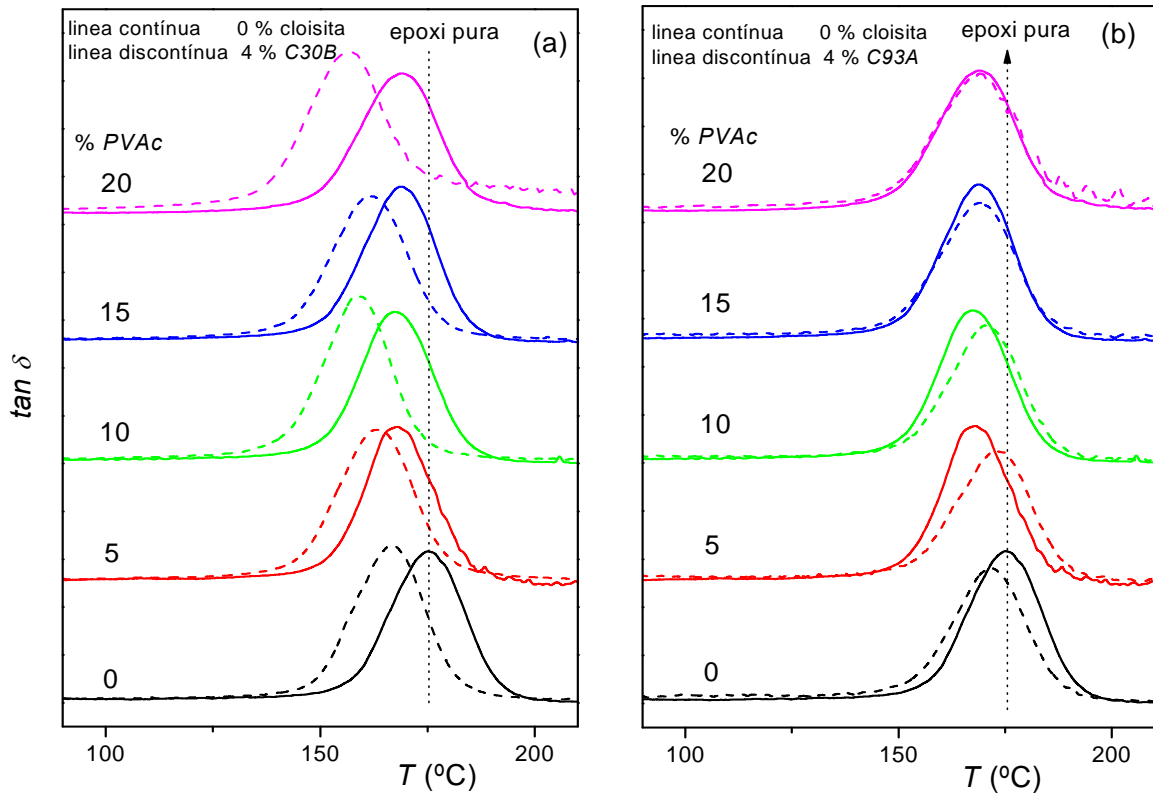


Figura 8.27 Curvas $\tan \delta - T$ a 1 Hz que muestran el pico correspondiente a la red epoxi para los termoestables epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C30B (a) y epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C93A (b).

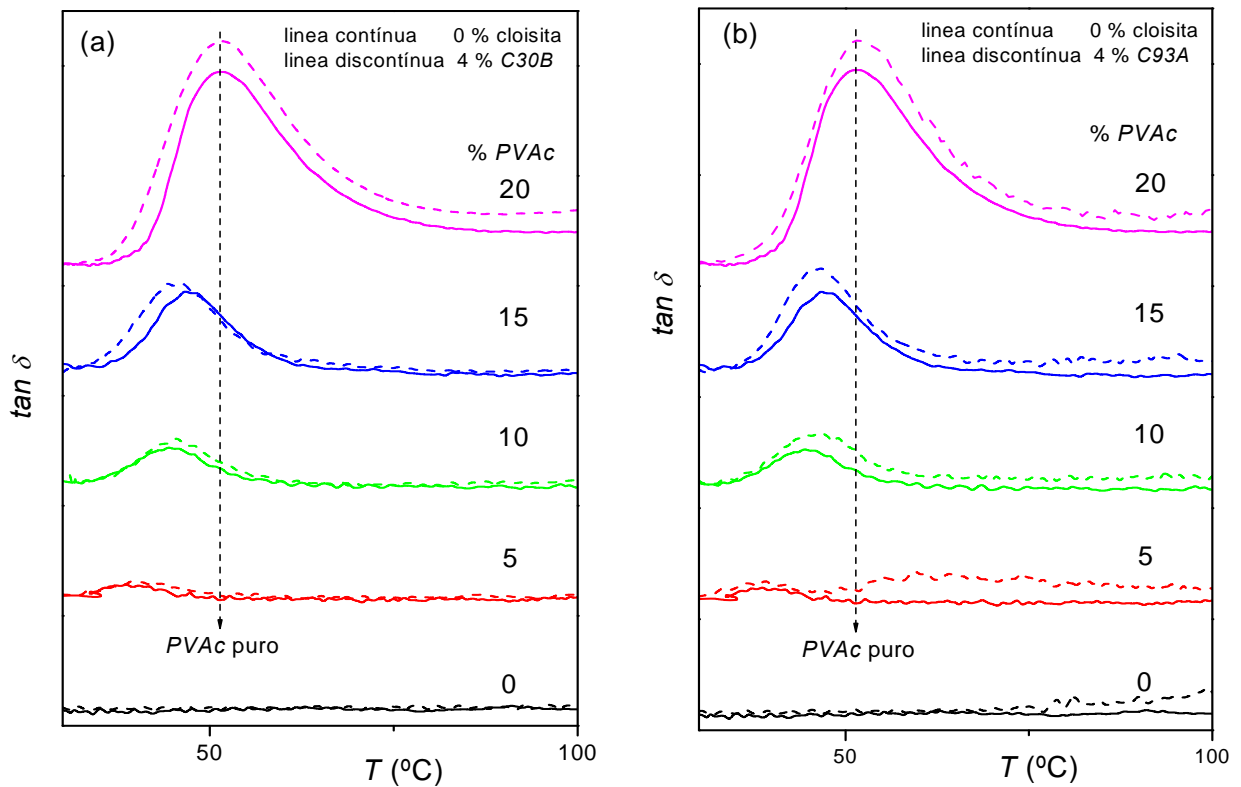


Figura 8.28 Curvas $\tan \delta - T$ a 1 Hz que muestran el pico correspondiente a la fase rica en PVAc para los termoestables epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C30B (a) y epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C93A (b).

La diferencia en los valores de la T_g en los dos sistemas ternarios estudiados, vuelve a poner de manifiesto la importancia de la naturaleza de los iones modificadores de los silicatos laminares utilizados como refuerzo. Como ya se ha comentado, el número de cadenas del prepolímero epoxi intercaladas en las galerías del silicato es mayor en la cloisita C30B que en la cloisita C93A. Es de esperar, por tanto, un desequilibrio estequiómico más pronunciado en el sistema reforzado con cloisita C30B que en el sistema reforzado con cloisita C93A, provocado por la dificultad de migración de la diamina hacia el interior de las galerías.

Sin embargo, si solo se considera el argumento anterior, la T_g correspondiente a la fase rica en epoxi del material epoxi/PVAc/C93A debería ser ligeramente inferior a la del sistema binario epoxi/PVAc para composiciones iguales de termoplástico. De modo que deben existir otras razones que expliquen este comportamiento de la T_g de la fase rica en epoxi. Probablemente existan interacciones entre la red epoxi y las partículas de los silicatos, cloisita C30B y cloisita C93A que actúan como refuerzo, que dificulten el movimiento de los tramos de las cadenas de la red en el entorno de las láminas del silicato y que contribuyan a elevar la T_g de la fase rica en epoxi. Esta circunstancia combinada con el desequilibrio estequiométrico citado anteriormente podrían ser las causas de las diferencias encontradas en los valores de T_g de la fase rica en epoxi en los sistemas reforzados con las cloisitas.

TABLA 8.4

Valores de la temperatura del máximo del pico de $\tan\delta$ de los termoestables epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A con diferentes contenidos de PVAc. La cantidad de cloisita corresponde a un 4% en peso sobre el total del sistema. Se muestra también el valor correspondiente al PVAc puro.

% PVAc	T_{pico} epoxi (°C)			T_{pico} PVAc (°C)		
	Sin cloisita	C30B	C93A	Sin cloisita	C30B	C93A
0	175	167	172			
5	168	164	173	39	40	39
10	167	165	170	44	43	47
15	169	162	170	47	44	47
20	169	157	169	52	51	52
100				52		

En cuanto a la T_g asociada a la transición vítrea correspondiente a la fase rica en PVAc de los sistemas ternarios, la presencia de cualquiera de las cloisitas estudiadas apenas produce cambios en su valor, es decir, al igual que en el sistema binario epoxi/PVAc, la T_g de la fase enriquecida en termoplástico crece con el contenido de PVAc hasta alcanzar prácticamente el valor correspondiente al termoplástico puro. Esta circunstancia podría

indicar que la fase rica en termoplástico apenas se ve afectada por la presencia de las arcillas en el medio, independientemente de su naturaleza.

8.2.4.2 Energía de activación de la relajación α

Profundizando en el estudio de la transición vítrea de los polímeros en presencia de las cloisitas, se han obtenido los valores de la energía de activación aparente asociados a la relajación α de la fase rica en epoxi y de la fase enriquecida en termoplástico, a partir de las curvas multifrecuencia de $\tan \delta$ - temperatura.

En la figura 8.29 se muestra la dependencia con la frecuencia de las curvas $\tan \delta$ - temperatura para el termoestable epoxi reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B y un 4% en peso de cloisita C93A respectivamente.

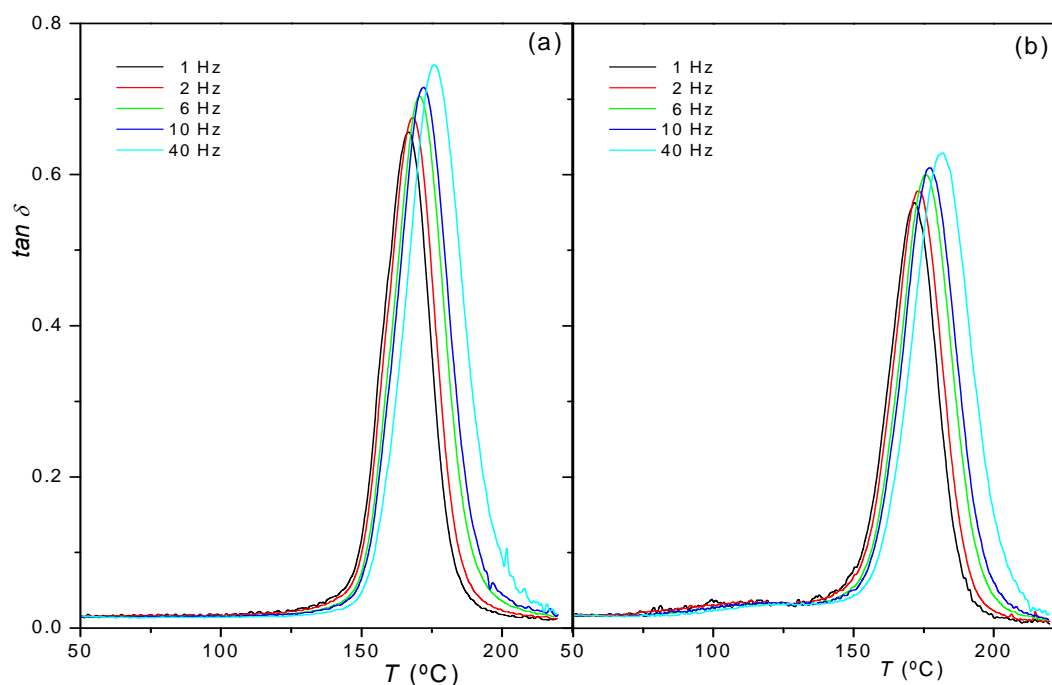


Figura 8.29 Curvas multifrecuencia $\tan \delta$ - T del sistema epoxi/C30B (a) y epoxi/C93A (b).

La energía de activación de la relajación en la transición vítrea puede obtenerse a partir de la ecuación de *Williams, Landel y Ferry*. Sin embargo y como ya se indicó en el caso del sistema binario epoxi/PVAc, se puede conseguir una buena estimación utilizando la ecuación de *Arrhenius* (ecuación 2.3) en el rango de frecuencias estudiado, representando el logaritmo de la frecuencia frente a la inversa de T_{pico} correspondiente a $\tan \delta$.

Las gráficas $\log f$ frente a $(1/T_{pico})$ correspondiente a la relajación vítrea de los sistemas epoxi/C30B y epoxi/C93A se muestran conjuntamente en la figura 8.30. En el rango de frecuencias estudiado todas las representaciones se ajustan razonablemente bien a un comportamiento lineal, lo cual indica que no se comente un error apreciable en la utilización de la ecuación de *Arrhenius*.

A partir de la pendiente de las rectas de la figura 8.30 se ha calculado un valor para la energía de activación aparente de la relajación α del termoestable epoxi/C30B y epoxi/C93A de 655 ± 35 kJ/mol y 590 ± 35 kJ/mol respectivamente. La energía de activación aparente de la relajación α de la red epoxi pura es de 615 ± 15 kJ/mol (tabla 6.4). La comparación de los valores de la energía de activación aparente de la relajación α de los tres sistemas podría indicar una tendencia contraria de los termoestables reforzados con cloisita C30B y cloisita C93A en comparación con la red epoxi pura, pero, si se tiene en cuenta el margen de error de estos valores, se puede ver que la presencia de refuerzos de cloisita, independientemente de su naturaleza, apenas produce variación en la energía de activación aparente de la relajación α de la red epoxi.

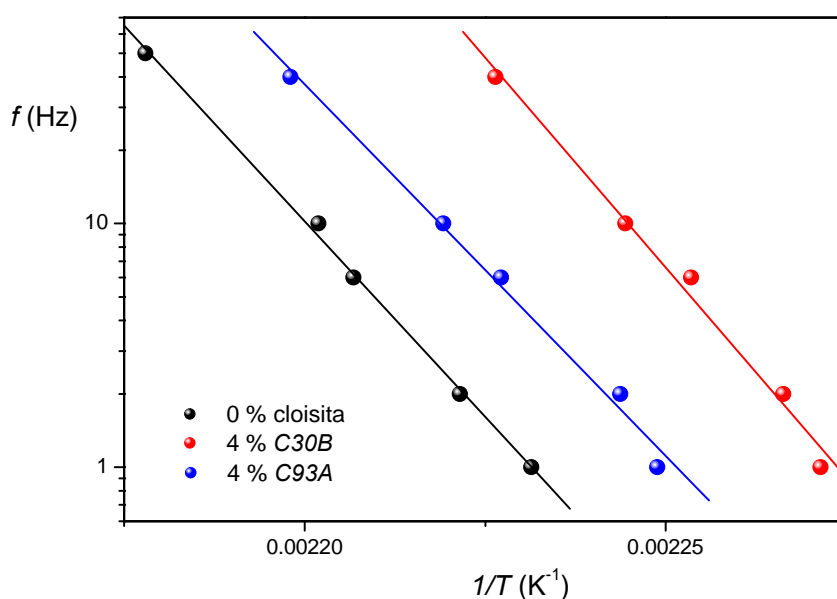


Figura 8.30 Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius correspondientes a la relajación α de la red epoxi pura y reforzada con un 4 % en peso de cloisita C30B y C93A respectivamente.

La adición de refuerzos de silicato laminar al sistema binario epoxi/PVAc incorpora nuevas interfases que pueden provocar variaciones en los movimientos de las cadenas poliméricas, que previsiblemente pueden alterar los valores de la energía de activación aparente de la transición vítrea tanto de la red epoxi como del termoplástico.

Las curvas $\tan \delta$ -temperatura obtenidas a diferentes frecuencias para los termoestables epoxi/C30B/PVAc y epoxi/C93A/PVAc muestran un comportamiento similar para todas las composiciones de termoplástico estudiadas. A modo de ejemplo, en la figura 8.31 se muestran dichas curvas para los sistemas modificados con un 15% en peso de PVAc.

Los ajustes obtenidos al aplicar la ecuación de Arrhenius, para las relajaciones α de la red epoxi y de la fase rica en PVAc correspondientes a los sistemas ternarios epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A, se pueden ver en las figuras 8.32 y 8.33. Se debe señalar que en los sistemas ternarios los datos experimentales se ajustan peor a la ecuación de Arrhenius que los correspondientes a los del sistema binario epoxi/PVAc.

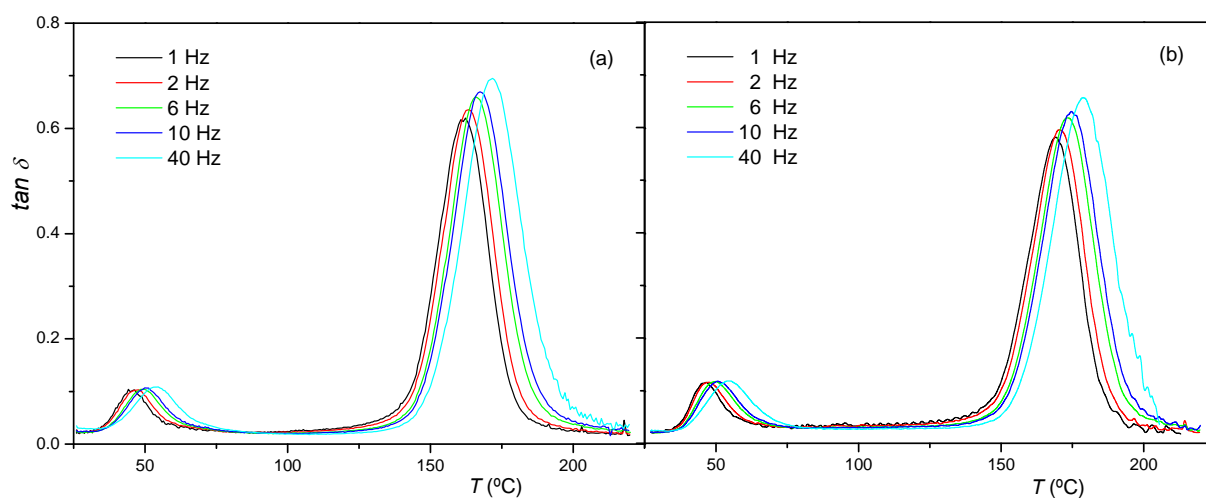


Figura 8.31 Curvas multifrecuencia $\tan \delta$ - temperatura del sistema epoxi/PVAc/C30B/ (a) y epoxi/PVAc/C93A (b), con un contenido de PVAc del 15% en peso.

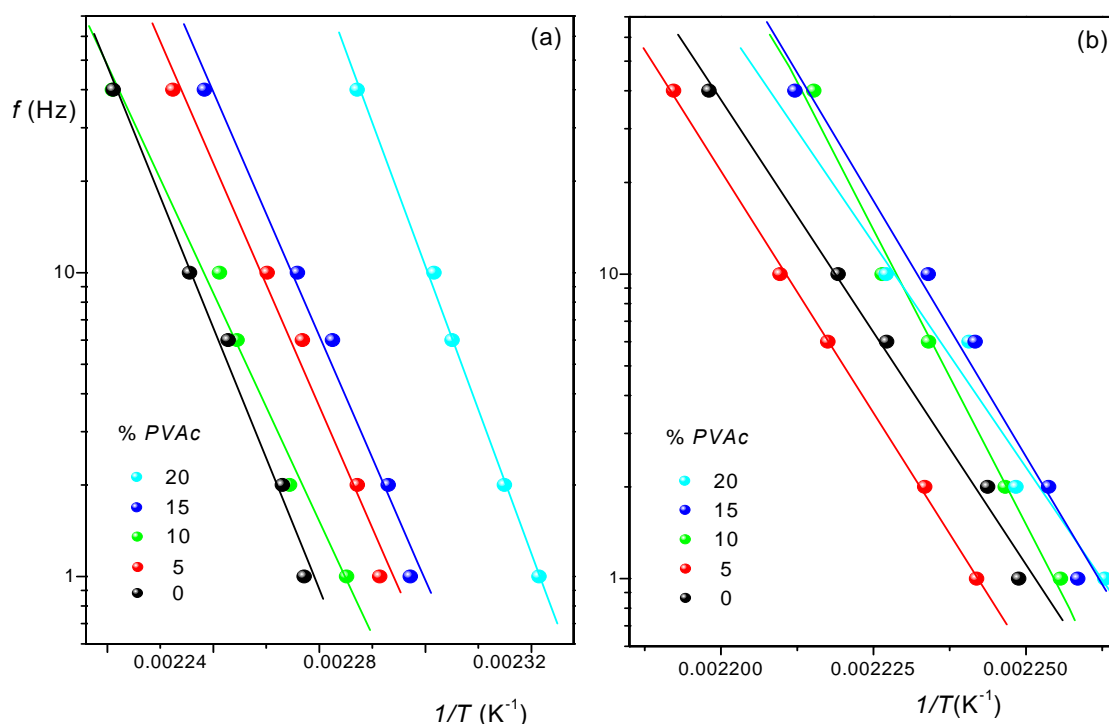


Figura 8.32 Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius correspondientes a la relajación α de la red epoxi del sistema epoxi/PVAc/C30B (a) y epoxi/PVAc/C93A (b).

Los valores de la energía de activación aparente asociados a las relajaciones α de la fase rica en epoxi y la fase enriquecida en termoplástico, obtenidos de las pendientes de las rectas del ajuste mostradas en las figuras 8.32 y 8.33, se recogen en la tabla 8.5 conjuntamente con los correspondientes del sistema binario.

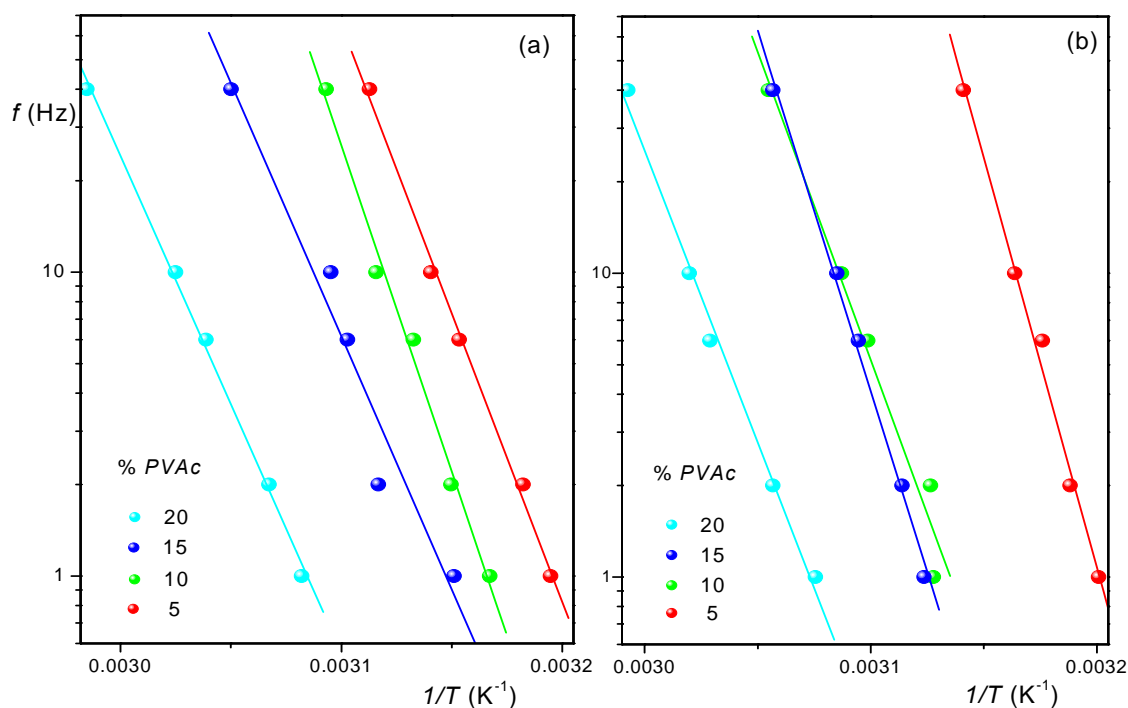


Figura 8.33 Datos experimentales y ajustes tipo Arrhenius correspondientes a la relajación α de la fase rica en PVAc del sistema epoxi/PVAc/C30B. (a) y epoxi/PVAc/C93A (b).

TABLA 8.5

Valores de la energía de activación aparente asociada a la relajación α de la red epoxi y del PVAc de los termoestables epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A. El error se corresponde con la desviación estándar obtenida del ajuste.

% PVAc	$E_a(\alpha)$ epoxi (kJ·mol ⁻¹)			$E_a(\alpha)$ PVAc (kJ·mol ⁻¹)		
	Sin cloisita	C30B	C93A	Sin cloisita	C30B	C93A
0	615 ± 15	655 ± 35	590 ± 35			
5	620 ± 25	610 ± 50	610 ± 15	370 ± 15	365 ± 15	480 ± 30
10	575 ± 15	575 ± 45	700 ± 50	345 ± 20	405 ± 25	390 ± 40
15	640 ± 15	615 ± 45	645 ± 55	345 ± 20	320 ± 40	435 ± 20
20	640 ± 30	700 ± 30	565 ± 95	320 ± 10	315 ± 10	370 ± 20
100				325 ± 15		

Los valores de la energía de activación aparente de la relajación α de la red epoxi en los sistemas ternarios no indican una modificación sustancial en relación con los del sistema binario epoxi/PVAc, lo cual hace pensar que la inclusión de arcilla en el medio,

independientemente de su naturaleza, no perturba apenas la sensibilidad del proceso de relajación con la temperatura de la red epoxi en el entorno de T_g .

Esta misma situación ocurre en la relajación α de la fase rica en termoplástico. Si se comparan los valores de la energía de activación aparente de la relajación α de esta fase en el sistema binario epoxi/PVAc y en los sistemas ternarios epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A, aunque existe alguna discrepancia, en general no se ven significativamente afectados.

8.2.4.3 Módulo de pérdida

En la figura 8.34 se puede ver el comportamiento de E'' con la temperatura para los sistemas ternarios epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A respectivamente. El perfil de estas proporciona una valiosa información en relación con la morfología de sistemas multifásicos, permitiendo estimar cambios en la morfología con el contenido de los componentes del sistema.

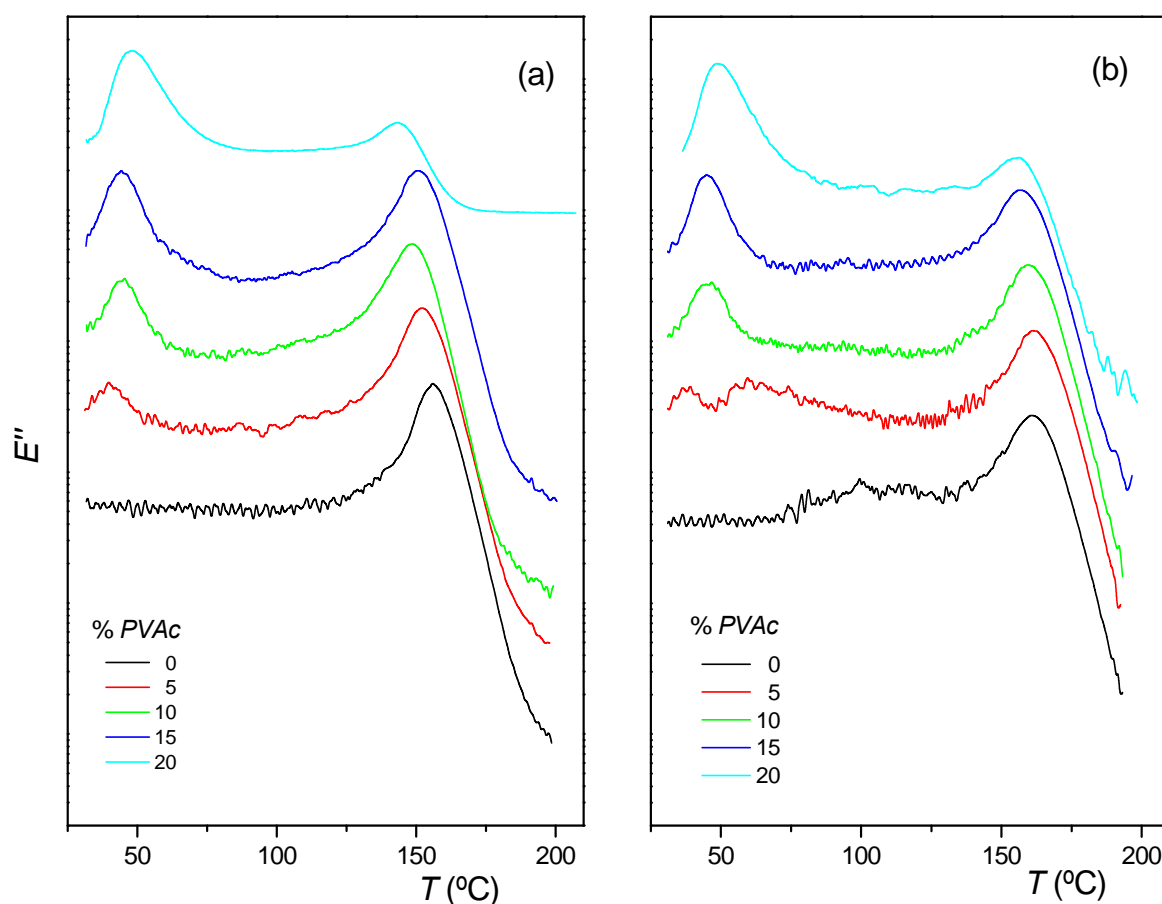


Figura 8.34 Curvas E'' - temperatura (en escala logarítmica) a 1 Hz para el termoestable epoxi/PVAc reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B (a) y cloisita C93A (b). Las curvas están verticalmente desplazadas.

Las curvas muestran dos picos localizados a distintas temperaturas, el que aparece a menor temperatura se asocia a la relajación α de la fase rica en termoplástico, mientras

que el correspondiente a la transición vítrea de la red epoxi se sitúa a mayores temperaturas. Puede verse que, al igual que ocurre en el sistema binario epoxi/PVAc, las alturas relativas de los picos de E'' de ambas fases cambian con el contenido del termoplástico. En la figura 8.35 se muestra conjuntamente la variación de la altura de los picos de E'' con la composición de PVAc correspondientes al termoestable epoxi/PVAc y a los termopestables epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A.

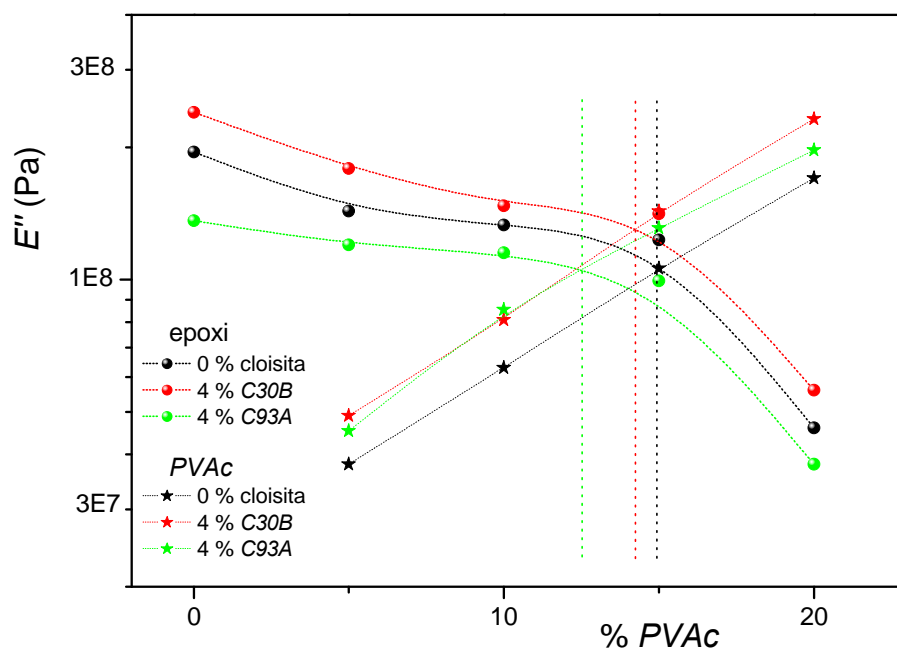


Figura 8.35 Altura del pico de E'' en función del contenido de PVAc para la fase rica en epoxi (●) y rica en PVAc (*) correspondientes al sistema epoxi/PVAc sin reforzar y reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B y C93A respectivamente. Las líneas indican el punto de corte.

La información que proporciona la figura 8.35 sobre la morfología del sistema es similar en el sistema binario y en los ternarios, independientemente de la cloisita utilizada como reforzador. Así, cuando la morfología es nodular la altura del pico de E'' asociado a la fase rica en PVAc es menor que la correspondiente al pico asociado a la relajación α de la fase rica en epoxi. A medida que aumenta la cantidad de PVAc en el sistema, la altura de ambos picos va cambiando hasta que llegan a igualarse para mezclas que contienen un contenido de PVAc cercano al 15% en peso, indicando que tiene lugar un cambio en la morfología del sistema.

Cuando la cantidad de termoplástico es del 20% en peso y se obtienen morfologías invertidas, la altura del pico de E'' asociado a la fase rica en PVAc es ahora mayor que la correspondiente al pico asociado a la relajación α de la fase rica en epoxi.

Es interesante destacar el hecho de que las líneas que señalan la evolución de la altura de los picos de E'' de la fase rica en epoxi y de la fase rica en PVAc se cruzan a una composición ligeramente inferior de termoplástico en el sistema epoxi/PVAc/C93A que en el sistema epoxi/PVAc/C30B. Esta circunstancia podría indicar que la morfología, en el caso del sistema ternario epoxi/PVAc/C93A, evoluciona más deprisa con el contenido de PVAc, o lo que es lo mismo que la inversión en la morfología se produciría

previsiblemente con un contenido ligeramente inferior de PVAc cuando el sistema se refuerza con cloisita C93A. Esta observación estaría en consonancia con las micrografías obtenidas por SEM (figuras 8.16 y 8.17) donde, como ya se ha comentado, parece observarse un estadio más temprano en la evolución de la morfología con el contenido de PVAc en el sistema epoxi/PVAc/C30B en comparación con el sistema epoxi/PVAc/C93A.

8.2.4.4 Módulo de almacenamiento

La adición de partículas de silicato laminar en formulaciones epoxi puede ayudar a recuperar la pérdida de rigidez que, en muchas ocasiones, acompaña a la adición de agentes que aumentan la tenacidad de los termoestables epoxi, como es el caso del sistema epoxi/PVAc.

El incremento en el módulo de materiales poliméricos reforzados con silicatos laminares generalmente es atribuido a la elevada relación de aspecto del nanorrefuerzo así como al elevado valor del módulo de estas partículas de silicato.

La variación del módulo de almacenamiento con la temperatura para el termoestable epoxi puro y reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B y un 4% en peso de cloisita C93A respectivamente, se representa en la figura 8.36. Como puede verse, la adición de cloisita C30B produce un discreto incremento del módulo del termoestable en estado vítreo, mientras que la presencia de cloisita C93A produce un ligero descenso, si bien en ningún caso esta variación es muy significativa, si se considera el margen del error.

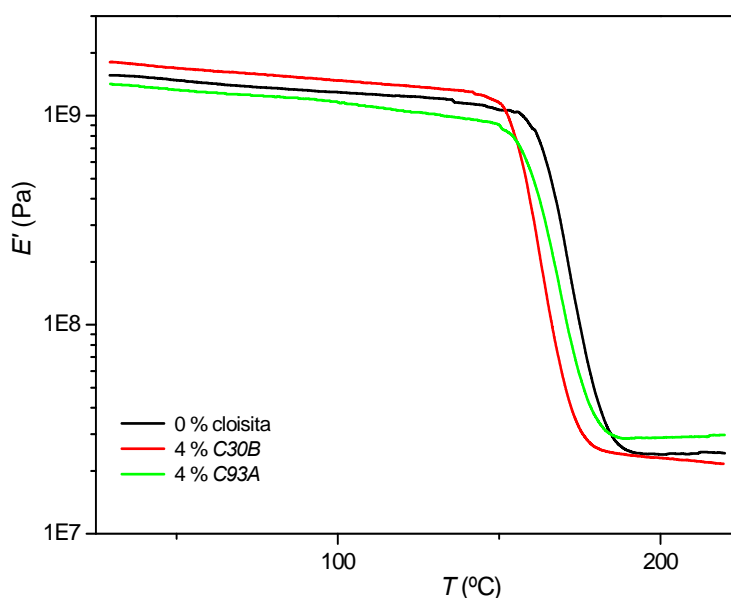


Figura 8.36 Variación de E' con la temperatura a 1 Hz correspondiente a los sistemas epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A.

Es sabido que la elevada reticulación que corresponde a polímeros epoxi de alta T_g dificulta el aumento del módulo por la incorporación de nanorrefuerzos de arcillas. Las resinas epoxi altamente flexibles, con T_g por debajo de la temperatura ambiente,

consiguen mejoras más espectaculares del módulo cuando se comparan con las resinas altamente entrecruzadas. Esta diferencia de comportamiento se atribuye al alto nivel de entrecruzamiento, característico de termoestables de elevada T_g , que dificulta la exfoliación de la arcilla utilizada como refuerzo [Ingram 2007].

El pequeño incremento producido en el módulo del termoestable reforzado con cloisita C30B en estado vítreo en comparación con el de la red epoxi pura, posiblemente sea debido a que en este sistema de elevada T_g no se consigue la exfoliación de las láminas del silicato, sino que se obtienen estructuras preferentemente intercaladas.

En el caso de la utilización de cloisita C93A como refuerzo, el grado de intercalación del polímero en las galerías, como ya se ha comentado, es menor que el conseguido con la cloisita C30B, y además según revelan las micrografías obtenidas por SEM, la cloisita C93A se dispersa peor que la cloisita C30B (figura 8.14) por lo que es previsible que el sistema epoxi/C93A presente peores valores del módulo que el termoestable epoxi/C30B en estado vítreo.

En general, se ha reportado que los polímeros epoxi nanorreforzados con silicatos laminares muestran un incremento más significativo del módulo en el estado gomoso que en el vítreo. Esto indica que la modificación con arcilla es más efectiva a la hora de hacer más rígida la matriz flexible en comparación con la matriz del estado vítreo [Ratna 2003]. La rigidez del material por encima de su T_g se debe principalmente a las restricciones en los movimientos de las cadenas poliméricas provocadas por la presencia de las rígidas partículas de silicato [Hussain 2007]. Esto supone una ventaja en relación al termoestable puro, puesto que el material reforzado es capaz de retener un módulo mayor incluso por encima de su T_g .

En este caso, la incorporación de cloisita C30B, aún mejorando el módulo en el estado vítreo, no consigue incrementar el módulo en el estado gomoso del material sin reforzar. Sin embargo, curiosamente, cuando el termoestable se refuerza con cloisita C93A no se mejora el módulo en estado vítreo pero sí en estado gomoso. Una posible explicación de este comportamiento guardaría relación con el desequilibrio estequiométrico DGEBA/DDM originado por la incorporación de arcilla al medio. Este desequilibrio conduce inevitablemente a la formación de redes más imperfectas y más flexibles, cuyo módulo en estado elastomérico sería, a priori, menor que el correspondiente a una red estequiométrica. Sin embargo, la presencia de las pequeñas partículas de silicatos en la red actuarían como refuerzos incrementando el módulo. El balance de ambos factores determinará el valor final del módulo del material en su estado elastomérico.

El desequilibrio estequiométrico, como ya se ha discutido, es mayor en el caso de la utilización de cloisita C30B como refuerzo. La red epoxi producida en la reacción de curado de la resina en presencia de C30B, por tanto, debe ser más imperfecta y más flexible que la generada en presencia de C93A, por lo que previsiblemente el material reforzado con C30B presentará un menor módulo en estado elastomérico. De ahí que, aunque las partículas de silicato presentes en el medio actúen incrementando el valor del módulo, en el caso del material reforzado con cloisita C30B no se llegue a conseguir superar el módulo de la red epoxi pura, cuando ésta se encuentra por encima de su T_g .

Para los sistemas epoxi modificados con PVAc y reforzados con cloisita C30B y cloisita C93A respectivamente, la variación del módulo de almacenamiento con la temperatura

se muestra en las figuras 8.37 y 8.38 respectivamente. En estas figuras se ha incluido la variación del módulo con la temperatura del sistema binario epoxi/PVAc.

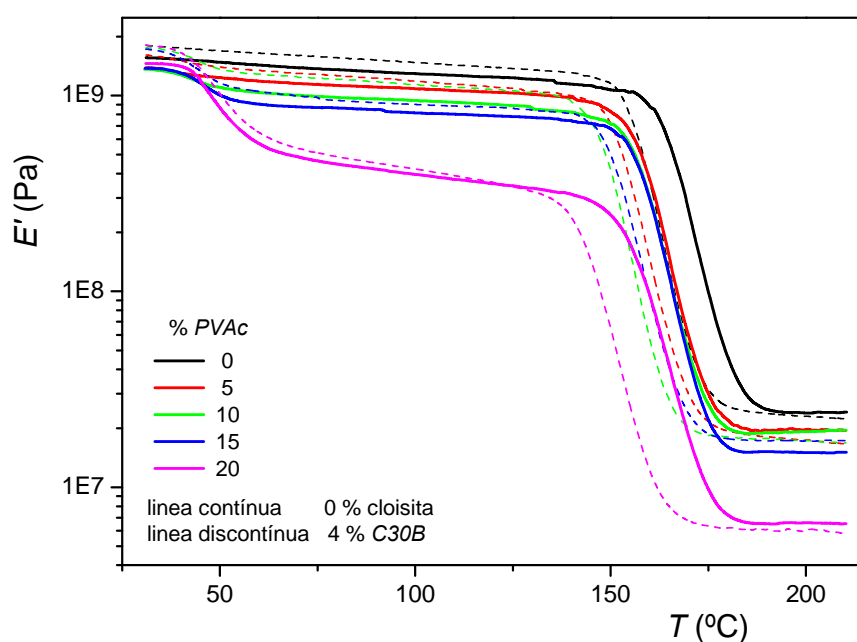


Figura 8.37 Curvas E' - temperatura a 1 Hz de los sistemas epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C30B.

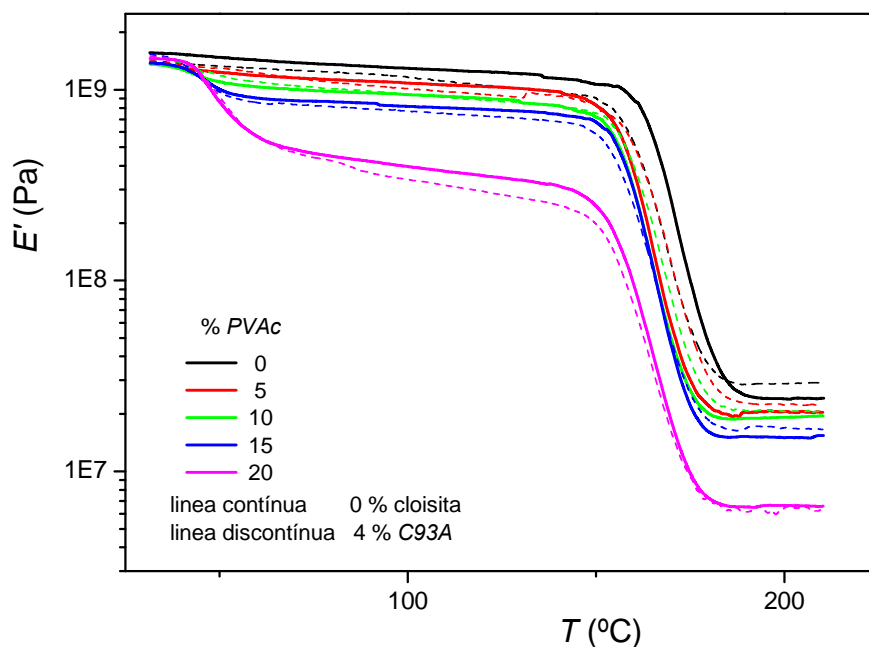


Figura 8.38 Curvas E' - temperatura a 1Hz de los sistemas epoxi/PVAc y epoxi/PVAc/C93A.

Como en el caso del sistema binario epoxi/PVAc se detectan dos caídas en el módulo en todos los casos: una más intensa localizada en la región de la transición vítrea de la red epoxi, y otra menos intensa, situada a temperaturas cercanas a la transición vítrea del termoplástico. Esta última caída se va pronunciando más a medida que crece la

cantidad de PVAc en el medio. Entre estas dos caídas el módulo mantiene un valor prácticamente constante.

En la tabla 8.6 se recopilan los valores de E' de los sistemas ternarios epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A conjuntamente con los del sistema binario epoxi/PVAc a tres temperaturas diferentes: 33°C donde ambos polímeros se encuentran en el estado vítreo, 110°C en la que el PVAc está por encima de su T_g y la red epoxi en estado vítreo, y 210°C donde ambos polímeros están por encima de su T_g .

TABLA 8.6

Valores de E' a 33°C, 110°C y 210°C de los sistemas epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A con diferentes contenidos de PVAc. La cantidad de cloisita en los sistemas ternarios corresponde a un 4% en peso sobre el total del sistema.

% PVAc	$E'(10^9\text{Pa})$ a 33°C			$E'(10^9\text{Pa})$ a 110°C			$E'(10^7\text{Pa})$ a 210°C		
	Sin cloisita	C30B	C93A	Sin cloisita	C30B	C93A	Sin cloisita	C30B	C93A
0	1.56	1.81	1.33	1.27	1.44	1.11	2.42	2.23	2.90
5	1.38	1.59	1.39	1.06	1.14	0.98	2.03	1.66	2.23
10	1.36	1.54	1.47	0.92	0.97	0.91	2.02	1.90	2.27
15	1.38	1.71	1.52	0.80	0.88	0.75	1.54	1.73	1.66
20	1.46	1.79	1.49	0.37	0.39	0.31	0.66	0.54	0.57

En el estado vítreo (33°C) los sistemas epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A presentan valores mayores del módulo que el sistema binario epoxi/PVAc con el mismo contenido de PVAc, si bien el incremento en el valor del módulo no es muy significativo en el caso del sistema reforzado con C93A. Se puede apreciar que la mejora conseguida en el módulo del material es mayor cuando se utilizan refuerzos de cloisita C30B que cuando se emplean refuerzos de cloisita C93A. De hecho, todos los sistemas estudiados reforzados con cloisita C30B, presentan mayor módulo que la red epoxi pura. Este comportamiento probablemente tenga su justificación en la mayor apertura interlaminaar conseguida en la cloisita C30B durante el proceso de intercalación del prepolímero epoxi y el termoplástico.

Resulta curioso encontrar el mismo hábito en la variación de E' en el estado vítreo del sistema ternario epoxi/PVAc/C30B y del binario epoxi/PVAc con el contenido de termoplástico. Es decir, el módulo desciende con el contenido de PVAc, hasta llegar a un valor mínimo cuando la cantidad de PVAc es del 10% en peso, y a partir de esa composición, el módulo crece con el contenido de PVAc. Esta situación vuelve a poner de manifiesto la influencia de la morfología en las propiedades dinámico-mecánicas del material que ya fue discutida en el capítulo 6. En el caso del sistema epoxi/PVAc/C93A, la variación de E' en el estado vítreo con el contenido de PVAc también se reproduce, pero ahora el cambio de hábito de E' ocurre a una composición de termoplástico menor. Este comportamiento podría indicar, como ya se ha comentado anteriormente, que el

sistema epoxi/PVAc/C93A muestra una separación de fases más limpia (ver página 176).

Cuando el termoplástico se encuentra en la región gomosa y el termoestable en la vítrea (110°C), el módulo del material modificado con PVAc y cloisita C30B siempre es superior al del sistema binario epoxi/PVAc con iguales contenidos de PVAc. Sin embargo, la adición conjunta de cloisita C93A y PVAc produce la situación contraria, es decir, módulos más bajos que los del sistema binario epoxi/PVAc que contiene las mismas cantidades PVAc. No obstante, las variaciones del módulo encontradas en ambos casos son muy pequeñas y pueden estar dentro del margen del error, por lo que se podría decir que, en esta región, la adición de refuerzos de cloisita C30B o de cloisita C93A apenas modifica el módulo correspondiente al sistema epoxi/PVAc.

El módulo del termoestable modificado con PVAc y reforzado con cloisita C30B desciende, en general, en el estado gomoso (210°C) en relación con el sistema binario epoxi/PVAc, para mismos contenidos de termoplástico, a diferencia de lo que ocurre cuando el refuerzo es de cloisita C93A, cuya incorporación produce un incremento en E' . Este comportamiento puede ser atribuido a las mismas razones que ya se indicaron cuando se estudió el sistema epoxi reforzado exclusivamente con las cloisitas.

Como valoración general del ensayo térmico dinámico-mecánico, por tanto, se puede decir que la incorporación un 4% en peso de cloisita C30B o de cloisita C93A como refuerzo al sistema epoxi, modificado o no con PVAc, no produce variaciones sustanciales en las propiedades térmicas y dinámico-mecánicas del material. Los valores de la T_g de la fase rica en epoxi y rica en termoplástico se mantienen prácticamente constantes en presencia de cloisita C93A, mientras que la incorporación de cloisita C30B produce pequeños descensos en la T_g correspondiente a la red epoxi.

En cuanto al módulo de almacenamiento, el sistema epoxi/PVAc/C30B presenta valores ligeramente superiores a los correspondientes al sistema epoxi/PVAc, con el mismo contenido de PVAc, en el estado vítreo y ligeramente inferiores en el estado gomoso, mientras que el sistema epoxi/PVAc/C93A en estado gomoso presenta valores mayores del módulo que los correspondientes a los sistemas sin reforzar con la cloisita, con iguales contenidos de PVAc. En estado vítreo, aunque el sistema ternario epoxi/PVAc/C93A exhibe un módulo inferior al correspondiente a la red epoxi pura, consigue elevar discretamente el módulo en los sistemas modificados con PVAc.

8.2.5 Ensayos de tracción uniaxial de los termoestables epoxi/silicato laminar y epoxi/PVAc/silicato laminar

En esta sección se estudia cómo afecta a las propiedades mecánicas del termoestable epoxi la adición conjunta del termoplástico PVAc y de las cloisitas, C30B ó C93A. La razón principal de adicionar el termoplástico al sistema epoxi es incrementar su tenacidad, mientras que la función de los silicatos es evitar la caída en el módulo elástico del material, ocasionada por la presencia del PVAc. Adicionalmente, en la bibliografía se reporta que en resinas epoxi, estas rígidas partículas de arcilla habitualmente también mejoran la resistencia mecánica, aunque suelen reducir o dejar inalteradas la tenacidad y la deformación en la fractura [Balakrishnan 2005, Hussain2007]. El objetivo es, por

tanto, examinar si la adición conjunta de ambos aditivos logra mejorar las propiedades mecánicas del material.

Las propiedades mecánicas de los sistemas ternarios epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A se han obtenido mediante la realización de ensayos de tracción uniaxiales. En este caso la cantidad de PVAc se ha limitado a un 5 y un 10% en peso, que corresponden a morfologías nodular y combinada respectivamente. No se ha incorporado mayor cantidad de termoplástico por la dificultad que supone fabricar las probetas, dado que la viscosidad del medio aumenta notablemente con el contenido de PVAc. Debido precisamente a esto, ha sido necesario añadir el agente entrecruzante en estado fundido para favorecer la homogenización de la mezcla inicial y evitar, en la medida de lo posible la formación de burbujas de aire de difícil eliminación.

Con el fin de conseguir reproducibilidad y optimización en los resultados se han preparado y ensayado un mínimo de 6 probetas para cada composición. Los ensayos se han llevado a cabo en las mismas condiciones que se fijaron para el sistema binario epoxi/PVAc.

En la figura 8.39 se compara el comportamiento del polímero epoxi puro con el polímero reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B y de cloisita C93A respectivamente. Las curvas tensión-deformación de los sistemas epoxi modificados con un 5% y un 10% en peso de PVAc, sin reforzar y reforzados con un 4% en peso de cloisita C30B y de cloisita C93A, se grafican en las figuras 8.40 y 8.41 respectivamente, donde además se ha incluido la curva correspondiente al termoplástico PVAc puro. En todos los casos, las curvas tensión-deformación que se muestran corresponden a las escogidas como más representativas del valor medio de los parámetros mecánicos.

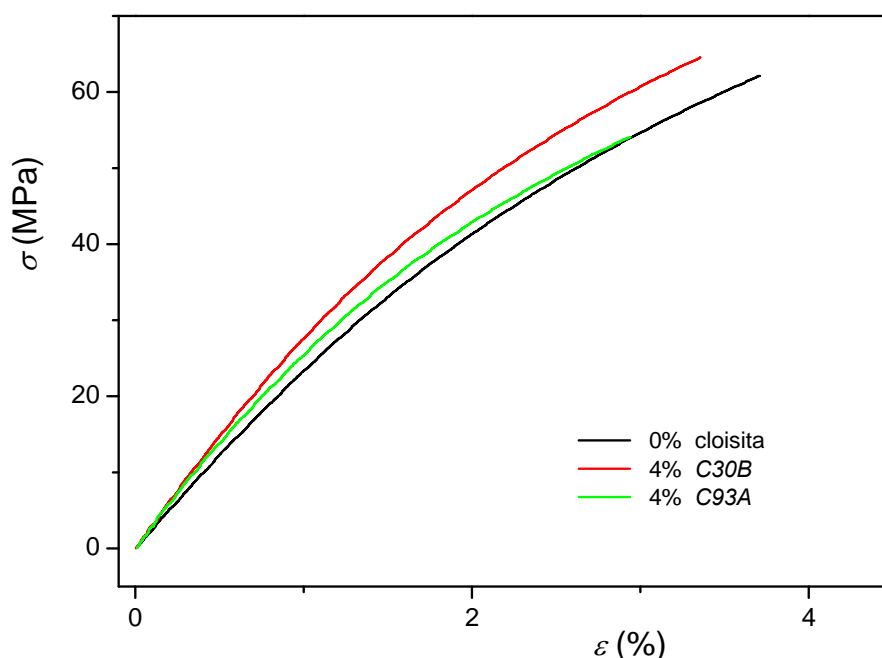


Figura 8.39 Curvas tensión-deformación correspondientes al termoestable epoxi puro y reforzado con un 4% en peso de cloisita C30B y C93A respectivamente.

Como estos materiales presentan una morfología multifásica, el análisis de los factores que afectan a sus propiedades mecánicas es muy complejo dado el número de variables que pueden influir en dichas propiedades, como son el grado de dispersión de la arcilla, la presencia de estructuras intercaladas o mixtas, las interfaces arcilla-polímeros y polímero-polímero, etc. No obstante, los ensayos mecánicos permitirán dilucidar si se consiguen mejoras en la tenacidad y en el módulo del material mediante la incorporación simultánea del termoplástico y las cloisitas.

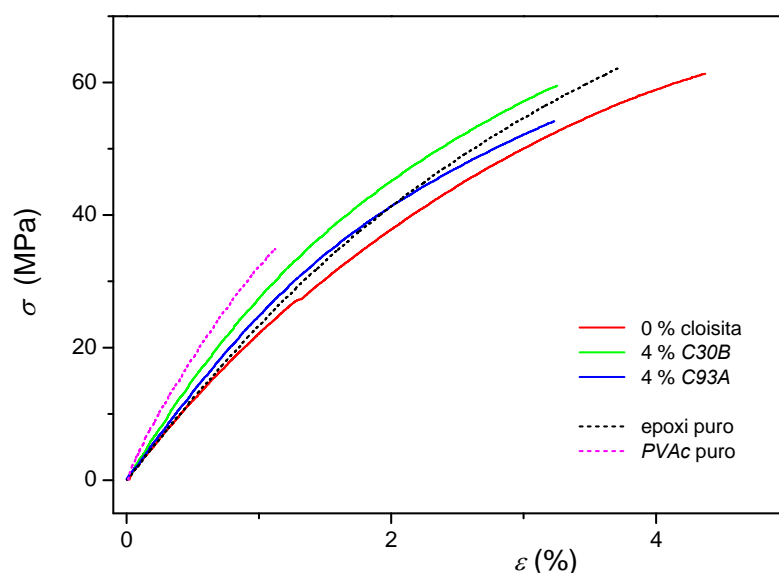


Figura 8.40 Curvas tensión-deformación de los termoestables epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A, todos ellos con un 5% en peso de PVAc. Se muestran también las curvas del PVAc puro y la red epoxi pura.

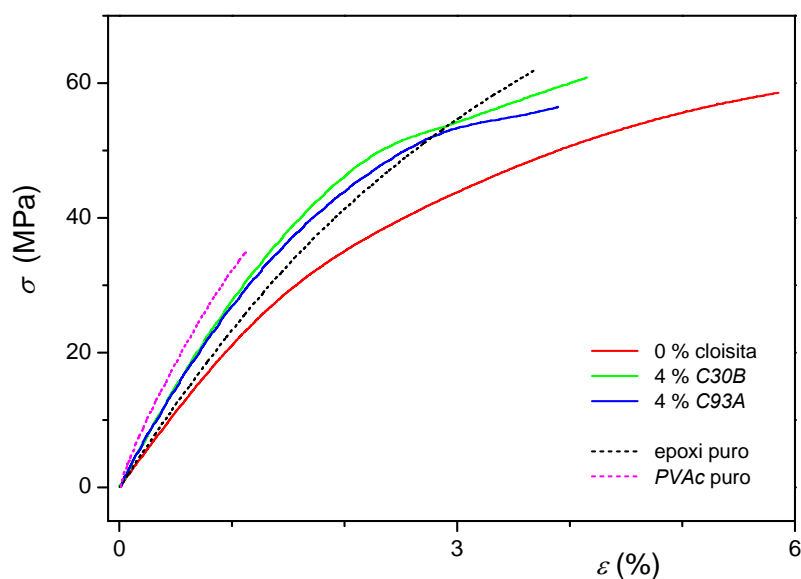


Figura 8.41 Curvas tensión-deformación de los termoestables epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A, todos ellos con un 10% en peso de PVAc. Se muestran también las curvas el PVAc puro y la red epoxi pura.

En todos los sistemas ensayados, epoxi/cloisita y epoxi/PVAc/cloisita, el esfuerzo de tracción aumenta de manera continua, hasta llegar a la rotura del material. Como ya se indicó en el capítulo 7, esta circunstancia descarta la reducción localizada en la sección de las muestras, por lo que la tenacidad puede ser evaluada como el área bajo la curva.

Los valores medios de las propiedades mecánicas de los diferentes sistemas, obtenidos de las curvas tensión-deformación, se recogen en la tabla 8.7. La variación de las propiedades mecánicas del sistema con la cantidad de PVAc y el tipo de refuerzo laminar utilizado puede visualizarse en la figura 8.42.

TABLA 8.7

Parámetros mecánicos del sistema epoxi/PVAc, epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A con 0, 5 y 10% en peso de PVAc. Se muestran también los datos de los polímeros puros. Los errores que figuran corresponden a la máxima desviación del valor medio.

% PVAc	Módulo de Young (GPa)			Resistencia a tracción (MPa)		
	Sin cloisita	C30B	C93A	Sin cloisita	C30B	C93A
0	2.5 ± 0.2	3.0 ± 0.2	2.8 ± 0.1	63 ± 4	65 ± 4	54 ± 3
5	2.4 ± 0.2	3.0 ± 0.2	2.7 ± 0.1	62 ± 3	57 ± 4	52 ± 7
10	2.2 ± 0.2	3.0 ± 0.2	2.9 ± 0.2	59 ± 2	60 ± 4	56 ± 4
100	4.1 ± 0.5			37 ± 3		

% PVAc	Deformación en fractura (%)			Área bajo la curva (MJ/m ³)		
	Sin cloisita	C30B	C93A	Sin cloisita	C30B	C93A
0	3.7 ± 0.5	3.4 ± 0.3	2.9 ± 0.3	137 ± 35	130 ± 20	95 ± 15
5	4.4 ± 0.5	3.1 ± 0.2	3.0 ± 0.8	170 ± 30	110 ± 20	81 ± 25
10	5.9 ± 0.5	4.1 ± 0.7	3.8 ± 0.8	230 ± 50	165 ± 50	150 ± 40
100	1.3 ± 0.3			28 ± 9		

A la luz de los resultados de los ensayos mecánicos, puede apreciarse como la incorporación de cualquiera de las dos arcillas, cloisita C30B o cloisita C93A, a la red epoxi conduce invariablemente a un incremento en el módulo elástico del material. Estos resultados confirman los obtenidos por DMTA en el estado vítreo, si bien, como ya se mencionó en el capítulo 7, los valores de E' obtenidos por DMTA son inferiores a los obtenidos a partir del test de tracción.

En cuanto al sistema epoxi modificado con PVAc, la presencia de refuerzos de arcilla logra mantener el valor del módulo conseguido en el sistema epoxi/cloisita y por tanto

consigue evitar la caída en el módulo, provocada por la presencia del termoplástico, en todos los sistemas estudiados. Esto supone una importante ventaja puesto que la presencia de solo una pequeña cantidad de cloisita es suficiente para mejorar este parámetro mecánico.

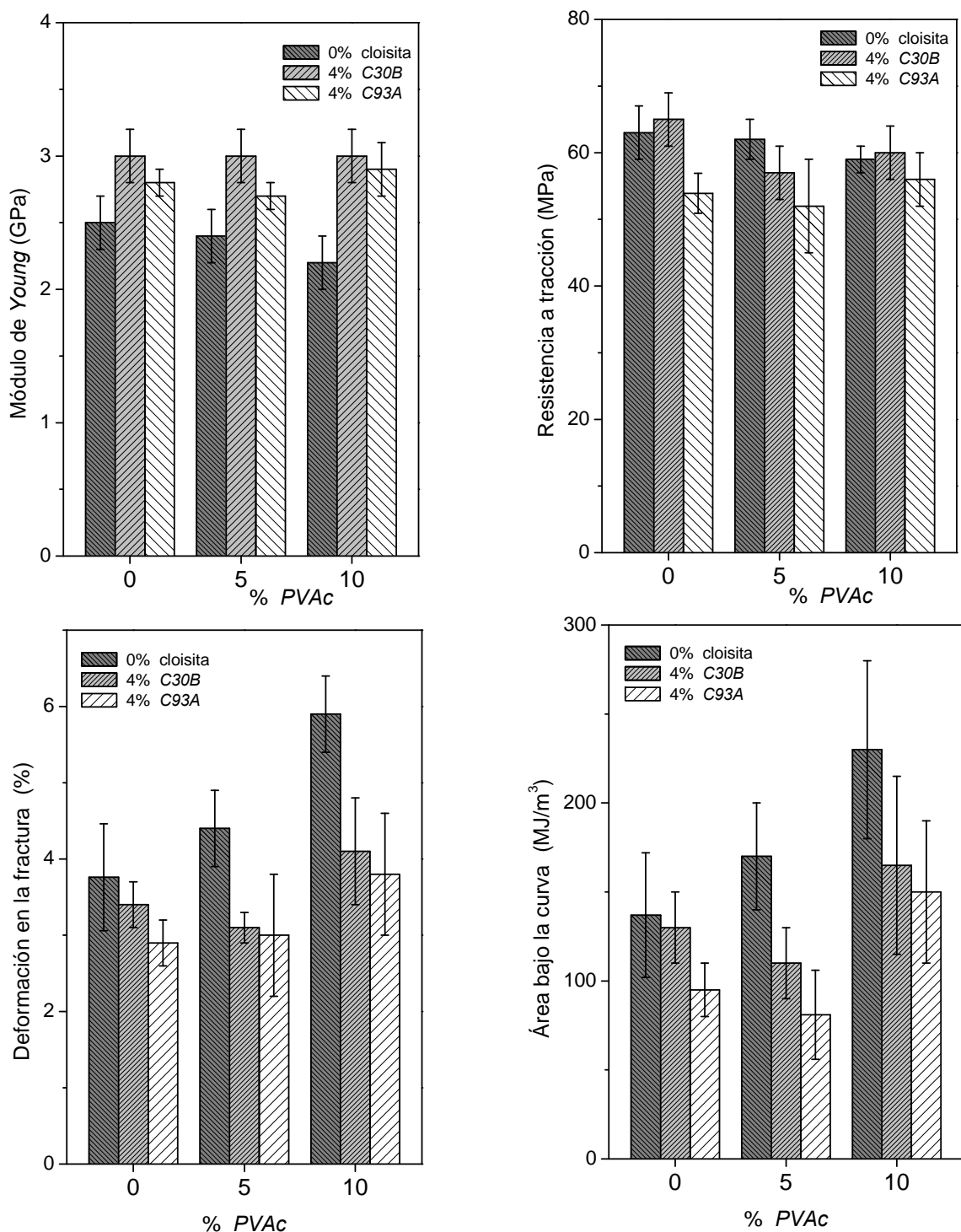


Figura 8.42 Variación de los parámetros mecánicos del sistema epoxi/PVAc/cloisita, en función del contenido de PVAc y de la naturaleza de la cloisita utilizada como refuerzo.

La razón de la mejora en el módulo elástico producido por la incorporación de nanorrefuerzos de arcillas en redes epoxi, hay que atribuirla principalmente al elevado módulo que poseen las partículas de silicato, en comparación con el del termoestable epoxi. No obstante, el incremento observado en el módulo en el sistema epoxi/PVAc/cloisita, no es muy elevado. Esta limitación en la mejora del módulo probablemente esté relacionada con la presencia de estructuras intercaladas del silicato, lo que provoca una menor superficie de contacto polímero-silicato en relación con las estructuras exfoliadas. Además, como se ha comentado, las resinas epoxi muy entrecruzadas, a diferencia de las resinas epoxi flexibles y de baja T_g , experimentan solo moderados incrementos en la rigidez cuando se refuerzan con arcillas [Wang 2006].

Es interesante indicar que, a diferencia de lo que ocurría en los ensayos por DMTA, el módulo del sistema epoxi/C93A es ligeramente superior al del termoestable puro, si bien, como ya se comentó entonces, pueden considerarse prácticamente iguales dentro del margen del error.

A diferencia del módulo elástico, la resistencia a tracción de los sistemas epoxi/PVAc/cloisita no muestran una tendencia bien definida. Así, mientras la adición del refuerzo cloisita C30B, a la red epoxi pura o modificada con PVAc, mantiene o aumenta ligeramente la resistencia del sistema, cuando se añade cloisita C93A la resistencia disminuye sistemáticamente con el contenido de PVAc.

Es sabido que la resistencia a la tracción, a diferencia del módulo, es una magnitud especialmente sensible a las imperfecciones en la red y a la fuerza interfacial en el caso de materiales compuestos [Mirmosheni 2010]. Descensos en la resistencia al incorporar las cloisitas se relacionan con la presencia de defectos en el material ocasionados por la adición del refuerzo. Así, la formación de burbujas de aire durante la elaboración de las probetas que quedan ocluidas sin posibilidad de escapar, por un lado, y la elevada viscosidad del medio que dificulta una buena dispersión del refuerzo por otro, producen materiales menos resistentes. De hecho, los aglomerados de arcilla que se muestran en las superficies de fractura de estos sistemas (figura 8.14), son puntos de concentración de tensiones que pueden actuar como sitios donde se inicie el fallo, disminuyendo la resistencia del material. Si además se suma la presencia de otra fase polimérica, en este caso el PVAc, es probable que el sistema presente más imperfecciones en la red dado que la morfología es aún más complicada.

En cuanto a la deformación en la fractura, es conocido que usualmente la adición de un relleno rígido reduce la ductilidad de las matrices epoxi. El valor de la deformación en la fractura está asociado a imperfecciones en la red y al grado de adhesión entre los polímeros y la arcilla y en este caso además entre los propios polímeros, epoxi y PVAc, entre sí.

La deformación en la fractura de los sistemas epoxi/C30B y epoxi/C93A es menor que la correspondiente a la red epoxi pura. Esta misma situación se reproduce en los sistemas modificados con termoplástico, es decir, la deformación en la fractura es menor en los sistemas epoxi/PVAc/C30B y epoxi/PVAc/C93A que las correspondientes a los sistemas epoxi/PVAc de mismo contenido en termoplástico. Este comportamiento estaría en consonancia con el estudio morfológico realizado por SEM de estos sistemas, donde las micrografías de los sistemas reforzados con las cloisitas exhiben superficies de fractura que no revelan signos que evidencien una fractura dúctil.

En relación con la tenacidad del sistema, medida como el área bajo la curva tensión-deformación, se puede apreciar un comportamiento similar al que presenta la deformación en la fractura, es decir la adición de las cloisitas produce materiales menos tenaces que los correspondientes materiales sin reforzar. Por lo tanto, en este caso la presencia de los silicatos en el medio, pese a que se agrupan formando agregados de tamaño micrométrico (figura 8.14), no consigue mantener la tenacidad del sistema.

Es interesante comentar la diferente evolución de las propiedades mecánicas con el contenido de termoplástico que manifiestan los sistemas sin reforzar con cloisita y los reforzados con cloisitas. Así, mientras en los primeros el módulo y la resistencia a la tracción disminuyen y la deformación en la fractura y la tenacidad aumentan sistemáticamente cuando el contenido de PVAc varía desde 0 hasta el 10% en peso, en los materiales reforzados con cloisita, C30B ó C93A, el módulo se mantiene prácticamente constante, independientemente del contenido de termoplástico, pero la resistencia a la tracción, la deformación en la fractura y la tenacidad presentan, los valores más bajos para el sistema modificado con un 5% en peso de PVAc, y mejoran al aumentar la cantidad de PVAc al 10% en peso.

Es sabido que la tenacidad de los sistemas epoxi modificados con elastómeros o termoplásticos mejora con la cantidad de modificador, encontrándose los mejores valores para sistemas con morfología co-continua [Kinloch 1994], lo que pone de manifiesto el importante papel que juega el tipo de morfología en las propiedades mecánicas del material.

En el caso del sistema epoxi/PVAc con morfología nodular (5% en peso de PVAc), el efecto beneficioso de la adición del termoplástico, en la deformación en la fractura y la tenacidad, se ve disminuido cuando se adiciona cloisita, como refuerzo del material. Sin embargo, en el sistema epoxi modificado con un 10% en peso de PVAc, aunque el efecto beneficioso del PVAc se ve en parte contrarrestado por la presencia de nanorrefuerzos de cloisita en el medio, el tipo de morfología combinada de estos sistemas debe producir las mejoras encontradas en relación con la red epoxi nanorreforzada con las cloisitas y los correspondientes sistemas ternarios epoxi/PVAc/cloisita de morfología nodular.

Toda la discusión anterior permite concluir que la presencia de nanorrefuerzos en los sistemas estudiados produce variaciones en los parámetros mecánicos, si bien estas variaciones son pequeñas, especialmente si se considera el margen de error de los valores obtenidos en los ensayos mecánicos. La incorporación de cualquiera de las cloisitas mejora el módulo de la red epoxi pura y modificada con PVAc (5 y 10% en peso), y consigue mantener este valor en los sistemas ternarios epoxi/PVAc/cloisita, independientemente del contenido de PVAc. Sin embargo, la presencia de cloisita en el medio disminuye la tenacidad del material, reduciendo, por tanto, el efecto beneficioso que se consigue en esta propiedad mecánica cuando la red epoxi se modifica únicamente con el PVAc. Además, a la vista de los gráficos de la figura 8.41 se hace evidente que la utilización de cloisita C30B como refuerzo conduce a materiales con mejores propiedades mecánicas que aquellos reforzados con cloisita C93A, probablemente debido a que el polímero se intercala mejor en las galerías de la cloisita C30B y a que existen mejores interacciones entre las láminas de este silicato y los polímeros.

Conclusiones

La realización del presente trabajo permite extraer las siguientes conclusiones, en relación a los objetivos planteados:

Termoestable epoxi modificado con PVAc

Estudio Cinético

La cinética de la reacción *DGEBA/DDM* se ajusta a un modelo autocatalítico. La constante de velocidad aparente asociada a la reacción no catalizada es muy próxima a cero, indicando que la velocidad inicial es muy pequeña, y que el mecanismo predominante es catalítico. El orden global de la reacción ($m+n$), es aproximadamente dos.

La incorporación de *PVAc* al sistema ralentiza la velocidad de curado de la resina epoxi, pero no perturba el mecanismo de la reacción que sigue siendo predominantemente autocatalítico. El valor del orden global de la reacción sigue manteniéndose muy próximo a dos, independientemente del contenido de *PVAc* y de la temperatura de curado.

Separación de fases inducida por la reacción de curado

El *PVAc* y el *DDM* son miscibles en todo el intervalo de concentraciones y entre ellos solo existen débiles interacciones. La razón principal de la miscibilidad viene determinada por la contribución entrópica, favorable al proceso de mezcla.

La mezcla de reacción epoxi/*DDM*/*PVAc* es miscible para todas las composiciones de *PVAc* estudiadas, como se ha podido comprobar a partir de la detección de una única T_g .

En todas las mezclas epoxi/*DDM*/*PVAc* se produce la separación de fases inducida por la reacción de curado de la resina epoxi, para todas las composiciones de *PVAc* estudiadas y las tres temperaturas de curado seleccionadas. El principal factor que produce este fenómeno es la disminución de la entropía de mezcla, originada por el progresivo incremento de la masa molar del componente reactivo, durante la reacción de curado. En todos los casos la conversión a la que se inicia la separación de fases es próxima al 60%.

Las temperaturas de transición vítrea de las fases presentes en el sistema al finalizar la reacción de curado son muy próximas a las de los componentes puros, termoestable epoxi y *PVAc*, lo que indica que la separación de fases es prácticamente completa.

Análisis morfológico

La morfología del sistema bifásico generada en el curado cambia con el contenido de termoplástico en el medio. Para contenidos iguales o inferiores al 7% en peso de PVAc la morfología es nodular, encontrándose una fase rica en PVAc dispersa en una matriz rica en epoxi. Para contenidos de PVAc iguales o superiores al 20% en peso, la morfología es totalmente invertida, en este caso es la fase rica en epoxi la que se encuentra dispersa en una matriz rica en PVAc. Entre el 10 y el 15% en peso, la morfología es combinada, con dominios nodulares que coexisten con regiones invertidas.

Propiedades térmicas y dinámico-mecánicas

En el sistema binario epoxi/PVAc, la variación de $\tan \delta$ con la temperatura muestra dos picos localizados a temperaturas próximas a las T_g de los componentes puros, lo que corrobora la morfología bifásica del sistema.

En el sistema bifásico, la T_g correspondiente a la fase rica en epoxi disminuye con respecto al termoestable epoxi puro, debido posiblemente a que una pequeña parte del termoplástico permanece disuelto en la fase rica en epoxi.

El valor de la T_g asociado a la fase rica en PVAc aumenta con el contenido del mismo, hasta llegar a igualar a la T_g del termoplástico puro para composiciones iguales o superiores al 20% en peso de PVAc, donde la morfología es totalmente invertida. Este comportamiento puede estar relacionado con la tensión a la que están sometidas las pequeñas partículas de PVAc embebidas en la matriz rica en epoxi, en los dominios de morfología nodular.

Al igual que en el termoestable epoxi puro, en el sistema binario epoxi/PVAc se detecta la transición β correspondiente a la fase rica en epoxi, que no se ve prácticamente alterada por la presencia de PVAc.

No se detectan variaciones importantes en los valores de la energía de activación aparente de las relajaciones α y β de la fase rica en epoxi cuando se comparan con los correspondientes a la red epoxi pura, lo que pone de manifiesto que la presencia de PVAc así como su contenido apenas perturban estas relajaciones. La energía de activación de la relajación α de la fase rica en PVAc es muy próxima a la del PVAc puro, lo que confirma una separación de fases prácticamente completa.

Se ha establecido la existencia de una correlación entre las alturas relativas de los picos del módulo de pérdida de las fases presentes en el sistema y la evolución de la morfología con el contenido de PVAc.

El termoestable epoxi modificado con PVAc presenta valores del módulo elástico inferiores a los de la red epoxi pura, especialmente cuando uno o los dos componentes del sistema se encuentran en estado elastomérico. Se han aplicado diversos modelos teóricos para correlacionar la variación del módulo elástico con el contenido de PVAc, encontrándose que la ecuación de *Budiansky* es la que mejor describe la variación del módulo.

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se han obtenido a partir de curvas tensión-deformación.

Se observa una correlación entre el comportamiento mecánico y la morfología del sistema bifásico.

Para morfologías nodulares, las propiedades mecánicas de los sistemas son parecidas a las del termoestable epoxi puro, al contrario de lo observado en morfologías invertidas en donde el comportamiento mecánico está próximo al del PVAc puro.

Para morfologías combinadas, se observa un aumento de la tenacidad (estimada como el área bajo la curva tensión-deformación) y de la deformación en la fractura respecto a los componentes puros, especialmente en la composición más rica de PVAc (15% en peso), sin embargo, la resistencia a la tracción se ve disminuida, probablemente por la generación de defectos en la estructura originados durante el proceso de separación de fases en grandes dominios que caracteriza la morfología combinada que presenta el sistema.

El aumento de la tenacidad del sistema epoxi/PVAc se puede atribuir a un conjunto de mecanismos que están presentes simultáneamente. En la fase rica en epoxi se observa principalmente cavitación de las partículas ricas en PVAc y deformación plástica alrededor de dichas partículas. En la fase rica en PVAc, la grieta progresa a través de la matriz de termoplástico.

Termoestable epoxi modificado con PVAc y reforzado con partículas de silicatos de tamaño nanométrico

Se han estudiado los sistemas epoxi puro y epoxi/PVAc nanorreforzados con dos silicatos laminares orgánicamente modificados: cloisita C30B y cloisita C93A. La selección de estos silicatos obedece a la búsqueda de una buena interacción con la resina epoxi: a través de grupos hidroxilo en el catión modificador de la cloisita C30B y de un hidrógeno ácido en el catión de la cloisita C93A.

Estudio cinético y caracterización estructural

La adición de cualquiera de las dos cloisitas utilizadas en este trabajo no modifica el carácter autocatalítico de la reacción de curado de la resina epoxi, aunque si produce una aceleración en dicha reacción, en presencia o no de PVAc, que es atribuido al carácter catalítico de los iones orgánicos modificadores de las cloisitas.

Se ha puesto a punto un procedimiento de mezcla para preparar la dispersión de los silicatos que prescinde del uso del disolvente y que implica la utilización del agente entrecruzante en estado fundido para rebajar la viscosidad del sistema y favorecer el mezclado de los componentes, minimizando la presencia de burbujas de aire.

Los resultados de rayos X indican que las estructuras de los nanocompuestos son preferentemente intercaladas, tanto en los sistemas sin modificar como en los modificados con diferentes composiciones de termoplástico, independientemente del método de mezcla utilizado.

La distancia interlaminar de las cloisitas C30B y C93A en los nanocompuestos epoxi/cloisita y epoxi/PVAc/cloisita es similar, si bien se observa un incremento de la distancia interlaminar respecto a la cloisita pura que es mayor en el caso de la C30B, lo que permite concluir un mayor grado de intercalación del polímero en este caso.

Análisis morfológico

La presencia de cualquiera de las dos cloisitas en el medio no impide en ningún caso la separación de fases entre el PVAc y la red epoxi que ocurre durante la reacción de curado.

La presencia de cloisita C30B y C93A no modifica los cambios de morfología observados para los sistemas no reforzados, únicamente el tamaño de las partículas ricas en PVAc que se observan en morfologías nodulares es mayor que el encontrado en el sistema binario epoxi/PVAc.

Las micrografías obtenidas por SEM de estos sistemas revelan que la arcilla, independientemente de su naturaleza, se encuentra formando agrupaciones que se localizan preferentemente en la fase rica en epoxi.

Propiedades térmicas, dinámico-mecánicas y mecánicas

Los termoestables epoxi/cloisita presentan menor valor de T_g , correspondiente al máximo del pico de $\tan \delta$, que el termoestable epoxi puro, siendo la diferencia más acusada en el caso de la cloisita C30B. En los termoestables epoxi/PVAc/C30B se observa un comportamiento análogo en la T_g de la fase rica en epoxi al de los termoestables epoxi/PVAc, mientras que en los termoestables epoxi/PVAc/C93A se observa un ligero aumento de la T_g de esta misma fase, con respecto al sistema binario epoxi/PVAc. La T_g de la fase rica en PVAc no presenta alteraciones significativas en presencia de cualquiera de las cloisitas utilizadas.

La presencia de nanorrefuerzos en los sistemas estudiados produce variaciones en las propiedades mecánicas estudiadas, si bien estas variaciones son pequeñas, especialmente si se considera el margen de error de los valores obtenidos en los ensayos mecánicos. La incorporación de cualquiera de las cloisitas mejora el módulo de la red epoxi pura y modificada con PVAc (5 y 10% en peso), y consigue mantener este valor en los sistemas ternarios epoxi/PVAc/cloisita, independientemente del contenido de PVAc. Sin embargo, la presencia de cloisita en el medio disminuye la tenacidad del material, reduciendo, por tanto, el efecto beneficioso que se consigue en esta propiedad mecánica cuando la red epoxi se modifica únicamente con PVAc.

Bibliografía

- Alexandre 2000 Alexandre M, Dubois P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials". *Mater Sci Eng R* 2000;28:1-63
- Arribas 2006 Arribas C, Masegosa RM, Salom C, Arévalo E, Prolongo SG, Prolongo MG. "Epoxy/poly(benzyl methacrylate) blends: miscibility, phase separation on curing and morphology". *J Therm Anal Calorim* 2006;86 (3):693-8
- Balakrishnan 2005 Balakrishnan S, Start PR, Raghavan D, Hudson SD. "The influence and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites". *Polymer* 2005;46:11255-62
- Becker 2002 Becker O, Varley R, Simon GP. "Morphology, thermal relaxation and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins". *Polymer* 2002;43:4365-73
- Becker 2003 Becker O, Simon GP, Russell JV, Halley PJ. "Layered silicate nanocomposites based on various high-functionality epoxy resins: the influence of an organoclay on resin cure". *Polym Eng Sci* 2003;43:850-62
- Becker 2005 Becker O, Simon GP. "Epoxy layered silicate nanocomposites". *Adv Polym Sci* 2005;179:29-82
- Blanco 2009 Blanco M, López M, Fernández R, Martín L, Riccardi CC, Mondragón I. "Thermoplastic-modified epoxy resins cured with different functionalities amine mixtures. Kinetics and miscibility study". *J Therm Anal Calorim* 2009;97:969-78
- Blumstein 1961 Blumstein A. "Polymerization in adsorbed layers". *Bull Soc Chim Fr* 1961;5:899-905
- Boey 2000 Boey FYC, Qiang W. "Experimental modelling of the cure kinetics of an epoxy-hexaamino-4-methylphthalic anhydride (MHHPA) system". *Polymer* 2000;41: 2081-94
- Brindly 1980 Brindly SW, Brown G, editors. "Crystal structure of clay minerals and their X-ray diffraction". London Mineralogical Society 1980
- Brown 2000 Brown JM, Curliss D, Vaia RA. "Thermoset-layered silicate nanocomposites quaternary ammonium montmorillonite primary diamine cured epoxies". *Chem Mater* 2000;12:3376-84
- Bucknall 2000 Bucknall CB. "Deformation mechanisms in rubber-toughened polymers". In "Polymer Blends" Paul DR, Bucknall CB, editors. John Wiley&Sons, New York 2000

- Budiansky 1965 Budiansky B. "On the elastic moduli of some heterogeneous materials". *J Mech Phys Solids* 1965;13:223-7
- Calvo 2010 Calvo S, Prolongo MG, Salom C, Masegosa RM. "Preparation and thermal-mechanical characterization of nanoclay-unsaturated polyester composites". *J Nanosci Nanotechnol* 2010;10:2863-9
- Chen 2002 (a) Chen JS, Poliks MD, Ober CK, Zhang Y, Wiesner U, Giannelis E. "Study of the interlayer expansion mechanism and thermal-mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites". *Polymer* 2002;43:4895-904
- Chen 2002 (b) Chen KH, Yang SM. "Synthesis of epoxy-montmorillonite nanocomposite". *J Appl Polym Sci* 2002;86:414-21
- Chikhi 2002 Chikhi N, Fellahi S, Bakar M. "Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber". *Eur Polym J* 2002;38:251-64
- Chin 2001 Chin IJ, Thurn-Albrecht T, Kim HC, Russell TP, Wang J. "On exfoliation of montmorillonite in epoxy". *Polymer* 2001;42:5947-52
- Davies 1971 Davies WEA. "The elastic constant of a two-phase composite material". *J Phys D: Appl Phys* 1971;4:1176-81
- Dedecker 1998 Dedecker K, Groeninckx G. "Reactive compatibilisation of A/(B/C) polymer blends". *Polymer* 1998;39:4993-5000
- Deng 2007 Deng S, Hou M, Ye I. "Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data". *Polym Test* 2007;26:803-13
- DiBenedetto 2001 DiBenedetto AT. "Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review". *Mater Sci Eng A* 2001;302:74-82
- Douglas 2000 Douglas SK. "Viscoelastic characterization of polymers blends". In "Polymer Blends". Paul DR, Bucknall CB editors. John Wiley&sons, New York 2000
- Duchet-Rumeau 2010 Duchet-Rumeau J, Sautereau H. "Lamellar silicate-modified epoxies". In Pascault JP, Williams JJ editors. *Epoxy polymers*. Wiley-VCH 2010
- Feng 2002 Feng W, Ait-Kadi A, Riedl B. "Polymerization compounding: Epoxy montmorillonite nanocomposites". *Polym Eng Sci* 2002;42:1827-36
- Flory 1941 Flory JP. "Thermodynamics of high polymer solutions". *J Chem Phys* 1941;9:660
- Flory 1942 Flory PJ. "Thermodynamics of high polymer solutions". *J Chem Phys* 1942;10:51
- Flory 1953 Flory PJ. "Principles of polymer chemistry". Cornell Univ Press, Ithaca, New York 1953
- Ferry 1980 Ferry JD. "Viscoelastic properties of polymer". John Wiley&sons, New York 1980
- Fox 1956 Fox TG. "Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system". *Bull Am Phys Soc* 1956;1: 123-30
- Francis 2003 Francis B, Poel GV, Posada F, Groeninckx G, Rao, VL, Ramaswamy R, Thomas S. "Cure kinetics and morphology of blends of epoxy resin with poly (ether ether ketone) containing pendant tertiary butyl groups". *Polymer* 2003;44:3687-99

- Francis 2005 Francis B, Thomas S, Jose J, Ramaswamy R, Rao VL. "Hydroxyl terminated poly(ether ether ketone) with pendent methyl group toughened epoxy resin: miscibility, morphology and mechanical properties". *Polymer* 2005;46:12372-85
- Francis 2006 Francis B, Rao VL, Poel GV, Posada F, Groeninckx G, Ramaswamy R, Thomas S. "Cure kinetics, morphological and dynamic mechanical analysis of diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin modified with hydroxyl terminated poly (ether ether ketone) containing pendant tertiary butyl groups". *Polymer* 2006;47:5411-19
- Friedrich 2005 Friedrich K, Fakirov S, Zhang Z. "Polymer composites: from nano to macro scale". Springer, New York 2005
- García 2003 García A. "Fabricación de mezclas reactivas mediante la estrategia de separación de fases inducida por una reacción (RIPS)". *Ingenierías* 2003;VI 20:34-39
- Garcia del Cid 2012 Garcia del Cid MA, Prolongo MG, Salom C, Arribas C, Sánchez-Cabezudo M, Masegosa RM. "The effect of stoichiometry on curing and properties of epoxy-clay nanocomposites". *J Therm Anal Calorim* 2012;108:741-9
- Garea 2007 Garea S, Iovu H, Stoleriu S, Voicu G. "Synthesis and characterization of new nanocomposites based on epoxy resins and organophilic clays". *Polym Int* 2007;56:1106-14
- Giannelis 1996 Giannelis EP. "Polymer Layered silicate nanocomposites". *Adv Mater* 1996;8:29-35
- Girard-Reydet 1995 Girard-Reydet E, Riccardi CC, Sautereau H, Pascault PP. "Epoxy-aromatic diamine kinetics. Part 1. Modeling and influence of the diamine structure" *Macromolecules* 1995;28:7599-607
- Girard-Reydet 1997 Girard-Reydet E, Vicard V, Pascault JP, Sautereau H. "Polyetherimide-modified epoxy networks: influence of cure conditions on morphology and mechanical properties". *J Appl Polym Sci* 1997;65:2433-45
- Girard-Reydet 1998 Girard-Reydet E, Sautereau H, Pascault JP, Keates P, Narvard P, Thollet G, Vigier G. "Reaction induced phase separation mechanisms in modified thermosets". *Polymer* 1998;39:2269-78
- Gordon 1952 Gordon M, Taylor JS, "Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers" *J Appl Chem* 1952; 2:493-500
- Hawley 1987 Hawley GC in "Handbook of reinforcement for plastics". Milewski JV, Katz HS editors. Van Nostrand Reinhold Company, New York 1987
- Hernández 2007 Hernández M, Sixou B, Duchet J, Sautereau H. "The effect of dispersion state on PMMA-epoxy-clay ternary blends: In situ study and final morphologies". *Polymer* 2007;48:4075-86
- Hernández 2010 Hernández M, Duchet-Rumeau J, Sautereau H. "Influence of processing conditions and physicochemical interactions on morphology and fracture behavior of a clay/thermoplastic/thermosetting ternary blend". *J Appl Polym Sci* 2010;118:3632-42

- Heux 1997 Heux L, Halary JL, Lauprêtre F, Monnerie L. "Dynamic mechanical and ^{13}C n.m.r. investigations of molecular motions involved in the β relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines". *Polymer* 1997;38:1767-78
- Heux 1998 Heux L, Lauprêtre F, Halary JL, Monnerie L. "Dynamic mechanical and ^{13}C n.m.r. analyses of the effects of antiplasticization on the β secondary relaxation of aryl-aliphatic epoxy resins". *Polymer* 1998;39:1269-78
- Hevia 2008 Hevia, R. "Bentonitas. Propiedades y usos industriales". *Cerámica y Cristal* 2008;140:49-52
- Ho 2006 Ho MW, Lam CK, Lau KT, Ng, DHL, Hui D. "Mechanical properties of epoxy-based composites using nanoclays". *Compos Struct* 2006;75:415-21
- Horie 1970 Horie K, Hiura H, Sawada M, Mita I, Kambe H. "Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines". *J Polym Sci A-1* 1970;8:1357-72
- Horta 1991 Horta A. "Macromoléculas". UNED Madrid 1991
- Hourston 1996 (a) Hourston DJ, Schäfer F. "Damping characteristics of polyurethane-based simultaneous interpenetrating polymer networks". *High Perform Polym* 1996;8:19-34
- Hourston 1996 (b) Hourston DJ, Schäfer F. "Poly(etherurethane)/poly(ethyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: morphology, phase continuity and mechanical properties as a function of composition". *Polymer* 1996;37:3521-30
- Hourston 1998 Hourston DJ, Schäfer F, Gradwell MHS, Song M. "TMXDI-based poly(etherurethane)/polystyrene interpenetrating polymer networks: 2 T_g behaviour, mechanical properties and modulus-composition studies". *Polymer* 1998;39:5609-17
- Huggins 1941 Huggins ML. "Solutions of long chain compounds". *J Chem Phys* 1941;9:440
- Huggins 1942 Huggins ML. "Theory of solutions of high polymers". *Journal of American Chemical Society* 1942;64:1712
- Hussain 2007 Hussain F, Chen J, Hojjati M. "Epoxy-silicates nanocomposites: cure monitoring and characterization". *Mat Sci Techno A*. 2006;445-446:467-476
- Ingram 2007 Ingram SE, Liggat JJ, Pethrick RA. "Properties of epoxy nanoclay system based on diaminodiphenyl sulfone and diglycidyl ether of bisphenol F: influence of post cure and structure of amine and epoxy". *Polym Int* 2007;56:1029-34
- Inoue 1995 Inoue T. "Reaction-induced phase decomposition in polymer blends". *Prog Polym Sci* 1995;20:119-53
- Ishida 2000 Ishida H, Campbell S, Blackwell J. "General approach to nanocomposite preparation". *Chem Mater* 2000;12:1260-67
- Isik 2003 Isik I, Yilmazer U, Bayram G. "Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization". *Polymer* 2003;44:6371-77

- Jenninger 2000 Jenninger W, Schawe JEK, Alig I. "Calorimetric studies of isothermal curing of phase separating epoxy networks". *Polymer* 2000;41:1577-88
- Jiankun 2001 Jiankun L, Yucai K, Zongneng Q, Xiao-su Y. "Study on intercalation and exfoliation behavior of organoclays in epoxy resin". *J Polym Sci: Part B: Polym Phys* 2001;39:115-20
- Johnsen 2005 Johnsen BB, Kinloch AJ, Taylor AC. "Toughness of syndiotactic polystyrene/epoxy polymer blends: microstructure and toughening mechanisms". *Polymer* 2005;46:7352-69
- Johnsen 2007 Johnsen BB, Kinloch AJ, Mohammed RD, Taylor AC, Sprenger S. "Toughening mechanism of nanoparticle-modified epoxy polymers". *Polymer* 2007;48:530-41
- Jordan 2005 Jordan J, Jacob KI, Tannenbaum R, Sharaf MA, Jasiuk I. "Experimental trends in polymer nanocomposites- a review". *Mater Sci Eng A* 2005;393:1-11
- Kamal 1973 Kamal MR, Sourour S. "Kinetics and thermal characterization of thermoset cure". *Polym Eng Sci* 1973;13:59-64
- Kamal 1974 Kamal MR. "Thermoset Characterization for moldability analysis". *Polym Eng Sci* 1974;14:231-39
- Karbhari 2004 Karbhari VM, Wang Q. "Multi-frequency dynamic mechanical thermal analysis of moisture uptake in E-glass/vinylester composites". *Composites Part B-Eng* 2004;35:299-304
- Kerner 1956 Kerner EH. "The elastic and thermo-elastic properties of composite media". *Proc Phys Soc London B* 1956;68:808-13
- Kinloch 1989 Kinloch AJ. "Rubber-toughened plastics". ACS, Washington 1989
- Kinloch 1994 Kinloch AJ, Yuen ML, Jenkins SD. "Thermoplastic-toughened epoxy polymers" *J Mater Sci* 1994;29:3781-90
- Kinloch 2002 Kinloch AJ, Taylor AC. "The toughening of cyanate-ester polymers-Part I-Physical modification using particles, fibres and woven-mats". *J Mater Sci* 2002;37:433-60
- Kinloch 2003 Kinloch AJ, Taylor AC. "The toughening of cyanate-ester polymers-Part II-Chemical modification". *J Mater Sci* 2003;38:65-79
- Kong 2003 Kong D, Park CE. "Real time exfoliation behaviour of clay layers in epoxy-clay nanocomposites". *Chem Mater* 2003;15:419-24
- Kornmann 2001 (a) Kornmann X, Lindberg H, Berglund LA. "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure". *Polymer* 2001;42:4493-99
- Kornmann 2001 (b) Kornmann X, Lindberg H, Berglund LA. "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure". *Polymer* 2001;42:1303-10
- Kornmann 2001 (c) Kornmann X. "Synthesis and Characterization of Thermoset - clay Nanocomposites" Introduction. *Lulea Tekniska Universite* 2001:2-10
- Kumar 2009 Kumar AP, Depan D, Tomer NS, Singh RP. "Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives". *Prog Polym Sci* 2009;34:479-515

- Kwei 1984 Kwei TK. "The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures". *J Polym Sci Polym Lett Ed* 1984;22:307-13
- Lagaly 1986 Lagaly, G. "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds". *Solid State Ionics* 1986;22:43-51.
- Lam 2005 Lam CK, Cheung HY, Lau KT, Zhou LM, Ho, MW, Hui D. "Cluster size effect in hardness of nanoclay/epoxy composites". *Composites:Part B* 2005;36:263-9
- Lan 1994 Lan T, Pinnavaia TJ. "Clay-reinforced epoxy nanocomposites". *J Chem Mater* 1994;6:2216-19
- Lan 1995 Lan T, Kaviratna PD, Pinnavaia TJ. "Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites". *Chem Mater* 1995;7:2144-50
- Lan 1996 Lan T, Kaviratna PD, Pinnavaia TJ. "Epoxy self-polymerization in smectite clays" *J Phys Chem Solids* 1996;57:1005-10
- Lapprand 2003 Lapprand A, Arribas C, Salom C, Masegosa RM, Prolongo MG. "Epoxy resins modified with poly(vinyl acetate)". *J Mater Process Tech* 2003;143-144:827-31.
- Larrañaga 2005 Larrañaga M, Gabilondo N, Kortaberria G, Serrano E, Remiro P, Riccardi CC, Mondragon I. "Micro or nanoseparated phases in thermoset blends of an epoxy resin and PEO-PPO-PEO triblock copolymer". *Polymer* 2005;46:7082-93
- Le Pluart 2005 Le Pluart L, Duchet J, Sautereau H. "Epoxy/montmorillonite nanocomposites: Influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties". *Polymer* 2005;46:12267-78
- Lee 2000 Lee JY, Choi HK, Shim MJ, Kim SW. "Kinetics studies of an epoxy cure reaction by isothermal DSC analysis". *Thermochim Acta* 2000;343:111-7
- Lee 2009 Lee HB, Kim HG, Yoon KB, Lee DH, MIN KE. "Preparation and properties of a carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile toughened epoxy/montmorillonite nanocomposite". *J Appl Polym Sci* 2009;113:685-92.
- Lin 1989 Lin A, Kwei TK, Reiser A. "On the physical meaning of the Kwei equation for the glass transition temperature of polymer blends". *Macromolecules* 1989;22:4112-9
- Lin 2005 Lin J, Chang LC, Nien MH, Ho HL. "Mechanical behavior of various nanoparticle filled composites at low-velocity impact". *Compos Struct.* 2005;4:12-21.
- Liu 2004 Liu W, Hoa SV, Pugh M. "Morphology and performance of epoxy nanocomposites modified with organoclay and rubber". *Polym Eng Sci* 2004;44:1178-86
- López 2009 (a) López J, Rico M, Montero B, Diez J, Ramirez C. "Polymer blends based on an epoxy-amine thermoset and a thermoplastic. Effect of thermoplastic on cure reaction and thermal stability of the system". *J Therm Anal Calorim* 2009;95:369-76
- López 2009 (b) López J, Rico M, Ramírez C, Montero B. "Epoxy resin modified with a thermoplastic: Influence of modifier and reaction temperature on the phase separation". *J Therm Anal Calorim* 2010;99:75-81

- May 1988 May CA "Epoxy resins. Chemistry and Technology". Marcel Dekker, New York 1988
- Mc Crum 1997 McCrum NG, Buckley CP, Bucknall CB. "Principles of Polymer Engineering". Oxford University Press 1987
- Mcknight 1978 Mcknight WJ, Karasz FE, Fried JR. "Solid state transition behaviour of blends" in "Polymer blends". Paul DR, Newman S editors. Academic Press, New York 1987
- Menard 2008 Menard KP. "Dynamic mechanical analysis: A practical introduction". Taylor & Francis, Inc. 2008
- Messersmith 1994 Messersmith PB, Giannelis EP. "Synthesis and characterization of layered silicate epoxy nanocomposites". Chem Mater 1994;6:1719
- Mirmohseni 2010 Mirmohseni A, Zavareh S. "Preparation and characterization of an epoxy nanocomposite toughened by a combination of thermoplastic, layered and particulate nano-fillers". Mater Desing 2010;31:2699-706
- Mittal 2009 Mittal V. "Polymer layered silicate nanocomposites: A review". Materials 2009;2:992-1057
- Mondragon 1998 Mondragon I, Remiro PM, Martin MD, Valea A, Franco M, Bellenguer V. "Viscoelastic behaviour of epoxy resins modified with poly(methyl methacrylate)". Polym Int 1998;47:152-8
- Montserrat 2005 Montserrat S, Calventus Y, Hutchinson JM. "Effect of cooling rate and frequency on the calorimetric measurement of the glass transition". Polymer 2005;46:12181-89
- Munz 2005 Munz M, Sturm H, Stark W. "Mechanical gradient interphase by interdiffusion and antiplasticisation effect-study of an epoxy/thermoplastic system". Polymer 2005;46:9097-112
- Musto 2000 Musto P, Mascia L, Ragosta G, Scarinzi G, Villano P. "The transport of water in a tetrafunctional epoxy resin by near-infrared Fourier transform spectroscopy". Polymer 2000; 41: 565-74.
- Ni 2005 Ni Y, Zheng S. "Influence of intramolecular specific interactions on phase behavior of epoxy resin and poly(ϵ -caprolactone) blends cured with aromatic amines". Polymer 2005;46:5828-39
- Nigam 2004 Nigam V, Setua DK, Mathur GN, Kar K. "Epoxy-Montmorillonite clay nanocomposites: synthesis and characterization". J Appl Polym Sci 2004;93:2201-10.
- Okada 1990 Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. "Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids". In "Polymer based molecular composites". Schaefer DW, Mark JE editors. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, 1990;171:45-50
- Omonov 2007 Omonov TS, Harrats C, Moldenaers P, Groeninckx. "Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios". Polymer 2007;48:5917-27
- Oyanguren 1999 Oyanguren PA, Galante MJ, Andromaque K, Frontini PM, Williams RJJ. "Development of bicontinuous morphologies in polysulfone-epoxy blends". Polymer 1999;40:5249-55

- Park 2003 (a) Park JH, Jana SC. "Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy-clay nanocomposites". *Macromolecules* 2003;36:2758-68
- Park 2003 (b) Park JH, Jana SC. "Effect of plasticization of epoxy networks by organic modifier on exfoliation of nanoclay". *Macromolecules* 2003;36:8391-7
- Park 2003 (c) Park JH, Jana SC. "The relationship between nano- and micro-structures and mechanical properties in PMMA-epoxy-nanoclay composites". *Polymer* 2003;44:2091-100
- Park 2004 Park JH, Jana SC. "Adverse effects of thermal dissociation of alkyl ammonium ions on nanoclay exfoliation in epoxy-clay systems". *Polymer* 2004;45:7673-79
- Pascault 1990 Pascault JP, Williams RJJ. "Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers". *J Polym Sci part B: Polym Phys* 1990;28:85-95
- Pascault 2000 Pascault JP, Williams RJJ. "Formulation and characterization of thermoset-thermoplastic blends". In "Polymer Blends". Paul DR, Bucknall CB, editors. John Wiley&Sons, New York 2000
- Pascault 2002 Pascault JP, Sautereau H, Verdu J, Williams RJJ. "Thermosetting polymers". Marcel Dekker, New York 2002
- Pavlidou 2008 Pavlidou S, Papaspyrides CD. "A review on polymer-layered silicate nanocomposites". *Prog Polym Sci* 2008;33:1119-98
- Peng 2005 Peng M, Li H, Wu L, Chen Y, Zheng Q, Gu W. "Organically modified layered-silicates facilitate the formation of interconnected structure in the reaction-induced phase separation of epoxy/thermoplastic hybrid nanocomposite". *Polymer* 2005;46:7612-23
- Peña 2003 Peña G, Eceiza A, Valea A, Remiro PM, Oyanguren P, Mondragon I. "Control of morphologies and mechanical properties of thermoplastics-modified epoxy matrices by addition of a second thermoplastics". *Polym Int* 2003;52:1444-53
- Pham 2003 Pham JQ, Mitchell CA, Bahr JL, Tour JM, Krisharamoorti R, Geen PF. "Glass transition of polymer/single-walled carbon nanotube composite films". *J Polym Sci PartB:Polym Phys* 2003;41:3339-45
- Pham 2004 Pham HQ, Marks MJ. "Epoxy resins" in "Encyclopedia of polymer science and technology". John Wiley&sons Inc. 2004
- Prolongo 2007 (a) Prolongo Mg, Arribas C, Salom C, Masegosa RM. "Mechanical properties and morphology of epoxy/poly (vinyl acetate)/poly (4-vinyl phenol) brominated system". *J Therm Anal Calorim* 2007;876 (1):33-9
- Prolongo 2007 (b) Prolongo MG, Arribas C, Salom C, Masegosa RM. "Phase separation, cure kinetics and morphology in epoxy/poly(vinil acetate) blends". *J Appl Polym Sci* 2007;103:1507-16
- Prolongo 2010 (a) Prolongo MG, Arribas C, Salom C, Masegosa RM. "Dynamic mechanical properties and morphology of poly(benzyl methacrylate) modified epoxy thermoset". *Polym Eng Sci* 2010;50:1820-30
- Prolongo 2010 (b) Prolongo MG, Martínez-Casado FJ, Masegosa RM, Salom C. "Curing and dynamic mechanical thermal properties of epoxy/clay nanocomposites". *J Nanosci Nanotechno* 2010;10:2870-9

- Qi 2006 Qi B, Zhang QX, Bannister M, Mai YW. "Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives". *Compos Struct* 2006;75:514-9
- Qutubuddin 2001 Qutubuddin S, Fu X. "Nano-Surface Chemistry". Rosoff M editor. Marcel Dekker, Inc. New York, 2002
- Ratna 2003 Ratna D, Becker O, Krishnamurthy R, Simon GP, Varley RJ. "Nanocomposites based on a combination of epoxy resin, hyperbranched epoxy and layered silicate". *Polymer* 2003;44:7449-57
- Ray 2003 Ray SS, Okamoto M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing". *Prog Polym Sci.* 2003;28:1539-641
- Remiro 2001 Remiro PM, Marieta C, Riccardi CC, Mondragon I. "Influence of curing conditions on the morphologies of a PMMA-modified epoxy matrix". *Polymer* 2001;42:9909-14
- Rheometric Scientific 1999 Rheometric Scientific. Dynamic Mechanical Thermal analysis DMTA V user guide 1999
- Riccardi 1994 Riccardi CC, Borrajo J, Williams RJJ. "Thermodynamic analysis of phase separation in rubber-modified thermosetting polymers: influence of reactive polymer polydispersity". *Polymer* 1994, 35 p.5541-50
- Riccardi 1996 Riccardi CC, Borrajo J, Williams RJJ, Girard-Reydet E, Sautereau H, Pascault JP. "J Thermodynamic analysis of phase separation in polyetherimide-modified epoxy". *Polym Sci: Part B: Polym Phys* 1996;34:349-56
- Ritzenthaler 2000 Ritzenthaler S, Girard-Reydet E, Pascault JP. "Influence of epoxy hardener on miscibility of blends of poly(methylmethacrylate) and epoxy networks". *Polymer* 2000;41:6375-86
- Robeson 2007 Robeson LM. "Polymer blends: a comprehensive review". Hanser Gardner Publication, Inc. 2007
- Ryan 1991 Ryan AJ, Stanford JL, Still RH. "Thermal mechanical and fracture properties of reaction injection-moulded poly(urethane-urea)". *Polymer* 1991;32:1426-39
- Schawe 2002 Schawe JEK. "A description of chemical and diffusion control in isothermal kinetics of cure kinetics". *Thermochim acta* 2002;388:299-312
- Sepúlveda 2004 Sepúlveda L, Arribas C, Salom C, Masegosa RM, Prolongo MG. "Water sorption by epoxy/PVAc blends and its effect on the dynamic mechanical properties" *Electronic journal e-polymers*. Conference paper proceedings 40th Symposium on Macromolecules IUPAC MACRO 2004
- Su 1995 Su CC, Woo EM. "Cure kinetics and morphology of amine-cured tetraglicidil-4,4'-diaminodiphenylmethane epoxy blends with poly(ether imide)". *Polymer* 1995;36:2883-94
- Taheri 2005 Taheri Qazvini N, Mohammadi N. "Dynamic mechanical analysis of segmental relaxation in unsaturated polyester resin network: Effect of styrene content". *Polymer* 2005;46:9088-96
- Takahara 1994 Takahara A, Magome T, Kaliyama T. "Effect of glass fiber-matrix polymer interaction on fatigue characteristics of short glass fiber-reinforced poly(butylene terephthalate) based on dynamic viscoelastic measurement during the fatigue process". *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1994;32:839-49

- Tcharkhtchi 1999 Tcharkhtchi A, Trotignon JP, Verdu J. "Yielding and fracture in crosslinked epoxide" in Mechanical behaviour of polymeric materials. IUPAC, Wiley-VCH, Macromol Symp 1999;147:221-34
- Tcharkhtchi 2000 Tcharkhtchi A, Bronnec PY, Verdu J: "Water absorption characteristics of diglycidyl ether of butane diol-3,5-2,4-diaminotoluene networks". Polymer 2000;41:5777-85
- Theng 1974 Theng BKG. "The chemistry of clay-organic reaction". Adam Hilger, London 1974
- Thomas 2007 Thomas R, Durix S, Sinturel C, Omonov T, Goossens S, Groenicks G, Moldenaers P, Thomas S. "Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin - Effects of liquid rubber inclusion". Polymer 2007;48:1695-710
- Thomas 2008 Thomas R, Yumei D, Yuelong H, Le Y, Moldenaers P, Weimin Y, Czigany T, Thomas S. "Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy toughened with a liquid rubber". Polymer 2008;49:278-94
- Tjong 2006 Tjong SC. "Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites". Mat Sci Eng R 2006;53:73-197
- Tolle 2002 Tolle TB, Anderson DP. "Morphology development in layered silicate thermoset nanocomposites". Compos Sci Techno 2002;62:1033-41
- Turi 1981 Turi EA. "Thermal characterization of polymeric materials". Turi EA editor. Academic Press, San Diego 1997
- Unal 2004 Unal H, Mimaroglu A, Alkan M. "Mechanical properties and morphology of nylon-6 hybrid composites". Polym Int 2004;53:56-60
- Usuki 1993 Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. "Synthesis of nylon 6-clay hybrid". J Mater Res 1993;8:1179-82
- Vaia 1993 Vaia RA, Ishii H, Giannelis EP. "Synthesis and properties of two dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates". Chem Mater 1993;5:1694-96
- Vaia 1997 Vaia RA, Giannelis EP. "Polymer melts intercalation in organically modified layered silicates: model predictions and experiment". Macromolecules 1997;30:8000-9
- Vanden Poel 2005 Vanden Poel G, Goossens S, Goderis B, Groeninckx G. "Reaction induced phase separation in semicrystalline thermoplastic/epoxy resin blends". Polymer 2005;46:10758-71
- Verchere 1991 Vercher D, Pascault JP, Sautereau H, Moschiar SM, Riccardi CC, Williams RJJ. "Rubber-modified epoxies. II: Influence of cure schedule and rubber concentration on the generated morphology". J Appl Polym Sci 1991;42:701-16
- Wang 1994 Wang Z, Pinnavaia JT. "Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin". Chem Mater 1994;6:468-74
- Wang 1996 Wang Z, Lan T, Pinnavaia TJ. "Hybrid organic-inorganic nanocomposites formed from an epoxy polymer and a layered silicic acid (magadiite)". J Chem Mater 1996;8:2200-4

- Wang 1998 Wang Z, Pinnavaia JT. "Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer". *Chem Mater* 1998;10:1820-36
- Wang 2000 Wang Z, Massam J, Pinnavaia TJ. "Epoxy-clay nanocomposites" in "Polymer Clay nanocomposites". Pinnavaia TJ, Beall GW editors. Wiley, Chichester 2000
- Wang 2006 Wang L, Wang K, Chen L, Zhang Y, He C. "Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite". *Composites: part A* 2006;37:1890-6
- Wang 2007 Wang J, Qin S. "Study on the thermal and mechanical properties of epoxy-nanoclay composites: The effect of ultrasonic stirring time". *Mater Lett* 2007;61:4222-4
- Williams 1955 Williams ML, Landel RF, Ferry JD. "Temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids". *J Am Chem Soc* 1955;77: 3701-7
- Williams 1997 Williams RJJ, Rozenberg BA, Pascault JP. "Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers". *Adv Polym Sci* 1997;128:95-156
- Wise 1997 Wise CW, Cook WD, Goodwin AA. "Chemico-diffusion kinetics of model epoxy-amine resins". *Polymer* 1997;38:3251-61
- Wise 2000 Wise CW, Cook WD, Goodwin AA. "CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resins". *Polymer* 2000;41:4625-33
- Xidas 2010 Xidas PI, Triantafyllidis KS. "Effect of the type of alkylammonium ion clay modifier on the structure and thermal/mechanical properties of glassy and rubbery epoxy-clay nanocomposites". *Eur Polym J* 2010;46:404-17
- Yang 2007 Yang G, Fu SY, Yang JP. "Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines". *Polymer* 2007;48:302-10
- Yasmin 2004 Yasmin A, Daniel IM. "Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites" *Polymer* 2004;45:8211-9
- Yildirim 2000 Yildirim HE. "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers". CRC Press 2000
- Yorkitiset 1984 Yorkitiset E. "Rubber Modified Thermoset Resins" Ed. Riew K, Gillham K. *Advances in Chemistry Series n° 208* American Chemical Society, Washington DC 1984
- Zheng 1996 (a) Zheng S, Hu Y, Guo Q, Wei J. "Miscibility, morphology and fracture toughness of epoxy/poly(vinyl acetate) blends". *Colloid Polym Sci* 1996; 274:410-7
- Zheng 1996 (b) Zheng S, Wang J, Guo Q. "Miscibility, morphology and fracture toughness of epoxy resin/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends". *Polymer* 1996;37:4667-73
- Zhou 2006 Zhou Y, Pervin F, Lewis L, Jeelani S. "Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy". *Mat Sci Eng A Struct* 2007;452-453:657-64

Anexo: Publicaciones y Congresos

El presente trabajo ha dado como fruto la publicación de los artículos científicos y la presentación de comunicaciones a congresos que se citan a continuación:

Artículos en revistas científicas

Autores: Sánchez-Cabezudo M, Prolongo MG, Salom C, Masegosa RM

Título: "Cure Kinetics of Epoxy resin and Thermoplastic Polymer"

Revista: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Volumen: 86 Páginas: 699-705 Fecha: 2006

Autores: Sánchez-Cabezudo M, Masegosa RM, Salom C, Prolongo MG

Título: "Correlations between the morphology and the thermo-mechanical properties in poly(vinyl acetate)/epoxy thermosets"

Revista: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Volumen: 102 Páginas: 1025-33 Fecha: 2010

Autores: Garcia del Cid MA, Prolongo MG, Salom C, Arribas C, Sánchez-Cabezudo M, Masegosa RM

Título: "The effect of stoichiometry on curing and properties of epoxy-clay nanocomposites"

Revista: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Volumen: 108 Páginas: 741-49 Fecha: 2012

Comunicaciones a congresos

VIII REUNIÓN DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE POLÍMEROS (GEP): AVANCES EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Autores: Carrera AF, Sánchez-Cabezudo M, Arribas C, Salom C, Masegosa RM, Prolongo MG

Póster: "Separación de fases en sistemas resina epoxi-termoplástico: Influencia del agente de reticulación"

Lugar: Tarragona (España)

Fecha: Septiembre 2003

IX SIMPOSIO LATINO AMERICANO DE POLÍMEROS (SLAP)

Autores: Sánchez-Cabezudo M, Masegosa RM, Salom C, Prolongo MG

Póster: “Curado del sistema epoxi-PVAc. Influencia de la proporción de PVAc”

Lugar: Valencia (España)

Fecha: Julio 2004

8TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES

Autores: Sánchez-Cabezudo M, Prolongo MG, Salom C, Masegosa RM

Póster: “Cure kinetics of epoxy resin+Thermoplastic Polymer”

Lugar: Budapest (Hungría)

Fecha: Septiembre 2005

EUROPEAN POLYMER CONGRESS 2007

Autores: Sánchez-Cabezudo M, Masegosa RM, Salom C, Prolongo MG

Póster: “Dynamic mechanical properties and morphology of epoxy/polyvinyl acetate blends”

Lugar: Portoroz (Eslovenia)

Fecha: Julio 2007

XI SIMPOSIO LATINO AMERICANO DE POLÍMEROS (SLAP)

Autores: Sánchez-Cabezudo M, Prolongo MG, Salom C, Masegosa RM

Póster: “The effect of nano clay dispersion on epoxy/thermoplastic blends”

Lugar: Lima (Perú)

Fecha: Julio 2008

EUROPEAN POLYMER CONGRESS 2009

Autores: Sánchez-Cabezudo M, Masegosa RM, Salom C, Prolongo MG

Póster: “Morphology and thermomechanical properties of epoxy/poly(vinyl acetate)/montmorillonite nanocomposites”

Lugar: Graz (Austria)

Fecha: Julio 2009

V INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY OF COMPOSITE MATERIALS COMATCOM'09

Autores: Sánchez-Cabezudo M, Masegosa RM, Prolongo MG, García del Cid MA, Salom C

Póster: “Influencia del tipo de nanosilicato en las propiedades térmicas y mecánicas de nanocompuestos de matriz epoxi modificada con termoplástico”

Lugar: San Sebastián (España)

Fecha: Octubre 2009

10TH MEDITERRANEAN CONFERENCE ON CALORIMETRY AND THERMAL ANALYSIS

Autores: Prolongo MG, García del Cid MA, Salom C, Arribas C, Sánchez-Cabezudo M, Masegosa RM

Póster: "The effect of stoichiometry on curing and properties of epoxy-clay nanocomposites"

Lugar: Oporto (Portugal)

Fecha: Julio 2011

Otras Publicaciones

Autores: Sánchez-Cabezudo M, Prolongo MG, Salom C, Masegosa RM

Título: "Cure Kinetics of Epoxy resin + Thermoplastic Polymer"

Revista: e-polymers. Conference papers

Proceedings 8th International Symposium on Polymer for Advanced Technologies

<http://www.e-polymers.org/PAT2005ePolymers/proceedings.htm>

Section: C

Páginas: 1-3

Fecha: 2005

Autores: Sánchez-Cabezudo M, Masegosa RM, Prolongo MG, Garcia del Cid MA, Salom C

Título: "Influencia del tipo de nanosilicato en las propiedades térmicas y mecánicas de nanocompuestos de matriz epoxi modificada con termoplástico"

Libro: Abstracts del V International Conference on Science and Technology of Composite Materials y V Congreso Nacional de Materiales Compuestos

Páginas: 1077-1080

Fecha: 2009

